

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

ESCALAMIENTO TECNOLÓGICO DE UN INHIBIDOR DE INCRUSTACIONES A BASE DE GEL DE *ALOE VERA* PARA EL ASEGURAMIENTO DE FLUJO EN LA INDUSTRIA DE CRUDO Y GAS NATURAL

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por el Ing. Castillo M. Luis A.
Para optar al Título de
Magister Scientiarum en Ingeniería Química

Caracas, 2008

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

ESCALAMIENTO TECNOLÓGICO DE UN INHIBIDOR DE INCRUSTACIONES A BASE DE GEL DE *ALOE VERA* PARA EL ASEGURAMIENTO DE FLUJO EN LA INDUSTRIA DEL CRUDO Y GAS NATURAL

TUTOR ACADÉMICO: Dr. Luis García

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por el Ing. Castillo M. Luis A.
Para optar al Título de
Magister Scientiarum en Ingeniería Química

Caracas, 2008

Castillo M., Luis A.

ESCALAMIENTO TECNOLÓGICO DE UN INHIBIDOR DE INCRUSTACIONES A BASE DE GEL DE *ALOE VERA* PARA EL ASEGURAMIENTO DE FLUJOS EN LA INDUSTRIA DEL CRUDO Y GAS NATURAL

Tutor Académico: Dr. Luis García. Tesis. Caracas. UCV. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Año 2008, n° pág. 162.

Palabras clave: *Aloe vera*, inhibidor, incrustaciones, escalamiento tecnológico

Resumen. Las incrustaciones son depósitos secundarios constituido por compuestos químicos inorgánicos presentes en un sistema al menos hecho parcialmente por el hombre, generados por cambios en las condiciones termodinámicas, cinéticas e hidrodinámicas; bajo las cuales fluidos nativos de una Formación son producidos [1] o por incompatibilidad entre fluidos de Formación, producción e inyección, comprometiendo la integridad, buen estado y tiempo de vida útil de las Formaciones geológicas, pozos productores e inyectores, instalaciones en superficie, tuberías de producción y líneas de transmisión y distribución, traduciéndose en incrementos en los costos de operación para la industria. Con la finalidad de aportar soluciones alternativas a esta problemática se desarrollo la presente investigación con el objeto de evaluar la aplicabilidad de tecnologías no convencionales de inhibición de incrustaciones basadas en el uso de polisacáridos provenientes del gel de *Aloe vera*.

Con este fin, se estudiaron las características físicas y químicas de diferentes geles de *Aloe vera*, para identificar el rango de aplicación de dichos compuestos como supresores del fenómeno de incrustaciones. Se estableció un mecanismos de acción para la inhibición del fenómeno de incrustaciones utilizando los polisacáridos presentes en el *Aloe vera*. Se estudió la estabilización microbiológica del inhibidor de incrustaciones a base de *Aloe vera*. Además, se determinó la tendencia incrustante en aguas de producción provenientes de los Distritos de Producción de PDVSA (Occidente, Oriente y Centro Sur), y se seleccionó un área para el escalamiento en campo de la tecnología de inhibición de incrustaciones a base de *Aloe vera*, donde posteriormente se realizó la prueba de campo.

Se obtuvo que los polisacáridos presentes en los geles de *Aloe vera* estudiados presentan una estructura hidrocarbonada con grupos funcionales carboxílicos e hidroxílicos, siendo en solución acuosa un ácido débil con alto grado de metoxilación, que se comportan como fluido newtoniano con un peso molecular que varía según el grado de deshidratación de las muestras (70 KDa para geles hidratados y 25 KDa para geles deshidratados). El gel hidratado no resultó eficiente en la prevención de la precipitación de carbonatos de calcio pero se evidenció un cambio de morfología de los sólidos formados en presencia de él.

El inhibidor de incrustaciones a base de *Aloe vera* presentó la formación de aeróbios mesófilos, mohos y levaduras, pudiendo ser controlado añadiéndoles a la manufactura del producto preservantes comerciales de amplio espectro (concentración de 333 ppm), o la adicción de 0,1 % de ácido ascórbico, aunado con la esterilización de los envases de almacenamiento.

Se determinó que el mecanismo de inhibición está descrito por el modelo caja de huevo donde ocurre una modificación de la morfología de los cristales, siendo óptimo este proceso a una concentración crítica del inhibidor de incrustaciones en la solución.

El inhibidor de incrustaciones a base de *Aloe vera* presentó eficiencias de moderada a alta en las aguas de producción de Occidente, Oriente y Centro Sur estudiadas, seleccionándose para la prueba de campo el pozo de la División Centro Sur debido a las facilidades para el seguimiento de la misma. Después de 50 días de prueba de campo no se encontró presencia de sólidos en las instalaciones del pozo verificándose la eficiencia del inhibidor en desarrollo en la prevención de la formación de los carbonatos de calcio.

En conclusión, el gel de *Aloe vera* deshidratado es más apto para la formulación del inhibidor de incrustaciones que el gel hidratado, pudiendo ser estabilizado microbiológicamente y aplicado en distintas instalaciones de producción de PDVSA. El inhibidor de incrustaciones a base de gel de *Aloe vera* mostró un alto desempeño en las instalaciones del pozo durante toda la prueba de campo.

Se recomendó, la realización de un estudio técnico para determinar que vía de estabilización microbiológica del inhibidor de incrustaciones a base de *Aloe vera* es la más rentable. Realizar pruebas de campo en otros sistemas de producción de PDVSA considerando la realización de pruebas de productividad de los pozos en estudio como parte del seguimiento de los resultados del producto.

Caracas, marzo de 2008.

Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por el Ingeniero Luis Alexander Castillo Moreno

“Escalamiento tecnológico de un inhibidor de incrustaciones a base de gel de *Aloe vera* para el aseguramiento de flujos en la industria del crudo y gas natural”

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducentes al Título de Magíster Scientiarum en Ingeniería Química y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por el autor, lo declaran APROBADO.

Dr. Pánfilo Masciangioli
Jurado

Prof. Dr. Alfredo Vilorio
Jurado

Prof. Dr. Luis García
Tutor Académico

*A todo quien en su vida
ha tenido una meta...*

AGRADECIMIENTOS

A ti Jehová, padre y creador, por guiarme e iluminarme los senderos de la vida y darme la sabiduría necesaria para alcanzar todas las metas propuestas.

A la Ilustre Universidad Central de Venezuela, el Alma Mater, donde realmente aprendí la universalidad de la vida.

A mi tutor Luis García por su apoyo y confianza, por enseñarme el valor de trabajar en equipo, y por estar presto a transmitir su experiencia y conocimientos en cualquier momento.

A mi gran amigo, Alfredo Vilorio, por confiar en mi y apoyarme en todo momento. Por transmitirme y compartir toda su experiencia, no sólo como profesional sino también como ser humano que ha dedicado su vida a las ciencias y a la gente.

A mis padres, Omaira y Luis, y mis hermanos Eduardo y Oswaldo, por ser depositarios de mis mas anhelados sueños y por apoyarme incondicionalmente en todos los proyectos que he emprendido.

A PDVSA-Intevep por brindarme la oportunidad de crecer profesionalmente y permitirme participar en este proyecto de Investigación y Desarrollo.

A ese magnífico grupo de trabajo con el que he compartido esta investigación, Carlos Mata, Rosa Nadales, Jetsimilet Reyes, Elluz Torín, María A. Carrasquero y José A. García, gracias muchachos por todas las cosas que me han enseñado y que hemos aprendido juntos durante este tiempo de trabajo en equipo.

A mi amigos y compañeros de trabajo que de una u otra forma me ayudaron en la realización de este trabajo de grado.

MIL GRACIAS!!!



ÍNDICE GENERAL

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN	1
Planteamiento del problema.....	3
Objetivos.....	5
Objetivo general	5
Objetivos específicos.....	5
CAPÍTULO II: MARCO REFERENCIAL	6
Gas Natural	6
Aguas de Producción	7
Aseguramiento de flujo.....	8
Incrustaciones.....	9
Formación de las incrustaciones.....	9
Mecanismos de nucleación.....	10
Reacción de precipitación del carbonato de calcio.....	11
Características del CaCO ₃	12
Mecanismo de precipitación del CaCO ₃	14
Factores que controlan la precipitación de CaCO ₃	17
Predicción de la tendencia de formación de incrustaciones de Carbonato de Calcio (CaCO ₃)	20
Modelos para la determinación de la tendencia incrustante de las aguas	21
Remoción y prevención de incrustaciones	31
Métodos químicos de remoción.....	32
Métodos mecánicos de remoción	33
Métodos para prevenir incrustaciones	33
Bio-inhibidores de incrustaciones	38
El <i>Aloe vera</i>	38
Polisacáridos en el <i>Aloe vera</i>	40
Polisacáridos del <i>Aloe vera</i> como agente inhibidor de incrustaciones.....	41
CAPÍTULO III: MÉTODO EXPERIMENTAL	45
Descripción del equipo	45
Equipo para evaluar la eficiencia de los inhibidores de incrustaciones en condiciones estáticas.	45



Equipo para evaluar la eficiencia de los inhibidores de incrustaciones en condiciones de campo.	46
Equipo para caracterización fisicoquímica.	47
Método experimental.....	48
Determinación de la eficiencia de los inhibidores de incrustación en condiciones estáticas.....	48
Determinación de la eficiencia de los inhibidores de incrustación simulando condiciones de campo.....	50
Determinación de la degradación del inhibidor de incrustaciones simulando condiciones de campo.....	52
CAPÍTULO IV: RESULTADOS.....	54
Caracterización fisicoquímica de los geles de <i>Aloe vera</i>	54
Contenido de agua.....	54
Estructura del gel de <i>Aloe vera</i>	55
Análisis reológico de <i>Aloe vera</i> en solución acuosa.....	57
Conductividad y pH.....	61
Evaluación del gel de <i>Aloe vera</i> 1X como inhibidor de incrustaciones.....	66
Caracterización microbiológica del inhibidor de incrustaciones a base del gel de <i>Aloe vera</i> 200X.....	69
Mecanismo de Inhibición de Incrustaciones del <i>Aloe vera</i>	79
Retención de calcio en estructuras de <i>Aloe vera</i>	79
Escalamiento del inhibidor de incrustaciones a base del gel de <i>Aloe vera</i>	87
Prueba de campo con el Inhibidor de Incrustaciones a base de <i>Aloe vera</i>	102
Protocolo de manufactura del inhibidor de incrustaciones a base de <i>Aloe vera</i>	102
Inspección de las facilidades del pozo seleccionado en la División Centro Sur antes del inicio de la prueba de campo.....	103
Prueba de campo del inhibidor de incrustaciones a base de <i>Aloe vera</i>	106
CONCLUSIONES.....	112
RECOMENDACIONES.....	115
BIBLIOGRAFÍA.....	116
ANEXOS.....	122



ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Influencia de la temperatura en los productos de solubilidad del carbonato de calcio	19
Tabla 2. Interpretación del Índice de Stiff y Davis.....	26
Tabla 3. Resumen de los métodos de estimación de tendencia incrustante	31
Tabla 4. Limitaciones de los inhibidores convencionales	37
Tabla 5. Caracterización del gel de <i>Aloe vera</i> 200X	43
Tabla 6. Composición química de las aguas sintéticas utilizadas en las pruebas de precipitación de carbonato de calcio según norma NACE TM0374	49
Tabla 7. Porcentaje de agua contenida en las muestras de <i>Aloe vera</i>	54
Tabla 8. Análisis elemental para las muestras del gel de <i>Aloe vera</i> 1X y 200X	55
Tabla 9. Resultados del IR para las muestras de gel de <i>Aloe vera</i> 200X	56
Tabla 10. Conductividad y pH de las muestras de <i>Aloe vera</i>	62
Tabla 11. Valores de pK _a de distintos compuestos orgánicos	65
Tabla 12. Evaluación microbiológica del inhibidor de incrustaciones a base del gel de <i>Aloe vera</i> 200X	72
Tabla 13. Facilidades de seguimiento de la evaluación de un inhibidor de incrustaciones en las tres áreas de PDVSA estudiadas	101



ÍNDICE DE FÍGURAS

Figura 1. Representación esquemática del rol del agua en el proceso de producción de petróleo	7
Figura 2. Representación esquemática de los pasos en la formación de incrustaciones	10
Figura 3. Representación esquemática de la nucleación homogénea	11
Figura 4. Representación esquemática de la nucleación heterogénea [12].....	11
Figura 5. Morfología de los cristales no hidratados del CaCO_3 obtenidas por MEB	13
Figura 6. Arreglos cristalinos de las diferentes formas deshidratadas del CaCO_3	13
Figura 7. Solubilidad en función de la estabilidad termodinámica del CaCO_3	14
Figura 8. Modelo de evolución del sistema calco-carbónico	16
Figura 9. Cristales de CaCO_3 sin y con tratamiento por un inhibidor de incrustaciones	34
Figura 10. Mecanismos mediante los cuales actúan los inhibidores de incrustaciones	34
Figura 11. Estructura de una hoja de <i>Aloe vera</i>	39
Figura 12. Compuestos generales del <i>Aloe vera</i>	40
Figura 13. Estructura propuesta para el principal componente de los polisacáridos del gel de <i>Aloe vera</i>	41
Figura 14. Desarrollo conceptual del uso del <i>Aloe vera</i> en la formulación de inhibidores de incrustaciones.	42
Figura 15. Comparación entre la eficiencia de los inhibidores de incrustaciones comerciales y el desarrollado a base de gel del <i>Aloe vera</i>	44
Figura 16. Montaje experimental del equipo de evaluación de inhibidores de incrustaciones en condiciones estáticas.....	45



Figura 17. Montaje experimental del equipo de evaluación de inhibidores de incrustaciones simulando condiciones de campo	46
Figura 18. Montaje experimental del autoclave con agua de campo	51
Figura 19. Mordazas de cierre a presión	52
Figura 20. Filtrado de la muestra	52
Figura 21. Papel de filtro de 0,45 μm con depósitos de carbonatos de calcio y materia orgánica	52
Figura 22. Montaje experimental del autoclave de inhibidores	53
Figura 23. Esfuerzo de corte en función de la tasa de corte para los geles de <i>Aloe vera</i> 1X en solución a distintas concentraciones.....	57
Figura 24. Viscosidad específica por concentración en función de la concentración de los geles 1X de <i>Aloe vera</i>	60
Figura 25. Viscosidad intrínseca en función del peso molecular para un biopolímero estándar	61
Figura 26. Estructuras relacionadas con el grado de metoxilación.....	62
Figura 27. Efecto de los geles de <i>Aloe vera</i> en la precipitación del carbonato de calcio de acuerdo a la norma NACE TM0374	67
Figura 28. Porcentajes de eficiencia de los geles de <i>Aloe vera</i> como inhibidor de incrustaciones	68
Figura 29. Comparación de los cristales formados en ausencia y en presencia de los geles hidratados de <i>Aloe vera</i>	69
Figura 30. Análisis microbiológico de muestras sin degradar y degradada	75
Figura 31. Análisis microbiológico de muestras control y con preservantes (P1 y P2).....	76
Figura 32. Análisis microbiológico de la actividad de antioxidantes y preservantes sobre el inhibidor a base de <i>Aloe vera</i>	77
Figura 33. Análisis microbiológico de la actividad del ácido ascórbico y el envasado del producto sobre el inhibidor a base de <i>Aloe vera</i>	78
Figura 34. Resumen de los ensayos de estabilización del inhibidor a base de <i>Aloe vera</i> 200X.....	79



Figura 35.Retención de calcio en solución sin y con presencia del inhibidor de incrustaciones a base de <i>Aloe vera</i>	80
Figura 36.Influencia de la concentración de Ca^{2+} en la eficiencia de la solución de <i>Aloe vera</i> 200X como inhibidor de incrustaciones	81
Figura 37.Variación de la viscosidad en función de la concentración del gel de <i>Aloe vera</i> 200X.....	82
Figura 38.Modelo de caja de huevo	83
Figura 39.MEB de los cristales formados en ausencia del incrustaciones a base de <i>Aloe vera</i>	84
Figura 40.DRX de los cristales formados en ausencia del inhibidor de incrustaciones a base de <i>Aloe vera</i>	84
Figura 41. Cambios morfológicos de los cristales de $CaCO_3$ asociados a las diferentes concentraciones.....	85
Figura 42.DRX de los cristales formados a distintas dosis del inhibidor de incrustaciones a base de <i>Aloe vera</i>	86
Figura 43.Estación de Flujo Occidente, vista del nivel superior	88
Figura 44.Estación de Flujo Occidente, vista del nivel intermedio	89
Figura 45.Índice de estabilidad carbónica del agua asociada a la Estación de Flujo, calculado según simulación con Stiff & Davis	90
Figura 46.Eficiencia en pruebas con celda de vidrio del producto antiincrustante a base de <i>Aloe vera</i> en la Estación de Flujo.....	91
Figura 47.Comparación de la eficiencia del inhibidor de incrustaciones a base de <i>Aloe vera</i> con los comerciales	92
Figura 48.Eschema de la deposición de sólidos en los pozos del campo Furrial	93
Figura 49.Índice de estabilidad carbónica del agua asociada al pozo seleccionado, Campo Furrial, calculado según simulación con Stiff & Davis.....	94
Figura 50.Eficiencia en pruebas con celda de vidrio del producto antiincrustante a base de <i>Aloe vera</i> en el pozo seleccionada, Campo Furrial	95



Figura 51. Esquema del pozo seleccionado para la prueba del inhibidor de incrustaciones a base de <i>Aloe vera</i> en el Campo Furrrial.....	95
Figura 52. Índice de saturación en función del perfil del pozo productor seleccionado en la División Centro Sur.....	97
Figura 53. Eficiencia del inhibidor de incrustaciones a base de <i>Aloe vera</i> en celdas de vidrio.....	98
Figura 54. Eficiencia del inhibidor de incrustaciones a base de <i>Aloe vera</i> y del comercial en función de las dosis, simulado las condiciones de campo.....	99
Figura 55. Eficiencia del inhibidor de incrustaciones a base de <i>Aloe vera</i> degradado térmicamente.....	100
Figura 56. Estado del cabezal del pozo seleccionado en la División Centro Sur antes del inicio de la prueba de campo.....	104
Figura 57. MEB y EDAX de la muestra de sólido encontrado en el cabezal del pozo seleccionado en la División Centro Sur antes del inicio de la prueba de campo.....	105
Figura 58. DRX de la muestra de sólido encontrado en el cabezal del pozo seleccionado en la División Centro Sur antes del inicio de la prueba de campo.....	105
Figura 59. Estado del cabezal del pozo seleccionado en la División Centro Sur a los 21 días transcurridos desde el inicio de la prueba de campo.....	107
Figura 60. Estado del cupón y portacupón del pozo seleccionado a los 21 días transcurridos desde el inicio de la prueba de campo.....	107
Figura 61. Estado del cabezal del pozo seleccionado a los 35 (a) y 51 (b) días, respectivamente, transcurridos desde el inicio de la prueba de campo ...	108
Figura 62. Variación del contenido de calcio en el agua de producción asociado al crudo del pozo durante la prueba de campo.....	109
Figura 63. Variación de la presión en el pozo la prueba de campo.....	110



ABREVIATURAS Y NOMBRES

[A ⁻]	Concentración de la base conjugada del ácido [MOL/T]
BBPD	Barriles brutos por días [L ³ /t]
BPC	Billones de pies cúbicos [L ³]
C*	Concentración crítica[M/L ³]
C	Concentraciones del biopolímero [M/L ³]
[CO ₃ ⁼]	Concentración molal de carbonato[MOL/L ³]
D	Dosis de aplicación del biopolímero como inhibidor de incrustaciones [M/L ³]
[H ⁺]	Concentración de protones [MOL/L ³]
[HA]	Concentración del ácido[MOL/L ³]
IAP	Ionic Activity Product
ICP	Induction Couple Flame
Ka	Constante de equilibrio ácido [MOL/L ³]
K _H	Constante de Huggins [-]
K _η	Constante Mark-Houwink-Sakurada [-]
MMPCND	Millones de pies cúbicos normales días [L ³ /t]
MBBD	Miles de barriles brutos por día [L ³ /t]
<i>molesHA</i>	Número de moles del ácido[MOL]
<i>molesH⁺</i>	Número de moles de protones [MOL]
NMP	Número más probables [-]
POES	Petróleo Original en Sitio
pKa	Log de la constante de equilibrio [-]
PSI	Puckorius Stability Index [-]
LSI	Langelier Stability Index [-]
RSI	Ryznar Stability Index [-]



SI	Stability Index [-]
TDS	Total Dissolved Solid [M/L ³]
Tm	Temperatura media de transición [T]
UE	Unidad de Explotación
UFC	Unidades Formadoras de colonias
σ	Esfuerzo de corte [M/LT ²]
τ	Tasa de corte [1/t]
μ	Viscosidad [M/LT]
η_{sp}	Viscosidad específica [-]
[η]	Viscosidad intrínseca [M/LT]



CAPITULO I

INTRODUCCIÓN

La demanda mundial de energía proveniente del crudo, el gas y otras fuentes tienden a incrementarse en los próximos 50 años y se ha estimado que pudiera alcanzar a más del doble de la actual. Además, se espera que la composición de la oferta de energía también varíe y que el mundo consuma más gas que petróleo para el año 2025 [2].

Debido a esas expectativas del mercado energético se requiere aumentar la oferta de hidrocarburos a nivel mundial, o reducir la dependencia a este tipo de energía. En este contexto, la posición de Venezuela como país con las mayores reservas de crudo pesado y reservas probadas de hidrocarburos gaseosos (181,00 BPC), ubicándola como el noveno país con las mayores reservas probadas de gas natural a escala mundial y segundo en el Hemisferio Oeste [3], cobra una importancia estratégica en la satisfacción de dichos mercados.

La industria de los hidrocarburos requiere transportar los distintos fluidos de producción (gas o crudo) de un punto a otro, de una manera eficiente, económica y continua. Por lo tanto, es indispensable prevenir y combatir los problemas de obstrucción y deterioro de los ductos, que se originan como consecuencia de los cambios físicos y químicos que ocurren en el sistema, lo que se conoce como *Aseguramiento de Flujo*, el cual involucra el control y mitigación de los fenómenos de corrosión, incrustación, hidratos y erosión de los metales, entre otros.

La formación de incrustaciones es un problema importante con que se enfrenta la industria del petróleo y gas natural. Este fenómeno puede llegar a comprometer la integridad, buen estado y tiempo de vida útil de pozos productores e inyectores,



instalaciones en superficie, tuberías de producción y líneas de transmisión y distribución, traducándose en incrementos en los costos de operación en la industria.

En la actualidad se han desarrollado técnicas y tratamientos químicos y físicos para mitigar el efecto que, sobre el aseguramiento de flujo, ejercen las incrustaciones. Entre los métodos químicos se encuentran: la acidificación y los agentes quelantes, por lo general, estos métodos son los primeros en aplicarse, en especial cuando las incrustaciones no son de fácil acceso, pero tienen la desventaja que disminuye el pH del sistema causando corrosión en las instalaciones. En cuanto a los métodos mecánicos utilizados se encuentran: el Hidrojet, Molinillo y el Collar de Perlas, los cuales se ubican entre los más eficientes para la remoción de incrustaciones pero resultan sumamente costosos. La aplicación de ambos métodos conlleva a un diferimiento de producción ocasionando pérdidas económicas

Es por ello, que los esfuerzos se han dirigido principalmente hacia la prevención en la formación de incrustaciones. Esta puede realizarse mediante el control de los parámetros operacionales (P,T o caudal), que aunque teóricamente resulta efectivo, en la práctica es costoso y difícil de implementar en operaciones continuas. Por lo que la utilización de agentes químicos capaces de modificar el proceso de precipitación de las sales es lo más conveniente.

Los compuestos químicos utilizados para la prevención de las incrustaciones son formulaciones sintéticas que representan un alto costo para la industria, además de presentar inconvenientes operacionales dada la naturaleza química de los mismos, siendo estos vulnerables a las variaciones en las condiciones operacionales del sistema donde se aplican.

En las últimas décadas la industria del crudo y gas natural han venido haciendo uso de la biotecnología en la solución de problemas generados en sus diversas actividades, constituyendo una tendencia irreversible.



En tal sentido, PDVSA Intevep desarrolló un inhibidor de incrustaciones a base de polisacáridos del gel de *Aloe vera* [4] (Anexo N° 1), el cual presentó alta eficiencia y estabilidad en el medio de reacción a las condiciones de laboratorio estudiadas

La presente investigación está dirigida a realizar un estudio de optimización del inhibidor de incrustaciones a base de gel de *Aloe vera*, así como realizar las fases de escalamiento de la tecnología mediante una prueba de campo.

Planteamiento del problema

La explotación de los hidrocarburos, generalmente implica el manejo de fluidos multifásicos, donde puede tenerse, por ejemplo, gas asociado a crudo, la formación de condensados, y la presencia de una fase acuosa.

En la industria de los hidrocarburos se requiere transportar los distintos fluidos de producción de un punto a otro, de una manera eficiente, económica y continua. Por lo tanto, es indispensable prevenir y combatir los problemas de obstrucción y deterioro de los ductos, que se originan como consecuencia de los cambios físicos y químicos que ocurren en el sistema, a esto se le conoce como *Aseguramiento de Flujo*, el cual involucra el control y mitigación de los fenómenos de corrosión, incrustación, hidratos y erosión de los metales, entre otros.

El manejo de la fase acuosa asociada a la producción de los hidrocarburos debe ser considerado en los esquemas de valorización propuestos para un yacimiento dado, debido a que debe tenerse en cuenta el requerimiento energético para transportarla, los problemas de corrosión e incrustaciones, así como la disposición final de las mismas.

La fase acuosa de estos fluidos ha estado en contacto con las formaciones rocosas, por lo que es común encontrar en ella un gran número de elementos metálicos y no



metálicos, que al alcanzar un estado de sobresaturación, por cambios en las condiciones de operación o por mezclas de aguas, pueden precipitar en forma de compuestos tipos minerales y con la propiedad de poder adherirse a las superficies con la que estén en contacto.

En la industria petrolera las precipitaciones de carbonatos de calcio (CaCO_3) son las que ocurren con mayor frecuencia, convencionalmente este tipo de problemas se trata mediante la prevención con tratamientos químicos denominados inhibidores de incrustaciones. Los inhibidores de incrustaciones, generalmente están formulados a base de compuestos de polifosfatos, grupos carboxílicos y polímeros, y pueden actuar mediante varios mecanismos como inhibición, dispersión y cambios de morfología.

Estos tipos de tratamiento representan altos costos de operación y su disposición final no es amigable al ambiente. Bajo este panorama, la tendencia es buscar tratamientos químicos que posean altas eficiencias, selectividad, estabilidad térmica y en el medio de reacción y amigables al ambiente (química verde).

En el año 2005, PDVSA Intevep desarrollo un concepto de inhibición de incrustaciones mediante un inhibidor a base del gel de *Aloe vera* [4, 5], sin embargo, la tecnología no fue demostrada a condiciones reales de operación de las instalaciones de producción.

En el presente Trabajo Especial de Grado se realiza la fase de escalamiento relacionada con la prueba de campo de la tecnología a condiciones reales de la operación, además de la optimización del producto.



Objetivos

Objetivo general

Estudio de la aplicación de productos inhibidores de incrustaciones a base del gel de *Aloe vera* en las operaciones de la industria del crudo y gas natural.

Objetivos específicos

- Caracterización física, química y biológica de los polisacáridos del gel de *Aloe vera* con distintos grados de procesamiento (Gel 1:1 y 200X).
- Evaluar la eficiencia en laboratorio y campo, del gel de *Aloe vera* con distintos grados de procesamiento (Gel 1:1 y 200X) como supresor de incrustaciones.
- Proponer un modelo mediante el cual el gel de *Aloe vera* podría inhibir la deposición de carbonato de calcio considerando la termodinámica y la cinética de la misma.
- Diseñar un protocolo de manufactura y aplicación a escala de campo de la formulación óptima del gel de *Aloe vera* como inhibidor de incrustaciones para el escalamiento de la tecnología.
- Ejecutar y evaluar los resultados de la prueba de campo con la formulación óptima del inhibidor de incrustaciones a base del gel de *Aloe vera*.



CAPITULO II

MARCO REFERENCIAL

Gas Natural

El gas natural es una mezcla de hidrocarburos que a su temperatura y presión están en estado gaseoso, y se encuentran contenidos en el subsuelo, en rocas porosas (o con espacios porosos) que se llama roca yacimiento. Aunque generalmente se encuentra asociado al petróleo, existen yacimientos donde el principal producto es el gas, y se les denomina yacimientos gasíferos [6].

La composición del gas natural varía según la Formación o el yacimiento del cual es extraído [7]. Sin embargo, se conoce que esta compuesto principalmente por metano, propano, etano e hidrocarburos más pesados. Además, generalmente contiene impurezas como vapor de agua, mercaptanos, dióxido de carbono, nitrógeno, sulfuro de hidrógeno y helio, que disminuyen el poder calorífico y pueden causar problemas operacionales.

Existen diversas denominaciones que se le dan al gas natural, y por lo general se asocia a los compuestos que forman parte de su composición, por ejemplo, se dice que el gas natural es amargo cuando posee concentraciones mayores a 0.1 ppm de H₂S por cada metros cúbico (m³) de gas y/o 3% de CO₂, y cuando la composición es menor a dichas concentraciones se dice que es un gas dulce.

Bien sea gas extraído de yacimientos de gas asociado o libre, en todas estas operaciones están involucradas actividades de manejo del agua que se produce en conjunto al hidrocarburo.



Aguas de Producción

En las operaciones de producción de la industria petrolera se generan grandes volúmenes de agua, que se conocen con el nombre de aguas de producción. Estas están constituidas por las aguas originales que están asociadas al crudo o gas (aguas de Formación) y por aguas que son inyectadas a los yacimientos con la finalidad de recuperación secundaria (aguas de inyección). Globalmente, con cada barril de petróleo se generan, en promedio, tres barriles de agua [8]. Si bien es difícil obtener cifras exactas, datos compilados en el 2005, indican que en ese año el área operacional de Occidente produjo 1,8 millones de barriles diarios de crudo, los cuales venían asociados a 700 mil barriles de agua por día [9].

Cuando se extrae petróleo de un yacimiento, tarde o temprano el agua proveniente del yacimiento o de los pozos inyectores se mezcla y es extraída junto con el crudo. Este flujo de agua luego invade la tubería de producción y las instalaciones de procesamiento en la superficie y, por último, se extrae y se desecha, o bien se reinyecta con fines de recuperación secundaria, este proceso recibe el nombre de ciclo del agua [10], el cual puede ser observado en la

Figura 1.

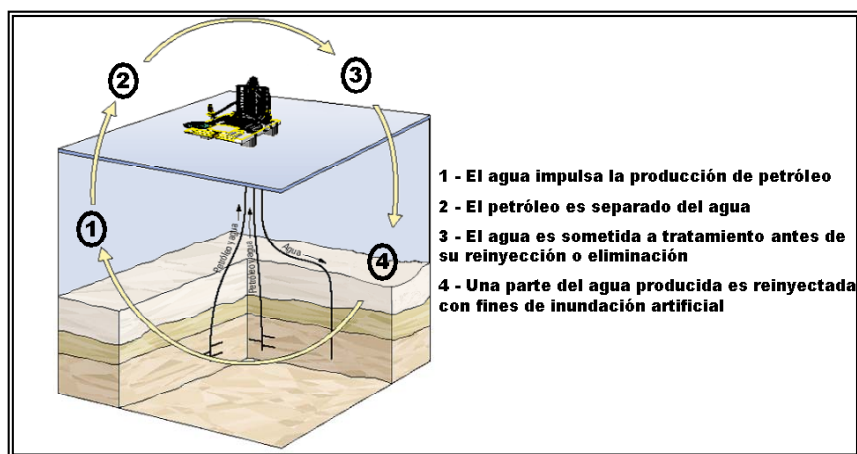


Figura 1. Representación esquemática del rol del agua en el proceso de producción de petróleo [10]



En el proceso de recuperación secundaria de crudo las arenas petrolíferas son barridas por el agua, desplazando el petróleo y generando su flujo. El movimiento del agua estimula el desplazamiento del petróleo determinando de ese modo el factor de recuperación del mismo. Por lo tanto, el volumen de agua producido es proporcional al aumento de producción y al incremento en el corte de agua a medida que transcurre la vida productora del yacimiento.

Las técnicas modernas de evaluación de campos, combinadas con el manejo del ciclo del agua, permiten mejorar la rentabilidad, la productividad y el factor de recuperación de hidrocarburos del campo petrolero. Pero según se va incrementando la cantidad de agua asociada al crudo, se presentan mayores problemas en el manejo de los fluidos, siendo el más recurrente y el de mayor impacto en las operaciones, la formación y deposición de sólidos provenientes del agua.

Aseguramiento de flujo

El aseguramiento de flujo considera la predicción y disminución de fenómenos que pueden afectar el transporte continuo, eficiente y a bajo costo de los fluidos de producción. En la industria petrolera se presentan problemas de aseguramiento de flujo cuando se forman deposiciones de parafinas y/o asfaltenos, incrustaciones y formación de hidratos, además de los procesos que impactan directamente sobre la integridad de la infraestructura como los son la corrosión y la erosión.

La industria requiere de un control efectivo de dichos fenómenos para garantizar el despacho seguro y confiable de los volúmenes de hidrocarburos que necesitan los consumidores como insumo en sus procesos productivos, y a la calidad requerida.

En el caso del presente estudio se referirá a los problemas asociados a la presencia de las incrustaciones por lo que a continuación se realiza una revisión detallada del fenómeno.



Incrustaciones

Una incrustación es definida como un depósito secundario constituido principalmente de compuestos químicos inorgánicos, presentes en un sistema al menos parcialmente hecho por el hombre. Este fenómeno es causado por fluidos asociados a la producción de hidrocarburos ó por cambios en las condiciones termodinámicas, cinéticas e hidrodinámicas bajo las cuales estos fluidos son producidos [1].

Una de las clases de impureza que posee el agua y la que mayor atención se lleva es la dureza, la cual viene determinada por la presencia de iones disueltos, en especial iones de calcio [Ca^{2+}] e iones de magnesio [Mg^{2+}]. Los cationes [Ca^{2+}] reaccionan con los aniones bicarbonato [HCO_3^-] y carbonato [CO_3^{2-}], también en solución, y que tienen su origen en el dióxido de carbono [CO_2] disuelto naturalmente en el agua. De esta manera se produce un proceso de cristalización el cual da origen a precipitados de carbonato de calcio (CaCO_3) los cuales son responsables del tipo más común de incrustaciones [11].

Además del carbonato de calcio (CaCO_3), existen otros compuestos de naturaleza incrustante como lo son el sulfato de calcio (CaSO_4), el sulfato de estroncio (SrSO_4) y el sulfato de bario (BaSO_4).

Formación de las incrustaciones

La formación de incrustaciones comienza cuando es perturbado el estado de cualquier fluido natural de forma tal que se exceda el límite de solubilidad de uno o más de sus componentes [12]. En general, el proceso de formación de incrustaciones puede ser descrito esquemáticamente como se muestra en la Figura 2 .

En primer lugar, las especies aniónicas y catiónicas, disueltas en el agua, chocan para



formar pares iónicos en solución. Luego estos pares pasan a formar microagregados, y algunos de estos se convierten en centros de nucleación para la cristalización. En solución se forman microcristales que luego se aglomeran y posteriormente se fusionan para crecer y formar macrocristales. Estos macrocristales continúan creciendo a través de la adsorción sobre ellos de más iones en solución hasta que eventualmente forman una película en una superficie, la cual crece hasta formar un depósito con características incrustantes.

El proceso de nucleación para la formación de incrustaciones puede llevarse a cabo mediante dos mecanismos, nucleación homogénea o una nucleación heterogénea.

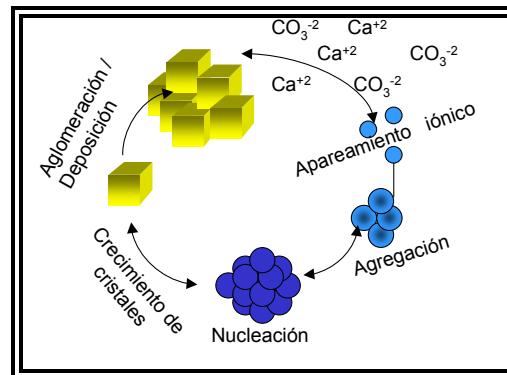


Figura 2. Representación esquemática de los pasos en la formación de incrustaciones [11]

Mecanismos de nucleación [12]

El proceso de nucleación homogénea ocurre cuando dentro de un fluido saturado se desarrolla la formación de grupos de átomos inestables que forman pequeños cristales, debido a las fluctuaciones locales en el equilibrio de la concentración de iones de las soluciones sobresaturadas. Seguidamente, alrededor de las imperfecciones de la superficie de los cristales primarios se adsorben los iones, lo que produce un aumento en el tamaño del cristal.



La reducción de la energía libre superficial del cristal aporta la energía necesaria para el crecimiento del mismo. Dicha energía disminuye rápidamente una vez superado un cierto radio crítico. Esto implica que los cristales pequeños tienden a redisolverse, mientras que los cristales grandes tienden al continuo crecimiento.

El proceso de nucleación heterogénea ocurre cuando el crecimiento de los cristales tiende a producirse sobre una superficie preexistente. Este tipo de nucleación se produce en defectos de superficie, como rugosidad, además en los accesorios de las tuberías de producción, así como en las costuras de los tubos. Este proceso se ve favorecido por un elevado nivel de turbulencia en el fluido.

