

PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS

Sección A6

El pH y la tamponación

A6.1	El pH de las salmueras de formiato	2
A6.1.1	Control del pH en las salmueras de formiato	3
A6.1.2	Medición del pH en las salmueras de formiato	3
A6.2	Uso de tampones de pH con carbonatos y bicarbonatos en salmueras de formiato	5
A6.2.1	Cómo trabajan los tampones de carbonatos y bicarbonatos	5
A6.2.2	Protección mediante tampones contra el influjo de CO_2	6
A6.2.3	Protección mediante tampones contra el influjo de H_2S	7
A6.3	Adición y mantenimiento de tampones	8
A6.3.1	Capacidad de los tampones	8
A6.3.2	Concentración total del tampón	9
A6.3.3	Determinación de la concentración y de la capacidad de los tampones	9
A6.3.4	Requerimientos de los tampones para su uso en el campo	11
A6.3.5	Mantenimiento de la concentración y de la capacidad de los tampones	12
Referencias		12



Specialty Fluids

AVISO Y DESCARGO DE RESPONSABILIDAD. Los datos y las conclusiones que figuran en este documento se basan en trabajos que se consideran confiables; sin embargo, CABOT no puede garantizar y no garantiza que otros obtengan resultados y/o conclusiones similares. Esta información se proporciona para su conveniencia y para fines meramente informativos. No se otorga garantía alguna, ya sea expresa o tácita, en lo relativo a esta información, o cualquier producto al que se refiera. CABOT NO SE HACE RESPONSABLE DE GARANTÍA ALGUNA, EXPRESA O TÁCITA, YA SEA DE COMERCIALIZACIÓN O IDONEIDAD PARA UN PROPÓSITO PARTICULAR EN CUANTO A (i) LA INFORMACIÓN, (ii) CUALQUIER PRODUCTO O (iii) VIOLACIÓN DE PROPIEDAD INTELECTUAL. Por el presente documento, CABOT no se hace responsable ni acepta responsabilidad alguna, en ningún caso, en caso de daños de cualquier tipo en relación con el uso o la fiabilidad de esta información o de cualquier producto con el que se encuentre relacionada.

© 2010 Cabot Corporation, M. A.-EE. UU. Todos los derechos reservados. CABOT es una marca comercial registrada de Cabot Corporation.

A6.1 El pH de las salmueras de formiato

El pH es una medida de la acidez o alcalinidad de una solución, numéricamente igual a 7 para soluciones neutras, que se incrementa con el aumento de la alcalinidad y disminuye con el aumento de la acidez. Para soluciones diluidas, el pH puede definirse como el logaritmo base 10 negativo de la concentración de hidrógeno en la solución $[H^+]$:

$$pH = -\log[H^+] \quad (1)$$

En soluciones más concentradas, el comportamiento de los iones en la solución depende no de sus concentraciones, sino de sus actividades. Entonces, en realidad, una definición más precisa es:

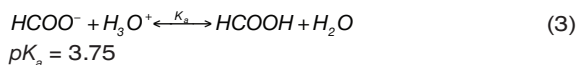
$$pH = -\log(a_{H^+}) \quad (2)$$

donde a_{H^+} es la actividad.

Las salmueras de alta densidad comúnmente utilizadas en yacimientos petrolíferos ($CaCl_2$, $CaBr_2$ y $ZnBr_2$) tienen un pH ácido por naturaleza. Los intentos de elevar el pH hasta niveles alcalinos en estas salmueras con base de haluros pueden dar como resultado la precipitación de sales insolubles de calcio o de cinc. (por ejemplo, $Ca(OH)_2$, $Zn(OH)_2$).

Las sales de formiato disueltas en agua exhiben un pH naturalmente alcalino (8 – 10). El pH de las salmueras de formiato puede ajustarse a casi cualquier nivel con ácidos y bases comunes sin causar la precipitación de sales insolubles. El pH de los fluidos basados en salmueras de formiato puede, por lo tanto, ajustarse con seguridad al nivel en el que brinde el desempeño óptimo.

El ión de formiato es un tampón en sí mismo y las salmueras de formiato tienen una capacidad de tampón natural a un pH = 3.75:



El pH de la salmuera de formiato puede disminuirse hasta 3.75 añadiendo un ácido fuerte, pero la salmuera se resistirá a cambios ulteriores del pH hasta que los iones de formiato hayan sido convertidos a iones de ácido fórmico.

A un pH de 3.75, el ácido fórmico y los aniones de formiato existirán en una relación molar de 1:1. Cuando el pH de una salmuera de formiato se eleva o disminuye una unidad a partir de este valor, la relación del formiato con respecto al ácido fórmico cambiará en un factor de aproximadamente diez, como se muestra en la Tabla 1. Esto significa que, en una salmuera concentrada de formiato de cesio con una concentración de formiato de alrededor de 10 mol/l y un pH de aproximadamente 10 – 10.5, la concentración de ácido fórmico es menor que 0.000001 mol/l. La Figura 1 muestra cómo cambia el pH de salmueras de formiato sin tampones con la adición de un ácido fuerte.

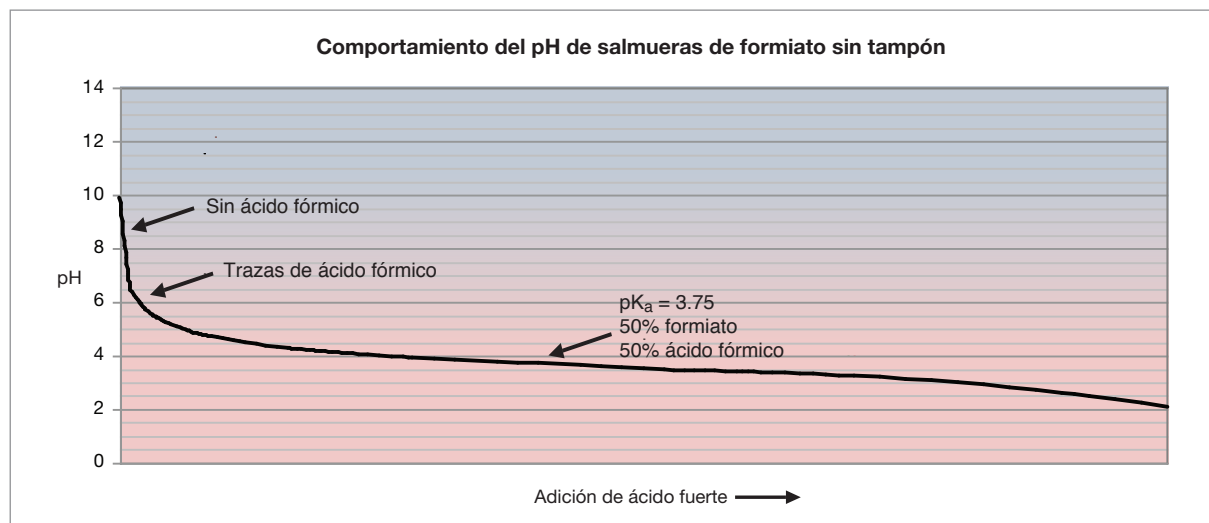


Figura 1 El gráfico muestra cómo el pH de las salmueras de formiato cambia con la adición de un ácido fuerte.

