

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

FACTIBILIDAD TÉCNICA DE LA FORMULACIÓN, MANUFACTURA Y APLICACIÓN DE UN NUEVO PROCESO INDUSTRIAL, DEL INHIBIDOR DE INCRUSTACIONES NO CONVENCIONAL A BASE DE POLISACÁRIDOS NATURALES

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la Ing. Torín A. Elluz V.
Para optar al Título de
Msc. Ingeniería Química

Caracas, 2010

© Torín Arrieché Elluz 2010.
Hecho el Depósito de Ley.
Depósito legal lft.4872010620598

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

FACTIBILIDAD TÉCNICA DE LA FORMULACIÓN, MANUFACTURA Y APLICACIÓN DE UN NUEVO PROCESO INDUSTRIAL, DEL INHIBIDOR DE INCRUSTACIONES NO CONVENCIONAL A BASE DE POLISACÁRIDOS NATURALES

TUTOR: Dr. Alfredo Vilorio

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la Ing. Torín A. Elluz V.
Para optar al Título de
Msc. Ingeniería Química

Caracas, 2010



**UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE INGENIERÍA
COMISIÓN DE ESTUDIOS DE POSTGRADO.**

VEREDICTO

Quienes suscriben, Miembros del jurado designado por el Consejo de la Facultad de Ingeniería y por el Consejo de Estudios de Postgrado de la Universidad Central de Venezuela, para examinar el trabajo de Grado, presentado por la INGENIERA **Elluz V. Torín A.**, portadora de la Cédula de Identidad **16.403.380**, bajo el título, **“FACTIBILIDAD TÉCNICA DE LA FORMULACIÓN, MANUFACTURA Y APLICACIÓN DE UN NUEVO PROCESO INDUSTRIAL, DEL INHIBIDOR DE INCRUSTACIONES NO CONVENCIONAL A BASE DE POLISACÁRIDOS NATURALES”**, a los fines de cumplir el requisito legal para optar al título de Magister Scientiarum en Ingeniería Química, dejan constancia de lo siguiente:

1.- Leído como fue dicho trabajo por cada uno de los miembros del jurado, éste fijó el día lunes 26 de julio de 2010, a las 10:30 am, para que la autora lo defendiera en forma pública, lo que esta hizo en la Auleta de postgrado de la escuela de Ingeniería Química, mediante un resumen oral de su contenido, luego de lo cual respondió satisfactoriamente a las preguntas que le fueron formuladas por el jurado; todo conforme a los dispuesto en los Artículos 45, 49, 50, 51 y 52 del Reglamento de Estudios de Postgrado.

2.- Finalizada la defensa pública del trabajo, el jurado decidió **APROBARLO** por considerar, sin hacerse solidario de las ideas expuestas por la autora, que se ajusta a lo dispuesto y exigido en el Reglamento de estudios de Postgrado.

Para dar este veredicto, el Jurado estimó que la obra examinada representa un aporte importante de nuevos conocimientos en el área de formulación y aplicación de nuevos procesos industriales para inhibidores de incrustaciones no convencionales, los cuales pueden ser utilizados en las tuberías de producción de petróleo y gas natural, permitiendo la sustitución de importación de este tipo de productos, y potenciando el desarrollo de tecnología nacional. Adicionalmente, por la elevada calidad de la presentación, investigación el Jurado por unanimidad decretar dicho trabajo como **EXCELENTE**.

En fe de lo actual se levanta la presente Acta, a los veintiséis días del mes de julio de dos mil diez, dejándose también constancia de que, conforme a lo dispuesto en la normativa jurídica vigente actuó como coordinador del Jurado el profesor Alfredo Viloría.

Dr. Pánfilo Masciangioli
Jurado

Prof. Francisco Yánez
Jurado

Dr. Alfredo Viloría
Coordinador –Tutor Académico

DEDICATORIA

A Dios por ser mi compañero y guía, por nunca abandonarme y darme las fuerzas para alcanzar mis metas

A mi madre Victoria por ser esa amiga incondicional, por sus consejos y todo el amor que me ha brindado.

A mi padre Gerardo por todo su amor, su compañía y por siempre estar a mi lado.

A mi hermana Melissa por ser esa amiga que siempre está cuando la necesito y por estar siempre pendiente de mí, espero te sirva de inspiración para alcanzar todo lo que te propongas.

A mis hermanos Ruth, Geraldine, Gerardo; Cesar y Génesis los quiero mucho.

A mi tía Arelis por ser mi segunda madre, por sus consejos te adoro.

A mi abuelita Victoria por todo el cariño y atención, este es otro de nuestros triunfos te quiero.

A mi esposo Yonathan por todo su amor y comprensión y por todo el apoyo que me ha brindado. Esto es un nuevo triunfo amor de los tantos que nos faltan por lograr.

A toda mi familia, gracias por su apoyo y su gran amor.

A mis amigas Baderlys, Yarianny por su gran apoyo, las quiero.

AGRADECIMIENTOS

A la Ilustre Universidad Central de Venezuela, el Alma Mater.

A mi tutor Alfredo Vilorio, por confiar en mí darme la oportunidad de crecer profesional y personalmente, por enseñarme el valor de trabajar en equipo. Por ser la guía que muchas personas quisieran tener, y sobre todo por darme la oportunidad de crecer a su lado y bajo su tutela. Agradezco enormemente la oportunidad.

Al profesor Luis García por su apoyo, confianza y dedicación, por estar presto a transmitir su experiencia y conocimientos en cualquier momento.

A mis amigas y compañeras de trabajo, María A. Carrasquero, Rosa Nadales, Johanna Cano, Cynthia Urdaneta, María Llamado, gracias por todas las cosas que me han enseñado y que hemos aprendido juntas durante este tiempo.

A los integrantes de la Gerencia Técnica de Gas, y a mi grupo de trabajo en especial a Luis Castillo y José A. García, por su gran apoyo para la realización de este trabajo.

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

A todas aquellas personas que de una u otra forma contribuyeron a mi desarrollo profesional y personal, muchas gracias.

Torín A., Elluz V.

**FACTIBILIDAD TÉCNICA DE LA FORMULACIÓN,
MANUFACTURA Y APLICACIÓN DE UN NUEVO PROCESO
INDUSTRIAL, DEL INHIBIDOR DE INCRUSTACIONES NO
CONVENCIONAL A BASE DE POLISACÁRIDOS NATURALES**

**Tutor: Dr. Alfredo Viloría. Tesis. Caracas. UCV. Facultad de Ingeniería.
Escuela de Ingeniería Química. Año 2010, 194 p.**

Palabras clave: *ALOE VERA*, INHIBIDORES DE INCRUSTACIONES, GRADO INDUSTRIAL, POLISACÁRIDOS.

Resumen. Para mitigar el problema de incrustaciones en la industria petrolera y garantizar el transporte eficiente de los fluidos, PDVSA Intevep desarrolló una formulación del inhibidor de incrustaciones a base de los polisacáridos del *Aloe vera* grado alimenticio, obteniendo excelentes resultados (CASTILLO L., 2008). Sin embargo, los costos del mismo resultaron poco rentables para la industria. En este sentido, se llevó a cabo el estudio de la factibilidad técnica para la formulación, manufactura y aplicación un nuevo proceso industrial de un inhibidor de incrustaciones no convencional a base de polisacáridos. En el diseño de este nuevo inhibidor, fue considerado el uso del gel, de la hoja entera (corteza) y del acíbar, conllevando con ello a una nueva patente del inhibidor de incrustaciones a base de *Aloe vera* grado industrial (VILORIA, A., et al. 2010), alcanzando un producto adicional en este trabajo de grado. Para la obtención de la materia prima fueron desarrollados y validados a escala piloto tres nuevos esquemas de proceso, uno convencional, excluyendo las etapas requeridas para la obtención del grado alimenticio (escenario 1), otro considerando un tratamiento térmico (escenario 2) y en el último con tratamiento enzimático (escenario 3), obteniendo un total seis productos: tres en polvo y tres concentrados a 15,4; 17 y a 20 °Bx. El mayor rendimiento en el proceso fue con el escenario 3, con una eficiencia de 87%. Estos productos fueron evaluados a escala laboratorio (Norma Nace TM 0374), donde la mayor eficiencia obtenida fue con los productos en polvo del escenario 1 y los dos productos del escenario 3, cuyas eficiencias fueron del 77, 87 y 88 % respectivamente. En la evaluación a escala banco, realizada a condiciones operacionales de campo y con agua de producción del estado Barinas y Monagas, la mayor eficiencia alcanzada en ambos casos fue con el producto concentrado hoja entera del escenario 3 con un 90 y 92%, respectivamente, quedando seleccionado este último, como la formulación óptima, disminuyendo 5 etapas de proceso del convencional. El inhibidor grado industrial presenta una estructura hidrocarbonada con grupos funcionales carboxílicos e hidroxílicos, un pH de 3,86 y una conductividad de 3860 mS/cm. Otro de los aportes de este estudio fue el desarrollo de un protocolo de prueba para la aplicación y evaluación del inhibidor de incrustaciones en las instalaciones de subsuelo y superficie de la industria petrolera.

ÍNDICE GENERAL

	Páginas
ÍNDICE DE TABLAS	xii
ÍNDICE DE FIGURAS	xiv
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I	3
FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN	3
1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	3
1.2 OBJETIVOS	5
1.2.1 General	5
1.2.2 Específicos	5
CAPÍTULO II	7
MARCO REFERENCIAL	7
2.1 EL GAS NATURAL Y SU CADENA DE VALOR	7
2.2 CONTAMINANTES DEL GAS NATURAL Y SU ACONDICIONAMIENTO	7
2.3 IMPORTANCIA DEL GAS EN VENEZUELA	8
2.4 ASEGURAMIENTO DE FLUJO	9
2.5 AGUAS DE PRODUCCIÓN	11
2.6 INCRUSTACIONES	12
2.7 FORMACIÓN DE INCRUSTACIONES	14
2.8 CARBONATO DE CALCIO	15
2.9 SISTEMA DEL CARBONATO	18
2.10 INCRUSTACIONES EN LA CADENA DE VALOR DEL GAS	19
2.11 ÍNDICE DE SATURACIÓN Y GRADO DE SATURACIÓN	21
2.12 MÉTODOS DE DETERMINACIÓN DEL ÍNDICE DE SATURACIÓN	22
a) Índice de Stiff-Davis	24
b) Índice de Oddo-Tomson	25

2.13 MÉTODOS EXPERIMENTALES PARA LA DETERMINACIÓN DE LA TENDENCIA INCRUSTANTE	25
a) Norma NACE International Standard TM-0374 (NACE International 2001)	26
b) Eficiencia de los inhibidores de incrustación simulando condiciones de campo, escala banco	29
2.14 INHIBIDORES DE INCRUSTACIONES	30
2.15 MECANISMOS DE ACCIÓN DE LOS INHIBIDORES DE INCRUSTACIÓN	31
2.16 TRATAMIENTO DE INYECCIÓN CONTINUA	32
2.17 TRATAMIENTOS QUÍMICOS CONVENCIONALES PARA LA MITIGACIÓN DE LAS INCRUSTACIONES	33
2.18 TRATAMIENTOS QUÍMICOS NO CONVENCIONALES PARA LA MITIGACIÓN DE LAS INCRUSTACIONES	35
2.19 QUÍMICA VERDE	36
2.20 PRINCIPIOS DE LA QUÍMICA VERDE	37
2.21 NUEVAS TENDENCIAS DE TRATAMIENTOS QUÍMICOS ANTIINCRUSTANTES	38
2.22 POLISACÁRIDOS DEL <i>ALOE VERA</i> COMO AGENTES ANTIINCRUSTANTES	40
2.23 BENEFICIOS DEL INHIBIDOR DE INCRUSTACIONES A BASE DE POLISACÁRIDOS	43
2.24 CADENA DE MANUFACTURA DEL <i>ALOE VERA</i> GRADO ALIMENTICIO	43
2.25 ANTECEDENTES	46
CAPÍTULO III	51
VISUALIZACIÓN DEL DESARROLLO DE LA NUEVA FORMULACIÓN DEL INHIBIDOR DE INCRUSTACIONES A BASE DE <i>ALOE VERA</i> GRADO INDUSTRIAL	51
3.1 FASE 1: PROCESOS	52
3.2 FASE 2: EVALUACIÓN	53

CAPÍTULO IV	56
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	56
4.1 ELABORACIÓN DE UN NUEVO PRODUCTO ANTIINCRUSTANTE A BASE DE <i>ALOE VERA</i> GRADO INDUSTRIAL	56
4.2 DESARROLLO DE ESQUEMAS DE PROCESOS PARA LA PRODUCCIÓN DE LA MATERIA PRIMA DEL INHIBIDOR DE INCRUSTACIONES	56
4.3 VALIDACIÓN A ESCALA PILOTO DE LOS ESQUEMAS DE PROCESOS PROPUESTOS	57
4.4 EVALUACIÓN DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS COMO AGENTES ANTIINCRUSTANTES	59
4.5 CARACTERIZACIÓN FÍSICA Y QUÍMICA DE LA FORMULACIÓN ÓPTIMA	65
4.5.1 Análisis Elemental	65
4.5.2 Espectroscopía de Absorción en el Infrarrojo	65
4.5.3 Conductividad y pH	66
4.5.4 Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas (GC-MS)	66
4.6 DESARROLLO DE UN PROTOCOLO PARA LA APLICACIÓN Y EVALUACIÓN DEL INHIBIDOR DE INCRUSTACIONES A BASE DE POLISACÁRIDOS GRADO INDUSTRIAL EN LAS INSTALACIONES DE SUBSUELO Y SUPERFICIE DE LA INDUSTRIA PETROLERA	67
CAPÍTULO V	68
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	68
5.1 DEFINICIÓN DE LAS PREMISAS PARA LA ELABORACIÓN DE UN NUEVO PRODUCTO ANTIINCRUSTANTE BASADO EN POLISACÁRIDOS DEL <i>ALOE VERA</i> GRADO INDUSTRIAL	68
5.1.1 Hacia una nueva visión del desarrollo tecnológico del inhibidor de incrustaciones a base de polisacáridos	73

5.2 DEFINICIÓN DE ESQUEMAS EFICIENTES DE PROCESO PARA LA PRODUCCIÓN DE LA MATERIA PRIMA DEL INHIBIDOR DE INCRUSTACIONES A BASE DE POLISACÁRIDOS GRADO INDUSTRIAL	77
5.3 VALIDACIÓN A ESCALA PILOTO DE LOS ESQUEMAS DE PROCESOS PROPUESTOS PARA LA OBTENCIÓN DE MATERIA PRIMA GRADO INDUSTRIAL	83
5.4 EVALUACIÓN DE LA EFICIENCIA A ESCALA LABORATORIO DE LAS DIFERENTES FORMULACIONES DEL INHIBIDOR DE INCRUSTACIONES A PARTIR DE LAS MATERIAS PRIMAS GRADO INDUSTRIAL OBTENIDAS	94
5.5 ESTUDIO DE LA EFICIENCIA A ESCALA BANCO DEL INHIBIDOR DE INCRUSTACIONES A BASE DE POLISACÁRIDOS GRADO INDUSTRIAL, EMPLEANDO AGUAS DE PRODUCCIÓN Y SIMULANDO LAS CONDICIONES OPERACIONALES DE PRESIÓN Y TEMPERATURA	103
5.6 CARACTERIZACIÓN FÍSICA Y QUÍMICA DE LA FORMULACIÓN ÓPTIMA DEL INHIBIDOR DE INCRUSTACIONES A BASE DE POLISACÁRIDOS GRADO INDUSTRIAL	107
5.7 DESARROLLO DE UN PROTOCOLO PARA LA APLICACIÓN Y EVALUACIÓN DEL INHIBIDOR DE INCRUSTACIONES A BASE DE POLISACÁRIDOS GRADO INDUSTRIAL EN LAS INSTALACIONES DE SUBSUELO Y SUPERFICIE DE LA INDUSTRIA PETROLERA	113
CAPÍTULO VI	114
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	114
CAPITULO VII	117
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	117
ANEXO 1. PROTOCOLO PARA LA APLICACIÓN DEL INHIBIDOR DE INCRUSTACIONES A BASE DE <i>ALOE VERA</i> EN LAS INSTALACIONES DE SUBSUELO Y SUPERFICIE	123

ANEXO 2. PROCESOS DE PRODUCCIÓN DEL <i>ALOE VERA</i> GRADO ALIMENTICIO	152
ANEXO 3. PATENTE <i>ALOE VERA</i> GRADO ALIMENTICIO	156
ANEXO 4. PATENTE <i>ALOE VERA</i> GRADO INDUSTRIAL	168
ANEXO 5. NACE STANDARD TM-0374	178

ÍNDICE DE TABLAS

	Páginas
Tabla 1. Componentes del Gas Natural	8
Tabla 2. Reservas probadas de gas natural por regiones, 2007 (BPC)	9
Tabla 3. Reacciones involucradas en el sistema del carbonato y sus constantes de equilibrio correspondientes (Skoog, D. et al 2001)	18
Tabla 4. Métodos para calcular el índice de saturación	24
Tabla 5. Composición química de las aguas sintéticas según norma NACE TM-0374	27
Tabla 6. Limitaciones de los inhibidores convencionales	35
Tabla 7. Equipos para el procesamiento del <i>Aloe vera</i> existentes en el CIEPE	58
Tabla 8. Caracterización del gel de <i>Aloe vera</i> 200X	70
Tabla 9. Especificaciones de calidad	71
Tabla 10. Costos de los productos antiincrustantes	74
Tabla 11. Características morfológicas de la materia prima	84
Tabla 12. Rendimiento de producción en los escenarios en base seca	93
Tabla 13. Productos a base de <i>Aloe vera</i> grado industrial evaluados bajo la norma NACE TM-0374	94
Tabla 14. Resumen de los resultados de las evaluaciones escala laboratorio de los productos como inhibidor de incrustaciones grado industrial	102
Tabla 15. Resultados de las evaluaciones escala banco como inhibidor de incrustaciones grado industrial	106
Tabla 16. Resumen de los resultados de las evaluaciones del inhibidor de incrustaciones a base de <i>Aloe vera</i> grado industrial	106
Tabla 17. Composición química de la formulación óptima del inhibidor de incrustaciones a base de <i>Aloe vera</i> grado industrial	108

Tabla 18. Señales del espectro IR para el inhibidor de incrustaciones a base de polisacáridos grado industrial	110
Tabla 19. Conductividad y pH del inhibidor de incrustaciones a base de <i>Aloe vera</i> grado industrial	111
Tabla 20. Compuestos identificados en el cromatograma obtenido por GC-MS y sus correspondientes estructuras químicas	112
Tabla 21. Análisis Extendido del agua del sistema	125
Tabla 22. Métodos para calcular el índice de saturación	127
Tabla 23. Historial de fallas del pozo A, Distrito El Furrial	128
Tabla 24. Composición química de las aguas sintéticas	131
Tabla 25. Análisis de las muestras líquidas y sólidas	132

ÍNDICE DE FIGURAS

	Páginas
Figura 1. Representación esquemática del rol del agua en el proceso de producción de petróleo	12
Figura 2. Tubería con incrustaciones de CaCO_3 perteneciente a un pozo del Estado Barinas	14
Figura 3. Representación esquemática de la formación de incrustaciones	15
Figura 4. Solubilidad en función de la estabilidad termodinámica de las estructuras del CaCO_3	16
Figura 5. Modelo de evolución del sistema calco-carbónico (Jean-yves G. et al 2002)	17
Figura 6. Diagrama de equilibrio del carbonato (Universidad de Dakota del Norte 2009)	19
Figura 7. Esquema de la cadena de valor del gas natural de pozos asociados y no asociados	20
Figura 8. Representación de los factores de la ecuación de eficiencia para los ensayos de incrustaciones	29
Figura 9. Mecanismos mediante los cuales actúan los inhibidores de incrustaciones (Sawada, K. 1997)	31
Figura 10. Esquema de flujo de inyección directa de los inhibidores de incrustación	33
Figura 11. Composición principal del <i>Aloe vera</i>	41
Figura 12. Estructura propuesta para el principal componente de los polisacáridos del gel de <i>Aloe vera</i> (Li, L. Et al 2007)	42
Figura 13. Modelo de Inhibición de la Caja de Huevo (Li L. et al 2007)	42
Figura 14. Cadena de valor del de <i>Aloe vera</i> grado alimenticio (Corporación de <i>Aloe</i> de Venezuela, C.A. 2010)	44

Figura 15. Visualización para el desarrollo de la formulación y evaluación del inhibidor de incrustaciones a base de <i>Aloe vera</i> grado industrial	55
Figura 16. Montaje experimental del equipo de evaluación de inhibidores de incrustaciones en condiciones estáticas	60
Figura 17. Sistema de filtrado de la muestra	61
Figura 18. Papel de filtro de 0,45 μm con depósitos de carbonatos de calcio y materia orgánica	61
Figura 19. Montaje experimental del equipo de evaluación de inhibidores de incrustaciones simulando condiciones de campo	63
Figura 20. Mordazas de cierre a presión	64
Figura 21. Ciclo tecnológico del inhibidor de incrustaciones a base de <i>Aloe vera</i> grado alimenticio	69
Figura 22. Evaluación del inhibidor de incrustaciones a base de <i>Aloe vera</i> grado alimenticio vs. los comerciales (Castillo L. 2005)	72
Figura 23. Prueba de campo del inhibidor de incrustaciones a base de <i>Aloe vera</i> grado alimenticio en la División Centro Sur Barinas (Castillo L. 2008)	73
Figura 24. Ciclo tecnológico del inhibidor de incrustaciones a base de <i>Aloe vera</i> grado industrial	75
Figura 25. Diagrama de flujo del proceso no convencional del <i>Aloe vera</i>	78
Figura 26. Centro de Investigaciones del Estado para la Producción Experimental Agroindustrial	83
Figura 27. Recepción y peso de la materia prima	85
Figura 28. Diagrama de bloque del escenario 1, sin tratamiento	86
Figura 29. Proceso de molienda de la materia prima	86
Figura 30. Proceso de despulpado	87
Figura 31. Etapa de filtrado	87
Figura 32. Etapa de concentración	88
Figura 33. Cámara de secado <i>Spray Dry</i>	89

Figura 34. Diagrama de bloque del escenario 2, con tratamiento térmico	89
Figura 35. Tratamiento térmico	90
Figura 36. Esqema de bloque de escenario de producción 3	91
Figura 37. Tratamiento enzimático, (a) activación, (b) desactivación y enfriamiento	92
Figura 38. Productos a base de <i>Aloe vera</i> grado industrial	94
Figura 39. Eficiencia del producto en polvo grado industrial del escenario 1 (producto A)	96
Figura 40. Eficiencia del producto concentrado grado industrial del escenario 1 (producto B)	97
Figura 41. Eficiencia del producto en polvo grado industrial con tratamiento térmico del escenario 2 (producto C)	98
Figura 42. Eficiencia del producto concentrado grado industrial con tratamiento térmico del escenario 2 (producto D)	99
Figura 43. Eficiencia del producto en polvo grado industrial con tratamiento enzimático del escenario 3 (producto E)	100
Figura 44. Eficiencia del producto concentrado grado industrial con tratamiento enzimático del escenario 3 (producto F)	101
Figura 45. Eficiencia de los producto en polvo grado industrial con aguas de producción de la División Centro Sur	104
Figura 46. Eficiencia de los producto en polvo grado industrial con aguas de producción del Distrito Norte	105
Figura 47. Espectro Infrarrojo correspondiente al inhibidor de incrustaciones a base de polisacáridos grado industrial.	109
Figura 48. Esquema de actividades para el escalamiento del inhibidor de incrustaciones a base de sábila industrial	124
Figura 49. Montaje para el tratamiento térmico de los agentes químicos	130
Figura 50. Montaje experimental del equipo de evaluación del inhibidor de incrustaciones en condiciones estáticas	130

Figura 51. Montaje experimental del equipo de evaluación de inhibidores de incrustaciones simulando condiciones de campo	133
Figura 52. Evaluación de la eficiencia del deselmulsificante en las pruebas de compatibilidad	135
Figura 53. Metodología para la evaluación del deselmulsificante	136
Figura 54. Ejemplo de determinación del umbral de floculación de asfaltenos	137
Figura 55. Esquema del equipo para la determinación del umbral de floculación de los asfaltenos	137
Figura 56. Metodología para la evaluación del dispersante de asfaltenos	138
Figura 57. Instalaciones del sistema para la evaluación del producto	139
Figura 58. Tanques de almacenamiento y sistemas de inyección del producto	139
Figura 59. Equipos de medición en línea de presión y temperatura	140
Figura 60. Instalaciones para la toma de muestra en el Campo Furrial, pozo Ful 51,	140
Figura 61. Testigos empleados para la evaluación (a) Reductor, (b) Cupón de incrustaciones	141
Figura 62. Montaje experimental del equipo de preparación y almacenamiento del inhibidor de incrustaciones	143

INTRODUCCIÓN

El depósito de sólidos inorgánicos representa uno de los grandes problemas que enfrenta la industria petrolera, debido a que estos se adhieren a las superficies de las tuberías, válvulas, bombas y demás accesorios que se encuentran en las instalaciones, provocando caídas de presión y estrangulamiento de flujo, conllevando con ello a la disminución de la producción. La precipitación de estas sales, generalmente ocurre cuando existe una alteración en el equilibrio, el cual puede ser afectado por varias causas:

–Variación de los parámetros de temperatura, presión, pH

–Aplicación de métodos de recuperación secundaria como: la reinyección de CO₂, la cual ocasiona un aumento de la concentración del ión HCO₃⁻ favoreciendo a la precipitación del CaCO₃. Otro método que también afecta notablemente es la reinyección de agua no tratada, debido a que puede existir incompatibilidad entre el agua adicionada y el agua de formación.

En las últimas décadas, tanto la industria del petróleo como del gas natural han venido haciendo uso de la biotecnología en la solución de problemas generados en sus diversas actividades. En tal sentido PDVSA Intevep llevó a cabo el desarrollo de una tecnología basada en biopolímeros naturales obtenidos a partir del *Aloe Vera* grado alimenticio, cuya finalidad es inhibir el proceso de formación de incrustaciones (Viloria, A., et al. 2007) (Anexo 3). Esta nueva tecnología, desarrollada por PDVSA Intevep, consiste en la formulación de un inhibidor de incrustaciones a base de los polisacáridos presentes en el *Aloe vera*.

La estructura propuesta para el principal componente del polisacárido encontrado en el gel de *Aloe vera* contiene: grupos hidroxilo, ácido carboxílico y azúcares como Galactosa, Oxiacetilmanosa y Glucosa. El mecanismo de inhibición del gel de *Aloe vera* supone un modelo de caja de huevo, donde las moléculas de polisacáridos

interactúan con los cationes divalentes, formando puentes entre dos grupos carboxilos pertenecientes a los grupos acetilo de la OAcManosa de dos cadenas diferentes en estrecho contacto (Iain C., 1989). Esta tecnología tiene como principal objetivo atenuar en gran parte los problemas recurrentes de incrustaciones que presenta la industria petrolera, así como también, prevenir y minimizar la contaminación tanto a escala de laboratorio como a nivel industrial (Mata C., 2007). Cabe resaltar que este inhibidor es derivado de materia prima nacional, con un bajo impacto ambiental y que permite incentivar el desarrollo de la agroindustria en el país.

Para el escalamiento de la tecnología en estudio se utilizó como materia prima para la elaboración del inhibidor de incrustaciones, *Aloe vera* grado alimenticio. La validación de la tecnología se llevó a cabo mediante dos pruebas de demostración en campo, en dos pozos de la industria petrolera. Una prueba en la División Centro Sur del Estado Barinas (Castillo L., 2008), y la otra en las instalaciones del Distrito Norte, obteniendo resultados altamente satisfactorios, apreciándose mayor eficiencia en comparación con los productos comerciales (Castillo L., 2008).

En vista de que el producto utilizado es destinado principalmente al consumo humano, requiere cumplir con altas especificaciones de calidad para su producción, incrementando de esta manera los costos del producto, llegando a ser incluso mucho más oneroso que los productos comerciales empleados tradicionalmente. Por lo que la primera formulación representa altos costos para la industria y adicionalmente una competencia en relación a la materia prima requerida al consumo humano.

En este sentido, la presente investigación está dirigida al estudio de la factibilidad técnica para la manufactura, formulación y aplicación de un nuevo proceso industrial, del inhibidor de incrustaciones no convencional a base de polisacáridos naturales. Es decir se propone la optimización del procesamiento de la materia prima, de manera de obtener una formulación a base de *Aloe vera* grado industrial, no apto para el consumo humano, pero con las mismas propiedades inhibidoras del *Aloe vera* grado alimenticio.

CAPÍTULO I

FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La explotación y producción de los hidrocarburos trae consigo innumerables ventajas para la economía del país, sin embargo, estos procesos ocasionan grandes problemáticas asociadas a su producción. En este sentido, ramas de investigación se encuentran destinadas a mitigar estos inconvenientes, ya que uno de los grandes retos para la industria petrolera consiste en alcanzar el aseguramiento de flujo en sus operaciones, es decir, lograr transportar los fluidos de un lado a otro con los mínimos inconvenientes posibles.

Debido a las extremas condiciones de operación que se encuentran en los sistemas de producción, dan pie al origen de una gran variedad de fenómenos que impiden que se lleve a cabo de forma eficiente la explotación de estos recursos. Estos fenómenos vienen asociados a las condiciones termodinámicas como presión y temperatura, así como también dependen del pH, grado de saturación de las aguas de producción y de la presencia de ciertos compuestos químicos necesarios para cerrar el ciclo como lo son: CO₂, H₂S, H₂O. Originando problemáticas como las incrustaciones, corrosión, formación de hidratos entre otras, las cuales son las causas de grandes desembolsos por parte de la industria. Este trabajo de investigación va a estar orientado a mitigar específicamente la problemática ocasionada por las incrustaciones.

La producción de petróleo se encuentra asociada a una cierta cantidad de agua, conocida como agua de producción, la cual se encuentra saturada con sales minerales que mayoritariamente son oriundas del yacimiento, y dan origen a la formación de las incrustaciones. Una de las grandes problemáticas de la explotación de estos recursos es que, a medida que se agota la producción en el yacimiento se va incrementando la cantidad de agua en el mismo, por lo que cada vez son mayores y más agudos los depósitos de sales.

Una de las prácticas más comunes en la industria petrolera es la utilización de los métodos de recuperación secundaria, donde uno de ellos consiste en la reinyección de agua no tratada en el yacimiento, con la finalidad de incrementar la presión en el mismo y con ello la producción en el pozo, ocasionando un incremento en la formación de incrustaciones causado por la incompatibilidad de las aguas.

Este fenómeno generalmente es mitigado a través del uso de tratamientos químicos específicos, denominados inhibidores, los cuales en su mayoría son productos importados que generan grandes desembolsos de divisas, afectando con ello la economía del país.

Otra de las grandes desventajas que presentan la mayoría de estos productos es la alta toxicidad, causando un gran impacto ambiental y ocasionando otro inconveniente para la industria, ya que en la actualidad las restricciones son cada vez más severas, en función a la disposición de fluidos generados por los tratamientos químicos al ambiente.

De allí la nueva tendencia de los tratamientos químicos biodegradables, haciendo necesario el desarrollo de una nueva clase de inhibidores, orientados en los enunciados de la química verde. En este sentido, PDVSA Intevep ha desarrollado un tratamiento químico antiincrustante a base de *Aloe vera* 200X, cuya tecnología fue validada a escala banco-piloto en sistemas de la industria, obteniendo resultados altamente satisfactorios, apreciándose mayor eficiencia en comparación con los productos comerciales y en ocasiones llegando a reducir hasta el 50% de la dosis (Castillo L., 2008).

Sin embargo, para la primera formulación del inhibidor de incrustaciones fue empleada materia prima grado alimenticio, la cual debe cumplir con una gran variedad de especificaciones para ser apta al consumo humano, incrementando de esta manera los costos del producto, llegando a ser incluso mucho más altos que el de los productos comerciales empleados tradicionalmente. Dada la aplicación industrial

que tiene el producto no es necesario cumplir con estas especificaciones, por lo que el precio del mismo podría disminuir.

Es por ello y en función de los requerimientos actuales que presenta la industria de hidrocarburos, y en base a los excelentes resultados obtenidos con este producto, es necesario llevar a cabo el estudio de la factibilidad técnica para la formulación, manufactura y aplicación un nuevo proceso industrial de un inhibidor de incrustaciones no convencional a base de polisacáridos, para el aseguramiento de flujo en las instalaciones de subsuelo y superficie. Es decir, se propone desarrollar un inhibidor no apto para el consumo humano, pero con las mismas propiedades inhibidoras del *Aloe vera* grado alimenticio.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 General

Estudiar la factibilidad técnica de la formulación, manufactura y aplicación de un nuevo proceso industrial para un inhibidor de incrustaciones no convencional a base de polisacáridos, en el aseguramiento de flujo en las instalaciones de subsuelo y superficie.

1.2.2 Específicos

- Proponer alternativas para la fabricación de un nuevo producto antiincrustante basado en polisacáridos del *Aloe vera* grado industrial, que compita favorablemente con el producto grado alimenticio.
- Desarrollar esquemas de proceso para la producción de la materia prima del inhibidor de incrustaciones a base de polisacáridos grado industrial.
- Validar a escala piloto los esquemas de manufactura propuestos para la obtención de materia prima grado industrial.

- Estudiar la eficiencia a escala laboratorio según norma NACE TM-0374, de las diferentes formulaciones del inhibidor de incrustaciones grado industrial obtenidas en los esquemas de proceso desarrollados.
- Estudiar la eficiencia a escala banco de las diferentes formulaciones obtenidas del inhibidor de incrustaciones grado industrial, empleando aguas de producción y simulando las condiciones operacionales de presión y temperatura.
- Realizar la caracterización física y química de la formulación óptima del inhibidor de incrustaciones a base de polisacáridos grado industrial.
- Desarrollar un protocolo para la aplicación y evaluación del inhibidor de incrustaciones a base de polisacáridos grado industrial en las instalaciones de subsuelo y superficie de la industria petrolera.

CAPÍTULO II

MARCO REFERENCIAL

2.1 EL GAS NATURAL Y SU CADENA DE VALOR

El gas natural es una mezcla de hidrocarburos gaseosos, procedente de yacimientos de hidrocarburos naturales, cuya producción puede estar asociada o no a la del petróleo crudo, condensados u otros fósiles. Si bien, en muchos casos va asociado a yacimientos de petróleo, en otras ocasiones se descubre aislado. En su mayor parte está constituida por metano y etano y en menor proporción por propano, butanos, pentanos e hidrocarburos más pesados. Generalmente, esta mezcla contiene impurezas tales como vapor de agua, dióxido de carbono (CO₂) y nitrógeno (N₂). Otras veces puede contener impurezas como sulfuro de hidrogeno (H₂S), mercaptanos (RSH) y helio (He). Dichas impurezas disminuyen el poder calorífico y pueden causar problemas operacionales

El gas natural puede utilizarse tal y como se extrae del yacimiento. El problema principal es su transporte. Puede hacerse a través de gasoductos o licuando primero el gas, cargando el líquido en un buque metanero y re-gasificándolo en el punto de destino. Su uso principal es el de combustible para proporcionar calor, impulsar turbinas productoras de electricidad o mover motores. También se emplea como materia prima en la fabricación de abonos nitrogenados.

2.2 CONTAMINANTES DEL GAS NATURAL Y SU ACONDICIONAMIENTO

Los principales contaminantes del gas natural son dióxido de carbono (CO₂) y el sulfuro de hidrogeno (H₂S). La presencia del dióxido de carbono en el agua libre o condensada, aumentan la precipitación de sólidos en el sistema, comprometiendo la integridad y buen estado de las líneas de transmisión y distribución del gas. La presencia de contaminantes como el CO₂ en corrientes de gas natural reduce su potencial energético y generan problemas de producción en las diversas actividades

de la cadena de valor del negocio. En la Tabla 1 se muestra los componentes típicos del gas natural.

Tabla 1. Componentes del Gas Natural

Clase	Componente	Nomenclatura
Hidrocarburos	Metano	CH ₄
	Etano	C ₂ H ₆
	Propano	C ₃ H ₈
	i-Butano	iC ₄ H ₁₀
	i-Pentano	iC ₅ H ₁₂
	n-Butano	C ₄ H ₁₀
	n-Pentano	C ₅ H ₁₂
	Ciclo Pentano	C ₅ H ₁₀
	Hexano y pesados	C ₆ H ₁₄ / +C ₆
Gases Inertes	Nitrógeno	N ₂
	Hidrógeno	H ₂
	Helio	He
	Argón	Ar
	Oxígeno	O ₂
Gases Ácidos	Sulfuro de Hidrógeno	H ₂ S
	Dióxido de Carbono	CO ₂
Compuestos de azufre	Mercaptanos	R-SH
	Sulfuros	R-S-R
	Disulfuros	R-S-S-R
Otros	Vapor de Agua	H ₂ O

Los inhibidores de incrustación se hacen necesarios para mitigar la formación de las incrustaciones en las instalaciones.

2.3 IMPORTANCIA DEL GAS EN VENEZUELA

En los últimos años el gas ha pasado a ocupar un importante espacio en el escenario energético mundial, con un crecimiento continuo de la demanda del mismo. Venezuela está considerada como una de las naciones más importantes como potencial suplidor de energía gasífera por sus cuantiosas reservas de gas, su ventajosa posición geográfica e importancia geopolítica, constituyendo uno de las cinco grandes

polos de atracción gasífera del mundo: Rusia, Medio Oriente, Norte América y Venezuela, conjuntamente con trinidad y Bolivia, en Suramérica.

Venezuela cuenta con vastas reservas probadas de gas natural por el orden de 170,9 BPC, ubicándonos como el octavo país del mundo con mayores reservas probadas de gas natural y el primero de América Latina, constituyendo un cuadro fuerte de oferta a largo plazo de este recurso estratégico. El 68% de esas reservas probadas se encuentran en la zona oriental del país, 20% en la zona occidental, 12% en la Faja y 2% en la zona sur del país. El 85% de estas reservas probadas de gas natural corresponden a gas asociado al petróleo y 15% de gas no asociado (*Enagas*, 2007).

A continuación se presenta la Tabla 2, donde se observa la cantidad de gas natural presente en cada región del país.

Tabla 2. Reservas probadas de gas natural por regiones, 2007 (BPC)

Región	Reservas
Oriente	115,393
Occidente	34,647
Barinas	0,343
Faja	20,482
Venezuela	170,9

Referencia: Ministerio del Poder Popular para la Energía y Petróleo

*MMPCN: Millones de pies cúbicos normales

En la actualidad, la producción total de Gas es del orden de los 6300 MMPCED (Millones de pies cúbicos estándar día), de los cuales una parte es utilizada en reinyección, con el fin de mantener el factor de recobro de los yacimientos, y el resto va al mercado interno y consumos propios de la industria petrolera.

2.4 ASEGURAMIENTO DE FLUJO

El aseguramiento de flujo es un término relativamente nuevo en la industria de petróleo y gas, el cual tiene por finalidad asegurar el éxito económico y el flujo de

hidrocarburos desde su origen hasta el punto de venta, considerando la predicción y disminución del efecto de aquellos fenómenos que pueden afectar el transporte continuo, eficiente y a bajo costo de estos fluidos de producción, así como otros fenómenos que afectan directamente 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 (Guo B. et al 2005).

El término fue introducido por Petrobras a principios de 1990 en portugués como Garantía de Flujo, que significa literalmente "Garantizar el flujo", o de aseguramiento de flujo (Guo B. et al 2005).

Los profesionales en campo están confrontados claramente a tres distintas áreas problemáticas que se deben abordar simultáneamente:

–**Predicción:** referido al estudio de la probabilidad de que ocurra algún fenómeno que pueda afectar la producción y/o la infraestructura. Debe incluir un análisis del pasado, presente y escenarios futuros de todas las condiciones que pueden producir problemas de producción.

–**Remoción:** contempla la eliminación mediante procesos mecánicos o químicos del daño presente para restaurar la productividad natural.

–**Inhibición:** aplicación de métodos preventivos, cuya elección depende de un complicado grupo de consideraciones técnicas en campo y circunstancias económicas determinadas por el operador.