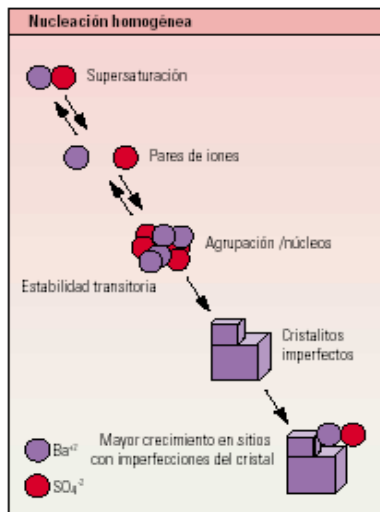


Figura 3. Representación esquemática de la nucleación homogénea [12]

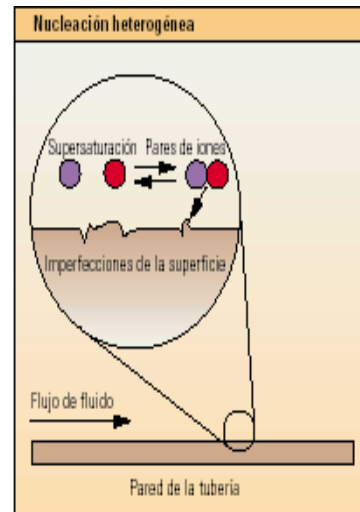
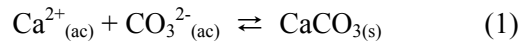


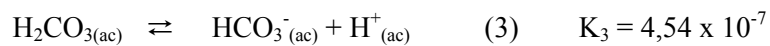
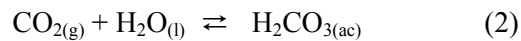
Figura 4. Representación esquemática de la nucleación heterogénea [12]

Reacción de precipitación del carbonato de calcio

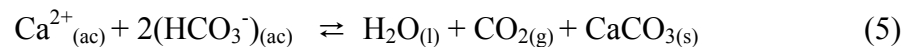
El carbonato de calcio se encuentra frecuentemente en operaciones de producción de crudo. La precipitación de esta sal resulta mediante el equilibrio de la ecuación 1:



Cuando el dióxido de carbono (CO_2) entra en contacto con el agua, se disuelve y forma ácido carbónico (H_2CO_3). La ionización de este ácido puede ilustrarse con los equilibrios que se presentan en las ecuaciones 2, 3 y 4 (los valores de las constantes de disociación fueron determinadas a $T = 25^\circ\text{C}$).



En general, la precipitación del carbonato de calcio se expresa por la ecuación 5.



Características del CaCO_3

El carbonato de calcio puede precipitar adquiriendo diferentes estructuras, esta morfología depende de las condiciones del medio en las cuales se da la reacción de precipitación, teniéndose al menos 6 tipos de estructuras morfológicas [13], clasificadas como:

- ✓ Hidratados:
 - Amorfo ($\text{CaCO}_3 : \text{CaCO}_3$)
 - Ikaita ($\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
 - Monohidratado ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)

- ✓ No-hidratados:
 - Vaterita
 - Aragonita



Calcita

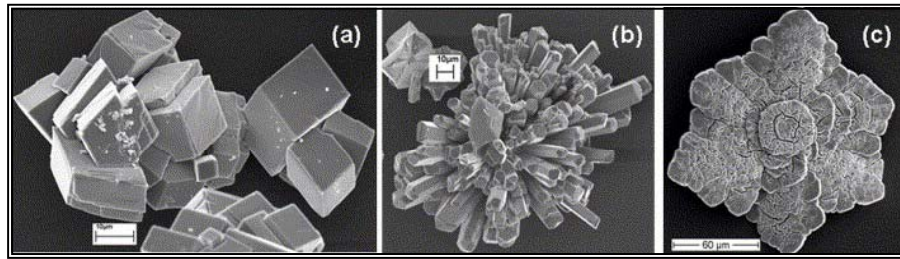


Figura 5. Morfología de los cristales no hidratados del CaCO_3 obtenidas por MEB (Microscopía Electrónica de Barrido): (a) calcita, (b) aragonita y (c) vaterita [13]

La Figura 5 muestra las diferentes estructuras que puede adquirir el carbonato de calcio en sus formas deshidratadas, que son las más comunes debido a la obtención de distintos arreglos cristalinos los cuales se presentan en la Figura 6.

La solubilidad y la estabilidad de estos precipitados varían según su morfología, a medida que el precipitado sea más estable, su solubilidad será menor. La variación de estas propiedades se presenta en la Figura 7.

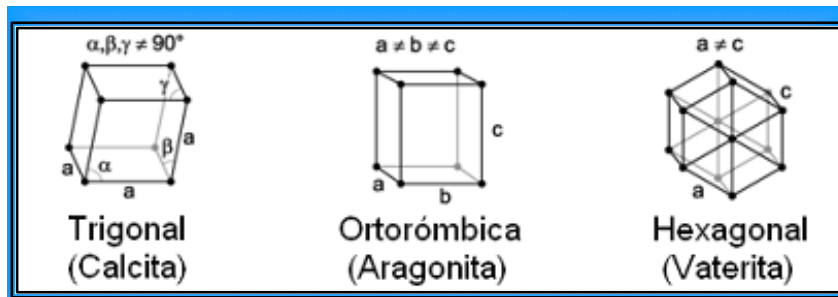


Figura 6. Arreglos cristalinos de las diferentes formas deshidratadas del CaCO_3 [14]

Las estructuras más estable y por tanto menos solubles son las hidratadas (Figura 7), siendo la calcita la que presenta mayor estabilidad, y es por ello, que es la estructura que se encuentra con mayor frecuencia en las instalaciones petroleras.

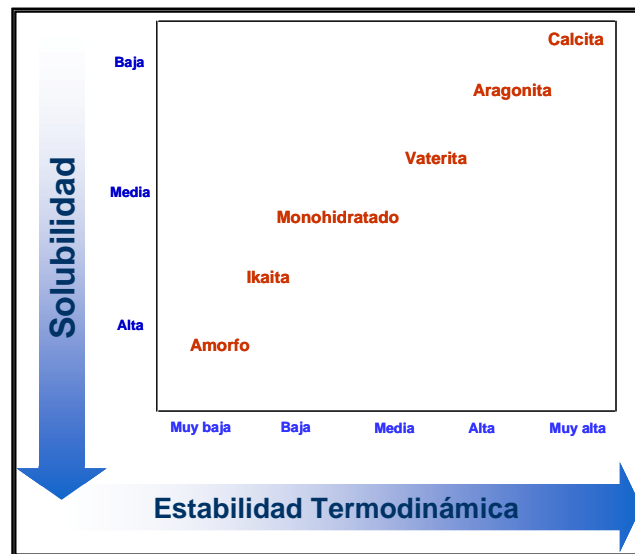


Figura 7. Solubilidad en función de la estabilidad termodinámica del CaCO_3

Mecanismo de precipitación del CaCO_3 [15, 16, 17]

La existencia del par iónico en solución $\text{CaCO}_3^0_{(\text{ac})}$ se reportó por primera vez por Greenwald en 1941, él le dio un valor a la constante de formación del $\text{CaCO}_3^0_{(\text{ac})}$, βCaCO_3^0 a temperatura ambiente. Pero el valor propuesto, a varias temperaturas, por Plummer and Busenberg resulta ser el más satisfactorio, $\log \beta\text{CaCO}_3^0 = 3,22$ a 25°C , de acuerdo a la ecuación 6.

$$\beta\text{CaCO}_3^0 = \frac{|\text{CaCO}_3^0|}{|\text{Ca}^{2+}| \times |\text{CO}_3^{2-}|} \quad (6)$$

El complejo soluble CaCO_3^0 parece ser el precursor de la forma sólida. Cuando la solubilidad del carbonato de calcio “S” es alcanzada, el producto de actividad iónica $|\text{Ca}^{2+}| \times |\text{CO}_3^{2-}|$ (IAP, por sus siglas en inglés) es igual al producto de solubilidad del CaCO_3 , K_s .



Cuando un compuesto tiene diferentes formas sólidas, se asume que estas corresponden a soluciones de diferentes formas hidratadas del mismo par iónico de carga 0.

Considerando la relación (6) y la expresión $K_S = |Ca^{2+}| \times |CO_3^{2-}|$, “S” debe ser escrita según la ecuación 7.

$$S = \beta CaCO_3^0 \times K_S CaCO_3^0 \quad (7)$$

Las formas de mayor hidratación son más solubles y los valores de sus productos de solubilidad (K_s) son más altos. Las formas cristalinas con mayor estabilidad, generalmente poseen valores bajos para sus productos de solubilidad (K_s) y de la misma manera valores bajos de solubilidad (S), por ejemplo, la forma amorfa resulta alrededor de 100 veces más soluble que la calcita.

Para que ocurra la precipitación de las formas cristalinas hidratadas del $CaCO_3$ es necesaria la presencia de altos grados de supersaturación de carbonato de calcio. La supersaturación es la condición donde la concentración de sal excede su solubilidad en agua, causando un cambio en el equilibrio, ocurre principalmente debido a fluctuaciones de pH, cambios de temperatura y cambios en la concentración de los iones. Existen dos estados de supersaturación que difieren de acuerdo al material y la temperatura. El estado metaestable que representa una condición estable y la precipitación podría no ocurrir a menos que sea iniciado por sedimentación o alto calor y el estado inestable el cual refleja etapas de precipitación.

Las formas hidratadas son las primeras en producirse durante la precipitación y progresivamente evolucionan hacia formas menos hidratadas. La cinética de este proceso es de suma importancia ya que si el equilibrio se alcanzara rápidamente, el compuesto menos soluble debería precipitar de inmediato.



La perturbación del estado de estabilidad de las soluciones levemente sobresaturadas de carbonato de calcio ocurre por medio de la precipitación de alguna de las formas hidratadas. La Figura 8 presenta el modelo de evolución del sistema calco-carbónico el cual incluye los precipitados hidratados y los pares iónicos en solución CaCO_3^0 .

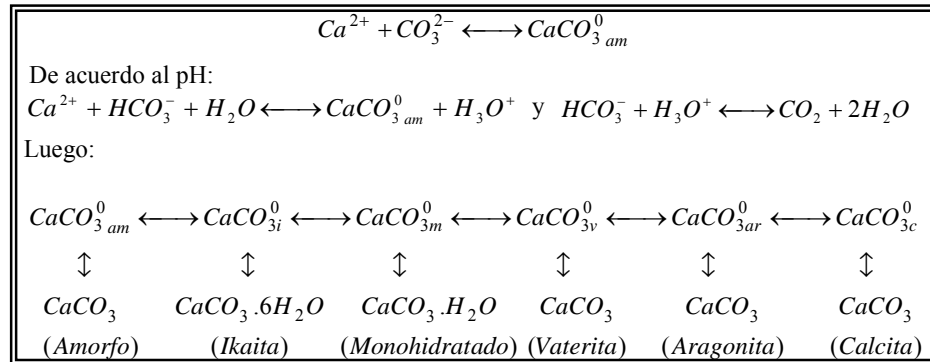


Figura 8. Modelo de evolución del sistema calco-carbónico [16]

En este modelo (Figura 8) puede apreciarse que la precipitación inicial produce cristales de la forma amorfa, con una solubilidad S_{am} , que se encuentra en equilibrio con su precursor (el par iónico $\text{CaCO}_3^0_{am}$). Sin embargo, los precursores de solubilidad S_i van a aparecer en solución a detrimento de los precursores iniciales, los cuales van a ser reemplazados en solución por medio de la redisolución del precipitado amorfo. Cuando el sistema alcanza una solubilidad S_i el sólido de la forma ikaita empieza a precipitar. Así que, por medio de sucesivas reacciones de precipitación, redisolución, y nuevas precipitaciones el sistema evoluciona gradualmente hacia la formación de cristales de calcita, que es la forma más estable.

El mecanismo de reacción para la precipitación de las diferentes formas del carbonato de calcio (CaCO_3) se basa en que una vez que las formas hidratadas del CaCO_3 empiezan a precipitar, su inestabilidad las lleva a su descomposición hacia una forma más estable y más deshidratada.

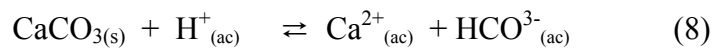


Factores que controlan la precipitación de CaCO_3

Efecto de la concentración [18]: Cuando las dos especies (Ca^{2+} y HCO_3^-) se encuentran en el medio en una concentración tal que sobrepasan el producto de solubilidad ($K_{sp} = 10^{-8}$ mol/L a 20°C) del compuesto (CaCO_3), este comienza a precipitar, debido a que se excede la capacidad del agua de mantener dichos iones en solución.

Al disminuir la concentración de alguna de las especies que forman el compuesto (Ca^{2+} o HCO_3^-) se distorsiona el equilibrio químico presentado en la ecuación 5, causando la disolución del carbonato de calcio a fin de restablecer dicho equilibrio.

Efecto del pH [18]: Como muestra en la ecuación 8, la formación del carbonato de calcio depende de la concentración de protones (H^+) en el medio.

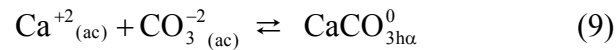


Cuando se aumenta la concentración de H^+ en el sistema, la reacción química busca de nuevo el equilibrio y se desplaza a la formación de iones calcio [Ca^{+2}] y bicarbonato [HCO_3^-], disolviendo el CaCO_3 . En este caso, disminuye el pH del sistema debido a que la presencia de protones genera una mayor acidez en el medio. En caso contrario, un aumento del pH o disminución de iones hidronio, se favorecerá la precipitación de carbonato de calcio (CaCO_3).

Efecto de la temperatura: La formación de incrustaciones de carbonato de calcio se ve favorecida con el aumento de la temperatura, esta afecta tanto la solubilidad de gases en solución como la velocidad de la reacción.



En el sistema calco-carbónico [16] el complejo CaCO_3^0 es el precursor de la forma sólida. La formación del complejo CaCO_3^0 ocurre según la reacción (9).



La ecuación 10 muestra la expresión que define la constante de equilibrio para la reacción 9 y la ecuación 11 define la dependencia de está con la temperatura.

$$K_{\text{CaCO}_3^0} = \frac{a_{\text{CaCO}_3^0}}{a_{\text{Ca}^{+2}_{(\text{ac})}} \cdot a_{\text{CO}_3^{-2}_{(\text{ac})}}} \quad (10)$$

$$pK_{\text{CaCO}_3^0} = 1228,732 + 0,299444 \cdot T - 35512,75/T - 485,818 \cdot \log T \quad (11)$$

La expresión 11 presenta la tendencia de la constante de equilibrio a aumentar con el incremento de la temperatura, lo que implica un aumento de la probabilidad de formación de sólidos promovidos por el precursor.

La Tabla 1 muestra la dependencia con la temperatura que tiene cada una de las formas de carbonato de calcio que pueden precipitar. Se observa (Tabla 1) que al incrementar la temperatura incrementa la constante de solubilidad favoreciéndose la formación de incrustaciones [19].

Por otro lado, cuando se aumenta la temperatura, la solubilidad de gases ácidos tales como dióxido de carbono (CO_2) y sulfuro de hidrógeno (H_2S) disminuye [18], por lo que ocurre una desorción de estos gases del medio acuoso, originando un incremento en el pH del medio, favoreciendo la formación de incrustaciones de carbonato de calcio.



Tabla 1. Influencia de la temperatura en los productos de solubilidad del carbonato de calcio [16]

Forma	Estructura	Ley de temperatura (T en K; t en °C)
Amorfo	-	$pK_s = 6,1987 + 0,005336 \cdot T + 0,0001096 \cdot T^2$
Ikaïta	Monoclínico	$pK_s = 1696/T + 0,9336$
Vaterita	Hexagonal	$pK_s = 172,1295 + 0,077993 \cdot T - 3074,688/T - 71,595 \cdot \log T$
aragonita	Ortorómbico	$pK_s = 171,9773 + 0,077993 \cdot T - 2903,293/T - 71,595 \cdot \log T$
Calcita	Romboédrico	$pK_s = 171,9065 + 0,077993 \cdot T - 2839,319/T - 71,595 \cdot \log T$

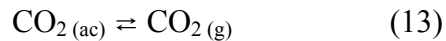
Efecto de la presión: Los gases presentan una cierta solubilidad que es función de la temperatura, la presión y la salinidad. La solubilidad de CO₂ en agua aumenta con el incremento de la presión y la disminución de la temperatura y disminuye sistemáticamente con el incremento de la fuerza iónica [20].

Las reacciones en el sistema CO₂-H₂O están basadas en los siguientes equilibrios [21]: Solubilización e hidrólisis.

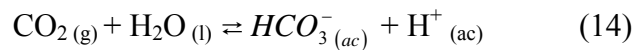
A presiones superiores a 5 atm, la solubilidad del CO₂ en agua sigue la Ley de Henry que postula que la concentración de un gas soluto (C_a) en una solución es directamente proporcional a la presión parcial de ese gas (P_g) sobre la solución, y donde la constante (K_H^θ) depende de la temperatura y del tipo de gas [22]. La constante de la Ley de Henry es definida según la ecuación 12.

$$K_H^\theta \equiv \frac{C_a}{P_g} \quad (12)$$

La solubilidad del CO₂ en agua es modelada de acuerdo a la reacción 13, donde el CO₂ (g) corresponde al dióxido de carbono en la fase gaseosa rica en CO₂, mientras que el CO₂ (ac) a todas las fases acuosas del CO₂ juntas [21, 23], el incremento de la presión parcial de CO₂ en el sistema desplazaría el equilibrio a aumentar la solubilidad en la fase acuosa.



Las reacciones de hidrólisis del CO_2 es representada de acuerdo a ecuación 14 [21].



Lo que implica que al aumentar la presión aumenta la solubilidad de gases como el CO_2 en el medio acuoso, provocando una disminución del pH y por consecuencia, una disminución en la precipitación del carbonato de calcio [18].

Las caídas de presión son una de las principales causas de la deposición de CaCO_3 en instalaciones de producción. Estas caídas pueden generarse a través de válvulas, accesorios y deformaciones geométricas, induciendo turbulencia en el agua, lo cual ayuda a superar los efectos de sobresaturación e iniciar la precipitación.

Predicción de la tendencia de formación de incrustaciones de Carbonato de Calcio (CaCO_3)

Los cálculos de solubilidad pueden ser usados para predecir la formación de incrustaciones de CaCO_3 . Los valores obtenidos de estos procedimientos sólo deben ser tomados como guía; ellos indican los grados de “tendencia incrustante” o “la probabilidad de la formación de precipitados”. Es bueno resaltar que si los cálculos indican formación de depósitos, esto debe aceptarse para la toma de decisiones de carácter preventivo pero se debe evaluar más profundamente el sistema.

Los métodos de predicción de incrustaciones están basados en medidas de laboratorio de la solubilidad de un compuesto específico, bajo condiciones de equilibrio.



Generalmente, las solubilidades son medidas en aguas sintéticas variando la temperatura dentro de un rango, a presión atmosférica.

Modelos para la determinación de la tendencia incrustante de las aguas

a) Índice de Saturación de Langelier

Predice si el agua fresca saturada con oxígeno disuelto forma incrustaciones de carbonato de calcio, o es corrosiva. El Índice de Estabilidad de Langelier (LSI, siglas en inglés) surge de relacionar el pH real del agua con el pH de la misma a saturación con carbonato de calcio, obtenido este último a partir de dos constantes empíricas y las concentraciones de calcio, bicarbonatos y carbonatos del agua.

El rango de calculo es 0-800 ppm de sólidos totales disuelto (con sus siglas en inglés TDS) y temperaturas entre 0-90 °C. Anteriormente, se creía que un agua corrosiva no puede ser incrustante pero en la actualidad se conoce que puede tener los dos efectos sobre las instalaciones.

La ecuación empírica de este índice se expresa en la ecuación 15.

$$SI = pH - pHs \quad (15)$$

pH: valor real del pH del agua

pHs: pH al cual el agua estaría saturada con $CaCO_3$

$$pHs = pCa + pAlk M + Ct \quad (16)$$

$$pCa = \log \frac{1}{\text{moles } Ca^{++} / \text{Litro}} \quad (17)$$



$$pAlk M = \log \frac{1}{\text{Equivalentes de Alcalinidad } M / \text{Litro}} \quad (18)$$

Alk M: Alcalinidad Total = $\text{CO}_3^{=}$ + HCO_3^{-} , Equivalentes / L

Ct: Constante, la cual es función TDS y la temperatura

Para este caso:

- ✓ SI > 0 indica precipitación de CaCO_3
- ✓ SI < 0 indica que el agua es corrosiva si está presente oxígeno disuelto

El Índice de Estabilidad de Langelier es más útil para predecir tendencias corrosivas o formadoras de incrustaciones en un sistema a gran escala (en el que la velocidad del flujo es lenta), tal como un embalse o instalación de tratamiento de agua.

b) Índice de Estabilidad de Ryznar

En 1944, J. Ryznar desarrollo una ecuación empírica para calcular el índice de estabilidad de un agua dulce a presión atmosférica, “Índice de Estabilidad de Ryznar” (RSI, siglas en inglés). Este índice no solamente indica la tendencia incrustante o corrosiva del agua, sino que también da una estimación semicuantitativa de la cantidad de incrustación que se formará o la severidad de la corrosión.

$$RSI = 2pH_s - pH \quad (19)$$

Los valores del índice de Ryznar siempre son positivos y se pueden interpretar de acuerdo a [24]:

RSI de 4,0 - 5,0, Fuertemente incrustante

RSI de 5,0 - 6,0, Ligeramente incrustante

RSI de 6,0 - 7,0, Ligeramente incrustante o corrosiva



RSI de 7,0 - 7,5, Significadamente corrosiva

RSI de 7,5 - 9,0, Fuertemente corrosiva

RSI de 9,0 y mayor, Intolerablemente corrosiva

Cuanto más pequeño es el RSI más incrustante es el sistema pero cuanto mayor es el RSI más corrosivo es el medio.

El Índice Ryznar es más hipotético y sólo debe aplicarse a sistemas con gran flujo, en los que el ambiente en las paredes de la tubería es muy distinto del que tiene un sistema a gran escala.

c) Índice de Escala de Puckorius

Otros índices no explican los otros parámetros críticos como lo son: la capacidad tampón del agua, y la cantidad máxima de precipitado que se puede formar al traer el agua al equilibrio.

La capacidad tampón se refiere a la facultad que presenta el agua en mantener constante el nivel de pH al añadirse ácidos o bases. Un tampón o buffer, por lo general, radica en sales solubles en agua que son producto resultante de la reacción entre un ácido débil y una base fuerte, como el carbonato de calcio.

El Índice de Escala de Puckorius (con sus siglas en inglés PSI) procura cuantificar la relación entre el estado de la saturación y la formación de escala, incorporando un estimado de la capacidad tampón del agua dentro del índice.

Aguas con altos contenidos de calcio, pero con un punto bajo de alcalinidad y capacidad tampón puede tener un alto nivel de la saturación de la calcita. El alto nivel de calcio aumenta el producto de la actividad de ion. Un diagrama del producto de la actividad de ion contra el precipitado producto del agua demostraría una disminución



rápida del pH como precipitado de calcio debido a la baja capacidad de controlar el pH (buffering). Incluso las pequeñas disminuciones en la concentración del carbonato en el agua disminuirían drásticamente el producto de la actividad de ion debido a las pequeñas cantidades presentes antes de la iniciación de la precipitación.

El agua puede tener una alta tendencia a formar incrustaciones debido a la fuerza impulsora, pero dichas incrustaciones formadas pueden estar en una cantidad tan pequeña en cuanto sea inobservable. El agua tiene la fuerza impulsora pero no la capacidad y la habilidad de mantener el pH para precipitar las sales que están presentes en ella.

El PSI es calculado de una forma similar al RSI. Puckorius utiliza un equilibrio pH más que un sistema real pH para explicar los efectos del “buffering”.

$$\text{PSI} = 2 \text{pHeq} - \text{pHs} \quad (20)$$

Donde:

pHs : Es el pH de saturación de calcita o carbonato de calcio

pHeq : $1,465 \times \log_{10} [\text{Alcalinidad}] + 4,54$; 1,465 y 4,54 son constante empíricas que permiten determinar el pH de equilibrio de un sistema

Alcalinidad = $[\text{HCO}_3^-] + 2 [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-]$

El índice de Puckorius puede interpretarse según [25]:

PSI < 4,5 Tendencia a la incrustación
4,5 < PSI < 6,5, Rango óptimo (No hay corrosión)
PSI > 6,5 Tendencia a la corrosión



d) Índice de Larson - Skold

El Índice de Larson-Skold (ISL) ha sido diseñado para los rangos existentes en Grandes Lagos. Es útil para aguas equilibradas y también las depuradas, en especial las aguas frías (<20°C). Con aguas con alcalinidad muy baja (por ejemplo aguas desaladas) o alcalinidad muy alta (aguas subterráneas de Tenerife) no funciona bien.

$$ISL = ([Cl^-] + [SO_4^{2-}])/([HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]) \quad (21)$$

Las concentraciones de cada una de las especies que intervienen en la fórmula deben expresarse en equivalentes por millón (epm) o lo que es lo mismo en meq/L.

El ISL puede interpretarse de acuerdo a [26]:

ISL < 0,8, No corrosión

0,8 < ISL < 1,2, Corrosión significativa

ISL > 1,2 Corrosión elevada

e) Método de Stiff y Davis

Este es una extensión del método de Langelier para ser aplicado a salmueras producidas en campos petroleros. Se puede aplicar mediante las ecuaciones 22, 23 y 24.

$$SI = pH - pHs \quad (22)$$

$$pHs = K + pCa + pAlk \quad (23)$$

Por lo tanto,
$$SI = pH - K - pCa - pAlk \quad (24)$$



Donde:

SI: índice de estabilidad.

pH: valor real del pH del agua

K: constante, la cual es función de la salinidad, composición y temperatura del agua.

Los valores de K son obtenidos de una correlación gráfica con la fuerza iónica y la temperatura del agua.

$$pCa = \log \frac{1}{\text{moles de } Ca^{++} / \text{Litro}} \quad (25)$$

$$pAlk = \log \frac{1}{\text{Equivalentes de Alcalinidad } M / \text{Litro}} \quad (26)$$

La fuerza iónica se obtiene de:

$$\mu = \frac{1}{2} (C_1Z_1^2 + C_2Z_2^2 + C_3Z_3^2 + \dots + C_nZ_n^2) \quad (27)$$

Donde:

C: Concentración del ion, moles / L

Z: valencia del ion

Para calcular SI por este método, se debe conocer la temperatura, pH, concentración de HCO_3^- y $CO_3^{=}$ y un análisis completo del agua para calcular su fuerza iónica.

Los resultados de los cálculos del método se presentan en Tabla 2.

Tabla 2. Interpretación del Índice de Stiff y Davis

Caso	Aplicación
SI < 0	El agua está insaturada con CaCO ₃ . No se prevé formación de incrustaciones
SI > 0	El agua está supersaturada con CaCO ₃ . Se indica formación de incrustaciones
SI = 0	El agua esta saturada con CaCO ₃



f) **Método de Oddo y Tomson:**

En 1982, J. Oddo y M. Tomson investigadores de la Ryce University estudiaron el índice de Stiff y Davis y su aplicación en pozos de gas y geotérmicos observando que:

- a) Stiff y Davis no pueden calcularse por encima de 194°F (98°C).
- b) Todos los índices disponibles (CaCO_3) requerían conocer el pH del agua “medido” lo cual no es sencillo cuando las condiciones se alejan de las ambiente a las altas presiones y temperaturas.

El método de Oddo-Tomson considera el efecto de la presión total y de la presión parcial de CO_2 . Su significado es análogo al del Índice de Stiff y Davis. Este método también desarrolla ecuaciones que permiten calcular el pH, además de incluir correcciones para la presencia de 2 ó 3 fase (agua, gas, aceite). A continuación se presenta una breve explicación de las consideraciones utilizadas para la aplicación de este método según el caso en estudio.

f.1) Para cualquier sistema (con o sin gas) donde el pH es conocido

$$I_s = \text{Log}[(\text{Ca}^{++})(\text{HCO}_3^-)] + \text{pH} - 2,76 + 9,88 \times 10^{-3} T + 0,61 \times 10^{-6} T^2 - 3,03 \times 10^{-5} P - 2,348 \sqrt{\mu} + 0,77 \mu \quad (28)$$

Donde:

Ca^{++} : concentración del ion calcio, moles/L

HCO_3^- : concentración del ion bicarbonato, moles/L

T: temperatura, °F

P: presión total absoluta, psia

μ : fuerza iónica molar, moles/L



f.2) Fase gas ausente

Estas ecuaciones son aplicables en sistemas de inyección de agua y de producción de petróleo donde la presión del sistema es mayor que la presión de burbujeo de los fluidos.

Se debe obtener la cantidad de CO₂ disuelto en el agua (Caq). Esta se puede determinar directamente por titulación en sitio, o puede ser calculada utilizando la ecuación (29).

$$\text{LogCaq} = \text{LogPCO}_2 - 2,212 - 6,51 \times 10^{-3} T + 10,19 \times 10^{-6} T^2 - 1,29 \times 10^{-5} P - 0,77 \sqrt{\mu} - 0,059 \mu \quad (29)$$

Calcular en Índice de Estabilidad, Is o el pH según se desee.

$$\text{Is} = \text{Log} \left[\frac{(\text{Ca}^{++})(\text{HCO}_3^-)^2}{\text{Caq}} \right] + 3,63 + 8,68 \times 10^{-3} T + 8,55 \times 10^{-6} T^2 - 6,56 \times 10^{-5} P - 3,42 \sqrt{\mu} + 1,373 \mu \quad (30)$$

$$\text{pH} = \text{Log} \left[\frac{(\text{HCO}_3^-)}{\text{Caq}} \right] + 6,93 - 1,198 \times 10^{-3} T + 7,94 \times 10^{-6} T^2 - 3,53 \times 10^{-5} P - 1,067 \sqrt{\mu} + 0,599 \mu \quad (31)$$

También es posible calcular el cambio de Is o pH de un sistema sin fase gas usando las ecuaciones 32 y 33.

$$\Delta \text{Is} = 8,68 \times 10^{-3} \Delta T + 8,55 \times 10^{-6} \Delta(T^2) - 6,56 \times 10^{-5} \Delta P \quad (32)$$

$$\Delta \text{pH} = -1,198 \times 10^{-3} \Delta T + 7,94 \times 10^{-6} \Delta(T^2) - 3,53 \times 10^{-5} \Delta P \quad (33)$$

f.3) Fase gas presente y pH desconocido

Calcular el coeficiente de fugacidad (f_g) del CO₂



$$f_g = \exp \left[P \left(2,84 \times 10^{-4} - \frac{0,255}{T + 460} \right) \right] \quad (34)$$

Calcular la fracción molar del CO₂ en la fase (y_g) a las condiciones de T y P especificadas. En este caso, y es la fracción molar del CO₂ en el gas en la superficie.

$$y_g = \frac{y_t}{\left[1,0 + \frac{P \cdot f_g (5,0 \text{BWPD} + 10,0 \text{BOPD}) \times 10^{-5}}{MM_{scf} (T + 460)} \right]} \quad (35)$$

Donde:

BOPD: barriles de crudo por día (Bbl/día)

BWPD: barriles de agua por día (Bbl/día)

MMscf: millones de pie³ estándar de gas por día (MMPie³ Estándar/día)

Calcula la fuerza iónica molar:

$$\mu(\text{mol/L}) = 10^{-5} (2,2 \text{Na}^+ + 5,0 \text{Ca}^{++} + 8,2 \text{Mg}^{++} + 1,5 \text{Ba}^{++} + 2,3 \text{Sr}^{++} + 1,4 \text{Cl}^- + 2,1 \text{SO}_4^- + 0,8 \text{HCO}_3^-) \quad (36)$$

Todas las concentraciones iónicas están en mg/L (ppm) y se obtiene de un análisis del agua.

Calcular Is o el pH, según se desee.

$$Is = \text{Log} \left[\frac{(\text{Ca}^{++})(\text{HCO}_3^-)^2}{P \cdot y_g \cdot f_g} \right] + 5,85 + 15,19 \times 10^{-3} - 1,64 \times 10^{-6} T^2 - 5,27 \times 10^{-5} P - 3,334 \sqrt{\mu} + 1,431 \mu \quad (37)$$



$$pH = \text{Log} \left[\frac{(\text{HCO}_3^-)}{P \cdot y_g \cdot f_g} \right] + 8,60 + 5,31 \times 10^{-3} T - 2,253 \times 10^{-6} T^2 - 2,237 \times 10^{-5} P - 0,99 \sqrt{\mu} + 0,658 \mu \quad (38)$$

Este método es válido sobre los siguientes rangos de datos:

- ✓ Fuerza iónica molar: 0 a 4,0
- ✓ Temperatura: 0 a 200°C (32 a 392°F)
- ✓ Presión: 0 a 137.823 kPa (0 a 20.000 psig)

En resumen, la Tabla 3 muestra los diferentes métodos de estimación de la tendencia incrustante de un sistema y su rango de aplicación.

Hoy en día, existen al alcance del público muchos programas para pronosticar la formación de incrustaciones minerales, junto con un número ilimitado de programas de computación preparados específicamente para la simulación de la composición química de salmueras utilizadas en campos petroleros. Estos programas comprenden desde modelos de hojas de cálculo hasta modelos geoquímicos sumamente desarrollados y diseñados para simular el transporte de fluidos y sustancias químicas en medios porosos.

Estos simuladores permiten pronosticar problemas de incrustaciones que pueden producirse en el futuro, considerando distintos escenarios de comportamiento de yacimientos e invasión de agua. Sin embargo, los simuladores requieren que los datos de la composición química de fluidos de formación y aguas de inyección sean exactos. Por lo general, estos datos no se encuentran disponibles, pero conviene obtenerlos para poder realizar pronósticos más precisos con respecto a la formación de incrustaciones minerales.



Tabla 3. Resumen de los métodos de estimación de tendencia incrustante

Método	Base del Modelo	Ecuación	Sistema donde Aplica	Observaciones
Langelier	Teórico (Termodinámica)	$LSI = pH - pHs$	Fuerza Iónica baja a moderada. El rango de calculo es 0-800 ppm de sólidos totales disuelto y 0-90 °C. Sistemas a gran escala (en el que la velocidad del flujo es lenta)	LSI<0 No hay potencial para incrustaciones. LSI=0 El agua está saturada con CaCO ₃ . LSI>0 Se pueden formar las incrustaciones
Ryznar	Empírico	$RSI = 2pHs - pH$	Agua dulce a presión atmosférica. Sistemas con gran flujo	RSI<<6 Aumenta la tendencia incrustante al disminuir RSI. RSI>>8 La corrosión comienza a ser un problema
Puckorius	Empírico	$PSI = 2pHs - pHeq$	Aguas con altos contenidos de calcio, pero con un punto bajo de alcalinidad y capacidad tapón	$pHeq = 1,465 * \log[Alk] + 4,54$. $Alk = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-]$
Larson - Skold	Teórico	$\text{Índice de Larson-Skold} = \frac{[Cl^-][SO_4^{2-}]}{[HCO_3^-]}$	Grandes Lagos. Es útil para aguas equilibradas y también las depuradas, en especial las aguas frías (<20°C)	Índice<<0,8 Cl ⁻ y SO ₄ ²⁻ no interfieren en la corrosión. Índice>>1,2 Tendencia hacia altos niveles de corrosión
Stiff y Davis	Teórico, empíricamente modificado	$SI = pH - pCa - pAlk - K$	Fuerzas Iónicas altas. Salmueras producidas en campos petroleros	SI<0 No hay incrustaciones. SI=0 El agua está saturada con CaCO ₃ . SI>0 Formación de incrustaciones probable
Oddo - Tomson	Empírico	-	Fuerzas Iónicas altas. Sistema multifásicos. Presencia de gas	Su interpretación es igual al LSI y al índice de Stiff y Davis. Este índice incorpora correcciones para la presencia de tres fases

Remoción y prevención de incrustaciones

En los campos donde la presencia de agua es significativa o en aquellos donde se utiliza recuperación secundaria de crudo por inyección de agua, el problema de incrustaciones puede ser severo, e incluso acentuarse con el tiempo, además en caso de utilizarse métodos mecánicos de remoción, la frecuencia de su aplicación aumenta



constantemente. Debido a esto, la acción correcta es prevenir la formación de incrustaciones. Esto puede hacerse como un tratamiento complementario, luego de una remoción mecánica de los depósitos de compuestos.

Existen diversos métodos, químicos y no químicos, desarrollados para prevenir y remover incrustaciones. Los métodos preventivos tienen como principal función evitar la precipitación de compuestos que puedan formarse según la composición del medio en cuestión. Cada tipo de compuesto formado requiere de un tratamiento específico para ser erradicado.

Métodos químicos de remoción [27]

Ácido Clorhídrico (HCl): Este compuesto ácido es generalmente utilizado cuando el responsable de las incrustaciones es el carbonato de calcio (CaCO_3), a fin de disminuir el pH del agua y por lo tanto, promover su disolución. Sin embargo, este método debe ser aplicado con especial atención para prevenir los problemas de corrosión que puedan presentarse, a causa del bajo pH, por lo cual se utiliza el ácido en presencia de compuestos que inhiben la corrosión. La remoción de incrustaciones con HCl ofrece beneficios en cuanto a costo y efectividad se refiere.

Agentes Quelantes: Este compuesto químico es apropiado para los sistemas donde los problemas de incrustaciones son ocasionados tanto por carbonatos como sulfatos de calcio. Su efecto es formar complejos selectos y solubilizar los cationes metálicos divalentes (Ca^{2+} , Ba^{2+} , entre otros) que constituyen la incrustación. Sin embargo, este método es apropiado sólo cuando las concentraciones de dichos cationes en el medio no son muy altas, de lo contrario se necesitarían grandes cantidades del agente quelante para atraparlos, lo que se traduce en altos costos del tratamiento.



Métodos mecánicos de remoción [27]

En los casos en que la deposición de incrustaciones en las tuberías es severa (alcanza espesores de 2 a 4 cm), generalmente, los métodos químicos son poco favorables, y la solución más adecuada corresponde a una remoción mecánica de los compuestos depositados. Entre los sistemas de remoción mecánica se encuentran:

Hidrojet: Consiste en incidir chorros agua a muy altas presiones a través de los depósitos, con la finalidad de hacer fluir las incrustaciones del tubo. Este método puede ser muy lento cuando el tipo de incrustación es muy dura y densa.

Molinillo: Esta técnica se basa en un taladro rotatorio cuya tasa de penetración varía de muy rápida a muy lenta dependiendo de las condiciones y tipo de incrustación.

Collar de Perlas: La dureza de este sistema es mayor a la dureza de la incrustación, pero es más suave que el metal, para evitar causar daños en la tubería y favorecer la remoción del compuesto precipitado. Se utiliza en conjunto con el hidrojet, y el solvente más adecuado al tipo de incrustación, a fin de tener una mayor eficiencia.

Métodos para prevenir incrustaciones

La prevención de incrustaciones es posible realizarla a través del uso de compuestos químicos llamados inhibidores. Los inhibidores de incrustación son muy específicos en su desempeño y no existe un inhibidor universal para todos los tipos de incrustaciones. Anteriormente, la eficiencia de un inhibidor era evaluada por ensayo y error, en la actualidad existe un mejor conocimiento del mecanismo termodinámico y cinético del crecimiento de los cristales del compuesto, lo que permite una evaluación correcta del efecto antiincrustante [28]. Un ejemplo del efecto que puede causar un inhibidor de incrustaciones sobre cristales de CaCO_3 puede ser observado en la Figura 9, donde se tiene una acción de distorsión de la morfología del compuesto.