Tabla 1 Relación molar "teórica" formiato/ácido fórmico en función del pH

pH	Relación molar aproximada formiato/ácido fórmico
10.75	10,000,000
9.75	1,000,000
8.75	100,000
7.75	10,000
6.75	1 000
5.75	100
4.75	10
3.75	1
2.75	0.1
1.75	0.01
0.75	0.001

Se ha demostrado que el valor del pK_a de las salmueras de formiato aumenta con la temperatura [1]. En salmueras muy concentradas, el pH (y, por lo tanto, el pK_a) no están bien definidos.

A6.1.1 Control del pH en las salmueras de formiato

Hay dos medios para controlar el pH en las salmueras de formiato:

- **Adición de hidróxido**, en la forma de $NaOH$ o KOH . Este método puede usarse para incrementar el pH en salmueras sin tampón o para incrementar la capacidad del tampón en salmueras con tampón. Sin embargo, el ión OH^- no es un tampón y en salmueras de formiato sin tampón, el pH caerá inmediatamente cuando la salmuera entre en contacto con gases ácidos. Por lo tanto, no se recomienda confiar en la adición de OH^- para mantener el pH de un fluido de formiato en aplicaciones en las que el formiato estará expuesto al influjo de gases ácidos provenientes del depósito natural.
- **Uso de tampones en salmueras de formiato con carbonatos y bicarbonatos**. A diferencia de las salmueras de bromuro pesado basadas en los iones bivalentes de calcio y cinc, las salmueras de formiato son totalmente compatibles con un tampón de carbonatos y bicarbonatos. Los tampones se diseñan para resistir cambios en el pH del fluido y pueden hacer frente a grandes afluencias de gas ácido.

A6.1.2 Medición del pH en las salmueras de formiato

El pH es una medida de la actividad del ión de hidrógeno (H^+) de una solución. Los coeficientes de actividad del ión de hidrógeno no se pueden medir experimentalmente. En soluciones diluidas, la actividad del H^+ no es muy diferente de la concentración real del H^+ y, por lo tanto, el pH puede

medirse con mucha precisión. Sin embargo, en soluciones más concentradas, donde la actividad del H^+ se desvía significativamente de la concentración de H^+ , no puede determinarse el verdadero pH. Las salmueras de formiato de alta densidad son algunas de las soluciones acuosas más concentradas que existen (consulte la Sección A3, Actividad y propiedades coligativas del agua) y la actividad del H^+ varía significativamente con respecto a la concentración de H^+ en estas salmueras. Por lo tanto, cualquier intento de medir el pH en estas salmueras dará como resultado un valor engañoso.

Aunque el pH no puede medirse con precisión en las salmueras de alta densidad en los yacimientos, sigue siendo importante para los usuarios saber algo acerca de la acidez de estos fluidos. Se ha descubierto que, para las salmueras de haluros, la medición directa del pH en la salmuera pura y usando solamente los resultados en un sentido relativo, es el mejor método [2],[3]. El uso principal de las lecturas de pH en las salmueras de formiato es obtener conocimiento acerca del estado del tampón. Para salmueras de formiato con tampón, Cabot Specialty Fluids (CSF) recomienda diluir el fluido con alrededor de nueve partes (vol/vol) de agua desionizada para obtener la medición de pH más significativa para la determinación de la condición del tampón.

Una salmuera de formiato o fluido con tampón debe ser diluido con alrededor de nueve partes (vol/vol) de agua desionizada antes de la medición del pH.

Las razones para esta recomendación se dan a continuación y se ilustran en las Figuras 2 y 3, las que muestran ejemplos de mediciones de pH realizadas con electrodos de vidrio y papeles de pH (palillos indicadores de pH BDF) en salmueras de formiato con tampón y sin tampón como una función de la dilución [4].

Los beneficios de la medición del pH en salmueras de formiato después de la dilución son:

1. **Consistencia:** El pH medido de una solución debe ser independiente del método de medición. Las Figuras 2 y 3 muestran que para dos métodos diferentes de medición del pH (es decir, electrodos de vidrio y papeles de pH), ambos arrojan resultados similares en salmueras de formiato diluidas con tampón, aunque difieren en hasta 3 unidades de pH en salmueras de formiato concentradas con tampón. Esto significa que al menos uno de los métodos arroja lecturas de pH erróneas en salmueras de formiato concentradas con tampón. En salmueras de formiato concentradas sin

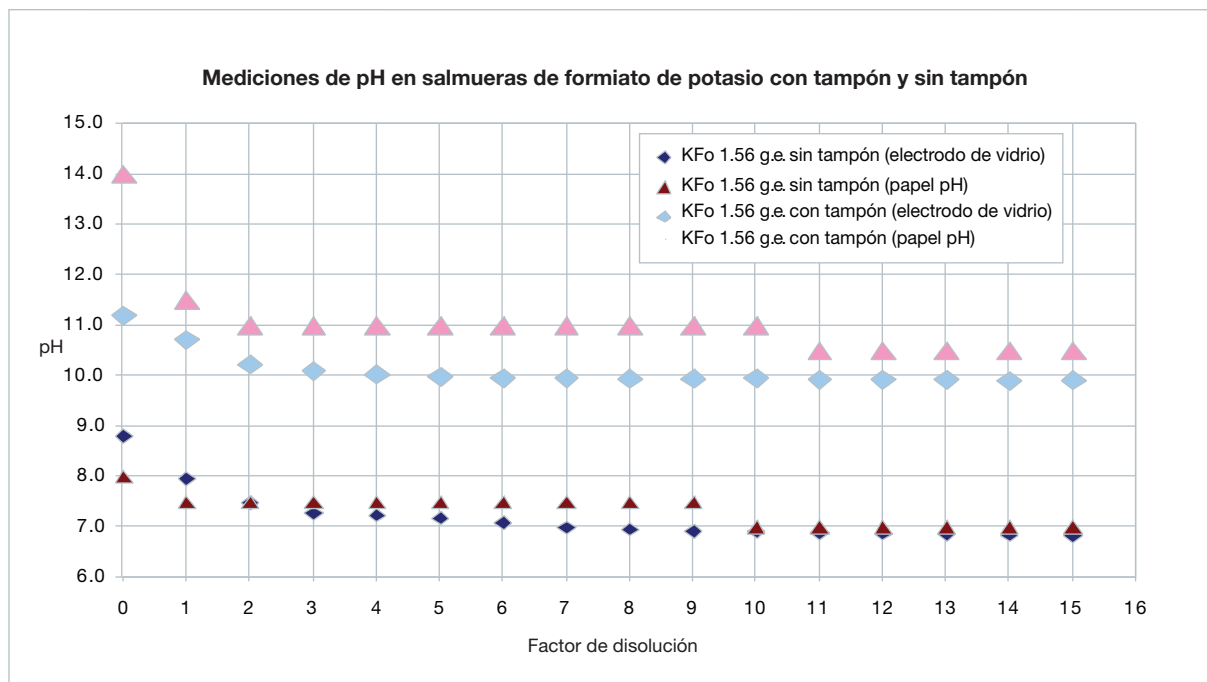


Figura 2 Efecto de la dilución cuando se mide el pH en salmueras de formiato de potasio de 1.56 g.e./13.0 ppg con tampón y sin tampón.