El aseguramiento de flujo es extremadamente diverso, abarca muchos temas especializados y la gran mayoría de las disciplinas de la ingeniería. Además de la red de modelado y simulación de flujos multifásicos, implica la garantía del manejo de flujos de hidrocarburos, de fenómenos como corrosión y de los depósitos sólidos que se puedan presentar, como los hidratos de gas, parafinas y/o asfáltenos, ceras e

incrustaciones, entre otros, ya que impactan directamente a la integridad y el tiempo de vida útil de la infraestructura.

El aseguramiento de flujo presenta mayor complejidad en aguas profundas, es decir, en instalaciones costa afuera, debido a las condiciones en las cuales se encuentra, altas presiones y bajas temperaturas (aproximadamente 4°C) y también porque los daños ocasionados por estos problemas, inciden de gran manera en los costos de producción; lo que agrava aún más la tarea de garantizar que estos depósitos sólidos no interactúen entre sí y puedan causar bloqueos catastróficos en las tuberías y líneas de producción. El presente trabajo de investigación se va a limitar a tratar sólo los problemas que enfrenta la industria petrolera por la presencia de incrustaciones.

2.5 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 (Arnold R. et al 2004). 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 700 mil barriles eran de agua por día (Pérez R. 2005).

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 (Xbailey B. et al 2000), el cual puede ser observado en la Figura 1.

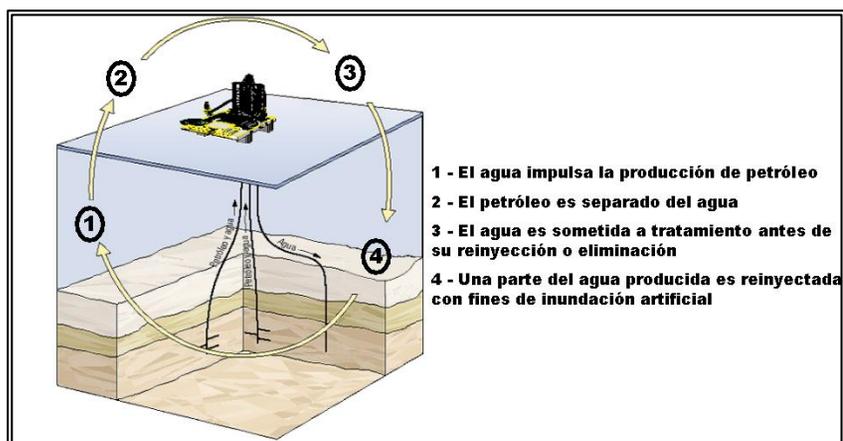


Figura 1. Representación esquemática del rol del agua en el proceso de producción de petróleo

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.

2.6 INCRUSTACIONES

La incrustación es la precipitación de minerales inorgánicos previamente disueltos en el agua. Los cristales inorgánicos le confieren alta dureza al agua y pueden precipitar en tuberías tanto en superficie como en el fondo o dentro del espacio poroso de la formación. 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 (Vetter O. 1976), o por incompatibilidad entre fluidos de formación, producción e inyección.

Los depósitos de incrustaciones tienen el efecto de reducir los caudales de producción debido al taponamiento de los poros de la formación o fracturas, 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.

La formación de incrustación también origina accidentes de seguridad operacional cuando se deposita en válvulas de seguridad de superficie y de fondo. Además, una variedad de problemas como atascamiento de bombas eléctricas sumergibles entre otros.

La principal causa de la formación de incrustaciones es la presencia de iones, en especial los iones de calcio (Ca^{+2}) e iones magnesio (Mg^{+2}), los cuales están disueltos en el agua. 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 la formación de precipitados de carbonato de calcio (CaCO_3), los cuales son los responsables del tipo más común de incrustaciones (NALCO 2004), encontrado en los campos venezolanos.

Las incrustaciones pueden:

- Reducir el intercambio térmico a niveles inaceptables.
- Ocasionar restricción en el flujo (pérdidas de presión).

La mayor parte de las incrustaciones que se encuentran en los campos petroleros se forman por precipitación de minerales presentes en el agua de formación, o bien

como resultado de que el agua producida se sobresatura de componentes minerales cuando dos aguas incompatibles se encuentran en el fondo del pozo. Cada vez que un pozo de gas o petróleo produce agua, o que se utiliza inyección de agua como método para mejorar la recuperación, surge la posibilidad de que se formen incrustaciones (Nowack, B. 2003).

En general, a medida que disminuye la presión, el CO_2 deja la fase acuosa provocando el aumento del pH, que conduce a la formación de incrustaciones calcáreas (Dyer, S.y Graham, G. 2002).

Además del 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), en la Figura 2 se evidencia la precipitación de estos sólidos en una tubería.



Figura 2. Tubería con incrustaciones de CaCO_3 perteneciente a un pozo del Estado Barinas

2.7 FORMACIÓN DE INCRUSTACIONES

La formación de incrustaciones comienza cuando el estado de cualquier fluido natural es perturbado de forma tal que se exceda el límite de solubilidad de uno o más de sus componentes (Crabtree, M.; et al 1999). En general, el proceso de formación de incrustaciones puede ser descrito gráficamente en la Figura 3.

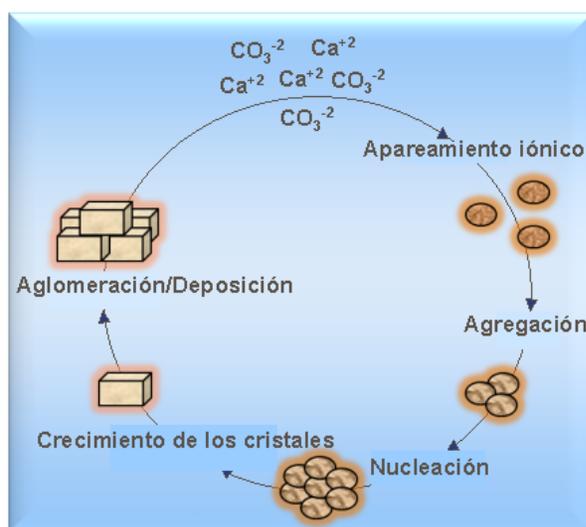


Figura 3. Representación esquemática de la formación de incrustaciones

En primer lugar, las especies aniónicas y catiónicas disueltas en el agua forman pares iónicos en solución. Luego, estos pares pasan a formar microagregados, algunos de los cuales se aglomeran, convirtiéndose en centros de nucleación para la formación de microcristales en solución. Eventualmente, estos se fusionan para formar macrocristales, los cuales aumentan de tamaño hasta formar una película en una superficie, la cual crece hasta formar un depósito con características incrustantes (NALCO 2004).

2.8 CARBONATO DE CALCIO

El Carbonato de Calcio es un compuesto químico, con la fórmula molecular CaCO_3 . Es una sustancia común encontrada como roca en todo el mundo. El CaCO_3 puede precipitar adquiriendo diferentes morfologías dependiendo de las condiciones del medio en las cuales ocurre la reacción de precipitación. Algunas de estas morfologías son:

<u>Hidratados:</u>	<u>No Hidratados:</u>
Amorfo ($\text{CaCO}_3:\text{CaCO}_3$)	Vaterita
Ikaita ($\text{CaCO}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	Aragonita
Monohidratado ($\text{CaCO}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$)	Calcita

La solubilidad y la estabilidad de estos precipitados varían según su estructura cristalina; así, a medida que el sólido sea más estable, su solubilidad será menor. La variación de estas propiedades se presenta en la Figura 4, en la cual se puede observar que las especies de CaCO_3 hidratadas son más solubles y por consiguiente las menos estables termodinámicamente, por lo que su tendencia incrustante es menor, en comparación con las especies monohidratadas.

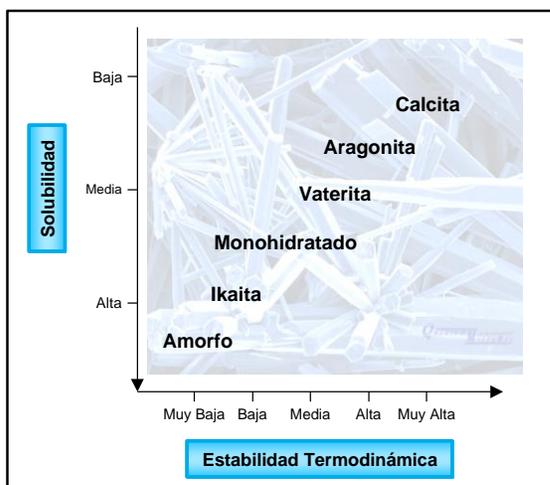


Figura 4. Solubilidad en función de la estabilidad termodinámica de las estructuras del CaCO_3

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. En la Figura 5 se presenta el modelo de evolución del sistema calco-carbónico el cual incluye los precipitados hidratados y los pares iónicos en solución CaCO_3^0 . En el sistema calco-carbónico ($\text{CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$) el complejo CaCO_3^0 es el precursor de la forma sólida (Gal J. et al 1996).

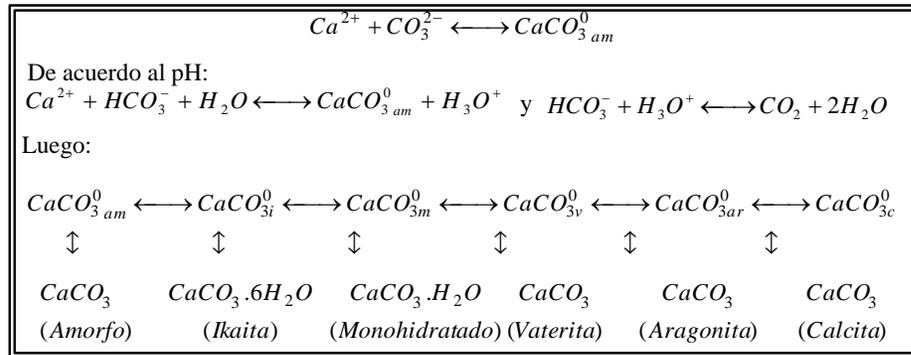


Figura 5. Modelo de evolución del sistema calco-carbónico (Jean-yves G. et al 2002)

En este modelo (Figura 5) 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.

2.9 SISTEMA DEL CARBONATO

El pH de la mayoría de las aguas naturales es controlado por reacciones que incluyen el sistema del carbonato. El mismo, involucra la formación y disociación del ácido carbónico y se puede describir a partir de las reacciones en equilibrio de la Tabla 3 (Ecuaciones 1- 8):

Tabla 3. Reacciones involucradas en el sistema del carbonato y sus constantes de equilibrio correspondientes (Skoog, D. et al 2001)

Paso	Reacción Involucrada	Constante de equilibrio
Disolución del CO_2	$\text{CO}_{2(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_{3(ac)}$ (Ecuación 1)	$K_{\text{CO}_2} = \frac{a_{\text{H}_2\text{CO}_3}}{a_{\text{CO}_2}} = 1,7 \times 10^{-3}$ (Ecuación 2)
Primera Disociación	$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-(ac) + \text{H}^+(ac)$ (Ecuación 3)	$K_1 = \frac{a_{\text{HCO}_3^-} \cdot a_{\text{H}^+}}{a_{\text{H}_2\text{CO}_3}} = 1,5 \times 10^{-4}$ (Ecuación 4)
Segunda Disociación	$\text{HCO}_3^-(ac) \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-}(ac) + \text{H}^+(ac)$ (Ecuación 5)	$K_2 = \frac{a_{\text{CO}_3^{2-}} \cdot a_{\text{H}^+}}{a_{\text{HCO}_3^-}} = 4,7 \times 10^{-11}$ (Ecuación 6)
Formación del Carbonato de Calcio	$\text{Ca}^{2+}(ac) + \text{CO}_3^{2-}(ac) \rightleftharpoons \text{CaCO}_{3(s)}$ (Ecuación 7)	$K_{ps} = a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}} = 4,5 \times 10^{-9}$ (Ecuación 8)

En la Figura 6, se observa que la especie presente en el sistema depende del pH del mismo. A unidades de pH bajas, la especie predominante en el sistema es el ácido carbónico y existe un equilibrio entre la especie ácida y el bicarbonato (Ecuación 18). A medida que el pH aumenta, el equilibrio se desplaza hacia la formación de bicarbonato, disminuyéndose así la concentración del ácido carbónico. Cuando el pH alcanza un valor de aproximadamente 6.5, el bicarbonato comienza a disociarse para formar el ión carbonato (Ecuación 6), cuya concentración sigue aumentando con el incremento del pH. Las líneas punteadas representan la concentración de los iones hidronio y oxhidrilo provenientes de la disociación del agua.

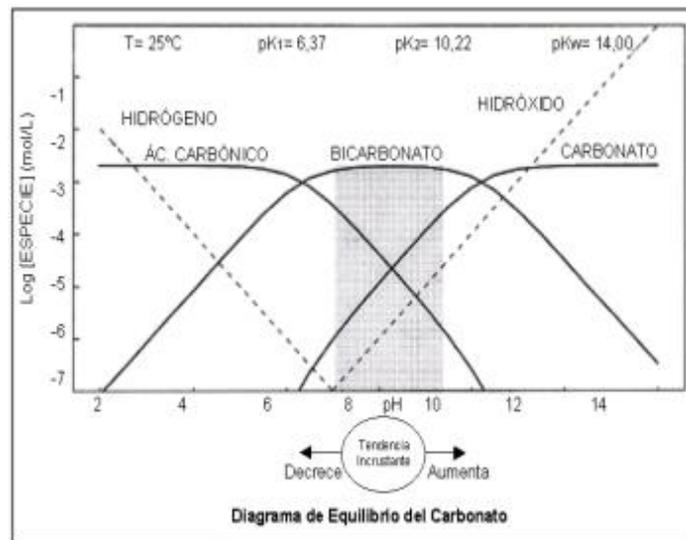


Figura 6. Diagrama de equilibrio del carbonato (Universidad de Dakota del Norte 2009)

Se puede apreciar (Figura 6) que la tendencia incrustante se incrementa con el pH de la solución debido al aumento de la concentración del Carbonato presente en el sistema.

2.10 INCRUSTACIONES EN LA CADENA DE VALOR DEL GAS

La cadena de valor del gas natural se basa en la identificación de grupos de procesos (eslabones) que por su naturaleza generan cambios físicos sobre dicho recurso o

permiten su disposición para el consumidor final, razón por la cual constituyen en sí mismos una actividad productiva.

Los eslabones de la cadena de valor del Gas Natural son: Exploración y Producción, Tratamiento y Extracción, Fraccionamiento, Transporte y Distribución.

Paralelamente a estos procesos existen una serie de problemáticas para el aseguramiento de flujo, es decir, para lograr transportar los fluidos de un lado a otro con los mínimos inconvenientes posibles. Las incrustaciones suelen ser una de las mayores problemáticas que enfrenta la industria petrolera, en gran parte de la cadena de calor se evidencia la presencia de estos sólidos, los cuales causan diferimiento de la producción.

El problema de las incrustaciones se presenta en diversas zonas de la cadena de valor del gas natural. En la Figura 7 se muestra un esquema de la producción del gas natural asociado y no asociado donde se indican los sitios sensibles a la formación de incrustaciones.

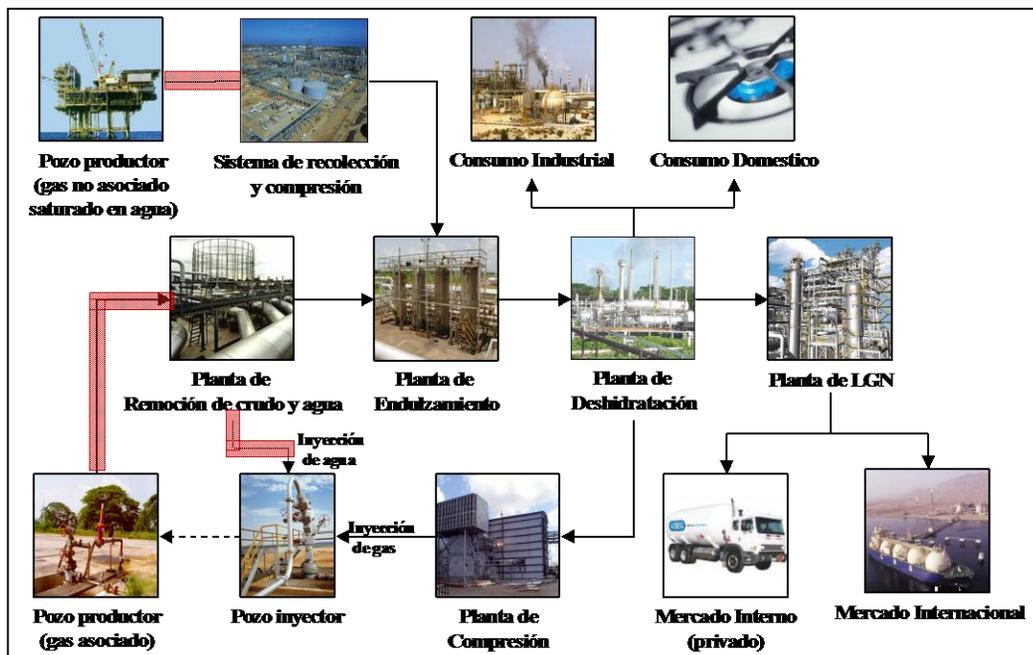


Figura 7. Esquema de la cadena de valor del gas natural de pozos asociados y no asociados

En la cadena de valor del gas natural (Figura 7), se encuentran resaltados con sombras de color rojo los sitios más sensibles y donde se presentan con mayor frecuencia los depósitos de estos sólidos. Se puede evidenciar que la formación de incrustaciones impacta considerablemente a las líneas de recolección, debido al agua producto de la condensación del vapor o del arrastre del pozo, unido a las extremas condiciones de operación puede causar la precipitación de estos minerales (Castillo, L 2005).

Una de las consecuencias de la formación de incrustaciones en los sistemas de recolección, es la reducción de la tasa de producción al aumentar la rugosidad de la superficie de las tuberías, lo que origina, además, un aumento en la caída de presión por obstrucción del área de flujo (Crabtree, M.; et al 1999).

Por esta razón, se indica la necesidad de realizar tratamiento químico en las aguas de inyección para garantizar que la posible incompatibilidad con las aguas del yacimiento o la salmuera de completación y la aceleración por la temperatura de fondo de pozo causen la precipitación de minerales que dañen la formación por disminución de la permeabilidad y porosidad del mismo.

2.11 ÍNDICE DE SATURACIÓN Y GRADO DE SATURACIÓN

Las soluciones que contienen minerales están dentro de tres condiciones: insaturada, saturada o sobresaturada. Estas condiciones pueden ser determinadas para una muestra a partir de su índice de saturación o el grado de saturación.

El índice de saturación, como su nombre lo indica, es una medida de la saturación de un compuesto específico en una solución y determina la posible precipitación de éste compuesto a las condiciones de la muestra.

El índice de saturación se define como el logaritmo de la relación entre la constante de actividad iónica del producto (K_{IAP}) y la constante de equilibrio (K_{eq}) (Saturation and Scaling Indices 2009). Por ejemplo, para la reacción de precipitación del

carbonato de calcio (Ecuación 9), el índice de saturación (Ecuación 10) es el siguiente:



$$SI = \log \frac{K_{IAP}}{K_{eq}} \quad (\text{Ecuación 10})$$

Donde la constante de actividad iónica del producto es igual a la constante de equilibrio si el sistema se encuentra en equilibrio. Otra forma de medir la saturación de una solución es a través del grado de saturación. Su expresión matemática se diferencia de la del índice de saturación en la ausencia del factor logarítmico, como se aprecia en la Ecuación 11.

$$\Omega = \frac{K_{IAP}}{K_{eq}} \quad (\text{Ecuación 11})$$

La interpretación de estos valores es la siguiente:

- Insaturada: cuando el grado de saturación es menor a uno ($\Omega < 1$) o el índice de saturación es menor a cero ($SI < 0$).
- Saturada: cuando el grado de saturación es igual a uno ($\Omega = 1$) o el índice de saturación es igual a cero ($SI = 0$).
- Sobresaturada: cuando el grado de saturación es mayor a uno ($\Omega > 1$) o el índice de saturación es mayor a cero ($SI > 0$).

2.12 MÉTODOS DE DETERMINACIÓN DEL ÍNDICE DE SATURACIÓN

Las aguas de producción generalmente presentan una química diferente, y la determinación de la incrustabilidad es un factor imprescindible para poder diseñar el tratamiento adecuado del agua y así preservar la vida útil del material con que entra en contacto.

La caracterización de las aguas según su agresividad o incrustabilidad es de gran importancia, debido a que la misma interactúa con una gran cantidad de sustancias como: metales pesados, sedimentos, gases (CO_2) que bajo ciertas condiciones, provocan que el agua cambie su naturaleza a incrustante o agresiva.

Por lo anteriormente expuesto, es necesario utilizar el método apropiado para determinar, no sólo de manera cualitativa sino además cuantitativa, la naturaleza del agua, y mantenerla en equilibrio; el no aplicar el modelo adecuado, podría generar errores trascendentes en la interpretación de resultados o en los posibles diseños de tratamiento.

La determinación de la tendencia incrustante de un sistema puede ser calculada a través de los diferentes métodos matemáticos basados en el cálculo del índice de saturación, los cuales dependen de las características específicas de cada sistema. En la Tabla 4, se muestran los diferentes métodos empleados para el cálculo del índice de saturación, las bases de los modelos, las ecuaciones que los describen y los tipos de sistemas donde se aplica cada método.

Tabla 4. Métodos para calcular el índice de saturación

Método	Base del Modelo	Ecuación	Sistema donde Aplica	Observaciones
Langelier	Teórico (Termodinámica)	$LSI = pH - pHs$	Fuerza Iónica baja a moderada. El rango de cálculo es 0-800ppm de sólidos totales disueltos y 0-90°C. Sistemas a gran escala (donde la velocidad de flujo es baja).	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 tampón.	$pHeq = 1,465 * \log[Alk] + 4,54$ $Alk = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-]$.
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. Sistemas 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.

LSI: Índice de Saturación de Langelier, 2RSI: Índice de Saturación de Ryznar,
3PSI: Índice de Saturación de Puckorius, 4SI: Índice de Saturación

Entre los métodos de mayor aplicación en los sistemas de la industria petrolera se encuentran:

a) Índice de Stiff-Davis

Este índice es una modificación del LSI que supera sus limitaciones en cuanto a las aguas con un alto nivel de Sólidos Totales Disueltos (TDS) y el impacto del efecto del ión común para la formación de incrustaciones. Como el LSI, el índice de Stiff y Davis está basado en el concepto de nivel de saturación. El producto de solubilidad

usado para predecir el pH de saturación (pHs) para las aguas está empíricamente modificado en este índice. La desviación entre los índices (LSI y Stiff - Davis) incrementa con el aumento de la fuerza iónica. La interpretación de los resultados se encuentra en la misma escala que para el índice de saturación de Langelier.

Para calcular SI por este método, se debe conocer la temperatura, pH, concentración de HCO_3^- y CO_3^{2-} y un análisis completo del agua para calcular su fuerza iónica.

b) Índice de Oddo-Tomson

En estudios realizados fue demostrado lo siguiente:

- Stiff y Davis no pueden calcularse por encima de 194°F (98°C).
- 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 índice de Oddo-Tomson toma en cuenta el impacto de la presión total y presión parcial del CO_2 en el pH del agua, y en la solubilidad del CaCO_3 . Este modelo empírico también incorpora correcciones para la presencia de dos o tres fases (agua, gas y crudo). La interpretación de este índice es en la misma escala que el LSI y el Índice de Stiff y Davis.

2.13 MÉTODOS EXPERIMENTALES PARA LA DETERMINACIÓN DE LA TENDENCIA INCRUSTANTE

De acuerdo al grado de criticidad del agua de producción, es decir su tendencia incrustante, existen una serie de metodologías experimentales que permiten llevar a cabo la evaluación a escala de laboratorio de la eficiencia de los inhibidores de incrustaciones.

a) Norma NACE International Standard TM-0374 (NACE International 2001)

En esta norma se describe la metodología experimental para llevar a cabo la evaluación de la eficiencia de los inhibidores de incrustaciones, que permitan mitigar el depósito de sólidos inorgánicos como CaCO_3 y CaSO_4 , en los sistemas de producción de gas y crudo. Los métodos de evaluación de esta norma han sido seleccionados como métodos de comparación en el marco de condiciones específicas en el laboratorio.

Los métodos descritos en esta norma son bajo condiciones estáticas y están diseñados para dar una medida de la efectividad de los inhibidores de incrustaciones en una solución bajo condiciones de 71 °C.

Factores como la cinética de la reacción, velocidad del fluido, las variables de temperatura y presión, la adherencia de incrustaciones y la dispersión de los sólidos puede afectar significativamente los depósitos de incrustaciones bajo condiciones de campo.

En esta prueba pueden usarse diferentes concentraciones del inhibidor a fin de obtener una visión más amplia de la eficiencia que presenta el producto bajo las condiciones establecidas en la norma. La concentración del inhibidor empleada en la evaluación bajo las condiciones de esta norma, puede resultar diferente a la necesaria bajo condiciones reales de operación, sin embargo, la misma representa una buena aproximación para dar inicio a la aplicación en condiciones de campo.

En los ensayos realizados bajo esta norma se requiere el uso de agua sintética, que se obtiene a través de la mezcla de dos soluciones, de las cuales una es rica en iones calcio mientras que la otra es rica en iones bicarbonatos. En la Tabla 5, se puede apreciar las concentraciones de dichas soluciones.

Tabla 5. Composición química de las aguas sintéticas según norma NACE TM-0374

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 composición de esta agua mayoritariamente tiene una tendencia incrustante mayor a las encontradas en sistemas reales, con el fin de compensar los errores del método por estar en condiciones estáticas y así lograr, realizar la evaluación del producto en condiciones de laboratorio severas que permitan prever un mejor comportamiento del producto cuando sea sometido a condiciones reales de campo.

La segunda etapa de evaluación a la cual se puede someter el inhibidor de incrustaciones es empleando aguas de producción asociadas al lugar de estudio. Esta evaluación es realizada bajo la norma NACE TM-0374, con la diferencia de que no se usan las aguas sintéticas, pero aún continúan empleándose las condiciones de temperatura de la prueba. Este ensayo permite tener una segunda opinión del comportamiento del producto evaluado permitiendo así tener una mejor visión de la eficiencia que presenta el mismo.

La eficiencia de un inhibidor de incrustaciones se puede obtener mediante la Ecuación 12.

$$\% \text{Eficiencia} = \frac{C_A - C_B}{C_C - C_B} \cdot 100 \quad (\text{Ecuación 12})$$

Donde:

C_A : representa la concentración de calcio presente en la muestra, luego del ensayo en celdas de vidrio, con tratamiento químico (inhibidor de incrustaciones).

C_B : representa la concentración de calcio presente para el ensayo en celdas de vidrio sin tratamiento químico (blanco caliente).

C_C : representa la concentración de calcio para una muestra de la mezcla de las aguas sintéticas empleadas en el ensayo sin tratamiento químico y sin calentamiento, es decir, una muestra a la que no se le realizó el ensayo en celdas de vidrio (blanco frío).

Los valores descritos en la Ecuación 12, se pueden interpretar de la siguiente manera (Figura 8):

- C_C es la cantidad total de calcio en solución sin calentamiento.
- C_B representa la cantidad de calcio que permanece en solución luego del calentamiento de la misma a la temperatura del ensayo durante 24h.
- C_A representa la cantidad de calcio que permanece en solución luego del calentamiento de la misma a la temperatura del ensayo durante 24h, empleando inhibidor de incrustaciones.
- $C_A - C_B$ es la cantidad de calcio retenida en solución por el inhibidor de incrustaciones.
- $C_C - C_B$ representa la cantidad de calcio precipitado por el calentamiento de la solución durante el ensayo.

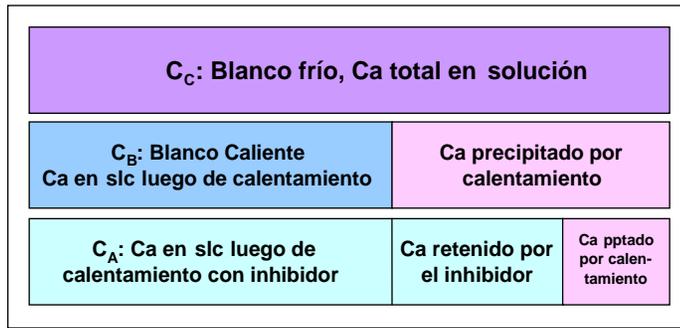


Figura 8. Representación de los factores de la ecuación de eficiencia para los ensayos de incrustaciones

En el caso en que $C_A - C_B$ es igual a $C_C - C_B$, la cantidad de calcio retenida por el inhibidor es igual a la cantidad de calcio precipitado por calentamiento durante el ensayo, por lo cual la eficiencia del inhibidor de incrustaciones evaluado es igual al 100 %.

b) Eficiencia de los inhibidores de incrustación simulando condiciones de campo, escala banco

Este ensayo permite la evaluación de inhibidores de incrustaciones que permitan mitigar la precipitación de sólidos inorgánicos como CaCO_3 y CaSO_4 , en los sistemas de producción de gas y crudo.

Las experiencias descritas en este método son bajo condiciones estáticas y están diseñados para dar una medida de la efectividad de los inhibidores de incrustaciones en una solución, simulando el escenario más aproximado a las condiciones reales encontradas en la industria.

Al igual que en la Norma NACE TM-0374, en esta prueba pueden emplearse diferentes concentraciones del inhibidor a fin de obtener una visión más amplia de la eficiencia que presenta el producto. En esta prueba se emplea agua de producción para llevar a cabo la evaluación del producto, lo que permite determinar la tendencia incrustante del sistema en estudio.

Esta metodología tiene la flexibilidad de realizar evaluaciones en un rango amplio de temperatura y permite alcanzar presiones hasta 103,42 Bar (1500 psig), siendo más aproximadas a las condiciones encontradas en los sistemas de producción.

La concentración del inhibidor empleada en esta evaluación puede resultar diferente a la necesaria bajo condiciones reales de operación, sin embargo, el ensayo permite alcanzar condiciones muy aproximadas al escenario real, representando así una buena aproximación para dar inicio a la aplicación en sistemas de la industria. De igual forma que en los ensayos realizados bajo la norma NACE TM-0374, los cálculos de la eficiencia del producto son realizados a través de la Ecuación 12.

Las técnicas de inhibición pueden variar desde métodos básicos de dilución, a los más avanzados y efectivos inhibidores que actúan antes de que se inicie el proceso (Yang, Q. 2006). La dilución reduce el grado de saturación en el pozo enviando agua de bajo poder incrustante en forma continua a la formación, y constituye la técnica más simple para prevenir la formación de incrustaciones, pero resulta poco viable a nivel de aplicaciones industriales porque el requerimiento de agua es elevado.

Diferentes son los métodos para mitigar esta problemática, unos con correctivos mientras que otros son preventivos. Este estudio estará enfocado en los productos químicos denominados inhibidores de incrustaciones.

2.14 INHIBIDORES DE INCRUSTACIONES

Son productos que interaccionan con los cristales precipitados bajo diferentes mecanismos, y tienen como objetivo prevenir la formación de incrustaciones. Los mismos, son muy específicos en su desempeño y no existe un inhibidor universal para todos los tipos de incrustaciones. El desarrollo de estos inhibidores requiere conocer principalmente los factores que afectan el equilibrio de la solución y la cinética de la precipitación (Neville y Morizot, 2000).

Anteriormente, la eficiencia de un inhibidor era evaluada por ensayo y error, sin embargo, 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 anti-incrustante (Neville y Morizot, 2000).

Existen gran cantidad de inhibidores de incrustaciones (antiincrustantes) para distintas aplicaciones (Hasson, D. et al 1998). La mayoría de estos tratamientos bloquean el desarrollo de las partículas minerales atacando el crecimiento de los núcleos de las incrustaciones. Algunos actúan como agentes quelantes o impiden la asociación de los iones, evitando el crecimiento de los cristales (Saturation and Scaling Indices.2009).

2.15 MECANISMOS DE ACCIÓN DE LOS INHIBIDORES DE INCRUSTACIÓN

Los inhibidores de incrustaciones generalmente actúan a través de uno ó varios de los mecanismos que se mencionan a continuación (Figura 9).

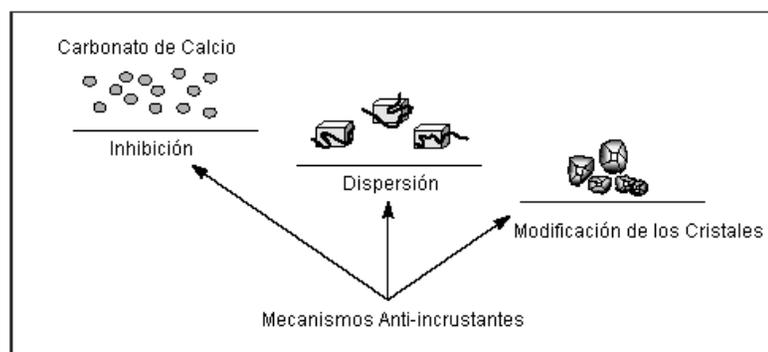


Figura 9. Mecanismos mediante los cuales actúan los inhibidores de incrustaciones (Sawada, K. 1997)

– **Inhibición del crecimiento (“Threshold Effect”):** Las moléculas del inhibidor se adsorben sobre la superficie de los microcristales, ocupando los sitios de crecimiento de los mismos después del proceso de nucleación. Esto impide el crecimiento de los cristales y por consiguiente la formación de incrustaciones (Nowack, B. 2003).

- **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 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.

2.16 TRATAMIENTO DE INYECCIÓN CONTINUA

La inyección continua es la aplicación más común empleada en los sistemas de producción de la industria petrolera. Su eficacia se ve afectada por varios factores, como la temperatura del sistema, la velocidad del fluido y la cantidad de líquidos contenidos en la línea.

El producto antiincrustante se inyecta continuamente mediante un bomba de inyección, para proporcionar un la dosis óptima requerido por el sistema. El desempeño del inhibidor es evaluado a través de las caídas de presión existentes en el cabezal del pozo. Una de las características que debe cumplir el producto es que debe ser compatible con los otros tratamientos químicos inyectados en el sistema.

Dependiendo del esquema de explotación definido en el sistema, el inhibidor puede ser inyectado a fondo de pozo, pasando por un capilar hasta alcanzar la profundidad definida mezclándose finalmente con los fluidos de producción o puede ser inyectado

directamente en el cabezal del pozo. Un típico esquema de flujo de la inyección directa se muestra en la Figura 10.



Figura 10. Esquema de flujo de inyección directa de los inhibidores de incrustación

2.17 TRATAMIENTOS QUÍMICOS CONVENCIONALES PARA LA MITIGACIÓN DE LAS INCRUSTACIONES

Existen distintos tipos de productos que permiten mitigar la deposición de sólidos inorgánicos denominados inhibidores de incrustaciones. Estos pueden ser de naturaleza orgánica e inorgánica. Los inorgánicos son principalmente a base de fosfatos condensados, como los polimetafosfatos o los fosfatos dimetálicos. Los fosfatos actúan sobre la formación de las incrustaciones mediante el mecanismo conocido como efecto “Threshold” mediante el cual no se requiere acomplejar todos los cationes en solución debido a que cuando los cristales de carbonatos o sulfatos de calcio comienzan a formarse precipitan y en ese momento los iones de fosfatos recubren los pequeños cristales en nucleación y atrofian el crecimiento. Este mecanismo viene dado por adsorción de los iones de fosfatos en la superficie de los cristales (Nowack, B. 2003).

Por otro lado, hay cuatro grupos principales de compuestos orgánicos (polifosfatos, polifosfonatos, policarboxílicos y polimeliatos) los cuales tienen un efecto quelante comprobado sobre los iones que forman la incrustación, y se utilizan en la fabricación de inhibidores de incrustación. Los compuestos de fosfatos se encuentran limitados por el rango de temperatura debido a que pueden presentar reversión. Además, los

fosfonatos poseen las desventajas que no son efectivos en aguas con alto contenido de iones de calcio (ANASTAS P. and Warner J.1998).

También se utilizan polímeros obtenidos a partir de ácidos carboxílicos (Poliacrilatos, por ejemplo) 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 fosfonatos pero ciertos polímeros tienen una tolerancia limitada al calcio (2000ppm), aunque algunos son efectivos a concentraciones tan altas como 5000ppm (ANASTAS P. and Warner J.1998).

La aplicación de agentes quelantes como inhibidores de incrustación también es utilizada comúnmente, siendo el más empleado 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 incrustaciones. 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. En la actualidad en función a la

naturaleza que presente el crudo es necesario que las formulaciones de estos productos posean una parte hidrofílica y otra parte del agente químico sea hidrofóbica de manera de poder atravesar la barrera impuesta por la densidad del crudo.

En los procesos petroleros el agua de producción una vez separada del crudo puede ser dispuesta en reservorios naturales de agua o sencillamente es reutilizada en los procesos de recuperación secundaria. Es por ello que la inyección de estos tratamientos químicos antiincrustantes puede traer como consecuencia la contaminación del sistema. En la Tabla 6 se presentan algunas de las limitaciones que presentan los productos antiincrustantes convencionales.

Tabla 6. 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

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.

2.18 TRATAMIENTOS QUÍMICOS NO CONVENCIONALES PARA LA MITIGACIÓN DE LAS INCRUSTACIONES

En la actualidad se han venido realizando grandes esfuerzos en el desarrollo de nuevas formulaciones de tratamientos químicos antiincrustantes basadas en los enunciados de la química verde. Los mismos brindan eficiencias muy similares a los

productos convencionales, pero con la gran ventaja, que no representan ningún riesgo al ambiente.

2.19 QUÍMICA VERDE

La química verde se ha convertido en un tema de intensa discusión y debate durante la última década (Matlack A. 2001). El concepto de la química verde se ha infiltrado en todos los aspectos de la química y campos tecnológicos afines. Un área importante donde la química verde puede encontrar potencialmente varias aplicaciones es en el uso de tecnologías ambientalmente aceptables de aditivos para el tratamiento del agua.

Los aditivos químicos son usados para acondicionar el agua y evitar o minimizar problemas como la formación de incrustaciones, corrosión y la contaminación biológica.

Una importante definición de la química verde es dada por Anastas and Warner (ANASTAS P. and Warner J.1998). Ellos han dado una amplia definición de la química verde, basados en 12 principios que se enumeran en varias etapas desde la síntesis química al uso del producto.

Un tratamiento basado en la química verde podría ser sintetizado de una manera eficiente y segura, su toxicidad debe ser mínima mientras que su biodegradación óptima. Por último su impacto al medio ambiente debe ser lo más bajo posible. La comisión OSPAR (comisión de Oslo y París), es el cuerpo internacional responsable para la armonización y legislación de estrategias de la región Atlántica del Noreste. Los productos químicos son clasificados de manera diferente en función de los datos de la zona geográfica. Cuando la biodegradabilidad de un producto es superior a la 20% en 28 días, representan poco o ningún riesgo para el ambiente (Matlack A. 2001).

2.20 PRINCIPIOS DE LA QUÍMICA VERDE

El diseño de productos y procesos medioambientales benignos debe guiarse con los doce principios de la Química Verde (Matlack A. 2001), que se basan en:

1 Prevención: es preferible evitar la producción de un residuo que tratar de limpiarlo una vez que se haya formado.

2 Economía atómica: los métodos de síntesis deberán diseñarse de manera que incorporen al máximo en el producto final todos los materiales usados durante el proceso, minimizando la formación de subproductos.

3 Uso de metodologías que generen productos con toxicidad reducida: siempre que sea posible, los métodos de síntesis deberán diseñarse para utilizar y generar sustancias que tengan poca o ninguna toxicidad, tanto para el hombre como para el medio ambiente.

4 Generar productos eficaces pero no tóxicos: los productos químicos deberán ser diseñados de manera que mantengan la eficacia a la vez que reduzcan su toxicidad.

5 Reducir el uso de sustancias auxiliares: se evitará, en lo posible, el uso de sustancias que no sean imprescindibles (disolventes, reactivos para llevar a cabo separaciones, etc.), y en el caso de que se utilicen que sean lo más inocuos posible.