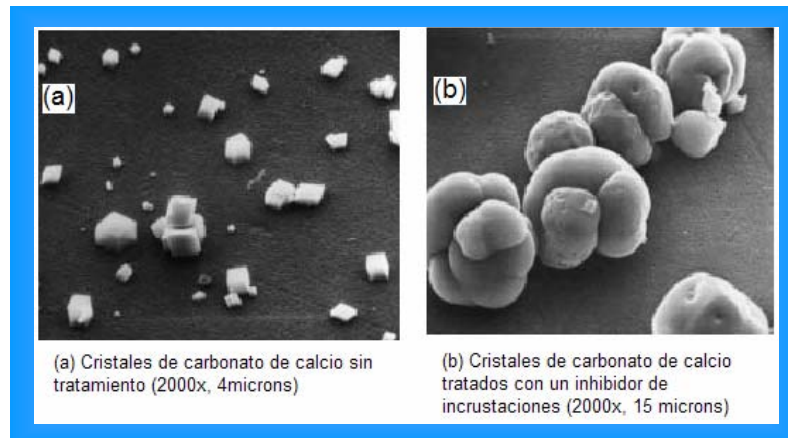


Figura 9. Cristales de CaCO_3 sin y con tratamiento por un inhibidor de incrustaciones [11]

Los inhibidores de incrustaciones generalmente trabajan a través de uno o varios de los mecanismos que se presentan en la Figura 10.

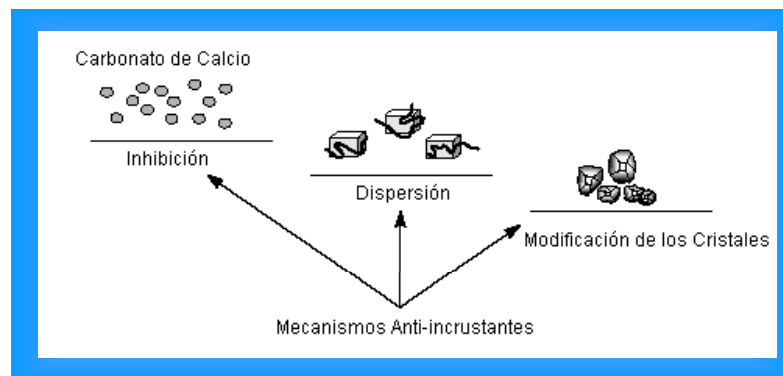


Figura 10. Mecanismos mediante los cuales actúan los inhibidores de incrustaciones [11]

- ✓ **Inhibición del crecimiento (Threshold Effect):** Las moléculas del inhibidor se adsorben a la superficie de los microcristales, ocupando los sitios de crecimientos de los mismos para de esta manera congelar el crecimiento de los microcristales después del proceso de nucleación. Esto impide el crecimiento de los cristales y la continuación de la formación de incrustaciones.



- ✓ **Modificación de los cristales:** La forma de los cristales en crecimiento puede ser alterada por medio de los inhibidores que actúan como modificadores cristalinos. Estos inhibidores se adsorben selectivamente en las caras de los cristales en crecimiento, alterando sus propiedades de superficie. Esto no solo retarda el crecimiento de los cristales, si no que también impide que se formen cristales de superficie dura, debido al cambio en su estructura cristalina.

- ✓ **Dispersión:** Los inhibidores aniónicos dispersantes se adsorben a la superficie de los cristales en crecimiento, aumentando así su carga aniónica y aumentando la repulsión electrostática entre los cristales. Una carga aniónica alta en la superficie de los cristales incrementa la energía de activación necesaria para la aglomeración de los mismos, lo que se traduce en una dispersión efectiva de los microcristales. En resumen, los inhibidores aniónicos dispersantes interrumpen el mecanismo de incrustaciones impidiendo la aglomeración de los microcristales.

Existen distintos inhibidores de incrustaciones, orgánicos e inorgánicos. Los inorgánicos son principalmente fosfatos condensados, como los polimetafosfatos o los fosfatos dimetálicos, y los orgánicos son generalmente compuestos a base de polifosfatos, polifosfonatos, policarboxílicos y polimeliatos.

Los polifosfatos inorgánicos actúan sobre la formación de las incrustaciones mediante el mecanismo de inhibición del crecimiento (Threshold Effect), el recubrimiento se da por adsorción de los iones de fosfatos en la superficie de los microcristales. Uno de los problemas de la aplicación de los polifosfatos es que en solución ellos pueden sufrir hidrólisis o reversión a ortofosfatos hidratados. Los ortofosfatos hidratados reaccionan con el calcio para formar fosfatos de calcio insolubles. La velocidad de la reversión del efecto de diversos inhibidores se encuentra influenciada por la temperatura, el pH, la concentración, la naturaleza de la solución, los diferentes tipos de fosfatos y la presencia de algunas enzimas [29].



Hay cuatro grupos de compuestos orgánicos convencionales (polifosfatos, polifosfonatos, policarboxílicos y polimeliatos) los cuales tienen un efecto quelante comprobado sobre los iones que forman la incrustación [29]. Estos grupos se pueden clasificar como: compuestos fosfonados con base alcalina (polifosfatos y polifosfonatos) y ácidos débiles (policarboxílicos y polimeliatos).

Los compuestos de fosfatos orgánicos se encuentran limitados por el rango de temperatura debido a que también pueden presentar reversión, además los fosfonatos deben aplicarse en dosis elevadas ya que no son efectivos en aguas con alto contenido de iones de calcio.

También se utilizan polímeros [29] obtenidos a partir de ácidos carboxílicos (por ejemplo Poliacrilatos) como anti-incrustantes, los cuales tienden a distorsionar la estructura cristalina de los depósitos previniendo entonces la adhesión a otro cristal o a la superficie del metal. Son más estables con la temperatura que los fosfatos o fosfanatos, pero ciertos polímeros tienen una tolerancia limitada al calcio (2000 ppm). Para una efectiva inhibición se requiere inyectar altas concentraciones de polímeros, pero si se toma en cuenta su gran efectividad a altas temperaturas (donde otros productos no pueden trabajar), la compensación hace que el tratamiento no sea costoso.

La aplicación de agentes quelantes como inhibidores de incrustación también es utilizada comúnmente, siendo el más utilizado el ácido etilendiamino-tetraacético (EDTA). Este compuesto forma complejos solubles y estables con el magnesio, calcio, el estroncio, el bario y otros metales divalentes lo que impide que se formen las escamas. Este tipo de inhibidores no sufren reversión y es estable a altas temperaturas pero resulta mucho más costoso que los otros productos.

Los inhibidores son inyectados al medio bien de forma continua o de forma intermitente. De acuerdo a la fase donde pueden ser inyectados, los inhibidores se clasifican en:



- ✓ Solubles en fase orgánica.
- ✓ Solubles en fase acuosa.

La fase en la que son inyectados es de gran interés, debido a que puede afectar la eficiencia del inhibidor. En sistemas donde existen altos cortes de agua, lo ideal es un inhibidor soluble en la misma, pues además de que esta fase es la causante del problema de incrustación, es la que tiene mayor contacto con la superficie interna de la tubería y por lo tanto transporta de mejor manera el inhibidor a la superficie metálica. Debido a esto, la gran parte de los inhibidores desarrollados para evitar las incrustaciones son solubles en la fase acuosa.

Diversos investigadores han dedicado esfuerzos a entender el mecanismo de crecimiento de los cristales que forman las incrustaciones a fin de desarrollar un mejor inhibidor basado en el entendimiento de la interacción inhibidor-cristal.

Los inhibidores de incrustaciones convencionales se pueden resumir en la Tabla 4.

Tabla 4. Limitaciones de los inhibidores convencionales

Tipo de Inhibidor	Limitaciones
Polifosfatos inorgánicos	Sufren hidrólisis y pueden precipitar como fosfatos de calcio a causa de la temperatura, el pH, la naturaleza de la solución, la concentración, el tipo de fosfato y a la presencia de algunas enzimas
Polifosfatos Orgánicos	Sufren hidrólisis con la temperatura. No son efectivos a altas concentraciones de calcio. Se debe aplicar en dosis elevadas
Polímeros a base de ácidos carboxílicos	Tolerancia al calcio limitada (2000ppm) aunque algunos pueden funcionar a concentraciones superiores a los 5000ppm Se requieren altas concentraciones
Ácido etilendramino tetroacético (EDTA)	Resultan sumamente costosos



Bio-inhibidores de incrustaciones

En la actualidad, existe una tendencia global que está enfocada hacia el uso de tecnologías que comprenden y se anticipan a las consecuencias ambientales de sus aplicaciones. Esta preocupación por las cuestiones ambientales ha hecho que en los últimos años surja todo un enfoque dentro de la Química que tiene por objetivo prevenir o minimizar la contaminación desde su origen, tanto a escala industrial como en los laboratorios. Es lo que se denomina Química Verde, la cual *“no es una meta absoluta o destinación, es una dedicación a un proceso para su mejoramiento continuo, donde el medio ambiente es considerado junto con la química. Los productos químicos deben ser diseñados para preservar la eficiencia de su función, mientras reducen el impacto en el medio ambiente”* [30].

La búsqueda por disminuir el impacto ambiental conlleva al diseño de productos y procesos químicos que reducen o eliminan el uso y producción de sustancias peligrosas. Por tanto, en las últimas décadas la industria del petróleo y gas natural han venido haciendo uso de la biotecnología en la solución de problemas generados en sus diversas actividades, constituyendo una tendencia irreversible. La biotecnología es toda aplicación tecnológica que utilice sistemas biológicos y organismos vivos o sus derivados para la creación o modificación de productos o procesos en usos específicos [31].

Debido a esta tendencia global y a la necesidad de generar tecnologías amigables con el ambiente se ha comenzado a explorar la alternativa de utilizar polisacáridos naturales, extraídos del *Aloe vera*, en el control de incrustaciones.

El Aloe vera

El *Aloe vera* o sábila es una planta perteneciente a la familia botánica de las Liliáceas al igual que el ajo, la cebolla, los espárragos o los tulipanes [32]. La estructura de la



hoja es un núcleo gelatinoso y transparente (gel) envuelto con una fina capa líquida de color amarillo (acíbar) protegido todo ello por una fina pero resistente corteza externa verde. En la Figura 11 se puede observar las partes descritas.

Se estima que contiene unas 200 moléculas biológicamente activas. Muchas de estas moléculas se han podido identificar pero los investigadores siguen estudiando la planta e intentado develar el secreto de sus propiedades curativas [32].

Las fracciones con mayor uso industrial proveniente de la sábila son el acíbar y el gel. El acíbar contiene principalmente aloína que es un compuesto de tipo catártico, es decir, representa una droga fuertemente irritante del aparato digestivo por lo que no se recomienda usarlo e ingerirlo de manera directa sino a través de las adecuadas formulaciones que utiliza la industria farmacéutica que es su principal mercado. El gel representa la mayor parte de la hoja, una vez eliminada la concha, y reviste gran importancia por su uso en las más variadas áreas [33].

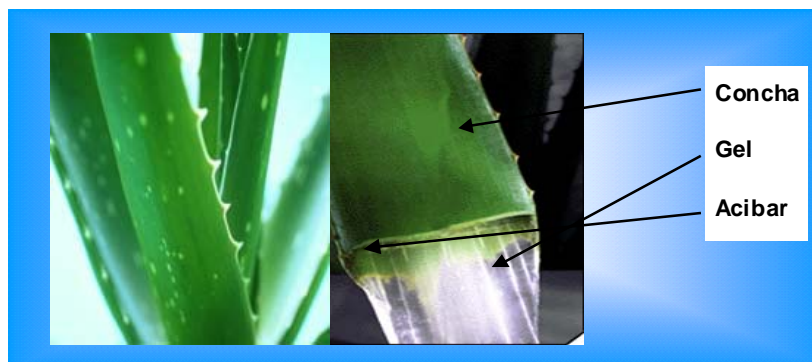


Figura 11. Estructura de una hoja de *Aloe vera*

Entre las aplicaciones del *Aloe vera* se encuentran: analgésicos, antiinflamatorios, antitóxico, antibiótico, digestivo, excretora, hemolítica, e hidratante [33].



En forma genérica la composición del *Aloe vera* [34] se puede resumir básicamente en la Figura 12, donde se incluye la corteza que es una fracción de posible uso potencial en la industria de pinturas y recubrimientos [35].

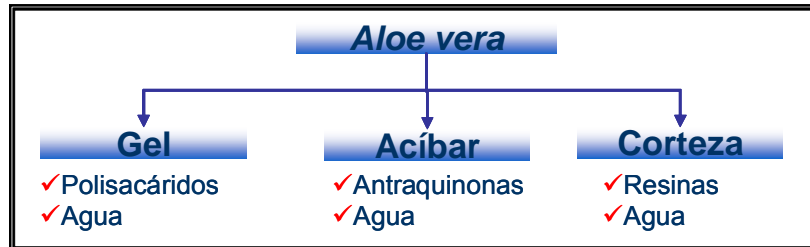


Figura 12. Compuestos generales del *Aloe vera* [34]

Entre los componentes mayoritarios de las especies del género *Aloe*, además de las antraquinonas se encuentran los polisacáridos, los cuales representan cerca del 20 % del total de los sólidos totales del gel de las hojas [36].

Polisacáridos en el *Aloe vera*

Los polisacáridos consisten en moléculas de azúcar simples. En el *Aloe vera* las moléculas de azúcares tienen seis átomos de carbono y son llamadas hexosas. Estas moléculas de azúcar están compuestas por glucosa, O-acetilmanosa y galactosa, las cuales se encuentran enlazadas juntas en cadenas ya sean, cortas, largas o muy largas [37].

La mayoría de los azúcares se encuentran en la forma de anillos, unidos a cada átomo de carbono en la cadena átomos de hidrógeno y oxígeno en patrones particulares. La forma en la que un azúcar simple es convertido en moléculas más complejas es mediante la unión de anillos en cadenas [38]. Como regla, si las cadenas de azúcares contienen seis o más hexosas y un peso molecular de 1000 Daltons o más, son considerados como polisacáridos (poli: muchos y sacáridos: azúcares) [39].



La Figura 13 muestra la estructura propuesta para los polisacáridos [40] presentes en el gel de *Aloe vera*, basada en resultados de cromatografía, análisis composicional de carbohidratos, análisis de enlaces y estudios de resonancia magnética nuclear (RMN).

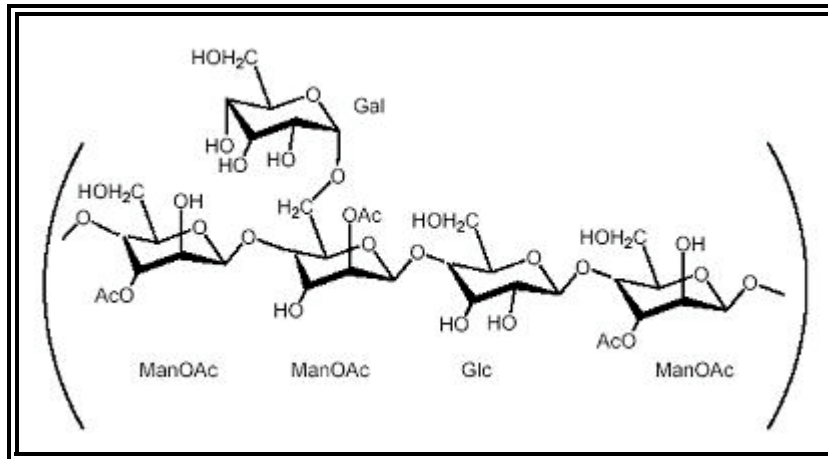


Figura 13. Estructura propuesta para el principal componente de los polisacáridos del gel de *Aloe vera* [40]

Según la definición estos polisacáridos pueden ser considerado biopolímeros que presenta una repetición compleja [41]. Los polisacáridos presentes en el gel del *Aloe vera* están compuesto parcialmente, por lo menos, por cuatro distintos glucomanano acetilado, que son polímeros lineales sin ramificaciones y contienen uniones 1-4 glicosico en el radio de la glucosa y la manosa [42].

Polisacáridos del *Aloe vera* como agente inhibidor de incrustaciones

Dado los problemas recurrentes de formación de incrustaciones, principalmente de carbonatos de calcio (CaCO_3) en las áreas operativas de PDVSA y a la necesidad de generar tecnología basada en la química verde, PDVSA Invevep, conceptualizó (Figura 14) la formulación, manufactura y aplicación de una tecnología, basada en biopolímeros naturales obtenidos de derivados de organismos extremófilos como el *Aloe vera*, para la prevención del fenómeno de incrustaciones [4, 5].

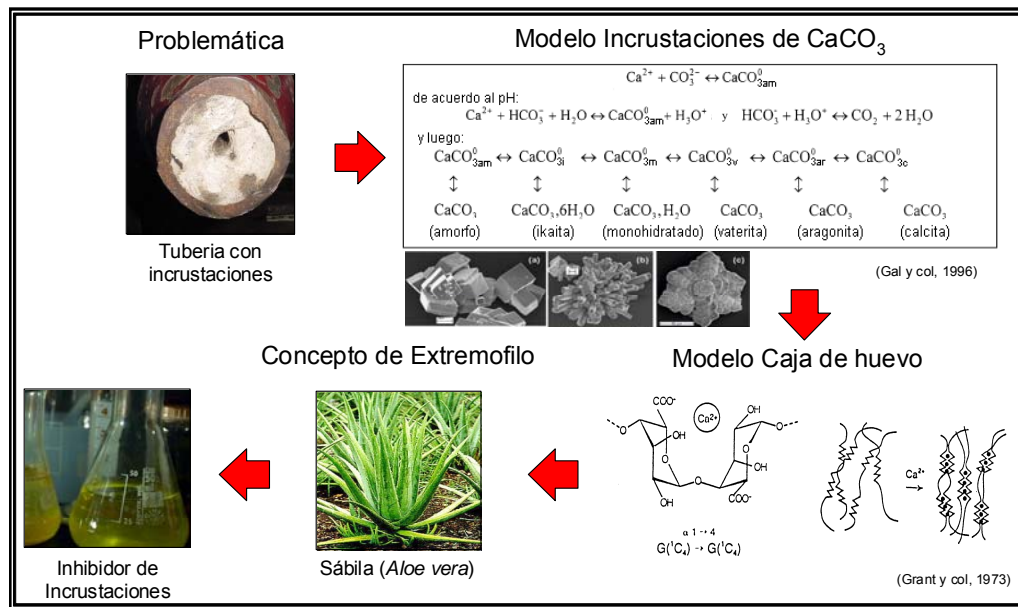


Figura 14. Desarrollo conceptual del uso del *Aloe vera* en la formulación de inhibidores de incrustaciones.

La existencia de la problemática de incrustaciones conlleva a la visualización del desarrollo de un inhibidor de incrustaciones, el cual se inició con el entendimiento químico de la precipitación de los carbonatos de calcio. Con el mecanismo de reacción identificado se inició la búsqueda de alternativas que permitieran incidir sobre la cadena de reacciones a manera de obtener un CaCO₃ más inestable que minimizara su poder incrustante.

Por otro lado, mediante revisión bibliográfica [43, 44] se encontró que los polisacáridos presentan reactividad con los iones divalentes en solución con la finalidad de obtener estabilidad conformacional. Este comportamiento puede ser explicado por el modelo de caja de huevo [44], el cual supone que los iones divalentes (por ejemplo el Ca⁺⁺) sirven como puente para formar enlaces iónicos entre dos grupos carboxílicos pertenecientes a dos cadenas distintas en estrecho contacto. Según este modelo los polisacáridos interactúan con los iones divalentes permitiendo un empaquetamiento coordinado de la estructura.



Conociendo la potencialidad para prevenir la formación de incrustaciones, mediante el control y modificaciones de la cinética de la reacción con polisacáridos, se consideró la utilización de los que se encuentran presentes en el gel del *Aloe vera* debido a las características extremófilas de la misma, que le permite resistir condiciones severas de pH y temperatura, entre otros.

Para el estudio del desarrollo conceptual del inhibidor de incrustaciones a base de *Aloe vera* se partió de la utilización de un gel de *Aloe vera* deshidratado (200X) [5], el cual presentó las características de la Tabla 5.

Tabla 5. Caracterización del gel de *Aloe vera* 200X

Propiedad	Valor Promedio
pH	3,8
Acidez (TAN)	18,33 meqKOH/g
pKa	3,7
Estructura química	Estructura hidrocarbonada con grupo funcional carboxílico (COOH) y alcohólico (OH)
Calcio	3,75 %p/p
Magnesio	0,9 %p/p
Tipo de fluido	Newtoniano
Concentración crítica	15 %p/p
Estabilidad térmica	Hasta 398,2 K (257°F)
Peso molecular promedio	25000 Da

Adicionalmente, se realizó una evaluación de eficiencia del inhibidor en desarrollo utilizando aguas sintéticas ajustadas a la Norma NACE TM0374 [45] y el protocolo de PDVSA Intevep [46], y se estableció una comparación con los productos convencionales utilizados en las instalaciones de PDVSA.



Como puede apreciarse en la Figura 15, las formulaciones a base de gel del *Aloe vera* (Sol-1 y Sol-2) presentan una eficiencia en el proceso de inhibición superior a cualquiera de los productos comerciales, obteniéndose eficiencias entre 3 y 2 veces mayores que para los inhibidores de incrustaciones comerciales, evaluados a las mismas condiciones.

Es así como se llega a la formulación, manufactura y aplicación de un inhibidor de incrustaciones a base de derivados de gel del *Aloe vera*, que presenta: (1) Alta eficiencia y selectividad, (2) Integridad en el medio de reacción, (3) Estabilidad térmica y química y (4) Amigable con el ambiente.

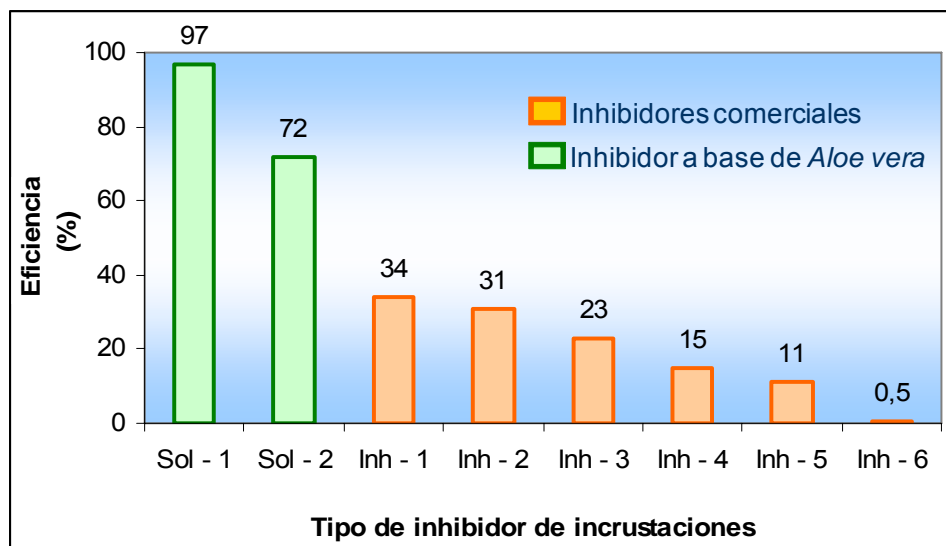


Figura 15. Comparación entre la eficiencia de los inhibidores de incrustaciones comerciales y el desarrollado a base de gel del *Aloe vera*.

En el presente Trabajo Especial de Grado se va a explorar la utilización de un gel de *Aloe vera* menos procesado (hidratado, más cerca de la planta original), además de proponer un modelo de acción del producto, así como escalar a prueba de campo el inhibidor en desarrollo.



CAPITULO III

MÉTODO EXPERIMENTAL

Descripción del equipo

Equipo para evaluar la eficiencia de los inhibidores de incrustaciones en condiciones estáticas.

Las pruebas de evaluación de la eficiencia de inhibidores de incrustación en estado estático se realizan en celdas de vidrio de seis bocas con una capacidad de 1000ml, doble chaqueta y con tapones que permiten sellarlas herméticamente. Se conectan dos celdas en paralelo a un baño térmico mediante mangueras que se ajustan a las partes del equipo con abrazaderas.

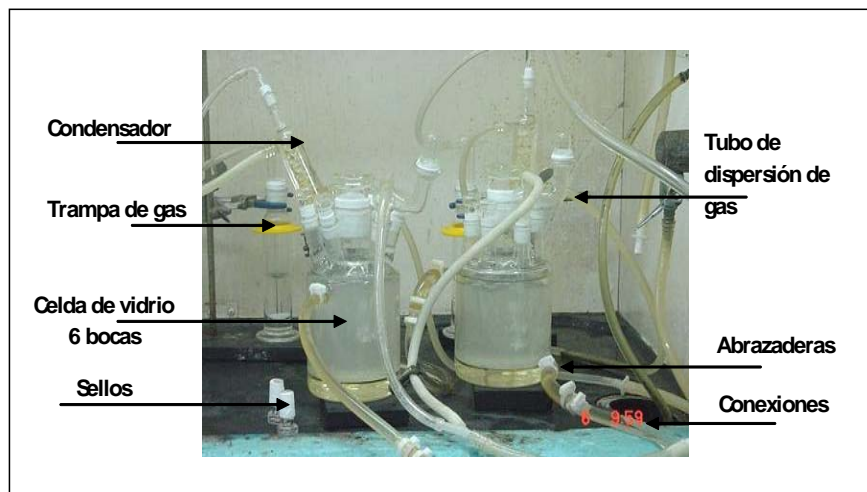


Figura 16. Montaje experimental del equipo de evaluación de inhibidores de incrustaciones en condiciones estáticas



Además se emplean dos tubos de dispersión de gas “Fritted-glass”, los cuales son de vidrio y ajustables a una de las bocas de las celdas. Asimismo, se conecta un condensador a cada celda para evitar la evaporación del CO₂. El equipo también lo integran dos trampas que garantizan que no haya fuga de gas.

Equipo para evaluar la eficiencia de los inhibidores de incrustaciones en condiciones de campo.

Los ensayos se realizan en autoclaves marca Parr de 2 litros y capaces de soportar 2000 psig y temperaturas inferiores a 360°C. El calor necesario para suministrarle la temperatura al autoclave es proporcionada por una manta de calentamiento marca Parr, la cual es regulada por un controlador de temperatura Proporcional Integral Derivativo (PID) que posee una apreciación $\pm 1^\circ\text{C}$.

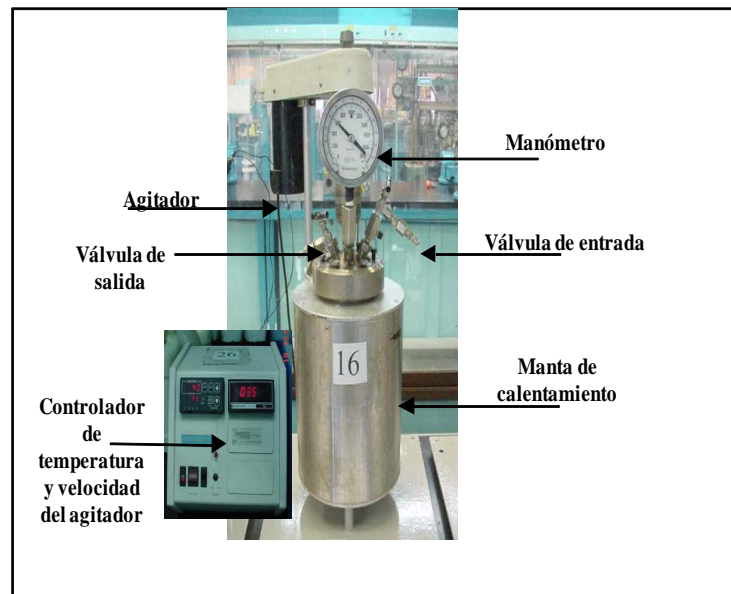


Figura 17. Montaje experimental del equipo de evaluación de inhibidores de incrustaciones simulando condiciones de campo



El vaso del autoclave esta acoplado a una tapa (cabezal) mediante dos mordazas que son aseguradas por medio de un anillo de seguridad. En el cabezal se ubica un manómetro analógico con un rango de operación de 0-3000psig y una apreciación de ± 20 psig, además se encuentran una válvula de entrada y otra válvula de salida del gas.

Asimismo, por el cabezal se introduce un agitador de hasta 800rpm que es regulado por un controlador.

Equipo para caracterización fisicoquímica.

- ✓ Análisis elemental: Las determinaciones de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre se realizarán en un equipo Leco CHNS-932/VTF-900 Furnance.
- ✓ Análisis de infrarrojo (IR): Para este análisis se empleará un espectrómetro FTIR marca Nicolet modelo Magna 750 serie II.
- ✓ Microscopía electrónica de barrido (MEB): Se llevará a cabo con Scanning Microscope JOEL JSM-5800LV.
- ✓ Determinación de propiedades texturales: Se empleará para el análisis de Fisorción con N_2 un equipo Micrometrics modelo TrisStar 300 v3.01, con pretratamiento de la muestra de $300^\circ C$ durante 6h, mientras que para el análisis de Porosimetría de Hg un equipo Micromeritics modelo AUTOPORO II 9220.
- ✓ Análisis reológicos: Para este análisis se empleará un reómetro MCR-300 y el viscosímetro de Cannon Fenske



- ✓ Análisis de difracción de rayos X (DRX): Para este análisis se empleará un Difractómetro de rayos X marca PHILLIPS modelo PW3719, provisto de un cátodo de cobre.

- ✓ Análisis térmico (TGA-DSC): Para este análisis se empleará un equipo de termogravimetría acoplado a un sistema Escaneo Calorimétrico Diferencial marca SETARAN modelo SETSYS Evolution, provisto de un software Setsoft 2000 v1.6.4.

Método experimental

A continuación se presenta la metodología a seguir para la resolución del problema planteado.

Determinación de la eficiencia de los inhibidores de incrustación en condiciones estáticas

Se efectúan ensayos siguiendo el procedimiento especificado en la norma NACE TM0374 y el protocolo de PDVSA Intevep.

Los ensayos emplean mezclas de aguas sintéticas o aguas de campo y los distintos inhibidores a evaluar. El agua sintética para los ensayos es obtenida a partir de la mezcla de dos soluciones (1 y 2) cuya composición química es establecida por la norma. La solución 1 es rica en iones de Ca^{++} y la solución 2 es la portadora de los iones HCO_3^- . En la Tabla 6 se muestra la composición química de las soluciones empleadas para las pruebas.

Mientras que las aguas de campo son obtenidas de un muestreo al sistema de interés, por lo general, se tiene es una emulsión la cual debe romperse a fin de obtener la fase agua para llevarla a los ensayos.



Se conectan las dos celdas en paralelo a un baño térmico que emplea aceite como líquido de calentamiento, para mantener una temperatura aproximadamente igual y constante en ambas. La conexión se realiza usando mangueras de distintas longitudes y abrazaderas para garantizar que no se escape el aceite al dilatarse las mangueras con el aumento de la temperatura.

Tabla 6. Composición química de las aguas sintéticas utilizadas en las pruebas de precipitación de carbonato de calcio según norma NACE TM0374

Solución 1	Solución 2
12.15 g/l $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ *	7.36 g/l NaHCO_3
3.68 g/l $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	33.00 NaCl
33.00 g/l NaCl	-

*El contenido de calcio en la solución 1 es 3310ppm (valor estimado por estequiometría)

La prueba consiste en agregar 250ml de cada solución, o 500ml del agua de campo, en la celda de vidrio de seis bocas y sellarla herméticamente, se conectan los condensadores a las celdas para evitar el escape del CO_2 , luego se le añade el inhibidor a evaluar.

Se satura la solución con CO_2 burbujeando dicho gas mediante los tubos de dispersión durante 30 mín garantizando que la velocidad de inyección en las dos celdas sea aproximadamente igual para asegurar la duplicidad del ensayo.

Las soluciones (agua sintética / agua de campo e inhibidor) se exponen a una temperatura constante por un período de 24 horas. Una vez transcurrido el tiempo del ensayo se apaga el baño térmico y se debe proceder a filtrar la solución en un lapso no mayor de dos horas para evitar la redisolución de los carbonatos de calcio precipitados.



El proceso de filtrado se realiza al vacío utilizando papel de filtro de $0.45\mu\text{m}$ de diámetro para que los cristales formados no se queden en la solución y así determinar con mayor exactitud la cantidad de calcio mantenido en la solución. La determinación de la cantidad de iones en solución se realiza mediante la técnica ISO-11885 [47] para determinación de metales en agua.

Los cristales formados son estudiados mediante Microscopia Electrónica de Barrido para determinar si la acción de inhibidor afectó la conformación de las redes cristalinas.

Determinación de la eficiencia de los inhibidores de incrustación simulando condiciones de campo

La prueba consiste en medir 400 ml de la muestra a ensayar (agua de campo) en los cilindros graduados destinados para tal fin; luego se vierte en el autoclave el volumen medido (400 mL) de muestra, es importante tener en cuenta que el volumen de la muestra a emplear puede variar, siempre y cuando se mantenga constante en sus duplicados y el resto de los ensayos.

Luego se añade la cantidad de inhibidor de incrustaciones que se desee evaluar de acuerdo a la dosis recomendada por el fabricante suplidor, por lo general se puede ensayar 50% por encima y por debajo de la misma.

Se introducen los tubos de dispersión de gas en el autoclave, para saturar la muestra con dióxido de carbono (CO_2). Se abre la válvula de la fuente de CO_2 y se burbujea en el autoclave durante aproximadamente 30 mín, tiempo estimado de saturación del sistema a las condiciones del ensayo, garantizando que la velocidad de burbujeo en cada autoclave sea muy similar en cada ensayo, por lo que es necesario utilizar reguladores de flujo en las mangueras de paso de CO_2 ; se cierra la válvula de la



fuente de CO₂, se retiran los tubos de dispersión de gas del autoclave y se cierra el autoclave herméticamente para garantizar este último paso se colocan las mordazas de cierre a presión como se muestra a continuación; dichas mordazas constan de tres tornillos.



Figura 18. Montaje experimental del autoclave con agua de campo

Cerrado el autoclave se procede a colocarlos en la manta de calentamiento. Luego se coloca la termocupla y se presuriza con Nitrógeno hasta llegar a la presión requerida de ensayo (presión operacional), cabe destacar que por las condiciones de los autoclaves la presión máxima de los ensayos debe ser 1500 psig.

Se procede a encender el controlador de temperatura y se ajusta a la temperatura operacional, se registra la hora de inicio de la prueba, se deja el ensayo durante 24 horas y se monitorea el sistema garantizando que las condiciones de ensayo no varíen. Finalmente se despresuriza lentamente y se deja enfriar no más de 2 horas de manera que los cristales precipitados no se disuelvan en la solución.



Figura 19. Mordazas de cierre a presión

Es necesario transferir la solución del autoclave a un sistema de filtrado, luego de filtrada se preserva el papel de filtro para posteriores análisis de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).



Figura 20. Filtrado de la muestra



Figura 21. Papel de filtro de 0,45 μm con depósitos de carbonatos de calcio y materia orgánica

Determinación de la degradación del inhibidor de incrustaciones simulando condiciones de campo

Esta prueba consiste en someter a las condiciones operacionales de temperatura, presión y tiempo, el inhibidor de incrustación en un autoclave estático de capacidad de 100 ml, con la finalidad de evaluar si el producto químico puro se degrada a la



temperatura del fondo de pozo antes de que se mezcle con el fluido (crudo-agua) del sistema. Para esto se miden 15 mL del inhibidor de incrustación (puro), se vierten en el autoclave, se cierra y se presuriza con nitrógeno hasta alcanzar 300 psig (operación de trabajo del autoclave).

Alcanzada la temperatura, se registra la hora de inicio de la prueba y desde ese momento se toma en consideración el tiempo a evaluar para cada ensayo. Despresurizar lentamente al finalizar y verter el contenido del autoclave en viales.

El tiempo de exposición a la temperatura de fondo de pozo, va a depender del recorrido que haga el inhibidor desde que se inyecta en la superficie hasta que baje por el capilar y llegue a la bomba para luego mezclarse con el fluido. Para ello es importante conocer: Longitud del capilar y/o tubing, radio del capilar y la dosis del producto en gal/día con para obtener un volumen y así el tiempo de exposición.



Figura 22. Montaje experimental del autoclave de inhibidores

Una vez que se obtenga el tiempo de exposición al cual se van a realizar los ensayos, se recomienda hacer un ensayo adicional con un tiempo de exposición 50% por encima del valor obtenido.



RESULTADOS

Caracterización fisicoquímica de los geles de *Aloe vera*

Como parte del desarrollo de los objetivos de este Trabajo Especial de Grado, en esta sección se presentan los resultados obtenidos de la caracterización física y química del gel de *Aloe vera* a distintos grados de procesamiento: el gel hidratado (1X) y el gel deshidratado (200X). Cabe señalar que 200X se refiere al gel de *Aloe vera* deshidratado 200 veces su peso original mientras que el 1X significa que no se ha deshidratado.

Como ya se ha hecho referencia, en estudios anteriores [4, 5] se demostró la eficiencia del gel de *Aloe vera* 200X como inhibidor de incrustaciones, con la finalidad de optimizar dicha formulación se evaluó la utilización del gel de *Aloe vera* hidratado en este tipo de aplicación.

Contenido de agua

Con la finalidad de determinar la cantidad de agua presente en las diferentes muestras de *Aloe vera*, se procedió a determinar el contenido de agua en las mismas. Estos valores pueden ser observados en la Tabla 7.

Tabla 7. Porcentaje de agua contenida en las muestras de *Aloe vera*

Muestra de <i>Aloe vera</i>	Porcentaje de Agua (%)
Gel 1X	97
Gel 200X	9,5



En la Tabla 7 se aprecia que el gel de *Aloe vera* 200X posee un porcentaje de agua cercano al 10%, lo que indica que este tipo de muestra no se encuentra deshidratada en su totalidad. Esto puede deberse a la propiedad higroscópica de este tipo de compuesto que le permite adsorber humedad del ambiente. El gel 1X posee un contenido de humedad aproximadamente de 97%, este resultado era de esperarse ya que se tratan de muestras sin remoción de agua, y de acuerdo a la caracterización del gel de *Aloe vera* reportado [33] el contenido de agua es aproximadamente un 98 %. En todo caso, esto corrobora la principal diferencia entre el gel 200X (gel deshidratado) y el gel hidratado, lo que permite inferir que en el 200X la cantidad de polisacáridos está más concentrada que en las otras muestras.

Estructura del gel de *Aloe vera*

La reactividad de los geles de *Aloe vera* puede estar relacionada con la presencia de centros activos presentes en la estructura que puedan funcionar como supresores de incrustación. Por ello se realizó un análisis del contenido de los elementos presentes, además de un análisis de espectroscopía por absorción en el infrarrojo, para el caso del 200X ya que en las muestras hidratadas la cantidad de agua solapa las señales y no se podría distinguir ningún pico, lo que permitirá visualizar su composición química y los grupos funcionales que la conforman.