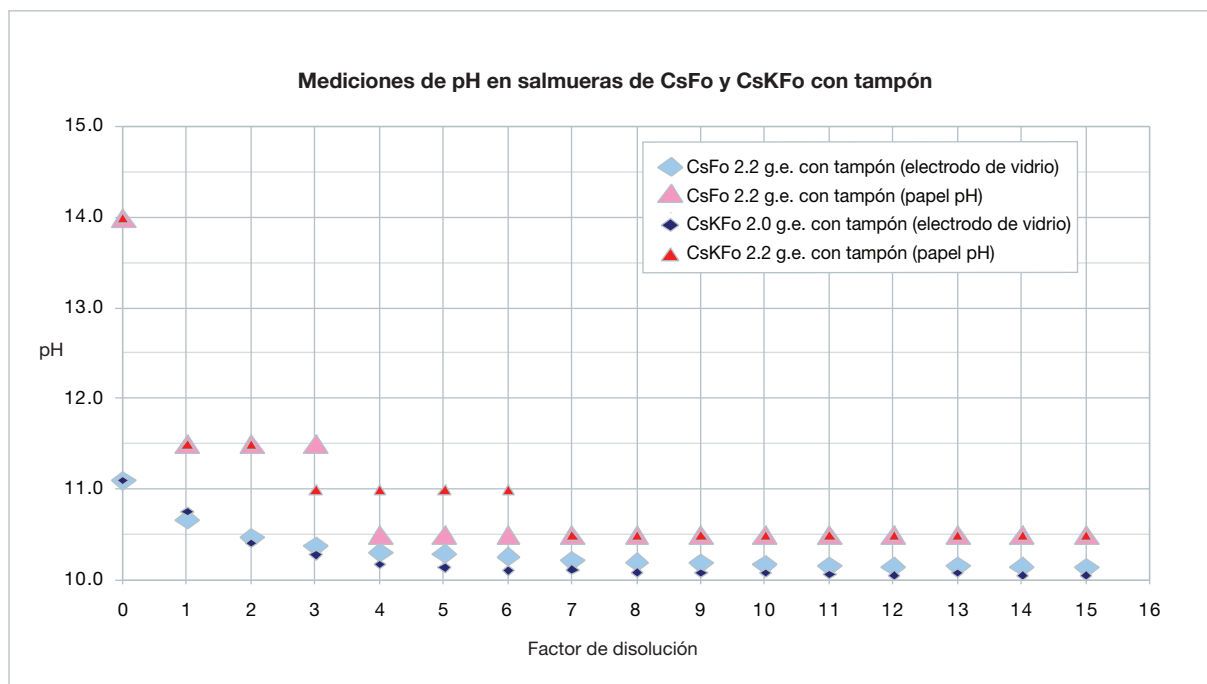


Figura 3 Efecto de la dilución cuando se mide el pH en salmuera de CsKFo con tampón de 2.0 g.e./16.7 ppg y salmuera de CsFo con tampón de 2.2 g.e./18.3 ppg.

tampón, la diferencia entre los dos métodos no es tan significativa.

2. Robustez: Cuando se mide el pH directamente en la salmuera pura, la concentración de formiato de la salmuera tiene un efecto grande sobre el pH aparente (Figuras 2 y 3). Por lo tanto, cuando se usa dicho método en el campo, uno podría no tener ninguna idea de lo que significa este valor de pH si no conoce la concentración de la salmuera. Cuando se usa el método de dilución, la variable se elimina y el valor medido del pH se convierte en un indicador directo de la condición del tampón.

3. Precisión del análisis de los componentes del tampón: Los métodos tradicionales para la medición de concentraciones de carbonatos y bicarbonatos en salmueras de formiatos son complicados o requieren de equipamiento especial. CSF ha desarrollado un nuevo método analítico que requiere solamente que los usuarios hagan dos simples mediciones: pH y determinación del punto final de la fenolftaleína (consulte la Sección A6.3.3 más abajo). Este método, sin embargo, sólo trabaja si se utiliza el método de la dilución.

Es importante seguir teniendo presente que la dilución de la salmuera con nueve partes de agua NO proporciona una medición verdadera del pH porque todavía no da una verdadera medida de la actividad del ión de hidrógeno en la salmuera original. Sin embargo, proporciona una medida **consistente** que es independiente del método de medición, dice algo acerca de la composición del tampón en el fluido, es **independiente** del tipo de salmuera de formiato y de su concentración y es lo suficientemente **robusta** para que los ingenieros de fluidos la utilicen en el campo.

Cuando se usa el método de la dilución, las mediciones de pH pueden hacerse en salmueras de formiato tanto mediante electrodos de pH (mediciones potenciométricas) como mediante el uso del papel de pH, aunque el método de electrodos de pH es más preciso. Debido a la diferencia significativa entre el pH medido en salmueras de formiato puras y en salmueras de formiato diluidas, es importante anotar siempre si las mediciones se hicieron en salmuera pura o diluida.

Si la medición del pH se hace en salmuera pura, es claro que uno tendría que informar también el método de medición (papel de pH o electrodo de vidrio), así como el tipo y la concentración de la salmuera, de lo contrario, el valor de pH medido no significa nada.

A6.2 Uso de tampones de pH con carbonatos y bicarbonatos en salmueras de formiato

A las salmueras de formiato usadas en aplicaciones de yacimientos petrolíferos deben aplicárseles tampones mediante la adición de carbonato de potasio o de sodio y bicarbonato de potasio o de sodio. El propósito principal de este tampón es proporcionar un pH alcalino y evitar la fluctuación del pH como consecuencia de la afluencia de ácidos o bases en la salmuera.

El mantenimiento de un ambiente de pH alcalino en las salmueras de formiato con un tampón de carbonatos y bicarbonatos es importante por las razones siguientes:

- El pH alcalino ayuda al control de la corrosión (consulte la Sección B6)
- La presencia de carbonatos y bicarbonatos proporciona una protección especial contra la corrosión del CO_2 (consulte la Sección B6)
- El pH alcalino ayuda a disminuir las tasas de descomposición del formiato (consulte la Sección A13)
- La presencia de carbonatos y bicarbonatos ayuda a limitar la cantidad de descomposición del formiato (consulte la Sección A13)
- El pH alcalino ayuda a estabilizar los polímeros y otros aditivos (consulte la Sección B5)
- La presencia del carbonato disminuye el riesgo de la liberación de gas H_2S (consulte la Sección A6.2.3 en la página siguiente)
- La presencia del carbonato mejora el control del pozo al retener el influjo de CO_2 (consulte la Sección A6.2.2 en esta página)

La principal razón para la pérdida del control del pH de los fluidos del yacimiento es el influjo de gases ácidos tales como el CO_2 y el H_2S . Estos son ambos ácidos débiles con un pK_a más elevado que el pK_a del ácido fórmico.

A6.2.1 Cómo trabajan los tampones de carbonatos y bicarbonatos

Una solución con tampón se define como una solución que se resiste a un cambio de su pH cuando se añaden iones de hidrógeno (H^+) o iones de hidróxido (OH^-). La capacidad de resistirse a cambios del pH proviene de la capacidad del tampón para consumir iones de hidrógeno (H^+) y/o iones de hidróxido (OH^-).

