



## **FORMIATOS COMO FLUIDO DE COMPLETACION**

Leonardo Santodomingo, BAROID.HALLIBURTON ENERGY SERVICES.

### **RESUMEN.-**

Este trabajo tiene por finalidad dar a conocer las ventajas que puede proporcionar a la industria petrolera, la utilización de los Formiatos como fluido de completación, tomando como base el tener a mano un fluido libre de sólidos, altamente soluble en agua, donde pueden manejarse altas densidades sin la necesidad de algún material definido para tal fin, punto de cristalización para toda el área donde se va aplicar este fluido, baja corrosividad, baja toxicidad, biodegradable, etc.

Todo este cúmulo de características definen a los Formiatos como un sistema que beneficiaría a la industria, no solo su uso como fluido de completación sino como fluido de perforación en donde se ha aplicado con mucho éxito, además de aplicar un fluido que cumple fehacientemente con la normativa elemental para definirlo como no contaminante.

### **INTRODUCCION.-**

Los Formiatos son sales provenientes del Ácido Fórmico, solubles en agua y cuyas soluciones pueden alcanzar elevadas densidades libre de sólidos. La comercialización y posterior introducción de estos fluidos tomaron un largo tiempo primeramente por sus elevados costos y segundo por las pocas empresas que los producían, esto generaba lo onerosos de sus costos.

Esta situación ahora ha cambiado las nuevas legislaciones ambientales, específicamente sobre el manejo de los residuos base aceite, base agua y las provenientes de salmueras de haluros referida a sus disposiciones finales han allanado el camino en la búsqueda de alternativas, relacionados con los sistema de fluidos para la perforación y completación de pozos que sean generosos ambientalmente, de allí la propuesta viable del uso de los formiatos.

Estos están representados por tres sistemas de sales monovalentes que desarrollaremos posteriormente:

Formiato de Sodio

Formiato de Potasio

Formiato de Cesio.

## **DESARROLLO.-**

Este sistema es un fluido limpio que utiliza como material densificante sales orgánicas de metales alcalinos derivadas del ácido fórmico solubles en agua, donde se manejan densidades tipificada por el Formiato de Sodio donde se puede alcanzar pesos hasta de 11.3 lpg (1.3 SG), el Formiato de Potasio con una máxima densidad de 13.1 lpg (1.57 SG) y el Formiato de Cesio donde se pueden alcanzar densidades hasta 19.2 lpg (2.3 SG). Tabla # 1.

Las circunstancias antes nombradas nos permiten tener un fluido ideal para los trabajos de completación. Si analizamos las sales de haluros de altas densidades como el Bromuro de Calcio y el Bromuro de Zinc hoy en día son de aplicación limitada, existen países donde las autoridades que regulan las normas ambientales realizan un seguimiento muy estricto por el uso de estas sales, ya que no solo son tóxicas y requieren de aditivos e inhibidores especiales sino ambientalmente difícil de tratar, el tiempo de tratamiento es largo. De allí que el Formiato de Cesio toma alto valor al exhibir características ambientales de muy baja incidencia, baja corrosión y se exime del hecho de agregar aditivos especiales como inhibidores secuestrantes y bactericidas.

## **PROPIEDADES.-**

### **Solubilidad.-**

Los formiatos son altamente solubles, donde se pueden alcanzar altas densidades sin la adición de ningún material sólido, al igual, que las sales de haluro podemos conformar sistemas de dos sales, estas se ven representadas en la Fig – 1, Tabla # 2.

### **Viscosidad – Compatibilidad con los Polímeros.**

Estas sales exhiben viscosidades relativamente bajas a pesar de las densidades que pueden alcanzarse, los polímeros más comunes aplicados en estos sistemas son la Goma Xántica, los PAC o celulosa polianiónica y el almidón modificado. Los polímeros se comportan diferentes cuando son sometidos a altas temperaturas. Existen polímeros como la goma xántica que poseen una temperatura de transición o punto de cambio en su conformación estructural en donde se genera pérdida de la viscosidad y la disminución de la efectividad del producto (Ver Fig. - 1). Otros como la celulosa polianiónica no presentan temperatura de transición, al igual que el análisis anterior su viscosidad disminuye con un aumento de la temperatura, pero existe un punto o etapa donde su viscosidad no disminuyen y el sistema se mantiene estabilizado, se explica esto por la influencia del ion formiato sobre el polímero.

