

## PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS

# SECCIÓN A1

## QUÍMICA

A1.1	Química general .....	2
A1.2	Estructura molecular .....	3
A1.2.1	Estructura molecular de sales simples .....	3
A1.2.2	Estructura molecular de sales mezcladas.....	3
Referencias	.....	3

El Manual Técnico del Formiato se actualiza de manera continua.  
Para verificar si existe una versión más reciente de esta sección, visite el sitio  
[cabotcorp.mx/manualtécnico](http://cabotcorp.mx/manualtécnico)



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 a 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.

© 2015 Cabot Corporation, M.A. -EE.UU. Todos los derechos reservados. CABOT es una marca comercial registrada de Cabot Corporation.

VERSIÓN 4 - 09/13



## A1.1 Química general

Las salmueras de formiato son las soluciones acuosas de las sales de metal alcalino del ácido fórmico. Estas sales son fácilmente solubles en agua, produciendo salmueras de alta densidad con bajas temperaturas de cristalización.

Las estructuras químicas de las tres sales de formiato utilizadas en el campo petrolífero son las siguientes:



El anión formiato es el más hidrofílico de la familia de aniones de ácidos carboxílicos, pero conserva características orgánicas significativas en comparación con los haluros. Este carácter orgánico se observa en la solubilidad de las sales de formiato en solventes orgánicos tales como el metanol o el etilenglicol.

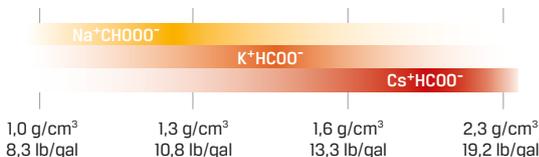
Los cationes de metales alcalinos ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  y  $\text{Cs}^+$ ) son todos monovalentes, dándoles su compatibilidad única con biopolímeros mientras que al mismo tiempo contribuyen a su comportamiento no dañino en reservorios. Sus solubilidades molares y porcentuales en peso en agua a 20°C / 68°F se muestran en la tabla 1.

**Tabla 1** Propiedades básicas de las sales de formiato de sodio, potasio y cesio.

Salmuera	Fórmula	Peso molecular	Solubilidad at 20°C / 68°F		Densidad de la solución	
		[g/mol]	[mol/L]	[% en peso]	[g/cm³]	[lb/gal]
Formiato de sodio	NaCHOO	68,01	9,1	46,8	1,33	11,1
Formiato de potasio	KCHOO	84,12	14,5	76,8	1,59	13,2
Formiato de cesio	CsCHOO	177,92	-	-	2,30	19,2
Monohidrato de formiato de cesio	CsCHOO • H <sub>2</sub> O	195,94	10,7	83	2,30	19,2
Ion formiato	CHOO <sup>-</sup>	45,02	-	-	-	-

El anión formiato es también un antioxidante (reductor), que barre fácilmente radicales hidroxilos libres. Esto significa que las salmueras de formiato en general pueden proporcionar solutos térmicamente sensibles, tales como los polímeros solubles en agua, con una protección considerable contra la degradación oxidativa a altas temperaturas [1].

Las salmueras de formiato abarcan todo el rango de densidades de los fluidos requeridos normalmente en perforación y terminación.



Los formiatos de metal alcalino en solución también ejercen un efecto estructurador en las moléculas de agua circundantes, haciendo al agua más tipo hielo en su naturaleza. Este comportamiento de estructuración del agua tiene un efecto beneficioso sobre la conformación de macromoléculas disueltas, haciéndolas más ordenadas, rígidas y estables a altas temperaturas. La combinación de propiedades antioxidantes y de estructuración del agua imparte a las salmueras de formiato el potencial para extender el límite de estabilidad térmica de muchos polímeros fluidos de perforación comunes. Un ejemplo de esto es la goma xantana, viscosificador de uso general, que en una salmuera concentrada de formiato puede ser estabilizada hasta alrededor de 180°C / 356°F durante 16 horas. Esto es significativamente mayor que en cualquier otra salmuera. Mediante la adición de otros productos químicos antioxidantes y barredores de oxígeno, la estabilidad puede elevarse a unos 204°C / 400°F [2].