El sistema de tampón de carbonatos y bicarbonatos proporciona una fuerte tamponación en dos niveles de pH diferentes:

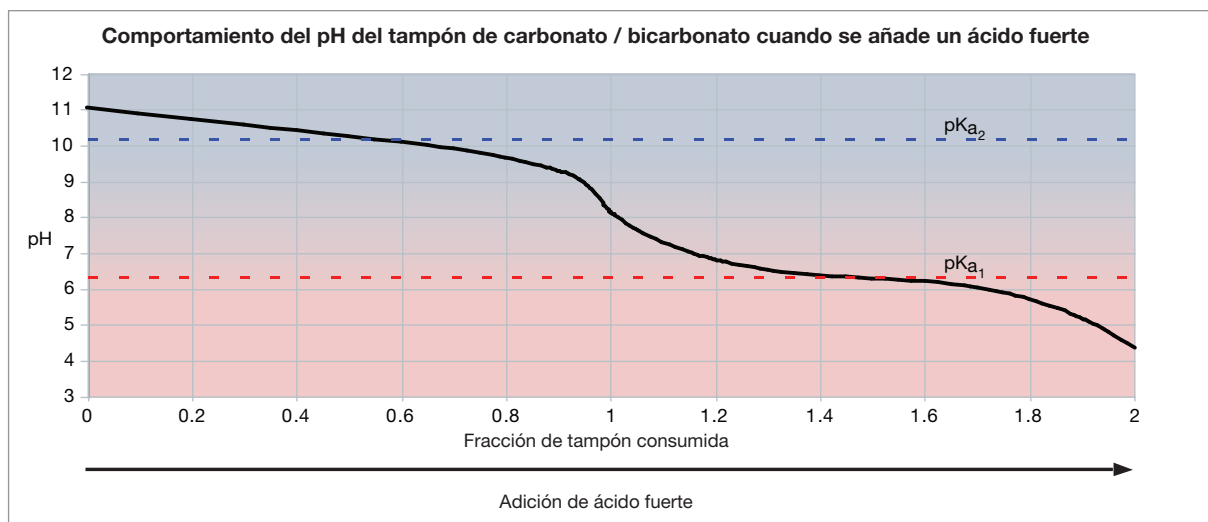


Figura 4 El pH en agua con tampón de bicarbonato como una función de ácido añadido (H^+). El eje x muestra la fracción del tampón que es consumida por el ácido añadido. Como puede verse, el carbonato tampona dos veces, primero a un $pH = pK_{a2} = 10.2$ (nivel superior del tampón) y luego a $pH = pK_{a1} = 6.35$ (nivel inferior del tampón). En el caso de que el ácido añadido sea ácido carbónico (del influjo de CO_2), el pH no puede nunca bajar mucho más que $pK_{a1} = 6.35$.

• Nivel de tampón superior a un $pH = 10.2$



donde $pK_{a2} = 10.2$

A un $pH = 10.2$ (pK_{a2}), la solución con tampón contiene la misma cantidad de carbonatos (CO_3^{2-}) y de bicarbonatos (HCO_3^-).

• Nivel de tampón inferior a un $pH = 6.35$



donde $pK_{a1} = 6.35$

A un $pH = 6.35$ (pK_{a1}), la solución con tampón contiene la misma cantidad de bicarbonato (HCO_3^-) que de ácido carbónico (H_2CO_3).

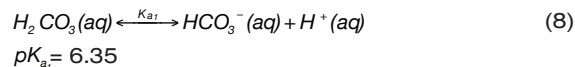
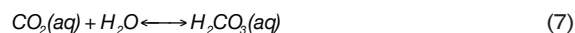
Los niveles exactos de pK_{a1} y de pK_{a2} variarán levemente con la temperatura y la presión.

La Figura 4 demuestra cómo trabaja un tampón de carbonato puro en agua cuando se añade un ácido fuerte. El carbonato reacciona con el ácido añadido hasta que se consume el carbonato. Mientras quede carbonato en la solución, el pH permanece alto alrededor del "nivel de tampón superior" (10.2 ± 1). Tan pronto como se consume el carbonato, el pH cae más bien rápidamente hasta el "nivel de tampón inferior" donde permanece mientras haya carbonato disponible para reaccionar con el ácido añadido para la conversión de ácido carbónico. Para que el pH caiga por debajo de este segundo nivel de tampón, hay que añadir un ácido que sea

más fuerte que el ácido carbónico, el cual está formado. Como cualquier influjo de gas CO_2 en la solución con tampón se disuelve y se convierte en ácido carbónico, un influjo de CO_2 no es capaz, por lo tanto, de llevar el pH mucho más abajo de este segundo nivel de tampón.

A6.2.2 Protección mediante tampones contra el influjo de CO_2

La principal causa de acidificación de las salmueras de terminación convencionales es el influjo o la difusión de gas dióxido de carbono (CO_2) en el hoyo de perforación proveniente de las formaciones rocosas circundantes:



Dependiendo del pH original del sistema de salmuera receptora, el CO_2 disuelto permanece en la salmuera como ácido carbónico (H_2CO_3) en equilibrio con gas CO_2 disuelto o bicarbonato (HCO_3^-), de acuerdo con la reacción 8. Esto se demuestra en la Figura 5. A medida que entra más gas CO_2 en la salmuera, la concentración de ácido carbónico se acumula y el pH cae y permite que las salmueras que no posean tampones se acidifiquen.

Los tres diferentes sistemas de salmueras de la Figura 5 reaccionarán de las formas siguientes a un influjo de CO_2 :

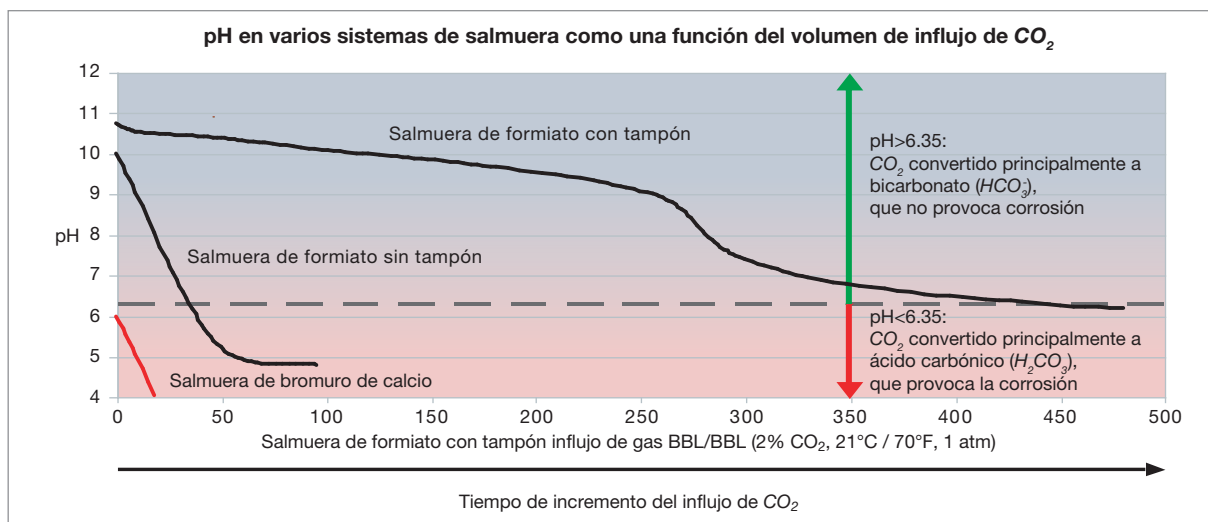


Figura 5 El pH como una función del influjo de CO_2 en una salmuera de haluro típica, una salmuera de formiato sin tampón y una salmuera de formiato con tampón.