Esto último es lo más importante referido a la influencia de los formiatos sobre los polímeros que es la estabilidad térmica en donde los polímeros puedan sobrevivir largos periodos. Ver Fig. - 2.

### **Medio ambiente.-**

La industria petrolera es cada día más exigente con respecto a la normativa ambiental. Pruebas realizadas a mamíferos demostraron la baja toxicidad de los formiatos, comparativamente con las sales de haluro. A estos se le practicaron pruebas de irritabilidad, sensibilidad a la piel así mismo en ecosistemas que envuelven especies marinas colocan a los formiatos de sodio y de potasio como no tóxicos, referido a un análisis sobre el formiato de potasio demostraron que el ión potasio contribuye más a la toxicidad que el anión formiato, pruebas al formiato de cesio con diversidades de especies marinas fue catalogado como no tóxico a excepción de pruebas con algas en agua fresca en donde su grado de toxicidad fue de moderadamente tóxico. Las recomendaciones de la casa PARCOM cuyos análisis a los formiatos lo colocan en la categoría de sustancias “no tóxicas o “prácticamente no tóxicas”, a diferencia con la sales de haluros específicamente el Bromuro de zinc este cayó en el renglón de sustancia “altamente tóxica” o “moderadamente tóxica”. Estas soluciones aprobaron lo que se denomina el “Time-Window Criterion” que no es más que la aprobación como sustancias realmente biodegradables. Podemos observar las características de toxicidad y biodegradabilidad en las Tablas 2 y 3 y Figuras 3 y 4.

### **Corrosión.-**

Los sistemas de fluidos de completación como las salmueras de haluros se conocen por causar en menor o mayor grado serios problemas de corrosión. Estudios electroquímicos demuestran la baja incidencia de corrosividad de los formiatos. Pruebas aplicadas a los formiatos con diversos metales, a temperaturas desde 350°F (177°C) hasta 400°F (218°C) concluyen que los formiatos son no corrosivos incluyendo los denominados “pitting” o picaduras (ver Tablas 4 y 5). Estos sistemas de fluidos deben reunir ciertas características o el control de determinados parámetros como el pH; este debe mantenerse por encima de 9.8 hasta 10.5, pero generalmente se establece en 10. El agregado de una solución “buffer” estabiliza al sistema manteniendo los niveles de pH de tal forma que la presencia del ácido fórmico no incida en efectos corrosivos. La concentración de esta solución no variaría y dependerá de la presencia de algún influjo de CO<sub>2</sub> y en algunos casos de H<sub>2</sub>S, la capacidad de esta solución se regenera con la adición de hidróxidos. Para valores bajos de pH se produce la formación del Ácido Fórmico; se ha demostrado que cuando estos valores llegan por debajo de 7 la proporción de transformación de formiato a ácido fórmico es de 1 : 10, de allí el hecho de la importancia de la

estabilidad del pH (ver Tabla 6 y Fig. 3). Esta solución reguladora esta conformada por carbonato/bicarbonato generalmente de un 0.5% a un 3% en proporción 1 : 1 dependiendo del pH de la solución.

### **Compatibilidad con Elastómeros.-**

Pruebas realizada a elastómeros más comunes utilizados en herramientas de completación, sometidos a temperaturas entre 120°C y 175°C no se apreciaron deformaciones o estiramientos en los mismos, excepto los tipo Viton (Fluoro – Carbón) en donde el efecto del pH se hizo sentir y estableciéndose que no son recomendados para este tipo de sistemas. Así mismo, en materiales no recomendados cuando se utilizan Bromuro de Zinc y Bromuro de Calcio, del tipo HNBR y NBR no sufrieron ningún tipo de alteración. Ver Tabla – 8.

### **Bacterias.-**

Una de las ventajas de relevancia de los formiatos es su acción bactericida. En porcentajes superiores al 7% (1.04 SG) no necesita la adición de ningún bactericida ya que se impide el crecimiento bacterial, además es muy difícil su utilización para esa densidad, no obstante se tomarían medidas como el agregado de un biocida compatible con el fluido en caso tal que se diera este caso.