Tabla 8. Análisis elemental para las muestras del gel de *Aloe vera* 1X y 200X

Elemento	1X	200X
C	-	29,0 - 32,0
H	-	4,2 - 6,5
O	-	44,0 - 55,0
N	-	0,4 - 0,8
S	-	0,3 - 1,6
P	-	0,3 - 0,4
Ca ²⁺	0,054 - 0,070	2,3 - 5,2
Mg ²⁺	0,010 - 0,011	0,8 - 1,0



Se puede observar (Tabla 8) que el porcentaje de estos iones contenidos en el polisacárido presente tanto en el gel 200X como en el gel 1X se encuentra dentro de un rango muy similar, considerando la dilución existente en las muestras de gel no deshidratados. Este análisis también muestra que el gel de *Aloe vera* está compuesto mayoritariamente por oxígeno, carbono e hidrógeno, lo que indica la presencia de estructuras con dichos elementos. También se encontró la presencia (trazas) de elementos como nitrógeno, sulfuro y fósforo.

Tabla 9. Resultados del IR para las muestras de gel de *Aloe vera* 200X

Frecuencia cm^{-1}	Intensidad	Asignación
3403	Alta	Estiramiento O-H asociado
2938	Baja	Estiramiento C-H
1720	Media	Estiramiento C=O
1596	Alta	Estiramiento C=C aromáticos
1421	Media	Vibraciones en el plano C-H
1263	Baja	Estiramiento C-O alcohol
1076	Media	Estiramiento C-O de un grupo ácido carboxílico
610	Baja	Se observa solapamiento de varias bandas que podrían tener diferentes vibraciones de origen (vibraciones fuera del plano =C-H, -C-H, entre otras).

Del espectro del infrarojo para la muestra de gel 200X [5], se obtuvo la banda de estiramientos O-H a 3403 cm^{-1} está relacionada con la presencia de agua en la muestra o a la presencia de grupos hidroxilos. La aparición de la banda de estiramiento C-O característica de los alcoholes a 1263 cm^{-1} confirma la existencia de grupos -COH. Las bandas de estiramiento a 1720 y a 1076 indican que hay grupos carboxílicos presentes. De acuerdo con estos resultados se evidencia la presencia de grupos funcionales hidroxílicos y carboxílicos.



Análisis reológico de *Aloe vera* en solución acuosa

Con la finalidad de estudiar el comportamiento reológico del polisacárido en solución, se realizó un estudio de la viscosidad, que es una de las propiedades más importantes de este tipo de soluciones. La viscosidad introduce resistencia al movimiento al originar entre las partículas del fluido y entre éstas y las paredes limítrofes, fuerzas de corte o fricción que se oponen al movimiento [48]. La viscosidad depende de la estructura química del polisacárido, de las interacciones con el disolvente y del peso molecular [49].

La Figura 23 las variaciones del esfuerzo de corte en función de la tasa de corte para soluciones acuosas a distintas concentraciones del geles de *Aloe vera* 1X.

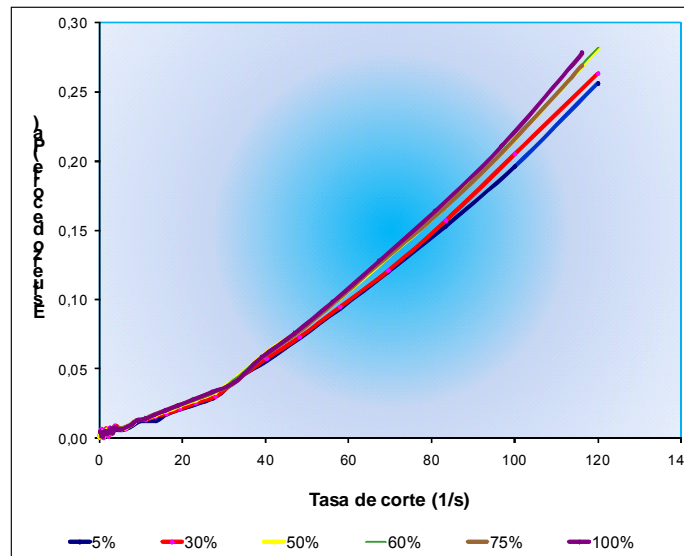


Figura 23. Esfuerzo de corte en función de la tasa de corte para los geles de *Aloe vera* 1X en solución a distintas concentraciones

La Figura 23 muestra que para el gel de *Aloe vera* 1X existe una relación lineal entre la tasa y el esfuerzo de corte, a las distintas concentraciones evaluadas. Este



comportamiento indica que la solución tiene un comportamiento de fluido newtoniano, donde la viscosidad no depende de la tasa de corte [50].

En el caso de los fluidos newtonianos la relación sigue el modelo matemático de la ecuación 39 [50].

$$\sigma = \mu \cdot \gamma \quad (39)$$

Donde

σ : Esfuerzo de corte (1/s)

τ : Tasa de corte (Pa)

μ : Viscosidad (Pa)

La relación matemática de la ecuación 36, indica que la viscosidad es la pendiente de la recta que forma la variación del esfuerzo de corte en función de la tasa de corte.

En el caso de una solución de polisacáridos, la viscosimetría está relacionada con la medida de la habilidad intrínseca de éste para incrementar la viscosidad del disolvente a una temperatura determinada. En la Figura 23 se aprecia que al incrementar la concentración del biopolímero en solución se tiene un aumento en la viscosidad, debido que al existir mayor presencia de especies en la solución la resistencia a fluir como consecuencia de la fricción entre capas tiende a ser superior.

Por otro lado, las propiedades de los polisacáridos en solución acuosa están determinadas por las características estructurales de la cadena macromolecular solvatada. El comportamiento de estos compuestos en solución acuosa depende en particular del tipo de grupo funcionales que forman el mismo, de la manera y la proporción en que dichos grupos funcionales están distribuidos y del peso molecular [49].



Existen varios métodos para la determinación del peso molecular promedio de un compuesto. Pueden utilizarse métodos absolutos donde se provee de una medida que permite calcular el peso molecular conociendo la estructura química y física, por ejemplo, membrana osmótica, ultracentrifugación y barrido ligero. Además, se han desarrollado métodos relativos en los que se emplean una estructura y un peso molecular conocido para calibrar la medida, estas técnicas incluyen la viscosimetría y la cromatografía de exclusión de tamaño [50].

En esta investigación se realizó la determinación del peso molecular aparente de polisacárido mediante su estudio reológico. El método consiste en relacionar la viscosidad intrínseca de la solución con su peso molecular, entendiéndose como viscosidad intrínseca, la viscosidad reducida de cada molécula individual cuando la concentración tiende a cero [50].

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + K_H \cdot [\eta]^2 \cdot C \quad (40)$$

Donde:

η_{sp} : viscosidad específica, que es una relación entre la viscosidad de la solución menos la viscosidad del solvente entre la viscosidad del solvente. (adim)

$[\eta]$: Viscosidad intrínseca (dL/g)

C: concentración (g/dL)

K_H : constante Huggins

Con lo que la viscosidad intrínseca se puede relacionar con el peso molecular promedio por medio de la relación Mark-Houwink-Sakurada [50].

$$[\eta] = K_\eta \cdot M^a \quad (41)$$

Donde:



M: Peso molecular promedio

a: Exponente de la relación Mark-Houwink-Sakurada y describe la estructura del polímero en solución

K_{η} : Constante de la relación Mark-Houwink-Sakurada (mL/g)

Para soluciones diluidas del gel de *Aloe vera* 1X se determino la viscosidad mediante un viscosímetro de Oswald, lo que permitió graficar la Figura 24.

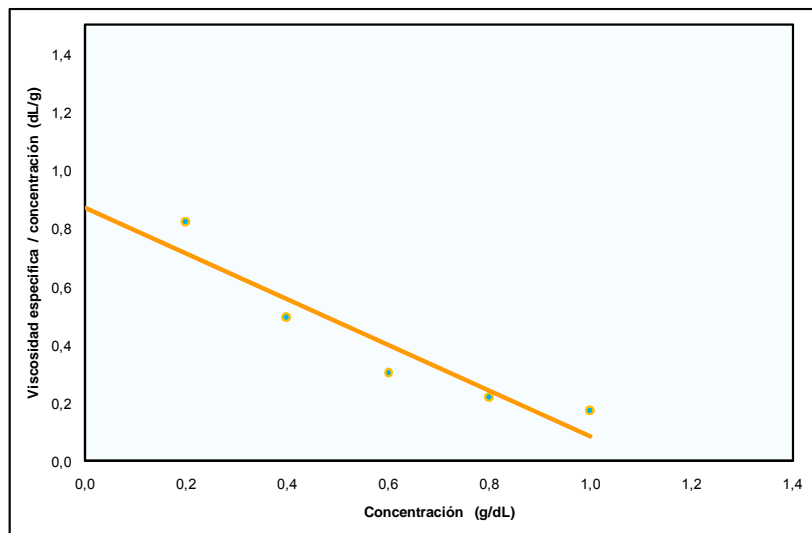


Figura 24. Viscosidad específica por concentración en función de la concentración de los geles 1X de *Aloe vera*

El corte de la recta tendencia con el eje de las ordenadas (Figura 24), da el valor de la viscosidad intrínseca, ya que corresponde al punto donde la concentración tiende a cero. La viscosidad intrínseca es de aproximadamente 0,9 dL/g para el gel 1X, mientras que para el gel 200X es de 0,4 dL/g [51].

El peso molecular se determinó conociendo la relación entre viscosidad intrínseca y el peso molecular de un biopolímero en el mismo solvente que el compuesto en estudio.



Con el valor de viscosidad intrínseca determinada y utilizando los datos desarrollados para un biopolímero estándar, Figura 25, se obtiene un peso molecular de aproximadamente 70.000 g/mol (70.000 Da) para el gel 1X y un peso molecular promedio de 25.000 g/mol (25000Da) para el gel 200X [5]. Este valor corrobora que se trata de biopolímeros, ya que se encuentra por encima de los 1000Da [52].

La diferencia entre los pesos moleculares del gel 1X y 200X puede ser atribuida a que en el proceso de deshidratación el gel de *Aloe vera* se ve sometido a calor lo que pudiera producir una ruptura en la cadena molecular del polisacárido [53].

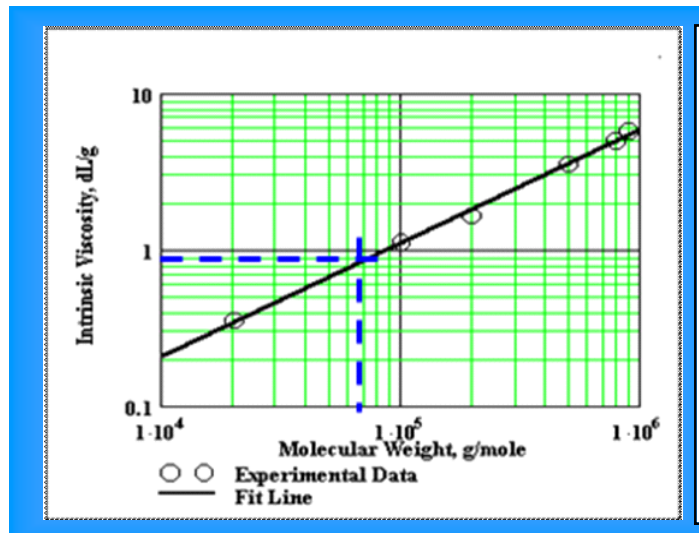


Figura 25. Viscosidad intrínseca en función del peso molecular para un biopolímero estándar [54]

Conductividad y pH

Para analizar el comportamiento químico de los geles de *Aloe vera*, se realizó un estudio de la conductividad y el pH a concentraciones específicas. Esto con la finalidad de establecer la estabilidad de los compuestos, dado que los procesos de desnaturalización de las estructuras pueden ocurrir por distintos tratamientos físicos y

químicos, como calor (estabilidad térmica), presión (estabilidad mecánica) y acidez (estabilidad química) [55].

Como se observa en la Tabla 10, ambas muestras presentan valores elevados de conductividad en comparación con la del agua empleada para las diluciones realizadas [5], lo que implica que estos geles presentan una mayor capacidad de transmitir corriente eléctrica, esta propiedad está directamente relacionada con la presencia de iones en la solución.

Tabla 10. Conductividad y pH de las muestras de *Aloe vera*

Muestra de <i>Aloe vera</i>	Conductividad	pH
Gel 1X	5.600 mS/cm	4,1
Solución acuosa Gel 200X	4.000 mS/cm	3,8

A su vez, la cantidad de iones en la solución del polisacárido se encuentra vinculada al grado de metoxilación del compuesto. El contenido de metóxilo en un polisacárido indica la cantidad de grupos carboxílicos que se encuentran presentes en el mismo [56], lo cual se ve ejemplificado en la Figura 26.

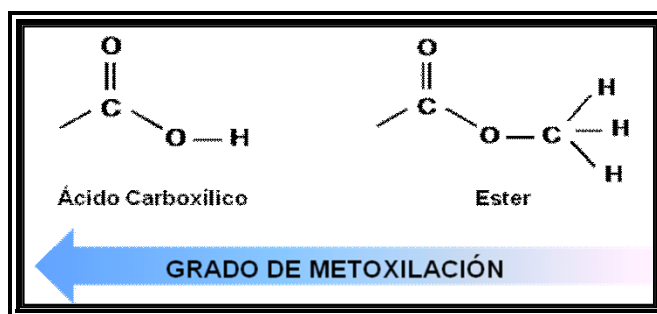
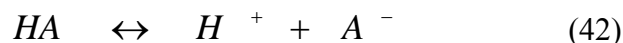


Figura 26. Estructuras relacionadas con el grado de metoxilación



Por tanto en un compuesto con bajo grado de metoxilación predominará una estructura formada por ésteres, mientras que los que poseen un alto grado de metoxilación predominará una estructura compuesta por ácidos carboxílicos. Esta afirmación corrobora la estructura propuesta para el principal componente del polisacárido encontrado en el *Aloe vera*, Figura 13, en la que se puede observar grupos de ácidos carboxílicos presentes.

Por otra parte, se observa que el pH de ambas muestras se encuentra por debajo de 7, lo cual las permite incluir dentro de la clasificación de soluciones ácidas. Considerando la reacción de disociación para un ácido débil (HA), representada en la ecuación 42, se podría obtener la constante de equilibrio ácido.



La constante de equilibrio se expresa [57]

$$K_a = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]} \quad (43)$$

Donde:

K_a : Constante de equilibrio ácido

$[H^+]$: Concentración de protones

$[A^-]$: Concentración de la base conjugado del ácido

$[HA]$: Concentración del ácido

De acuerdo a la reacción de consumo del reactivo y generación de los productos y la relación estequiométrica, se tiene que los moles de H^+ y A^- son iguales, además suponiendo un litro de solución, la expresión de la constante de equilibrio queda de acuerdo a la ecuación 44.



$$K_a = \frac{(\text{moles de } H^+)^2}{\text{moles HA} - \text{moles de } H^+} \quad (44)$$

Mediante la definición del pH presentada en la ecuación 45 se pueden obtener los moles de protones $[H^+]$ para el gel 1X.

$$pH = -\log_{10}[H^+] \quad (45)$$

$$[H^+]_{1X} = 7,9 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

Utilizando concentraciones conocidas para ambas muestras y los pesos moleculares estimados previamente, se procedió a calcular los moles de ácido iniciales.

$$[HA]_{1X} = 4,3 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

Sustituyendo estos valores y los moles de protones calculados según la ecuación 40, se obtuvo el valor correspondiente a la constante de disociación ácida para cada una de las muestras.

$$K_{a(1X)} = 8,4 \times 10^{-5}$$

La fuerza relativa de un ácido se expresa mediante su valor de pK_a , el cual se define como el logaritmo negativo de la constante de disociación ácida [58], como se puede observar en la ecuación 46.

El pK_a permite ver de una manera sencilla en cambios pequeños de este parámetro los cambios asociados a grandes variaciones de K_a . Valores pequeños de pK_a equivalen a valores grandes de K_a , y a medida que el pK_a decrece, la fortaleza del ácido aumenta. Un criterio utilizado para definir la fortaleza de un ácido de acuerdo al valor de su pK_a indica que para valores pequeños de pK_a comprendidos entre -15 y 1 , el ácido es



considerado fuerte o con gran capacidad de disociación; mientras que para ácidos débiles el pK_a se ubica entre 2 y 50.

$$pK_a = -\log_{10}[K_a] \quad (46)$$

Conocida la definición de pK_a y el valor de K_a se determinó dicho parámetro para el gel 1X de *Aloe vera*.

$$pK_{a(1X)} = 5,51$$

$$pK_{a(200X)} = 5,37 [5]$$

Observando los valores obtenidos se puede considerar a ambas muestras (gel 1X y 200X) como ácidos débiles o con capacidad de disociación parcial. Esto puede ser corroborado al establecer una comparación con los pK_a de distintos compuestos orgánicos (Tabla 11).

Tabla 11. Valores de pK_a de distintos compuestos orgánicos

pKa de moléculas orgánicas	
Compuesto	pKa
Ac. Oxálico	1.25
Ac. Dicloroacético	1.35
Ac. 2-fluoroacético	2.60
Ac. 2-cloroacético	2.86
Ac. Fórmico	3.75
Ac. Benzoico	4.20
Ac. Acético	4.76
Solución Aloe vera 200X	5.37
Geles Aloe vera 1X	5.51
Ac. Benzoico	11.00
A. Acético	12.30

La Tabla 11 muestra que el pK_a del gel 1X (5,5) y el pK_a de la solución del gel 200X (5,4) se encuentra en el intervalo de pK_a de los otros ácidos orgánicos débiles con los



que se ha comparado (1,25 – 12,30), lo que sugiere la presencia de grupos carboxílicos en la estructura del polisacárido.

Evaluación del gel de *Aloe vera* 1X como inhibidor de incrustaciones

Para el estudio del gel de *Aloe vera* 1X como inhibidor de incrustaciones se tomó muestra de tres tipo de estos geles:

- ✓ Gel 1X no decolorado: es un gel de *Aloe vera* al cual no se le ha retirado completamente el acíbar, y por tanto presenta un aspecto amarillento.
- ✓ Gel 1X decolorado: es un gel de *Aloe vera* que ha sido sometido a un filtrado por carbón activado lo que permite remover todas las impurezas y presenta un aspecto cristalino.
- ✓ Gel 1X estabilizado: es un gel 1X decolorado pero que además se le ha agregado estabilizantes para prevenir su descomposición por la acción de bacterias u hongos.

La Figura 27 muestra la evaluación del *Aloe vera* como inhibidor de incrustaciones de carbonatos de calcio, a una misma dosis. Los geles hidratados (geles 1X) se utilizaron a concentraciones del 100% p/p debido a su bajo contenido de polisacáridos, mientras que el gel deshidratado (ó 200X) se utilizó a una concentración previamente determinada de 15 % p/v.

Con la finalidad de calcular las eficiencias, se determinó que la concentración de Ca^{2+} en la solución madre que fue de 1600 ppm y se refiere a la concentración de dichos iones en el agua empleada para realizar las pruebas (Norma NACE TM0374). El objetivo de un inhibidor de incrustaciones es tratar de mantener el contenido de calcio lo más cercano posible al valor de la solución madre porque si dicho contenido disminuye significa que el resto ha precipitado en forma de carbonato de calcio, siendo este mineral el responsable de las incrustaciones. Cuando no sé a agregado



ningún tipo de inhibidor al sistema el contenido de calcio llega a unos 720 ppm, a esta concentración se le identifica como blanco.

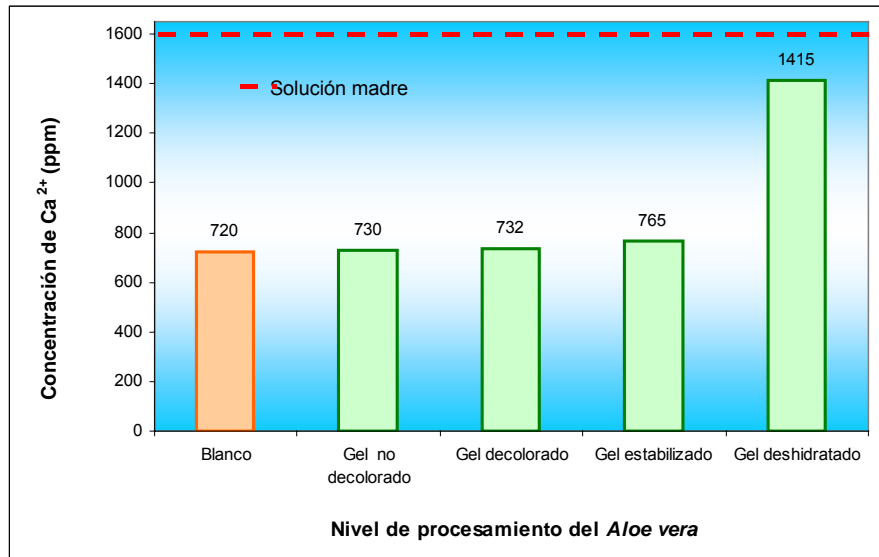


Figura 27. Efecto de los geles de *Aloe vera* en la precipitación del carbonato de calcio de acuerdo a la norma NACE TM0374

Como se observa en la Figura 27 cuando existe la presencia del *Aloe vera* en el medio, el contenido de calcio en la solución se incrementa lo que indica que hay una menor precipitación de CaCO_3 , es decir, se previene el fenómeno de incrustaciones.

Como puede apreciarse en la Figura 28, los geles hidratados (1X) no son eficientes en el proceso de inhibición, esto pudiera deberse al bajo porcentaje de polisacáridos contenido en los mismos. Mientras que el gel deshidratado presenta una alta eficiencia en el proceso de inhibición, lo que indica que el tratamiento de deshidratación permite concentrar los polisacáridos y los cuales están directamente relacionado con la eficiencia para inhibir la precipitación de carbonato de calcio.

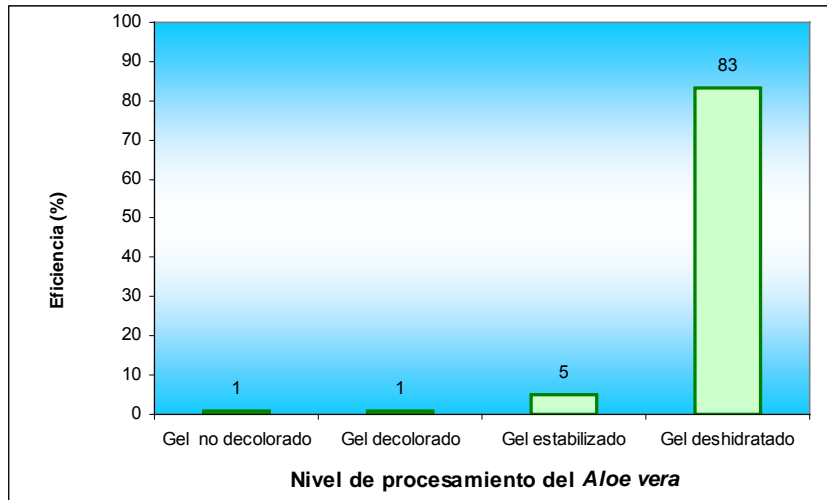


Figura 28. Porcentajes de eficiencia de los geles de *Aloe vera* como inhibidor de incrustaciones

Los precipitados que se formaron en ausencia y en presencia de los geles hidratados de *Aloe vera* fueron analizados por microscopía electrónica de barrido (MEB) para obtener un patrón de referencia y de esta manera estudiar el efecto que causan estos geles en la formación de los cristales de CaCO_3 .

La Figura 29 presenta las MEB donde se observa el efecto que producen los geles hidratados de *Aloe vera* al interactuar con los cristales de carbonato de calcio produciendo un cambio en la estructura de los mismos, lo que reitera la influencia que tienen los polisacáridos sobre el proceso de precipitación del CaCO_3 .

De acuerdo con los resultados de las MEB (Figura 29), los geles hidratados de *Aloe vera* modifican la estructura del CaCO_3 precipitado al igual que el 200X que fue demostrado en estudios anteriores [5]. Sin embargo, su propiedad de inhibir las incrustaciones no se manifiesta debido a su bajo contenido de materia activa.

En una aplicación a escala industrial con los geles hidratados se requeriría la inyección de grandes volúmenes del mismo, lo que sería poco viable porque se



tendría una inundación de los sistemas de producción con este producto, lo que implicaría gastos operacionales en energía y en el manejo del agua.

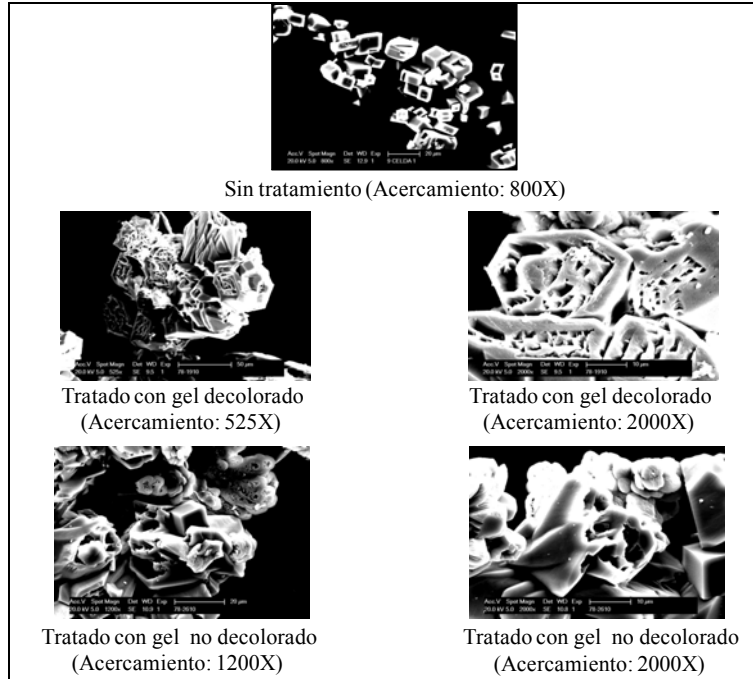


Figura 29. Comparación de los cristales formados en ausencia y en presencia de los geles hidratados de *Aloe vera*

Por esta razón, en este punto de la investigación se decidió el escalamiento a nivel de prueba de campo del inhibidor de incrustaciones a partir del gel de *Aloe vera* 200X.

Caracterización microbiológica del inhibidor de incrustaciones a base del gel de *Aloe vera* 200X

Las investigaciones realizadas [4, 5] hasta ahora han arrojado resultados que afirman el poder inhibidor del producto, sin embargo, por ser éste un producto natural biodegradable, es susceptible al ataque, tanto de radicales libres como de microorganismos.



Los radicales libres son átomos o moléculas que poseen uno o más electrones no apareados girando en sus órbitas externas. Esta condición, químicamente inestable, lo vuelve muy activo puesto que el electrón impar busca otro electrón para salir del desequilibrio atómico. Al transferirse electrones, los radicales libres promueven la oxidación indeseada del producto. Esta acción puede ser inhibida o minimizada con el uso de antioxidantes.

Los antioxidantes son sustancias que, presentes en bajas concentraciones con respecto a las de un sustrato oxidable (biomoléculas), retardan o previenen la oxidación. Al interactuar con el radical libre, el antioxidante cede un electrón, se oxida y se transforma en un radical libre débil o no tóxico[59]. Algunos antioxidantes usados comúnmente son: ácido ascórbico, ácido cítrico y ácido adípico.

Por otra parte, los microorganismos son seres vivos que solo se pueden observar utilizando microscopios ópticos o electrónicos. En este grupo están incluidas las bacterias, hongos, virus y protozoos [60].

- ✓ Las bacterias: son organismos unicelulares que viven como células individuales o células no diferenciadas agregadas, es decir, sin formar tejidos. Estructuralmente, tienen la forma más simple de los microorganismos y se reproducen asexualmente por división celular. Las bacterias pueden dividirse en Gram Positivas y Gram Negativas dependiendo del comportamiento observado al ser teñidas con colorantes específicos [61]. Esta clasificación las caracteriza según el espesor de su membrana, lo que es muy útil al momento de necesitarse un preservante para combatirla.

- ✓ Los Hongos: son organismos que realizan una digestión externa de sus alimentos, secretando enzimas, y absorben luego las moléculas disueltas restantes de la digestión. Los hongos son los agentes de descomposición primarios de la materia muerta de las plantas y de animales en muchos



ecosistemas. Pueden ser unicelulares o pluricelulares, aunque frecuentemente en la misma especie se observan fases de uno y otro tipo. La mayoría de los hongos se reproducen por esporas, diminutas partículas de protoplasma rodeado de pared celular [60].

Se denomina levadura a cualquiera de los diversos hongos microscópicos unicelulares que son importantes por su capacidad para realizar la fermentación de carbohidratos, produciendo distintas sustancias. Producen enzimas capaces de descomponer diversos sustratos, principalmente los azúcares [64].

- ✓ Los virus: son entidades no celulares de muy pequeño tamaño, por lo que debe recurrirse al microscopio electrónico para su visualización. Son agentes infectivos de naturaleza obligadamente parasitaria intracelular, que necesitan su incorporación al protoplasma vivo para que su material genético sea replicado por medio de su asociación más o menos completa con las actividades celulares normales, y que pueden transmitirse de una célula a otra. Los virus, al carecer de las enzimas y precursores metabólicos necesarios para su propia replicación, tienen que obtenerlas de la célula huésped que infectan.

- ✓ Los protozoos: no tienen estructuras internas especializadas a modo de órganos o, si las tienen, están muy poco diferenciadas. Los protozoos se alimentan de bacterias, productos de desecho de otros organismos, algas y otros protozoos.

Los microorganismos crecen y se multiplican utilizando los materiales de su medio ambiente inmediato. Cuando se consideran los problemas de deterioro ocasionados por los microorganismos, deben tomarse en cuenta la variedad de reacciones químicas que pueden llevar a cabo y la velocidad a la cual pueden ocurrir. Estas reacciones pueden ocasionar cambios en el color, olor y la consistencia del producto.



El crecimiento de bacterias, mohos o levaduras en los productos puede además, hacerlos inseguros e inaceptables para su uso. Una forma de combatir los microorganismos es mediante la utilización de preservantes.

Los preservantes son sustancias, de origen natural o artificial, que se adicionan a un producto para detener o minimizar el deterioro causado por la presencia de diferentes tipos de microorganismos.

La Tabla 12 muestra los resultados obtenidos de la evaluación microbiológica del inhibidor de incrustaciones a base de *Aloe vera* 200X manufacturado 15 días antes de los ensayos.

Tabla 12. Evaluación microbiológica del inhibidor de incrustaciones a base del gel de *Aloe vera* 200X

Muestra / Normas	Aeróbios Mesófilos (UFC/ml)	Mohos y levaduras (UFC/ml)	Coliformes totales (NMP/100ml)	Coliformes fecales(NMP/100ml)
200X	$2,8 \times 10^5$	$4,0 \times 10^3$	Ausente	Ausente
Norma	COVENIN 902-1987 [62]	COVENIN 1337-1990	COVENIN 1104-1984 [63]	COVENIN 1104-1984

UFC: Unidades Formadoras de Colonias

NMP: Números Más Probable

La medida de los aeróbios mesófilo contabiliza la presencia de bacterias a causa de la exposición al ambiente, se recuenta sólo células bacterianas vivas pero no diferencia el tipo de ellas.

El recuento de los aerobios mesófilos refleja: contenido microbiano de materiales crudos e ingredientes, la eficiencia del procedimiento de elaboración/procesos, la condición de higienes de los equipos y utensilios y la relación tiempo – temperatura de almacenamiento y distribución. Un recuento bajo de aeróbios mesófilos no implica o no asegura la ausencia de patógenos o sus toxinas, de la misma manera un recuento elevado no significa presencia de flora patógena [64].



Los hongos son organismos eucarióticos (con células nucleadas) que realizan una digestión externa de sus alimentos, secretando enzimas, y absorben luego las moléculas disueltas resultantes de la digestión, es decir, que se alimentan osmotróficamente (como las plantas) absorbiendo sustancias disueltas, pero a diferencia de aquéllas los nutrientes que toman son orgánicos.

La presencia de bacterias coliformes en los alimentos no significa necesariamente que hubo una contaminación fecal o que hay patógenos entéricos presentes. Las bacterias coliformes son particularmente útiles como componentes de criterios microbiológicos para indicar la contaminación postprocesos térmicos. Para el caso de productos expuestos a los suelos (como el *Aloe vera*) está medida pudiera indicar contaminación fecal de seres vivos [64].

Como se observa en la Tabla 12 no se encontró la presencia de coniformes totales ni fecales, lo que indica que no hay indicios de que el tratamiento térmico a causa del protocolo de formulación del producto conduzca a una contaminación de la muestra, o que el *Aloe vera* de donde procede estuviese contaminada. Cabe destacar, que el *Aloe vera* 200X utilizado en la formulación del inhibidor de incrustaciones fue suministrado por una empresa nacional que lo destina al consumo humano, por lo que era de esperarse que este tipo de bacterias estuviese controlado.

Así mismo, en la Tabla 12 se muestra que existió la presencia de aeróbicos mesófilos y mohos y levaduras, lo que indica la contaminación microbiana del inhibidor de incrustaciones posiblemente por malas prácticas en su elaboración o por las condiciones de almacenamiento a las que fue expuesto.

Considerando la presencia de microorganismos en la muestra estudiada del inhibidor de incrustaciones y que en una prueba de campo de la tecnología o en una posible masificación de la misma, el inhibidor de incrustaciones va a estar sometido a las condiciones del campo donde se encuentre la instalación donde va hacer aplicado,



altas y bajas temperaturas, la manipulación por el ser humano, entre otros, se requiere garantizar la vida útil del producto mediante la adición de algún tipo de preservante.

Para el estudio de la preservación y estabilidad de un inhibidor de incrustaciones a base de *Aloe vera* se realizó un análisis microbiológico por medio de una siembra de bacterias de dos muestras del inhibidor. Las muestras consistieron en una solución de inhibidor al 15%p/v a partir del gel de *Aloe vera* 200X.

La primera muestra (sin degradar) fue preparada ocho días antes de realizarse el análisis microbiológico y la segunda muestra (degradada debido a la manipulación y almacenamiento no adecuado) fue preparada aproximadamente tres meses antes de la cuantificación de bacterias. Ambas muestras fueron almacenadas en recipientes sin esterilizar. Se realizó la dilución de las muestras hasta 10^{-10} , por dilución seriada, y se sembraron en placas de Petri empleando Medio de Cultivo Tripticasa de Soya (rico en nutrientes) y agar para solidificar el medio y así evitar el movimiento de las colonias bacterianas pero permitiendo su crecimiento.

Al cabo de cuatro días de incubación, se realizó el conteo de bacterias en las placas, con base en la Norma ISO 4833:1991 [65], según la cual se debe realizar el mismo en las placas que posean de 30 a 300 unidades formadoras de colonias (UFC).

Se obtuvo, para la muestra sin degradar, dos tipos de bacterias diferentes morfológicamente, la primera de color beige, circular, borde liso y brillante, y la segunda de color blanco, circular, borde liso y muy brillante. Para esta misma muestra, se determinó un total de $(4 \pm 2) \times 10^6$ UFC/mL (Figura 30 a).

Para la segunda muestra (degradada) se observó el crecimiento de un hongo de color blanco de 1,2 cm de diámetro y cuatro tipos de bacterias diferentes morfológicamente. La primera de ellas fue de color beige, circular, borde liso, brillante; la segunda fue de color beige, forma irregular, brillante. La tercera fue de

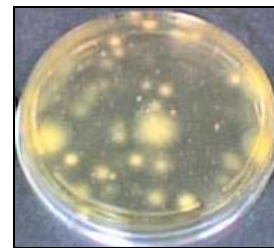


color beige oscuro, circular, brillante y con borde liso. La última fue de color amarillo, circular, brillante y más grande que las anteriores. El total de bacterias para esta muestra fue $(8 \pm 3) \times 10^5$ UFC/mL (Figura 30b).

Con el objetivo de evaluar las condiciones óptimas de estabilización y preservación del producto, se determinaron las diferentes variables que afectan el crecimiento de microorganismos, siendo éstas: adición de preservantes comerciales, adición de antioxidantes, la esterilización del recipiente de envasado y la manipulación de la solución.



a) Muestra sin degradar, placa correspondiente a la dilución 10^{-1}



b) Muestra degradada, placa correspondiente a la dilución 10^{-1}

Figura 30. Análisis microbiológico de muestras sin degradar y degradada

Se realizó el análisis microbiológico a muestras almacenadas en recipiente estéril sin aditivos, con antioxidantes (ácido ascórbico), con preservantes comerciales (P1 y P2) y con la combinación de antioxidantes y preservantes comerciales. Para el caso de recipiente no estéril, se realizaron ensayos sin aditivos, con antioxidantes y con la combinación de preservantes comerciales y antioxidantes.

Los análisis microbiológicos fueron divididos por ensayos para su estudio particular:

Para el primero de estos ensayos se preparó una solución al 15%p/v del inhibidor a partir de gel deshidratado (*Aloe vera* 200X) y se envasó en un recipiente de vidrio estéril. Se eligió dos preservantes de un conjunto de muestras de los mismos, según el



espectro de actividad de los anteriores. Los preservantes comerciales P1 y P2 fueron escogidos debido a que ambos combaten bacterias, mohos y levaduras, y son permisibles para uso cosmético, por lo que pueden ser considerados de baja toxicidad.

Se adicionó, por cada 75mL de inhibidor de incrustaciones, 25 μ L de cada uno de los preservantes (333 ppm), colocando los mismos en la región de menor concentración sugerida por el fabricante (entre 300 y 3000ppm). La solución de inhibidor tenía ocho días de ser preparada al momento de la siembra. Se realizó el estudio por duplicado para cada condición (Control, P1 y P2) y ajustado a la Norma ISO 4833:1991 [65].

Luego de siete días de seguimiento al crecimiento bacteriano no se evidenció presencia de bacterias en la muestra control (sin preservantes) ni para las muestras con preservante (P1 y P2) (Figura 31).

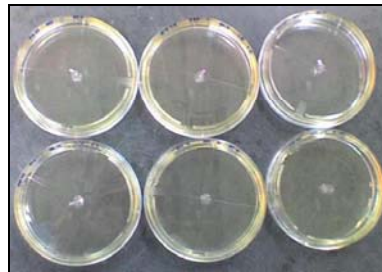


Figura 31. Análisis microbiológico de muestras control y con preservantes (P1 y P2)
Muestra Control, Preservante 1 y Preservante 2, placas correspondiente a la dilución 10^{-1} de las dos réplicas

El segundo ensayo consistió en el análisis de la solución de inhibidor con la combinación de los preservantes comerciales antes mencionados y ácido ascórbico como antioxidante. La concentración de los preservantes comerciales fue 333 ppm, al igual que para el ensayo anterior y la concentración del ácido ascórbico fue 0,1%, que es la cantidad que colocan los fabricante del gel de *Aloe vera* 200X para su preservación.