- **A las salmueras bivalentes convencionales de haluros** no se les puede agregar tampones de carbonato y bicarbonato porque el carbonato de metal correspondiente (CaCO_3 , ZnCO_3) se precipita fuera de la solución dando como resultado la formación de sólidos en el fluido de limpieza de tuberías/terminación. Estas salmueras bivalentes tienen un pH bajo natural (2 – 6) y el influjo de CO_2 , dependiente de la presión parcial de CO_2 , hace bajar más aún el pH. El CO_2 se convierte parcialmente en ácido carbónico (Ecuación 7), el cual es muy corrosivo.

- **Las salmueras de formiato con tampones** pueden tamponar grandes cantidades de CO_2 . A menos que el influjo sea inusualmente grande, la salmuera mantiene un pH de alrededor del nivel superior del tampón ($\text{pH} = 10.2$), el cual es lo suficientemente alto como para evitar que haya ácido carbónico presente en la salmuera. Con un ingreso grande de CO_2 , el pH cae por debajo del nivel de tampón inferior ($\text{pH} = 6.35$) donde se estabiliza. Las mediciones de pH en salmueras de formiato expuestas a diversas cantidades de CO_2 han confirmado que el pH nunca cae por debajo de 6 – 6.5. Este pH aún está cerca del valor neutro, lo que significa que este sistema de salmuera no puede "acidificarse" en gran medida por la exposición al CO_2 . Sin embargo, el ácido carbónico y una pequeña cantidad de ácido fórmico están también presentes.

- **Salmueras de formiato sin tampón:** El pH de estos sistemas de salmueras responde de manera similar a las salmueras de haluros cuando se expone al gas CO_2 . Sin embargo, sí tienen un pH inicial elevado y el descenso del pH estará limitado

ya que la salmuera de formiato es un tampón en sí misma ($\text{pK}_a = 3.75$). A un pH tan bajo, está presente en el fluido una cantidad significativa de ácido fórmico corrosivo. Si hay alguna posibilidad de ingreso de gas ácido, el uso de salmueras de formiato sin tampón **es muy poco recomendable**.

A6.2.3 Protección mediante tampones contra el influjo de H_2S

El influjo de CO_2 en un hoyo de perforación es acompañado frecuentemente por sulfuro de hidrógeno (H_2S). El H_2S es un ácido débil con un pK_a de alrededor de 7. Esto significa que, a un pH de 7, estarán presentes en la salmuera iguales cantidades de sulfuro de hidrógeno (H_2S) y de bisulfuro de hidrógeno (HS^-). A valores más elevados de pH, estará presente más HS^- y, a valores más bajos, habrá más H_2S . Por lo tanto, a menos que el tampón de carbonato en la salmuera de formiato sea barrido por grandes influjos de CO_2 , el tampón de carbonato atrapa y retiene este gas tóxico en su forma menos dañina, a saber el bisulfuro, HS^- .

El hecho de que cualquier H_2S sea convertido a HS^- en salmueras de formiato con tampón no significa que el gas sea recogido y se haga permanentemente seguro. Si un tampón fuera barrido por un influjo excesivo de CO_2 / H_2S , entonces el gas H_2S saldría de nuevo de la solución cuando el pH cayera por debajo de 7.0 aproximadamente. El gas CO_2 estaría presente primero en equilibrio con el bicarbonato en la salmuera a un pH más bajo (6.35). Por lo tanto, es importante eliminar cualquier contaminación de HS^- de los lodos usados y nunca hacer descender el pH ni dejar que se empobrezca

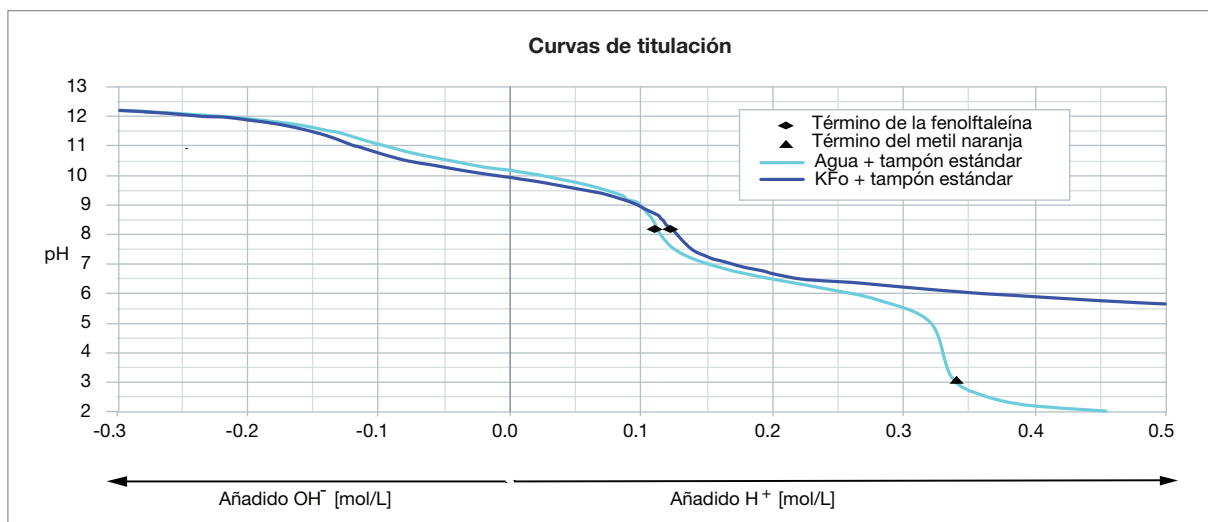


Figura 6 Curvas de titulación para agua con tampón y formiato de potasio con tampón. Ambos fluidos contienen la misma cantidad añadida de tampón de carbonatos y bicarbonatos ($17.8 \text{ kg/m}^3/6.25 \text{ lb/bbl } K_2CO_3$ y $10.7 \text{ kg/m}^3/3.75 \text{ lb/bbl } KHCO_3$). Se muestran los puntos finales de fenolftaleína y de anaranjado de metilo de la norma API RP 13B-1 de titulaciones de alcalinidad. En la salmuera de formiato con tampón, no puede detectarse ningún punto final de anaranjado de metilo debido a que el equilibrio de formiato/ácido fórmico comienza a establecerse a un pH más alto.

el tampón en un lodo o salmuera de formiato que hayan sido expuestos al H_2S sin verificar primero si está contaminado con HS^- . Si hay alguna inquietud con respecto a la corrosión relacionada con el H_2S , entonces debe añadirse un limpiador de H_2S (consulte la Sección B6, Compatibilidad con metales y la Sección B5, Compatibilidad con aditivos).

A6.3 Adición y mantenimiento de tampones

Siempre que se usen salmueras de formiato en el campo, es importante mantener la capacidad del tampón para resistir los ingresos ácidos. Para hacer esto, deben controlarse y mantenerse tanto la capacidad como la concentración total del tampón.