### **Daños a la formación.**

Uno de los mecanismos más comunes que genera daños a la formación es cuando no existe compatibilidad entre el fluido que se utiliza y la formación en sí, tanto para las perforaciones como en los reservorios o zonas de interés. Estos pueden ser evitados en grado sumo mediante el uso de los formiatos, el primero es el daño causado por la invasión de sólidos hacia la formación, el diseño de un fluido de alta densidad a partir de una salmuera evitaría la presencia de sólidos agregados como material densificante, con el uso del Carbonato de Calcio en cantidades moderadas se obtendría revoques fino de fácil remoción. El segundo mecanismo que se evitaría es el de la formación de precipitados, este tipo de daño ocurriría cuando se usan salmueras bivalentes cuando se ponen en contacto con el agua de formación contenida de iones sulfatos y carbonatos. En la Figuras 5 y 6 observaremos porque no podemos utilizar otros material densificante como la Barita (Sulfato de Bario) ó el Sulfato de Estroncio (SrSO<sub>4</sub>).

## **Costos.-**

La desventaja de más incidencia en los formiatos son sus costos, la expansión de quienes los producen ha tardado y su producción, aunque ha venido en constante aumento, aún no se ha correspondido a la necesidad de la industria petrolera, de allí sus altos precios.

Existen mecanismos prácticos para compensar lo antes dicho y que de una u otra forma aminorarían tal efecto:

- .- El reciclaje de volúmenes de formiato reduce considerablemente la disposición final del mismo, aunado a ello el poco impacto ambiental optimizaría recursos económicos.
- .- La estabilidad que genera el fluido en los polímero y la poca cantidad de agua libre aumentan significativamente los procesos de reciclaje.
- .- La aplicación de tecnologías de separación como la ultra filtración y la evaporación son métodos de recuperación de este fluido.
- .- Modelos de negociación como el “buy back” o renta del fluido y un posterior tratamiento allana el camino del ahorro.

Tabla # 1 Pesos relativos de las salmueras.