Los resultados, luego de 17 días de seguimiento, fue la ausencia de bacterias en las diferentes soluciones. Sin embargo, al observar las soluciones madre del inhibidor para ambas condiciones (Recipiente Estéril y Recipiente No Estéril), que contenían solo el ácido ascórbico, se notó la presencia de un hongo de color blanco en la solución del recipiente no estéril, lo que corrobora la condición antioxidante y bactericida del ácido, más no una condición fungicida (Figura 32).

Finalmente, en un tercer ensayo, se prepararon cuatro soluciones de inhibidor de incrustaciones, dos de las cuales se almacenaron en recipientes estériles y a una de ellas se le adicionó ácido ascórbico hasta una concentración de 0.1%. Las otras dos soluciones se almacenaron en recipientes no estériles y a una de ellas se le adicionó, igualmente hasta 0.1%, ácido ascórbico. Estas soluciones se colocaron en un incubador a 35°C para su observación y análisis microbiológico.



Figura 32. Análisis microbiológico de la actividad de antioxidantes y preservantes sobre el inhibidor a base de *Aloe vera*

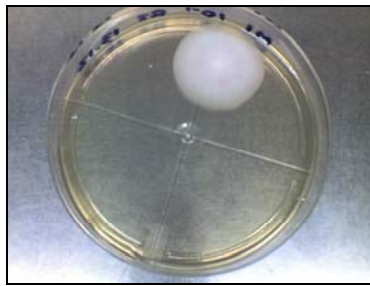
Recipientes con soluciones madre del inhibidor luego de los análisis microbiológicos (Izquierda: Recipiente Estéril, Derecha: Recipiente no Estéril)

Se realizó la cuantificación de bacterias después de nueve días de preparadas las soluciones, obteniendo, luego de dos días de incubación, la presencia de un hongo de color blanco de 3,2 cm de diámetro en la muestra de inhibidor almacenada en recipiente estéril sin ácido ascórbico, un hongo de color blanco de 3,0 cm de diámetro en la muestra almacenada en recipiente no estéril sin ácido y la ausencia de hongos y bacterias para las muestras que contenían 0,1% de ácido ascórbico almacenadas tanto en recipiente estéril como no estéril (Figura 33).

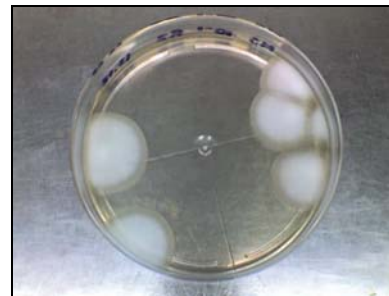


En resumen (Figura 34), se evidenció la presencia de bacterias sólo en el caso donde el recipiente fue no estéril y sin aditivos y se observó el crecimiento de un hongo en los casos donde la muestra no contenía aditivos, tanto en recipiente estéril como no estéril.

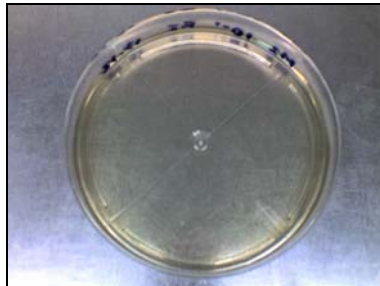
Se puede concluir que el inhibidor de incrustaciones a base de *Aloe vera* puede ser estabilizada de dos formas: la primera a partir de la adición de ácido ascórbico (0,1%) como antioxidante y preservante del producto y, la segunda, mediante la adición de preservantes comerciales de amplio espectro. Es recomendable, además, la esterilización de los recipientes de envasado y la manipulación mínima del producto para prevenir o minimizar el crecimiento de microorganismos.



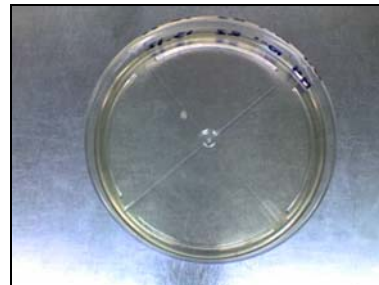
a) Muestra en recipiente estéril sin aditivos, placa correspondiente a la dilución 10^{-1}



c) Muestra en recipiente no estéril sin aditivos, placa correspondiente a la dilución 10^{-1}



b) Muestra en recipiente estéril con ácido ascórbico 0.1%, placa correspondiente a la dilución 10^{-1}



d) Muestra en recipiente no estéril con ácido ascórbico 0.1%, placa correspondiente a la dilución 10^{-1}

Figura 33. Análisis microbiológico de la actividad del ácido ascórbico y el envasado del producto sobre el inhibidor a base de *Aloe vera*.

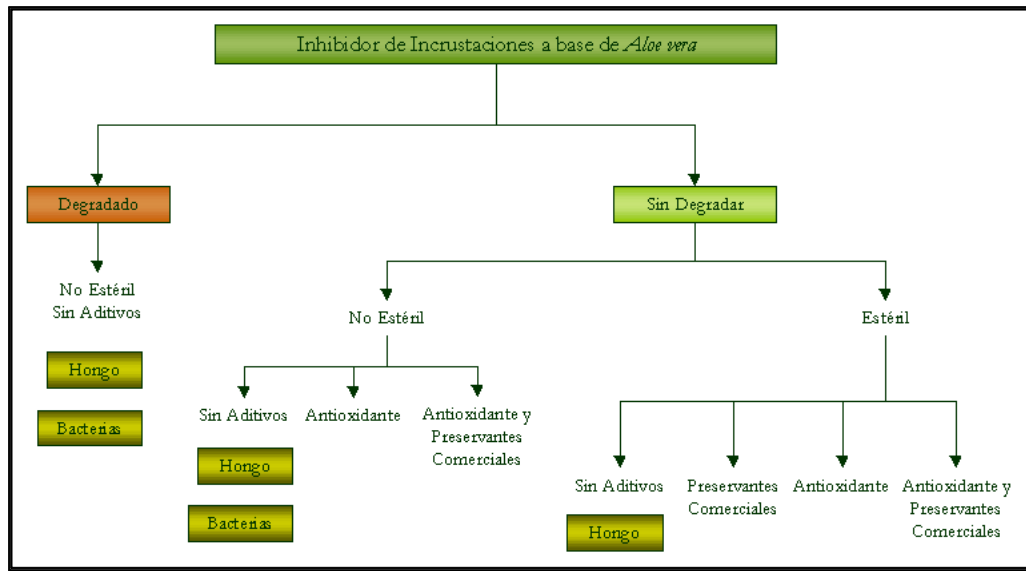


Figura 34. Resumen de los ensayos de estabilización del inhibidor a base de *Aloe vera* 200X

Mecanismo de Inhibición de Incrustaciones del *Aloe vera*

Retención de calcio en estructuras de *Aloe vera*

En la formulación y manufactura del inhibidor de incrustaciones a base de gel de *Aloe vera*, se determinó mediante ensayos de inhibición de incrustaciones, según Norma NACE TM0374, que existe una retención de los iones calcio presentes en una solución acuosa cuando en el medio se encontraba presente el gel de *Aloe vera*.

La Figura 35 muestra la cantidad de calcio que se mantiene en solución en presencia del gel de *Aloe vera*, a distintas concentraciones, y en ausencia de éste.

En todos los casos se observa (Figura 35) que los iones de calcio precipitaron en menor cantidad cuando en el sistema se tiene gel de *Aloe vera*, y que a medida que se incrementa la concentración de dicho inhibidor la retención aumenta hasta un punto donde prácticamente se mantiene constante y cercano al 100% de retención.



Esto indica que existe una dosis donde la eficiencia de retención es máxima y no se tiene un efecto de reversión hasta el rango evaluado como puede ocurrir con los productos comerciales.

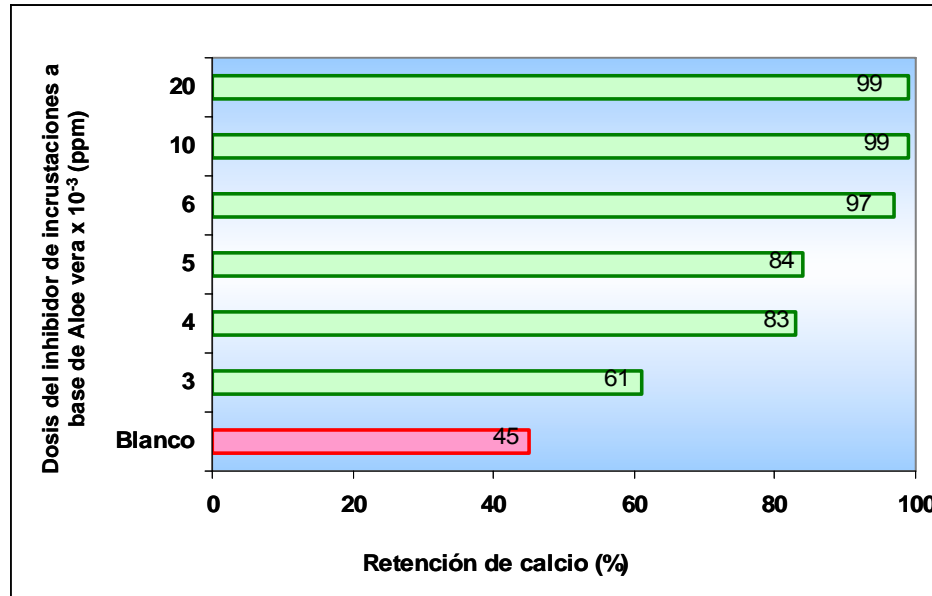


Figura 35. Retención de calcio en solución sin y con presencia del inhibidor de incrustaciones a base de *Aloe vera*

De la misma manera se evaluó la eficiencia del inhibidor de incrustaciones a una dosis fija variando el contenido de iones calcio en la solución (Figura 36). En este caso, como se desea establecer control en el fenómeno de incrustaciones en líneas de producción, la concentración de Ca^{2+} es un factor importante en la eficiencia del inhibidor y está varía según la ubicación geográfica de las instalaciones. Un análisis fisicoquímico de aguas de líneas de producción que presentan problemas de incrustaciones, ubicadas en el Occidente de Venezuela, arrojó un intervalo de valores entre 3 ppm y 2.780 ppm de Ca^{2+} [9].

La concentración de Ca^{2+} establecida por la norma NACE TM0374 es de 1600 ppm. Con la finalidad de verificar la eficiencia de la solución del gel de *Aloe vera* 200X, a



su concentración crítica, se realizaron pruebas de acuerdo a esta norma ajustando la concentración de Ca^{2+} a 2700 ppm. En la Figura 36 se presenta la comparación de las eficiencias a las dos concentraciones planteadas.

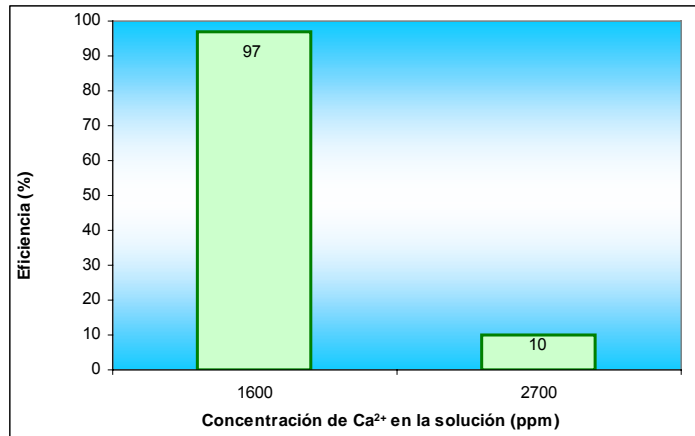
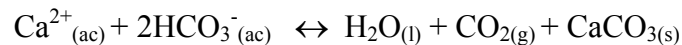


Figura 36. Influencia de la concentración de Ca^{2+} en la eficiencia de la solución de *Aloe vera* 200X como inhibidor de incrustaciones

De acuerdo a la Figura 36, la capacidad de retención de calcio es mayor cuando la en la solución existe menor cantidad de calcio, esto puede deberse:

1. La cinética de la reacción de precipitación del CaCO_3 se ve favorecida cuando se incrementa la cantidad de iones Ca^{++} o HCO_3^- , según la ecuación 5.



2. La cantidad de polisacáridos del gel de *Aloe vera* se satura con los iones de calcio que es capaz de retener. Esto se demostró en la Figura 35 donde para una concentración fija de calcio en solución el polisacárido es capaz de retener casi la totalidad del calcio a una dosis determinada. Es decir, existe una cantidad de calcio máximo que puede ser retenida por una cantidad fija del polisacárido.



Se puede observar (Figura 36) que el porcentaje de eficiencia de la solución de *Aloe vera* 200X a 2700 ppm de Ca^{2+} es mucho menor que a la concentración establecida por la norma. Este comportamiento era de esperarse ya que la cinética de la reacción de formación del carbonato de calcio se ve afectada directamente por la concentración de Ca^{2+} , teniéndose que la precipitación de este mineral se incrementa con el aumento de la concentración de calcio en solución [18].

Por otro lado, se conoce que la razón por la cual los polisacáridos pueden presentar diferentes propiedades reológicas en solución, se debe a que sus estructuras primarias determinan las formas que pueden adoptar en sistemas acuosos [66]. Una de estas propiedades es el cambio en el comportamiento de la viscosidad alrededor de una concentración del polisacárido, la cual se define como Concentración Crítica (C^*). Por debajo de la C^* predominan las interacciones soluto-solvente (bajo nivel de interacción entre las cadenas moleculares), mientras que por encima de ese punto prevalecen las interacciones soluto-soluto (alto nivel de interacción entre las cadenas moleculares) [41]. La C^* para el gel de *Aloe vera* 200X se presenta en la Figura 37.

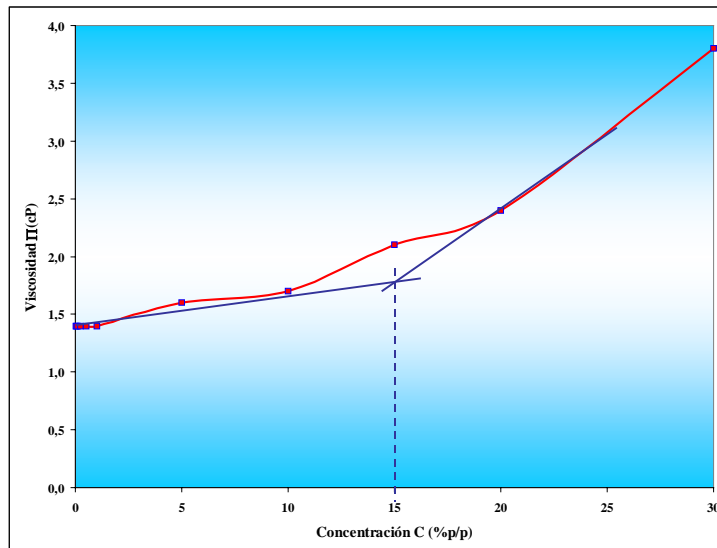


Figura 37. Variación de la viscosidad en función de la concentración del gel de *Aloe vera* 200X



La Figura 37 presenta el cambio en el comportamiento de la viscosidad, que viene asociado a un cambio de pendiente, se da alrededor de una Concentración Crítica (C^*) de 15%, donde se establece que a concentraciones inferiores a esta la solución se considera diluida y a concentraciones superiores a esta se dice que la solución está concentrada [66].

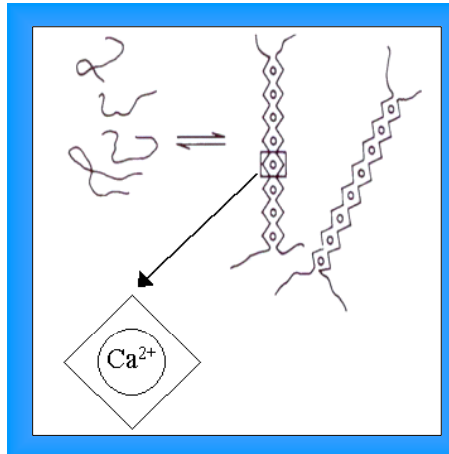


Figura 38. Modelo de caja de huevo

Otra propiedad reológica importante de los polisacáridos es la habilidad para formar geles en fase acuosa, la cual está directamente relacionada a la asociación molecular específica de las cadenas. Las moléculas de polisacáridos interaccionan con cationes divalentes, particularmente con el calcio, el cual forma puentes entre dos grupos carboxilos pertenecientes a dos cadenas diferentes en estrecho contacto [56]. Esto se conoce como el modelo de caja de huevo [66], el cual se ve representado en la Figura 38.

Los precipitados formados en los ensayos reportados en la Figura 35, fueron analizados por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) con la finalidad de observar los cambios morfológicos ocurridos en los mismos.

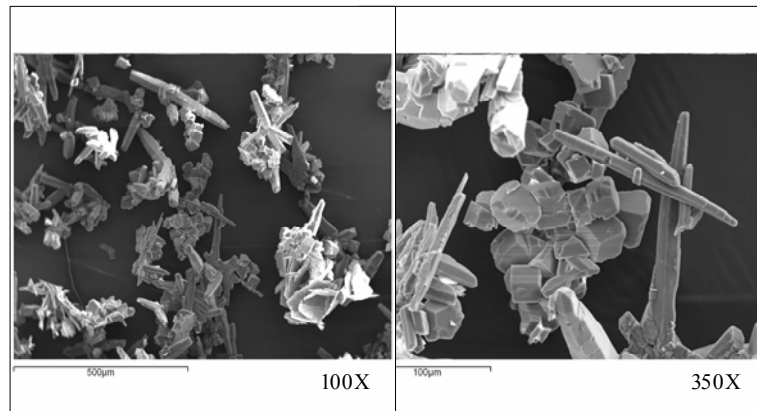


Figura 39. MEB de los cristales formados en ausencia del incrustaciones a base de *Aloe vera*

Para confirmar esta morfología, en el presente trabajo se realizó un análisis por Difracción de Rayos X (DRX) a estos precipitados, el cuál arrojó 2 tipos de estructuras presentes, calcita y aragonita, que son las 2 estructuras termodinámicamente más estables para el carbonato de calcio.

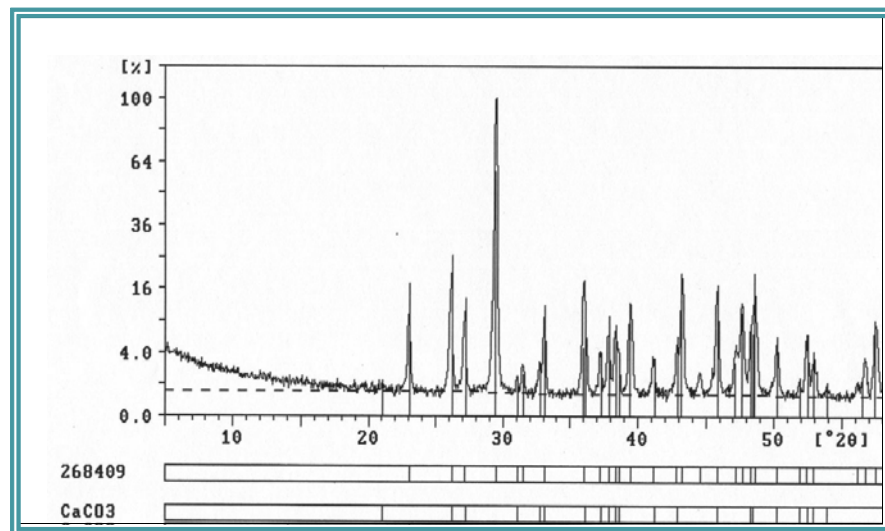


Figura 40. DRX de los cristales formados en ausencia del inhibidor de incrustaciones a base de *Aloe vera*



Como se conocía la existencia de una concentración crítica determinada (C^*), donde ocurre un cambio en el comportamiento de la viscosidad, se evaluó la interacción del biopolímero con los cristales de calcio a tres concentraciones. A una concentración de 10% p/p (por debajo de C^*), a una concentración de 15% p/p (C^*) y a una concentración de 20% p/p (por encima de C^*). La MEB presentada en la Figura 41 corresponde a los cristales formados al aplicarse la misma dosis del tratamiento con las tres formulaciones.

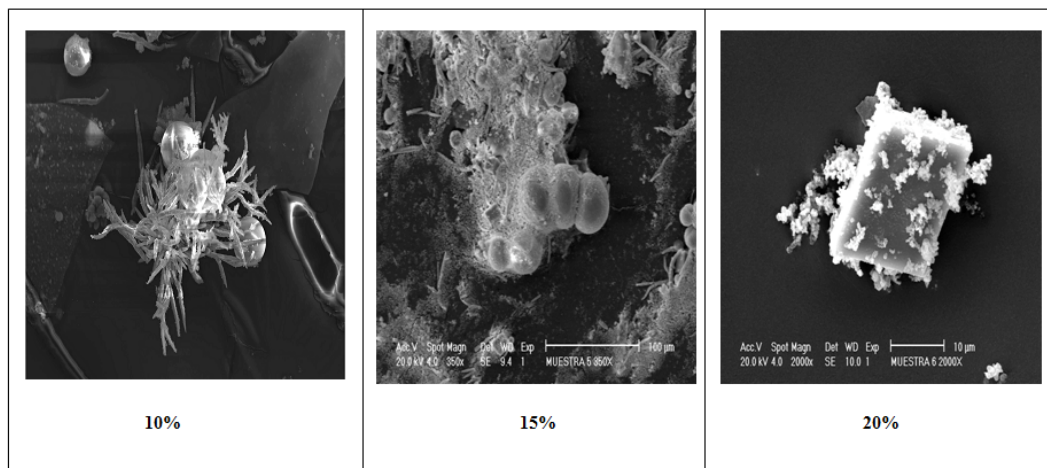


Figura 41. Cambios morfológicos de los cristales de CaCO_3 asociados a las diferentes concentraciones

La influencia de la concentración crítica en el efecto que produce el gel de *Aloe vera* sobre la formación de los cristales de CaCO_3 se evidencia en la Figura 41, donde puede observarse que la morfología de los cristales formados varía con la concentración del producto formulado para una misma dosis de los mismos.

El cambio en la morfología de los cristales de carbonato de calcio sugiere la formación de estructuras termodinámicamente menos estables como consecuencia de la presencia de macromoléculas funcionales. La DRX de estos precipitados (Figura 42) arrojó 2 tipos de estructuras presentes, calcita y vaterita. Al comparar estas estructuras con las encontradas en los precipitados sin tratamiento de inhibición,



encontramos que por un lado que la estructura tipo calcita se encuentra presente en ambos precipitados, y por otro lado, que existe un cambio de morfología cristalina, de aragonita a vaterita, lo que implica una disminución en la estabilidad termodinámica de los carbonatos de calcio al ser tratados con *Aloe vera*, razón por la cual son retenidos en solución.

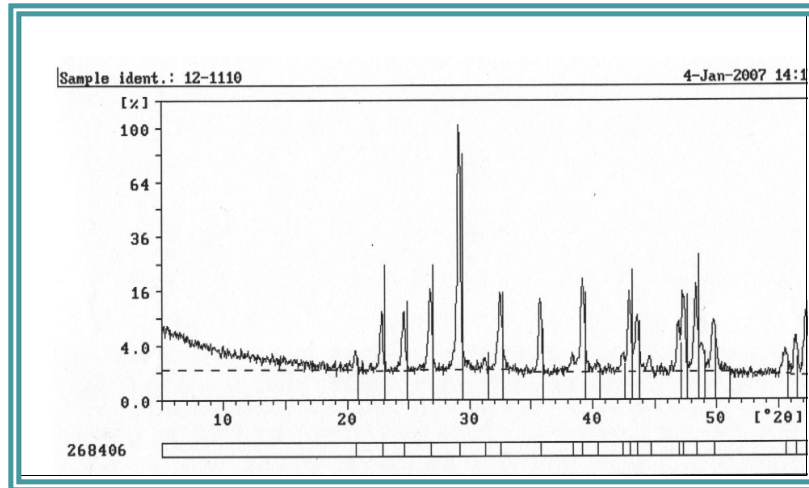


Figura 42. DRX de los cristales formados a distintas dosis del inhibidor de incrustaciones a base de *Aloe vera*

La interacción de los componentes activos del gel de *Aloe vera* con los cristales de carbonato de calcio es la responsable del proceso de modificación de la morfología cristalina de los mismos, y por ende, responsable del fenómeno de inhibición de incrustaciones.

En resumen, de estas evaluaciones se infiere que el mecanismo de retención de calcio está asociado a un proceso de estabilización de los polisacáridos en el cual utilizan los iones divalentes presente en solución acuosa para obtener un empaquetamiento capaz de darles estabilidad conformacional, y esto a su vez causa modificación de las estructuras cristalinas de los sólidos que puedan precipitar en ese sistema, pero dicho



fenómeno ocurre de forma optima a una concentración crítica del inhibidor de incrustaciones en la solución.

Además, va a existir una dosis de aplicabilidad optima, de acuerdo a la concentración de los iones en solución, donde el polisacárido es capaz de retener la mayor cantidad de iones sin desperdiciar producto.

Escalamiento del inhibidor de incrustaciones a base del gel de *Aloe vera*

De acuerdo a lo demostrado [4], el gel de *Aloe vera* a una concentración crítica establecida puede prevenir la precipitación de los carbonatos de calcio e incluso la modificar la estructura cristalina de los sólidos formados.

En esta investigación se abordará el escalamiento del inhibidor de incrustaciones a base de *Aloe vera* 200X, para lo cual, primeramente, se estudiara a escala laboratorio simulando condiciones reales de tres sistemas distintos de producción de las áreas de PDVSA:

a) Estación de Flujo, División Occidente

El agua asociada a la mayoría de los pozos de las Unidades de Explotación de la División Occidente, se han caracterizado por presentar altos valores de inestabilidad carbonática, lo que se traduce en problemas de obstrucción en las líneas y equipos asociados al transporte de crudo, especialmente en las Estaciones de Flujo, ya que las condiciones físicas del agua asociada al crudo son perturbadas (separación del gas, cambio de presión) de forma tal que se excede su capacidad de saturación, y por ende se produce la precipitación de sales, las cuales forman incrustaciones.

Para estudiar la eficiencia del inhibidor de incrustaciones en esta División se selecciono aguas asociadas al crudo de una Estación de Flujo, por considerarse que es



una de las que presenta mayor tendencia a la formación de carbonatos de calcio, ya que el agua (crudo/agua) que reciben provenientes de los pozos presentan alto contenido de dureza total (ppm de carbonatos de calcio y magnesio), y alcalinidad total (mg/L CaCO₃), que aunado a los cambios de presión y temperatura del sistema reflejan la inestabilidad carbonática del agua.

La Estación de Flujo seleccionada está ubicada en suroeste del Lago de Maracaibo en el estado Zulia. En la Figura 43 se muestra una vista de la estación de flujo.

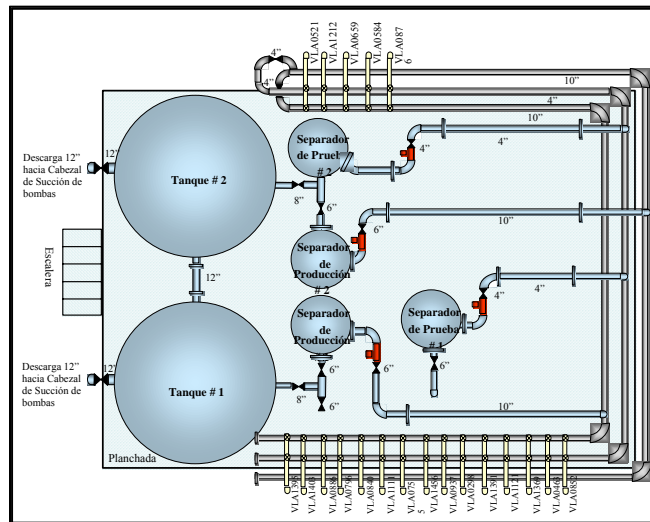


Figura 43. Estación de Flujo Occidente, vista del nivel superior

La estación de flujo cuenta principalmente con dos separadores de prueba y dos de producción, así como dos tanques de almacenamiento. A esta estación puede llegar la producción de aproximadamente 40 pozos (activos e inactivos), y es aquí donde se realiza la separación primaria del fluido multifásico.

En el nivel intermedio de la estación (52) se cuenta con una batería de bombas que proporcionan la fuerza impulsora para transportar el crudo hasta el patio de tanque. Como ya se ha dicho esta estación de flujo se encuentra Lago de Maracaibo, por lo

que el oleoducto desde la plataforma a patio de tanque se encuentra sumergido en el agua. Esa línea transporta esencialmente una emulsión crudo/agua pero a las condiciones de operación y por la inestabilidad creada en la separación primaria, generalmente, ocurre la precipitación de sales causantes de las incrustaciones, por lo que se requiere la inyección de tratamiento químico en esta zona para prevenir ese fenómeno.

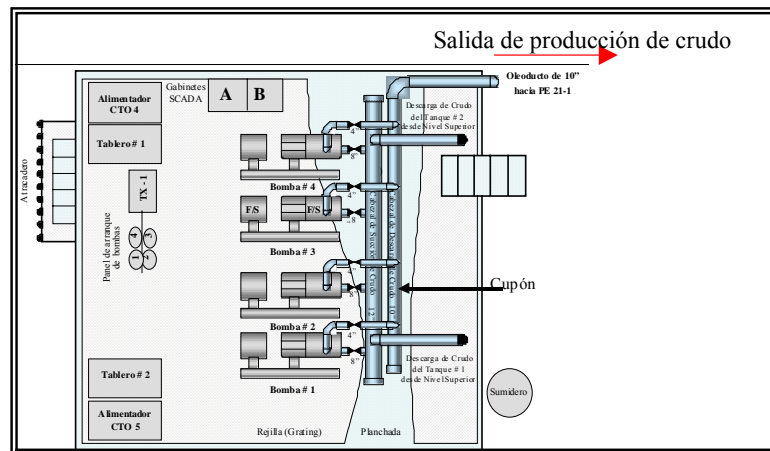


Figura 44. Estación de Flujo Occidente, vista del nivel intermedio

Con la caracterización físico química del agua asociada al crudo a la salida de la Estación de Flujo, y las condiciones de operación del gasoducto se determinó el Índice de saturación/estabilidad según Stiff & Davis para este sistema.

La Figura 45 muestra el índice de saturación según Stiff & Davis para el agua asociada al crudo de la Estación de Flujo donde se indica que el índice de estabilidad carbónica es mayor que 1,5 para la temperatura del sistema de aproximadamente 110 °F, lo que se considera incrustante agresivo.



Con este índice de saturación y con el historial de fallas de la Estación de Flujo se decidió seleccionar esta instalación para el escalamiento del inhibidor de incrustaciones a base de *Aloe vera*, en este sentido, se realizó a nivel de laboratorio pruebas de inhibición de incrustaciones basados en la norma NACE TM0374 pero con la variación de no utilizar aguas sintéticas sino agua de producción de dicha estación.

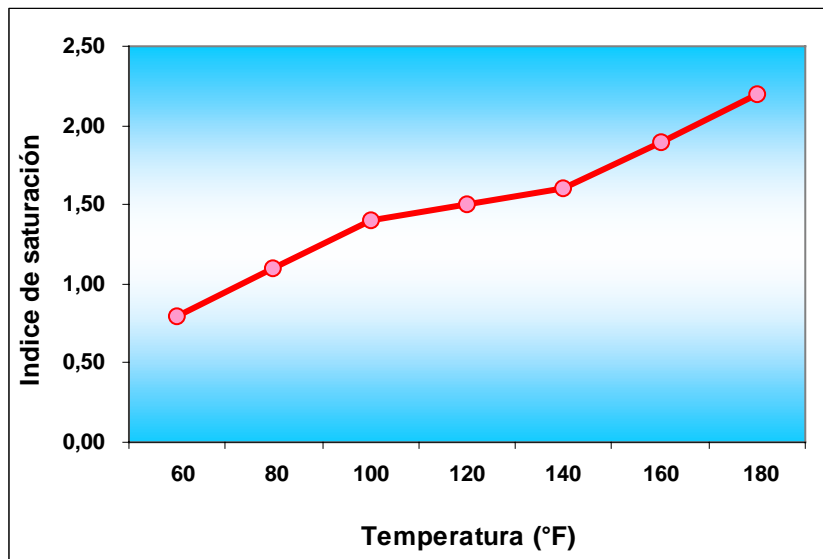


Figura 45. Índice de estabilidad carbónica del agua asociada a la Estación de Flujo, calculado según simulación con Stiff & Davis

Los resultados de eficiencia de las pruebas efectuadas con el producto antiincrustante a base de *Aloe vera*, evaluado a diferentes dosificaciones, mostraron eficiencias relativas (Figura 46) en la solubilización del calcio, que son completamente análogas a lo típicamente esperado en este tipo de evaluación de productos antiincrustantes comerciales, ya que a medida que se fueron incrementando las dosificaciones de producto anti-incrustante a la muestra problema se observó una retención de calcio en la solución.



A dosis por encima de los 1000 ppm se tiene una eficiencia prácticamente de 100 % y no se encontró modificación de éste porcentaje de eficiencia cuando se incrementa la dosis (2000 ppm), lo que verifica lo ocurrido en aguas sintéticas, existe una cantidad de iones divalentes en la muestra problema que satisface los posibles puentes que forman los polisacáridos en la solución, y a pesar de añadir más polisacáridos no existen iones disponibles para estabilizar el producto.

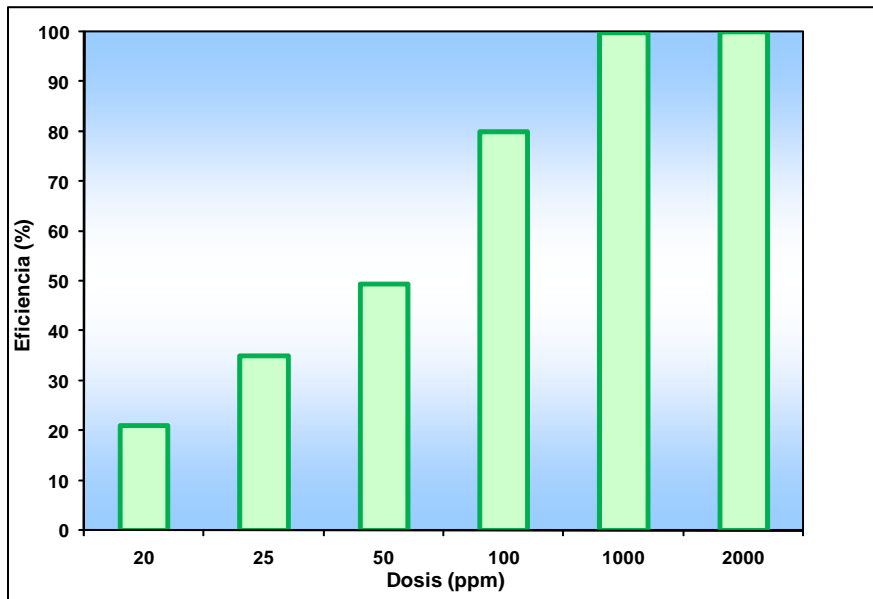


Figura 46. Eficiencia en pruebas con celda de vidrio del producto antiincrustante a base de *Aloe vera* en la Estación de Flujo

Por debajo de los 1000 ppm los iones presentes en la solución satisfacen la cantidad de posibles puentes que pueden formar la concentración de polisacáridos añadidos, y queda un exceso que precipita a causa de la reacción con los iones de bicarbonatos.

También cabe destacar que para dosis altas como 2000 ppm no se evidenció un proceso de reversión por hidrólisis como ocurre en el caso de los productos



comerciales, y más frecuentes en los basados en compuestos de polifosfatos orgánicos e inorgánicos.

Los porcentajes de eficiencia obtenidos con el inhibidor de incrustaciones a base de *Aloe vera* son comparable con los que se han obtenido con inhibidores comerciales (Inhibidor A, B, E y F) bajo las mismas condiciones de ensayo (Figura 47), pero con las bondades de que este producto proviene de una fuente natural, y además es estable en el medio de reacción a la temperatura del sistema y dosis altas.

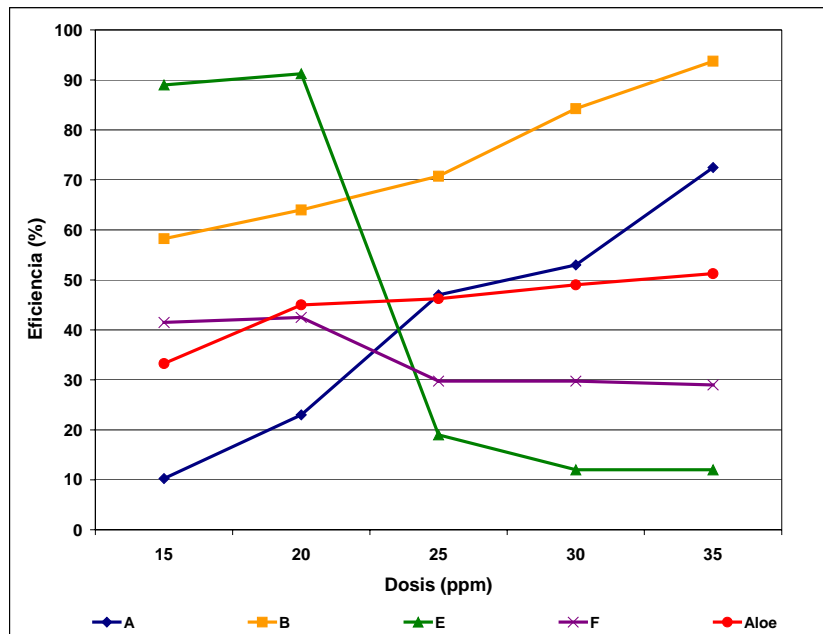


Figura 47. Comparación de la eficiencia del inhibidor de incrustaciones a base de *Aloe vera* con los comerciales

b) Pozo productor, División Oriente

Debido a la recuperación secundaria de crudo por inyección de agua, iniciada en el año 1993 en el Campo Furrial, se han encontrado problemas recurrentes de



producción y escamas en campo por causa de la precipitación de minerales desde la fase acuosa presente en el sistema.

Observaciones de campo han demostrado que la formación de incrustaciones en los pozos productores que conforman la unidad de producción el Furrial, tiene lugar cerca de la superficie donde el agua invierte su carácter ligeramente disolvente. Se han encontrado evidencias de formación de sólidos en los cabezales de los pozos, específicamente en la zona ubicada después del reductor o choque a lo largo del bajante del pozo (Figura 48) [67].