A6.3.1 Capacidad de los tampones

En una salmuera de formiato con tampón, es el componente de carbonato del tampón el que proporciona la tamponación al pH alcalino de 10.2. El bicarbonato se añade principalmente para balancear la alcalinidad del carbonato, ya que el pH es una función de la relación carbonato-bicarbonato. La concentración de carbonato sola es, por lo tanto, la verdadera medida de la capacidad de tamponación de la salmuera.

La definición científicamente correcta de capacidad del tampón es: "La cantidad de moles de ácidos o bases necesaria para cambiar en una unidad el pH de un litro de solución". Como puede verse en el gráfico de la Figura 5, la disminución en una unidad

del pH no es realmente una buena medida de cuánto tampón de carbonato hay presente en la salmuera y, por lo tanto, de la capacidad verdadera de este tampón. Por este motivo, CSF utiliza la concentración real de carbonato como una medida de la capacidad del tampón en lugar de la "capacidad del tampón" científicamente definida.

En salmueras alcalinas con tampón de carbonatos y bicarbonatos, existe el equilibrio siguiente entre el carbonato y el bicarbonato:



En el campo, el carbonato se pierde típicamente por la exposición al influjo de gas ácido. A medida que el gas ácido entra inicialmente en la salmuera, el carbonato (CO_3^{2-}) se convierte gradualmente en bicarbonato (HCO_3^-), mientras que el pH se mantiene en un valor de alrededor del nivel superior del tampón ($pH = pK_{a2} = 10.2$). Cuando todo el carbonato se ha convertido, el tampón pierde su capacidad de mantener el pH. El componente carbonato del sistema de tampón es ahora denominado "barrido" o "inundado" y ya no tiene capacidad para amortiguar el pH en el nivel de tampón superior. Cualquier influjo adicional de gas ácido ahora puede disminuir fácilmente el pH hasta el nivel de tampón inferior ($pK_{a1} = 6.35$) proporcionado por el bicarbonato. (Consulte la Figura 5.)

Es importante tener presente que mientras el pH de una salmuera de formiato con tampón es una

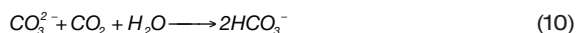
función de la relación de concentraciones de carbonato y bicarbonato, la capacidad del tampón para mantener el pH en alrededor de 10 – 10.5 depende de la concentración real de carbonato.

A6.3.2 Concentración total del tampón

La concentración total del tampón en una salmuera con tampón de carbonatos y bicarbonatos se define como la concentración combinada de carbonato (CO_3^{2-}), bicarbonato (HCO_3^-), ácido carbónico (H_2CO_3) y cualquier gas de dióxido de carbono (CO_2) disuelto en la salmuera. Si la concentración total del tampón ha sido eliminada del fluido en otras reacciones, habrá que añadir un tampón nuevo al fluido.

Hay tres formas en las cuales puede alterarse la concentración del tampón en una salmuera de formiato durante el uso en el campo:

1. El influjo de gas ácido (CO_2) incrementa la concentración del tampón:



El influjo de CO_2 convierte el carbonato del tampón en bicarbonato. Por lo tanto, la concentración de carbonato (capacidad del tampón) disminuye mientras que la concentración total del tampón (carbonato + bicarbonato + ácido carbónico + CO_2 disuelto) se incrementa en la cantidad de CO_2 que ingresa en la salmuera.

2. El influjo de cationes multivalentes disminuye la concentración del tampón:



Un influjo de cationes multivalentes consume el tampón por la precipitación de carbonato de calcio insoluble. La cantidad total de tampón de carbonatos y bicarbonatos disponible disminuye en la cantidad de carbonato que se precipita.

3. La descomposición del formiato aumenta la concentración del tampón

Se pueden formar pequeñas cantidades de carbonato y bicarbonato solubles como resultado de la descomposición del formiato si la salmuera se expone a altas temperaturas durante un período de tiempo prolongado (consulte la Sección A13, Estabilidad térmica). La reacción de descarboxilación dominante es reversible y el establecimiento del equilibrio en sistemas de pozos cerrados HPHT, generalmente, limita la descomposición del formiato a un pequeño porcentaje en formulaciones típicas de salmueras de formiato.

A6.3.3 Determinación de la concentración y la capacidad de los tampones

Para filtrados de lodos estándar con base de agua, la norma API RP 13B-1 [5] recomienda que los contenidos de carbonatos y bicarbonatos se midan por titulaciones de pH. La alcalinidad en forma de contenido de OH^- , de CO_3^{2-} , y de HCO_3^- se determina por la titulación combinada con fenolftaleína con un punto final de pH = 8.2, y una titulación con anaranjado de metilo con un punto final de pH = 3.1.

En salmueras de formiato, la determinación del punto final de la titulación con anaranjado de metilo es complicada por el equilibrio del formiato con el ácido fórmico presentes a un pH = 3.75 (pK_s ácido fórmico). Esto se ilustra en la Figura 6. Como puede verse, el equilibrio formiato/ácido fórmico comienza a establecerse a un pH significativamente mayor que el punto final del anaranjado de metilo. El hecho de que se pueda determinar sólo uno de los dos puntos finales de la titulación estándar en una salmuera de formiato significa que el método estándar de ensayo API de alcalinidad no es adecuado para la determinación de las concentraciones de carbonatos y bicarbonatos en este sistema de salmuera.

Las consecuencias de esto son:

- El punto final de la fenolftaleína **puede** usarse para determinar la concentración combinada de hidróxido y carbonato ($[\text{OH}^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$).
- El punto final del anaranjado de metilo **no puede** usarse para determinar la concentración total del tampón (incluyendo el $[\text{HCO}_3^-]$). Incluso si es posible detectar un punto final en una salmuera de formiato muy diluida, el uso de este punto final arrojaría cálculos erráticos.

Por lo tanto, se requiere otro método para la medición de la concentración de bicarbonato. Una forma de hacer esto es utilizando un Tren de Gas Garrett (GGT). El GGT determina la cantidad total de carbonato y bicarbonato. El método consume tiempo y, por lo tanto, no es muy popular en las plataformas de perforación y no establece diferencias entre los diferentes componentes del tampón.

Las concentraciones de carbonato y bicarbonato han sido medidas por CSF usando un método de doble titulación. Recientemente, se ha desarrollado un método más simple y preciso, basado en una simple medición de pH y una titulación con fenolftaleína.