6 Disminuir el consumo energético: los requerimientos energéticos se catalogarán por su impacto medioambiental y económico, reduciéndose todo lo posible. Se intentará llevar a cabo los métodos de síntesis que requieran temperatura y presión ambientales.

7 Utilización de materias primas renovables: la materia prima ha de ser preferiblemente renovable en vez de agotable, siempre que sea técnica y económicamente viable.

8 Evitar la derivatización innecesaria: se evitará en lo posible la formación de derivados (grupos de bloqueo, de protección-desprotección, modificación temporal de procesos físico-químicos).

9 Potenciación de la catálisis: se emplearán catalizadores (lo más selectivos posible) reutilizables, en lugar de reactivos estequiométricos.

10 Generar productos biodegradables: los productos químicos se diseñarán de tal manera que al finalizar su función no persistan en el medio ambiente, sino que se transformen en productos de degradación inocuos.

11 Desarrollar metodologías analíticas para la monitorización en tiempo real: se desarrollarán metodologías analíticas que permitan una monitorización y control del proceso en tiempo real, previo a la formación de sustancias peligrosas.

12 Minimizar el potencial de accidentes químicos: las sustancias empleadas en los procesos químicos se elegirán de forma que se minimice el riesgo de accidentes químicos, incluidas las emanaciones, explosiones e incendios.

En este sentido, los nuevos desarrollos de tratamientos químicos destinados alcanzar el aseguramiento de flujo en las instalaciones de la industria petrolera, deben estar basados en la mayoría de estos enunciados, de manera de contribuir a minimizar la contaminación ambiental.

2.21 NUEVAS TENDENCIAS DE TRATAMIENTOS QUÍMICOS ANTIINCRUSTANTES

El papel de la química verde está íntimamente relacionado con las amplias tendencias emergentes en las políticas, reglamentos e incentivos, las iniciativas de la industria, y los desarrollos científicos y profesionales que participan en la reinención de nuevas alternativas, que utilicen los materiales amigables con el medio ambiente que permitan la sustitución de productos contaminantes.

La innovación en el sector químico a menudo es riesgosa, costosa, difícil, requiere de una amplia combinación de habilidades, y toma mucho tiempo en su desarrollo (Chemrawn 1999). La teoría y la práctica de la química verde está asociada (en el concepto), con la reorientación en el paradigma de la realización de investigaciones basadas en la ciencia, es decir, inspirada en la investigación básica. El nuevo estilo de pensamiento pretende dar cabida al medio ambiente en el modelo de hacer ciencia (Sánchez, B. et al 2001).

La química verde es una alternativa novedosa para combatir la contaminación. Es empleada en las nuevas formulaciones de los tratamientos químicos, dirigidos al aseguramiento de flujo en la industria de los hidrocarburos, para prevenir una variedad de fenómenos como incrustaciones, hidratos y corrosión en lugar de combatir o remover los residuos causados por los mismos, disminuyendo con ellos los costos de la industria asociados a la producción.

Los productos químicos deben ser diseñados para preservar la eficacia de la función, y reducir su toxicidad. Siendo el objetivo de la química verde minimizar el uso sustancias peligrosas. Los mismos deben ser diseñados de manera que al final de su función no persistan en el medio ambiente y se descompongan en productos inocuos.

La química verde puede proporcionar herramientas para proteger la calidad del agua en función de la creciente demanda global del recurso. Esta parte de la ciencia y tecnología ofrece alternativas económicamente rentables para las aplicaciones y desarrollo de productos no contaminantes.

Las descargas al ambiente de los químicos provenientes de los campos petroleros cada día se encuentran bajo regulaciones más estrictas. En la industria costa afuera, particularmente existen regulaciones más severas concernientes el impacto ambiental causado por los productos empleados.

En el campo de la inhibición de incrustaciones de minerales, los productos químicos son aplicados directamente en el reservorio específicamente en los pozos de

producción de petróleo. Una de las alternativas para mantener las instalaciones de la industria petrolera libre de incrustaciones conjuntamente con el cumplimiento de las regulaciones ambientales establecidas es a través de uso de tratamientos químicos biodegradables.

En la actualidad existen numerosas clases de inhibidores de incrustaciones basados en la química verde. Unos de los compuestos de mayor aplicación en esta rama de investigación se encuentran el uso de polisacáridos naturales como la Inulina, derivado de la fructosa. En general, la tendencia de estos nuevos tratamientos químicos verdes, amigables con el ambiente emplean en su mayoría polímeros en sus novedosas formulaciones.

2.22 POLISACÁRIDOS DEL ALOE VERA COMO AGENTES ANTIINCRUSTANTES

El *Aloe vera* es una planta que se emplea para múltiples aplicaciones debido a la gran cantidad de sustancias químicas que la componen. Forma parte de los organismos extremófilos lo que le permite soportar condiciones severas de temperatura y pH.

Las fracciones de la planta de mayor uso a nivel industrial son el gel y el acíbar (capa fina líquida de color amarillo que envuelve el gel). 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 (Sánchez, B. et al 2001).

En forma general, la composición del *Aloe vera* se puede resumir esquemáticamente en la Figura 11 En la misma se incluye, además del gel y acíbar mencionados anteriormente, la corteza que es una fracción de uso potencial en la industria de pinturas y recubrimientos (Ramírez, N. 2003).

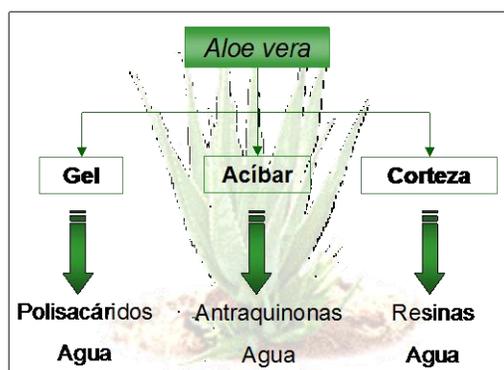


Figura 11. Composición principal del *Aloe vera*

En función de la actual problemática que enfrenta la industria petrolera y basados en los enunciados de la química verde, PDVSA Intevep conceptualizó la formulación, manufactura y aplicación de un inhibidor de incrustaciones a base de *Aloe vera* grado alimenticio, cuyo principio activo se encuentra en los polisacáridos presentes en la planta.

En el *Aloe vera* las moléculas de azúcares tienen seis átomos de carbono y son llamadas hexosas. Estas moléculas están compuestas por glucosa, O-acetilmanosa y galactosa, las cuales se encuentran enlazadas en cadenas ya sean, cortas, largas o muy largas (Danhof I. 2003).

La forma en la que un azúcar simple es convertido en moléculas más complejas es mediante la unión de anillos en cadenas. 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) (Danhof, I. (2004). La estructura propuesta para los polisacáridos (Taii-Nin, J. et al 2004) presentes en el gel de *Aloe vera*, puede ser observada en la Figura 12.

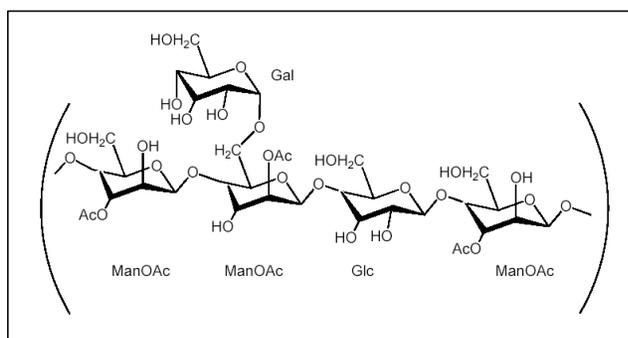


Figura 12. Estructura propuesta para el principal componente de los polisacáridos del gel de *Aloe vera* (Li, L. Et al 2007)

El mecanismo de inhibición que más se acerca a lo encontrado para el gel de *Aloe vera* supone un modelo de la caja de huevo (Figura 9), en donde las moléculas de polisacáridos interactúan con los cationes divalentes, formando puentes entre dos grupos carboxilos pertenecientes a los grupos acetilos de la OAcManosa de dos cadenas diferentes en estrecho contacto (Iain C. 1989).

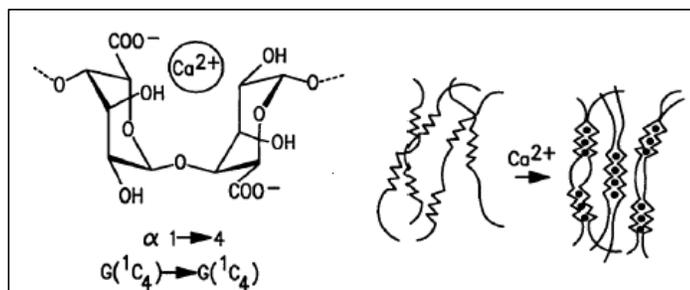


Figura 13. Modelo de Inhibición de la Caja de Huevo (Li L. et al 2007)

El modelo de la caja de huevo (Figura 13) requiere el mecanismo de unión cooperativa de dos o más cadenas del polisacárido (Corporación de *Aloe* de Venezuela, C.A. 2010). Mientras los iones calcio ayudan a mantener las moléculas juntas, su naturaleza polimérica y su agregación unen al calcio más firmemente, lo que se denomina comúnmente enlace cooperativo, que son responsables de la conjunción de todas estas familias de compuestos presentes en el gel y se presume que tienen un efecto sinérgico (Corporación de *Aloe* de Venezuela, C.A. 2010).

2.23 BENEFICIOS DEL INHIBIDOR DE INCRUSTACIONES A BASE DE POLISACÁRIDOS

- Disminuye la contaminación en las actividades de producción por ser un producto 100% biodegradable.
- Presenta alta eficiencia y selectividad.
- Permite el ahorro de divisas por sustitución de importaciones y elimina el monopolio existente en el sector, fortalecimiento de la soberanía nacional.
- Promueve la independencia tecnológica.
- Contribuye con la reducción de costos de operación asociados a la integridad de las instalaciones de producción.

2.24 CADENA DE MANUFACTURA DEL *ALOE VERA* GRADO ALIMENTICIO

El esquema de proceso del *Aloe vera* contempla principalmente la extracción y concentración del jugo. Los productos obtenidos son comercializados y destinados generalmente al consumo humano y a la industria cosmética (Figura 14). En el Anexo 2 se describen detalladamente los procesos que se llevan a cabo en el esquema convencional para la obtención del *Aloe vera* grado alimenticio.

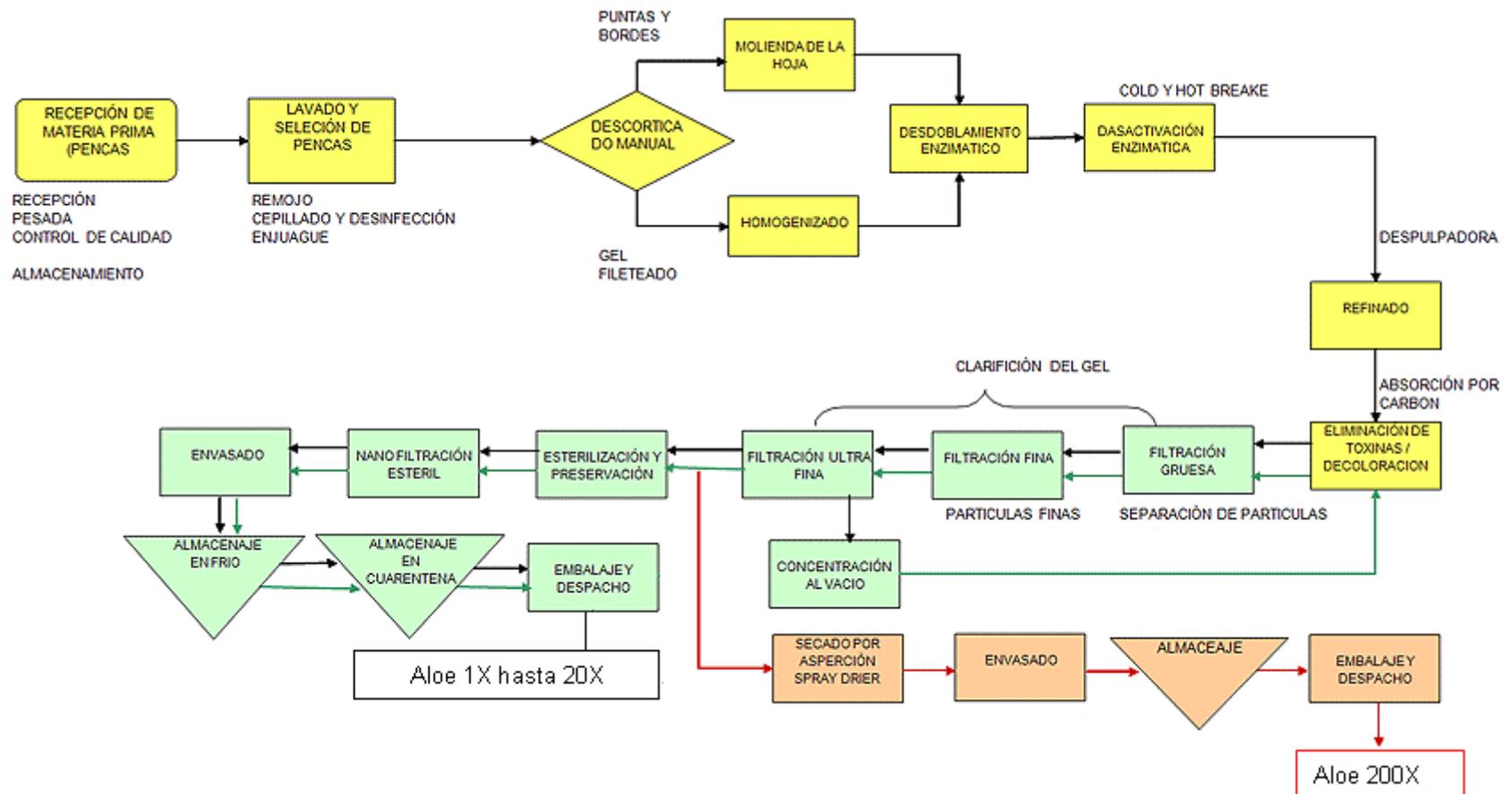


Figura 14. Cadena de valor del de *Aloe vera* grado alimenticio (Corporación de *Aloe* de Venezuela, C.A. 2010)

En la cadena de manufactura evidenciada en la Figura 14, se representan las diferentes etapas del proceso convencional, requeridas para la obtención de la materia prima empleada en la formulación del inhibidor de incrustaciones a base de *Aloe vera* 200X grado alimenticio, el cual es deshidratado doscientas veces su peso original, a través de un proceso de secado por aspersión (spray-dryer), realizado a presión reducida. El producto final es estabilizado con ácido ascórbico y ácido cítrico a concentraciones de 0,1%, para evitar la proliferación de microorganismos que promuevan la degradación el producto.

Venezuela es un país con un bajo desarrollo industrial en la producción de productos a base de *Aloe vera*. Las plantas existentes desarrollan productos en polvo y concentrado, cumpliendo altas especificaciones de producción, ya que son destinados exclusivamente al consumo humano, siendo la mayoría de estos exportados para aplicaciones cosméticas y alimenticias. Es por ello que los costos del producto para ser aplica al uso industrial no son rentables, ya que los mismos son sumamente elevados, incluso resultan mucho más costosos que los productos antiincrustantes convencionales, por lo que al realizar una matriz de selección de agentes químicos inhibidores de incrustaciones para el uso de la industria, el producto a base de *Aloe vera* a pesar de sus grandes ventajas queda excluido de la selección.

En este sentido, en el presente Trabajo Especial de Grado se va a llevar a cabo el estudio de la factibilidad técnica para la formulación, manufactura y aplicación un nuevo proceso industrial de un inhibidor de incrustaciones no convencional a base de polisacáridos, para el aseguramiento de flujo en las instalaciones de subsuelo y superficie. Es decir, se propone desarrollar un inhibidor no apto para el consumo humano, pero con la misma eficiencia que presentó el producto a base de *Aloe vera* grado alimenticio.

2.25 ANTECEDENTES

–Viloria, A.; Castillo L.; García J.; Biomorgi, J. (2007). “**Aloe derived Scale Inhibitor**”. Estados Unidos, patente N° US 2007/0281866 A1.

En la patente titulada “Inhibidor de Incrustaciones derivado de Aloe” se presentó la preparación de un agente químico anti-incrustante a partir de gel de *Aloe vera*. El inhibidor consistió en gel de *Aloe vera* disuelto en agua a concentraciones entre 5 y 50%p/p y temperatura entre 333K y 363K; el mismo, incluía polisacáridos con estructuras hidrocarbonadas y grupos funcionales carboxílicos y alcoholes que interactuaron con los iones divalentes. El inhibidor fue térmicamente estable hasta temperaturas de aproximadamente 398K, por lo que puede ser aplicado en instalaciones de producción y otros sistemas que trabajen a temperaturas bajas. Por ser formulado a partir de una planta, se reduce el impacto ambiental al resultar un producto biodegradable (Viloria, A. et al 2007).

Esta patente fue empleada como base para este estudio, debido a que se evaluó un inhibidor de incrustaciones a base de gel de *Aloe vera* 200X. Sin embargo, en la misma La formulación del inhibidor de incrustaciones es a base de *Aloe vera* grado alimenticio.

–Mata, C. (2007). “**Polisacáridos Naturales como agentes Anti-Incrustantes**”. Trabajo Especial de Grado. Universidad Simón Bolívar – PDVSA – Intevep.

El trabajo realizado por Carlos Mata tuvo como objetivo general estudiar el desempeño de los polisacáridos encontrados en el *Aloe vera*, como inhibidores de incrustaciones. 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 evaluaron inhibidores basados en geles de *Aloe vera* a dos niveles de procesamiento (1X y

200X) y se compararon con diferentes productos sintéticos comúnmente utilizados en la prevención de las incrustaciones (Mata, C. 2007).

En este estudio se determinó que los polisacáridos presentes en los geles de *Aloe vera* estudiados presentan una estructura hidrocarbonada con grupos funcionales carboxílicos e hidroxílicos, con un peso molecular que varía según el grado de deshidratación de las muestras. El inhibidor de incrustaciones basado en el gel de *Aloe vera* 200X presenta una estabilidad térmica hasta los 100 °C y una eficiencia para inhibir la formación de CaCO₃ mayor a cualquiera de los productos comerciales evaluados. Esta eficiencia se ve disminuida con el aumento de la concentración de calcio en el agua y con el aumento de la temperatura en el medio. El mecanismo de inhibición viene asociado a la concentración miscelar crítica del inhibidor y actúa modificando la morfología de los cristales de CaCO₃, haciéndolos menos incrustantes.

Esta investigación se diferencia de la presente en que no se evaluó el gel de *Aloe vera* grado industrial.

– 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 – PDVSA – Intevep.

El objetivo de la investigación fue determinar la factibilidad técnica de utilizar un biopolímero para prevenir los fenómenos de corrosión e incrustaciones en la industria de gas natural, además de evaluar la sinergia de la aplicación con nanopartículas utilizadas en el endulzamiento del gas. Se evaluó un biopolímero como posible inhibidor de corrosión e incrustaciones. Se determinó la corrosividad del biopolímero en solución acuosa, encontrándose que no es corrosivo y que posee ciertas bondades como reductor de la velocidad de corrosión, por lo que se estudió la aplicación como inhibidor de corrosión.

En este estudio, se obtuvo que el biopolímero, a las condiciones estudiadas, no presentó buena adherencia al metal aunque disminuyó la velocidad de corrosión en comparación con el blanco, pero ocasionó daños a la superficie (corrosión localizada) (Castillo, L. 2005).

Se estudió, además, la aplicación como inhibidor de incrustaciones, obteniéndose que para todos los casos el biopolímero retuvo los iones de calcio en solución, lo que indicó su eficiencia en la inhibición de las precipitaciones de carbonatos de calcio. Se estudió el impacto de las nanopartículas para el endulzamiento de gas, sobre el proceso de precipitaciones de carbonatos de calcio, donde se demostró que la presencia de esas partículas en el sistema incrustante aportó sitios activos que promovieron la nucleación heterogénea y por ende la precipitación del mineral.

Este trabajo representa un aporte a la investigación debido a que en el mismo se evaluó por primera vez la posible utilización del *Aloe vera* en el tratamiento de incrustaciones. Sin embargo, este caso se empleó solo el gel de *Aloe vera* 200X grado alimenticio.

– Carrasquero, M. (2008). **“Estudio de un inhibidor de incrustaciones a base de gel de *Aloe vera* 40x para el aseguramiento del flujo en la industria de los hidrocarburos”** Trabajo Especial de Grado. Universidad de Carabobo – PDVSA Intevep.

Este trabajo de investigación estuvo orientado al estudio de la factibilidad técnica para la aplicación de un inhibidor de incrustaciones a base de gel de *Aloe vera* 40X. Con el propósito de obtener la mejor formulación se realizó la caracterización física y química del gel 40X, obteniendo un alto contenido de agua y la presencia de grupos funcionales como alcoholes, fenoles, alquinos, alquenos, grupos carboxílicos e hidroxílicos. En el análisis reológico se determinó que el gel 1X presenta un peso molecular de 70000 g/mol, el del 40X es 20750 g/mol y finalmente el gel 200X se encuentra en 25000 g/mol. Debido al alto contenido de agua encontrado en el gel 40X, se evaluó la eficiencia del producto como inhibidor de incrustaciones sin

realizar ninguna dilución, obteniendo resultados entre el 3% y 9%, siendo esta concentración del gel muy poco eficiente como inhibidor de este fenómeno.

Al comparar estos resultados con las eficiencias de otros inhibidores de *Aloe vera* (1X y 200X, formulados en investigaciones previas) y comerciales, se determinó que el inhibidor de *Aloe vera* 200X (solución al 15%^{P/p}) fue el de mayor eficiencia (79%) entre todos los inhibidores evaluados. Por este motivo, se seleccionó el inhibidor de incrustaciones de *Aloe vera* 200X para su evaluación a nivel de campo.

Los resultados del pozo seleccionado para la prueba de campo (ubicado en el Oriente del país) mostraron una mayor eficiencia, en la prevención de los depósitos incrustantes, para el inhibidor de *Aloe vera* 200X, en comparación con el inhibidor comercial empleado actualmente en el pozo. Adicionalmente, el inhibidor de incrustaciones de *Aloe vera* 200X tiene la ventaja de que la mejor dosificación es menor a la mitad de la aplicada para el inhibidor comercial y, desde el punto de vista ambiental, es menos contaminante al ser biodegradable por ser proveniente de la planta de Sábila.

Esta investigación se diferencia del presente estudio en que las formulaciones evaluadas del inhibidor de incrustaciones a base de *Aloe vera* son grado alimenticio, y que fueron realizadas pruebas de demostración en campo.

– Castillo, L. (2008). **“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”**. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela – PDVSA Intevep

El objetivo de la investigación fue 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,

obteniendo 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 el geles hidratados y 25 KDa para geles deshidratado).

Así mismo, se estableció que el mecanismo de acción para la inhibición del fenómeno de incrustaciones empleado por los polisacáridos presentes en el *Aloe vera*, está descrito por el modelo caja de huevo donde ocurre una modificación de la morfología de los cristales. Se estudió la estabilización microbiológica del inhibidor de incrustaciones a base de *Aloe vera*, evidenciándose la presencia de organismos aeróbicos mesófilos, mohos y levaduras, pudiendo ser controlado adicionándole preservantes comerciales de amplio espectro.

Finalmente se determinó la tendencia incrustante en aguas de producción provenientes de los Distritos (Occidente, Oriente y Centro Sur), donde el producto presentó eficiencias de moderada a altas, seleccionándose para la prueba de campo el pozo de la División Centro Sur, llevando a cabo una evaluación durante 50 días, obteniendo excelentes resultados, comprobando que el gel de *Aloe vera* 200X es más apto para la formulación del inhibidor de incrustaciones

Esta investigación sirvió como base para el presente estudio, ya que a raíz de los excelentes resultados obtenidos con el inhibidor grado alimenticio, pero debido a sus altos costos fue necesario replantear el diseño de la formulación a grado industrial.

CAPÍTULO III
VISUALIZACIÓN DEL DESARROLLO DE LA NUEVA FORMULACIÓN
DEL INHIBIDOR DE INCRUSTACIONES A BASE DE *ALOE VERA* GRADO
INDUSTRIAL

En este capítulo se lleva a cabo la descripción de la visualización de las acciones requeridas, con la finalidad de alcanzar los objetivos planteados en este trabajo especial de grado, para formulación y evaluación de un nuevo inhibidor de incrustaciones a base del *Aloe vera* grado industrial, en tal sentido, se ha dividido este estudio en dos fases.

La primera de ella se define como la etapa de procesos, donde se encuentran involucradas todas las acciones necesarias para la obtención de la materia prima requerida para la formulación del inhibidor. En la misma, se contemplan: desde el diseño del producto antiincrustante, desarrollo de esquemas de procesos y finalmente culmina con la validación a escala piloto de los esquemas de procesos propuestos, teniendo como resultado la materia prima grado industrial que posteriormente será empleada en el desarrollo de las formulaciones.

Una vez culminada la etapa de proceso y obtenida la materia prima grado industrial, se procede a dar continuidad con la segunda fase del estudio, correspondiente a la evaluación del producto como agente antiincrustante, contemplando: estudios a escala laboratorio y banco, análisis de las características físicas y químicas del producto, y finalizando con un conglomerado de acciones para la evaluación y aplicación del producto en campo, a través del desarrollo de un protocolo de prueba (Anexo 1). Todas estas etapas son descritas a continuación:

3.1 FASE 1: PROCESOS

– **Definición de las premisas para la elaboración de un nuevo producto antiincrustante basado en polisacáridos grado industrial**

En esta parte de la investigación, se realiza un balance de los requerimientos para la nueva formulación del inhibidor de incrustaciones a base de polisacáridos grado industrial (VILORIA, A., et al. 2010) (Anexo 4). En este sentido, se definen las especificaciones de la materia prima requeridas en la formulación del producto antiincrustante, de manera de que el mismo sea grado industrial, dada su aplicación final, evitando de esta forma las interferencias con el uso del gel de *Aloe vera* en el sector alimenticio y cosmético.

– **Desarrollo de esquemas de procesos para la producción de la materia prima del inhibidor de incrustaciones a base de polisacáridos grado industrial**

Una vez establecidas las premisas para la fabricación del producto antiincrustante, fue necesario plantear diferentes escenarios de esquemas de procesos con el fin de obtener productos con distintos grados de procesamiento, y así realizar varias formulaciones del inhibidor.

Efectuada la definición de los esquemas de procesos se procede a llevara acabo la validación de los mismos a escala piloto y así obtener la materia prima grado industrial, que serán utilizadas en las diferentes formulaciones.

– **Validación a escala piloto de los esquemas de procesos propuestos para la obtención de materia prima grado industrial**

Establecidos los diferentes escenarios de producción del inhibidor de incrustaciones, en esta etapa se validan a escala piloto los diferentes esquemas de procesos propuestos, con la finalidad de obtener varias materias primas grado industrial con distintos grados de procesamiento, que posteriormente serán empleadas en la nueva formulación del inhibidor de incrustaciones a base de polisacáridos.

Obtenidos los productos para la formulación del inhibidor de incrustaciones a base de *Aloe vera* grado industrial se concluye con la fase de procesos y se da paso a la etapa siguiente correspondiente a la evaluación de los productos como agentes antiincrustantes.

3.2 FASE 2: EVALUACIÓN

– Estudio de la eficiencia a escala laboratorio de las diferentes formulaciones del inhibidor de incrustaciones grado industrial

Para la evaluación de las diferentes formulaciones realizadas con los productos obtenidos en los esquemas de procesos propuestos, se dio inicio a la evaluación a escala de laboratorio, empleando diferentes dosis de los mismos (Castillo L. 2008), para estudiar su desempeño como agente antiincrustante.

Esta experiencia es realizada según lo establecido en la norma NACE TM-0374 (NACE International 2001) (Anexo 5), la cual es empleada para la evaluación de los inhibidores de incrustaciones comerciales en los procesos de licitación en la industria petrolera.

En esta fase del estudio se establecen las dosis óptimas de los productos y se continúa con la etapa siguiente correspondiente a la evaluación a escala banco.

– Estudio de la eficiencia a escala banco de las diferentes formulaciones del inhibidor de incrustaciones grado industrial

En esta parte del estudio se evalúan las formulaciones del inhibidor a escala banco empleando aguas de producción y simulando las condiciones operacionales de presión y temperatura de un sistema de la industria petrolera previamente seleccionado por su alta tendencia incrustante.

Esta evaluación es realizada bajo condiciones más próximas a las encontradas en los sistemas reales, de manera de validar la eficiencia en condiciones de mayor agresividad.

Evaluada las diferentes formulaciones se lleva a cabo el análisis de los resultados para seleccionar la que presente mejores resultados como inhibidor de incrustaciones (formulación óptima), y así dar continuidad con la fase de caracterización física y química de la misma.

– **Caracterización física y química de la formulación óptima del inhibidor de incrustaciones a base de polisacáridos grado industrial**

Seleccionada la formulación óptima, se lleva a cabo la caracterización física y química de la misma a través de la evaluación de sus diferentes propiedades, con el fin de tener un mayor conocimiento de la composición y características de la misma, y de esta forma, permitirá ir optimizando la formulación, así como también establecer las propiedades del producto necesarias para su masificación.

– **Desarrollo de un protocolo para la aplicación y evaluación del inhibidor de incrustaciones en campo**

Una vez evaluada y seleccionada la formulación óptima del inhibidor de incrustaciones grado industrial a base de polisacáridos del *Aloe vera*, se realizó una recolección de información para la aplicación y evaluación del inhibidor de incrustaciones en las instalaciones de subsuelo y superficie de la industria petrolera, con el fin de facilitar las futuras pruebas de campo que se deseen realizar con el inhibidor de incrustaciones.

En la Figura 15, se puede observar de manera sintetizada las actividades contempladas en la etapa de visualización del desarrollo de la nueva formulación del inhibidor de incrustaciones a base de *Aloe vera* grado industrial.

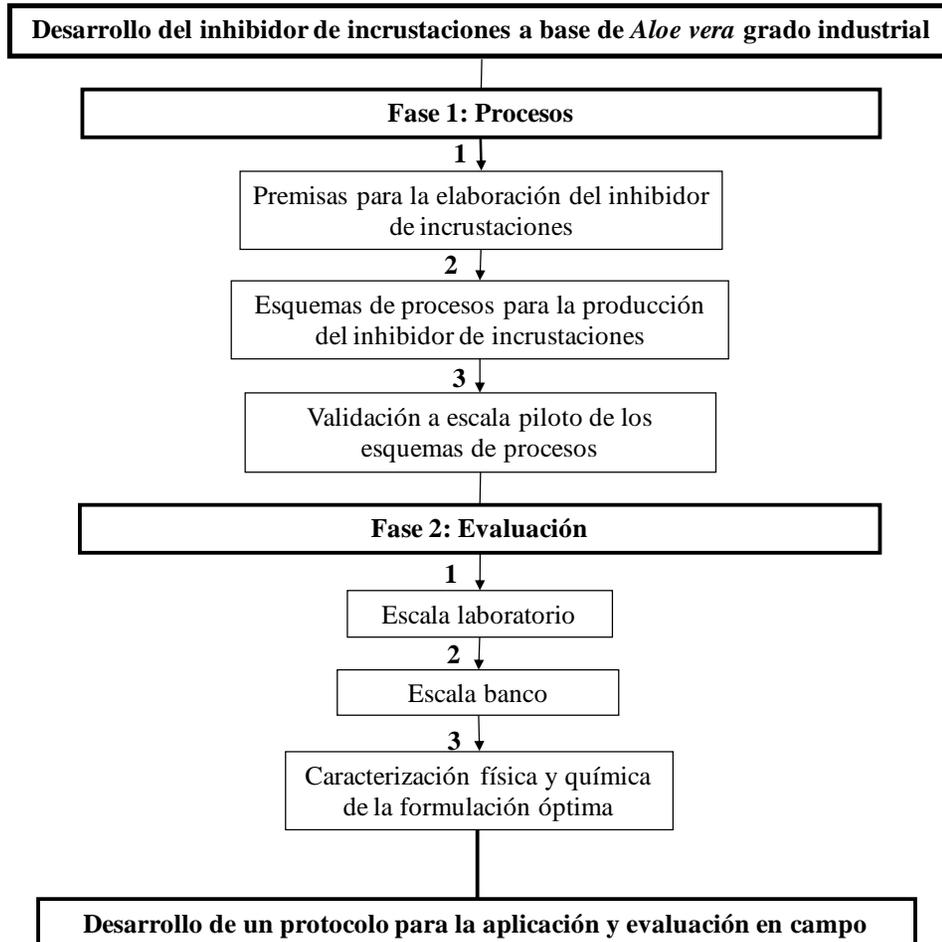


Figura 15. Visualización para el desarrollo de la formulación y evaluación del inhibidor de incrustaciones a base de *Aloe vera* grado industrial

En función de las etapas contempladas en la visualización para el desarrollo del inhibidor de incrustaciones a base de *Aloe vera* grado industrial (Figura 15), fue necesario definir la metodología experimental a desarrollar, con el objetivo de alcanzar los objetivos propuestos en este trabajo especial de grado, la cual se describe a continuación.

CAPÍTULO IV METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

4.1 ELABORACIÓN DE UN NUEVO PRODUCTO ANTIINCRUSTANTE A BASE DE *ALOE VERA* GRADO INDUSTRIAL

En esta sección se contemplan las características y especificaciones para el nuevo producto grado industrial, en función del uso y condiciones a las que va a estar sometido. Para ello es necesario llevar a cabo las siguientes acciones:

- Levantar información relacionada con las premisas consideradas para la formulación del inhibidor de incrustaciones a base de *Aloe vera* grado alimenticio.
- Analizar las características físicas y químicas del producto antiincrustante grado alimenticio, con el fin de establecer comparaciones con el producto grado industrial.

4.2 DESARROLLO DE ESQUEMAS DE PROCESOS PARA LA PRODUCCIÓN DE LA MATERIA PRIMA DEL INHIBIDOR DE INCRUSTACIONES

En función a las especificaciones y características establecidas para la nueva formulación del inhibidor de incrustaciones a base de polisacáridos grado industrial, se desarrollaron esquemas eficientes de proceso, donde se contemplen los equipos e infraestructura mínimas necesarias, con el fin de obtener el producto bajo los parámetros establecidos. Para llevar a cabo esta actividad se deben seguir los siguientes pasos:

- Levantar información de los esquemas de procesos convencionales, para la obtención de productos provenientes del *Aloe vera*, a partir de información pública disponible.

- Analizar y evaluar los equipos y etapas involucradas en los esquemas de procesos convencionales, con el fin de seleccionar la infraestructura adecuada que permita la obtención de productos grado industrial, bajo las premisas de diseño establecidas.
- Proponer alternativas de varios escenarios de esquemas de producción para la obtención de la materia prima del inhibidor de incrustaciones a base de *Aloe vera* grado industrial.

4.3 VALIDACIÓN A ESCALA PILOTO DE LOS ESQUEMAS DE PROCESOS PROPUESTOS

En función a los convenios existentes en PDVSA Intevep, el apoyo técnico requerido para el procesamiento de la nueva materia prima fue recibido por parte del Centro de Investigaciones del Estado para la Producción Experimental Agroindustrial (CIEPE), ubicado en San Felipe Estado Yaracuy. El mismo tiene por objetivo el acondicionamiento y transformación de productos de origen agrícola a través de la investigación aplicada, formación y acompañamiento especializado. Para llevar a cabo esta actividad de manera eficiente es necesario seguir los siguientes pasos:

- Levantar información de los equipos e infraestructura existentes en el CIEPE, con la finalidad de adaptar los esquemas de procesos propuestos, para la fabricación de la materia prima grado industrial.
- Realizar la adquisición de la materia prima (*Aloe vera*) en función a la cantidad de producto que se desea obtener.
- Evaluar las características de morfología relacionadas con la longitud y peso de un lote aleatorio de la materia prima a utilizar con la finalidad de conocer las características de las mismas y establecer diferencias con la materia prima empleada en la fabricación del *Aloe vera* grado alimenticio.

- Desarrollar las diferentes líneas de producción con los equipos requeridos en los esquemas de proceso propuestos.
- Coordinar y participar durante el proceso de manufactura de las diferentes materias primas a base de *Aloe vera* grado industrial.

Los equipos empleados en la validación escala piloto de los esquemas de procesos propuestos realizados en el CIEPE se presentan en la Tabla 7.

Tabla 7. Equipos para el procesamiento del *Aloe vera* existentes en el CIEPE

Equipos	Descripción	Área de proceso
Cava	Cuarto cava para el almacenamiento	Recepción
Tina de remojo	Tanque abierto en acero inoxidable	Preparación
Mesa de Decorticado	Estructura de acero inoxidable	Preparación
Pre-calentamiento	Banda transportadora de calentamiento con vapor	Preparación
Despulpadora	cuchillas en acero inoxidable de altura ajustable	Preparación
Molino	Molino de cuchillas en acero inoxidable	Preparación
Licuadoras	Licuadoras en acero inoxidable	Preparación y molienda
Tanque TM1	Tanque cilíndrico con medidor de temperatura y nivel en acero inoxidable, con agitador	Tratamiento enzimático
Tanque TM2	Tanque cilíndrico con medidor de temperatura y nivel en acero inoxidable, con agitador	Clarificación con carbón activado
Filtro prensa	Filtro de tela con 23 placas de acero al carbono	Clarificación
Concentrador	Evaporador tipo marmita al vacío	Concentrado
<i>Spray Dry</i>	Cámara de secado por aspersión	Secado

A través de la integración de las operaciones unitarias con estos equipos se realizó la validación a escala piloto de los diferentes esquemas de producción propuestos en este trabajo especial de grado.

Una vez obtenidos los productos a base de *Aloe vera* grado industrial y siguiendo el esquema metodológico propuesto (Figura 15), se dio inicio a la siguiente fase del estudio, correspondiente a la evaluación de estas nuevas formulaciones a escala laboratorio y banco.

4.4 EVALUACIÓN DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS COMO AGENTES ANTIINCRUSTANTES

Estudio de la eficiencia a escala laboratorio

La evaluación de las diferentes formulaciones del inhibidor de incrustaciones, en base a las materias primas obtenidas en el esquema de proceso desarrollado, se llevó a cabo bajo la metodología experimental descrita en la norma NACE TM-0374 (NACE International 2001).

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 1000 mL, 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).

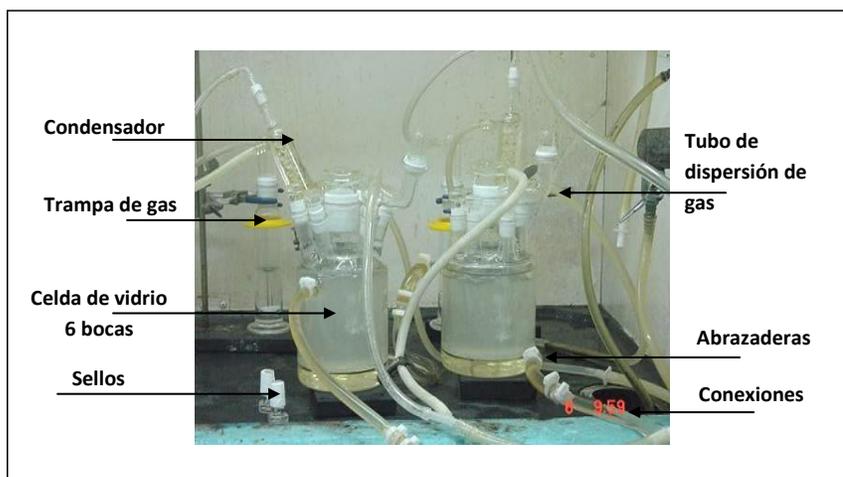


Figura 16. Montaje experimental del equipo de evaluación de inhibidores de incrustaciones en condiciones estáticas

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 el escape del CO_2 . El equipo también lo integran dos trampas con la finalidad de amortiguar cualquier fuga eventual de gas.