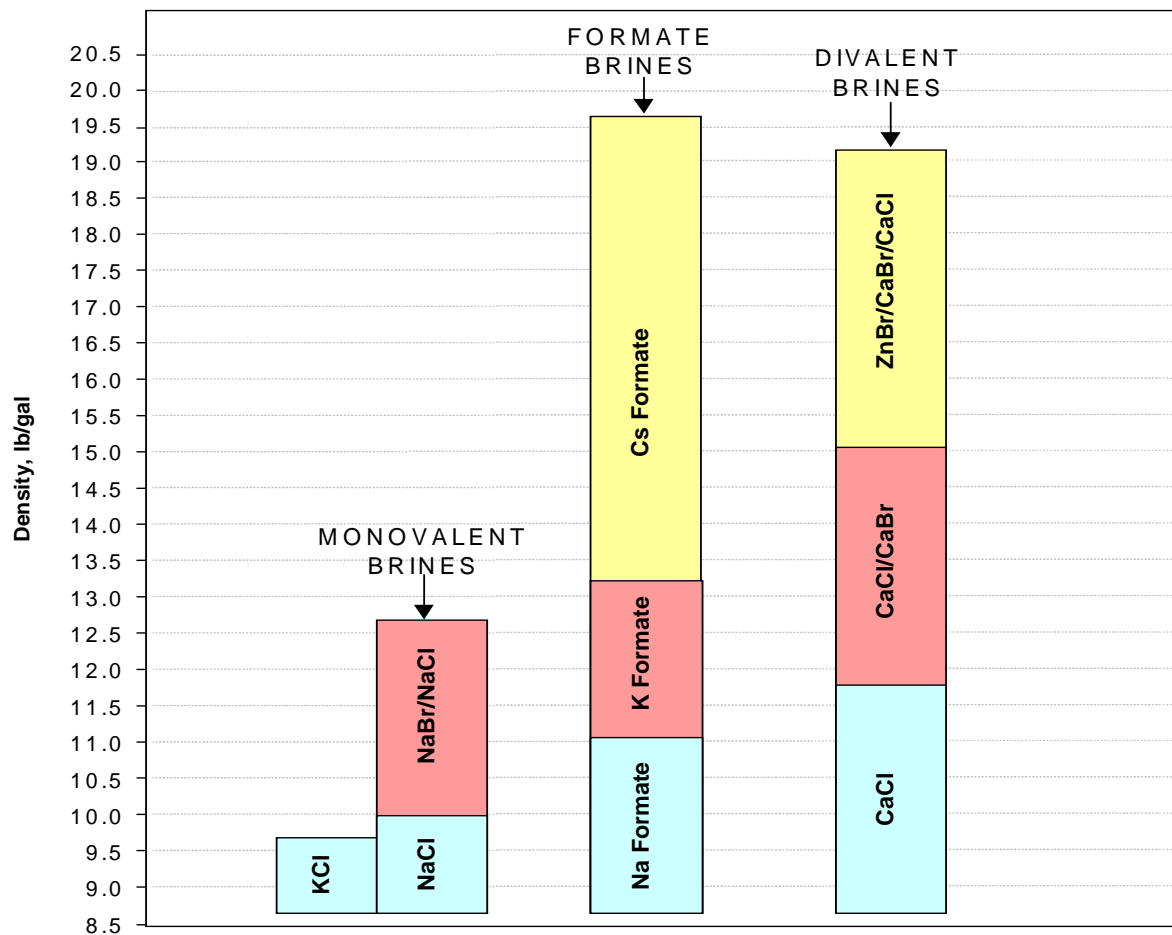


Tabla # 2 Parámetros de salmueras de formiatos.

Formiato	Concentración % p/p	Densidad 20 °C (GE / LPG)	Viscosidad 20° C (Cst)	pH
Sodio	45	1.34 / 11.2	7.1	9.4
Potasio	76	1.60 / 13.3	7.1	10.6
Cesio	83	2.37 / 19.8	2.8	9.0

Tabla # 3 Biodegradación aeróbica de las sales de formiatos.

Biodegradación aeróbica de las sales de formiatos			
Pruebas	NaCOOH	KCOOH	CsCOOH – H2O
OECD 301D (28 días)	100 % (16 mg/L)	92 % (18 mg/L)	83 % (45 mg/L)
OECD 301C (28 días)	90% (11.8 mg/L)	80 % (11.7 mg/L)	

Tabla # 4 Pruebas del Formiato de Cesio con mamíferos.

Test del Formiato de Cesio monohidratado con mamíferos	
Pruebas con ratas.	Resultados
Toxicidad oral	LD 50 200 – 2000 mg/kg.
Toxicidad dermatológica profunda	LD 50 > 2000 mg/kg.
Irritación de ojos	No irritante
Sensibilidad en la piel	Ninguna reacción
Cambios fisonómicos (mutación)	Negativa
Cambios orgánicos (alteración orgánica)	Negativa

Tabla # 5 Pruebas de corrosión.

Pruebas sobre el acero 4140 y el INCOCEL 718		
Sales	Metal	Tasa de corrosión (mm/año)
Formiato de Cesio (2.27 g.e)	4140	0.033
Formiato de Cesio (2.27 g.e)	Inconel	0.033
Bromuro de Zinc (2.27 g.e)	4140	0.263
Bromuro de Zinc (2.27 g.e)	Inconel	0.033

Tabla # 6 Pruebas de corrosión electroquímica. Acero 4145

Corrosión electroquímica. Acero 4145.			
Muestra	Condición	Tasa de corrosión (mm/año)	Comentarios
Formiato de Sodio PH = 10.2	80 °C aireado	0.1 – 0.5	Buena
	80 °C no-aireado	Insignificante	Excelente
Formiato de Sodio PH = 7.5	20 °C aireado	0.1 – 0.6	Buena
	80 °C aireado	0.6 – 1	Regular
	80 °C no aireado	1 – 3.5	Muy pobre
	120 °c no aireado	Insignificante	Excelente
Formiato de Potasio PH = 10	80 °C aireado	0.2 – 0.5	Buena
	80°C no aireado	1 – 10	Muy pobre inaceptable
	120°C aireado	0.5 – 1.5	Pobre
	120°C aireado	Insignificante	Excelente

NOTA: Se piensa que las pruebas de pobres resultados obedece a cambios existentes en la estructura de la superficie del metal.