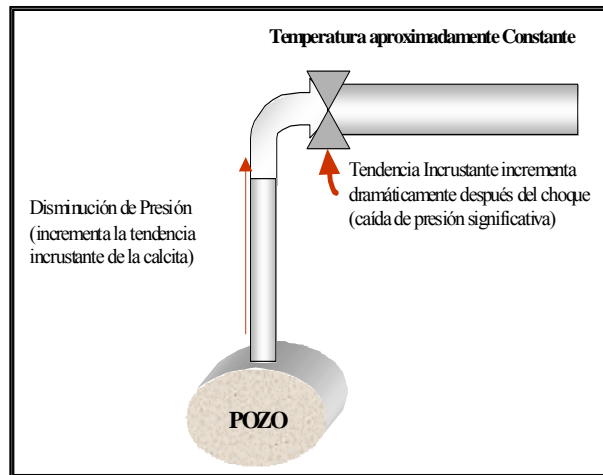


Figura 48. Esquema de la deposición de sólidos en los pozos del campo Furrial

Para la evaluación del inhibidor de incrustaciones a base de *Aloe vera* en el Campo el Furrial, se realizó una revisión de los registro de fallas a la fecha y de las estimaciones de tendencia incrustante de los diferentes pozos que conforman el campo [67]. De acuerdo a esto, se seleccionó un pozo de dicho campo como candidato para el escalamiento de la tecnología.

El pozo seleccionado está ubicado el Campo Furrial, se inyecta actualmente un producto químico comercial para inhibidor de incrustación (base polifosfatos), a nivel



de cabezal de pozo. Actualmente, el pozo seleccionado produce aproximadamente 8150 BBPD con un porcentaje de agua y sedimentos cercano a 66.

Con la caracterización fisicoquímica del agua asociada en el cabezal del pozo, y las condiciones de operación del mismo ($T = 222\text{ }^{\circ}\text{F}$ y $P = 1905\text{ psig}$) se determinó el Índice de Saturación/Estabilidad según Stiff & Davis para este sistema.

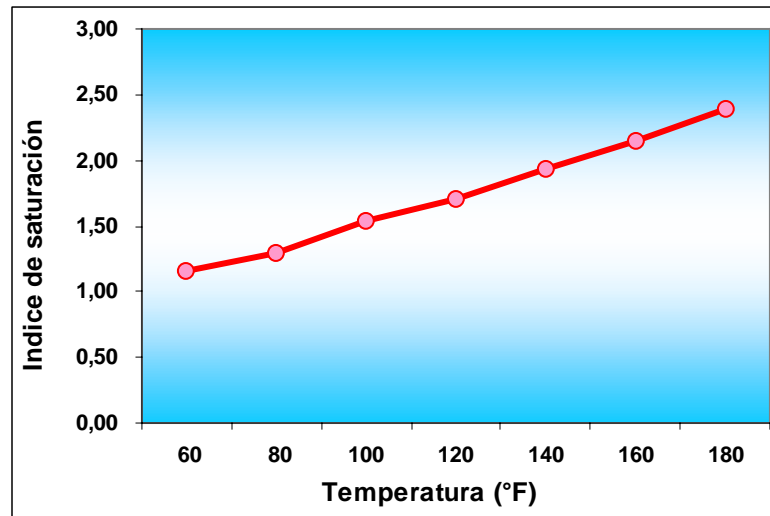


Figura 49. Índice de estabilidad carbónica del agua asociada al pozo seleccionado, Campo Furrial, calculado según simulación con Stiff & Davis

De acuerdo a la Figura 49, el sistema presenta tendencia incrustrante con la composición del agua asociada a ese crudo, a la presión dado y en todo el rango de temperatura evaluada. Este resultado corrobora la existencia de las condiciones necesarias para la precipitación de los carbonatos de calcio, y explica las fallas ocurridas en el pozo seleccionado por este tipo de problemas.

Con este panorama se procedió a evaluar el inhibidor de incrustaciones a base de *Aloe vera*, a escala laboratorio, basado en la norma NACE TM0374 pero utilizando el agua asociada al crudo de dicho pozo.



Del estudio realizado se puede definir que el que el pozo seleccionado, desde el punto de vista de eficiencia del producto, optimo para el escalamiento de la tecnología. Pero se tiene la desventaja que no se cuenta con las facilidades para el seguimiento de la prueba de campo. El pozo no tiene instalado puntos para la inserción de cupones de incrustaciones, se cuenta con un manómetro en el cabezal pero no se tiene otro cerca del pozo. En la Figura 51 se presenta una vista esquemática del pozo seleccionado para el escalamiento del inhibidor de incrustaciones en desarrollo.

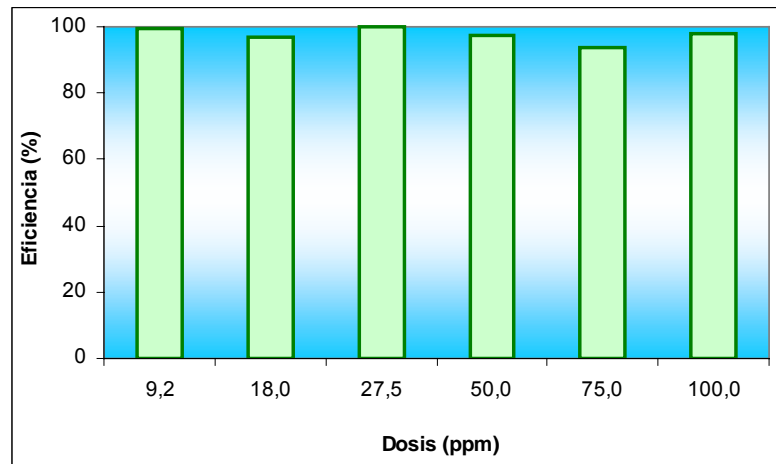


Figura 50. Eficiencia en pruebas con celda de vidrio del producto antiincrustante a base de *Aloe vera* en el pozo seleccionada, Campo Furrial

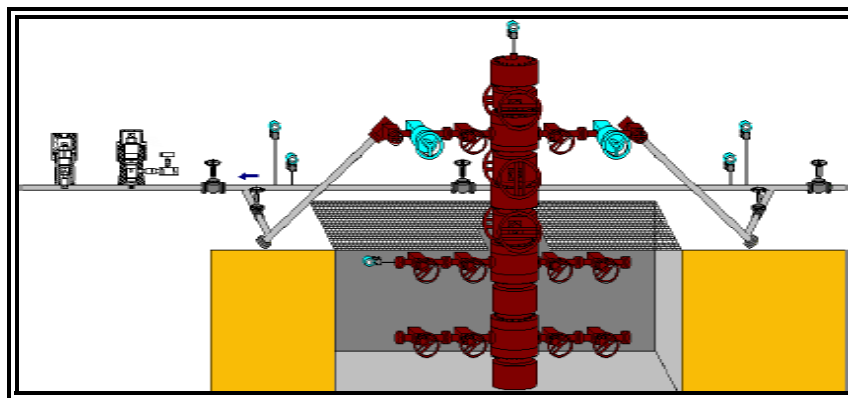


Figura 51. Esquema del pozo seleccionado para la prueba del inhibidor de incrustaciones a base de *Aloe vera* en el Campo Furrial



c) *Pozo productor, División Centro Sur*

La División Centro Sur está conformada por los Distritos Apure y Barinas. Para fines de esta investigación la zona de estudio es el Distrito Barinas.

El Distrito Barinas se caracteriza por los elevados cortes de aguas que en algunos casos llegan a un 98%, lo que acarrea problemas desde el punto de vista de producción y sobre todo en la integridad operacional de las instalaciones.

Para el escalamiento de la tecnología en estudio, se seleccionó un pozo productor perteneciente al campo Silvan. El mecanismo de producción del yacimiento es el de empuje hidráulico con una producción aproximada de 3200 BBPD y un porcentaje de agua y sedimentos de 98%.

Al igual que los casos anteriores, para este sistema se realizó una caracterización física química del agua asociada al crudo del pozo seleccionado, lo que aunado a las condiciones de producción permitió determinar el Índice de Saturación. En este caso la inyección del tratamiento químico se realiza a fondo de pozo, específicamente a la succión de la bomba de levantamiento artificial.

La información aportada por la arquitectura del pozo permitió determinar la profundidad del pozo, la ubicación de la bomba y la arena productora, los demás datos requeridos para la simulación fueron aportados por la Superintendencia de Infraestructura y Procesos de Superficie del Distrito Barinas.

Para este tipo de sistemas la simulación de tendencia incrustante debe realizarse por el método de Oddo Tompson ya que considera las variables propias de fondo de pozo. Utilizando el software Scalecorr 6.2 [68] se determinó la tendencia incrustante de los carbonatos de calcio a lo largo del pozo. La Figura 52 presenta los Índices de Saturación en función de la profundidad del pozo.



En la Figura 52 se encuentra resaltado (mediante color azul) la zonas sensibles a la precipitación de los CaCO_3 (IS mayor a cero). La primera zona es aproximadamente entre los 3000 y 6000 pies, coincidiendo en está zona la ubicación de la bomba de levantamiento artificial (5000 pies), siendo este equipo de elevado costo en producción por lo que se requiere garantizar su integridad operacional y es allí donde se justifica la inyección del tratamiento químico antiincrustante en la succión de la misma.

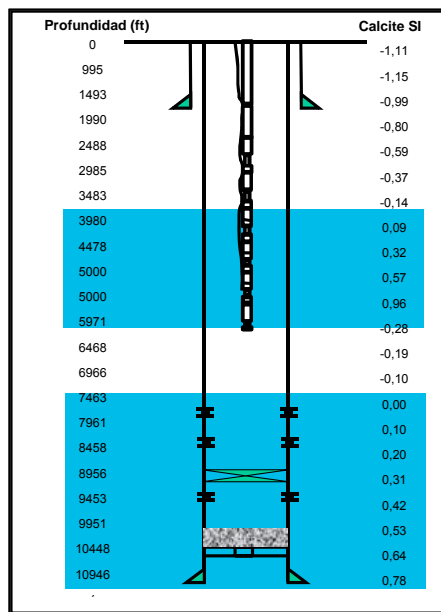


Figura 52: Índice de saturación en función del perfil del pozo productor seleccionado en la División Centro Sur

Para el escalamiento del inhibidor de incrustaciones a base de *Aloe vera* en este sistema se realizaron prueba a nivel de laboratorio simulando las condiciones operacionales y empleando el agua asociada al crudo del pozo seleccionado. En esta evaluación se realizaron en celdas de vidrio basados en la norma NACE TM0374, y además se simularon las condiciones de fondo de pozo mediante ensayos en autoclaves.

La Figura 53 muestra los resultados de la evaluación en celda del inhibidor de incrustaciones a base de *Aloe vera*, en este caso se realizó un barrido de dosis de inhibidor a fin de establecer una dosis óptima para ese tipo de agua.

En la Figura 53 se muestra el porcentaje de eficiencia de inhibidor de incrustaciones a base de *Aloe vera* y del producto comercial que inyecta en ese pozo para la prevención de las incrustaciones, en ambos casos referidas a la variación de la dosis, se evidencia que en todos los casos evaluados, el inhibidor de incrustaciones a base de *Aloe vera* presenta eficiencias por encima del 90% lo que indica su potencial aplicación en este sistema. Asimismo, se distingue que a las distintas dosis evaluadas la eficiencia es prácticamente constante, lo que pudiera estar asociado a que la cantidad de polisacáridos añadidos a cualquier dosis es suficiente para utilizar los iones divalentes en su intento de estabilizarse conformacionalmente.

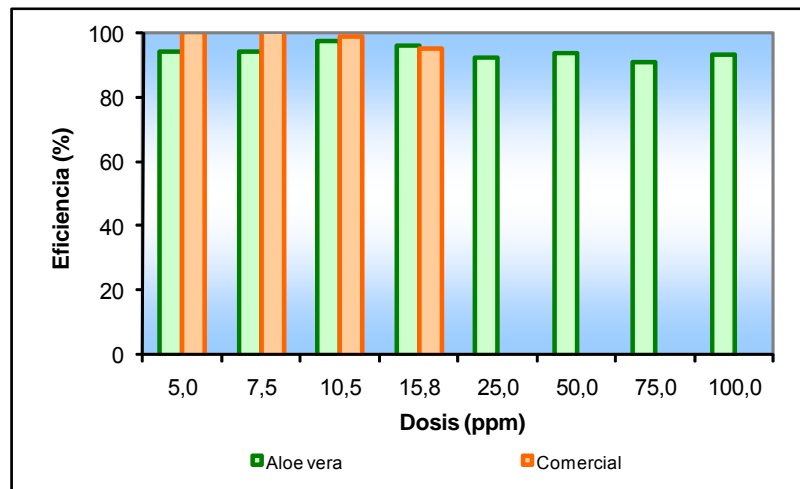


Figura 53. Eficiencia del inhibidor de incrustaciones a base de *Aloe vera* en celdas de vidrio

Como ya se ha dicho anteriormente, la inyección del tratamiento químico antiincrustante ocurre en la succión de la bomba de levantamiento artificial, lo que supone dos escenarios para la evaluación de la eficiencia del inhibidor de incrustaciones a base de *Aloe vera*:



1. El inhibidor de incrustaciones se mezcla con el fluido de producción a una temperatura aproximada de 132 °C y la presión de fondo de pozo (en el punto de ubicación de la bomba de levantamiento artificial). Estas evaluaciones se realizaron en autoclaves a las condiciones de campo, pero con la limitante de 1500 psi de presión que es la presión máxima de operación del equipo.

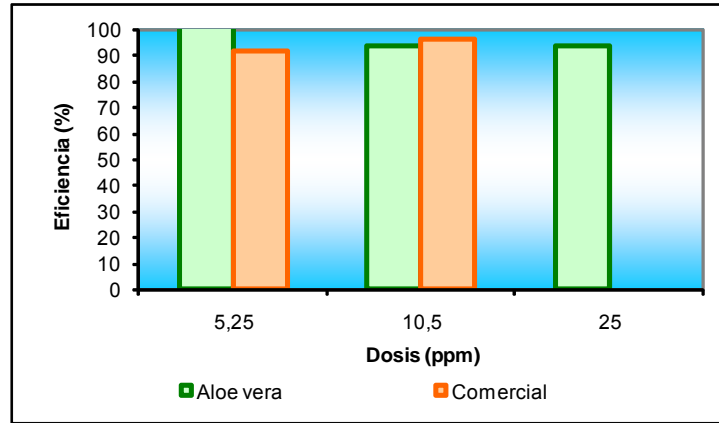


Figura 54. Eficiencia del inhibidor de incrustaciones a base de *Aloe vera* y del comercial en función de las dosis, simulado las condiciones de campo

La Figura 54 sugiere que tanto el inhibidor de incrustaciones a base de *Aloe vera* y el comercial, tienen eficiencias superiores al 90%, lo que indica para el caso del inhibidor a base de *Aloe vera* que no se produce un efecto de degradación térmica que impacte su eficiencia como antiincrustante. En los análisis de TGA y DSC se determinó que la temperatura de transición media ocurre a aproximadamente unos 125 °C, pero de acuerdo con estos resultados no se evidencia, que por encima de esa temperatura, los polisacáridos sufran una degradación térmica que impidan interaccional con los iones divalentes presentes en el medio acuoso y así prevenir las incrustaciones.

2. El inhibidor de incrustaciones llega a la succión de la bomba mediante un capilar, esto indica que durante ese desplazamiento el inhibidor es sometido a una



temperatura aproximadamente 132 °C antes de mezclarse con el fluido de producción. En este caso, el inhibidor de incrustaciones fue calentado a la temperatura de 132 °C en un autoclave de 100 ml, durante tres tiempo 5, 10 y 20 min, y posterior a dicho calentamiento se procedió a simular la mezcla con el fluido de producción a la dosis óptima que se determinó previamente cuando se evaluaron las distintas dosis para la mezcla con el fluido de producción.

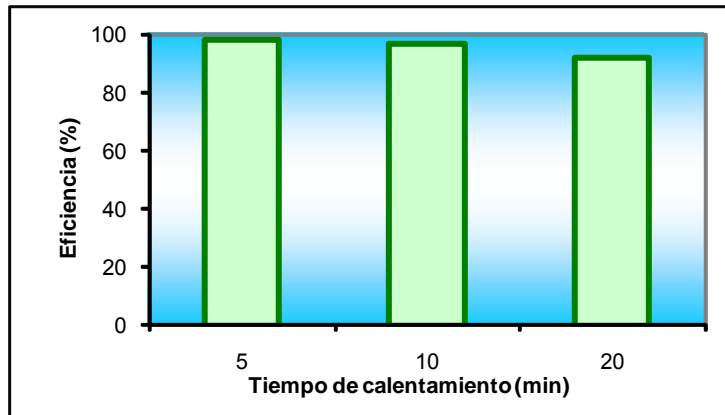


Figura 55. Eficiencia del inhibidor de incrustaciones a base de *Aloe vera* degradado térmicamente

La Figura 55 indica que el inhibidor de incrustaciones a base de *Aloe vera* no pierde su eficiencia en el sistema evaluado cuando el producto es degradado térmicamente, lo que sugiere que el inhibidor de incrustaciones es apto para ser utilizado en las condiciones de fondo de pozo seleccionado.

Considerando los tres casos evaluados, se puede resumir, que el inhibidor de incrustaciones a base de *Aloe vera* demostró alto desempeño en los sistemas estudiados a escala laboratorio. Como siguiente etapa del escalamiento es necesario realizar una prueba de campo con la tecnología, bajo este escenario donde la eficiencia del producto es alta en los tres sistemas estudiados, la definición del área operativa en la cual puede ejecutarse la prueba de campo va a depender de las facilidades de seguimiento de la prueba.



En la Tabla 13, se presentan las facilidades de producción con que cuenta cada una de las instalaciones donde se evaluó el producto.

Las mayores eficiencias se obtuvieron en la División Oriente y Centro Sur, esto coloca a dichas Divisiones como las candidatas a la prueba de campo. Cuando se revisa la lista de facilidades de ambas Divisiones (Tabla 13) se tiene que la División Centro Sur tiene mejor facilidades ya que cuenta con cupones instalados, una serie de manómetros a lo largo del sistema de producción, y lo más importante es que tiene instalado un “By Pass” en el cabezal del pozo que permite la remoción del mismo sin necesidad de detener la producción. La limitante de esta instalación es que no posee laboratorio en el área que permita hacer medidas de iones a las aguas asociadas al crudo del pozo.

Tabla 13. Facilidades de seguimiento de la evaluación de un inhibidor de incrustaciones en las tres áreas de PDVSA estudiadas

División	Eficiencia del producto	Facilidades prueba de campo
Occidente	Moderada	Toma de muestra
		Cupones de incrustaciones
		Manómetro a la descarga del separador
		Laboratorio en sitio
Oriente	Alta	Toma de muestra
		Manómetro en cabezal
		Laboratorio en sitio
Centro Sur	Alta	Toma de muestra
		Cupones de incrustaciones
		Manómetro a lo largo del sistema
		Remoción del cabezal

No obstante, de acuerdo a las inspecciones ópticas realizadas por Intevep a las distintas áreas se decidió realizar la prueba de campo con el inhibidor de incrustaciones a base de *Aloe vera* en el pozo perteneciente al Distrito Barinas, División Centro Sur.



Prueba de campo con el Inhibidor de Incrustaciones a base de *Aloe vera*

En esta sección se presentaran los pasos realizados para la ejecución de la prueba de campo, así como los resultados obtenidos en la misma

Protocolo de manufactura del inhibidor de incrustaciones a base de *Aloe vera*

Para la elaboración del lote de inhibidor de incrustaciones a utilizar en la prueba demostración se estableció un protocolo de manufactura el cual permite estandarizar y documentar un procedimiento (Anexo N° 2).

Para este fin se instaló en Intevep un equipo de mezclado que permitiera realizar la manufactura del producto manteniendo el control de calidad requerido.

Para realizar la prueba de campo de la tecnología en el pozo de la División Centro Sur se estableció conjuntamente con los custodios de las instalaciones dicho pozo la duración de la misma, la cual fue de un mes dado que anteriormente ese pozo fue sometido a pruebas de eficiencia de inhibidores comerciales, en marco de los contratos de licitación de este tipo de producto, donde se estableció ese tiempo para las evaluaciones, lo que permite establecer comparaciones con productos comerciales bajo condiciones de campo similares.

Asimismo, haciendo uso de los resultados obtenidos en laboratorio simulando las condiciones de campo se obtuvo una primera aproximación de la dosis que debía emplearse en la prueba de campo, pero para garantizar la eficiencia del producto se estableció la inyección de dos galones por día del inhibidor de incrustaciones en desarrollo, equivalente a 15 ppm.



Esto llevo a la preparación del lote de inhibidor de incrustaciones a utilizar, con las siguientes características:

1. Componentes: Gel de *Aloe vera 200X*, agua destilada y preservantes
2. Cantidad: 104.2 galones
3. (6 envases de 60 litros)
4. Envasado al vacío
5. 333,33 ppm

Inspección de las facilidades del pozo seleccionado en la División Centro Sur antes del inicio de la prueba de campo

Para dar inicio a la prueba de campo de la tecnología de inhibición de incrustaciones se realizó una inspección y verificación de los sistemas de seguimiento de la prueba, el funcionamiento de los manómetros y de las tomas de muestras, comprobándose su operatividad.

Por otro lado, se realizó el desmontaje del cabezal del pozo, y en este caso encontró la existencia de sólidos en esta zona (Figura 56). Cabe destacar que para ese momento existía la inyección de tratamiento químico antiincrustante comercial. Esta situación implico la reprogramación de la prueba de demostración ya que se requería la limpieza del cabezal para garantizar el inicio de la prueba de campo con el cabezal del pozo limpio.

Paralelamente a esta limpieza se tomaron muestras del sólido encontrado en el cabezal del pozo para evaluar que tipo de especies químicas estaban presentes.

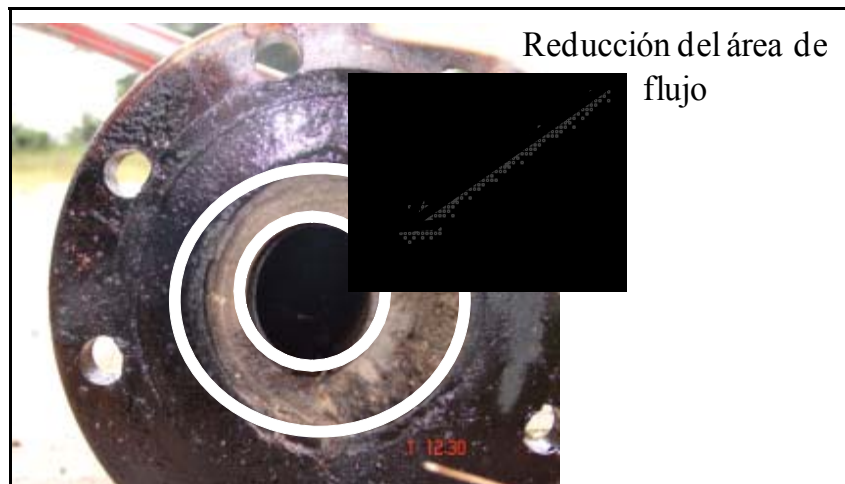


Figura 56. Estado del cabezal del pozo seleccionado en la División Centro Sur antes del inicio de la prueba de campo

Mediante una extracción orgánica se identificó que el sólido estaba compuesto por una fracción inorgánica de 94,55%, una fracción orgánica 5,13% y por 0,32 % de volátiles. A la fracción inorgánica se le realizó MEB y DRX para determinar la morfología y tipo de compuestos presentes.

En MEB realizada a la muestra de sólido tomada del cabezal del pozo (Figura 57(a)) no se puede distinguir una morfología específica de los cristales, pero si se pudo identificar mediante el análisis EDAX (Figura 57(b)) la presencia de Oxígeno, Carbono y Calcio, lo que hace presumir la presencia de estructuras con este tipo de compuestos.

Para verificar que tipo de especies están presentes en el sólido se realizó un análisis de DRX (Figura 58).

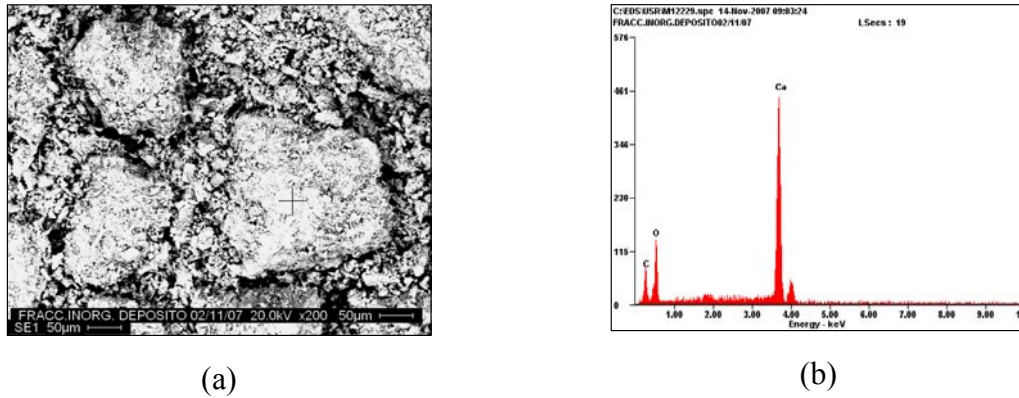


Figura 57. MEB y EDAX de la muestra de sólido encontrado en el cabezal del pozo seleccionado en la División Centro Sur antes del inicio de la prueba de campo

Mediante el análisis y comparación con los códigos referencias del difractograma (Figura 58) se determinó que el sólido estaba formado por dos especies de carbonatos de calcio: Calcita y Aragonita, que son fases estables que tienden a precipitar. De acuerdo con la química de reacción de este tipo de compuestos (Figura 8) se tiene que tanto la calcita como la aragonita son los compuestos termodinámicamente más estable, por lo que era de esperarse que sean dichas especies las que se encontraran en campo.

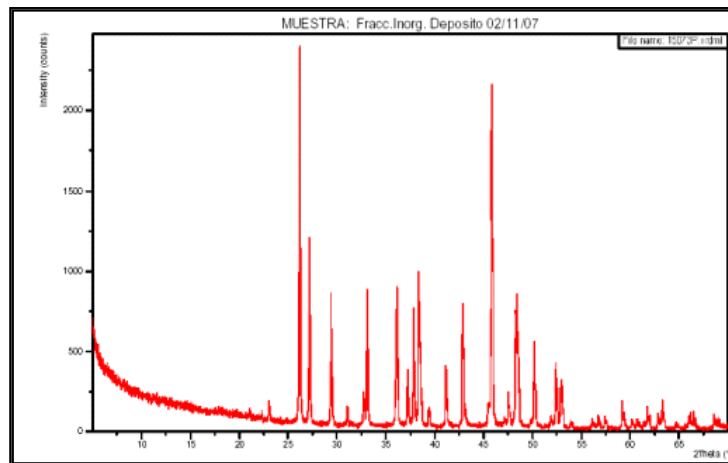


Figura 58. DRX de la muestra de sólido encontrado en el cabezal del pozo seleccionado en la División Centro Sur antes del inicio de la prueba de campo



Prueba de campo del inhibidor de incrustaciones a base de *Aloe vera*

Para el inicio y seguimiento de la prueba de campo con el inhibidor de incrustaciones a base de *Aloe vera* se redactó, en conjunto con el personal del área operativa, un protocolo para dicha prueba (Anexo N 3).

Posterior a la limpieza del cabezal se dio inicio a la prueba de campo del inhibidor de incrustaciones a base de *Aloe vera*. La misma comenzó el 24 de octubre de 2007 con una producción del pozo de 3200 barriles/días, con un corte de agua y sedimentos de 98% y una inyección de inhibidor de incrustaciones a base de *Aloe vera* de 2 galones/días (15,2 ppm).

Desde ese día se comenzó un programa de muestreo del pozo con el fin de determinar el contenido de calcio en solución durante la prueba. Debido a que en el área no se contaba con las facilidades de laboratorio para dichas determinaciones, las muestras eran preservadas y enviadas a Intevp una vez por semana donde se les realizaban los análisis mediante cromatografía líquida acoplada a un IPC. Asimismo, se realizaba registro de la presión del cabezal diariamente.

Seguimiento de la prueba de campo con el inhibidor a base de *Aloe vera*

1. Primera revisión

Transcurrido 20 desde el inicio de la prueba se realizó el desmontaje del cabezal del pozo y del cupón de incrustaciones a fin de verificar el estado de las instalaciones. En la Figura 59 se muestran las imágenes del estado del cabezal para esa fecha.

La Figura 59 muestra que el cabezal del pozo se encontraba absolutamente limpio, no se evidenció la presencia de ningún tipo de sólido, esto demuestra la eficiencia del producto hasta el momento en que se efectuó la revisión.



Figura 59. Estado del cabezal del pozo seleccionado en la División Centro Sur a los 21 días transcurridos desde el inicio de la prueba de campo

La misma situación se evidenció en el cupón y el portacupón de incrustaciones (Figura 60) donde tampoco se encontró la presencia de sólidos que dieran indicios de que el inhibidor de incrustaciones no fuese ineficiente.



Figura 60. Estado del cupón y portacupón del pozo seleccionado a los 21 días transcurridos desde el inicio de la prueba de campo

2. Segunda y tercera revisión

Las subsiguientes revisiones se realizaron a los 35 y 51 días desde el inicio de la prueba. En ambos casos en el cabezal del pozo no se encontró la presencia de sólidos



(Figura 61) que indicara la precipitación de las sales presentes en el agua asociada al crudo.



(a)



(b)

Figura 61. Estado del cabezal del pozo seleccionado a los 35 (a) y 51 (b) días, respectivamente, transcurridos desde el inicio de la prueba de campo

El mismo procedimiento se efectuó con los cupones y portacupones en el periodo indicado, no encontrándose en ninguno de los casos presencia de sólidos en el sistema.

Durante todo el tiempo de duración de la prueba de campo se tomaron muestra del agua asociada el crudo del pozo sometido a la prueba de campo a fin de determinar la variación de la concentración de calcio en el sistema. La Figura 62 muestra los resultados obtenidos durante todo el periodo de evaluación.

En la Figura 62, la concentración de calcio en aguas de laboratorio se refiere a la concentración del ese tipo de iones en el agua utilizada para la evaluación de la eficiencia del inhibidor de incrustaciones simulando las condiciones de campo. El umbral máximo y mínimo de la concentración de calcio se refiere al mayor y menor valor determinado durante el periodo de duración de la prueba de campo.

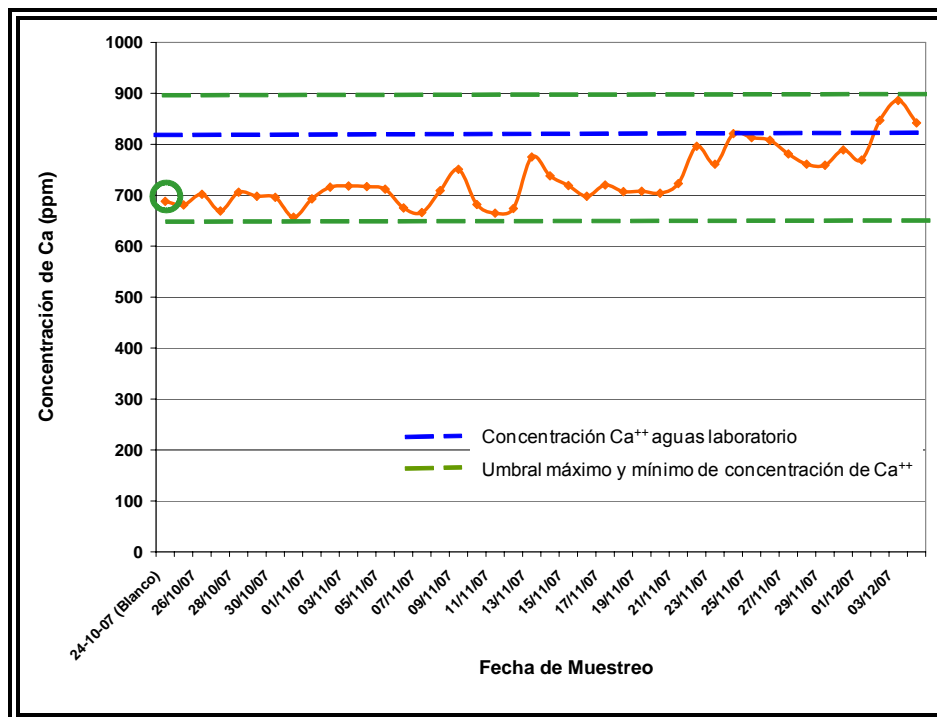


Figura 62. Variación del contenido de calcio en el agua de producción asociado al crudo del pozo durante la prueba de campo

Como puede observarse en la Figura 62 se muestra que existió variaciones de la concentración de calcio en solución, notándose una tendencia de incremento. Este comportamiento pudiera estar asociado a las variaciones normales que sufren los yacimientos de hidrocarburos, además de la retención de calcio en la fase acuosa a consecuencia de la acción inhibidora de producto como se señalo en la definición del mecanismo de acción de los polisacáridos en el medio de la reacción.

Asimismo, se realizó un seguimiento diario a la presión del cabezal del pozo, teniendo como resultados los datos reportados en la Figura 63.

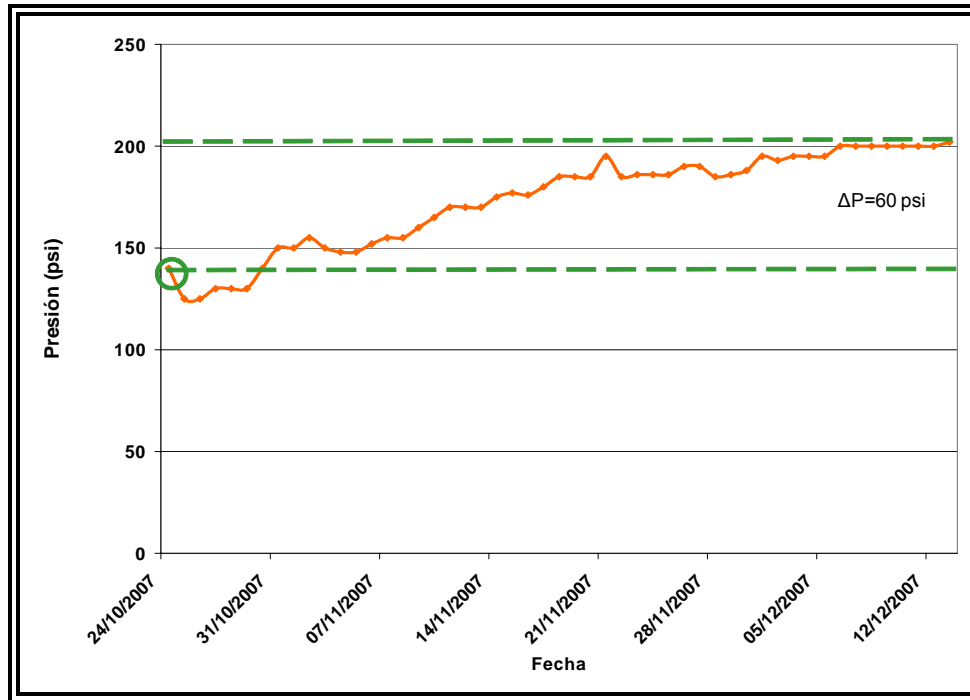


Figura 63. Variación de la presión en el pozo la prueba de campo

En este caso (Figura 63) se muestra un incremento progresivo de la presión en el cabezal del pozo a pesar que visualmente no se encontró sólidos a nivel del cabezal. Esto pudiera deberse a varios factores:

- ✓ Posible incremento en la productividad del pozo lo cual incrementaría la presión en el cabezal, pero esta hipótesis no se pudo verificar porque no se realizó una prueba de producción justo al inicio de la inyección del inhibidor de incrustaciones.
- ✓ Posterior a la prueba de campo se encontró que el pozo que fue sometido a dicha prueba, además de otros de distintos campos de Barinas, mostraron incremento de presión aún mayores que los registrados en la Figura 63, y se observó la formación de un sólido a nivel del capilar que ocasionaba contrapresiones a la bomba de inyección del inhibidor de incrustaciones.



comercial. Esto se le atribuye a la posible degradación del producto comercial que produjo la formación de esos sólidos y aumento de la presión. Cabe destacar que para el inicio de la prueba de campo no se realizó limpieza ni cambio del capilar, por lo que es de suponer que quedaron residuos del inhibidor comercial en el sistema.

En todo caso, con la evidencia de que no se formó sólidos permiten concluir que el desempeño del inhibidor de incrustaciones a base de *Aloe vera* es eficiente previniendo la formación de incrustaciones, ya que la experiencia en campo ha indicado que la falta de tratamiento químico o un mal desempeño de éstos ocasiona de manera inmediata la formación de incrustaciones en esas zonas del pozo.



CONCLUSIONES

- ✓ El gel de *Aloe vera* 200X posee mayor concentración de polisacárido (9% de agua) que el gel 1X (97% de agua).
- ✓ Los polisacáridos presentes en el gel del *Aloe vera* presentan una estructura hidrocarbonada con grupos funcionales carboxílicos e hidroxílicos.
- ✓ El análisis reológico muestra, que el peso molecular del gel *Aloe vera* 200X es de 25.000 Da. mientras que el del gel *Aloe vera* 1X es de 70.000 Da.
- ✓ Los geles 1X como 200X, poseen acidez similar a la de los ácidos débiles, y poseen un pka de 5,51 y 5,37 respectivamente, lo que confirma la presencia de grupos carboxílicos en su estructura.
- ✓ La conductividad de soluciones acuosas de gel de *Aloe vera* 1X y 200X indican alto grado de metoxilación del polisacárido.
- ✓ El gel hidratado (1X) no es eficiente en el proceso de inhibición de incrustaciones, sin embargo, se evidencia un cambio de morfología asociado a la presencia de éste en el medio.
- ✓ El inhibidor de incrustaciones a base de *Aloe vera* mostró formación de aeróbicos mesófilos, mohos y levaduras, indicando degradación microbiológica.
- ✓ Para la solución del Inhibidor de Incrustaciones a base de *Aloe vera*, el ácido ascórbico al 0.1% resulta un buen preservante del producto contra el ataque de microorganismos y radicales libres.