Los ensayos emplean mezclas de aguas sintéticas 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) (Tabla 5) cuya composición química es establecida por la norma Nace TM 0374. La solución 1 es rica en iones de Ca^{+2} y la solución 2 es la portadora de los iones HCO_3^- .

La prueba consiste en agregar 200 mL de cada solución 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 minutos, garantizando que la velocidad de inyección en las dos celdas sea aproximadamente igual para asegurar la reproducibilidad del ensayo.

Las soluciones (agua sintética 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 transferir la solución a un sistema de filtrado (Figuras 17) en un lapso no mayor de dos horas para evitar la redisolución de los carbonatos de calcio precipitados.



Figura 17. Sistema de filtrado de la muestra

El proceso de filtrado se realizó al vacío utilizando papel de filtro de $0,45\ \mu\text{m}$ de diámetro (Figura 17) para que los cristales formados no se queden en la solución y así determinar con mayor exactitud la cantidad de calcio retenido en la misma. La determinación de la cantidad de iones en solución se realizó mediante la técnica especificada en la Norma ISO-11885 para determinación de metales en agua.



Figura 18. Papel de filtro de $0,45\ \mu\text{m}$ con depósitos de carbonatos de calcio y materia orgánica

Los cristales formados son estudiados mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Microanálisis de Dispersión de Energía de Rayos X (EDX) y Difracción de

Rayos X (DRX) para determinar si la acción de inhibidor afectó la conformación de las redes cristalinas (Figura 18).

Estudio de la eficiencia a escala banco

Las formulaciones que presenten mayor eficiencia fueron evaluadas bajo la norma NACE TM-0374 empleando aguas de producción bajo condiciones de operación controladas del sistema en estudio. Ya que es necesario llevar a cabo una evaluación donde se simulen las condiciones de operación existentes en el sistema real. Con esta prueba, se predice el desempeño que va a presentar el producto antiincrustante, cuando sea evaluado en las instalaciones de la industria.

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

Los ensayos fueron realizados en autoclaves marca Parr de 2 litros y capaces de soportar 137,9 Bar (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 ± 1 °C., (Figura 20).

El vaso del autoclave está 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 0-207 Bar (0-3000 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 800 rpm que es regulado por un controlador.

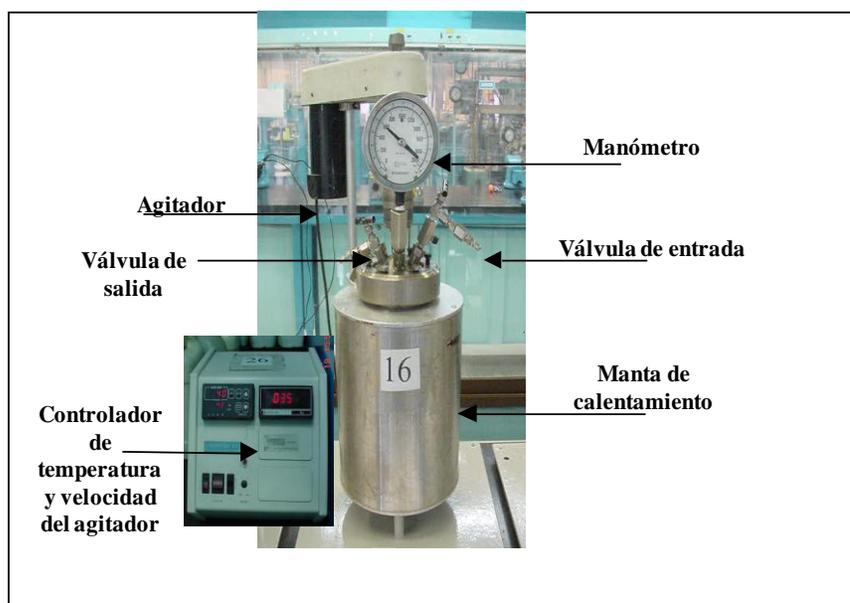


Figura 19. Montaje experimental del equipo de evaluación de inhibidores de incrustaciones simulando condiciones de campo

El procedimiento para la determinación de la eficiencia de inhibidores de incrustaciones simulando las condiciones de campo, de acuerdo al Manual M-0430, 2005 de PDVSA-Intevep, es el siguiente:

Se vierte en el autoclave 400 mL de muestra a ensayar (agua de campo). Se añade la cantidad de inhibidor de incrustaciones que se desee evaluar. 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 minutos, tiempo estimado de saturación del sistema a las condiciones del ensayo, garantizando que la velocidad de burbujeo sea muy similar en cada autoclave, por lo que es necesario utilizar reguladores de flujo en las mangueras de paso de CO_2 , a razón de 250 mL/min.

Se cierra la válvula de la fuente de CO_2 y se retiran los tubos de dispersión de gas del autoclave. Se cierra el autoclave herméticamente. Para garantizar este último paso, se colocan las mordazas de cierre a presión, que constan de tres tornillos (Figura 20).



Figura 20. Mordazas de cierre a presión

Se coloca el autoclave en la manta de calentamiento, se inserta la termocupla y se presuriza con Nitrógeno hasta llegar a la presión requerida de ensayo (presión operacional), cabe destacar que por las condiciones de seguridad de los autoclaves, la presión máxima de los ensayos debe ser 103,42 Bar (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.

Transcurrido el tiempo, se despresuriza lentamente el sistema y se deja enfriar no más de 2 horas de manera que los cristales precipitados no se disuelvan en la solución. Se transfiere la solución del autoclave a un sistema de filtrado (Figuras 17 y 18). Se toma una muestra del filtrado para análisis de Ca^{+2} .

En base a los resultados obtenidos con las evaluaciones de las diferentes formulaciones como inhibidores de incrustaciones, se llevó a cabo la selección de la formulación óptima, para luego pasar a la siguiente etapa del esquema experimental (Figura 15) correspondiente a la caracterización física y química.

4.5 CARACTERIZACIÓN FÍSICA Y QUÍMICA DE LA FORMULACIÓN ÓPTIMA

Las características físicas y químicas que presenta la formulación óptima fueron determinadas a través de la evaluación de las siguientes propiedades: análisis elemental, el espectro de absorción en el infrarrojo, conductividad, pH y finalmente Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas.

4.5.1 Análisis Elemental

Esta técnica tiene como finalidad determinar el contenido de elementos presentes en una muestra. Para ello se emplearon diferentes técnicas, cada una según lo especificado en la Norma ASTM correspondiente a cada caso.

El análisis elemental se realizó de manera de obtener la composición química del inhibidor de incrustaciones a base gel de *Aloe vera*, ya que la actividad del mismo como supresor de incrustaciones está relacionado con la presencia de estructuras hidrocarbonadas con grupos carboxílicos de alto peso molecular presentes en la estructura vegetal (Li, L.; et al. 2007). Las determinaciones de carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre y demás elementos, se realizarán en un equipo Leco CHNS-932/VTF-900 Furnance.

4.5.2 Espectroscopía de Absorción en el Infrarrojo

La espectroscopía de absorción en el infrarrojo (IR) es una técnica analítica que permite identificar los grupos funcionales presentes en una muestra. El espectro IR se origina por las transiciones producidas en las moléculas, entre los niveles de energía vibracional discretos y los niveles de energía rotacional. Para este análisis se empleó un espectrómetro FTIR marca Nicolet modelo Magna 750 serie II. El procedimiento seguido fue el descrito según la Práctica Estándar ASTM (American Society for Testing and Materials) E1252 (ASTM International Standard E1252. 2007).

4.5.3 Conductividad y pH

La conductividad iónica se puede emplear como una medida de la concentración de los iones solubles en un medio. Por otro lado, los valores de pH sólo involucran la concentración de iones hidronio (H_3O^+). Para el análisis de conductividad se empleó un conductímetro Accumet Basic AB30 Marca Fisher Scientific y para el pH se utilizó un pHmetro Accumet Basic AB15 Marca Fisher Scientific.

4.5.4 Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas (GC-MS)

El objetivo del análisis es la separación cromatográfica y posterior identificación de los componentes volátiles y semivolátiles que constituyen una muestra orgánica determinada. Esta técnica representa una potente herramienta para la identificación de los componentes de mezclas complejas.

El detector de masas (detector de trampa de iones) genera iones por impacto de electrones o por ionización química, a partir de la muestra eluida, luego los iones atrapados se expulsan del área de almacenamiento hacia un detector multiplicador de electrones. Con el detector espectrométrico se obtiene la presentación de los datos, finalmente haciendo uso de la biblioteca de espectros con la cual están equipados los instrumentos es posible la identificación de compuestos con ayuda de algoritmos de comparación (Gil, G. 2008).

Para este análisis se empleó un Cromatógrafo de Gases Agilent Technologies 6890, acoplado a un Espectrómetro de masas de la misma marca modelo Agilent Technologies 6973 *Inert*.

4.6 DESARROLLO DE UN PROTOCOLO PARA LA APLICACIÓN Y EVALUACIÓN DEL INHIBIDOR DE INCRUSTACIONES A BASE DE POLISACÁRIDOS GRADO INDUSTRIAL EN LAS INSTALACIONES DE SUBSUELO Y SUPERFICIE DE LA INDUSTRIA PETROLERA

Con el propósito de facilitar las acciones necesarias para la evaluación del producto en campo, es necesario llevar a cabo un protocolo de prueba, donde se establezcan las actividades y metodologías requeridas para realizar la aplicación y evaluación del producto antiincrustante de forma eficiente y reproducible.

En este documento, se contemplan una serie de pasos, desde la preparación del producto, levantamiento de información, pruebas de laboratorio, inspección de la infraestructura y finalmente la aplicación del producto en instalaciones de subsuelo y superficie, de manera que sirva de guía para las posteriores evaluaciones de productos antiincrustantes a realizar en la industria petrolera. Para el desarrollo de este protocolo se requiere llevar a cabo una serie de pasos, los cuales son descritos a continuación:

- Levantar información de las evaluaciones de productos antiincrustantes comerciales realizadas en la industria petrolera.
- Establecer las premisas requeridas para la evaluación del inhibidor de incrustaciones para la prueba de campo.
- Definir las pruebas de laboratorio necesarias antes y durante la aplicación del producto en campo.
- Establecer las facilidades requeridas en el pozo de estudio para la posterior validación del producto en las instalaciones de la industria.
- Definir los parámetros de evaluación del producto durante su aplicación en el pozo y el tiempo de duración de la prueba.

CAPÍTULO V

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos con relación a los objetivos planteados en este trabajo de investigación y se discuten los posibles factores que afectan dichos resultados.

5.1 DEFINICIÓN DE LAS PREMISAS PARA LA ELABORACIÓN DE UN NUEVO PRODUCTO ANTIINCRUSTANTE BASADO EN POLISACÁRIDOS DEL *ALOE VERA* GRADO INDUSTRIAL

El inhibidor de incrustaciones a base de *Aloe vera* fue desarrollado por PDVSA Intevep (VILORIA, A., et al. 2007) (Anexo 3), con la finalidad de mitigar la problemática de incrustaciones que enfrenta la industria petrolera, así como también contribuir con el avance de nuevas tecnologías basadas en la química verde, disminuyendo la contaminación e impulsando la soberanía tecnológica.

La primera formulación del producto antiincrustante, fue realizada inicialmente con materia prima grado alimenticio (VILORIA, A., et al. 2007), ya que en el país, el *Aloe vera* sólo es comercializado bajo esta denominación. Es por ello, que las líneas de producción están diseñadas para que el producto final cumpla con las especificaciones requeridas para ser apto al consumo humano, cumpliendo con un estricto control de calidad.

El ciclo tecnológico propuesto para la primera formulación del inhibidor de incrustaciones a base de *Aloe vera* grado alimenticio, es representado en la Figura 21, donde son descritos los pasos desarrollados durante todas las fases del proyecto de investigación.

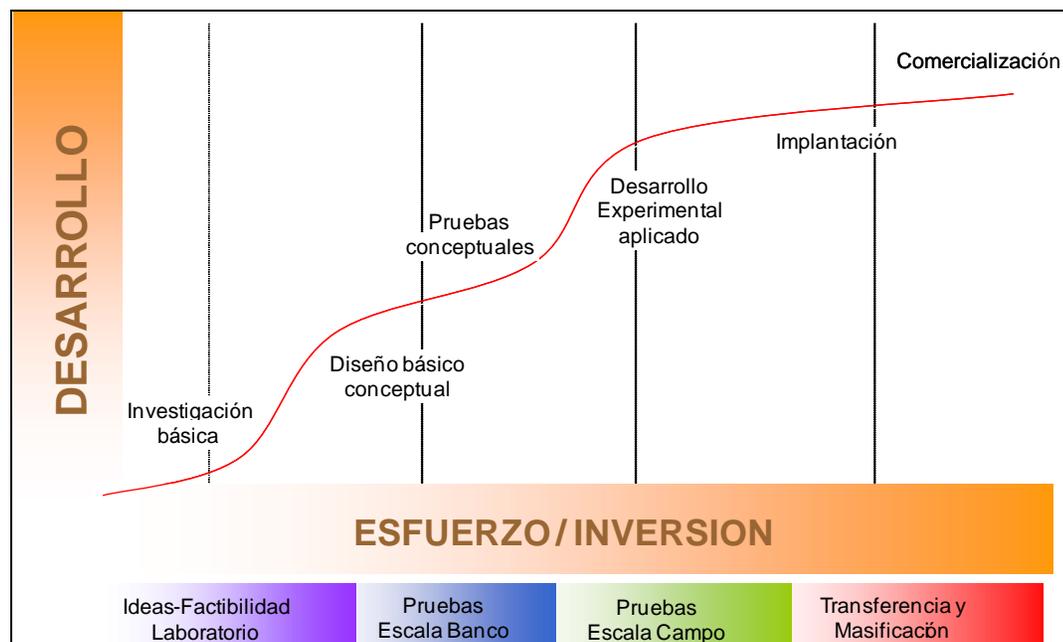


Figura 21. Ciclo tecnológico del inhibidor de incrustaciones a base de *Aloe vera* grado alimenticio

Se puede evidenciar (Figura 21) las etapas contempladas en el desarrollo de esta tecnología: (1) Visualización y factibilidad, (2) Pruebas escala banco, (3) Prueba de campo y (4) Transferencia y masificación.

La fase inicial del estudio estuvo correspondiente a la investigación básica, encontrándose una gran ventaja en el uso de los polisacáridos del *Aloe vera* como agentes antiincrustantes. Debido a que las moléculas de los mismos interactúan con los cationes divalentes (Ca^{+2}) formando puentes entre dos grupos carboxilos de dos cadenas diferentes en estrecho contacto, manteniendo así a estos iones en solución y por ende evitando su precipitación.

Adicionalmente, esta planta posee otra ventaja, ya que forma parte de los organismos extremófilos, los cuales son capaces de soportar altas temperaturas y pH, condiciones de operación muy comunes en las instalaciones de la industria de hidrocarburos, por lo que la formulación del inhibidor de incrustaciones a base de *Aloe vera* representa una solución a la gran problemática de incrustaciones existente.

Para el estudio del desarrollo conceptual del inhibidor de incrustaciones a base de polisacáridos grado alimenticio se partió de la utilización de un gel de *Aloe vera* deshidratado doscientas veces su peso (200X) (Castillo L. 2008), el cual presentó las características de la Tabla 8.

Tabla 8. 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	0,90 %p/p
Tipo de fluido	Newtoniano
Concentración crítica	15 %p/p
Estabilidad térmica	Hasta 398,2 K (125 °C)
Peso molecular promedio	25000 Da

En esta fase del ciclo tecnológico fueron establecidas las premisas de la primera formulación del inhibidor de incrustaciones, las cuales deben cumplir una serie de especificaciones de calidad por ser un producto destinado principalmente al consumo alimenticio, las mismas son descritas a continuación:

- Las hojas empleadas en el proceso deben tener un peso mayor o igual a 400 g, una longitud entre 55 y 63 cm. y no deben presentar ningún tipo de hongos de lo contrario serán rechazadas.
- La materia prima debe contener un 99,60% de gel puro de *Aloe vera*.

- No se pueden emplear en el cultivo productos agroquímicos debido a que la principal aplicación es para el consumo humano. Es por ello que el cultivo de estas plantaciones presentan grandes riesgos, ya que se encuentran expuestos a la proliferación de hongos y bacterias, incrementándose así el porcentaje de rechazo de plantaciones.
- El proceso de producción debe cumplir con altas especificaciones de calidad, así como también, requiere del uso de equipos con materiales especiales que permitan garantizar las especificaciones de calidad requeridas para el consumo humano.

En la Tabla 9 se presentan las especificaciones de calidad requeridas para la materia prima empleada en la primera formulación del inhibidor de incrustaciones a base de *Aloe vera* grado alimenticio.

Tabla 9. Especificaciones de calidad

Característica	Valor
pH	3,8 a 4,4
Porcentaje de sólidos	0,005
Hongos	No mayor a 100 ucf/mL
Densidad relativa	1,005 a 1,020 g/mL
Polisacáridos	Mínimo 100 mg/L
Aloína	Máximo 55 mg/L

*Fuente: Aloe Trade 2009

Una vez desarrolladas las premisas para el diseño de la primera formulación del producto antiincrustante a base de polisacáridos del *Aloe vera* grado alimenticio, se dio continuidad a la etapa siguiente del estudio referente a las pruebas conceptuales.

Para la validación de este producto se llevó a cabo la comparación entre las eficiencias resultantes del inhibidor de incrustaciones a base de polisacáridos grado alimenticio y las obtenidas con los productos convencionales. Esta prueba estuvo

basada en norma NACE TM-0374, los resultados pueden apreciarse en la Figura 22 (Castillo L. 2005)

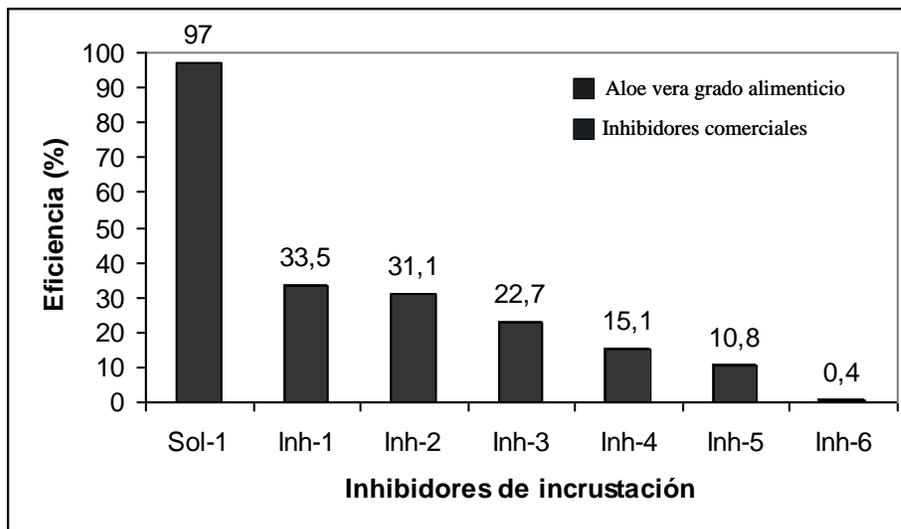


Figura 22. Evaluación del inhibidor de incrustaciones a base de *Aloe vera* grado alimenticio vs. los comerciales (Castillo L. 2005)

Los valores de eficiencias alcanzados con el inhibidor de incrustaciones a base de polisacáridos (Figura 22), presentan una eficiencia en la inhibición de sólidos superior que la que resultante con los productos antiincrustantes comerciales. Obteniéndose eficiencias entre 3 y 2 veces mayores bajo las mismas condiciones experimentales.

Demostrada la alta eficiencia de este inhibidor de incrustaciones grado alimenticio a escala laboratorio y banco, se llevó a cabo la etapa correspondiente al desarrollo experimental aplicado. En este sentido, fueron realizadas pruebas de campo en instalaciones de la industria, específicamente en sistemas de alto grado de criticidad por la presencia de incrustaciones, con la finalidad de validar la eficiencia de este producto antiincrustante bajo condiciones reales de operación siendo estas bastantes severas (Castillo L. 2008), en la Figura 23, se presentan los resultados obtenidos durante la evaluación en campo.

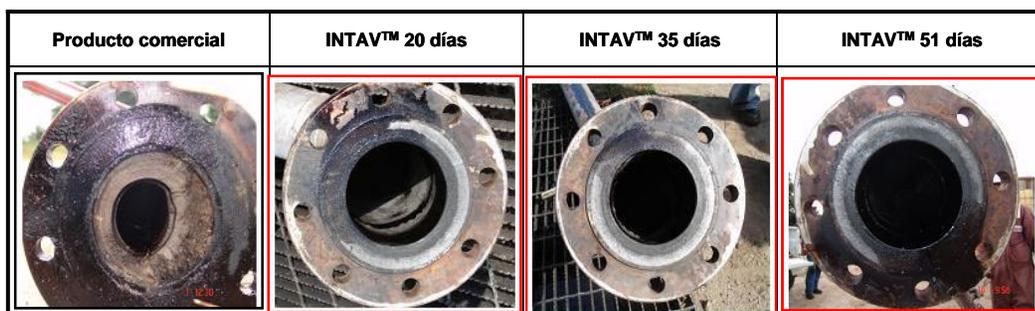


Figura 23. Prueba de campo del inhibidor de incrustaciones a base de *Aloe vera* grado alimenticio en la División Centro Sur Barinas (Castillo L. 2008)

En la prueba de campo realizada con el inhibidor de incrustaciones a base de *Aloe vera* grado alimenticio se obtuvieron excelentes resultados (Figura 23), demostrando así que el producto es apto para ser empleado en la industria, contribuyendo así a mitigar los depósitos de estos sólidos incrustantes (Castillo L. 2008).

5.1.1 Hacia una nueva visión del desarrollo tecnológico del inhibidor de incrustaciones a base de polisacáridos

Contempladas las etapas de validación a escala de laboratorio, banco y campo, se inició el estudio de todas las variables involucradas para la implantación y comercialización de este producto en la industria. Encontrándose inconvenientes para alcanzar la transferencia y masificación de la tecnología, uno de ellos corresponde al costo relacionado con la compra de materia prima de la primera formulación del inhibidor de incrustaciones a base de polisacáridos, ya que por ser grado alimenticio posee altas especificaciones de calidad para su producción, resultando más rentable para la industria petrolera continuar con el uso de los productos antiincrustantes convencionales, en lugar de emplear la formulación desarrollada a base de polisacáridos grado alimenticio (Tabla 10).

Tabla 10. Costos de los productos antiincrustantes

Producto antiincrustante	Costo \$/gal
Aloe vera grado Alimenticio	172
Producto comercial	11

*Fuente: PDVSA- Aloeven

En este sentido, la producción de la primera formulación del inhibidor de incrustaciones a base de *Aloe vera* grado alimenticio, afecta directamente en los costos de producción, resultando así ineficiente para la aplicación industrial requerida (Tabla 10).

Otro de los inconvenientes que se presentó con la aplicación de la primera formulación grado alimenticio, fue que para su fabricación se requiere emplear materia prima apta para el consumo humano, lo que originó una polémica, ya que su aplicación podría atentar contra la soberanía alimenticia del país.

En función a las limitaciones encontradas con la aplicación del la primera formulación del inhibidor de incrustaciones a base de polisacáridos del *Aloe vera* grado alimenticio, no se pudo desarrollar las fases de de transferencia y masificación de la tecnología contempladas en el ciclo tecnológico (Figura 21). En este sentido, se decidió reorientar la ruta establecida en el ciclo tecnológico de este producto, con la finalidad de desarrollar nueva formulación del inhibidor de incrustaciones a base de *Aloe vera* grado industrial, trayendo consigo el desarrollo de una nueva patente del producto antiincrustante grado industrial (VILORIA, A., et al. 2010) (Anexo 4), siendo esta invención uno de los productos tangibles de este estudio.

La nueva estrategia establecida para la formulación grado industrial es representada a través de la curva punteada inferior (Figura 24).

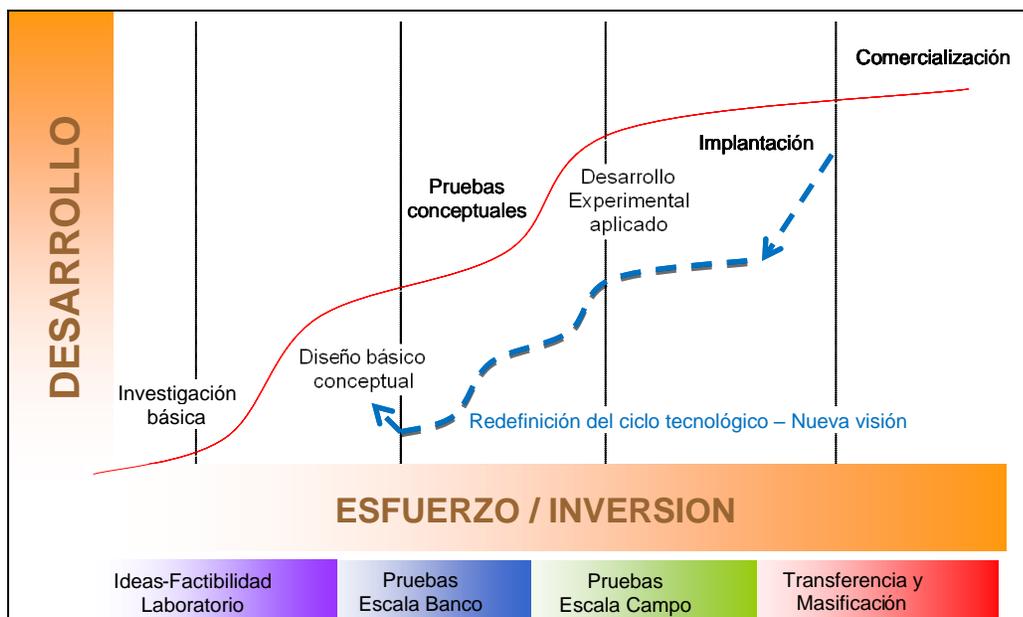


Figura 24. Ciclo tecnológico del inhibidor de incrustaciones a base de *Aloe vera* grado industrial

El nuevo ciclo tecnológico planteado para la nueva formulación del inhibidor de incrustaciones a base de *Aloe vera* grado industrial, se inicia desde la etapa de diseño básico conceptual (Figura 24), disminuyendo con ello una de las etapas contempladas para el desarrollo del proyecto.

En el diseño básico conceptual de la nueva formulación se lleva a cabo una nueva revisión de las características y especificaciones requeridas para el producto, en función de la aplicación industrial para la cual está formulado. En base a la aplicación final planteada para el producto antiincrustante, fue necesario realizar una modificación en las especificaciones y requerimientos de la materia prima, con la finalidad de obtener producto grado industrial.

Para el desarrollo de esta formulación grado industrial se establecen nuevas premisas en las características y especificaciones de la materia prima, marcando una gran diferencia con las que se encuentran establecidas para la formulación grado alimenticio, las mismas son descritas a continuación:

- La aplicación del producto será en sistemas de operación de la industria petrolera, por lo que se requiere que el mismo sea grado industrial.
- A diferencia que en la formulación grado alimenticio, no son necesarias altas especificaciones de calidad en el proceso de producción de la materia prima.
- En la nueva formulación del inhibidor de incrustaciones a base de polisacáridos grado industrial, se va a considerar la hoja entera de la planta es decir, no se retira la corteza de la hoja, y de igual forma, no se le va a retirar el acíbar, lo cual no puede estar contemplado en el producto grado alimenticio ya que este último posee propiedades laxantes.
- Las hojas empleadas deben presentar una coloración verde uniforme en su corteza, de manera de garantizar un mayor porcentaje de polisacáridos en la materia prima, los cuales representan el principio activo del inhibidor de incrustaciones.
- A diferencia que en la formulación grado alimenticio, para este nuevo desarrollo se pueden emplear hojas de un peso menor a 400 g y una longitud menor de 55 y 63 cm.
- Así mismo, pueden utilizarse hojas que presenten algún tipo de problemas de hongos, ya que dada la aplicación final del producto, este inconveniente puede ser mitigado aguas abajo del proceso, con el uso de peresvantes.
- Por ser este nuevo producto grado industrial, en el cultivo de las plantas puede considerarse el uso de tratamientos agroquímicos, lo cual permitirá un mejor desarrollo de las plantaciones incrementando así la eficiencia en el cultivo.

El diseño del nuevo producto antiincrustante basado en polisacáridos encontrados en el *Aloe vera*, contempla las características y requerimientos necesarios en función de su aplicación. Este producto es diseñado considerando que será empleado en las instalaciones de la industria petrolera, lo que representa una nueva tendencia en la

producción convencional del *Aloe vera* en Venezuela, dada que su principal aplicación está enfocada al rubro alimenticio.

En este sentido, fue desarrollada la nueva formulación del producto antiincrustante grado industrial, manteniendo en todo momento la alta eficiencia obtenida en primera formulación, pero adaptándola a su aplicación final (uso industrial). Conllevando con ello a una nueva patente del inhibidor de incrustaciones a base de *Aloe vera* grado industrial (VILORIA, A., et al. 2010), alcanzando así un producto adicional en este trabajo de grado (Anexo 4).

5.2 DEFINICIÓN DE ESQUEMAS EFICIENTES DE PROCESO PARA LA PRODUCCIÓN DE LA MATERIA PRIMA DEL INHIBIDOR DE INCRUSTACIONES A BASE DE POLISACÁRIDOS GRADO INDUSTRIAL

El desarrollo industrial de productos a base de *Aloe vera* en Venezuela es incipiente. En el país, existen muy pocas plantas destinadas a la fabricación de productos a base de *Aloe vera*. La producción nacional con que se cuenta es destinada a la exportación, para las aplicaciones cosméticas y alimenticias. Es por ello, y en función a las altas especificaciones de calidad requeridas en estos productos que los costos de producción son muy elevados, resultando no rentables para el uso industrial.

El esquema de proceso convencional del *Aloe vera* contempla principalmente las etapas de extracción y concentración del jugo de la planta (Figura 14). Los productos comercializados consisten en jugos a diferentes concentraciones, entre los cuales se pueden mencionar: el *Aloe vera* 1X, siendo este el primer extracto sin aplicar ningún proceso de deshidratación, y el *Aloe vera* 200X, el cual es deshidratado doscientas veces su peso, todos estos productos son comercializados y destinados generalmente al consumo humano y a la industria cosmética.

En la Figura 25 se presenta el esquema de proceso propuesto, donde se establecen 3 líneas de producción para la obtención de la materia prima del inhibidor de incrustaciones grado industrial.

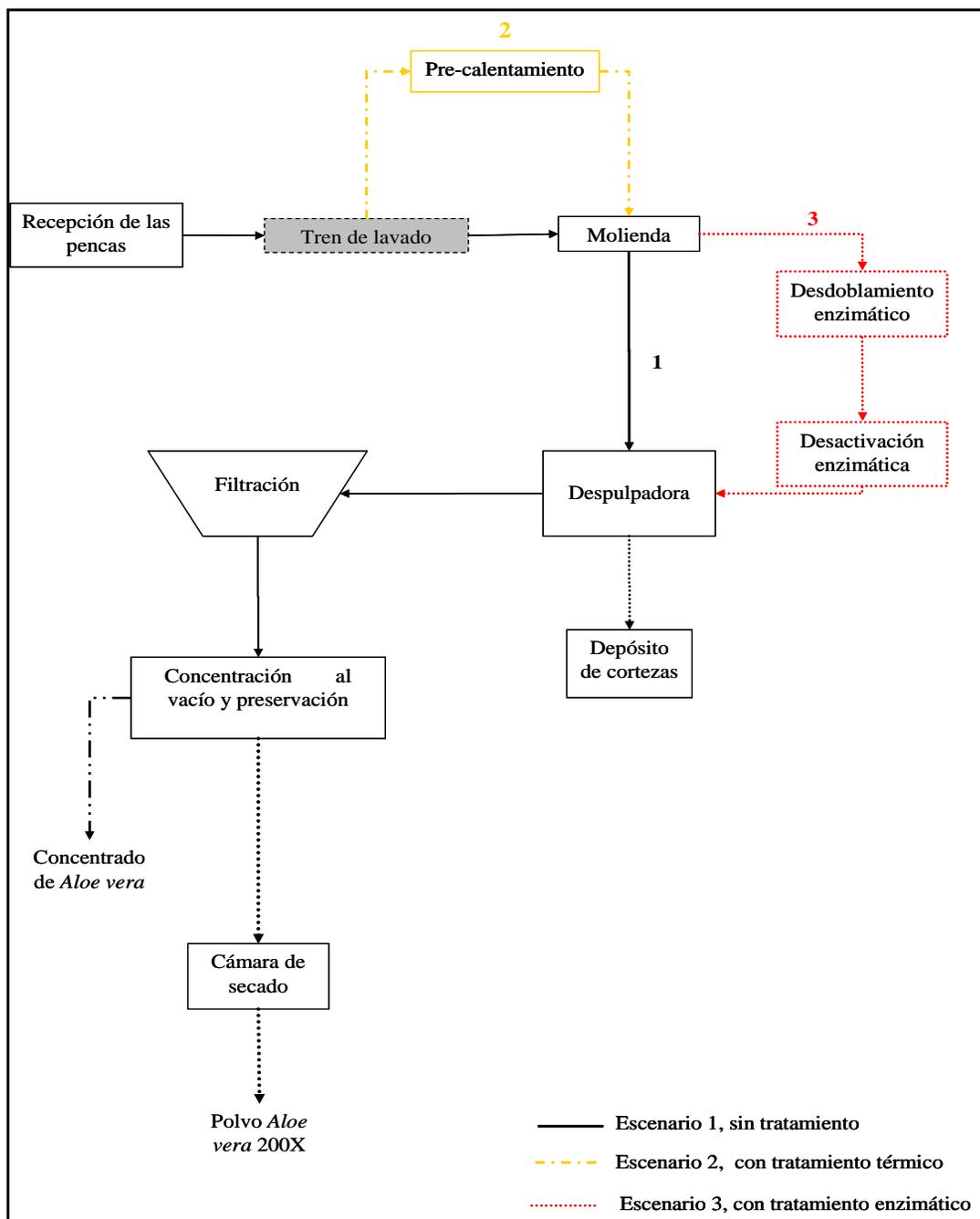


Figura 25. Diagrama de flujo del proceso no convencional del *Aloe vera*

Para los esquemas de producción propuestos (Figura 25), se necesita que la materia prima presente las premisas consideradas en el diseño de la nueva formulación grado industrial.

En este proceso, se contempla la utilización de cosechas rechazadas en los procesos de producción destinados al consumo humano, así como también la aplicación de productos agroquímicos durante el cultivo, de manera de optimizar el rendimiento y evitar riesgos de que aparezcan plagas en las plantaciones.

El proceso de producción convencional comienza con la etapa de selección de las pencas, donde son clasificadas según su peso, color y estado, pasando por un fuerte proceso de selección (Figura 14). Si la hoja presenta una coloración verde, se emplea para la obtención del gel, mientras que si presenta una coloración marrón es destinada a la producción de acíbar.

Este nuevo esquema (Figura 25) inicia con la recepción de las pencas, donde las hojas de no requieren de un tamaño y peso específico. Seguidamente la materia prima es transportada a la sección de lavado con cepillos, el cual tiene por objeto remover las impurezas existentes en la superficie de la planta.

Una vez retiradas las impurezas de la superficie, las hojas son sometidas a una segunda sección de lavado y enjuague, donde son sumergidas en una solución de 250 ppm de Hipoclorito de Sodio durante 1 minuto, con el fin de desinfectar las pencas de *Aloe vera* de cualquier hongo y bacteria. Pasadas por la sección de limpieza, las hojas se encuentran libre de cualquier impureza que pueda ocasionar una obstrucción en los equipos aguas abajo del proceso, de igual forma son desinfectadas para evitar la proliferación de cualquier agente contaminante.

En este esquema de proceso no se contempla ni el despunte de la hoja, ni el descortezado manual, ya que el producto está destinado al uso industrial, y en este caso la corteza no representa ningún tipo de inconveniente para la aplicación final.

Así mismo, fueron considerados 3 escenarios de procesos para la obtención de la materia prima grado industrial, los cuales son descritos a continuación:

- **Escenario 1: sin tratamiento**

Una vez culminada la fase de lavado, las hojas pasan a la sección de molienda, donde son realizados varios cortes a las pencas con la finalidad de minimizar su tamaño y de facilitar las posteriores etapas de extracción, evitando así posibles obstrucciones en los equipos siguientes.

En esta fase se busca optimizar el rendimiento de la materia prima, ya que el gel es integrado con toda la corteza. En el esquema de proceso es considerado el uso de la despulpadora, con la finalidad de eliminar la mayor cantidad de partículas de gran tamaño formadas básicamente por la corteza de las pencas y materiales insolubles. Esta parte del proceso facilita las operaciones aguas abajo del proceso, evitando algún tipo de obstrucción en la sección de filtrado.

El residuo de las cortezas pasa a un molino y finalmente es empleado como abono orgánico. En el esquema de proceso propuesto solo fue considerado una etapa de filtración gruesa, donde se eliminan las partículas de gran tamaño que se encuentren en la solución después del proceso de despulpado, específicamente los restos de cortezas que continúen en la solución. Con esta fase se disminuyen riesgos de atascamientos en líneas y equipos del proceso y con ello los posibles retrasos en la producción.

Finalizada la etapa de filtración se procede a dar paso a la etapa de concentración del jugo, eliminando el agua necesaria para alcanzar la concentración deseada en la solución. En caso de que la presentación final del producto se en líquido, esta fase representaría la etapa final del esquema de proceso.

En la fabricas de productos a base de *Aloe vera*, la evaluación de la concentración final del producto es realizada a través de la determinación los grados Brix (°Bx),

técnica que es empleada comúnmente en la industria azucarera ya que permite determinar el porcentaje de sacarosa disuelta en el líquido. En este caso, se emplea para determinar el porcentaje de sólidos presentes en la solución de pencas trituradas ($^{\circ}\text{Bx}$), los cuales en su mayoría están compuestos por polisacáridos.

Con este análisis se logra determinar el porcentaje de polisacáridos presentes, partiendo del hecho de que la planta de *Aloe vera* está constituida por un 98,5% de agua, mientras que el 1,5% restante corresponde a los sólidos disueltos (Vega G., et al. 2005). Cuya cantidad representa en su mayoría a los polisacáridos de la planta, los cuales constituyen el principio activo del producto antiincrustante.

En caso de que el producto final sea requerido en polvo, se contempló en el esquema de proceso una etapa de secado por aspersion (*Spray Dreyer*), donde se alcanza un grado de deshidratación del producto de 200 veces su peso, obteniendo así el producto a base de *Aloe vera* 200X grado industrial.

- **Escenario 2: con tratamiento térmico**

En el esquema de proceso propuesto para este escenario fue considerada una etapa de precalentamiento de las hojas luego de la sección de lavado. El mismo es realizado en una banda transportadora donde se hacen pasar las hojas de forma continua para ir suministrándoles calor empleando vapor por un tiempo de dos minutos.

Este tratamiento tiene por finalidad desactivar las enzimas naturales que posee la planta, evitando de esta forma la ruptura excesiva de las cadenas de polisacáridos que se encuentran en el aplanta, de manera de que no se vea afectada la eficiencia del producto. Finalmente el proceso continúa con las etapas descritas en el esquema de proceso para la producción de la materia prima del inhibidor de incrustaciones a base de polisacáridos grado industrial (Figura 25).

- **Escenario 3: con tratamiento enzimático**

En este escenario fue considerado el uso de un tratamiento enzimático después de la etapa de molienda, con el objetivo de partir las largas cadenas de los polisacáridos presentes en la planta, que en este caso representan el principio activo del inhibidor de incrustaciones.

La aplicación de la enzima ayuda a extraer los polisacáridos que quedan adheridos en la corteza de la hoja, incrementando así el porcentaje de extracción de los mismos. Esta fase de extracción es realizada a través de la ruptura de las cadenas de polisacáridos que se encuentran generalmente enrolladas, alcanzando de esta forma una mayor disponibilidad de área de los mismos.

Sin embargo, una vez culminada la fase de activación se debe llevar a cabo la desactivación de la enzima a través de un proceso de calentamiento, de manera de detener la hidrólisis causada por la misma, y así evitar un rompimiento excesivo de las cadenas de polisacáridos, que podría causar una disminución en la eficiencia del inhibidor.