## A1.2 Estructura molecular

El Departamento de química, de la Universidad de Warwick, Reino Unido realizó un estudio de la estructura cristalina para Cabot [3]. Estructuras confiables de un solo cristal estaban disponibles en la literatura para el formiato de sodio y de potasio. Se encontró errores sustanciales en estructuras previamente publicadas de formiato de cesio. Por lo tanto se determinó nuevas, estructuras de un solo cristal como parte del estudio. La nueva estructura hizo posible identificar las tendencias en la familia de estructuras de formiato alcalino y así comprender el efecto de mezclar salmueras de formiato.

### A1.2.1 Estructura molecular de sales simples

En la figura 1 se muestra imágenes de estructuras de formiato de sodio, potasio y cesio. Estas estructuras muestran una clara tendencia con el aumento del tamaño del catión. En los tres casos los iones de formiato están apilados en planos paralelos lisos.

#### Formiato de sodio

Los iones de sodio son lo suficientemente pequeños para calzar en los espacios entre los iones de formiato y en aquellos dentro de los planos lisos.

#### Formiato de potasio

El ión potasio es demasiado grande para encajar en los espacios entre los iones de formiato y por lo tanto queda en paquetes entre las capas de formiato. Aún permite que se formen cadenas tipo unión de hidrógeno entre iones formiato dentro de cada plano.

#### Formiato de cesio

El cesio da una estructura similar al potasio, pero el mayor tamaño del cesio distorsiona el empacamiento de los iones formiato de modo que las cadenas tipo unión de hidrógeno de los iones de formiato ya no se encuentran en la estructura del cesio.

### A1.2.2 Estructura molecular de sales mezcladas

#### Mezclas de formiato de sodio cesio

El estudio de la estructura de cristales de la Universidad de Warwick muestra que esta de mezcla de formiato se forma preferentemente como un diformiato dual de sodio cesio. Como el sodio está presente en la salmuera de formiato de cesio comercial (a 10.000 – 20.000 ppm en la Polucita mineral de la cual se produce el formiato de cesio) y también es una impureza común en aplicaciones de yacimientos petrolíferos, este formiato dual es la primera sal en precipitar desde soluciones saturadas.

Una ilustración del empacamiento de iones en el diformiato de cesio se muestra en la figura 2.

#### Mezclas de formiato de potasio cesio

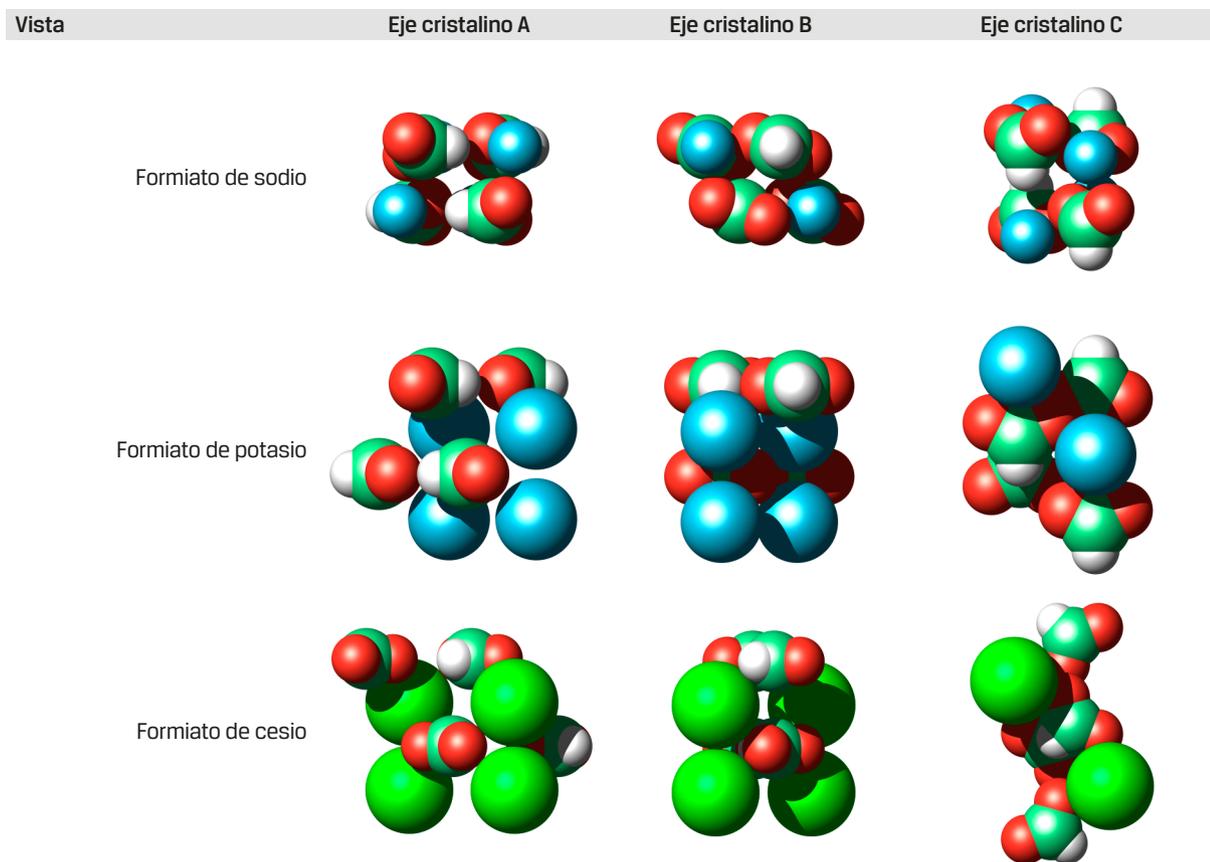
Por el contrario, la adición de iones de potasio a una solución de cesio permite una estructura cristalina menos compacta.