- ✓ Esterilizar el recipiente de almacenamiento del inhibidor de incrustaciones, antes de su uso, minimiza el crecimiento de microorganismos.
- ✓ La adición de un preservante comercial de amplio espectro evita el crecimiento de bacterias, mohos y levaduras en el Inhibidor de Incrustaciones a base de *Aloe vera*.
- ✓ La manipulación adecuada minimiza la formación de radicales libres y el crecimiento de bacterias y hongos, causantes de la degradación bioquímica del inhibidor de incrustaciones a base de *Aloe vera*.
- ✓ El mecanismo de retención de calcio está asociado a un proceso de estabilización de los polisacáridos en el cual utilizan los iones divalentes presente en solución acuosa para obtener un empaquetamiento capaz de darles estabilidad conformacional, y esto a su vez causa modificación de las estructuras cristalinas de los sólidos que puedan precipitar en ese sistema, pero dicho fenómeno ocurre de forma óptima a una concentración crítica del inhibidor de incrustaciones en la solución.
- ✓ El inhibidor de incrustaciones a base de *Aloe vera* presentó eficiencias moderadas y altas en las aguas de producción de las Divisiones Occidente, Oriente y Centro Sur.
- ✓ Se seleccionó un pozo de la División Centro Sur para la ejecución de la prueba de campo debido a que cuenta con las mejores facilidades de seguimiento para este tipo de pruebas.
- ✓ La inspección del cabezal del pozo seleccionado de la División Centro Sur, antes del inicio de la prueba de campo, corrobora la formación de carbonatos de calcio en esta zona de las instalaciones.



- ✓ En la revisión del cabezal del pozo seleccionado, a los 21, 35 y 51 días desde el inicio de la prueba de campo no se encontró la presencia de ningún tipo de sólidos, lo que indica que el inhibidor de incrustaciones a base de *Aloe vera* resultó eficiente en las condiciones de operación de dicho pozo.

- ✓ Existió una variación del contenido de calcio del agua asociada al crudo del pozo en estudio durante la ejecución de la prueba de campo, evidenciando una mayor retención de este elemento en la fase acuosa.

- ✓ Se registró un incremento de la presión en el cabezal del pozo sometido a la prueba de campo ($\Delta P=60$ psig) a pesar de no haber presencia de sólidos en el cabezal.



RECOMENDACIONES

- ✓ Estudiar la factibilidad de utilizar un gel de *Aloe vera* con un grado de deshidratación que permita tener una concentración de polisacáridos suficientes para inhibir la precipitación de sólidos tipo mineral.

- ✓ Realizar un estudio económico que permita definir cual de las opciones de estabilización microbiológica resulta más conveniente para la preservación del inhibidor de incrustaciones a base de *Aloe vera*.

- ✓ Realizar una prueba de producción (mediación del caudal) al pozo en estudio al inicio y al final de la prueba de campo para verificar si está variable es causante de la variación de la presión registrada durante la evaluación del producto.



BIBLIOGRAFÍA

- [1] Vetter O. J. (1976) Oilfield Scale – Can We Handle It?. SPE 5879
- [2] Oilfield Review, *Un dinámico mercado global del gas*. Invierno 2003/2004
- [3] Worldwide Look at Reserves and Production. Oil and Gas Journal, 2004; 102(47)
- [4] Vilorio, A., Inventor; Castillo L., Inventor; García J., Inventor; Biomorgi, J., Inventor. Intevep, S.A., beneficiario. Aloe Derived Scale Inhibitor. Estados Unidos, *patente N° US 2007/0281866 A1*. 2007
- [5] Castillo, L. (2005). Estudio de la factibilidad técnica de aplicación de biopolímeros y efecto de las nanopartículas en el tratamiento de incrustaciones y corrosión en la industria del gas. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Caracas.
- [6] Petróleos de Venezuela, S. A (2001). Programa de Educación Petrolera: Gas Natural - aspectos básicos. Biblioteca Nacional, Coordinación de Ediciones Divulgativas, Caracas
- [7] Calidad del Gas Natural (2004). United Nations Conference on Trade and Development. [Artículo en línea]. Disponible: <http://r0.unctad.org/infocomm/espagnol/gas/calidad.htm> [Consulta: 2007, julio 3]
- [8] Arnold, R., Burnett, D., Elphick, J., Feeley, T., Galburn M., Hightower, M., Jiang, Z., Khan, M., Lavery, M., Luffey, F., Verbeek, P. (2004). Manejo de la producción de agua: De residuo a recurso. Oilfield Review, Otoño 2004. Pag. 30 – 45
- [9] Petróleos de Venezuela, S. A (2005). Predicción de Incrustaciones de CaCO₃ en Líneas de Producción de Crudo. . Maracaibo: Rafael Pérez
- [10] Xbailey, B., Crabtree, M., Elphick, J., Kuchuk, F., Romano, C., Roodhart, L., Tyrie, J. (2000). Control del agua. Oilfield Review, Verano 2000. Pag. 32 – 53
- [11] NALCO. (2004). Trends and Advances in Scale Control. Bulletin B-346
- [12] Crabtree, M., Eslinge, D., Fletcher, P., Miller, M., Johnon, A., and King, G. (1999). Lucha contra las incrustaciones. Remoción y Prevención. Oilfield Review, Otoño. Pag. 30 – 49



- [13] Mukkamala S., Anson C. and Powell A. Modelling calcium carbonate biomineralisation processes. (2006). *Journal of Inorganic Biochemistry*, Volume 100, Issues 5-6, Pages 1128-1138
- [14] Estructura cristalina. Wikipedia: Enciclopedia libre. [Artículo en línea]. Disponible: http://es.wikipedia.org/wiki/Estructura_cristalina. [Consultado: 2006, agosto 10]
- [15] Gal Jean-Y., Bollinger Jean-C., Tolosa H and Gache N. (1996). Calcium carbonate solubility: a reappraisal of scale formation and inhibition. *Talanta*, Volume 43, Issue 9, September 1996, Pages 1497-1509
- [16] Gal Jean-Y., Fovet Y. and Gache N. (2002). Mechanisms of scale formation and carbon dioxide partial pressure influence. Part I. Elaboration of an experimental method and a scaling model. *Water Research*, Volume 36, Issue 3, Pages 755-763
- [17] Petróleos de Venezuela S.A. Centro Internacional de Educación y Desarrollo (CIED) (2003). *Control de aguas*, Caracas: Rodríguez, P
- [18] Becker, J. B. (1998). *Corrosion and Scale Handbook*. Penn Well Publishing Company. Tulsa, Oklahoma.
- [19] Morse J. W. y Mackenzie F. T. (1990). *Geochemistry of Sedimentary Carbonates*. ELSEVIER
- [20] Petroleos de Venezuela S. A. Intevep (1995). Inhibición de precipitación de asfaltenos, parafinas y escamas. Documento Número INT-TETM-0111,1995. Los Teques: Perozo, E., y Rodríguez, V
- [21] Rosenbauer R. and Koksalan T. (2002) Experimental Determination of the Solubility of CO₂ in Electrolytes: Application to CO₂ Sequestration in Deep-Saline Aquifers. 2002 Denver Annual Meeting (October 27-30, 2002)
- [22] Plummer L. N. and Busenberg E. (1982) The Solubilities of Calcite, Aragonite and Vaterite in CO₂-H₂O Solutions Between 0 and 90 °C, and an Evaluation of Aqueous Model for the System CaCO₃-CO₂-H₂O. *Geochimica et Cosmochimica Acta*; 46: 1011-1040
- [23] Harvey A. (1996) Semiempirical Correlation for Henry's Constants over Large Temperature Ranges. *AIChE Journal*; 42(5): 1491-1494
- [24] Diamond L. W. and Akinfiev N. N. (2003) Solubility of CO₂ in Water from – 1.5 to 100 °C and from 0.1 to 100 Mpa: Evaluation of Literature Data and Thermodynamic Modelling. *Fluid Phase Equilibria*; 208: 265-290



- [25] System Design Manual, Part 5(1968) Water Conditioning, Carrier Corporation, Syracuse, New York. 5-14
- [26] Puckorius Paul. (2006) Friend or Foe? Water Treatment and Cooling Towers. [Artículo en línea]. Process Cooling. Disponible: http://www.process-cooling.com/CDA/Articles/Water_Works [Consultado: 2006, agosto 06]
- [27] Larson T. E. And Skold R. V. (1958). Laboratory Studies Relating Mineral Quality of Water to Corrosion of Steel and Cast Iron (Illinois State Water Survey, Champaign, IL pp. 43-46: ill. ISWS C-71
- [28] Petróleos de Venezuela S. A. Intevep (2002). Métodos de Control de Remoción de Incrustaciones de Carbonatos de Calcio en Instalaciones Petroleras. Documento Número INT-9621,2002. Los Teques: Duplat S. y Méndez M.
- [29] Neville, A., y Morizot, A.(2000). A combined bulk chemistry/electrochemical approach to study the precipitation, deposition and inhibition of CaCO₃. Chemical Engineering Science 55, p.p. 4737-4743
- [30] Al-Sofi, M., Salman, K., y Al-Omran A (1989). Practical Experience in Scale Control. Desalination 73, p.p. 313-325
- [31] Furman , A., Kharshan, M., Miksic B. (2005). Vapor corrosion and scale inhibitors formulated from biodegradable and renewable raw materials. [Artículo en línea]. Simposio Europeo sobre Inhibidores de Corrosión (10 SEIC). Italia. Disponible: www.argenbio.org. [Consultado: 2005, abril 02]
- [32] Casa Piá (2004). El Aloe vera [Artículo en línea]. Disponible: www.casapia.com/Paginacast/Paginas/Paginassolas/AloeVera.htm. [Consultado: 2004, septiembre 01]
- [33] Sánchez, B; Chacón, L y Trujillo, R (2001). Estudio de competitividad en el estado Lara. Sector cultivo de la zábila [Documento en línea]. Disponible: www.fundapyme.gov.ve/Competitividad/Principal.htm. [Consultado: 2004, noviembre 15]
- [34] Conversación personal con el Dr. Ing. Franco Bellini. Gerente General de VENALOE. Septiembre 2004
- [35] Ramírez, N. Evaluación del efecto protector de recubrimientos de Aloe utilizando diagramas de impedancia electroquímica. Centro de Investigaciones Tecnológicas (CITEC). Universidad Nacional Experimental "Francisco de



Miranda" Programa de Ingeniería Química. Área de Tecnología. Punto Fijo Estado Falcón

- [36] Larionova, M., Merendez, R., Valiente, O. y Fuste, V. (2004). Estudio químico de los polisacáridos presentes en Aloe vera L y Aloe arborescens Miller cultivadas en Cuba. Plant Med [Artículo en línea]. Disponible: bvs.sld.cu/revistas/pla/vol9_01_04/pla04104.htm [Consultado: 2004, septiembre, 13]
- [37] Danhof I. (2004) Position Statement on Polysaccharides [Artículo en línea]. Disponible: <http://www.iasc.org/poly.html>. [Consultado: 2004, septiembre 08]
- [38] NURIGOLD. (2002). Aloe vera [Artículo en línea]. Disponible: <http://www.nutrigold.co.uk/news/aloevera12.htm>. [Consultado: 2004, octubre 20]
- [39] Danhof, I. (2004). The history of Aloe vera total process [Artículo en línea]. Disponible: www.aloejaumave.com/infor_i.php. [Consultado: 2004, julio 05]
- [40] Taii-Nin, J., Williamson, D. A., Yates, K. M. y Goux W. J. (2004). Chemical Characterization of the Immunomodulating Polysaccharide of Aloe vera L [Artículo en línea]. Disponible: www.iasc.org/AloeStructure080604.pdf. [Consultado: 2005, enero 15]
- [41] Bell, A. (2004). Complex carbohydrates [Presentación en línea]. Disponible: www.food.rdg.ac.uk/online/fbmfc1/Fs355.ppt. [Consultado: 2005, enero 17]
- [42] Kojo, E. y Qian, H. (2004). Aloe vera: A Valuable Ingredient for the Food, Pharmaceutical and Cosmetic Industries- A Review. Critical Reviews in Food Science and Nutrition [Artículo en línea]. Disponible: No especificado.
- [43] Kato T, Sugawara A. and Hosoda N. Calcium Carbonate-Organic Hybrid Materials. Advanced Materials 2002, 14 (12): 869-877
- [44] Grant G, Morris E, Rees D, Smith P. and Thom D. (1973) Biological interactions between polysaccharides and divalent cations: the egg-box model. Febs Letters; 32(1)
- [45] NACE INTERNATIONAL THE CORROSION SOCIETY (2001). Standard Test Method Laboratory Screening Tests to Determine the Ability of Scale Inhibitors to Prevent the Precipitation of Calcium Sulfate and Calcium Carbonate from Solution (for Oil and Gas Production Systems) en NACE Standard TM0374



- [46] Petróleos de Venezuela S. A. Intevep (2005). Procedimiento para la evaluación de Inhibidores de Incrustaciones. Documento Número M-0430,2005. Los Teques: Castillo L. y García J.A.
- [47] Normas ISO. (2007). Water quality: Determination of selected elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) Second Edition. ISO 11885
- [48] Quiceno, Carlos (2004). Mecánica de los fluidos. Postgrado en Recursos Hidráulicos. Universidad Nacional de Colombia, Colombia
- [49] Petróleos de Venezuela S. A. Intevep (2002). Polímeros en solución y aplicación en la industria petrolera. Los Teques: Fernández, I.
- [50] Steffe, James (1996). Rheological Methods in Food Processs Engineering [Libro en línea]. Freeman Press. USA. Disponible: <http://www.egr.msu.edu/~steffe/freebook/offer.html>. [Consultado: 2004, noviembre 11]
- [51] Castillo L., García J. A. y Viloría A. (2006, octubre 30 –noviembre 3). Estudio de los parámetros de transporte de un biopolímero como agente inhibidor de incrustaciones. Ponencia presentada en las Jornadas de Investigación de la Facultad de Ingeniería, JIFI 2006. Caracas
- [52] Danhof, I (2004). The history of Biopolímero total process [Artículo en línea]. Disponible: www.aloejaumave.com/infor_i.php. [Consultado: 2004, septiembre 01]
- [53] Hester R. (2001). Molecular Weight Determination by Dilute Solution Viscosity Measurements [Artículo en línea]. Disponible: <http://www.pslc.ws/macrog/lab/dsvh.htm>. [Consultado: 2004, septiembre 01]
- [54] Joseph S. Cohen and Tom C. S. Yang. Progress in food dehydration. Trends in Food Science & Technology, Volume 6, Issue 1, January 1995, Pages 20-25
- [55] Ahmad F. Measuring the conformational stability of encimes. In: Thermostability of enzymes. Gupta M. N. Springer-Verlag. New Delhi. 96-112.1993
- [56] Rodríguez, T. (2002). Evaluación del mango variedad hilacha fisiológicamente maduro como fuente de pectina. Trabajo Especial de Grado, Universidad Simón Bolívar, Caracas
- [57] Acid Base Chemistry [Artículo en línea]. Disponible: <http://www.geo.utexas.edu/courses/376m/LectureNotes/acidbase.pdf>. [Consultado: 2005, abril 24]



- [58] Sherman, J. (2006) About pKa's [Presentación en línea]. Universidad de British Columbia. Facultad de Ciencias. Departamento de Química. Disponible: <http://www.chem.ubc.ca/courseware/330/pKa.pdf> . [Consultado: 2007, junio 06]
- [59] García A. (2004). Influencia del estrés oxidativo en la enfermedad periodontal [Artículo en línea] Revista de Ciencias Médicas La Habana 2004;10(2). Disponible: www.cpicmha.sld.cu/hab/vol10_2_04/hab07204.htm. [Consultado: 2007, octubre 12]
- [60] Sólo Ciencia. (2007) Microbiología [Artículo en línea]. Disponible: <http://www.solociencia.com/biologia/microbiologia.htm>. [Consultado: 2007, octubre 02]
- [61] Mateu, J. (1969). Atlas de Microscopía. Ediciones Jover. Segunda Edición. España. Serie C. Número 1-4
- [62] Norma COVENIN (2007). Alimentos. Método para recuento de colonias de bacteria aerobias en placas de Petri. (2da. Revisión). Número 902-1987
- [63] Norma COVENIN (2007). Determinación del número mas probable de coliformes, coliformes fecales y de escherichia coli. (2da. Revisión). Número 1104-1984
- [64] Administración Nacional de Medicamentos Alimentos y Tecnología Médica, Instituto Nacional de Alimentos. Guía de Interpretación de Resultados Microbiológicos de Alimentos. Disponible: http://www.anmat.gov.ar/alimentos/Guia_de_interpretacion_resultados_microbiologicos.pdf. [Consultado: 2008, enero 03]
- [65] Norma ISO (1991). Microbiología, Guía general para la enumeración de microorganismos. Técnica de conteo de colonias a 30°C. ISO 4833:1991
- [66] Iain C. M. Dea. Industrial polysaccharides. Pure & App/. Chern., Vol. 61, No. 7, pp. 1315-1322 1989
- [67] Petróleos de Venezuela S. A. Intevep (2002). evaluación de la problemática de formación de incrustaciones en la UEY Furrial (Campo Furrial Este y Planta Deshidratación Jusepín). Documento Número: INT-9812. 2002. Los Teques: Duplat S., Méndez M., Torres L. y Martínez I.
- [68] Champion Technology Inc. Scale Corr 6.2. USA: Oddo John.



ANEXO N° 1

Patente US 2007/0281866 A1: Aloe Derived Scale Inhibitor





















ANEXO N° 2

Protocolo de Manufactura de un Inhibidor de Incrustaciones a
base de *Aloe vera*















ANEXO N° 3

Protocolo de Evaluación de Inhibidores de Incrustaciones en Campo



¹ Vetter O. J. (1976) Oilfield Scale – Can We Handle It? SPE 5879.

² OILFIELD REVIEW, *Un dinámico mercado global del gas*. Invierno 2003/2004.

³ Worldwide Look at Reserves and Production. Oil and Gas Journal, 2004; 102(47)

⁴ Vilorio, A., Inventor; Castillo L., Inventor; García J., Inventor; Biomorgi, J., Inventor. Intevep, S.A., beneficiario. **Aloe derived Scale Inhibitor**. Estados Unidos, *patente N° US 2007/0281866 A1*. 2007

I. ⁵ Castillo, L. “Estudio de la factibilidad técnica de aplicación de biopolímeros y efecto de las nanopartículas en el tratamiento de incrustaciones y corrosión en la industria del gas”. Intevep – UCV, 2005.

⁶ Biblioteca Nacional, Coordinación de Ediciones Divulgativas. Petróleos de Venezuela, S. A. Programa de Educación Petrolera. *Gas Natural - aspectos básicos*. (2001)

⁷ <http://r0.unctad.org/infocomm/espagnol/gas/calidad.htm> (15/11/2004)

⁸ Arnold, R., Burnett, D., Elphick, J., Feeley, T., Galburn M., Hightower, M., Jiang, Z., Khan, M., Lavery, M., Luffey, F., Verbeek, P. **Manejo de la producción de agua: De residuo a recurso**. Oilfield Review, Otoño 2004. Pag. 30 – 45.

II. ⁹ Perez, R. “Predicción de Incrustaciones de CaCO₃ en Líneas de Producción de Crudo”. PDVSA-Maracaibo.2005.

¹⁰ Xbailey, B., Crabtree, M., Elphick, J., Kuchuk, F., Romano, C., Roodhart, L., Tyrie, J. **Control del agua**. Oilfield Review, Verano 2000. Pag. 32 – 53.

¹¹ NALCO. **Trends and Advances in Scale Control**. 2004. Bulletin B-346.

¹² Crabtree, M., Eslinge, D., Fletcher, P., Miller, M., Johnson, A., and King, G. **Lucha contra las incrustaciones. Remoción y Prevención**. Oilfield Review, Otoño 1999. Pag. 30 - 49.

¹³ Saratchandra Babu Mukkamala, Christopher E. Anson and Annie K. Powell **Modelling calcium carbonate biomineralisation processes**. Journal of Inorganic Biochemistry, Volume 100, Issues 5-6, May 2006, Pages 1128-1138.

¹⁴ http://es.wikipedia.org/wiki/Estructura_cristalina (10/08/2006)

¹⁵ Jean-Yves Gal, Jean-Claude Bollinger, Henri Tolosa and Nathalie Gache. **Calcium carbonate solubility: a reappraisal of scale formation and inhibition**. Talanta, Volume 43, Issue 9, September 1996, Pages 1497-1509.

¹⁶ Jean-Yves Gal, Yannick Fovet and Nathalie Gache. **Mechanisms of scale formation and carbon dioxide partial pressure influence. Part I. Elaboration of an experimental method and a scaling model**. Water Research, Volume 36, Issue 3, February 2002, Pages 755-763.



- ¹⁷ Rodríguez, P. **Control de aguas**. Centro Internacional de Educación y Desarrollo (CIED), PDVSA, 2003.
- ¹⁸ Becker, J. B. **Corrosion and Scale Handbook**. Penn Well Publishing Company. Tulsa, Oklahoma. 1998.
- ¹⁹ Perozo, E., y Rodríguez, V.(1995)., *Inhibición de precipitación de asfaltenos, parafinas y escamas*. INT-TETM-0111. 1995.
- ²⁰ Rosenbauer R. and Koksalan T. (2002) Experimental Determination of the Solubility of CO₂ in Electrolytes: Application to CO₂ Sequestration in Deep-Saline Aquifers. 2002 Denver Annual Meeting (October 27-30, 2002).
- ²¹ Plummer L. N. and Busenberg E. (1982) The Solubilities of Calcite, Aragonite and Vaterite in CO₂-H₂O Solutions Between 0 and 90 °C, and an Evaluation of Aqueous Model for the System CaCO₃-CO₂-H₂O. *Geochimica el Cosmochimica Acta*; 46: 1011-1040.
- ²² Harvey A. (1996) Semiempirical Correlation for Henry's Constants over Large Temperature Ranges. *AIChE Journal*; 42(5): 1491-1494.
- ²³ Diamond L. W. and Akinfiyev N. N. (2003) Solubility of CO₂ in Water from -1.5 to 100 °C and from 0.1 to 100 Mpa: Evaluation of Literature Data and Thermodynamic Modelling. *Fluid Phase Equilibria*; 208: 265-290.
- ²⁴ System Design Manual, Part 5: Water Conditioning, Carrier Corporation, Syracuse, N.Y., 1968, p. 5-14
- [1] ²⁵ Puckorius Paul. (2006) **Friend or Foe? Water Treatment and Cooling Towers**. [Artículo en línea].Process Cooling. Disponible: http://www.process-cooling.com/CDA/Articles/Water_Works [Consultado: 2006, agosto 06]
- ²⁶ T.E., LARSON & R.V., SKOLD, Laboratory Studies Relating Mineral Quality of Water to Corrosion of Steel and Cast Iron (1958) Illinois State Water Survey, Champaign, IL pp. 43-46: ill. ISWS C-71
- ²⁷ Informe tecnico. Mecanismos de control de incrustaciones. Pdvsa-intevep
- ²⁸ Neville, A., y Morizot, A.(2000). A combined bulk chemistry/electrochemical approach to study the precipitation, deposition and inhibition of CaCO₃. *Chemical Engineering Science* 55, p.p. 4737-4743.
- ²⁹ Al-Sofi, M., Salman, K., y Al-Omran A. **Practical Experience in Scale Control**. *Desalination* 73, p.p. 313-325, 1989.
- ³⁰ Furman , A., Kharshan, M., Miksic B. **VAPOR CORROSION AND SCALE INHIBITORS FORMULATED FROM BIODEGRADABLE AND RENEWABLE RAW MATERIALS**. Simposio Europeo sobre Inhibidores de Corrosión (10 SEIC), Italia, 2005.
- ³¹ ArgenBio. **La biotecnología**. (Sin fecha) Recuperado 02 de abril de 2005 de www.argenbio.org



- ³² Casa Piá (2004). **El Aloe vera**. Consultado el 01/09/2004 en www.casapia.com/Paginacast/Paginas/Paginassolas/AloeVera.htm.
- ³³ SANCHEZ, B; CHACON, L y TRUJILLO, R (2001). **Estudio de competitividad en el estado Lara. Sector cultivo de la zábila**. Consultado en 15/11/2004 en fundapyme.gov.ve/Competitividad/Principal.htm.
- ³⁴ Conversación personal con el Dr. Ing. Franco Bellini. Gerente General de VENALOE. Septiembre 2004
- ³⁵ Ramírez Ramos, Nelkys B. **Evaluación del efecto protector de recubrimientos de aloe utilizando diagramas de impedancia electroquímica**. Centro de Investigaciones Tecnológicas (CITEC). Universidad Nacional Experimental "Francisco de Miranda" Programa de Ingeniería Química. Área de Tecnología. Punto Fijo Estado Falcón.
- ³⁶ Larionova, M., Merendez, R., Valiente, O. y Fuste, V. (2004). **Estudio químico de los polisacáridos presentes en Aloe vera L y Aloe arborescens Miller cultivadas en Cuba**. Plant Med. Consultado en 13/09/2004 en bvs.sld.cu/revistas/pla/vol9_01_04/pla04104.htm.
- ³⁷ Danhof I., **Position Statement on Polysaccharides**. Consultado en <http://www.iasc.org/poly.html> el 08/09/2004
- ³⁸ <http://www.nutrigold.co.uk/news/aloevera12.htm> (20/10/2004)
- ³⁹ Danhof, I. (2004). **The history of Aloe vera total process**. Consultado en 01/09/2004 en www.aloejaumave.com/infor_i.php.
- ⁴⁰ Taii-Nin, J., Williamson, D. A., Yates, K. M. y Goux W. J. (2004). **Chemical Characterization of the Immunomodulating Polysaccharide of Aloe vera L**. Consultado en 20/11/2004 en www.iasc.org/AloeStructure080604.pdf
- ⁴¹ Bell, A. (2004). **Complex carbohydrates**. Consultado en 03/12/2004 en www.food.rdg.ac.uk/online/fbmfc1/Fs355.ppt.
- ⁴² Kojo, E. y Qian, H. (2004). **Aloe vera: A Valuable Ingredient for the Food, Pharmaceutical and Cosmetic Industries- A Review**. Critical Reviews in Food Science and Nutrition.
- ⁴³ Kato T, Sugawara A. and Hosoda N. Calcium Carbonate-Organic Hybrid Materials. *Advanced Materials* 2002, 14 (12): 869-877
- ⁴⁴ Grant G, Morris E, Rees D, Smith P. and Thom D. (1973) Biological interactions between polysaccharides and divalent cations: the egg-box model. *Febs Letters*; 32(1):
- ⁴⁵ NACE INTERNATIONAL THE CORROSION SOCIETY (2001). Standard Test Method Laboratory Screening Tests to Determine the Ability of Scale Inhibitors to Prevent the Precipitation of Calcium Sulfate and Calcium Carbonate from Solution (for Oil and Gas Production Systems) en NACE Standard TM0374.



⁴⁶ Castillo L. Y García J.A. (2005) Procedimiento para la evaluación de Inhibidores de Incrustaciones. Los Teques, PDVSA Intevep, M-0430,2005.

⁴⁷ ISO 11885 [Water quality □ Determination of selected elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry \(ICP-OES\) Second Edition](#) (Current) 2007-08-01

⁴⁸ QUICENO, Carlos (2004). Mecánica de los fluidos. Postgrado en Recursos Hidráulicos. Universidad Nacional de Colombia.

⁴⁹ FERNÁNDEZ, I. Polímeros en solución y aplicación en la industria petrolera. PDVSA-Intevep. Venezuela.

⁵⁰ STEFFE, James (1996). Rheological Methods in Food Process Engineering. Freeman Press. USA. Consultado en <http://www.egr.msu.edu/~steffe/freebook/offer.html> [13/11/2004]

⁵¹ Castillo Luis, García José A. y Vilorio Alfredo. Estudio de los parámetros de transporte de un biopolímero como agente inhibidor de incrustaciones“ JIFI 2006

⁵² Danhof, I (2004). The history of Biopolímero total process. Consultado en 01/09/2004 en www.aloejaumave.com/infor_i.php.

⁵³ Joseph S. Cohen and Tom C. S. Yang. **Progress in food dehydration**. *Trends in Food Science & Technology*, Volume 6, Issue 1, January 1995, Pages 20-25

⁵⁴ Hester R. (2001). Molecular Weight Determination by Dilute Solution Viscosity Measurements. <http://www.pslc.ws/macrog/lab/dsvh.htm>.

⁵⁵ Ahmad F. Measuring the conformational stability of enzymes. In: Thermostability of enzymes. Gupta M. N. Springer-Verlag. New Delhi. 96-112.1993

⁵⁶ Rodríguez, Tania. Evaluación del mango variedad hilacha fisiológicamente maduro como fuente de pectina. Trabajo especial de grado, U.C.V. Caracas (2002).

⁵⁷ <http://www.geo.utexas.edu/courses/376m/LectureNotes/acidbase.pdf> [24/04/2005]

⁵⁸ Sherman, Jhon. (2006) About pK_a 's. Universidad de British Columbia. Facultad de Ciencias. Departamento de Química. Disponible en: <http://www.chem.ubc.ca/courseware/330/pKa.pdf> Consulta: 06/06/07

1. ⁵⁹ **Revista Ciencias Médicas La Habana.** www.cpicmha.sld.cu/hab/vol10_2_04/hab07204.htm. Fecha: 01-10-2007. Hora: 2:30 pm.

2. ⁶⁰ **Microbiología.** <http://www.solociencia.com/biologia/microbiologia.htm>. Fecha: 02-10-2007. Hora: 10:30 am.

3. ⁶¹ Mateu, J. “**Atlas de Microscopía**”. Ediciones Jover. Segunda Edición. España. 1969. Serie C. Número 1-4.

⁶² COVENIN 902-1987 ALIMENTOS. METODO PARA RECUENTO DE COLONIAS DE BACTERIAS AEROBIAS EN PLACAS DE PETRI. (2DA. REVISION)

⁶³ COVENIN 1104-1984 DETERMINACION DEL NUMERO MAS PROBABLE DE COLIFORMES, COLIFORMES FECALES Y DE ESCHERICHIA COLI. (2DA. REVISIÓN)



⁶⁴ Administración Nacional de Medicamentos Alimentos y Tecnología Médica, Instituto Nacional de Alimentos. Guía de Interpretación de Resultados Microbiológicos de Alimentos. Recuperado de http://www.anmat.gov.ar/alimentos/Guia_de_interpretacion_resultados_microbiologicos.pdf de fecha 03/01/2008

4. ⁶⁵ Norma ISO 4833:1991 “**Microbio-logía, Guía general para la enumeración de microorganismos. Técnica de conteo de colonias a 30°C**”. 1991.

⁶⁶ Iain C. M. Dea. **Industrial polysaccharides**. Pure & App/. Chem., Vol. 61, No. 7, pp. 1315-1322 1989.

⁶⁷ Duplat S., Méndez M., Torres L. y Martínez I. evaluación de la problemática de formación de incrustaciones en la UEY Furrrial (Campo Furrrial Este y Planta Deshidratación Jusepín). INT – 9812. 2002.

⁶⁸ Oddo John, Scale Corr 6.2. Champion Technology Inc. (2007)



US 20070281866A1

(19) **United States**

(12) **Patent Application Publication** (10) **Pub. No.: US 2007/0281866 A1**
Viloria et al. (43) **Pub. Date: Dec. 6, 2007**

(54) **ALOE DERIVED SCALE INHIBITOR**

Publication Classification

(75) Inventors: **Alfredo Viloria**, Caracas (VE);
Luis Castillo, Estado Guarico (VE); **Jose A. Garcia**, Estado Miranda (VE); **Jose Biomorgi**, Estado Miranda (VE)

(51) **Int. Cl.**
C09K 8/54 (2006.01)
E21B 43/00 (2006.01)
(52) **U.S. Cl.** **507/90; 507/204**
(57) **ABSTRACT**

Correspondence Address:
BACHMAN & LAPOINTE, P.C.
900 CHAPEL STREET, SUITE 1201
NEW HAVEN, CT 06510

(73) Assignee: **Intevep, S.A.**, Caracas (VE)
(21) Appl. No.: **11/443,801**
(22) Filed: **May 30, 2006**

A method is provided for inhibiting scale in a liquid hydrocarbon system, including the steps of: providing a liquid hydrocarbon system; providing an aloe-derived scale inhibitor; and mixing the aloe-derived scale inhibitor with the liquid hydrocarbon system in amounts effective to inhibit formation of scale. The scale inhibitor is aloe gel dissolved in water at a concentration of between about 5 and about 50% wt/wt, which includes polysaccharides having a hydrocarbon chain structure having carboxyl and alcohol functional groups that interact with divalent ions.

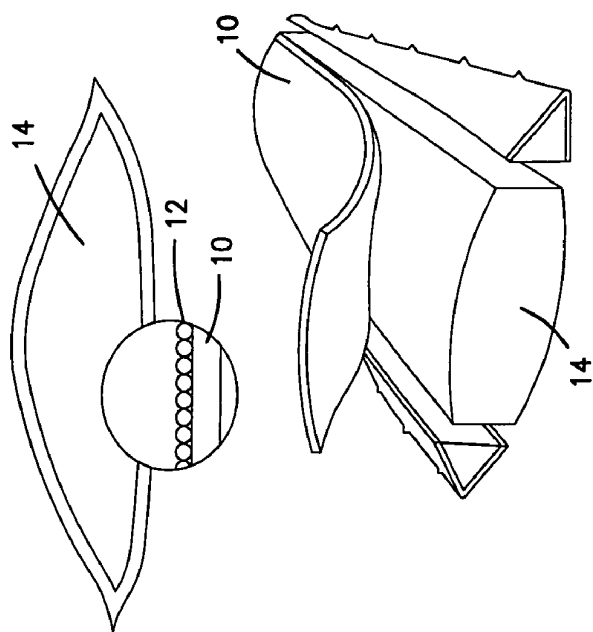


FIG. 1

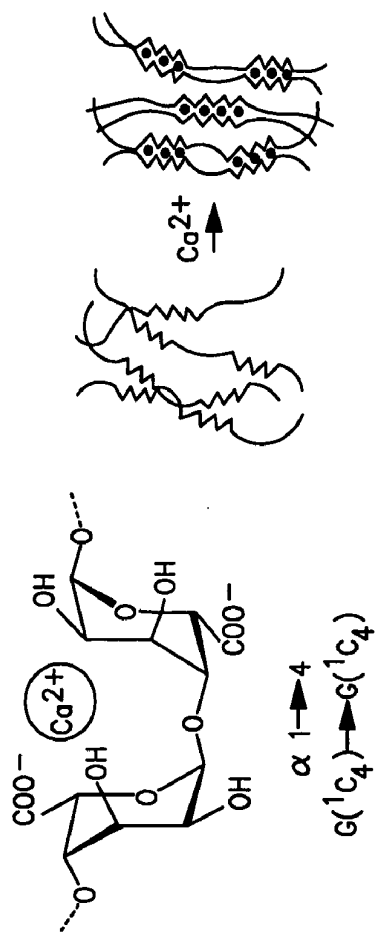


FIG. 2

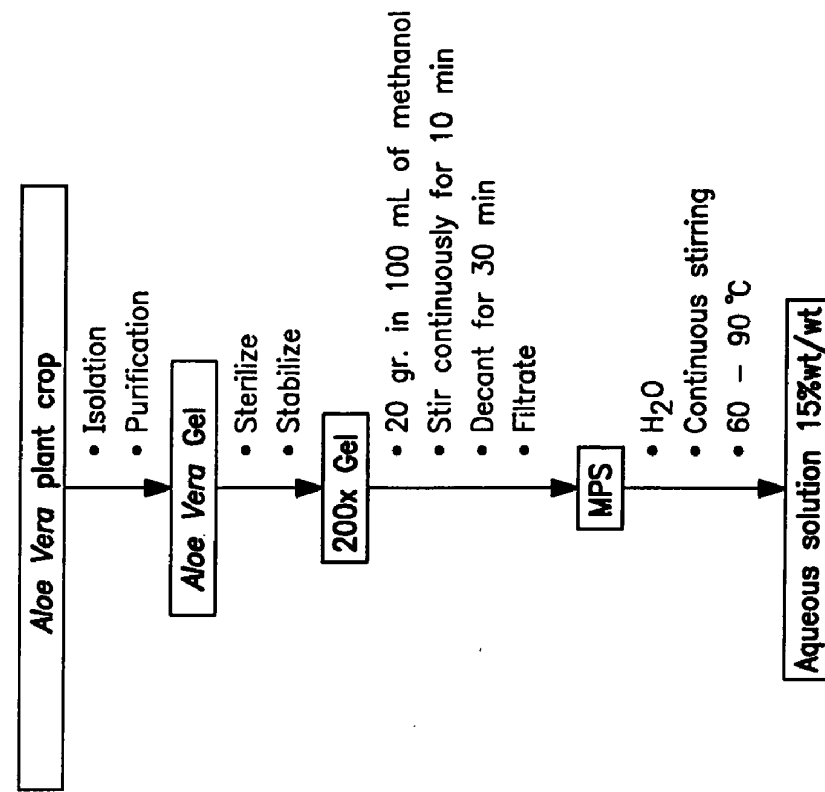


FIG. 3

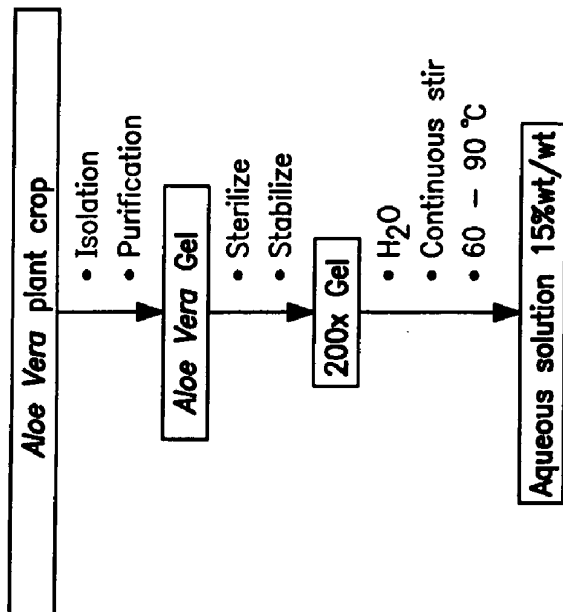


FIG. 4

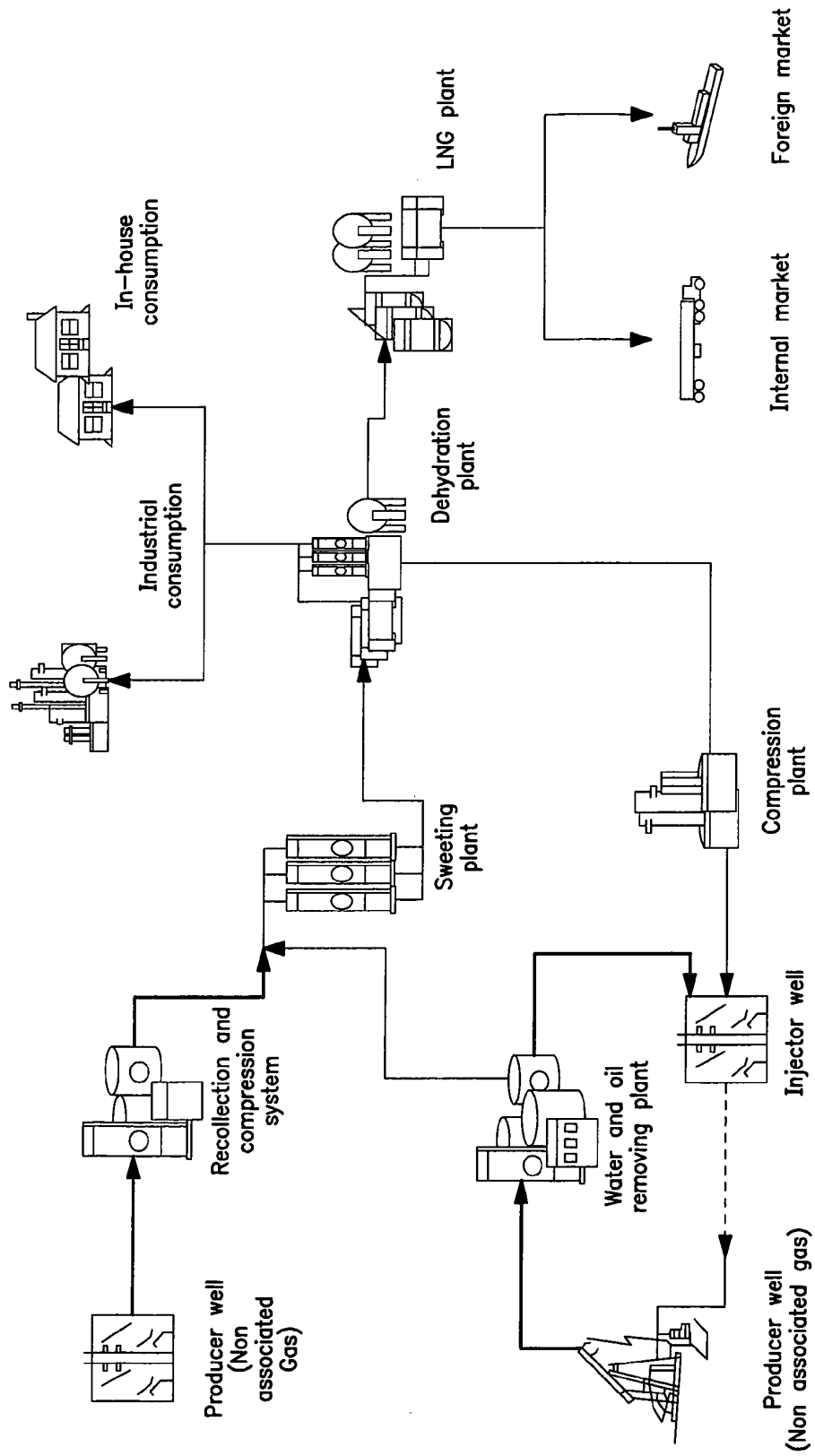


FIG. 5

ALOE DERIVED SCALE INHIBITOR

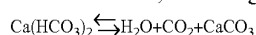
BACKGROUND OF THE INVENTION

[0001] Scale is a condition which affects various aspects of the crude oil production, transportation, and refining industry. One particular area which is affected is secondary reservoirs constituted mainly of inorganic chemical compounds, presented in a system which is at least half man-made. Native fluids of a formation and/or changes in the thermodynamic, kinetic and hydrodynamic conditions under which those fluids exist and are produced can cause scale compounds to form.