Tabla # 7. Evolución en la aplicación de los Fluidos a base de formiatos, en pozos perforados y completados.

Experiencias dadas en el Mar del Norte, Alemania y Polonia.										
Pozos	Aplicación	Fluido Formiato	Densidad g.s (lb/gal)	Longitud Horizontal (m)	Angulo (°)	BHST (°F)	BHCT (°F)	TVD (m)	MD (m)	Permeabilidad (Md)
W-Z5	W/C	Potasio	1.55 (12.93)	345	26	315	na	4450-4632	4815 - 5151	0.1 - 125
W-Z6	W/C	Potasio	1.55 (12.93)	420	40	315	na	4450 - 4632	4815 - 5151	01 - 125
S-Z3A	RDF	Mezcla	1.38 (11.52)	855	89	300	270	4908	5600	na
V-Z3	W/C	Mezcla	1.40 (11.68)	512	52	320	na	na	na	na
K-S108	RDF	Mezcla	1.45 (12.10)	431	60	220	na	6000 - 6500	6200 - 6600	na
W-Z1	W/C	Mezcla	1.35 (11.27)	634	31	300	na	na	na	na
I-Z2	W/C	Mezcla	1.40 (11.68)	Na	Na	320	na	4632 - 4815	5257 - 5821	01 - 125
S-Z13	RDF/Frac	K/mezcla	1.30 -1.56 (10.85 - 13.02)	1200	90	300	285	4724	5486 - 6400	01 - 150

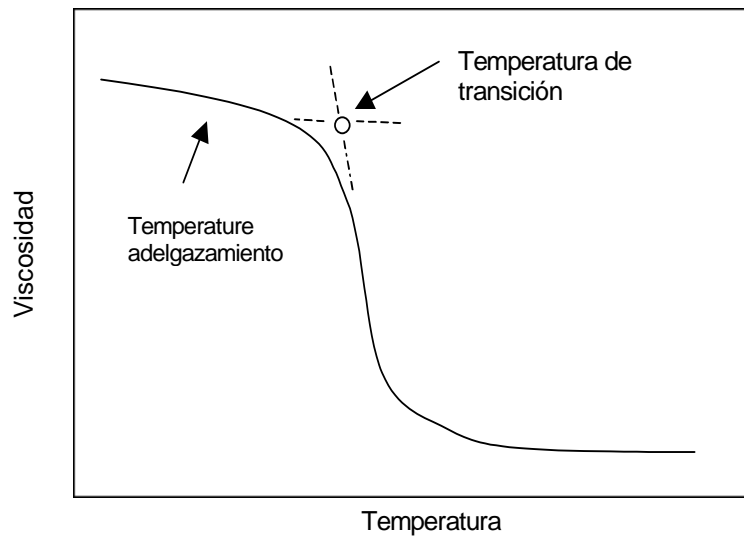


Fig.1 Temperatura de Transición de un Polímero (Goma Xántica)

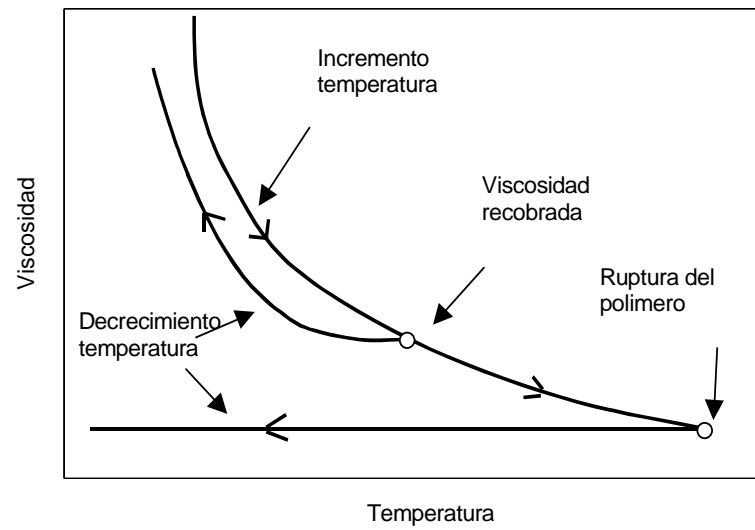


Fig.2 Polímeros sin Temperatura de Transición (Celulosa Polianiónica)