Una vez realizado el tratamiento enzimático las hojas continúan con las siguientes etapas del proceso contempladas, para la producción de la materia prima del inhibidor de incrustaciones a base de polisacáridos grado industrial (Figura 25).

En los tres escenarios se describen los esquemas de procesos para la obtención de la materia prima grado industrial con diferentes características, la cuales serán evaluadas para la nueva formulación del inhibidor de incrustaciones a base de polisacáridos grado industrial.

5.3 VALIDACIÓN A ESCALA PILOTO DE LOS ESQUEMAS DE PROCESOS PROPUESTOS PARA LA OBTENCIÓN DE MATERIA PRIMA GRADO INDUSTRIAL

Una vez planteado el esquema de proceso propuesto para la obtención de materia prima del inhibidor de incrustaciones grado industrial (Figura 25), se llevó a cabo la validación del mismo a escala piloto.

El apoyo técnico requerido para la validación del esquema de proceso fue brindado por el Centro de Investigaciones del Estado para la Producción Experimental Agroindustrial (CIEPE), ubicado en San Felipe Estado Yaracuy (Figura 26).



Figura 26. Centro de Investigaciones del Estado para la Producción Experimental Agroindustrial

En las instalaciones de este Centro de Investigación fueron validados los tres escenarios propuestos para la obtención de materia prima grado industrial. Esta actividad fue llevada a cabo a través del desarrollo de las de las etapas contempladas en las tres líneas de producción del esquema de proceso planteado (Figura 25).

- **Etapas generales del proceso**

- **Recepción:** en esta fase fueron recibidas un total de 398 kg de pencas de *Aloe vera*, para la obtención de los productos finales destinados principalmente al uso industrial. En este sentido, no fue necesario aplicar un proceso exhaustivo para la de selección

de las hojas empleadas para la obtención del producto grado industrial, para el mismo, solo se requieren que las hojas presenten una coloración verde uniforme, de manera de garantizar un mayor porcentaje de gel.

Durante esta etapa fueron tomadas 10 hojas de un lote aleatorio de la materia prima, con el fin de realizar una caracterización morfológica, relacionadas con la longitud y peso de las mismas. En la Tabla 11 se presentan las características morfológicas evidenciadas en el lote aleatorio caracterizado.

Tabla 11. Características morfológicas de la materia prima

N° Penca	Peso (g)	Longitud (cm)
1	315	66
2	255	37
3	345	54
4	315	55
5	325	51
6	340	61
7	280	48
8	390	55
9	300	62
10	340	53

En el lote estudiado (Tabla 11), se evidencia que el peso de las hojas no sobrepasa los 400g, siendo esta una de las características básicas para poder ser empleadas en la obtención de materia prima grado alimenticio. El peso promedio de las hojas es de 320 g, el cual resulta adecuado en este estudio, ya que serán empleadas para la obtención de materia prima para la formulación del inhibidor de incrustaciones a base de polisacáridos grado industrial. En la Figura 27 se presenta la materia prima en la etapa de recepción y el sistema empleado para la caracterización y selección de las hojas.



Figura 27. Recepción y peso de la materia prima

Lavado: una vez recibidas la materia prima, se procedió a realizar el lavado de las hojas. En primer lugar las mismas son transportadas a la lavadora de cepillos, donde fueron removidas las impurezas existentes en la superficie de la planta. Seguidamente, pasan a una tina de enjuague donde son sumergidas en una solución de 250 ppm de hipoclorito de sodio durante 1 minuto, con el fin de desinfectar las pencas de *Aloe vera* de cualquier hongo y bacteria.

Una vez desinfectadas las hojas a emplear, se procede a realizar la división de las mismas según los escenarios de producción propuestos en la Figura 25.

(a) Escenario 1: sin tratamiento

En este escenario fueron procesadas 187 kg de hojas de *Aloe vera*, bajo las premisas consideradas en el diseño de este nuevo producto grado industrial. Las etapas de proceso desarrolladas en este escenario son descritas en el diagrama de bloque representado en la Figura 28, así mismo, en el Anexo 6, se muestra el respectivo balance de masa realizado durante el procesamiento en el escenario 1.

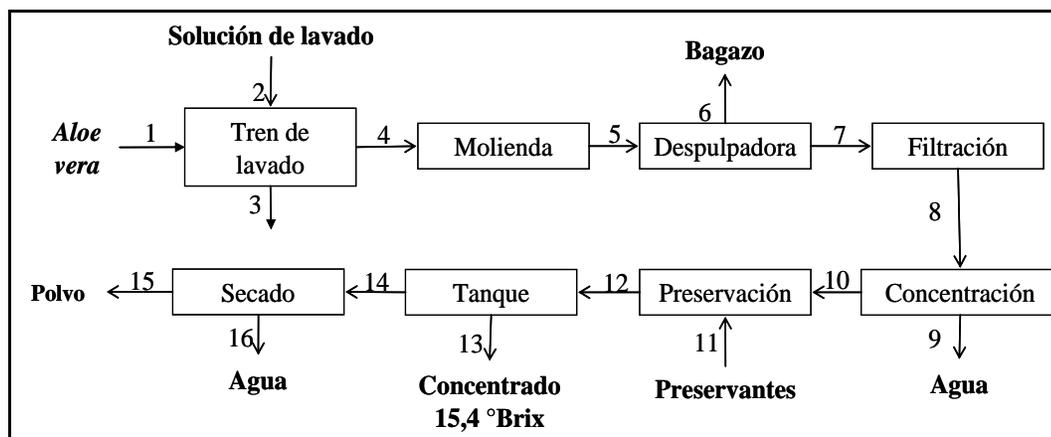


Figura 28. Diagrama de bloque del escenario 1, sin tratamiento

Las etapas desarrolladas en este escenario de producción son descritas a continuación:

–**Molienda:** En esta sección fueron procesadas se 187 kg de pencas de Aloe vera. A través de este proceso se logra unificar el gel con la corteza de la planta, con la finalidad de incrementar el rendimiento de la materia prima (Figura 29). Para esta etapa fue considerado el uso de una licuadora industrial. El porcentaje de pérdida de materia prima en este proceso fue alrededor del 4%, debido a que una cierta cantidad se queda adherida en las superficies del equipo.



Figura 29. Proceso de molienda de la materia prima

–**Despulpado:** En este equipo se busca retirar el excedente de la corteza que haya quedado de la fase de molienda, con la finalidad de eliminar la mayor cantidad de

partículas de gran tamaño o insolubles con la finalidad de evitar posibles obstrucciones en los equipos aguas abajo del proceso (Figura 30). En esta etapa se pierde en el bagazo retirado aproximadamente un 30% de la masa total manejada, incluyendo un aproximado de 80% de los sólidos, ya que gran cantidad de los mismos, se encuentran adheridos en la superficie de la hoja.



Figura 30. Proceso de despulpado

–**Filtración gruesa:** Una vez finalizada la etapa de despulpado, fue necesario realizar una filtración gruesa a la solución, con el objetivo de afinar el proceso de eliminación de las partículas de gran tamaño que aun permanezcan en la misma (Figura 31). El porcentaje aproximado de pérdida manejado en esta etapa es del 3% de lo sólidos de la planta que en su mayoría está compuesta por polisacáridos.



Figura 31. Etapa de filtrado

–**Concentración al vacío:** Para la concentración de la solución fue empleado un equipo tipo marmita (Figura 32). En esta etapa se procesaron 125,65 kg de *Aloe vera*, y fueron retirados aproximadamente 122 kg de agua, alcanzando una concentración de polisacáridos de 15,4 °Bx obteniendo un total de producto concentrado de 3,39 kg,

en función a la capacidad y flexibilidad del equipo existente en las instalaciones. Del total de producto obtenido en esta etapa, fue destinado 1 kg para posteriormente evaluarlo en la formulación del inhibidor de incrustaciones.



Figura 32. Etapa de concentración

–**Preservación:** Debido a la naturaleza del producto, el cual es biodegradable, fue necesario llevar a cabo la preservación del mismo, empleando Acido Ascórbico al 0,1% y Liposerve PP al 0,3%, siendo este último un preservante de amplio espectro y compuesto principalmente por Fenoxietanol.

–**Cámara de secado:** En esta etapa fueron procesados 2,41 kg de materia prima, con la finalidad de lograr un grado de deshidratación de doscientas veces su peso (200X), mediante un secado por aspersión a través del *Spray Dry*. Logrando la eliminación del 96 % del agua, obteniendo como resultado 0,41 kg (410 g) de producto en polvo hoja entera grado industrial (Figura 33).



Figura 33. Cámara de secado *Spray Dry***(b) Escenario 2: con tratamiento térmico**

Para el desarrollo de este escenario se procesaron 38 kg de las hojas de la planta. El diagrama de bloque de esta línea de producción se presenta en la Figura 34, así mismo en el Anexo 6, se presenta el respectivo balance de masa.

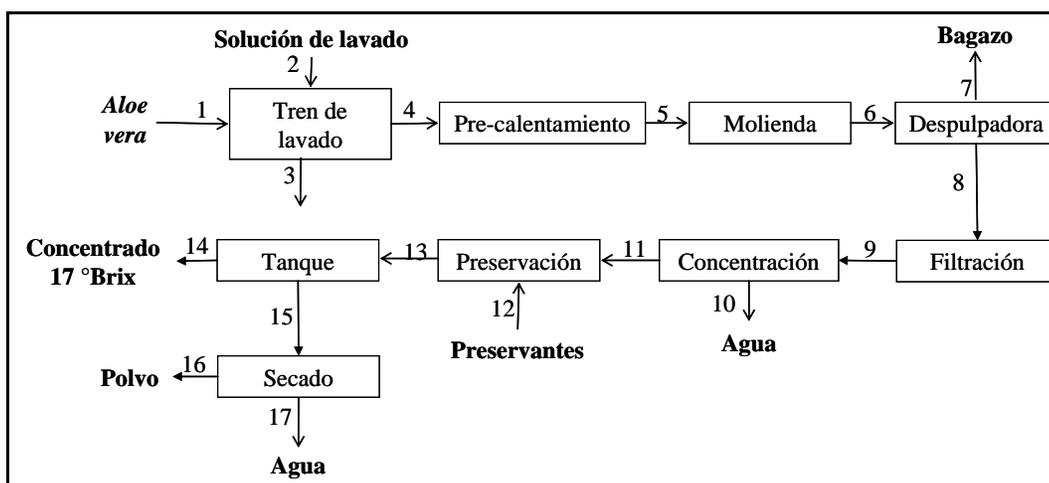


Figura 34. Diagrama de bloque del escenario 2, con tratamiento térmico

A diferencia del escenario número 1, en este esquema se introduce una etapa adicional en el proceso y se da continuidad con todas las fases desarrolladas en el primer escenario.

– **Tratamiento térmico:** esta etapa consiste en realizar un precalentamiento a las hojas de *Aloe vera*, antes de pasar a la etapa de molienda. Para ello, se hacen pasar las pencas de la planta por una banda rotatoria suministrándole calor uniforme aproximadamente durante dos minutos. Esto es realizado con la finalidad de desactivar las enzimas naturales que posee la planta, y así lograr la ruptura prematura de las cadenas de polisacáridos presentes en la misma e incrementar con esto la eficiencia en el producto final (Figura 35).



Figura 35. Tratamiento térmico

Finalizada la fase de precalentamiento, la materia prima continúa la línea de producción descrita en la Figura 34. Las etapas de molienda, despulpado, filtración y preservación, se realizan de la misma manera como fueron descritas en el escenario 1, para posteriormente dar paso a la etapa de concentración y secado.

– **Concentración al vacío:** En esta fase fueron procesados 25,80 kg de hojas de *Aloe vera*, retirando aproximadamente 25,16 kg de agua y alcanzando un grado de concentración de polisacáridos de 17 °Bx. Finalizada la etapa de concentración, se obtuvo un total de 0,64 kg de producto concentrado. De este producto, fueron destinados 0,14 kg como producto concentrado, para posteriormente evaluarlo como inhibidor de incrustaciones.

– **Cámara de secado:** En esta etapa fueron procesados 0,44 kg de materia prima previamente concentrada, con la finalidad de lograr un grado de deshidratación de doscientas veces su peso (200X), mediante un secado por aspersion a través del *Spray Dry*. Logrando la eliminación del 96 % del agua, obteniendo como resultado 0,08 kg (80 g) de producto en polvo hoja entera grado industrial.

(c) Escenario 3: con tratamiento enzimático

En este escenario fueron procesadas 173 kg de hojas, siguiendo el esquema de bloque descrito en la Figura 36, y el balance de masa del mismo puede apreciarse en el Anexo 6.

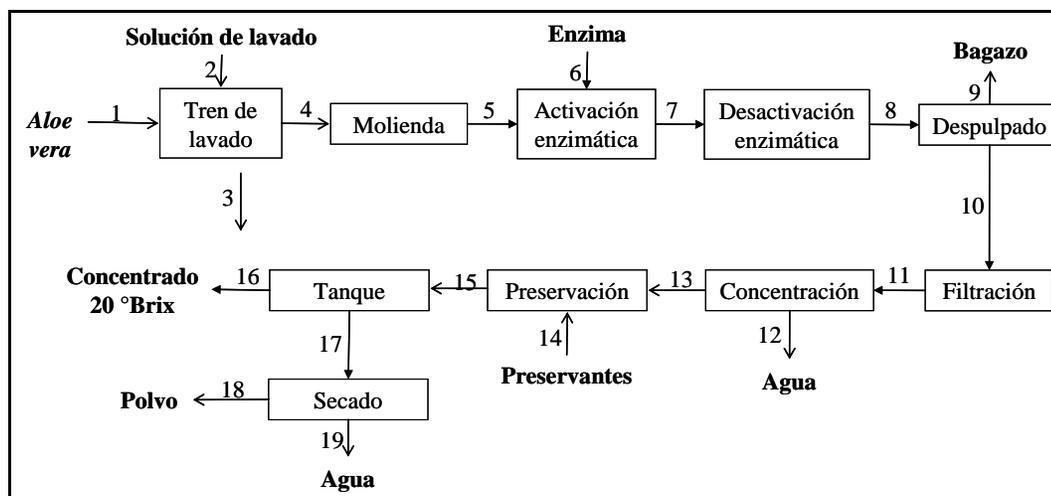


Figura 36. Esquema de bloque de escenario de producción 3

En esta línea de producción fue considerado un tratamiento enzimático, con la finalidad de incrementar el porcentaje de extracción de los polisacáridos, en las líneas de producción grado alimenticio el uso de la enzima es uno de los procesos de mayor importancia.

- **Tratamiento enzimático:** para este proceso fue utilizada la enzima Celulasa, la cual presenta una alta eficiencia en la remoción de polisacáridos y compuestos minerales de la planta (Quero E. 2010). La dosis empleada fue de 60mL/1000 L, durante 10 minutos a temperatura ambiente, para la activación de la misma (Figura 37 (a)).

Finalizada la interacción de la enzima con el jugo de *Aloe vera* grado industrial, se procede a realizar la desactivación de la misma lo cual es de gran importancia para el proceso. Para ello, se hizo pasar el jugo triturado por el intercambiador de calor (Hot Breaker) (Figura 37 (b)), a una temperatura de 55 °C durante 10 minutos. El proceso

de desactivación enzimático es necesario aunque no se adicione algún tipo de enzima, debido a que el *Aloe vera* contiene enzimas endógenas, las cuales si no son desactivadas pudieran degradar los polisacáridos naturales de la planta.

Una vez desactivada la enzima, es necesario realizar el enfriamiento leve de la solución, a través del intercambiador de calor (Cold Breaker) (Figura 37 (b)) hasta llegar a los 65°C.

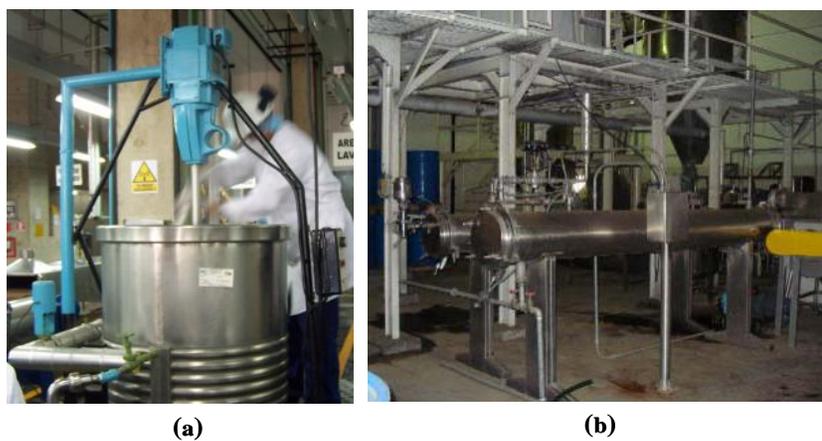


Figura 37. Tratamiento enzimático, (a) activación, (b) desactivación y enfriamiento

Las etapas de molienda, despulpado, filtración y preservación son realizadas de la misma manera como fueron descritas en el escenario 1, para posteriormente dar paso a la etapa de concentración y secado.

– **Concentración al vacío:** En esta etapa fueron procesadas 116,24 kg de jugo de *Aloe vera*, y se logró retirar aproximadamente 116 kg de agua, alcanzando así un grado de concentración de polisacáridos alrededor de 20°Bx Finalizada la etapa de concentración se obtuvo como resultado 4,35 kg de producto final, del cual fue destinado 1 kg como producto concentrado, para posteriormente evaluarlo como agente antiincrustante.

– **Cámara de secado:** En esta etapa fueron procesados 3,37 kg de materia prima, con la finalidad de lograr un grado de deshidratación de doscientas veces su peso (200X), mediante un secado por aspersion a través del *Spray Dry*. Logrando la

eliminación del 96 % del agua. En esta fase fueron obtenidos 0,72 kg (720 g) de producto en polvo hoja entera grado industrial.

De manera de síntesis, en la Tabla 12 se reportan los rendimientos obtenidos en los diferentes escenarios de producción desarrollados, los mismo fueron calculados en base seca.

Tabla 12. Rendimiento de producción en los escenarios en base seca

Producto	Entrada (kg)	Sólidos entrada (Kg)	SólidosSalida (Kg)	Rendimiento (%)
Escenario 1	187	0,8976	0,41	46
Escenario 2	38	0,1824	0,08	44
Escenario 3	173	0,8304	0,72	87

Como se puede observar (Tabla 12), el escenario 3 es donde se obtuvo el mayor porcentaje de rendimiento en cuanto a la producción de materia prima. Este hecho puede deberse, a que la enzima aplicada aumenta el porcentaje de remoción de los polisacáridos que posee la planta. A diferencia del escenario 1 y 2, en el escenario 3 se obtuvo un menor porcentaje de pérdidas de polisacáridos en el bagazo, incrementando con ello la cantidad de materia prima obtenida al final del proceso.

En base a los resultados obtenidos en los esquemas de producción desarrollados (Tabla 12), el escenario 3 representa la mejor alternativa de producción, ya que es donde se observa el porcentaje de rendimiento más alto.

En la Figura 38 se presentan los diferentes productos obtenidos en la validación a escala piloto de los tres escenarios de producción propuestos. Estos productos serán empleados en las formulaciones del inhibidor de incrustaciones a base de polisacáridos de *Aloe vera* grado industrial, para posteriormente ser evaluados a escala laboratorio y banco como inhibidores de incrustaciones.



Figura 38. Productos a base de *Aloe vera* grado industrial

5.4 EVALUACIÓN DE LA EFICIENCIA A ESCALA LABORATORIO DE LAS DIFERENTES FORMULACIONES DEL INHIBIDOR DE INCRUSTACIONES A PARTIR DE LAS MATERIAS PRIMAS GRADO INDUSTRIAL OBTENIDAS

Una vez ejecutado los esquemas de procesos propuestos a escala piloto (Figura 25), a través del apoyo técnico del Centro de Investigaciones del Estado para la Producción Experimental Agroindustrial (CIEPE), se obtuvieron 6 productos de diferentes grados de procesamiento (Tabla 13), los cuales fueron empleados como materia prima para la formulación del tratamiento químico anti-incrustante a base de polisacáridos de *Aloe vera* grado industrial.

Tabla 13. Productos a base de *Aloe vera* grado industrial evaluados bajo la norma NACE TM-0374

Escenario	Producto	Características
A 1	Polvo 200X	Hoja entera sin tratamiento térmico y enzimático
B 1	Concentrado 15,4 °Bx	Hoja entera sin tratamiento térmico y enzimático.
C 2	Polvo 200X	Hoja entera con tratamiento térmico
D 2	Concentrado 17 °Brix	Hoja entera con tratamiento térmico
E 3	Polvo 200X	Hoja entera con tratamiento enzimático.
F 3	Concentrado 20 °Brix	Hoja entera con tratamiento enzimático.

Entendiéndose como productos concentrados los productos concentrados fueron tomados una parte de cada escenario antes del proceso de secado en polvos los que fueron sometidos al proceso de secado por aspersion a través del el *Spray dry* removiendo una humedad del 96%.

Con cada producto obtenido se realizó una formulación del inhibidor de incrustaciones a diferentes concentraciones (Castillo L. 2008), y posteriormente, se llevo a cabo la evaluación de la eficiencia de los mismos en la mitigación de la precipitación de sólidos incrustantes. Estos ensayos fueron realizados bajo la norma NACE TM 0374 (NACE International 2001), en celdas de vidrio empleando aguas sintéticas, bajo las condiciones de presión atmosférica y temperatura de 71°C.

Para la evaluación de las formulaciones del inhibidor de incrustaciones a base de polisacáridos grado industrial, se empleó una dosis única de 2000 ppm, correspondiente a la dosis óptima resultante en la evaluación de la primera formulación a base de polisacáridos grado alimenticio (Castillo, L 2008). Cabe destacar, que para esta dosis 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 (Nowack, B. 2003).

La primera evaluación realizada fue a los productos obtenidos en el escenario 1 del esquema de proceso no convencional, específicamente el producto A, descrito en la Tabla 13, los resultados de este estudio se observan en la Figura 39.

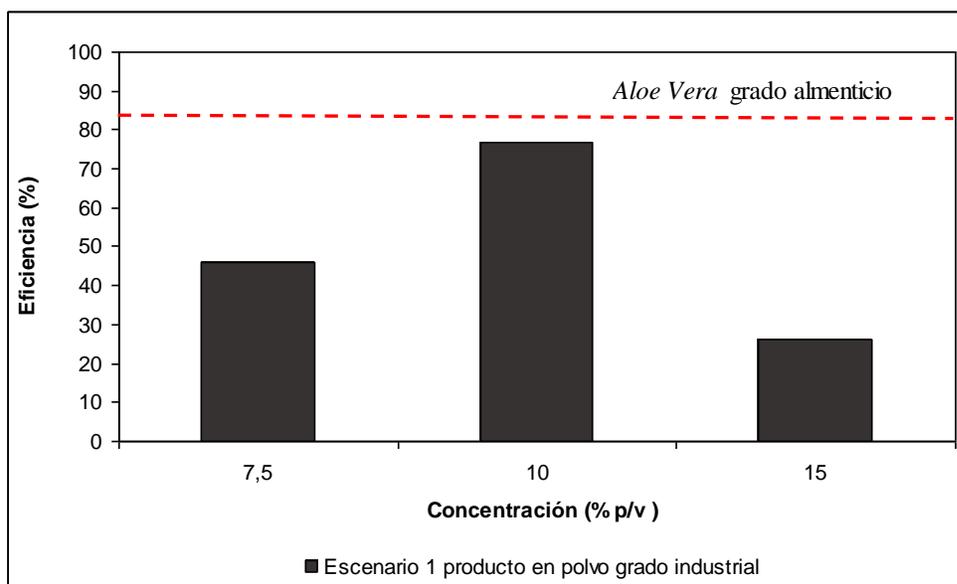


Figura 39. Eficiencia del producto en polvo grado industrial del escenario 1 (producto A)

En la Figura 39, se evidencian las eficiencias alcanzadas con las diferentes concentraciones evaluadas del inhibidor de incrustaciones formulado con el producto A (polvo 200X a base de *Aloe vera* hoja entera grado industrial sin tratamiento térmico y sin tratamiento enzimático), obtenido en el escenario 1.

La línea punteada (Figura 39), representa la eficiencia alcanzada por la primera formulación del inhibidor de incrustaciones a base de polisacáridos grado alimenticio (Castillo L. 2008), la cual se encuentra alrededor del 83%. Este producto fue validado en instalaciones de la industria petrolera (Castillo L. 2008), es por ello, que en este trabajo de investigación los valores de eficiencias alcanzados en ese estudio serán tomados como patrón de comparación con la nueva formulación grado industrial.

Como puede observarse (Figura 39) en las evaluaciones realizadas Con el producto A del escenario 1, la mayor eficiencia evidencia da fue del 77% con una concentración del 10%. Las otras concentraciones evaluadas se encuentran muy lejos de la concentración de referencia correspondiente al inhibidor de incrustaciones grado alimenticio. Este comportamiento, podría deberse a que la acción de las enzimas naturales que posee la planta, son suficientes para lograr el tamaño adecuado de las

moléculas de los polisacáridos, incrementando de esta forma la eficiencia del producto como inhibidor de incrustaciones.

En este sentido, se concluye que la concentración óptima del inhibidor de incrustaciones a base de polisacáridos 200X grado industrial, formulado con el producto A, corresponde al 10% p/v, ya que el valor de eficiencia alcanzado, es comparables con el obtenido con la formulación grado alimenticio (Castillo L. 2008).

Una vez realizada la evaluación al producto A (polvo) del escenario 1, se procedió a llevar a cabo la prueba al producto B grado industrial del mismo escenario (concentrado a 15,4 °Bx).

En la Figura 40 se presentan los resultados obtenidos en la evaluación del producto B como inhibidor de incrustaciones.

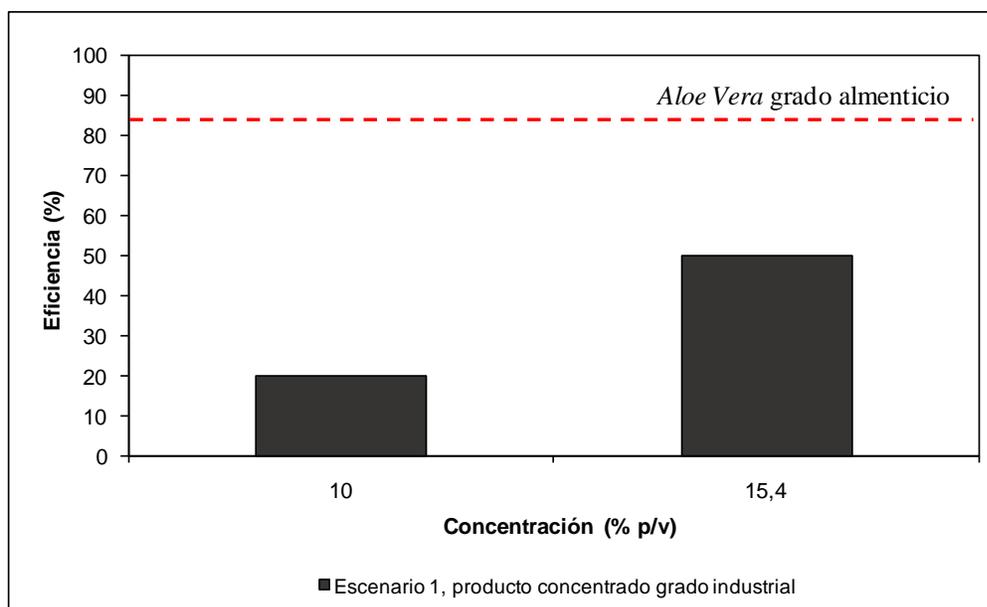


Figura 40. Eficiencia del producto concentrado grado industrial del escenario 1 (producto B)

De igual forma, en esta experiencia las eficiencias alcanzadas con la nueva formulación grado industrial, fueron comparadas con las obtenidas con el inhibidor de incrustaciones grado alimenticio (Castillo L. 2008).

Como se evidencia en los resultados de la evaluación con el producto concentrado del escenario 1 (Figura 40), en esta prueba las eficiencias encontradas fueron del orden del 20 y 50 % respectivamente, siendo estos valores muy poco competitivos con los reportados con la primera formulación grado alimenticio, incluso menor que los evidencias con los productos antiincrustantes comerciales (Castillo L. 2008).

En este sentido, las formulaciones del inhibidor de incrustaciones grado industrial realizadas con el producto B, no califican como un buen antiincrustante, quedando descartadas del estudio. Se puede concluir, que de los productos evaluados del escenario 1 (producto A y B) solo el polvo grado industrial al 10% p/v, representa una de las mejores opciones para la nueva formulación del antiincrustante.

La siguiente fase del estudio corresponde a la evaluación de los productos C y D obtenidos en el escenario 2. En la Figura 41 se presentan los resultados evidenciados con el producto C

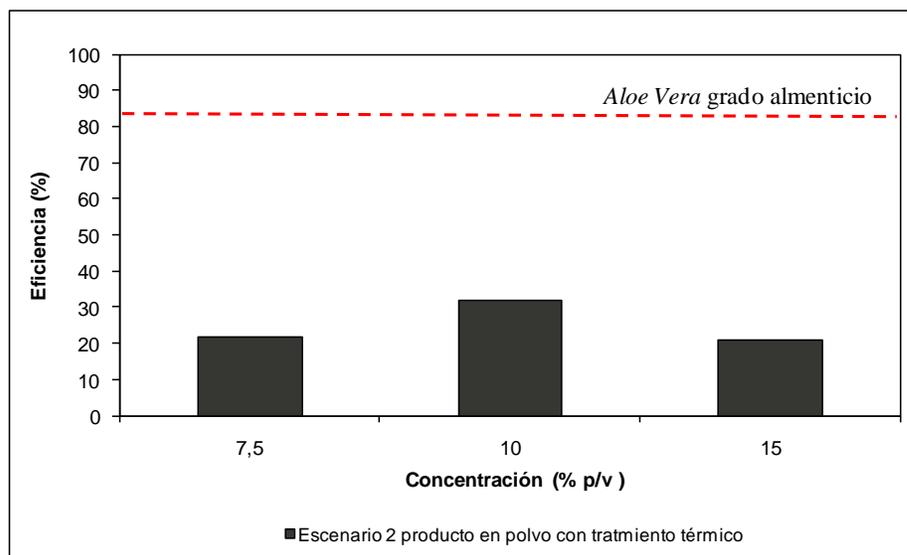


Figura 41. Eficiencia del producto en polvo grado industrial con tratamiento térmico del escenario 2 (producto C)

Como se observa en la Figura 41, las formulaciones realizadas con el producto C del escenario 2, no califican como un buen inhibidor de incrustaciones, dada que las eficiencias alcanzadas se encuentran en un rango entre 21 al 32%.

Este comportamiento, podría deberse a la aplicación previa del tratamiento térmico a la cual estuvo sometida la materia prima, afectando con ello a las enzimas naturales que posee la planta de *Aloe vera*. Causando un efecto negativo en la cantidad de polisacáridos de la planta, y originado la disminución de la eficiencia del producto como inhibidor de incrustaciones.

En la Figura 42 se presentan los resultados obtenidos con el inhibidor de incrustaciones formulado con el producto D del escenario 2 (concentrado 17 °Bx).

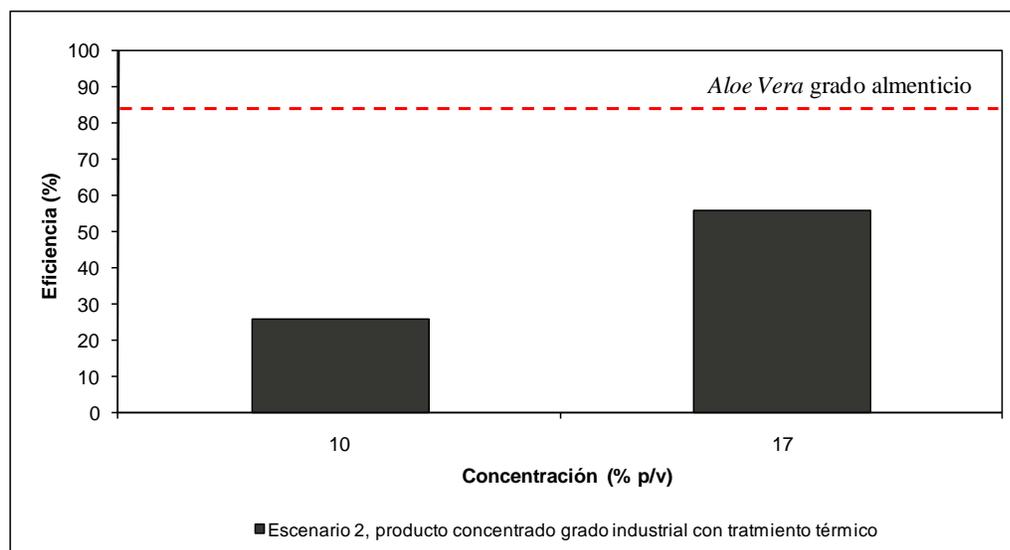


Figura 42. Eficiencia del producto concentrado grado industrial con tratamiento térmico del escenario 2 (producto D)

Como se evidencia en la Figura 42, nuevamente las eficiencias alcanzadas se encuentran en el orden de 26 y 56%, resultando no competitivas como agentes antiincrustante. En base a estos resultados, se puede decir, que las formulaciones del inhibidor de incrustaciones realizadas con los productos C y D del escenario 2, no presentaron valores de eficiencias aceptables como agentes antiincrustantes,

quedando de esta forma descalificados los de la nueva formulación del inhibidor de incrustaciones grado industrial.

La última formulación a evaluar corresponde a los productos del escenario 3, donde se aplicó un tratamiento enzimático (productos E y F). La enzima aplicada en este caso fue la celulosa, cuyo objetivo es lograr un mayor porcentaje de extracción de polisacáridos en la hoja de la planta y con ello obtener un mejor rendimiento en la fabricación del producto.

En la Figura 43 se presentan los resultados alcanzados con la aplicación del producto en polvo grado industrial con tratamiento enzimático (producto E), obtenido con el desarrollo del escenario 3 (Figura 43).

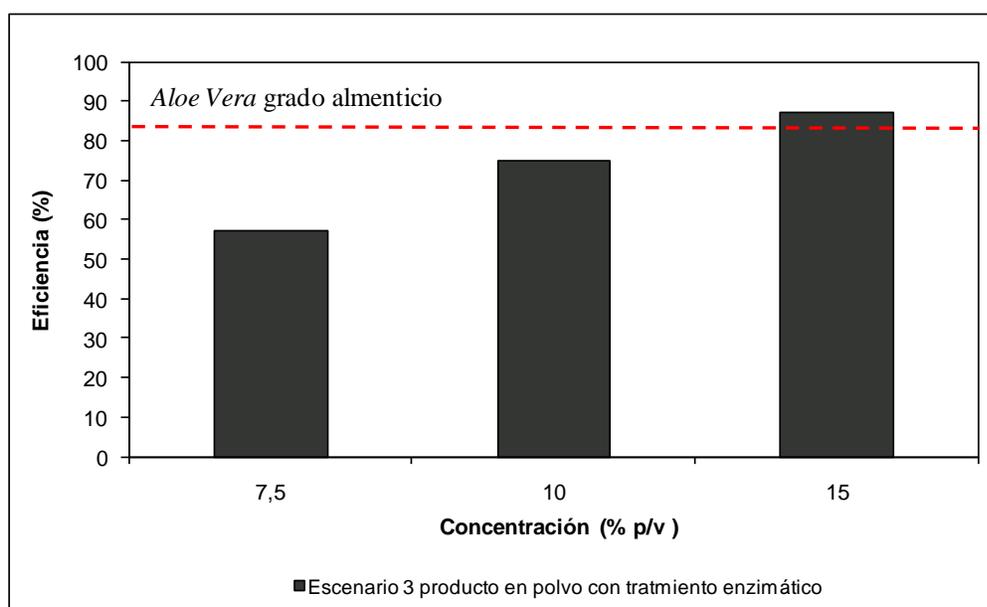


Figura 43. Eficiencia del producto en polvo grado industrial con tratamiento enzimático del escenario 3 (producto E)

Como puede observarse en la Figura 43, el producto E presenta resultados altamente satisfactorios, los valores de eficiencias son sumamente competitivos con los evidenciados en la primera formulación grado alimenticio.

El mayor valor de eficiencia encontrado fue a una concentración del 15 % p/v obteniendo una eficiencia del 88 %, siendo incluso mayor que el del *Aloe vera* grado alimenticio, la cual fue de 83% (Castillo L. 2008). De igual forma en la concentración al 10 % p/v, la eficiencia fue del orden del 75 % respectivamente,

Una vez evaluado el producto en polvo con tratamiento enzimático, se llevó a cabo el estudio del comportamiento del producto concentrado del mismo escenario (producto F). Los resultados de esta evaluación se presentan en la Figura 44.

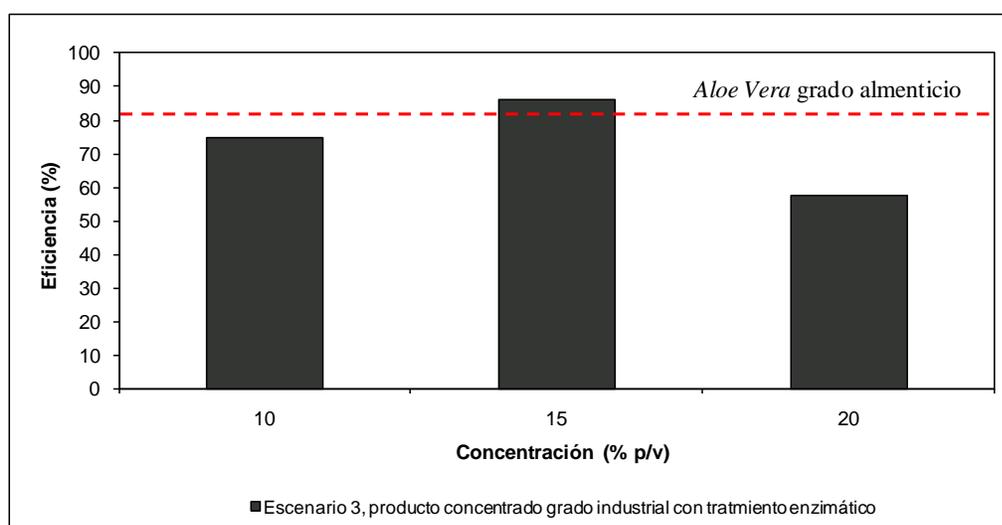


Figura 44. Eficiencia del producto concentrado grado industrial con tratamiento enzimático del escenario 3 (producto F)

Nuevamente se observa (Figura 44) valores de eficiencias altamente competitivos con la formulación grado alimenticio. En este caso, con el producto concentrado del escenario 3 (producto F) se obtuvieron eficiencias desde 75 % hasta el 87%, siendo este valor muy similar al alcanzado con el producto en polvo a la misma concentración (Figura 43). Sin embargo, a las concentraciones del 10 y 20 % no se observó ningún valor de eficiencia significativo.

En este sentido, el escenario 3, representa la mejor opción para realizar la nueva formulación del inhibidor de incrustaciones a base de *Aloe vera* grado industrial. Así mismo, se demuestra que la formulación óptima del nuevo inhibidor de

incrustaciones a base de polisacáridos del *Aloe vera* grado industrial, es la realizada tanto con el producto en polvo como concentrado que poseen tratamiento enzimático, y la concentración idónea en ambos casos se encuentra en el 15% p/v. Ya que las eficiencias alcanzadas, resultan superior a la evidenciada con la primera formulación del inhibidor de incrustaciones a base de polisacáridos grado alimenticio (Castillo L. 2008).

En vista de que tanto el producto en polvo como el concentrado del escenario 3 mostraron un comportamiento similar y con resultados altamente satisfactorios, en caso de que se desee optimizar los costos del esquema de proceso, se podría considerar la exclusión de la cámara de secado (*Spray Dry*), obteniendo como producto final el concentrado con tratamiento enzimático.