[0002] Scale can reduce formation porosity and permeability when developed on the pores of the formation, especially when this occurs near the well. Scale can also block regular flow when perforations are obstructed or when a thick layer forms on production pipe walls. Scale can also cover and damage completion equipment such as security valves and gas artificial lift system mandrels.

[0003] Scale formation begins when any natural fluid condition is disturbed in a way that exceeds the solubility limit of one or more of its components. The first development is generally either a sodden fluid which is made through formation of unstable atom groups (homogeneous nucleation) or a fluid-flow limiting surface which can cause heterogeneous nucleation.

[0004] CaCO_3 is one of the more common types of scale. Its precipitation depends on CO_2 concentration in the system, brine composition, and temperature and pressure control over the chemical equilibrium between CO_2 and reservoir formation waters, according to the following reaction:



[0005] In fields where water presence is considerable or in those where water injection is used for secondary oil recovery, scale problems can be severe and can increase with time. If this scale is addressed mechanically, the removing methods must be carried out at increasing frequency. Thus, it is generally desirable to prevent scale formation. This can be done as a complementary treatment after mechanical removal of scale.

[0006] Existing scale inhibitors have very specific performances, and there is no universal inhibitor for all scale types. Previously, inhibitor efficiency was evaluated by trial and error. Currently, a better understanding of the thermodynamic kinetic mechanism of compound crystal growth allows a better evaluation of the scale inhibitor effectiveness.

[0007] In use, inhibitors are injected to the location to be treated either continuously or intermittently. According to the phase where they can be injected, inhibitors are classified as either soluble in organic phase, or soluble in aqueous phase.

[0008] The phase in which they are injected is very important since it can affect the inhibitor efficiency. In systems with high water cuts, it is preferred to use an inhibitor which is water soluble, because this phase is the cause of scale incrustation and is the phase with greater contact with internal pipe surfaces. This phase is therefore the better phase for transporting the inhibitor to the metallic surfaces.

[0009] Most inhibitors developed to avoid scale are soluble in the aqueous phase because this phase is the main cause of deposit formation. Several researchers have dedicated efforts to understand crystal growth mechanisms that

form scale to develop a better inhibitor based on understanding the inhibitor-crystal interaction.

[0010] Two ways by which the scale inhibitor operates are known. The first mechanism is the adsorption effect, wherein the inhibitor molecules occupy the nucleation sites which are preferred by the crystals. Thus, crystals cannot find active places to adhere to the surface and, therefore, crystal nucleation is not promoted.

[0011] Another inhibitor mechanism is based on an adsorption model, that is, a morphologic change that can prevent formation of crystals in the presence of the inhibitor. Depending on the inhibitor characteristics and the nature of the substrate, it is possible that the inhibitor will be adsorbed over the crystalline net, forming complex surfaces or nets which have difficulty remaining and growing in active places.

[0012] Scale inhibitors are generally classified as organic and inorganic. The inorganic types include condensed phosphate, such as polymetaphosphates or dimetallic phosphates.

[0013] Inorganic phosphates operate on scale formation through the threshold effect. Through this mechanism, it is not necessary to complex all ions in solution because, when carbonates and calcium sulfur crystals begin to be shaped, they precipitate and, at that moment, phosphate ions cover the small nucleating crystals and crystal growth is atrophied. Coating is given because of phosphate ion adsorption in the crystal surface.

[0014] One problem with use of polyphosphates is that in a solution, polyphosphates can suffer hydrolysis or reversion to hydrotreated orthophosphates. Hydrotreated orthophosphates react with calcium to form insoluble calcium phosphates. Temperature, pH, concentration, solution qualities, different types of phosphates and the presence of some enzymes all influence the reversion velocity of these inhibitors.

[0015] There are four organic compound groups (polyphosphates, polyphosphonates, polycarboxylic and polymeliates) which have a proven chelant effect over the ions which normally form scale, and these compound groups are used in manufacturing scale inhibitors. Couples of these groups typically are used as follows: (i) phosphonate compounds with alkaline base such as polyphosphates and polyphosphonates, and (ii) weak acids such as polycarboxylic acid and polymeliates.

[0016] The organic phosphate compounds are limited by temperature because they can also revert when exposed to high temperatures. Further, phosphonates are not effective in waters having a high content of calcium ions, and should be applied in large doses.

[0017] Polymers obtained from carboxylic acids (that is, polyacrylates) are equally used as scale inhibitors. These compounds tend to distort the crystalline structure of the minerals formed, preventing their adhesion to other crystal and/or to metal surfaces. Temperature of use of these compounds is more stable than the phosphates and phosphonates, however, some polymers have limited tolerance to calcium, generally a maximum concentration of about 2,000 ppm, although some are effective at concentration as high as 5,000 ppm.

[0018] For an effective inhibition using these compounds, it is required to inject high polymer concentrations. Taking into account the effectiveness of these compounds at high temperatures (where other products cannot work), this treatment has been considered economical in some instances.

[0019] Recently, chelant agents are applied, for example ethylenediaminetetra-acetic acid (EDTA), or its sodium salt, have been used in softening water and/or as scale inhibitor. EDTA forms a soluble and stable complex with magnesium, calcium, strontium, barium and other divalent metals, and this prevents scale formation. This kind of inhibitor does not suffer reversion and is stable at high temperatures. However, these inhibitors are also much more expensive than other products.

[0020] Thus, conventional scale inhibitors can be summarized as follows:

Inhibitor Type	Limitations
Inorganic polyphosphates	Suffer hydrolysis and can precipitate as calcium phosphates because of temperature, pH, solution quality, concentration, phosphate type and the presence of some enzymes.
Organic polyphosphates	Suffer hydrolysis with temperature. Not effective at high calcium concentrations. Must be applied in high doses.
Polymers based on carboxylic acids	Limited calcium tolerance (2,000 ppm) although some can work at concentrations higher than 5,000 ppm. Larger concentrations are needed.
Ethylenediaminetetra-acetic acid (EDTA)	Very expensive.

[0021] According to what is known about commercial scale inhibitors, the need arises to develop products which reduce the existing limitations and which are flexible in application.

[0022] It is the primary object of the present invention to provide a solution to this need.

[0023] Other objects and advantages of the present invention will appear herein.

SUMMARY OF THE INVENTION

[0024] According to the invention, the foregoing objects and advantages have been attained.

[0025] According to the invention, a method is provided for inhibiting the formation of scale, which method comprises the steps of providing a liquid hydrocarbon system; providing an aloe-derived scale inhibitor; and mixing the aloe-derived scale inhibitor with the liquid hydrocarbon system in amounts effective to inhibit formation of scale.

[0026] Still further, according to the invention, a scale inhibitor composition is provided which comprises aloe gel dissolved in water at a concentration of between about 5 and about 50% wt/wt. The aloe gel comprises polysaccharides, solubilized in water between about 60° C. and about 90° C., and has a hydrocarbon chain structure having carboxyl and alcohol functional groups that interact with divalent ions such as Ca⁺⁺, Mg⁺⁺, and the like.

[0027] Unlike chemically synthesized inhibitors that are based on the principles indicated above, the scale inhibitor according to the invention is advantageously based on active ingredients identified in Aloe plant gel, especially Aloe Vera. Such a scale inhibitor can be applied at low and high calcium concentrations and without the limitation that the composition will precipitate because of hydrolysis. In fact, with the

composition according to the invention, hydrolysis favors interaction with ions in the solution and, thus, efficiency as a scale inhibitor increases.

[0028] The scale inhibitor according to the invention is also thermally stable up to a temperature of at least approximately 125° C. The inhibitor can therefore be applied in production management surface installations, and in other manufacturing equipment operating at lower temperatures, and in relatively shallow oil wells where such temperatures are not reached.

[0029] The present invention advantageously provides a solution to scale problems, and the solution is based upon a composition which is formulated from a plant, and which can be practiced at a decrease in costs because it is not a chemically synthesized compound. The composition of the present invention also reduces environmental impact since it is biodegradable and fosters other local economy sectors such as agriculture.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

[0030] A detailed description of preferred embodiments of the present invention follows, with reference to the attached drawings, wherein:

[0031] FIG. 1 illustrates an Aloe Vera plant and parts of the plant which are starting raw materials for the present invention;

[0032] FIG. 2 schematically illustrates an egg-box model showing one mechanism by which the composition of the present invention operates;

[0033] FIG. 3 schematically illustrates the steps of formation of the composition of Example 1;

[0034] FIG. 4 schematically illustrates the steps of formation of the composition of Example 2; and

[0035] FIG. 5 schematically illustrates various industrial and domestic processes with which the composition and method of the present invention can be utilized.

DETAILED DESCRIPTION

[0036] The invention relates to a composition and method for inhibiting scale in various industrial and domestic systems, one example of which is a water driven secondary oil production well. Various influences can cause scale formation on surfaces of the facility, and this scale can interfere significantly with proper operation of the facility. According to the invention, a composition is provided which is useful for inhibiting scale formation, and this composition overcomes the various drawbacks of known compositions as outlined above.

[0037] According to the invention, the scale inhibitor composition is advantageously derived from aloe plants, preferably from Aloe Vera, and the composition derived in this manner is not adversely affected by hydrolysis, is suitable for use at temperatures up to at least about 125° C., and is affordably obtained from agricultural sources.

[0038] Aloe Vera is a xerophile plant originated in tropical or subtropical zones. This plant is characterized by firm and erect lance-shaped leaves with toothed sides and a sharp point. Referring to FIG. 1, the leaf epidermis has a thick cuticle or rind 10. Under the epidermis is the mesophyll which is differentiated by clorenchimas cells and a thin cellular wall, known as parenchyma 20. The cellular parenchyma surrounds a jellied, transparent and mucilaginous material, referred to herein as a gel 30. Moreover, vascular

packages of the plant have interior cell packages which contain a yellow sap, or aloes, which are found between the two major cells.

[0039] According to the invention, the gel of Aloe Vera which is used to provide a scale inhibitor. This gel contains various chemical compounds including amino acids, glucosides, minerals and vitamins. The specific composition of a particular specimen is not constant because this composition varies according to soil variations, season of the year, plant age and climate. However, the aloe gel does at all times constitute hydrocarbon chain structure having carboxyl and alcohol functional groups. The functional groups interact with, or complex with, divalent ions which cause scale such as Ca^{++} , Mg^{++} and the like.

[0040] The gel represents the succulent part of the leaf once the skin is eliminated. Aloe and other xerophile plants stock water when high temperatures evaporate humidity from the soil. Thus, when ambient growing temperatures increase, the quantity of gel in the leaves increases as well.

[0041] Aloe-derived gel according to the invention can be used to produce a scale inhibitor having reactivity with calcium to form gels which encapsulate the calcium. This is believed to occur according to an egg-box model (FIG. 2), which assumes that calcium ions serve as a bridge to form ionic liaisons between two carboxyl groups belonging to two different chains in close contact. According to this polysaccharide model, the chains interact with Ca^{++} allowing a structure coordinated packaging. FIG. 2 shows how chains of the gel interact with Ca^{++} to get together. This causes stability when systemic forces or other conditions would otherwise try to revert the gel to an original condition.

[0042] The interaction strength between calcium and other oxygen atoms in the polysaccharides implies coordination liaisons used by the calcium empty orbital. Oxygen atoms of the hydroxyl groups, the ring oxygen atom, and the oxygen atoms of sugars combined by hydrogen bridges participate in the liaison process through free electrons. Calcium is favored to complex with polysaccharides because the ionic radius of calcium (0.1 nm) is large enough to coordinate with the spaced oxygen atoms of the gel, and also due to the flexibility presented by the coordinated liaison addresses.

[0043] Biopolymers, hydrophilic molecules in a soluble matrix, and other compositions existing in aqueous solutions tend to control CaCO_3 crystal formation.

[0044] The acid group presence from gels of the present invention, for example such as carboxylic acid ($-\text{COOH}$) in soluble protein molecules, interacts with calcium ions (Ca^{+2}), controlling crystallization. Position and distance of the acid groups in the macromolecules can cooperate to put calcium ions together.

[0045] On the other hand, biopolymer adsorption in specific faces of the CaCO_3 is a key element to control the crystallization process.

[0046] Biomacromolecules can induce CaCO_3 crystal polyforms. Crystallization with biopolymers induces phase transition of the calcite crystal into aragonite.

[0047] According to the invention, a formulation is provided for the manufacture and application of products based on Aloe plants, especially Aloe Vera, as a scale inhibitor.

[0048] The composition of the present invention demonstrates efficiency up to 80% at trial conditions established by the standard NACE™ 0374, while efficiency of commercial inhibitors is only between about 15% and 38% at the same trial conditions.

[0049] The composition of the present invention possesses inhibition mechanisms directed to calcium carbonate crystal nucleation changes. The composition also can be used at high and low calcium concentrations. The composition of the present invention does not precipitate because of hydrolysis, and is thermally stable up to 125° C. Use of the composition of the present invention provides a cost reduction because the composition is not chemically synthesized. Finally, the composition and method for making and using same is environmentally friendly technology, and encourages national economy through the encouragement of agro-industry.

[0050] The composition of the present invention can be made from a raw material in the form of dehydrated Aloe Vera gel, preferably having the characteristics as set forth in Table 1:

TABLE 1

Aloe Vera gel characterization.	
Property	Average
Chemical structure	Hydrocarbon chain structure with carboxyl (COOH) and alcohol (OH) functional groups
Elemental composition	C 29.0-32.0; H 4.2-6.5; O 44.0-55.0; N 0.4-0.8; S 0.3-1.6; Ca 2.3-5.2; Mg 0.8-1.0; P 0.3-0.4
Average molecular weight, determined by viscosimetry	25 KDa (kilo-Dalton)
Thermal stability	Up to 125° C.

[0051] While in solution, Aloe Vera gel has properties as set forth in Table 2 below:

TABLE 2

Aloe Vera gel aqueous solution characterization.	
Property	Average
pH	3.8
Calcium	3.75% wt/wt
Magnesium	0.9% wt/wt
Acidity (TAN)	18.33 meqKOH/g
Intrinsic viscosity	0.4 dL/g
Fluid type	Newtonian
Critical Concentration	15% wt/wt

[0052] The composition set forth above is representative of the raw material (Table 1) used in preparation of the composition of the present invention, and a preferred embodiment of the resulting gel solution (Table 2). Of course, other starting raw materials can be used well within the broad scope of the present invention.

[0053] The scale inhibitor composition of the present invention is a solution of aloe gel in water, preferably at a concentration of between about 5 and 50% wt/wt, more preferably between about 10 and about 25% wt/wt, most preferably 15% wt/wt.

[0054] Two methods were used to formulate scale inhibitors according to the present invention. The resulting products are referred to herein as Bio-Inh1 and Bio-Inh2. As demonstrated below, each of these products has well defined scale inhibitor characteristics.

EXAMPLE 1

Preparation of Bio-Inh1

[0055] A crop of Aloe Vera plants was developed, and isolation and purification of the Aloe Vera gel was conducted

using known techniques such as those disclosed in US2003/0211182A1. The Aloe Vera gel is processed to sterilize and stabilize same. The sterilized and stabilized Aloe Vera gel is then dissolved in H₂O, stirring continuously at a temperature of between about 60 and about 90° C. to prevent enzymatic reactions and/or bacteria agent actions that cause organic material degradation.

[0056] A solution of the gel in water was formulated having a concentration of between about 5 and about 50% wt/wt. An abrupt change in solution conductivity and viscosity is observed, especially at a concentration of about 15% wt/wt. This concentration is therefore desirable and is applied to a system to inhibit scale. FIG. 3 schematically illustrates this formulation process.

EXAMPLE 2

Preparation of Bio-Inh2

[0057] A crop of plants was developed, and isolation and purification of the Aloe Vera gel was conducted using known techniques. The Aloe Vera gel is sterilized and stabilized. A 20 gram sample of Aloe Vera gel was mixed with 100 ml of methanol. This mixture was continuously stirred for 10 minutes, and then decanted for 30 minutes. The resulting product was filtrated, and the insoluble fraction was collected. This fraction is referred to herein as the MPS (Solid Precipitable Methanol, polysaccharides plus a salt complex insoluble in alcohol, and organic acids). The MPS was dried in a heater at 30-50° C. for 2 hours to produce sterilized and stabilized MPS. The sterilized and stabilized MPS is then dissolved in H₂O, stirring continuously at a temperature of between about 60 and about 90° C. to prevent enzymatic reactions and/or bacteria agent actions that cause organic material degradation.

[0058] A solution was formulated having a concentration of between about 5 and about 50% wt/wt. An abrupt change in solution conductivity and viscosity is observed, especially at a concentration of about 15% wt/wt. This concentration is therefore desirable and is applied to a system to inhibit scale. FIG. 4 schematically illustrates this formulation process.

[0059] The Bio-Inh1 and Bio-Inh2 products were formulated to solve scale problems presented in the oil and gas value chain, and exhibit excellent properties in this use. It should also be noted, however, that they can also be used in processes involving water management that involve inorganic compound precipitation processes due to hardness, such as heat exchange equipment, and many others. In this regard, FIG. 5 schematically illustrates a wide variety of oil and gas value chain process stages where the composition of the present invention can advantageously be utilized. Examples of such process stages include, hydrocarbon producing wells, collection and compression systems, injector wells, water and oil separation plants, sweetening plants, dehydration plants, industrial consumption sites, domestic consumption sites, LGN plants and transportation facilities.

[0060] It should be appreciated that the present invention provides a process of formulation, manufacture and application of a scale inhibitor based on the active principles identified in aloe-derived plant gel, especially Aloe Vera. The present invention has advantages over existing commercial products because it can be applied at low and high calcium concentrations and does not precipitate due to hydrolysis. In fact, with compounds of the present invention, hydrolysis favors interaction of the composition with ions in the solution, thereby increasing the efficiency as a scale inhibitor. Further, compositions according to the invention

are thermally stable to temperatures of at least about 125° C. Thus, the composition can be applied on production management surface installations, industrial equipment operating at acceptable temperatures and in shallow to moderately deep wells where such temperatures are not reached.

[0061] It is to be understood that the invention is not limited to the illustrations described and shown herein, which are deemed to be merely illustrative of the best modes of carrying out the invention, and which are susceptible of modification of form, size, arrangement of parts and details of operation. The invention rather is intended to encompass all such modifications which are within its spirit and scope as defined by the claims.

1. A method for inhibiting scale in a liquid hydrocarbon system, comprising the steps of:

- providing a liquid hydrocarbon system;
- providing an aloe-derived scale inhibitor; and
- mixing the aloe-derived scale inhibitor with the liquid hydrocarbon system in amounts effective to inhibit formation of scale.

2. The method of claim 1, wherein the aloe-derived scale inhibitor comprises hydrocarbon chain structures having carboxyl and alcohol functional groups which interact with divalent ions.

3. The method of claim 2, wherein the hydrocarbon chain structures comprise polysaccharides.

4. The method of claim 1, wherein the aloe-derived scale inhibitor is thermally stable up to a temperature of at least about 125° C.

5. The method of claim 1, wherein the aloe-derived scale inhibitor has an average molecular weight of between about 15 and about 50 KDa.

6. The method of claim 1, wherein the hydrocarbon system comprises an organic phase and an aqueous phase, and wherein the aloe-derived scale inhibitor is soluble in the aqueous phase.

7. The method of claim 1, wherein the step of providing the aloe-derived scale inhibitor comprises the steps of obtaining aloe plants; isolating and purifying aloe gel from the aloe plants; sterilizing and stabilizing the aloe gel to provide stabilized gel; and dissolving the stabilized gel in water to provide the scale inhibitor as an aqueous solution having a concentration of stabilized gel of between about 5 and about 50% wt/wt.

8. The method of claim 7, further comprising the step of separating an alcohol insoluble fraction from the stabilized gel, and dissolving the alcohol insoluble fraction in water to provide the aloe-derived scale inhibitor.

9. The method of claim 7, wherein the dissolving step is carried out to produce the aloe-derived scale inhibitor having a concentration of between about 10 and about 25% wt/wt.

10. The method of claim 7, wherein the dissolving step is carried out to produce the aloe-derived scale inhibitor having a concentration of about 15% wt/wt.

11. The method of claim 1, wherein the mixing step comprises introducing the aloe-derived scale inhibitor to a hydrocarbon system selected from the group consisting of hydrocarbon producing wells, collection and compression systems, injector wells, water and oil separation plants, sweetening plants, dehydration plants, industrial consumption sites, domestic consumption sites, LGN plants and transportation facilities.

12. An aloe-derived scale inhibitor, comprising aloe gel dissolved in water at a concentration of between about 5 and about 50% wt/wt, wherein the aloe gel comprises polysaccharides having a hydrocarbon chain structure having carboxyl and alcohol functional groups that interact with divalent ions.

13. The aloe-derived scale inhibitor of claim **12**, wherein the aloe-derived scale inhibitor is thermally stable up to a temperature of at least about 125° C.

14. The aloe-derived scale inhibitor of claim **12**, wherein the aloe-derived scale inhibitor has an average molecular weight of between about 15 and about 50 KDa.

15. The aloe-derived scale inhibitor of claim **12**, wherein the aloe derived scale inhibitor is soluble in water.

16. The method of claim **12**, wherein the aloe gel comprises polysaccharides which complex with divalent ions.

* * * * *

*PROTOCOLO DE MANUFACTURA DE
UN INHIBIDOR DE INCRUSTACIONES
A BASE DE GEL DE ALOE VERA*



Elaborado por: Luis Castillo

Marzo 2008

OBJETIVO

Establecer un procedimiento para la elaboración de un Inhibidor de Incrustaciones a base de gel de *Aloe Vera* 200X a volúmenes requeridos en prueba de campo.

ALCANCE

Estandarizar un procedimiento de manufactura de un inhibidor de incrustaciones a base de gel de *Aloe vera* 200X a los volúmenes requeridos para pruebas de campo de esta tecnología, utilizando la infraestructura del laboratorio de escalamiento de PDVSA Intevep.

MATERIALES

- ✓ Agua destilada (pH = 6,7 – 6,8 y Conductividad < 20 μ S/cm)
- ✓ Gel *Aloe vera* 200X
- ✓ Acido ascórbico

MATERIAL A UTILIZAR

- ✓ 2 Resistencias (115volts, 1500 vatios y temperatura máxima de 250°F)
- ✓ Controlador de temperatura
- ✓ Bomba Eléctrica (115 volts y 9000 RPM)
- ✓ Agitador Eléctrico
- ✓ Balanza digital (150 Kg x 0.05 Kg)
- ✓ Balanza digital. (Max 101/61 Kg)
- ✓ Termocupla
- ✓ Batch con capacidad de 20 galones
- ✓ Aislante (3 m)
- ✓ Recipientes de almacenamiento (32 galones) (plásticos redondos boca pequeña)

ESQUEMA EXPERIMENTAL

El esquema a seguir para la preparación del inhibidor de incrustaciones *Aloe vera* 200X se muestra en la Figura. 1.



Figura 1. Esquema de preparación del inhibidor de incrustaciones a base de *Aloe vera*

1. Montaje del equipo

- ✓ Adherir el aislante al recipiente batch
- ✓ Ajustar las resistencias, el agitador y la termocupla al batch
- ✓ Conectar la termocupla a un controlador de temperatura

En la Figura.2 se muestra el equipo ensamblado.

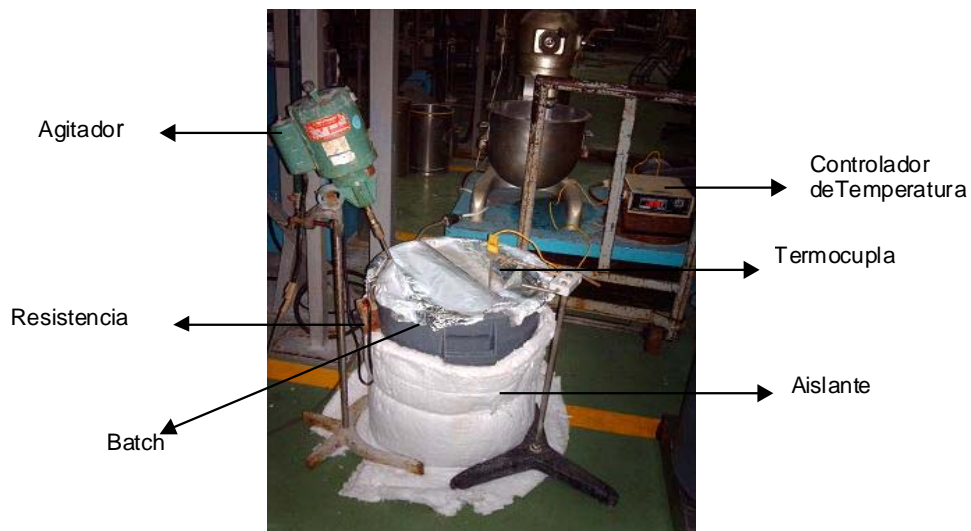


Figura. 2. Montaje experimental del equipo de para la preparación del inhibidor de incrustaciones

2. Mezclado

- ✓ Pesar la cantidad requerida de gel de *Aloe vera* 200X en la proporción 15% p/p, según Patente N° US 2007/0281866 A1 [1] en la Balanza digital.
- ✓ Pesar la cantidad de agua destilada requerida en la proporción indicada en la Balanza analítica digital, para ello se puede hacer uso de la bomba sí se trata de volúmenes grandes.
- ✓ Encender las 2 resistencias y el controlador de temperatura regulando la temperatura a 80°C.
- ✓ Verter el agua destilada en el batch, esperar que se alcance la temperatura de 80°C, y posteriormente añadir la proporción requerida del gel de *Aloe vera* 200X para la manufactura del inhibidor de incrustaciones.
- ✓ Agregar el ácido ascórbico al 0,1% para la estabilización microbiológica del producto.
- ✓ Una vez que se observa disolución total del gel, mantener la agitación durante 20 minutos a 80°C.

3. Envasado

- ✓ Bombear la solución sin enfriar al envase de almacenamiento de capacidad y cerrar herméticamente.

4. Almacenaje

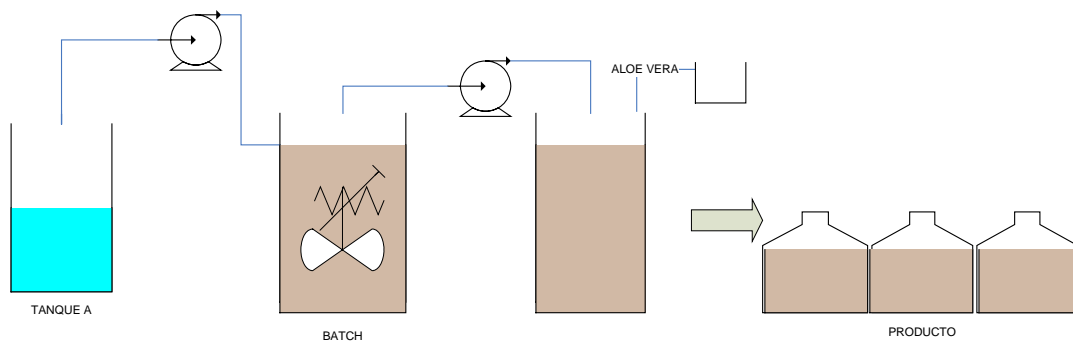
- ✓ Almacenar en sitio fresco, aproximadamente a temperatura ambiente y no exponer a fuentes de calor o radiación.

5. Transporte

- ✓ Se transporta al sitio de uso en camioneta o camión previniendo la exposición a la luz del sol.
- ✓ Se estima un tiempo de almacenamiento no mayor a tres (3) semanas previas a la utilización del mismo

En la Figura 3 se muestra un esquema completo del proceso de manufactura del inhibidor de incrustaciones a base de gel de *Aloe vera* 200X

Figura 3. Esquema del proceso de preparación del inhibidor de incrustaciones a base de *Aloe vera*



REFERENCIA BIBLIOGRAFICA

[1] Vioria, A., Inventor; Castillo L., Inventor; García J., Inventor; Biomorgi, J., Inventor. Intevp, S.A., beneficiario. Aloe Derived Scale Inhibitor. Estados Unidos, *patente N° US 2007/0281866 A1*. 2007

EVALUACION DE EFICIENCIA DE INHIBIDORES DE INCRUSTACIONES EN CAMPO



Elaborado por: Luis Castillo



Marzo 2008

OBJETIVO

Establecer el procedimiento para evaluar la eficiencia de inhibidor de incrustaciones en los sistemas de producción de las distintas Divisiones de PDVSA, que permita garantizar reproducibilidad y confiabilidad en los resultados, así como la seguridad integral del personal y de los equipos.

ALCANCE

El procedimiento para la evaluación de la eficiencia de inhibidores de incrustaciones en las instalaciones de la industria petrolera, incluye criterios cualitativos y cuantitativos que permitirán establecer la comparación entre ellos.

ACTIVIDADES Y CONSIDERACIONES PREVIAS A LA PRUEBA DE CAMPO

- ✓ Seleccionar el sistema en el cual se va a llevar a cabo la prueba de campo, para ello se hará uso de:
 - a) Historial de fallas por presencia de Incrustaciones
 - b) Historial de fallas de equipo de bombeo electrosumergible u otros por atascamiento
 - c) Historial de la determinación de la tendencia incrustante del sistema
 - d) Historial de evaluación de productos inhibidores de incrustaciones (si existe). Siendo escogiendo el sistema más crítico y con mayor número de fallas en el tiempo

- ✓ Realizar pruebas en laboratorio del inhibidor de incrustaciones simulando las condiciones de campo, según la Norma NACE [1]

- ✓ Evaluar la estabilidad térmica del producto a las condiciones de operación de las instalaciones
- ✓ Determinar la tendencia incrustante del sistema identificado para la prueba de campo, dependiendo del método que aplique (Tabla 1) para el sistema.

Tabla 1. Resumen de los métodos de estimación de tendencia incrustante

Método	Base del Modelo	Ecuación	Sistema donde Aplica	Observaciones
Langelier	Teórico (Termodinámica)	$LSI = pH - pHs$	Fuerza Iónica baja a moderada. El rango de calculo es 0-800 ppm de sólidos totales disuelto y 0-90 °C. Sistemas a gran escala (en el que la velocidad del flujo es lenta)	$LSI < 0$ No hay potencial para incrustaciones. $LSI = 0$ El agua está saturada con $CaCO_3$. $LSI > 0$ Se pueden formar las incrustaciones
Ryznar	Empírico	$RSI = 2pHs - pH$	Agua dulce a presión atmosférica. Sistemas con gran flujo	$RSI << 6$ Aumenta la tendencia incrustante al disminuir RSI. $RSI >> 8$ La corrosión comienza a ser un problema
Puckorius	Empírico	$PSI = 2pHs - pHeq$	Aguas con altos contenidos de calcio, pero con un punto bajo de alcalinidad y capacidad tapón	$pHeq = 1,465 * \log[Alk] + 4,54$. $Alk = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-]$
Larson - Skold	Teórico	Índice de Larson-Skold = $\frac{[Cl^-][SO_4^{2-}]}{[HCO_3^-]}$	Grandes Lagos. Es útil para aguas equilibradas y también las depuradas, en especial las aguas frías (<20°C)	$Índice << 0,8$ Cl^- y SO_4^{2-} no interfieren en la corrosión. $Índice >> 1,2$ Tendencia hacia altos niveles de corrosión
Stiff y Davis	Teórico, empíricamente modificado	$SI = pH - pCa - pAlk - K$	Fuerzas Iónicas altas. Salmueras producidas en campos petroleros	$SI < 0$ No hay incrustaciones. $SI = 0$ El agua está saturada con $CaCO_3$. $SI > 0$ Formación de incrustaciones probable
Oddo - Tomson	Empírico	-	Fuerzas Iónicas altas. Sistema multifásicos. Presencia de gas	Su interpretación es igual al LSI y al índice de Stiff y Davis. Este índice incorpora correcciones para la presencia de tres fases

- ✓ Dependiendo del sistema en el cual se lleve a cabo la aplicación del producto, evaluar la compatibilidad con los productos químicos utilizados en la industria, por ejemplo, Anti-asfálticos, Demulsificantes, Clarificantes, entre otros.
- ✓ Revisión de las instalaciones donde se aplicara el inhibidor de incrustaciones. De existir presencia de sólidos se deberá realizar una limpieza para garantizar que el sistema este limpio.
- ✓ Fabricación de los cupones requeridos para las pruebas de campo utilizando el mismo material de la tubería del pozo.
- ✓ El tiempo total de duración de la prueba será se fijara de acuerdo a dos consideraciones:
 1. Si existen historial de pruebas de campo se utilizara el mismo tiempo de duración de las anteriores como punto de comparación.
 2. Si no existe historial de pruebas de campo, se establecerá como tiempo de duración de la prueba, tres veces el promedio del tiempo de aparición de fallas en el sistema en estudio.
- ✓ Se podrán realizar ajustes de la dosis empleada del inhibidor de incrustaciones hasta optimizarla

ACTIVIDADES Y CONSIDERACIONES DURANTE LA PRUEBA DE CAMPO

- ✓ Realizar una caracterización física y química y estimación de la tendencia incrustante justo al inicial la inyección del inhibidor de incrustaciones

- ✓ Instalar cupones de incrustaciones nuevos al inicial la inyección del inhibidor de incrustaciones, siguiendo la instrucción de ensayo: Limpieza de cupones de corrosión [2]
- ✓ Registrar diariamente la presión del cabezal del pozo, si existe un aumento elevado se considerará aumentar dosis del producto o suspender inyección del mismo.
- ✓ Determinación diaria del contenido de calcio en el agua asociada al hidrocarburo del sistema en estudio, utilizando la Normas ISO 11885 [3]
- ✓ Determinar residual del producto inhibidor de incrustaciones sí la composición química de éste lo permite. Se emplearan los procedimientos de evaluación que el caso amerite.
- ✓ Revisión de cupones de incrustaciones instalados en el sistema en estudio una vez a la semana, siguiendo el procedimiento especificado en el informe Implementación del sistema de monitoreo con cupones de incrustación en los pozos MGB 38 y MGB 43 de Barua Motatan [4], de existir la presencia de sólidos se procederá a realizar la caracterización de dicho sólido.
- ✓ Desmontar el cabezal del pozo cada quince días, sí se trata de un sistema que cuente con la facilidad de poder inspeccionar esa zona sin detener la producción

REFERENCIAS BIBLIOGRACIAS

- [1] NACE INTERNATIONAL THE CORROSION SOCIETY (2001). Standard Test Method Laboratory Screening Tests to Determine the Ability of Scale Inhibitors to Prevent the Precipitation of Calcium Sulfate and Calcium Carbonate from Solution (for Oil and Gas Production Systems) en NACE Standard TM0374

[2] PDVSA Exploración y Producción. (2001). Instrucción de ensayo: Limpieza de cupones de corrosión. Documento número LTQ-IE-13

[3] ISO. (2007). Water quality: Determination of selected elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) Second Edition. ISO 11885

[4] PDVSA Exploración y Producción. (2006). Implementación del sistema de monitoreo con cupones de incrustación en los pozos MGB 38 y MGB 43 de Barua Motatan. Documento número II-TOM-ICM-06-002