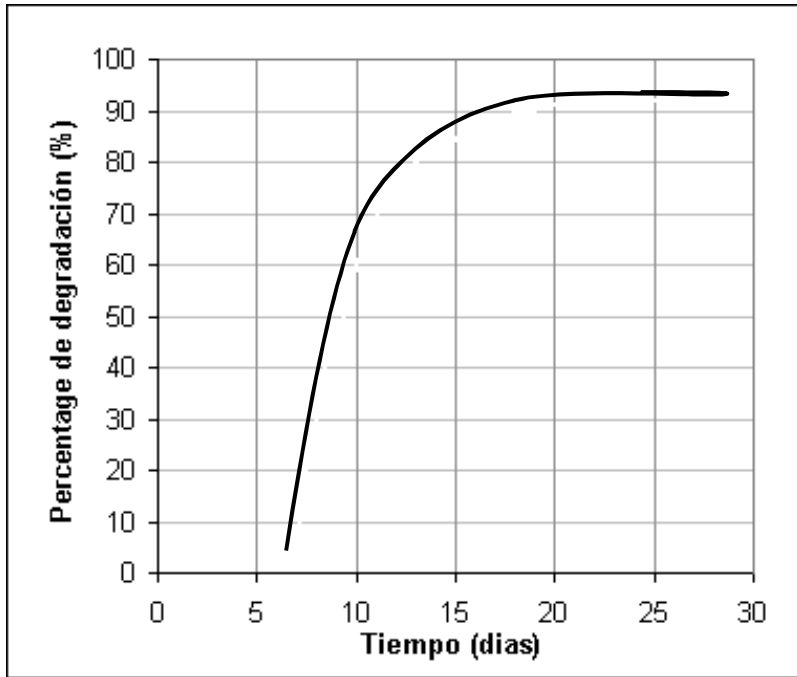


Fig.3 Perfil de biodegradabilidad referido al Formiato de Sodio con una concentración de 30.4 mg/l OECD - 301E

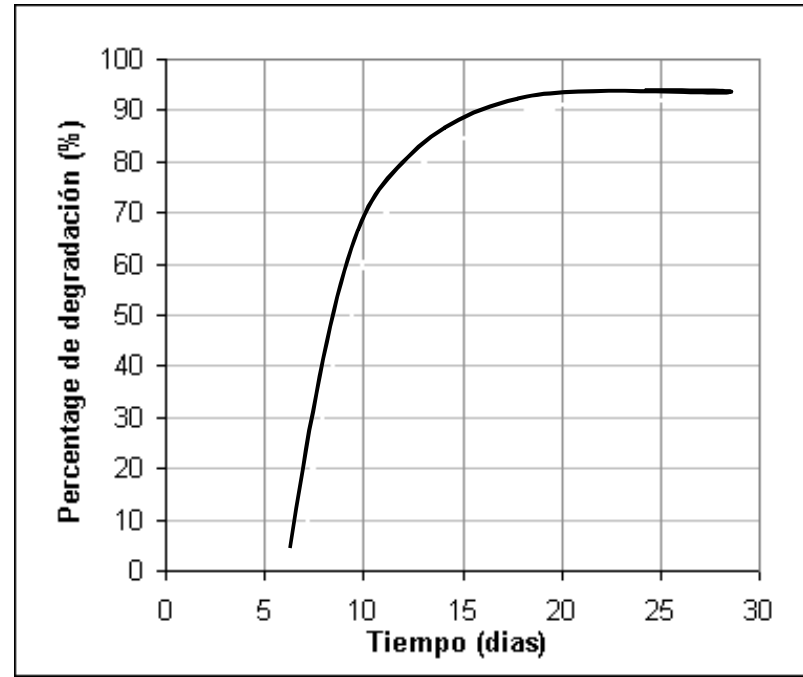


Fig.4 Perfil de biodegradabilidad referido al Formiato de Potasio con una concentración de 30.4 mg/l OECD - 301E.