Un simple método de campo o de laboratorio para la determinación de la concentración de los tampones

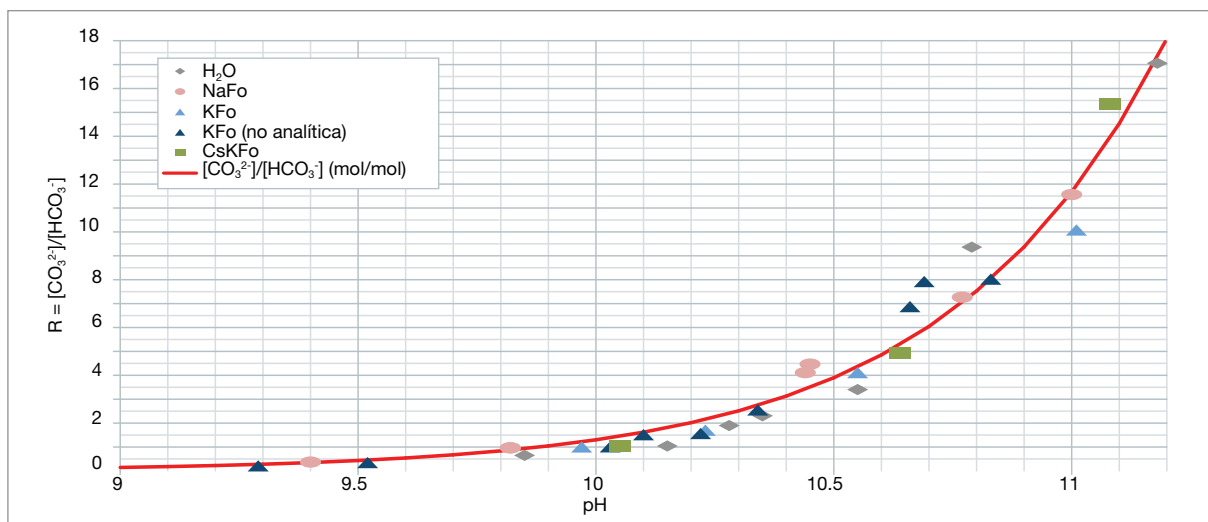


Figura 7 Relación entre el valor de pH y la relación molar entre carbonatos y bicarbonatos (R) en salmueras de formiato con tampón. La relación se desarrolló desde un intervalo de salmueras de formiato y agua desionizada con cantidades añadidas conocidas de tampón (carbonato + bicarbonato). El contenido de carbonato se midió mediante titulación hasta el punto final de 8.2 (es decir, punto final de la fenolftaleína) después de la dilución con 9 partes de agua desionizada y el pH se midió con un electrodo de vidrio calibrado, de nuevo después de la dilución con 9 partes de agua desionizada.

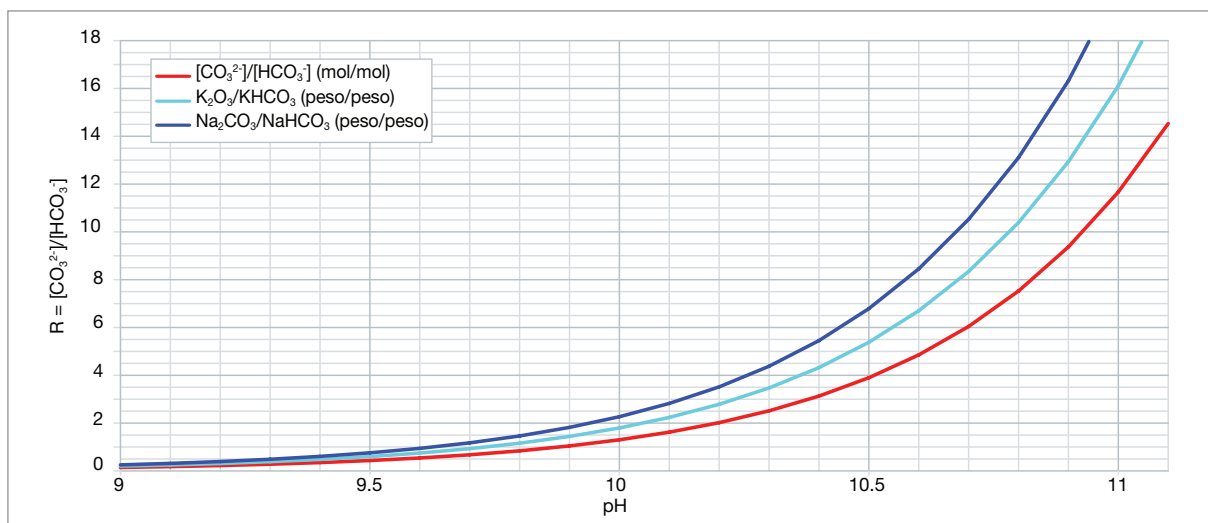


Figura 8 Relación entre el valor de pH y la relación molar entre carbonatos y bicarbonatos (R) en salmueras de formiatos con tampón de carbonatos y bicarbonatos. La relación carbonato-bicarbonato está dada como a) relación molar de $[CO_3^{2-}]$ a $[HCO_3^-]$ (consulte la Figura 6 anterior), b) relación de carbonato de potasio equivalente (K_2CO_3) a carbonato de potasio ($KHCO_3$) (peso/peso) y c) relación de carbonato de sodio equivalente (Na_2CO_3) a bicarbonato de sodio ($NaHCO_3$) (peso/peso).

Pruebas de laboratorio de salmueras de formiato con adiciones conocidas de carbonato y bicarbonato han demostrado que el pH de salmueras de formiato con tampón es dependiente de la relación de carbonato-bicarbonato [6], [7]. Se ha encontrado la siguiente dependencia, R, entre la relación molar del carbonato y el bicarbonato y el pH de la salmuera:

$$R = \frac{[CO_3^{2-}](\text{mol/L})}{[HCO_3^-](\text{mol/L})} = A \times \exp(B \times \text{pH}) \quad (12)$$

donde

$$A = 3.894 \cdot 10^{-10}$$

$$B = 2.193$$

y $[CO_3^{2-}]$ y $[HCO_3^-]$ son las concentraciones molares del carbonato y del bicarbonato. Esta relación se muestra en la Figura 7 y es válida para el pH medido con un electrodo de vidrio en salmuera de formiato diluida con nueve partes de agua desionizada. Esta relación puede usarse para determinar la concentración del tampón y su capacidad en salmueras de formiato con tampón en el campo. Esto significa que las concentraciones de carbonatos y

bicarbonatos pueden determinarse con sólo medir el pH y realizando la titulación estándar con fenolftaleína. El método es el siguiente:

1. Prepare una muestra de 5 ml de fluido (salmuera o filtrado de lodo) y 45 ml de agua desionizada.
2. Mida el pH de esta muestra con un electrodo de vidrio calibrado.
3. Realice una titulación a un valor de pH = 8.2 con 0.02 N HCl o H₂SO₄ y registre el punto final de la fenolftaleína p_f como el volumen, V (ml), titulante requerido por cada ml de muestra de fluido:

$$p_f = Vol (mL) / 5 \quad (13)$$

Según el pH, hay cuatro alternativas:

1. pH > 11.1

$$[CO_3^{2-}] + [OH^-] = 0.02 \times p_f \text{ (mol/L)} \quad (14)$$

$$[HCO_3^-] = 0 \quad (15)$$

Salvo que se haya añadido una gran cantidad de $[OH^-]$ a este líquido, puede suponerse que la mayor parte de esta alcalinidad es debida al carbonato.

2. pH = 11.1

$$[OH^-] = 0 \quad (16)$$

$$[CO_3^{2-}] = 0.02 \times p_f \text{ (mol/L)} \quad (17)$$

$$[HCO_3^-] = 0 \quad (18)$$

3. 9.0 < pH < 11.1

$$[OH^-] = 0 \quad (19)$$

$$[CO_3^{2-}] = 0.02 \times p_f \text{ (mol/L)} \quad (20)$$

De la relación de pH del carbonato/bicarbonato dadas en la ecuación 12 y la Figura 6, determine la relación carbonato/bicarbonato, R. Calcule la concentración de bicarbonato como:

$$[HCO_3^-] = [CO_3^{2-}] \text{ (mol/L)} / R \quad (21)$$

4. pH < 9.0

$$[OH^-] = 0 \quad (22)$$

$$[CO_3^{2-}] \text{ insignificante}$$

$$[HCO_3^-] \text{ difícil de determinar}$$

Se debe aumentar el pH a un valor por encima de 9.0 con OH^- antes de que se pueda determinar la concentración de bicarbonato.