## Referencias

[1] Clarke-Sturman, A.J., Pedley, J.B., and Sturla, P.L.: "Influence of anions on the properties of microbial polysaccharides in solution," *Int. J. Biol. Macromol.*, (Diciembre 1986) 8, 355.

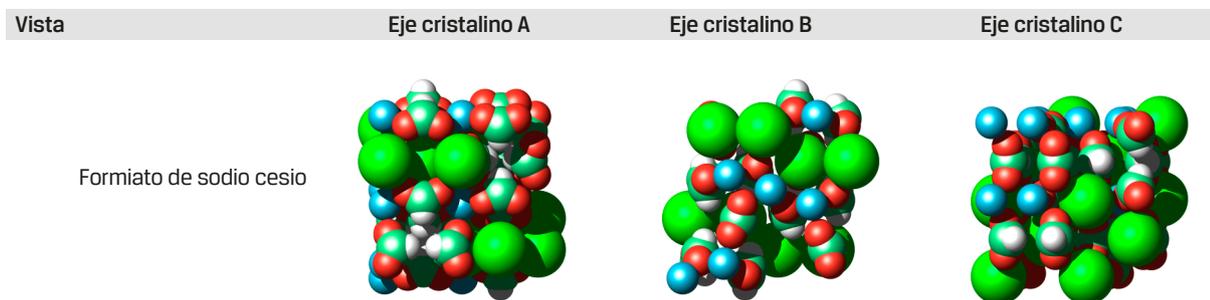
[2] Messler, D., Kippie, D., Broach, M.: "A Potassium formate Milling Fluid Breaks the 400° Fahrenheit Barrier in Deep Tuscaloosa Coiled Tubing Clean-out", SPE 86503, Lafayette 2004.

[3] Rodger, P.M. and Wilson, M.P.: "Crystallization Suppression of Cesium Formate", informe, Departamento de Química, Universidad de Warwick, Junio 2002.



**Figura 1** Tres vistas de estructuras cristalinas de formiato de sodio, potasio y cesio. Notar el efecto del tamaño del catión: el sodio es lo suficientemente pequeño para encajar entre los iones de formiato, pero el potasio y el cesio son muy grandes y fuerzan las capas de formiato a separarse.

Clave: Los iones de formiato son esferas fusionadas verde opaco (C), rojo (O), y blanco (H); iones  $Na^+$  y  $K^+$  son esferas azules; los iones  $Cs^+$  son esferas verdes grandes.



**Figura 2** Tres vistas de la estructura cristalina del diformiato de sodio cesio. La primera vista claramente muestra la similitud de formiato de sodio y el formiato de cesio, con el sodio calzando dentro de las "capas" de formiato y el cesio calzando entre ellas.

Clave: Los iones de formiato son esferas fusionadas verde opaco (C), rojo (O) y blanco (H); los iones  $Na^+$  son esferas azules; los iones  $Cs^+$  son esferas verdes grandes.