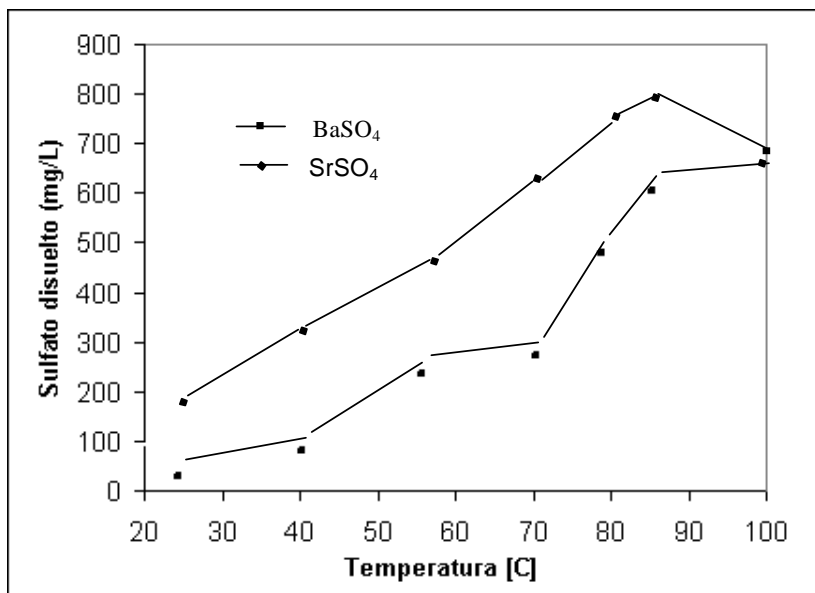


Fig.5 Influencia de la temperatura en la disolución de un Sulfato Alcalino Terreo en una salmuera de Formiato de Potasio.

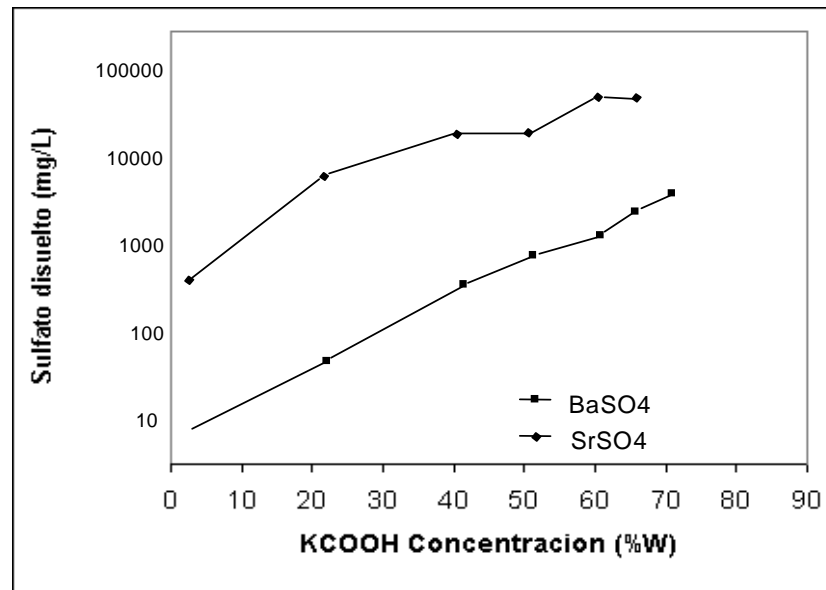


Fig 6. Influencia de la concentración del Formiato de Potasio sobre material densificante. Temp. 85 °C Tiempo:16 Hr pH.9.5