En el caso del producto concentrado, hay que tomar en consideración que por encontrarse el producto final en estado líquido, y por ser biodegradable se encuentra más expuesto a la proliferación de microorganismos, por lo que la preservación del mismo debe ser mayor. De manera de síntesis, en la Tabla 14 se presentan los resultados obtenidos en las evaluaciones de los diferentes productos.

Tabla 14. Resumen de los resultados de las evaluaciones escala laboratorio de los productos como inhibidor de incrustaciones grado industrial

	Escenario	Producto	Concentración	Eficiencias
Polvo	1	A	10	77
Concentrado	1	B	15,4	50
Polvo	2	C	10	32
Concentrado	2	D	17	56
Polvo	3	E	15	88
Concentrado	3	F	15	87

Como se evidencia en la Tabla 14, los productos seleccionados para la formulación del inhibidor de incrustaciones a base de polisacárido del *Aloe vera* grado industrial, se encuentra: el producto en polvo del escenario 1 (producto A). Mientras que en el escenario 3, dada la similitud entre las eficiencias alcanzadas con los productos E y F, en la fase siguiente referente a la evaluación a escala banco, solo se estudiará el comportamiento del producto concentrado (producto F). Dado que se están disminuyendo etapas en el proceso y se está evitando la redisolución del producto.

5.5 ESTUDIO DE LA EFICIENCIA A ESCALA BANCO DEL INHIBIDOR DE INCRUSTACIONES A BASE DE POLISACÁRIDOS GRADO INDUSTRIAL, EMPLEANDO AGUAS DE PRODUCCIÓN Y SIMULANDO LAS CONDICIONES OPERACIONALES DE PRESIÓN Y TEMPERATURA

Con el fin de simular los valores de operacionales de presión y temperatura cercanas a las condiciones reales encontradas en los pozos, fue necesario llevar a cabo pruebas en autoclaves. Estos equipos, permiten evaluar la eficiencia del antiincrustante bajo condiciones de operación del sistema evaluado, con la única limitante de que la presión máxima de operación que puede ser alcanzada es de 103,42 Bar (1500 psig).

La evaluación fue realizada empleando aguas de producción y simulando las condiciones operacionales de temperatura y presión de dos pozos previamente seleccionados por su alta tendencia incrustante (Castillo L. 2008). El agua empleada en estas pruebas proviene de los dos sistemas de producción donde fue validada previamente la eficiencia del inhibidor de incrustaciones a base de polisacáridos grado alimenticio (Castillo L. 2008), correspondiente a la División Centro Sur del Estado Barinas y al pozo Distrito Norte del Estado Monagas.

En este estudio fueron evaluadas las formulaciones del inhibidor de incrustaciones grado industrial, previamente seleccionadas por alcanzar los mayores valores de eficiencias en las experiencias a escala de laboratorio (Tabla 14), las cuales

corresponden al producto A (polvo, hoja entera sin tratamiento) del escenario 1 y al producto F del escenario 3 (concentrado hoja entera con tratamiento enzimático).

Las concentraciones empleadas en esta experiencia fueron las mismas a las cuales se evaluaron a escala de laboratorio y donde se obtuvieron las eficiencias más significativas (Tabla 14), las cuales son del 10% p/v para el producto proveniente del escenario 1 y del 15% p/v para el del escenario 3.

La evaluación del sistema correspondiente a la División Centro Sur del Estado Barinas fue realizada bajo las condiciones de presión de 103,42 Bar (1500 psig), y de temperatura de 140°C (correspondiente a la temperatura del pozo). Los resultados se presentan en la Figura 45.

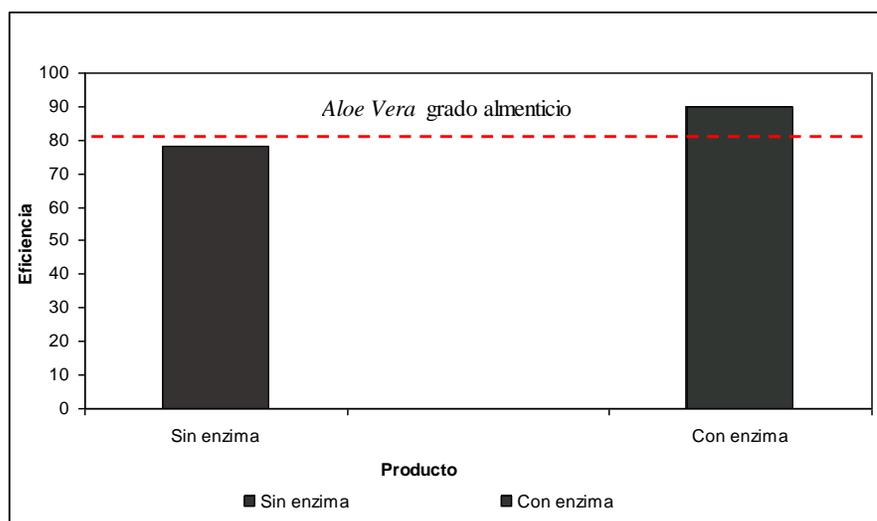


Figura 45. Eficiencia de los productos en polvo grado industrial con aguas de producción de la División Centro Sur

Los resultados obtenidos (Figura 45) en la evaluación a escala banco de la División Centro Sur, demuestran nuevamente que al igual que las evaluaciones realizadas a escala laboratorio, el producto con mayor porcentaje de eficiencia como inhibidor de incrustaciones es el concentrado hoja entera grado industrial al 15% p/v del escenario 3 (producto F) (Figura 43). En esta evaluación se alcanzaron eficiencias alrededor del 78% y 90%.

Las pruebas realizadas con las aguas de campo del Distrito Norte del Estado Monagas, fueron realizadas bajo las condiciones de presión de 103,42 Bar (1500 psig) (presión máxima de seguridad de los autoclaves) y de temperatura de 115°C (correspondiente a la temperatura del pozo). Los resultados obtenidos en este estudio se presentan en la Figura 46.

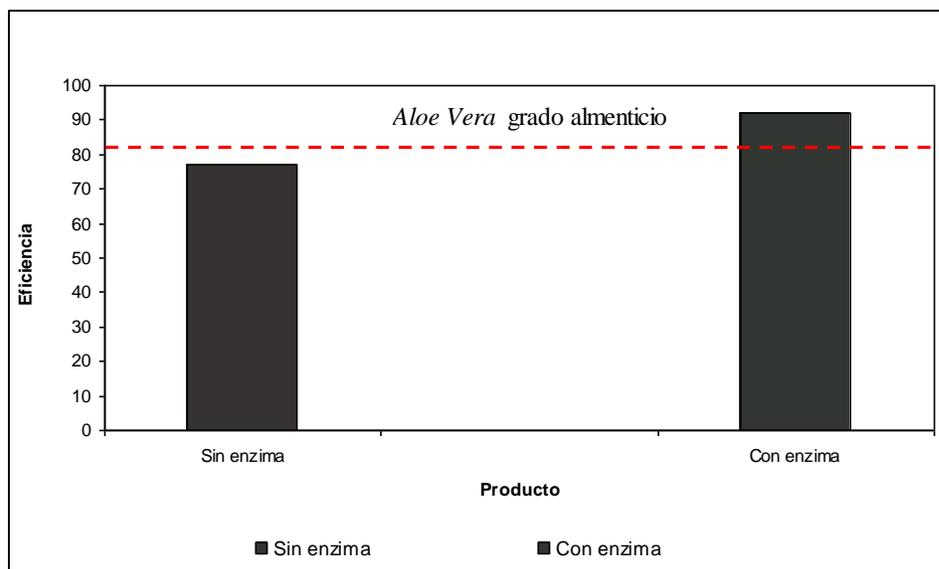


Figura 46. Eficiencia de los producto en polvo grado industrial con aguas de producción del Distrito Norte

Nuevamente, se observa (Figura 46) la tendencia mostrada en las pruebas de la División centro Sur (Figura 45), obteniendo mayor eficiencia con el producto en concentrado hoja entera a base de polisacáridos grado industrial con tratamiento enzimático (producto F), a una concentración del 15% p/v, con una eficiencia alrededor del 92%. Sin embargo, el producto en polvo hoja entera sin tratamiento enzimático y sin tratamiento térmico mostró también una eficiencia significativa, alcanzado un valor de 77% (producto A).

En base a los resultados obtenidos en las evaluaciones a escala de laboratorio y banco, el producto más idóneo a pasar a la fase subsiguiente correspondiente al escalamiento de la evaluación en campo es: el concentrado hoja entera a base de polisacáridos grado industrial con tratamiento enzimático al 15% p/v (producto F).

En la Tabla 15 se presenta un resumen de los resultados obtenidos en la evaluación a escala banco.

Tabla 15. Resultados de las evaluaciones escala banco como inhibidor de incrustaciones grado industrial

Lugar	Escenario	Producto	Concentración	Eficiencias
Barinas	1	A	10	78
Barinas	3	F	15	90
Monagas	1	A	10	77
Monagas	3	F	15	92

De acuerdo a los resultados obtenidos en la evaluación de la eficiencia de las formulaciones a base de *Aloe vera* grado industrial a escala banco, tanto con las aguas de producción de la División Centro Sur como la División Oriente, la formulación que presentó mejores resultados es la del producto F del escenario 3 (concentrado hoja entera con tratamiento enzimático).

En base a los resultados tanto a escala laboratorio como banco, y en función del rendimiento de materia prima obtenido en la validación a escala piloto, en la Tabla 16 se presenta un resumen de todos los resultados obtenidos en este estudio, los cuales se tomarán como premisas para la selección de la formulación óptima.

Tabla 16. Resumen de los resultados de las evaluaciones del inhibidor de incrustaciones a base de *Aloe vera* grado industrial

Escenario	Producto	Laboratorio	Banco	Rendimiento (%)
1	A	77	78	46
3	F	88	92	87

De acuerdo a las evaluaciones realizadas (Tabla 16), y en base a los resultados obtenidos el producto seleccionado como formulación óptima para el nuevo inhibidor

de incrustaciones a base de polisacáridos del *Aloe vera* grado industrial, corresponde al concentrado hoja entera con tratamiento enzimático (producto F).

En comparación con la primera formulación del inhibidor de incrustaciones a base de *Aloe vera* grado alimenticio, con esta nueva formulación grado industrial se disminuyen los costos de producción, ya que no requiere cumplir con las especificaciones sanitarias y de calidad requeridas para el consumo humano. Adicionalmente, al emplear directamente el producto concentrado se disminuyen etapas en el proceso y se evita el uso de agua destilada en la redisolución del polvo, haciéndolo de esta forma, más competitivo e incluso con mayor atractivo que los productos convencionales.

Con esta nueva formulación grado industrial, se obtiene un producto orientado en los enunciados de la química verde, implicando menos contaminación y abriendo paso al desarrollo de productos nacionales, con el fin de lograr la soberanía tecnológica. Una vez seleccionada la formulación óptima, (producto F del escenario 3), se de continuidad a la caracterización física y química de la misma.

5.6 CARACTERIZACIÓN FÍSICA Y QUÍMICA DE LA FORMULACIÓN ÓPTIMA DEL INHIBIDOR DE INCRUSTACIONES A BASE DE POLISACÁRIDOS GRADO INDUSTRIAL

La caracterización del inhibidor de incrustaciones grado industrial, se realizó con el fin de determinar las características químicas y físicas que posee la nueva formulación. En este sentido, se estudiaron las propiedades fundamentales del inhibidor grado industrial, como lo son: análisis elemental, el espectro de absorción en el infrarrojo, conductividad y pH y finalmente Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas.

5.6.1 Análisis elemental

Una vez seleccionada la formulación óptima del inhibidor de incrustaciones grado industrial, se realizó un análisis elemental con la finalidad de determinar el contenido de elementos presentes en el producto. En la Tabla 17 se evidencia la composición química de la nueva formulación del inhibidor de incrustaciones grado industrial.

Tabla 17. Composición química de la formulación óptima del inhibidor de incrustaciones a base de *Aloe vera* grado industrial

Elemento	Valor
Calcio (Ca)	3.07 mg/L
Hierro (Fe)	12,80 mg/L
Potasio (K)	5.12 mg/L
Bario (Ba)	43,70 mg/L
Magnesio (Mg)	1.04 mg/L
Sodio (Na)	2.40 mg/L
Fosforo (P)	3.07 mg/L
Estroncio (Sr)	18,30 mg/L
Zinc (Zn)	< 10 mg/L
Azufre (S)	587 mg/L

Se puede observar (Tabla 17) los iones contenidos en el inhibidor de incrustaciones a base de *Aloe vera* grado industrial se encuentra dentro de un rango muy similar que el *Aloe Vera* grado alimenticio (Castillo L. 2008). Este análisis también muestra que el gel de *Aloe vera* está compuesto por una variedad de elementos, lo que indica la presencia de estructuras con dichos elementos.

5.6.2 Espectrometría de Absorción en el Infrarrojo

El análisis infrarrojo fue realizado con la finalidad de determinar la naturaleza del inhibidor de incrustaciones a base de polisacáridos grado industrial, y la existencia de posibles grupos funcionales presentes en el mismo, y así verificar la presencia de grupos carboxilos y cadenas hidrocarbonadas, los cuales intervienen en el proceso de inhibición según el mecanismo de la caja de huevo (Li, L., et al. 2007).

El espectro infrarrojo obtenido para el inhibidor de incrustaciones a base de polisacáridos grado industrial, se presenta en la Figura 47. Para asociar las bandas obtenidas en el espectro IR con los grupos funcionales presentes en la muestra de la nueva formulación grado industrial, se empleó la Tabla de correlación reportada en el Anexo 7 (Skoog, D.; et al. 2001).

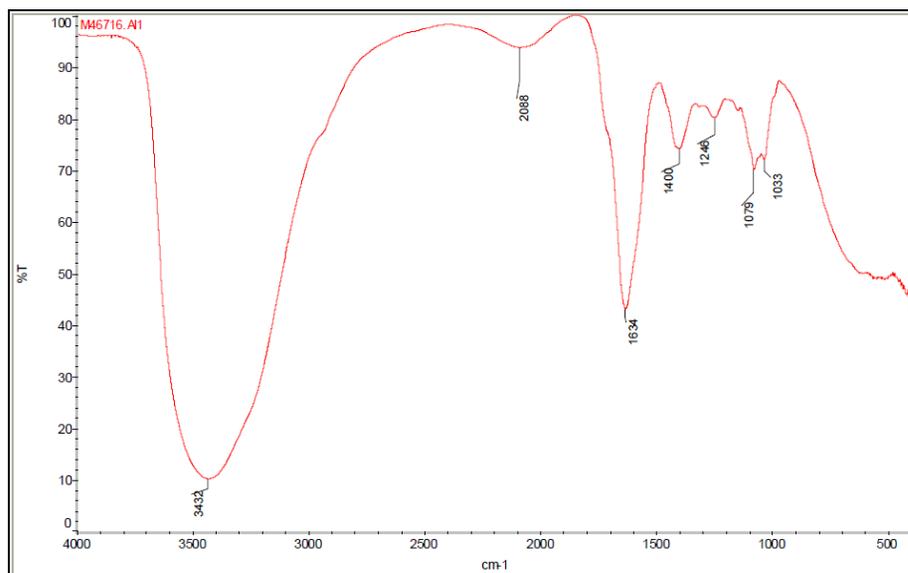


Figura 47. Espectro Infrarrojo correspondiente al inhibidor de incrustaciones a base de polisacáridos grado industrial.

En la Figura 47, se pueden distinguir pocas bandas de absorción determinantes. Sin embargo, existe una banda de intensidad alta en la frecuencia 3432cm^{-1} , asociada a un alargamiento del enlace O-H, relacionado con la presencia de agua o grupos hidroxilos en la muestra.

Este resultado concuerda con la caracterización química de la primera formulación del inhibidor de incrustaciones a base de polisacáridos grado alimenticio (Tabla 7), donde se observa la presencia de los grupos predominantes como: la Estructura hidrocarbonada con grupo funcional carboxílico (COOH) y alcohólico (OH), que corresponden al principio activo del inhibidor de incrustaciones (Mata C. 2007). En la Tabla 18 se resumen las señales asociadas al espectro IR para el inhibidor de incrustaciones a base de polisacáridos grado industrial.

Tabla 18. Señales del espectro IR para el inhibidor de incrustaciones a base de polisacáridos grado industrial

Frecuencia (cm ⁻¹)	Intensidad	Asignación
3432	Alta	Alargamiento O-H (Presencia grupos hidroxílicos, alcoholes y fenoles)
2088	Baja	Presencia de alquinos
1634	Alta	Presencia de alquenos
1400	Baja	Vibraciones en el plano C-H, presencia de alcoholes primarios, alcanos, alquenos, aromáticos, ácidos
1246	Baja	Presencia de alcoholes vinílicos trans, alcoholes primarios, ácidos carboxílicos
1079	Baja	Alargamiento C-O alcohol, alcanos, alquenos, aldehídos
1033	Baja	Presencia de grupos aldehídos

Para este estudio se logró confirmar la presencia de ciertos grupos en función de la estructura propuesta para el principal polisacárido encontrado en los geles de *Aloe vera* (Figura 12) (Sánchez, B., et al 2001). Estos grupos son: alcoholes primarios y secundarios, grupos carboxilos, enlaces C-H, C-O.

5.6.3 Conductividad y pH

Los valores de conductividad y pH indican el contenido de iones presentes en solución. Para el inhibidor de incrustaciones a base de polisacáridos del *Aloe vera* (solución al 15 % P/v), los resultados se presentan en la Tabla 19.

Tabla 19. Conductividad y pH del inhibidor de incrustaciones a base de *Aloe vera* grado industrial

Producto	Conductividad (mS/cm)	pH
<i>Aloe vera</i> industrial	3860	3,9
<i>Aloe vera</i> alimenticio	4000	3,8

Se puede decir, que el tamaño de los polisacáridos presentes en el *Aloe vera* está directamente relacionado con el contenido de iones en solución, para este caso por ser un producto grado industrial, al agregar la corteza de la hoja y no retirar el acíbar de la planta pudo afectar la conductividad del inhibidor en comparación con el producto grado alimenticio. El sistema donde se encuentran los polisacáridos disueltos es el agua, la cual constituye un buen conductor, que permite a los iones presentes moverse libremente en el mismo, lo que también explicaría la alta conductividad asociada.

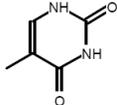
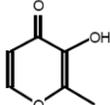
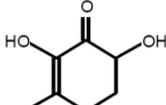
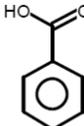
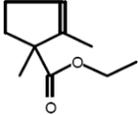
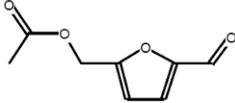
Por último, los valores de pH obtenidos reflejan que la formulación es ligeramente ácida, de igual forma que inhibidor grado alimenticio (Castillo L. 2008).

5.6.4 Determinación de especies presentes en la formulación óptima del inhibidor de incrustaciones a base de *Aloe vera* grado industrial

Mediante la técnica de GC-MS fue posible identificar de forma más específica algunos de los componentes del inhibidor de incrustaciones a base de polisacáridos del *Aloe vera* grado industrial. Es importante mencionar, que los compuestos presentados para la formulación óptima del inhibidor de incrustaciones a base de *Aloe vera* grado industrial tienen una probabilidad de estar presentes entre el 80 y 90%.

A continuación se muestran las especies identificadas en la formulación óptima del inhibidor de incrustaciones a base de polisacáridos del *Aloe vera* grado industrial. En la Tabla 20 se presentan los resultados obtenidos en este análisis.

Tabla 20. Compuestos identificados en el cromatograma obtenido por GC-MS y sus correspondientes estructuras químicas

Nombre del compuesto	Molécula
Timina	
Maltol	
2,3-dihidro-3,5-dihidroxi-6-metil-4HPiranona	
Acido Benzóico	
5-hidroximetil furfural (HMF)	
Ester etílico del ácido 2-ciclopenteno-1-Carboxílico	
5-acetoximetil-2-furaldehído	

Como puede observarse en este estudio (Tabla 20) fueron identificados una variedad de familias de compuestos, que poseen grupos carboxílicos e oxhidrilos, que podrían contribuir en la retención de cationes divalentes, en este caso el Ca^{+2} y el Mg^{+2} , ya que estos son los responsables de la mayoría de los sólidos con características incrustantes. De igual forma, varios de estos compuestos derivados de las familias de carbohidratos podrían llegar a formar parte de las cadenas de polisacáridos presentes en este inhibidor.

5.7 DESARROLLO DE UN PROTOCOLO PARA LA APLICACIÓN Y EVALUACIÓN DEL INHIBIDOR DE INCRUSTACIONES A BASE DE POLISACÁRIDOS GRADO INDUSTRIAL EN LAS INSTALACIONES DE SUBSUELO Y SUPERFICIE DE LA INDUSTRIA PETROLERA

Con el propósito de facilitar las acciones necesarias para la evaluación del producto en campo, fue necesario llevar a cabo la elaboración de un protocolo de prueba, donde se establecen todas las actividades y metodologías requeridas para realizar la aplicación y evaluación del inhibidor de incrustaciones a base de polisacáridos grado industrial de forma eficiente (Anexo 1).

En el mismo, fueron contemplados una serie de pasos, desde la preparación del producto, levantamiento de información, pruebas de laboratorio, inspección de la infraestructura y finalmente la aplicación del producto en instalaciones de subsuelo y superficie.

Es de suma importancia aplicar los pasos establecidos en el protocolo, con el fin de garantizar el buen funcionamiento del inhibidor de incrustaciones, sin poner en riesgo la integridad de los sistemas evaluados.

CAPÍTULO VI

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

A partir de los resultados obtenidos se generan las siguientes conclusiones y recomendaciones.

CONCLUSIONES

- La nueva formulación del inhibidor de incrustaciones a base de polisacáridos del *Aloe vera* grado industrial, no requiere altas especificaciones en el proceso de producción, y a diferencia del producto grado alimenticio, fue considerado el uso de la hoja entera (corteza) y del acíbar, convirtiéndolo en un producto no apto al consumo humano.
- Las hojas empleadas en la nueva formulación del inhibidor grado industrial pueden pesar menos de 400 g y medir menos de 55 y 63 cm, y puede considerarse en el cultivo de las plantas el uso de tratamientos agroquímicos.
- Fueron considerados tres esquemas de proceso para la obtención de la materia prima grado industrial: con tratamiento enzimático, tratamiento térmico y otra línea sin tratamiento alguno.
- En la validación a escala piloto de los esquemas de procesos propuestos se obtuvieron dos productos en cada línea de producción, para un total seis productos, de los cuales tres son en polvo deshidratados 200X y tres concentrados a 15,4 °Bx, 17 °Bx y a 20 °Bx.
- El mayor porcentaje de rendimiento en base seca en la producción de materia prima fue del 87% y se obtuvo en el escenario 3 (con tratamiento enzimático).
- En la evaluación realizada a escala laboratorio las formulaciones que alcanzaron mayores eficiencia fueron: la del producto A del escenario 1 (sin tratamiento) con

77% y el producto E y F del escenario 3(con tratamiento enzimático) con el 87 y 88 %.

- De los productos evaluados a escala laboratorio del escenario 2, con tratamiento térmico, todos fueron descartados como agentes antiincrustantes por no presentar valores de eficiencias significativas.
- En la evaluación a escala banco con las aguas de producción de la División Centro Sur del Estado Barinas, la mayor eficiencia alcanzada fue con el producto F (con tratamiento enzimático) con 90 %.
- En la evaluación con las aguas de producción del Distrito Norte del Estado Monagas, el producto F obtuvo la mayor eficiencia con el 92%.
- En base a los resultados obtenidos a escala laboratorio, banco y del rendimiento obtenido en el proceso de manufactura, la formulación óptima seleccionada en este trabajo corresponde al producto concentrado F, con tratamiento enzimático.
- En la caracterización física y química de la formulación óptima del inhibidor de incrustaciones a base de polisacáridos grado industrial, se observó una estructura hidrocarbonada con grupos funcionales carboxílicos e hidroxílicos. De igual forma, varios de los compuestos encontrados son derivados de las familias de carbohidratos que podrían llegar a formar parte de las cadenas de polisacáridos presentes en este inhibidor.
- La formulación óptima grado industrial presenta una valor de conductividad muy similar a la observada en la de grado alimenticio, encontrándose en el orden de 3860 mS/cm, por lo que se puede inferir que al agregar la corteza de la hoja y no retirar el acíbar de la planta no afecto la conductividad del producto.
- Los valores de pH obtenidos reflejan que la formulación es ligeramente ácida, de igual forma que el inhibidor grado alimenticio, encontrándose el pH alrededor de 3,86.

- Con la aplicación del protocolo de prueba, se puede llevar a cabo de manera eficiente todas las actividades requeridas para aplicar, evaluar y validar la eficiencia de este producto en las instalaciones de subsuelo y superficie.

RECOMENDACIONES

En función a la alta eficiencia evidenciada con la nueva formulación del inhibidor de incrustaciones a base de los polisacáridos del *Aloe vera* grado industrial, en las evaluaciones a escala laboratorio y banco, y de manera de continuar el ciclo tecnológico establecido para el producto, se recomienda realizar las siguientes acciones:

- Realizar pruebas de campo con la finalidad de validar la tecnología bajo condiciones reales.
- Llevar a cabo un estudio económico de la factibilidad de esta nueva formulación, que permitan tomar decisiones para la masificación de la tecnología.
- Efectuar la ingeniería básica para la producción del inhibidor de incrustaciones a base de polisacáridos del *Aloe vera* grado industrial, en base a los esquemas de procesos propuestos en este estudio.

CAPITULO VII
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALOE TRADE Consultado en <http://www.aloetrade.com.ar/aloetrade/productos-de-aloe/productos-de-aloe-materia-prima-para-industrias>, el 20/11/2009.

ANASTAS P. and WARNER J., Green Chemistry: Theory and Practice, Oxford University Press, New York, 1998.

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.

ASTM International (2007). “Standard Practice for General Techniques for Obtaining Infrared Spectra for Qualitative Analysis”. American Society for Testing and Materials. ASTM Standard E1252.

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 – PDVSA – Intevep.

CASTILLO, L (2008). “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”. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela – PDVSA – Intevep.

CHEMRAWN—Chemistry Research Applied to World Needs, a program of the International Union of Pure and Applied Chemistry was formed in 1975. The IUPAC Working Party on “Synthetic Pathways and Processes in Green Chemistry” was founded in 1997 with the first results presented in 1999.

CORPORACIÓN DE *ALOE* DE VENEZUELA, C.A. El procesamiento del gel de *Aloe Vera* Consultado en: <http://www.corpoaloe.com>. el 21/01/2010.

CRABTREE, M.; ESLINGER, D.; FLETCHER, P.; JOHNSON A.; KING, G (1999). “La lucha contra las incrustaciones–Remoción y prevención”. *Oilfield Review*. Pp 30-49.

DANHOF I. (2003), Position Statement on Polysaccharides. Consultado en <http://www.iasc.org/poly.html>, el 08/03/2010.

DANHOF I. (2004). The history of *Aloe vera* total process. Consultado en 01/02/2010 en www.aloejaumave.com/infor_i.php.

DYER, S.; GRAHAM, G. (2002). “The effect of temperatura and pressure on oilfield scale formation”. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. Vol.35.

ENTE NACIONAL DEL GAS (ENAGAS). Gas Natural. Reservas en Venezuela. 2007. Disponible en www.enagas.go.ve/info/gasnatural/reservasvzla.php. Consulta: 12 de enero 2010.

GAL J, BOLLINGER J, TOLOSA H. and GACHE N (1996). Calcium: carbonate subility: a Reappraisal of scale formation and inhibition. *Talanta*; 43: 1947 -1509.

GIL, G. Caracterizacion de sub-productos formados entre el 1,3,5-hexahidrotiazina-1,3,5-trietanol y H₂S. Trabajo de Grado Magister. Universidad Simon Bolivar 2008.

GUO Boyun, SONG Shanhong, CHACKO Jacob and GHALAMBOR Ali. *Offshore Pipelines*. Gulf Professional Publishing is an imprint of Elsevier, 2005 pag. 169.

HASSON, D.; SEMIAT, R.; BRAMSON, D.; BUSCH, M.; LIMONI-RELIS, B. (1998). “Suppression of CaCO₃ scale deposition by anti-scalants”. *Desalination*. Vol. 118.

IAIN C. M. (1989). "Industrial Polisaccharides". Pure & Appl. Chem. Vol 61, N° 7. Pp 1315-1322.

ISO (2007). "Water quality – Determination of selected elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES)". International Standard 11885. Segunda Edición.

JEAN-YVES Gal, YANNICK Fovet and GACHE Nathalie. 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.

LI, L.; FANG, Y.; VREEKER, R.; APPELQVIST, I. (2007). "Reexamining the Egg-Box Model in Calcium - Alginate Gels with X-ray Diffraction". Biomacromolecules. Vol. 8, N° 2.

MATA, C (2007). "Polisacáridos Naturales como agentes anti-incrustantes". Trabajo Especial de Grado. Universidad Simón Bolívar – PDVSA – Intevep. Venezuela.

MATLACK A. Introduction to Green Chemistry, Marcel Dekker, 2001.

NACE International (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)" NACE Standard TM0374-2001. Item N° 21208.

NALCO (2004). "Trends and Advances in Scale Control". Boletín B-346.

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, pp. 4737-4743.

NOWACK, B. (2003). "Environmental chemistry of phosphonates". Water Research. Vol. 37.

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

PETRÓLEOS DE VENEZUELA S. A. – Intevep. (2005). “Procedimiento para la evaluación de Inhibidores de Incrustaciones”. Documento N° M0430,2005. Castillo L. y García J.A.

QUERO Eduardo. Gerente de producción empresa PIZCA. Coro Falcón Venezuela. Entrevista personal, Enero 19, 2010.

RAMÍREZ, N. (2003). “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.

SÁNCHEZ, B; CHACÓN, L; TRUJILLO, R. (2001). “Estudio de competitividad en el estado Lara. Sector cultivo de la zábila”. fundapyme.gov.ve/Competitividad/Principal.htm. Fecha: 15/01/2010. Hora: 10:00am.

SATURATION AND SCALING INDICES.

<http://www.corrosionsource.com/technicallibrary/corrdoctors/Modules/NaturalWaters/Saturation.htm>. Fecha: 26/11/2009. Hora: 9:30am.

SAWADA, K. (1997). “The mechanisms of crystallization and transformation of calcium carbonates”. Pure & Appl. Chem. Vol 69, N° 5. Pp 921-928.

SKOOG, D.; HOLLER, F.; NIEMAN, T. (2001). “Principios de Análisis Instrumental”. Quinta Edición. Editorial Mc Graw Hill. España. Pp 410-412, 592-594.

SKOOG, D.; WEST, D.; HOLLER, F; CROUCH, S. (2001). “Principios de Análisis Instrumental”. Séptima Edición. Editorial Mc Graw Hill. España. Pp A1-A4.

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: www.iasc.org/AloeStructure080604.pdf, el 20/02/2010.

UNIVERSIDAD DE DAKOTA DEL NORTE. “Aqueous geochemical modeling”. <http://www.ndsu.nodak.edu/webphreeq/webphreeq/>. Fecha: 22/11/2009. Hora: 10:25am

VEGA G, Antonio; AMPUERO C, Nevenka; DIAZ N, Luis y LEMUS M, Roberto. El *Aloe vera* (*Aloe Barbadensis* Miller) como componente de alimentos funcionales. Rev. Chil. Nutr. [online]. 2005, vol.32, n.3 [citado 2010-05-18], pp. 208-214. disponible en: http://www.scielo.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid.

VETTER O. (1976). “Oilfield Scale – Can We Handle It?”. Journal of Petroleum Technology. Vol. 28, Nro 12.

VILORIA, 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.

VILORIA, A., Inventor; CASTILLO L., Inventor; GARCÍA J., Inventor; CARRASQUERO M, Inventor; TORÍN E, Inventor. Intevep, S.A., Beneficiario. **Process using Aloe for inhibiting scale**. Estados Unidos, *patente N° US 2010/0075870 A1*. 2010.

XBAILEY, B., CRABTREE, M., ELPHICK, J., KUCHUK, F., ROMANO, C., ROODHART, L., TYRIE, J. Control del agua. Oilfield Review, Verano 2000. Pag. 32 – 53.

YANG, Q. (2006). “Inhibition of CaCO₃ scaling in Reverse Osmosis system by Zinc Ion”. Chinese J. Chem. Org. Vol 14, N° 2.

ANEXOS

**ANEXO 1. PROTOCOLO PARA LA APLICACIÓN DEL INHIBIDOR DE
INCRUSTACIONES A BASE DE *ALOE VERA* EN LAS INSTALACIONES DE
SUBSUELO Y SUPERFICIE**

PROTOCOLO PARA LA APLICACIÓN DEL INHIBIDOR DE INCRUSTACIONES A BASE DE SÁBILA EN LAS INSTALACIONES DE SUBSUELO Y SUPERFICIE

Para el escalamiento del tratamiento químico antiincrustante a base de gel de *Aloe vera* grado industrial, es necesario cumplir con una serie de requerimientos que permitan llevar a cabo la actividad de manera segura y eficiente (Figura 1). El cumplimiento de las partes establecidas en este protocolo permite garantizar el buen funcionamiento del producto.

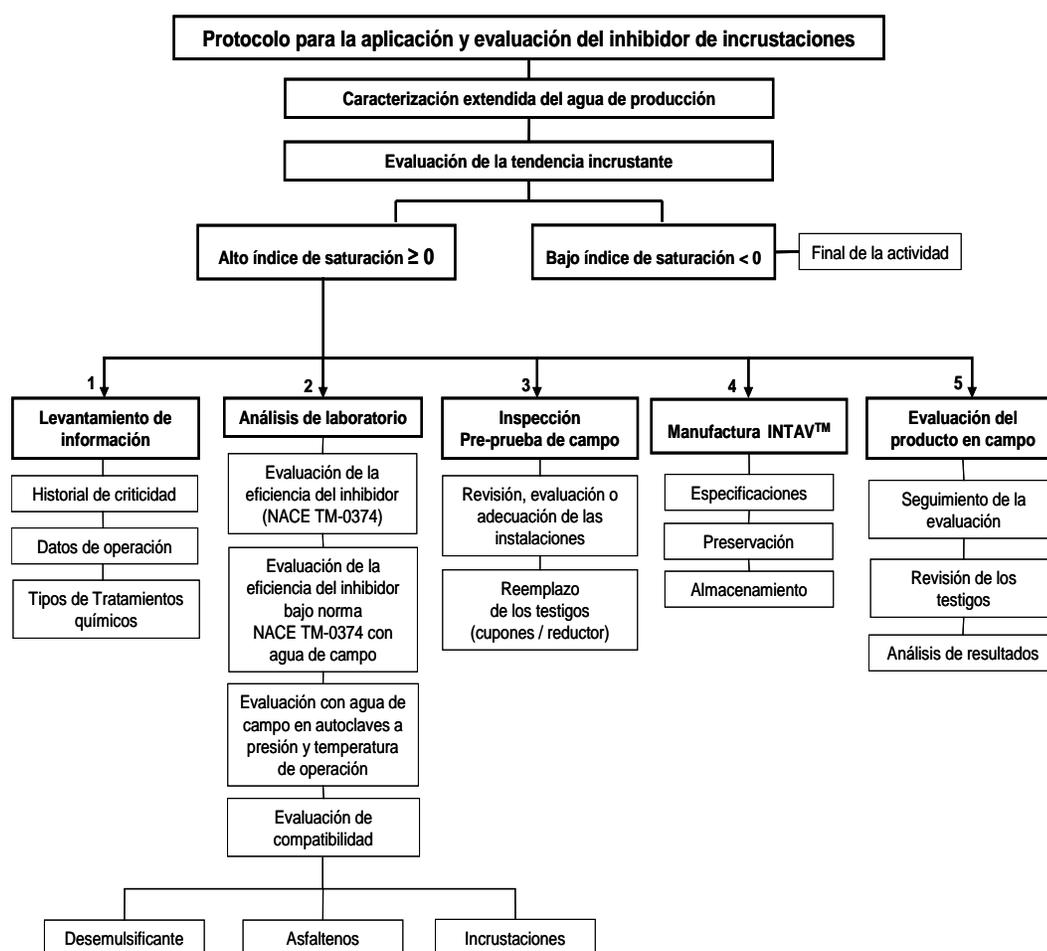


Figura 48. Esquema de actividades para el escalamiento del inhibidor de incrustaciones a base de sábila industrial

Caracterización de las aguas del sistema

Uno de los análisis preliminares para evaluar las condiciones del sistema consiste en la caracterización física y química de las aguas de formación del pozo seleccionado. El análisis elemental es realizado con la finalidad de poder visualizar la composición química de la muestra y determinar la tendencia incrustante del sistema

En el análisis extendido se evidencia la composición de los iones principales, pH conductividad, dureza entre otras propiedades que son de utilidad para tener un panorama del posible comportamiento del sistema (Tabla 1).

Tabla 21. Análisis Extendido del agua del sistema

Análisis
Alcalinidad Total (CaCO_3)
Bicarbonato (HCO_3^-)
Carbonato ($\text{CO}_3^{=}$)
Sólidos Disueltos
Sólidos Suspendidos
Sólidos Totales
pH 2 298 K
Conductividad (Ks)
Cloruro (Cl^-)
Sulfato ($\text{SO}_4^{=}$)
Calcio (Ca)
Bario (Ba)
Estroncio (Sr)
Hierro (Fe)
Magnesio (Mg)
Potasio (K)
Sodio (Na)

Los sólidos incrustantes que se encuentran con mayor frecuencia son: el CaCO_3 , SrSO_4 , BaSO_4 y CaSO_4 . Es por ello, que con la caracterización se puede determinar la presencia y concentración de estos compuestos. De igual forma, se puede evaluar si existen condiciones favorables que promuevan la precipitación. Con la información obtenida con ésta caracterización se llevará a cabo la determinación de la tendencia incrustante a través de los modelos matemáticos específicos para cada caso (Tabla 2).

Evaluación de la tendencia incrustante

Las soluciones que contienen minerales están dentro de tres condiciones: insaturada, saturada o sobresaturada. Estas condiciones pueden ser determinadas para una muestra a partir del cálculo del índice de saturación o del grado de saturación. El índice de saturación, como su nombre lo indica, es una medida de la saturación de un compuesto específico en una solución y determina la posible precipitación de éste compuesto a las condiciones de la muestra. Para determinar la agresividad del sistema seleccionado, se procede a evaluar el índice de saturación. Este cálculo depende de las características del sistema. En la Tabla 2, se muestran los diferentes métodos para el cálculo del índice de saturación, las bases de los modelos, las ecuaciones que los describen y los tipos de sistemas donde se aplica cada método.

Tabla 22. Métodos para calcular el índice de saturación

Método	Base del Modelo	Ecuación	Sistema donde Aplica	Observaciones
Langelier	Teórico (Termodinámica)	${}^1\text{LSI} = \text{pH} - \text{pHs}$	Fuerza iónica baja a moderada. El rango de cálculo es 0-800 ppm de sólidos totales disueltos y 0-90°C. Sistemas a gran escala (donde la velocidad de flujo es baja).	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	${}^2\text{RSI} = 2\text{pHs} - \text{pH}$	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	${}^3\text{PSI} = 2\text{pHs} - \text{pHeq}$	Aguas con altos contenidos de calcio, pero con un punto bajo de alcalinidad y capacidad tampón.	$\text{pHeq} = 1,465 \cdot \log[\text{Alk}] + 4,54$. $\text{Alk} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}]$.
Stiff y Davis	Teórico, empíricamente modificado	${}^4\text{SI} = \text{pH} - \text{pCa} - \text{pAlk} - K$	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. Sistemas 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.

¹LSI: Índice de Saturación de Langelier, ²RSI: Índice de Saturación de Ryznar, ³PSI: Índice de Saturación de Puckorius, ⁴SI: Índice de Saturación

El uso de estos modelos matemáticos ayuda a discernir si el sistema evaluado posee o no características incrustantes, de igual forma, indica la agresividad del sistema. Para ello, es necesario realizar una serie de simulaciones basadas en estos modelos (Tabla 2), donde el requerimiento principal corresponde a las características que presenta el agua de formación y a las condiciones de operación. Una vez establecidos estos parámetros se procede a escoger el modelo que más se adapte a estas condiciones. Si al realizar los cálculos necesarios, la tendencia del sistema resulta agresiva e incrustante se procede con los pasos siguientes establecidos en el protocolo (Figura 1), en caso contrario se da por culminada la actividad.