Las cantidades equivalentes de carbonato y de bicarbonato de sodio o potasio pueden calcularse fácilmente a partir de estas concentraciones molares. Este simple método de campo se explica con más detalle en la Sección C2.

A6.3.4 Requerimientos de los tampones para su uso en el campo

La concentración recomendada del tampón en las salmueras de formiato depende de la aplicación. La cantidad de tiempo que la salmuera estará en contacto con los fluidos del depósito y el nivel

esperado de influjo de gas ácido son factores importantes. En suspensión de pozos y en aplicaciones de empaquetadores donde la salmuera de formiato puede estar expuesta a las condiciones del pozo durante un tiempo largo, sería apropiado un nivel elevado de tamponación. En aplicaciones donde los tiempos de exposición en el pozo sean cortos, así como en aplicaciones donde no se espera la existencia de gases ácidos, una concentración de tampones más pequeña irá bien. En fluidos de perforación que puedan controlarse y acondicionarse en la superficie, se requiere menos tampón.

La adición solamente de carbonato soluble a la salmuera proporciona un elevado nivel de capacidad del tampón, pero el pH podría hacerse mayor que lo deseado. Este problema puede resolverse mediante la inclusión de algún bicarbonato. Aunque la adición de bicarbonato no contribuye en la tamponación con un pH elevado ($p_{ka} = 10.2$) contribuirá a equilibrar la alcalinidad del carbonato, ya que el pH es una función de la relación carbonato-bicarbonato. (Consulte la Ecuación 11 y la Figura 7).

Cuando se determinan los niveles de tampón requeridos para una aplicación de campo, es necesario considerar que las salmueras de formiato suministradas al yacimiento vienen con una carga de tampón. La salmuera de formiato de cesio de Cabot Specialty Fluids entregada por la planta de fabricación tiene típicamente un pH de alrededor de 10.2 – 10.4 y contiene 0.07 mol/l de CO_3^{2-} y 0.03 mol/l de HCO_3^- . Esto correspondería a niveles equivalentes de tampón de carbonato de potasio y bicarbonato de potasio de alrededor de 10 kg/m³/ 3.4 lb/bbl y 3 kg/m³/1.0 lb/bbl respectivamente. Dependiendo de la aplicación, Cabot Specialty Fluids puede añadir más tampón a la salmuera antes de enviarla al campo. La salmuera de formiato de potasio como se entrega directamente de los proveedores contiene normalmente cantidades más bajas de tampón, típicamente hasta 2.5 kg/m³/ 1 lb/bbl de carbonato o bicarbonato de potasio y el pH puede variar considerablemente. El formiato de sodio y potasio suministrado de forma sólida (polvo) contiene típicamente grandes cantidades de carbonato, el cual se ha añadido como un agente antiaglutinante. Tal material, cuando se disuelve en agua, exhibe frecuentemente un pH elevado y normalmente no requiere el uso de tampones adicionales. Dependiendo del uso planificado, es posible que haya que reducir el pH antes de usar tal material en el campo.

Para la mayoría de las aplicaciones de salmueras de formiato, se recomienda un nivel de tampón de alrededor de 17 a 34 kg/m³/6 a 12 lb/bbl de carbonato y bicarbonato de sodio y/o potasio. Cabot Specialty Fluids normalmente tampona las salmueras de

formiato hasta un pH de alrededor de 10.0 – 10.5 (medido con una dilución de 1:10 con agua desionizada). Las cantidades de carbonato y bicarbonato requeridas para alcanzar esto dependen de los niveles de carbonato y bicarbonato que ya existan en la salmuera. El gráfico de la Figura 8 muestra el pH esperado para varias adiciones de carbonatos y bicarbonatos de sodio y potasio. Sin embargo, siempre tendría que considerarse primero la cantidad de tampón que ya esté presente en la salmuera.

Para la mayoría de las aplicaciones de salmueras de formiato, son ideales un pH de 10 – 10.5 y un nivel de tampón de alrededor de 17 a 34 kg/m³/6 a 12 lb/bbl de carbonato y bicarbonato de sodio o potasio. El uso de carbonato/bicarbonato de cesio podría ser beneficioso en determinadas formulaciones de sal simple de formiato de cesio de alta densidad para alcanzar una densidad aún mayor.

A6.3.5 Mantenimiento de la concentración y de la capacidad de los tampones

Para obtener el máximo beneficio del tampón de carbonatos y bicarbonatos en la salmuera de formiato, deben mantenerse la concentración de carbonato y la concentración total del tampón durante el uso en el campo. Estas concentraciones pueden determinarse fácilmente mediante el simple método de campo descrito anteriormente en la Sección A6.3.4.

En la mayoría de las aplicaciones de campo, se ha descubierto que la manera más práctica de controlar el pH y mantener la capacidad del tampón es mediante la adición de carbonato. Este método tiene la ventaja de que las consecuencias del sobretratamiento no son tan severas como las del *KOH*. Una desventaja potencial de este método, sin embargo, es que permite que se acumule la concentración de bicarbonato. Se sabe que las concentraciones excesivas de bicarbonato causan problemas de reología y de pérdidas de fluidos en lodos basados en agua. Esto también se ha experimentado en lodos con base de formiato [8]. Una buena indicación de que la concentración total del tampón está bajando y que es necesaria la adición de carbonato es que el pH cae rápidamente después de que se ha ajustado en valores superiores con *KOH*.

Referencias

- [1] Leth-Olsen, H.: "CO₂ Corrosion of Steels in Formate Brines for Well Applications", 2004 NACE, artículo N.º 04357, New Orleans, Estados Unidos, marzo de 2004.
- [2] Prasek, B.B. et al: "A New Industry Standard for Determining the pH in Oilfield Completion Brines," Artículo N.º SPE 86502, Lafayette, LA, febrero de 2004.
- [3] Javora P.H. et al: "A New Technical Standard for Testing of Heavy Brines", artículo N.º SPE 98398, Lafayette, LA, febrero de 2006.
- [4] "Dilution factors for accurate measurement of formate brine pH", informe de laboratorio de Cabot N.º LR-050, abril de 2004.
- [5] API RP 13B-1: "Standard Procedures for Field Testing Water-Based Drilling Fluids".
- [6] "Potassium Formate Titration curve using KCOOH", informe N.º LR-289, Laboratorio de Operaciones y Soporte Técnico de Cabot, Aberdeen, Reino Unido, febrero de 2009.
- [7] "Calibration titration for buffer determinations", informe N.º LR-294, Laboratorio de Operaciones y Soporte Técnico de Cabot, Aberdeen, Reino Unido, marzo de 2009.
- [8] Berg, P.C., et al.: "Drilling, Completion, and Openhole Formation Evaluation of High-Angle Wells in High-Density Cesium Formate Brine: The Kvitebjørn Experience, 2004 – 2006," SPE 105733, Amsterdam, febrero de 2007.