**Estabilidad térmica de los polimeros  
Efectos de los tipos de salmueras  
(SPE 30498, Howard, S.K)**

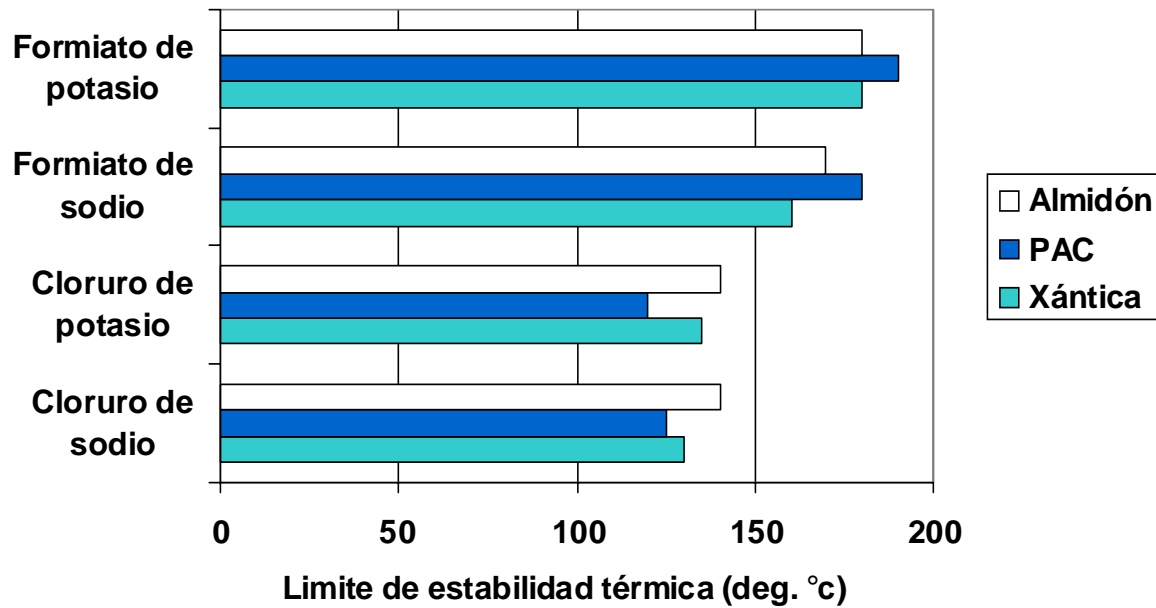


Fig. 7 Estabilidad térmica de algunos polímeros.

## **BIBLIOGRAFIA.-**

1. Burgert, D; Makranz, S; Sundermann, R; Downs, J; Benton, W; Dick, M.; “The Evolution of Formate Brines in High – Temperature / High – Pressure Operations”, Society of Petroleum Engineers, February 2000, New Orleans, Louisiana.
2. Ramsey, M; Shipp, J; “ Formate Brines New Fluids For Drilling And Completions”, Petroleum Engineer International, January 1996 pp 33 – 37.
3. Baroid Completion Fluids Technical Services; “Formulating Formate Fluids”.
4. Benton, W; Harris, M; Magri, N; Downs, J; Braaten, J; “Chemistry of Formate Based Fluids”, Society of Petroleum Engineers, February 2003, Houston, Texas. SPE 80212
5. Cabot Specialty Fluids. “Cesium Brine Fluids”.
6. Howard, S; “Formate Brines for Drilling and Completion: State of the Art,” Society of Petroleum Engineers, October 1995, Dallas, USA. SPE 30498
7. Downs, J; “Formates Brines: Novel Drilling and Completion Fluids for Demanding Environments”, March 1990, New Orleans, L.A. SPE 25177.

## **Agradecimiento.-**

Quiero agradecer primeramente a PDVSA por brindarnos la oportunidad de poder compartir temas de real relevancia en el desarrollo de la industria petrolera, esperando que este contribuya un poco al conocimiento y desarrollo de los fluidos de completación.

Mi agradecimiento a los organizadores de este congreso, así mismo por su apoyo en el desarrollo del tema Los Formiatos como Fluido de Completación a mis compañeros de trabajo.

Mike Mellars  
Dawson Jagroop  
Cesar Ospino  
Víctor Machado  
Freddy López.

A ellos muchas gracias.

Atentamente.

Ing. Leonardo Santodomingo.  
Coordinador de Fluidos de Rehabilitación y Completación. Este de Venezuela.  
Halliburton Energy Services. Departamento Baroid.