LEVANTAMIENTO DE LA INFORMACIÓN ASOCIADA AL CAMPO DE EJECUCIÓN DE LA PRUEBA

Una vez realizada la selección del sistema donde va a evaluar el inhibidor de incrustaciones a base de sábila grado industrial, es necesario llevar a cabo el levantamiento de toda la información referente al lugar de estudio.

Esta información servirá como base para validar la criticidad del sistema, para ello, es necesario conocer la ubicación del pozo, métodos y datos de producción, perfil de presión y temperatura, tipo de recuperación secundaria, corte de agua, lugar de inyección del tratamiento químico antiincrustante, así como también, a que condiciones de operación se realiza la inyección. De igual forma, se requiere conocer la completación del pozo y principalmente el historial de fallas por presencia de incrustaciones. A manera de ejemplo se presenta la información suministrada por el personal del campo el Furrial, División Oriente (Tabla 3).

Tabla 23. Historial de fallas del pozo A, Distrito El Furrial

POZO	HISTORIA	FECHA	A&S(%)
A	REEMPLAZO DEL BAJANTE POR TAPONAMIENTO DE CALCITA	27/08/2002	70
	CERRADO PARA REEMPLAZAR RED. 3/4" POR PRESENCIA DE CALCITA	12/04/2004	
	CERRADO PARA REEMPLAZAR RED. 3/4" POR PRESENCIA DE CALCITA	24/08/2004	

Generalmente, en la industria no solo se presentan problemas de incrustaciones, sino que adicionalmente vienen sucediendo una serie de inconvenientes que dificultan el aseguramiento de flujo, por lo que se hace necesario aplicar una serie de tratamientos químicos específicos que permiten mitigar cada una de estas problemáticas. Por esta razón, resulta de suma importancia contar con esta información, para así dar continuidad con la actividad. Se debe especificar los tipos de tratamientos químicos que se aplican con su respectiva dosificación, ya que esta información es utilizada en los ensayos de compatibilidad con el inhibidor de incrustaciones a base de *Aloe vera*.

ANÁLISIS DE LABORATORIO

Antes de llevar a cabo el escalamiento de la tecnología, es necesario realizar una serie de ensayos para evaluar el funcionamiento del inhibidor de incrustaciones a escala de laboratorio. Estos ensayos son realizados con la finalidad de predecir el comportamiento del producto en campo, así como también realizar el ajuste de la dosis óptima de acuerdo a las características del sistema en estudio.

Dependiendo del perfil del sistema, es necesario conocer el lugar de inyección del tratamiento químico en el pozo, por ejemplo, se debe especificar si la inyección es realizada en el cabezal o en el fondo de pozo, de manera de realizar los ensayos bajo condiciones más próximas a las condiciones de operación. Todas estas evaluaciones permiten validar a escala de laboratorio la eficiencia del inhibidor de incrustaciones a base de *Aloe vera*.

Prueba de resistencia térmica

Cuando los tratamientos anti-incrustantes son inyectados a fondo de pozo, se someten a condiciones severas de temperatura. Es por ello, que se debe realizar la prueba de resistencia térmica al producto, previo a cada una de las evaluaciones de eficiencia y compatibilidad. De manera de garantizar, que el inhibidor no sufre degradación térmica a las condiciones evaluadas y que mantiene su grado de eficiencia, permitiendo así simular las condiciones reales en campo.

La prueba consiste en adicionar 50 mL del antiincrustante en un autoclave estático de capacidad de 100 mL (Figura 2). Posteriormente, se debe presurizar con nitrógeno hasta alcanzar 300 psig (operación de trabajo del autoclave), mientras que la temperatura de trabajo debe ser la misma de la línea de inyección empleada en el campo.



Figura 49. Montaje para el tratamiento térmico de los agentes químicos

Alcanzada la temperatura de operación, se deben mantener las condiciones constantes durante 24 horas. Finalizado el ensayo se procede a realizar las pruebas de eficiencia con cada producto.

Evaluación de la eficiencia del inhibidor de incrustaciones en condiciones estáticas

La evaluación de la eficiencia del inhibidor de incrustaciones se realiza en estado estático, empleando celdas de vidrio de seis bocas con una capacidad de 1000 mL, doble chaqueta y con tapones que permiten sellarlas herméticamente, estas celdas son conectadas a un baño térmico (Figura 3).

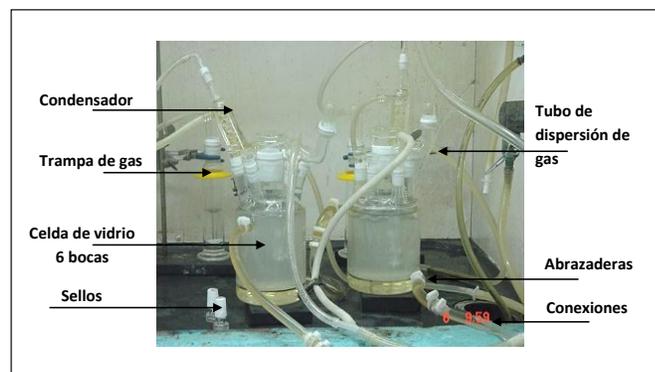


Figura 50. Montaje experimental del equipo de evaluación del inhibidor de incrustaciones en condiciones estáticas

Los ensayos consisten en agregar 400 mL del agua sintética en el interior de la celda, donde será dosificado el inhibidor de incrustaciones. Esta solución es saturada con CO₂ durante 30 minutos y posteriormente es expuesta a una temperatura constante de 71°C durante 24 horas, creando las condiciones ideales para que ocurra la precipitación de sólidos en el sistema. El agua sintética empleada en los ensayos es obtenida a partir de la mezcla de dos soluciones (1 y 2) cuya composición química es establecida en la norma (NACE TM0374, 2001). La solución 1 es rica en iones de Ca⁺² y la solución 2 es la portadora de los iones HCO₃ (Tabla 4).

Tabla 24. Composición química de las aguas sintéticas

Solución 1	Solución 2
12,15 g/L CaCl ₂ .2H ₂ O*	7,36 g/L NaHCO ₃
3,68 g/L MgCl ₂ .6H ₂ O	33,00 NaCl
33,00 g/L NaCl	-

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

Generalmente, las aguas sintéticas poseen una mayor concentración de sales en comparación con las aguas de producción. Esto permite realizar la evaluación del producto antiincrustante bajo condiciones más agresivas, de manera de garantizar un mejor desempeño del producto. .Transcurrido el tiempo establecido para el ensayo, la solución es separada de los sólidos que precipitan, para luego ser sometidos a los respectivos análisis (Tabla 5).

Tabla 25. Análisis de las muestras líquidas y sólidas

Análisis	Tipo de muestra
Cantidad de iones en solución (Norma ISO-11885 para determinación de metales)	Líquida
Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	Sólida
Microanálisis de Dispersión de Energía de Rayos X (EDX)	Sólida
Difracción de Rayos X (DRX)	Sólida

Los análisis de las muestras sólidas permiten determinar la acción del inhibidor sobre la conformación de las redes cristalinas y el de las muestras líquidas determina la cantidad de CaCO_3 que se mantuvo en solución, de estos resultados se puede determinar la eficiencia del producto (Castillo y García 2005).

Evaluación de la eficiencia del inhibidor de incrustaciones en condiciones estáticas utilizando aguas de formación

Una vez realizada la evaluación del inhibidor de incrustaciones a base de sábila grado industrial según las especificaciones de la norma (NACE TM 0374, 2001), es necesario llevar a cabo nuevamente el ensayo, pero esta vez, usando el agua de producción proveniente del sistema a evaluar seleccionado (Castillo y García 2005).

En este análisis se evalúa la eficiencia del producto antiincrustante con las aguas de campo, con la finalidad de realizar la optimización de las dosis para ese sistema específico. Los resultados obtenidos sirven de apoyo para predecir el comportamiento del producto en condiciones de campo.

De la misma forma que con el experimento realizado con aguas sintéticas, culminado el ensayo se procede a realizar los respectivos análisis de las muestras líquidas y sólidas resultantes (Tabla 5), para así determinar finalmente la eficiencia del producto.

Evaluación de la eficiencia del inhibidor de incrustaciones a base de *Aloe vera* a escala de laboratorio simulando condiciones de campo

Para la evaluación de la eficiencia del inhibidor de incrustaciones a condiciones de campo, se realizan ensayos en autoclaves de 2 litros, capaces de soportar 1500 psig y temperaturas inferiores a 360 °C (Figura 4). Luego de obtener la dosis óptima del inhibidor de incrustaciones en los ensayos en celdas de vidrio (Figura 3), se procede a realizar la evaluación simulando las condiciones operacionales del sistema a evaluar, de manera de tener el comportamiento del producto en condiciones de mayor criticidad, afinando así la dosis óptima para la evaluación en campo (Castillo y García 2005).

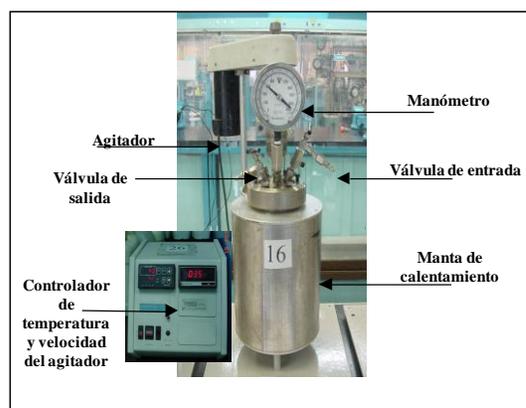


Figura 51. Montaje experimental del equipo de evaluación de inhibidores de incrustaciones simulando condiciones de campo

Estos ensayos consisten en agregar en el autoclave 400 mL del agua de campo, posteriormente, se añade la dosis óptima de inhibidor de incrustaciones y se satura con dióxido de carbono (CO₂). El autoclave es colocado en la manta de calentamiento, se inserta la Termocupla y se presuriza el sistema con Nitrógeno hasta

llegar a la presión requerida de ensayo (presión operacional). Cabe destacar que debido a las condiciones del autoclave la presión máxima de los ensayos debe ser 1500 psig.

El ensayo se realiza durante 24 horas, transcurrido el tiempo del ensayo es separada la solución de los precipitados para llevar a cabo nuevamente los análisis descritos en la evaluación con celdas de vidrio (Tabla 5).

PRUEBAS DE COMPATIBILIDAD ENTRE PRODUCTOS QUÍMICOS Y EL INHIBIDOR DE INCRUSTACIONES A BASE DE *ALOE VERA*

La industria no sólo tiene que enfrentarse con problemas de incrustaciones en sus instalaciones, sino que conjuntamente realizan la lucha contra una gran variedad de inconvenientes aplicando una serie de tratamientos químicos, como lo son: desemulsificante, dispersante de asfaltenos, y anticorrosivos, entre otros. Es por ello, que resulta fundamental realizar la evaluación de estos productos en presencia del inhibidor de incrustaciones, con el fin de verificar que no existan problemas de compatibilidad, es decir, que no se vea alterada la eficiencia de los productos.

Las pruebas de compatibilidad consisten en realizar evaluaciones cruzadas con los productos en estudio, donde se evalúa que la eficiencia de un producto no se vea afectada por la presencia de otros tratamientos. A manera de ejemplo se presentan las diferentes pruebas de compatibilidad realizadas para la prueba de campo en la División Oriente, campo El Furrial.

Prueba de eficiencia del desemulsificante

En la evaluación de la eficiencia del desemulsificante se emplea la técnica de pruebas de botellas. Antes de la evaluación, se debe realizar un análisis que permita determinar el contenido porcentual de agua y sedimentos, el cual es utilizado de base de comparación de la eficiencia de los ensayos. En la Figura 5 se evidencia el

comportamiento del producto desemulsificante en la separación de las fases agua-crudo.

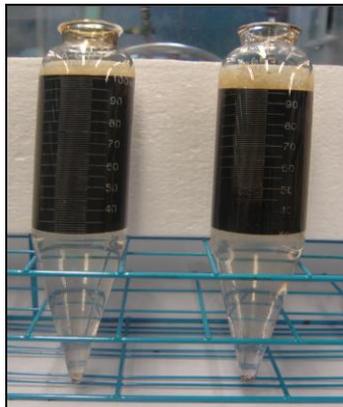


Figura 52. Evaluación de la eficiencia del desemulsificante en las pruebas de compatibilidad

La metodología que se debe emplear para la realización de esta prueba se describe en la Figura 6.

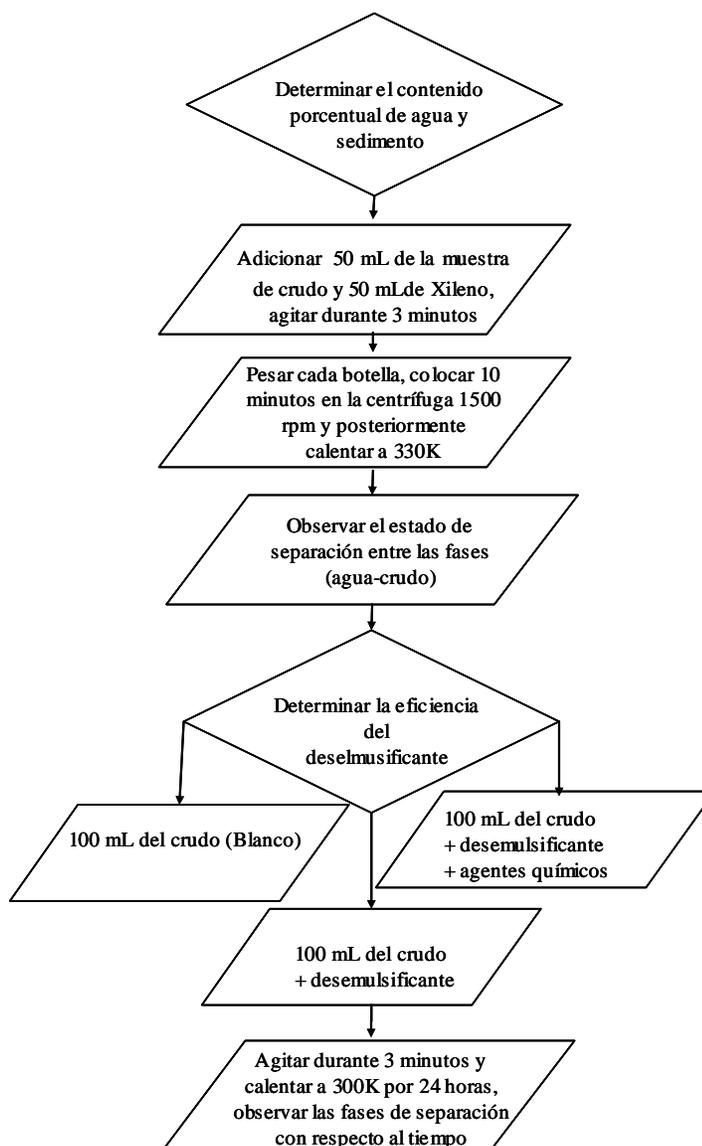


Figura 53. Metodología para la evaluación del desemulsificante

Prueba de eficiencia del dispersante de asfaltenos

Para la evaluación de la habilidad de los productos inhibidores de precipitación de asfaltenos, se utiliza el método de umbral de floculación, que consiste en titular una solución de crudo estabilizado, en tolueno, con n-heptano y determinar el punto final midiendo los cambios de absorbancia a una longitud de onda fija.

Con este método se obtienen curvas similares a la Figura 7. El mínimo de la curva corresponde al menor volumen de n-heptano requerido para que comiencen a formarse las partículas de asfalteno y recibe el nombre de umbral de floculación. De esta manera, el producto que desplaza el umbral de floculación a un mayor volumen de n-heptano, es el más adecuado para ese crudo. Este es un método confiable, reproducible y rápido que permite evaluar la eficiencia de inhibidores de precipitación de asfaltenos.

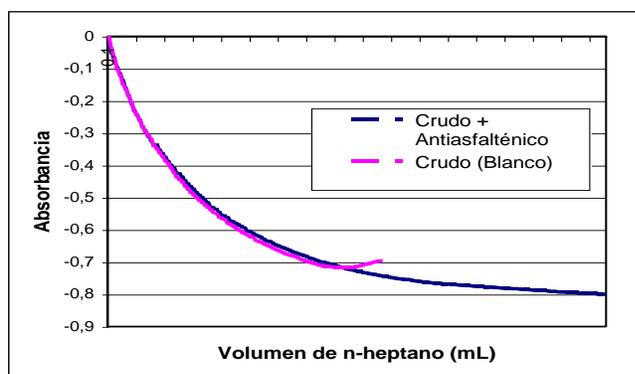


Figura 54. Ejemplo de determinación del umbral de floculación de asfaltenos

La Figura 8 muestra un esquema del equipo empleado para determinar el umbral de floculación de los asfaltenos.

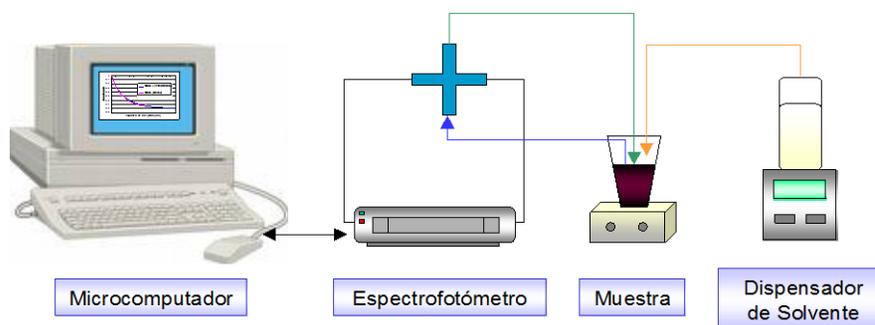


Figura 55. Esquema del equipo para la determinación del umbral de floculación de los asfaltenos

La metodología empleada para llevar a cabo la evaluación del dispersante de asfaltenos se puede observar en la Figura 9.

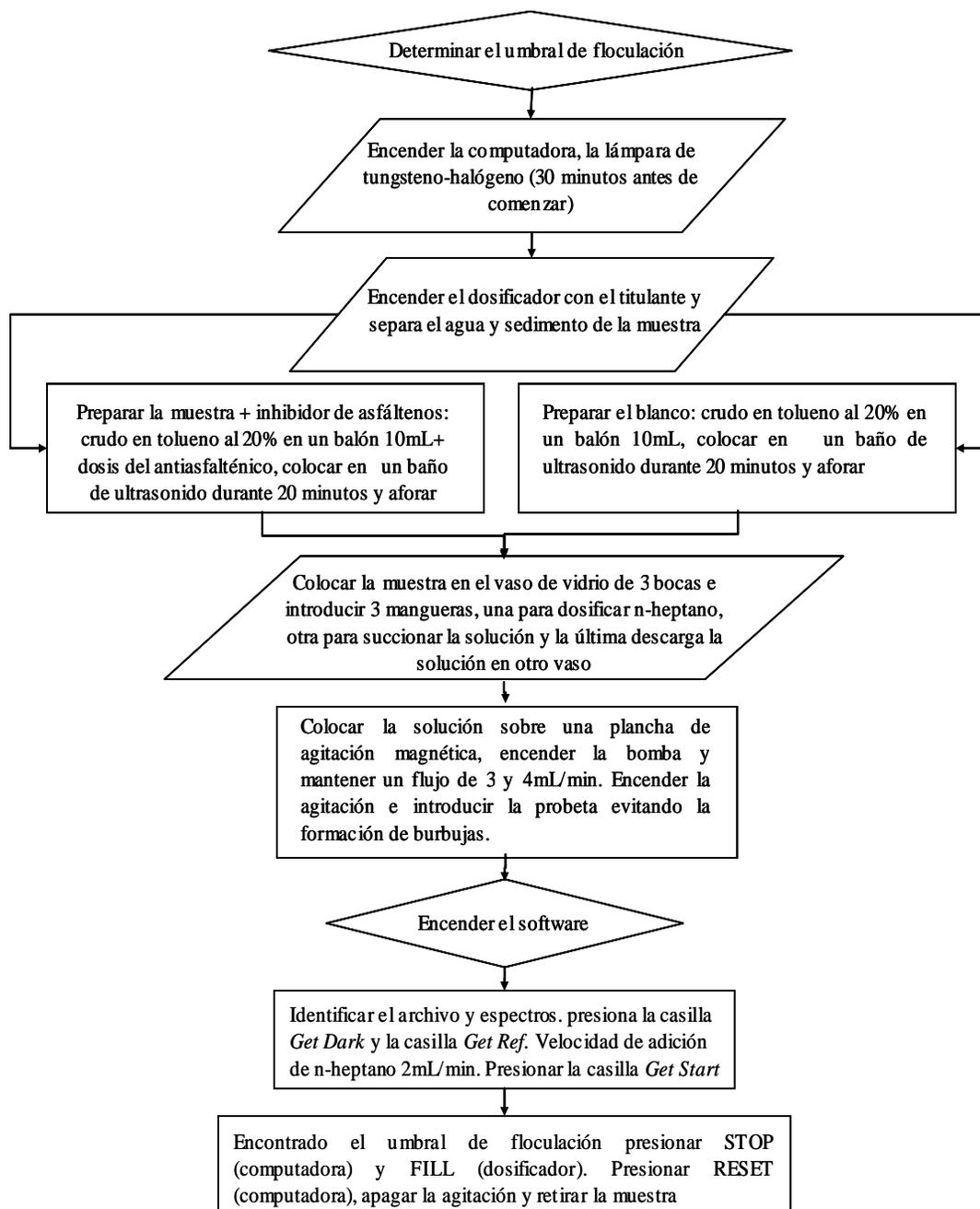


Figura 56. Metodología para la evaluación del dispersante de asfaltenos

Para este análisis se considera que un volumen mayor a 50 mL de n-heptano dosificado corresponde al 100 % de eficiencia de inhibición de precipitación de asfaltenos (León et al. 1997).

INSPECCIÓN PRE-PRUEBA DE CAMPO

Antes de dar inicio a la aplicación del tratamiento antiincrustante, es necesario realizar una inspección de las instalaciones del sistema, con el objetivo de verificar la operatividad de los equipos, el estado y las infraestructuras disponibles, que permitan la optimización y seguimiento de la evaluación del producto en campo (Figura 10).



Figura 57. Instalaciones del sistema para la evaluación del producto

Por la versatilidad que presenta el inhibidor de incrustaciones a base de sábila, el mismo puede ser inyectado en diferentes lugares del sistema como: a nivel de fondo de pozo, en el cabezal de pozo, en las líneas de transferencia, en las estaciones de flujo o en otras instalaciones donde se tengan temperaturas inferiores a los 140 °C.

El sistema debe contar con tanques para el almacenamiento del producto, los cuales debe ser preferiblemente de color oscuro para evitar así su degradación y alargar el tiempo de vida. Adicionalmente, se requiere de capilares y bombas para la dosificación del producto (Figura 11).



Figura 58. Tanques de almacenamiento y sistemas de inyección del producto

Durante la evaluación en campo, es de gran importancia realizar un seguimiento de los parámetros de presión y temperatura, ya que un aumento significativo en la presión de la línea o cabezal, podría deberse a la obstrucción en las tuberías ocasionado por el depósito de sólidos incrustantes. Por tal razón, es indispensable que durante los días establecidos para la evaluación del inhibidor, llevar un control diario de estos parámetros (Figura 12).



Figura 59. Equipos de medición en línea de presión y temperatura

El sistema a evaluar debe contar con tomas de muestras del agua asociada al crudo, para posteriormente proceder a la realización de los análisis correspondientes (Tabla 5) para la evaluación del producto (Figura 13).



Figura 60. Instalaciones para la toma de muestra en el Campo Furrial, pozo Ful 51,

El uso de cupones de incrustaciones en línea constituye, uno de los métodos de evaluación más práctico para realizar el seguimiento al desempeño de un tratamiento antiincrustante o para medir el grado de severidad incrustante de un sistema de producción de petróleo. Los cupones de incrustaciones son láminas de acero

perforadas con un mínimo de 6 a 8 huecos de diferentes diámetros, con la finalidad de lograr que exista mayor tendencia de precipitación de sólidos (Figura 14) (Moreno 2006).

Otro de los testigos empleados para la evaluación del producto antiincrustante son los reductores, ubicados generalmente en la caja de choque del pozo. Los reductores son secciones de tubería con menor diámetro que el de la línea principal, ocasionando una mayor caída de presión y aumentando la agresividad del sistema.



(a) (b)

Figura 61. Testigos empleados para la evaluación (a) Reductor, (b) Cupón de incrustaciones

MANUFACTURA DEL INHIBIDOR DE INCRUSTACIONES A BASE DE *ALOE VERA*

Especificaciones

Para la determinación de las especificaciones del producto, fue necesario llevar a cabo la caracterización física y química del inhibidor de incrustaciones, donde se pudo evidenciar que el producto está compuesto principalmente por los siguientes grupos funcionales: alcoholes, alcanos, alquenos, alquinos, aromáticos, ácidos carboxílicos y aldehídos.

Así mismo, se determinó que el inhibidor posee una estabilidad térmica de hasta 125 °C, que es soluble en agua y parcialmente en metanol. Adicionalmente, se aprecia, que este producto se comporta como un fluido newtoniano en un rango de 0,1 % p/p hasta 30 % p/p, que su pH es aproximadamente 4,96 y su conductividad es 24,9 mS/cm.

Manufactura, preservación y almacenamiento

Para la manufactura del inhibidor de incrustaciones se estableció un protocolo, donde se presentan de forma clara y precisa los pasos necesarios para realizar la formulación.

Los reactivos empleados para la formulación del inhibidor fueron:

- Agua destilada (pH=6,7-6,8).
- Concentrado de sábila grado industrial.
- Preservantes como el ácido Ascórbico (99,5% pureza) y el Liposerve PP (Preservante Comercial, Componente activo fenoxietanol).

El inhibidor de incrustaciones es preparado en función de la cantidad aproximada requerida para la evaluación, tomando en consideración la duración de la prueba y la dosis óptima resultante de los ensayos en laboratorio.

De acuerdo al grado de concentración de la materia prima del inhibidor, se debe realizar la dilución hasta alcanzar el 15% de la solución, según Patente N° US 2007/0281866 A1 (Viloria et al. 2007). De igual forma, para garantizar la estabilización microbiológica del producto se deben agregar preservantes como: el ácido ascórbico que actúa como antioxidante y el Liposerve PP, cuyo funcionamiento es de amplio espectro. Para la dosis de cada producto preservante se debe garantizar que la concentración final de la mezcla se tenga una concentración de 0,1% p/p ácido Ascórbico y que la del Liposerve PP sea de 0,3%, de esta forma se garantiza la estabilidad y preservación del producto (Carrasquero 2007).

Para comenzar con la preparación, todos los componentes deben ser agregados en el reactor y posteriormente iniciar la agitación y calentamiento de la mezcla hasta 80 °C durante 20min, la solución resultante debe tener una concentración crítica del 15 %.

La solución resultante debe ser bombeada en caliente al envase de almacenamiento y cerrada herméticamente. Esto con la finalidad de crear un vacío en el envase y así evitar el posible ataque de microorganismos u oxidación con el aire. El producto debe ser almacenado en un lugar fresco y no exponerlo a fuentes de calor o radiación (Figura 15). Finalmente se debe transportar al lugar de la prueba, evitando la exposición a la luz solar.



Figura 62. Montaje experimental del equipo de preparación y almacenamiento del inhibidor de incrustaciones

EVALUACIÓN DEL PRODUCTO EN CAMPO

Para proceder a la evaluación y certificación del inhibidor de incrustaciones A BSE de *Aloe vera*, en las instalaciones de la industria, es necesario llevar a cabo una serie de actividades como revisión, seguimiento y finalización de la prueba.

Revisión del estado de las instalaciones del sistema antes de la aplicación del producto

Para dar inicio a la inyección del producto, se debe verificar el estado de las instalaciones donde se va a realizar la evaluación del producto. En función de la agresividad del pozo, a cada sistema se le inyecta un tratamiento químico antiincrustante de forma continua, el cual no puede ser detenido por mucho tiempo. Es por ello, que antes de comenzar la aplicación del nuevo producto, se debe constatar que las instalaciones se encuentren completamente libres de depósitos de sales. En caso contrario, es necesaria una limpieza nuevamente de las instalaciones, para así evitar promover la nucleación en el sistema, y con ello la precipitación de incrustaciones.

Debido a que el pozo se encuentra recibiendo un tratamiento químico antiincrustante comercial, se debe detener la inyección del producto químico por un lapso de 30 minutos aproximadamente o por el tiempo establecido por mutuo acuerdo con el custodio de la instalación, de manera de garantizar que no exista ningún inconveniente por la incompatibilidad de los productos.

Los testigos empleados para evaluar la eficiencia del producto, como son: los cupones de incrustaciones y los reductores, deben ser instalados sin imperfecciones en la superficie y completamente limpios, antes de comenzar con la inyección del inhibidor de incrustaciones a base de *Aloe vera*. Así como también, se debe tomar una muestra del agua de producción antes de aplicar el inhibidor, con el propósito de realizar una caracterización del agua sin tratamiento alguno. Adicionalmente, se debe tomar un

registro de los datos de producción, temperatura y presión al inicio de la inyección, a fin de comenzar el seguimiento de la prueba.

Seguimiento

En mutuo acuerdo con el personal del área y de Intevep, se realiza el seguimiento y evaluación del producto en campo, con la finalidad de llevar a cabo de manera eficiente la actividad. Durante el transcurso de la prueba de campo, se debe realizar el muestreo diario del agua de formación, para posteriormente llevar a cabo la determinación del contenido de calcio. Esto con el fin de compararlo con la concentración inicial de calcio en el sistema antes de la inyección del producto, para lo cual se requiere de la previa separación del agua de formación del crudo.

Con estos resultados, se puede evidenciar el perfil de comportamiento del contenido de calcio durante la evaluación del inhibidor, determinando si la concentración de Ca^{+2} se ha mantenido en solución o por el contrario si ha precipitando ocasionando la obstrucción del sistema. Estos análisis pueden realizarse en los laboratorios cercanos al sistema de prueba, si cuentan con los materiales necesarios para las mismas, empleando la técnica de titulación complejométrica (ASTM 2003) o de lo contrario será necesario establecer la logística para el traslado de las muestras a Intevep. En este caso, la determinación de calcio se realizará mediante Espectroscopía de Emisión Óptica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES) (ISO 11885, 2007).

De igual forma, es necesario realizar un seguimiento diario de la presión y temperatura, con el fin de verificar si existe obstrucción en las líneas de flujo. Para la evaluación de la eficiencia del inhibidor de incrustaciones, se realiza la revisión de los testigos empleados en la evaluación del producto como: los cupones de incrustaciones, reductor o el cabezal dependiendo de las instalaciones existentes. La misma, es llevada a cabo en el tiempo establecido por el custodio de la instalación y por el personal de Intevep al inicio de la prueba.

Según las condiciones encontradas en el cupón y reductor, es decir, en caso de que se encuentren con depósitos de sólidos, es necesario reemplazarlos de acuerdo a lo determinado en ese momento por PDVSA y se realiza el ajuste de la dosis empleada del inhibidor de incrustaciones hasta optimizarla. Posteriormente, los testigos (cupones y reductor), son enviados a Intevep para la caracterización de los sólidos presentes.

Al transcurrir el tiempo establecido para la prueba de campo, se hace una última revisión del sistema, cupones, reductor, datos de operación, se tomará la última muestra de crudo-agua y finalmente, se detiene la inyección del tratamiento químico antiincrustante a base de *Aloe vera*.

Finalización de la prueba

Al culminar la evaluación del inhibidor de incrustaciones a base de *Aloe vera*, se reporta los resultados en un documento donde se incluyen las conclusiones de la prueba de campo y las posibles recomendaciones.

CONCLUSIONES

La evaluación del producto antiincrustante a base de sábila representa una gran oportunidad tanto para el impulso de tecnologías propias así como para el desarrollo agroindustrial del país.

La elaboración del protocolo permite llevar a cabo de manera eficiente todas las actividades requeridas para aplicar, evaluar y validar la eficiencia de este producto en las instalaciones de subsuelo y superficie; iniciando desde la caracterización del sistema, mediante la evaluación de la tendencia incrustante, lo que permite decidir si la evaluación continúa, o por el contrario el sistema no clasifica como altamente agresivo para la realización de la prueba.

Antes de dar inicio al escalamiento de la tecnología, es necesario realizar el levantamiento de toda la información relevante para la prueba. Esto permitirá, tener un panorama general del sistema a evaluar. Seguidamente, es necesario llevar a cabo las pruebas de laboratorio, con el fin de predecir el comportamiento que va a tener el producto en condiciones reales, así como, obtener la dosis óptima del sistema en estudio.

Generalmente, estos sistemas no sólo presentan problemas de incrustaciones, sino que adicionalmente, vienen acompañados de una serie de inconvenientes que dificultan el aseguramiento de flujo, los cuales son mitigados a través del uso de tratamientos químicos específicos. De allí la gran importancia de los resultados obtenidos en las pruebas de compatibilidad con el producto antiincrustante a base de *Aloe vera*, a fin de asegurar la integridad de las instalaciones.

Existen pozos de tan alta criticidad, que con sólo durar unas horas sin producto antiincrustante, se produce la deposición de sólidos en las instalaciones, razón por la cual en su mayoría reciben un tratamiento de forma continua. Resulta fundamental para comprobar la eficiencia del producto, realizar una inspección pre-prueba de

campo, con la finalidad de constatar las condiciones de las instalaciones y tomar las medidas pertinentes de acuerdo a los resultados.

Debido a que el origen de las incrustaciones se debe, fundamentalmente, al proceso de nucleación, se debe garantizar que antes de la aplicación del producto a base de sábila, no exista la presencia de sólidos en el sistema, puesto que promovería inmediatamente la formación de las incrustaciones. Esto implica altos desembolsos provocados por las operaciones de remoción, por el reemplazo de las tuberías o partes de las instalaciones.

Los sistemas seleccionados para la aplicación del inhibidor deben contar con la infraestructura necesaria para llevar un seguimiento del comportamiento del producto durante toda la prueba, siendo necesario en muchas ocasiones la adecuación de las instalaciones a través de la instalación de testigos como cupones de incrustaciones o reductores u otros sistemas que permitan evaluar el comportamiento del producto.

Dependiendo de las características del sistema y los resultados obtenidos en las pruebas de laboratorio, se procede a llevar a cabo la manufactura de la cantidad de producto requerido en función de la dosis óptima obtenida en el laboratorio. Cabe resaltar, que por ser este producto biodegradable requiere de ciertos preservantes para garantizar su estabilización microbiológica, en este caso en particular, se emplea el ácido ascórbico como antioxidante y el Liposerve PP como preservante de amplio espectro.

La fase final de este protocolo contempla la evaluación del producto en las instalaciones de la industria, para lo cual se debe realizar un seguimiento del comportamiento del inhibidor a través de inspecciones de las condiciones de los testigos empleados (cupones, reductor) durante toda la evaluación. Una vez finalizada todas las etapas contempladas en el protocolo, se procede al análisis de los resultados de la evaluación emitiendo las conclusiones y recomendaciones en cada caso.

Es importante resaltar, que el cumplimiento de cada una de las fases desarrolladas en este protocolo, permitirá llevar a cabo la evaluación y certificación en campo del producto antiincrustante a base de *Aloe vera* de manera eficiente.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

ASTM International. Standard Practice for General Techniques for Obtaining Infrared Spectra for Qualitative Analysis. , 2007.

ASTM International. Standard Test Methods for Calcium and Magnesium in Water, 2003.

ASTM International. Standard Test Method for Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter. , 2002.

ASTM International. Standard Test Method for Water and Sediment in Crude Oil by the Centifuge Method. , 2002.

CARRASQUERO, M. Estudio De La Preservación y Estabilidad de un Inhibidor de Incrustaciones a Base de *Aloe Vera*. Proyecto de Pasantías. Los Teques: Universidad de Carabobo; PDVSA Intevep, 2007.

CASTILLO L, et al. New Product for Inhibition of calcium scale in natural gas and facilities based on *Aloe Vera* application in Venezuelan oilfields. SPE 123007, 2009.

CASTILLO, L. y GARCÍA J. Procedimiento para la evaluación de inhibidores de incrustaciones (M - 0430). PDVSA Intevep, 2005.

(a) CASTILLO, L. et al. Polisacáridos naturales como agentes inhibidores de incrustaciones (INT-11789). Los Teques: PDVSA Intevep, 2008.

(b) CASTILLO, L. et al. Escalamiento Tecnológico de un Inhibidor de incrustaciones a base de *Aloe Vera* (INT-11930). Los Teques, Venezuela: PDVSA Intevep, 2008.

(c) CASTILLO, L. et al. Escalamiento tecnológico de un inhibidor de incrustaciones a base de *Aloe Vera*, pozo FUL-51, campo El Furrial (INT-12049). Los Teques, Venezuela: PDVSA Intevep, 2008.

COVENIN. Crudos. Determinación del contenido de agua y sedimentos. Método de centrifugación. , 1990.

Grant G, et al. Biological Interactions between Polysaccharides and Divalent Cations: The Egg-Box Model. Febs Letters, 1973.

ISO. Water Quality – Determination of Selected Elements by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES). (11885). Segunda edición, 2007.

MORENO, Nelson. Implementación del sistema de monitoreo con cupones de incrustación En los pozos MGB 38 y MGB 43 de Barua Motatan”. Informe Técnico (II-TOM-ICM-06-002). Maracaibo: PDVSA Exploración y Producción, 2006.

NACE International. 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).NACE Standard TM0374. , 2001.

TORÍN, E., et al. Obtención y Evaluación del inhibidor de incrustaciones a base de *Aloe vera* grado industrial (NTE-0418). PDVSA Intevep, 2009.

VILORIA, A., et al. “Aloe Derived Scale Inhibitor”. PDVSA Intevep, Estados Unidos , 2007.

**ANEXO 2. PROCESOS DE PRODUCCIÓN DEL *ALOE VERA* GRADO
ALIMENTICIO**

El proceso convencional empleado en el *Aloe vera* (contempla una serie de etapas:

Recepción: en esta fase las pencas de la plantas son sometidas a un proceso minucioso de selección, ya que las hojas deben cumplir con ciertas características. Las mismas, deben tener un peso mayor o igual a 400 g, no debe existir presencia de hongos y finalmente deben presentar una coloración completamente verde; de esta manera poder cumplir con las especificaciones requeridas para los productos del consumo humano.

Lavado: una vez seleccionadas las pencas, se procede a realizar el lavado de las mismas. En primer lugar, las hojas pasan a través de un equipo de lavado con cepillos, el cual tiene por objeto remover las impurezas existentes en la superficie de la planta. Seguidamente, son transportadas a una tina de enjuague, donde se emplea una solución de 250 ppm de hipoclorito de sodio durante 1 minuto, con el fin de desinfectar las pencas de *Aloe vera* de cualquier hongo y bacteria, ya que en su cultivo no se emplea ningún tipo de productos agroquímicos.

Despunte: En esta etapa a las hojas o pencas de la planta se le secciona la punta, con la finalidad de lograr una separación aguas arriba del proceso del acíbar existente. El acíbar es el líquido de coloración amarilla que rodea al gel, este posee propiedades laxantes y en altas concentraciones puede llegar a ser perjudicial para la salud, es por ello, que en los procesos relacionados con el *Aloe vera* destinada al consumo humano, resulta necesario lograr la separación total de esta sustancia.

Descortezado manual: en los procesos de *Aloe vera* destinados al consumo alimenticio, el 99% de la materia prima está definida por el gel existente en la planta, por tal razón es necesario incluir en el proceso una etapa de descortezado, en esta sección se les retiras las espinas que se encuentran a los lados de la hoja. Esta actividad generalmente es realizada de forma manual, de manera de garantizar que no queden restos de las espinas en el proceso. Implicando un incremento en el recurso humano y en los costos de producción.

Molienda: el gel de *Aloe vera* pasa a través de una etapa de molienda que consiste en realizar varios cortes a las pencas con la finalidad de minimizar el tamaño, de manera de facilitar las etapas de procesamiento siguiente y así evitar posibles obstrucciones.

Desdoblamiento y desactivación enzimática: La aplicación de enzimas en el proceso, tiene como función principal partir las largas cadenas de los polisacáridos presentes en la planta, los cuales representan el principio activo del inhibidor de incrustaciones. Sin embargo, así como es importante la aplicación del tratamiento enzimático para aumentar la eficiencia del producto, es de vital importancia la desactivación de la misma, el cual es realizado a través del calentamiento. La enzima origina un proceso de hidrólisis, que si no es detenido a tiempo provoca un rompimiento excesivo de las cadenas largas de los polisacáridos, llegando a afectar la eficiencia del producto de forma considerable.

Despulpadora: En el proceso es considerado el uso de la despulpadora, cuyo objetivo principal consiste en la eliminación de la mayor cantidad de partículas de gran tamaño formadas básicamente por la corteza de las pencas. Esta fase del proceso facilita las operaciones aguas abajo del proceso, evitando algún tipo de obstrucción en la sección de filtrado. El residuo de las cortezas es pasado a un molino y es empleado como abono orgánico.

Filtración: Esta sección consiste en la eliminación de las partículas de gran tamaño que se encuentren en la solución después del proceso de despulpado. Disminuyendo así los retrasos o atascamientos en líneas y equipos del proceso.

Clarificadora: la sección de clarificación consiste en una etapa de filtrado con carbón activado, teniendo como principal objetivo lograr una coloración más clara en la solución final siendo este uno de los requisitos exigidos para poder destinar el producto al consumo humano. En esta fase se logra la separación del gel y del acíbar.

Microfiltración y nanofiltración: Esta etapa del proceso consiste en la rectificación y eliminación de las partículas de un tamaño específico, a través de filtros de diámetro de 10^{-6} y 10^{-9} , asegurando así la eliminación del mayor porcentaje de partículas. Esta etapa es requerida antes de pasar a la etapa de concentración y secado. En función de la línea de proceso definida si se desea producir *Aloe vera* 1X esta sería la fase final del proceso.

Concentración al vacío: en esta sección del proceso es retirada el mayor porcentaje de agua existente en la solución, ya que el 99,4% del peso total del *Aloe vera* es agua. De esta etapa se derivan diferentes productos que actualmente se comercializan que varían en el grado de concentración. La fase de concentrado es preliminar a la cámara de secado de manera de facilitar el proceso de neofilización del producto.

Cámara de secado: una vez alcanzado un grado de concentración determinado, la materia prima es llevada a la cámara de secado, en donde se logra una deshidratación del producto 200 veces su peso, el comercialmente conocido *Aloe vera* 200X, logrando un producto en polvo destinado a la industria cosmética y alimenticia. Este proceso es el aplicado para producir leche en polvo.

ANEXO 3. PATENTE *ALOE VERA* GRADO ALIMENTICIO

ANEXO 4. PATENTE *ALOE VERA* GRADO INDUSTRIAL

ANEXO 5. NACE STANDARD TM-0374

**ANEXO 6. DIAGRAMAS DE BLOQUES DE LOS ESCENARIOS DE
PRODUCCIÓN DEL INHIBIDOR DE INCRUSTACIONES A BASE DE *ALOE*
VERA GRADO INDUSTRIAL**

BALANCE DE MASA DEL ESCENARIO DE PRODUCCIÓN 1

Base: kg de pencas de Aloe vera/día	187	Preservantes 1	0,1 % p/p
Horas de operación/día	8	Preservantes 2	0,3 % p/p
Relación solución de lavado/pencas	0,5	Concentración	15,80%
Relación hipoclorito de sodio /agua	250 ppm	Secado hasta	3,93 % de humedad

Escenario 1								
Componentes (kg/día)	1	2	3	4	5	6	7	8
Agua	184,195	93,5	93,5	184,195	176,8272	51,70	125,13	125,13
Azúcares solubles (95% glucosa)	2,805			2,805	2,6928	2,15424	0,53856	0,5224032
Hipoclorito de sodio		0,023375	0,023375					
Preservante 1 Ac Ascorbico (kg)								
Preservante 2 Liposerve (kg)								
Total	187,00	93,52	93,52	187,00	179,52	53,86	125,66	125,65

Componentes (kg/día)	9	10	11	12	13	14	15	16
Agua	122,26	2,87		2,87	0,84	2,03	0,07	1,95
Azúcares solubles (95% glucosa)	0	0,5224032		0,5224032	0,15338645	0,36901675	0,33211507	0
Hipoclorito de sodio								
Preservante 1 Ac Ascorbico (kg)			0,00	0,00	0,00100	0,00240	0,00216	0
Preservante 2 Liposerve (kg)			0,01	0,01	0,00299	0,00719	0,00647	0
Total	122,26	3,39	0,01	3,41	1,00	2,41	0,41	1,95

BALANCE DE MASA DEL ESCENARIO DE PRODUCCIÓN 2

Base: kg de pencas de Aloe vera/día	38	Preservantes 1	0,1 % p/p
Horas de operación/día	8	Preservantes 2	0,3 % p/p
Relación solución de lavado/pencas	0,5	Concentración	17,00%
Relación hipoclorito de sodio /agua	250 ppm	Secado hasta	3,93 % de humedad

Escenario 2								
Componentes (kg/día)	1	2	3	4	5	6	7	8
Agua	37,43	19	19	37,43	37,43	36,31	10,62	25,69
Azúcares solubles (95% glucosa)	0,57			0,57	0,57	0,5529	0,44232	0,11058
Hipoclorito de sodio		0,00475	0,00475					
Preservante 1 Ac Ascorbico (kg)								
Preservante 2 Liposerve (kg)								
Total	38	19,00	19,00	38	38	36,86	11,06	25,80

Componentes (kg/día)	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Agua	25,69	25,16	0,53		0,53	0,17	0,36	0,01	0,35
Azúcares solubles (95% glucosa)	0,1083684		0,1083684		0,11	0,03	0,07	0,07	0
Hipoclorito de sodio									
Preservante 1 Ac Ascorbico (kg)				0,00064	0,00064	0,00020	0,00044	0,0004032	0
Preservante 2 Liposerve (kg)				0,00191	0,00191	0,00060	0,00131	0,00120959	0
Total	25,80	25,16	0,64	0,0025	0,64	0,20	0,44	0,08	0,35

BALANCE DE MASA DEL ESCENARIO DE PRODUCCIÓN 3

Base: kg de pencas de Aloe vera/día	173	Preservantes 1	0,1 % p/p
Horas de operación/día	8	Preservantes 2	0,3 % p/p
Relación solución de lavado/pencas	0,5	Concentración	16,80%
Relación hipoclorito de sodio /agua	250 ppm	Secado hasta	3,93 % de humedad

Escenario 3									
Componentes (kg/día)	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Agua	170,405	86,5	86,5	170,405	163,59		163,59	163,59	48,23
Azúcares solubles (95% glucosa)	2,595			2,595	2,49		2,49	2,49	1,59
Hipoclorito de sodio		0,021625	0,021625						
Preservante 1 Ac Ascorbico (kg)									
Preservante 2 Liposerve (kg)									
Enzima						0,0099648	0,0099648	0,0099648	0,00030
Total	173	86,52	86,52	173	166,08	0,01	166,09	166,09	49,83

Componentes (kg/día)	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Agua	115,36	115,36	111,89	3,47		3,47	0,79	2,68	0,09	2,57
Azúcares solubles (95% glucosa)	0,90	0,86992704		0,86992704		0,87	0,20	0,67	0,60	
Hipoclorito de sodio										
Preservante 1 Ac Ascorbico (kg)					0,00435	0,00435	0,00100	0,00335	0,0030183	
Preservante 2 Liposerve (kg)					0,01305	0,01305	0,00299	0,01006	0,0090548	
Enzima	0,01	0,01		0,01		0,00967	0,00221	0,00745249	0,0067072	
Total	116,26	116,24	111,89	4,35	0,02	4,37	1	3,37	0,72	2,57

**ANEXO 7. TABLAS DE CORRELACIÓN DE BANDAS ASOCIADAS A LOS
ESPECTROS DE ABSORCIÓN EN EL INFRARROJO**



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

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.

(73) Assignee: **Intevep, S.A.**, Caracas (VE)

(21) Appl. No.: **11/443,801**

(22) Filed: **May 30, 2006**

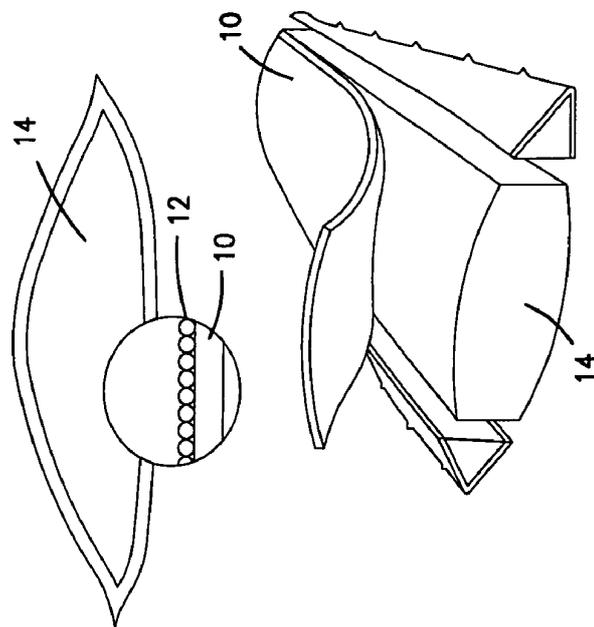


FIG. 1

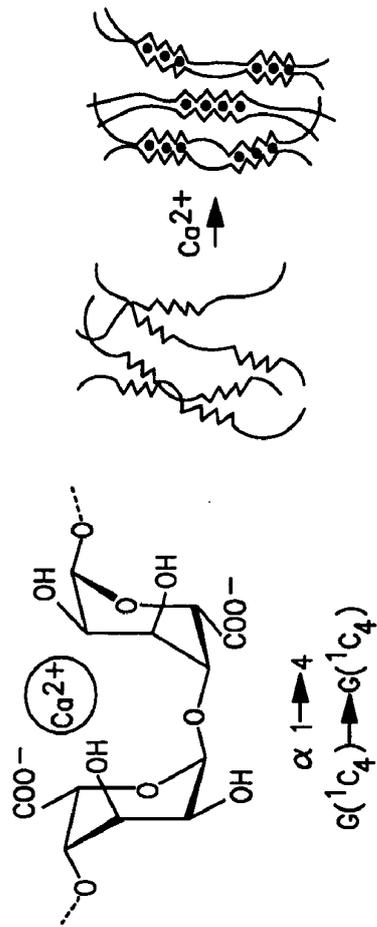


FIG. 2

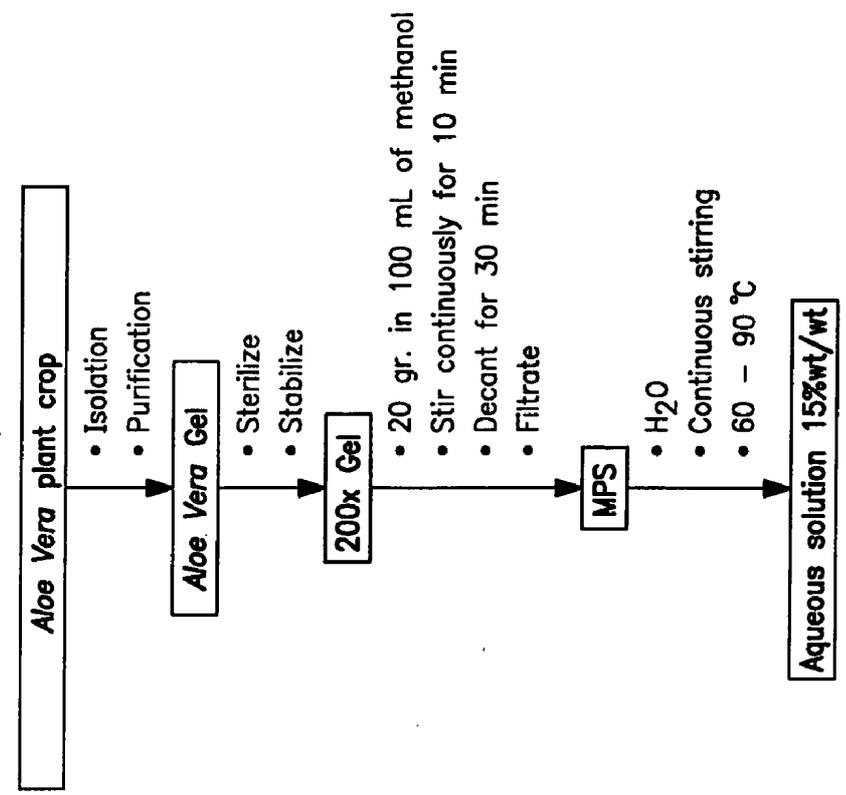


FIG. 3

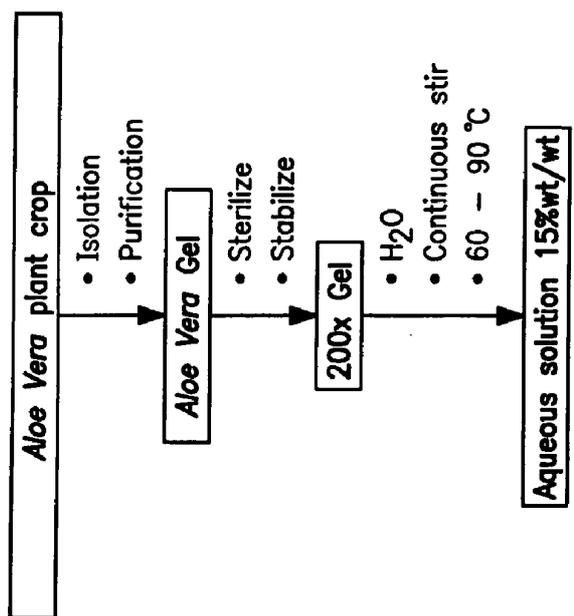


FIG. 4

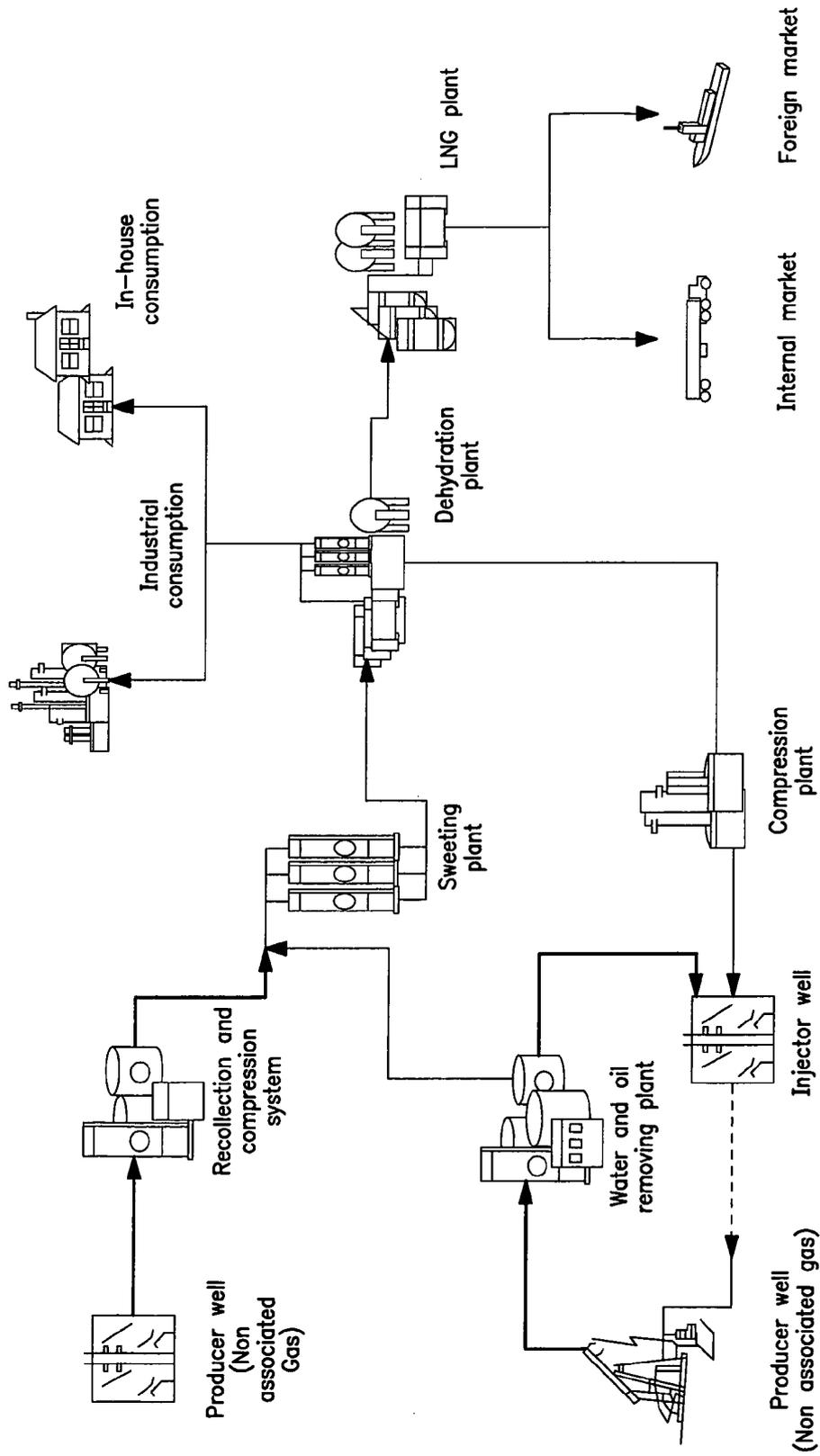


FIG. 5

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 US2003/021182A1. 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.

* * * * *



US 20100075870A1

(19) **United States**

(12) **Patent Application Publication**
Viloria et al.

(10) **Pub. No.: US 2010/0075870 A1**
(43) **Pub. Date: Mar. 25, 2010**

(54) **PROCESS USING ALOE FOR INHIBITING SCALE**

Related U.S. Application Data

(75) Inventors: **Alfredo Viloria**, Caracas (VE);
Luis Castillo, Calabozo (VE); **Jose A. Garcia**, Caracas (VE); **Maria Alejandra Carrasquero Ordaz**, Valencia (VE); **Elluz Vanessa Torin**, Duaca (VE)

(63) Continuation-in-part of application No. 11/443,801, filed on May 30, 2006, now Pat. No. 7,645,722.

Publication Classification

(51) **Int. Cl.**
C02F 5/10 (2006.01)
C09K 8/52 (2006.01)
(52) **U.S. Cl.** **507/90; 252/180; 507/211**

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

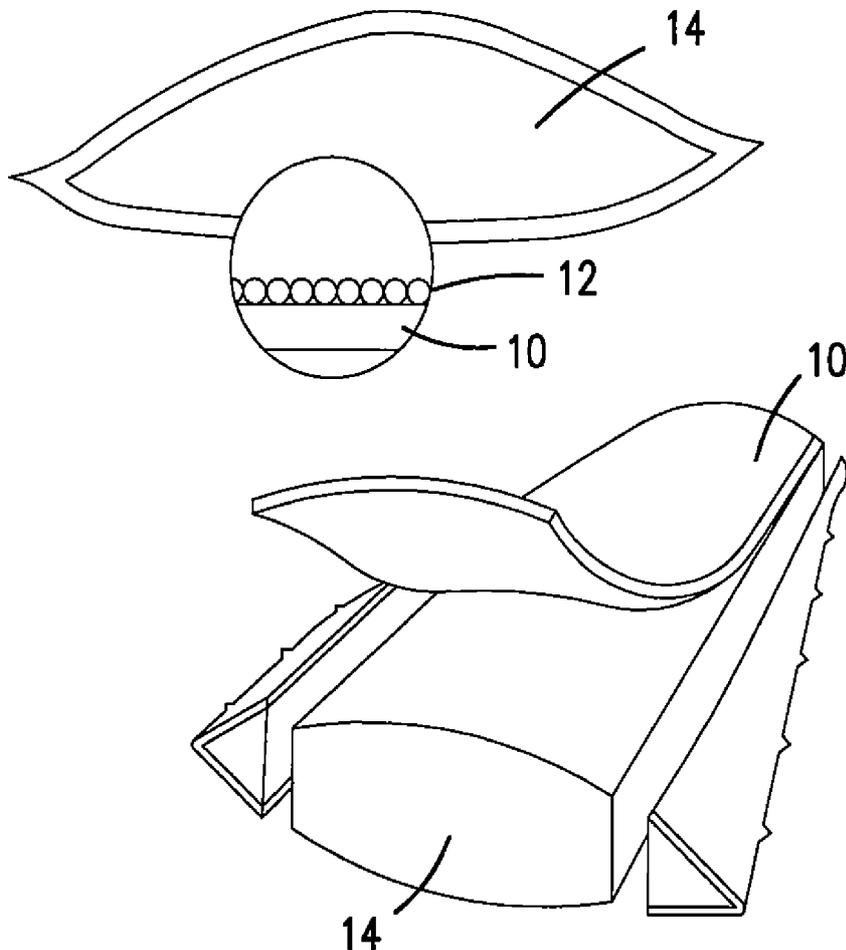
(57) **ABSTRACT**

A method is provided for inhibiting scale in a hydrocarbon system, including the steps of: providing a hydrocarbon system; providing an aloe-derived scale inhibitor; and mixing the aloe-derived scale inhibitor with the hydrocarbon system in amounts effective to inhibit formation of scale. The scale inhibitor is an aloe vera gel/aloe sap mix 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.

(73) Assignee: **INTEVEP, S.A.**, Caracas (VE)

(21) Appl. No.: **12/627,067**

(22) Filed: **Nov. 30, 2009**



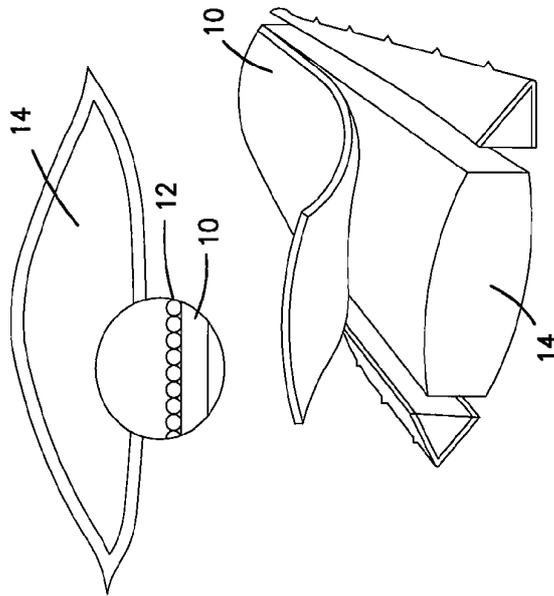


FIG. 1

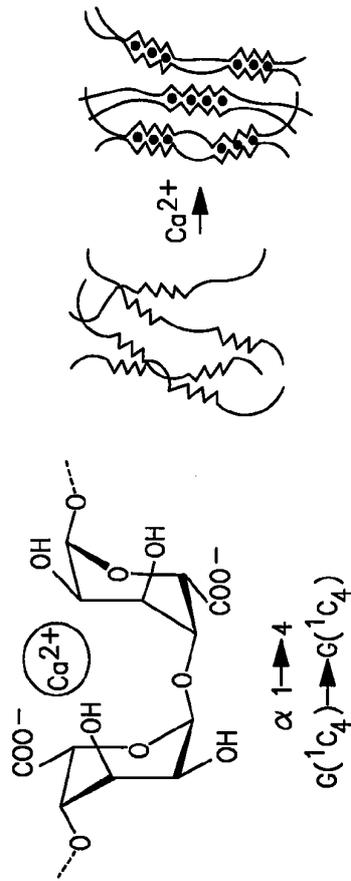


FIG. 2

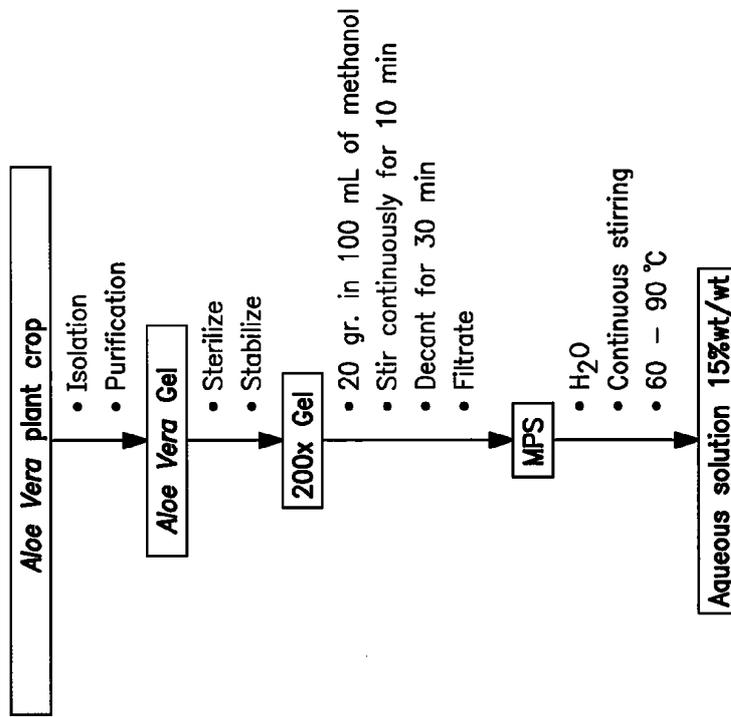


FIG. 3

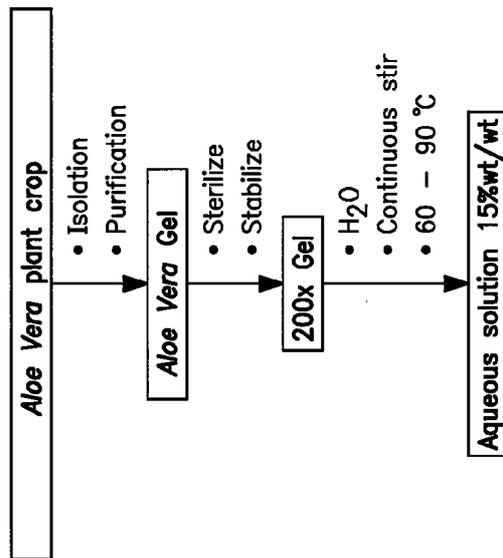


FIG. 4

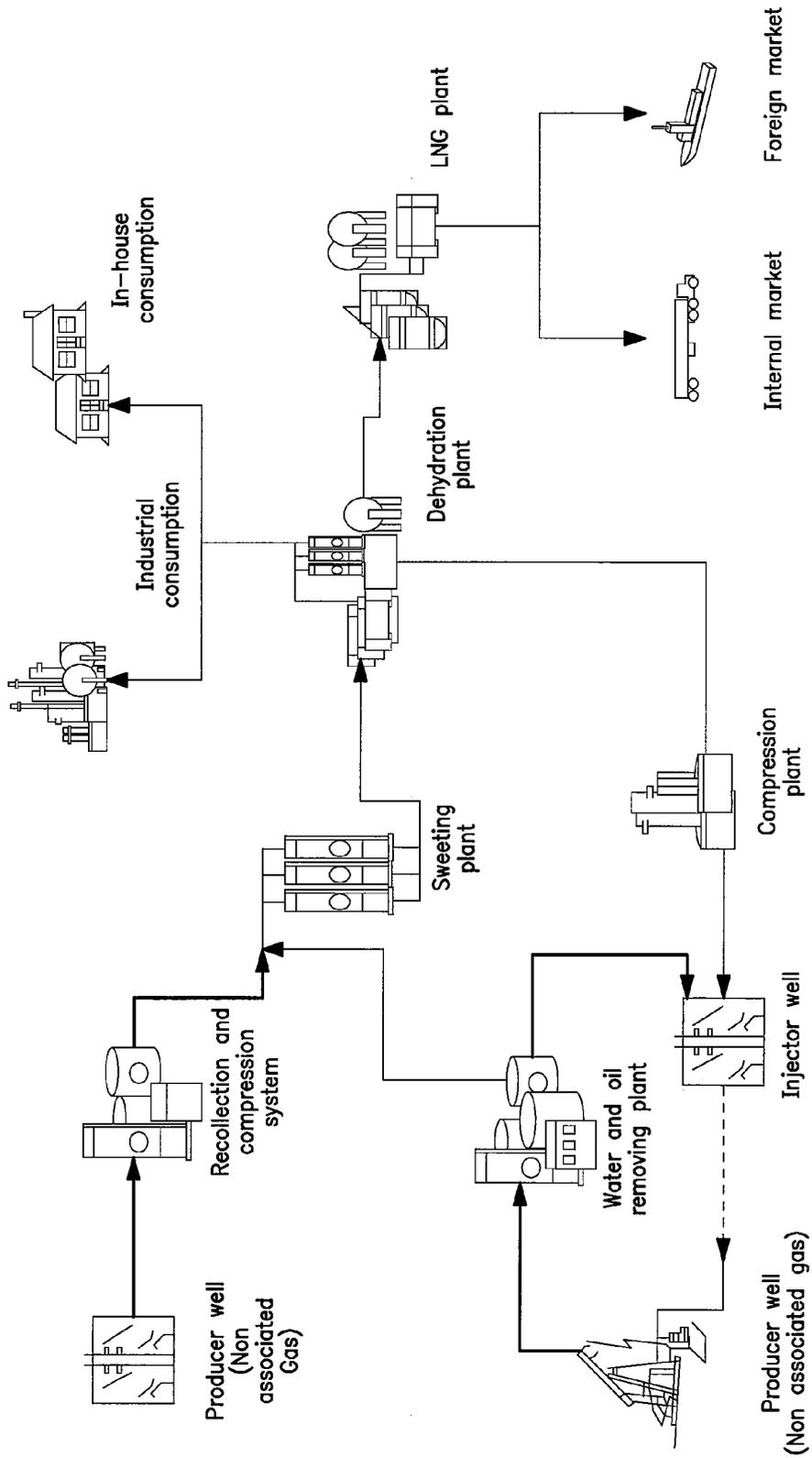


FIG. 5

PROCESS USING ALOE FOR INHIBITING SCALE

CROSS REFERENCE TO RELATED APPLICATION

[0001] This application is a continuation-in-part of co-pending application Ser. No. 11/443,801 filed on May 30, 2006 entitled ALOE DERIVED SCALE INHIBITOR, By Alfredo Vilorio et al.

BACKGROUND OF THE INVENTION

[0002] 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.

[0003] 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.

[0004] 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.

[0005] 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:



[0006] 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.

[0007] 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.

[0008] 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.

[0009] 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.

[0010] 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.

[0011] 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.

[0012] 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.

[0013] Scale inhibitors are generally classified as organic and inorganic. The inorganic types include condensed phosphate, such as polymetaphosphates or dimetallic phosphates.

[0014] 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.

[0015] 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.

[0016] 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.

[0017] 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.

[0018] 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.

[0019] 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.

[0020] 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.

[0021] 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.

[0022] 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.

[0023] It is the primary object of the present invention to provide a solution to this need.

[0024] Other objects and advantages of the present invention will appear herein.

SUMMARY OF THE INVENTION

[0025] According to the invention, the foregoing objects and advantages have been attained.

[0026] According to the invention, a method is provided for inhibiting the formation of scale, which method comprises the steps of providing a hydrocarbon system; providing an aloe-derived scale inhibitor; and mixing the aloe-derived scale inhibitor with the hydrocarbon system in amounts effective to inhibit formation of scale.

[0027] 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.

[0028] Furthermore, according to the invention, a process for making a scale inhibitor comprising polysaccharides obtained from whole leaf aloe vera and/or whole plant aloe vera is disclosed. The whole leaf and/or whole plant aloe vera is dissolved in water at a concentration of between about 5

and about 50% wt/wt. The polysaccharides are then solubilized in water between about 60° C. and about 90° C. The polysaccharides have a hydrocarbon chain structure having carboxyl and alcohol functional groups that interact with divalent ions such as Ca⁺⁺, Mg⁺⁺, and the like.

[0029] 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.

[0030] U.S. patent application Ser. No. 11/443,801, from which this case is a continuation-in-part, presents a scale inhibitor based upon a specifically derived component of aloe vera. According to the present application, a far more simplified additive is produced and used relying upon the whole leaf aloe vera and/or whole plant aloe vera.

[0031] 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.

[0032] 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

[0033] A detailed description of preferred embodiments of the present invention follows, with reference to the attached drawings, wherein:

[0034] FIG. 1 illustrates an *Aloe Vera* plant and parts of the plant which are starting raw materials for the present invention;

[0035] FIG. 2 schematically illustrates an egg-box model showing one mechanism by which the composition of the present invention operates;

[0036] FIG. 3 schematically illustrates the steps of formation of the composition of Example 1;

[0037] FIG. 4 schematically illustrates the steps of formation of the composition of Example 2;

[0038] FIG. 4a schematically illustrates the steps of formation of the composition of Example 3; and,

[0039] FIG. 5 schematically illustrates various industrial and domestic processes with which the composition and method of the present invention can be utilized.

DETAILED DESCRIPTION

[0040] 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 signifi-

cantly with proper operation of the facility. According to the invention, a composition is provided which is useful for inhibiting scale formation in hydrocarbon systems, such as liquid, gas or mixtures thereof, and this composition overcomes the various drawbacks of known compositions as outlined above.

[0041] 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.

[0042] *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. The cellular parenchyma surrounds a jellied, transparent and mucilaginous material, referred to herein as a gel 14. Moreover, vascular packages of the plant have interior cell packages, which contain a yellow sap, i.e. aloe sap or acibar, referred to herein as aloe sap 12, which are found between the two major cells.

[0043] According to the invention, the gel of *Aloe Vera* 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.

[0044] 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.

[0045] 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.

[0046] 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.

[0047] Biopolymers, hydrophilic molecules in a soluble matrix, and other compositions existing in aqueous solutions tend to control CaCO₃ crystal formation.

[0048] The acid group presence from gels of the present invention, for example such as carboxylic acid (—COOH) in soluble protein molecules, interacts with calcium ions (Ca⁺⁺), controlling crystallization. Position and distance of the acid groups in the macromolecules can cooperate to put calcium ions together.

[0049] On the other hand, biopolymer adsorption in specific faces of the CaCO₃ is a key element to control the crystallization process.

[0050] Biomacromolecules can induce CaCO₃ crystal polyforms. Crystallization with biopolymers induces phase transition of the calcite crystal into aragonite.

[0051] 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.

[0052] The composition of the present invention demonstrates efficiency up to 80% at trial conditions established by the standard NACE TM 0374, while efficiency of commercial inhibitors is only between about 15% and 38% at the same trial conditions.

[0053] 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.

[0054] The composition of the present invention can be made from raw materials such as whole leaf aloe vera, whole plant aloe vera and dehydrated *Aloe Vera* gel, preferably having the characteristics as set forth in Table 1:

TABLE 1

Composition 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.

[0055] While in solution, the composition has properties as set forth in Table 2 below:

TABLE 2

Composition aqueous solution characterization.	
Property	Average
pH	3.8
Calcium	3.75% wt/wt

TABLE 2-continued

Composition aqueous solution characterization.	
Property	Average
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

[0056] 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.

[0057] 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.

[0058] Three methods were used to formulate scale inhibitors according to the present invention. The resulting products are referred to herein as Bio-Inh1, Bio-Inh2 and Bio-Inh3. As demonstrated below, each of these products has well defined scale inhibitor characteristics.

Example 1

Preparation of Bio-Inh1

[0059] 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.

[0060] 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

[0061] 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.

[0062] 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.

Example 3

Preparation of Bio-Inh3

[0063] A crop of plants was developed. The whole leaf or whole plant was washed and grinded using known techniques. There was no separation between the *Aloe Vera* gel, aloe sap and leaf epidermis. The composition is then sterilized and stabilized. A 20-gram sample of the composition 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.

[0064] 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. 4a schematically illustrates this formulation process.

[0065] The Bio-Inh3 process produces a composition that is beneficial for industrial use. The use of the whole aloe vera leaf and/or the whole aloe vera plant reduces harvest and separation costs. The Bio-Inh3 process is cost efficient because the separation processes employed in the Bio-Inh1 and Bio-Inh3 processes to obtain pure *Aloe Vera* gel are not needed. The industrial Bio-Inh3 process produces a composition with an aloe vera gel/aloe sap mix. In addition, the Bio-Inh3 composition may be obtained without a drying step by altering the operating conditions in the concentration step.

[0066] The Bio-Inh1, Bio-Inh2 and Bio-Inh3 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.

[0067] 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 identi-

fied 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.

[0068] 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 hydrocarbon system, comprising the steps of:
 providing a hydrocarbon system;
 providing an aloe-derived scale inhibitor, wherein the aloe-derived scale inhibitor is prepared by:
 obtaining *Aloe Vera* plants;
 grinding the *Aloe Vera* plant to produce an aloe vera gel/ aloe sap mix from the *Aloe Vera* plants;
 sterilizing and stabilizing the aloe vera gel/aloe sap mix to provide a stabilized mix; and,
 dissolving the stabilized mix in water to provide the scale inhibitor as an aqueous solution having a concentration of stabilized mix of between about 5 and about 50% wt/wt; and,
 mixing the aloe-derived scale inhibitor with the hydrocarbon system in amounts effective to inhibit formation of scale.

2. The method of claim 1, wherein the hydrocarbon system is selected from the group consisting of liquid, gas or mixtures thereof.

3. The method of claim 1, wherein the aloe-derived scale inhibitor comprises hydrocarbon chain structures having carboxyl and alcohol functional groups.

4. The method of claim 3, wherein the hydrocarbon chain structures having carboxyl and alcohol functional groups interact with divalent ions.

5. The method of claim 1, wherein the hydrocarbon chain structures comprise polysaccharides.

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

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

8. 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.

9. The method of claim 1, further comprising the step of separating an alcohol insoluble fraction from the stabilized mix, and dissolving the alcohol insoluble fraction in water to provide the aloe-derived scale inhibitor.

10. The method of claim 1, 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.

11. The method of claim 1, wherein the dissolving step is carried out to produce the aloe-derived scale inhibitor having a concentration of about 15% wt/wt.

12. 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.

* * * * *



NACE Standard TM0374-2007
(formerly TM0374-2001)
Item No. 21208

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)

This NACE International standard represents a consensus of those individual members who have reviewed this document, its scope, and provisions. Its acceptance does not in any respect preclude anyone, whether he or she has adopted the standard or not, from manufacturing, marketing, purchasing, or using products, processes, or procedures not in conformance with this standard. Nothing contained in this NACE International standard is to be construed as granting any right, by implication or otherwise, to manufacture, sell, or use in connection with any method, apparatus, or product covered by Letters Patent, or as indemnifying or protecting anyone against liability for infringement of Letters Patent. This standard represents minimum requirements and should in no way be interpreted as a restriction on the use of better procedures or materials. Neither is this standard intended to apply in all cases relating to the subject. Unpredictable circumstances may negate the usefulness of this standard in specific instances. NACE International assumes no responsibility for the interpretation or use of this standard by other parties and accepts responsibility for only those official NACE International interpretations issued by NACE International in accordance with its governing procedures and policies which preclude the issuance of interpretations by individual volunteers.

Users of this NACE International standard are responsible for reviewing appropriate health, safety, environmental, and regulatory documents and for determining their applicability in relation to this standard prior to its use. This NACE International standard may not necessarily address all potential health and safety problems or environmental hazards associated with the use of materials, equipment, and/or operations detailed or referred to within this standard. Users of this NACE International standard are also responsible for establishing appropriate health, safety, and environmental protection practices, in consultation with appropriate regulatory authorities if necessary, to achieve compliance with any existing applicable regulatory requirements prior to the use of this standard.

CAUTIONARY NOTICE: NACE International standards are subject to periodic review, and may be revised or withdrawn at any time in accordance with NACE technical committee procedures. NACE International requires that action be taken to reaffirm, revise, or withdraw this standard no later than five years from the date of initial publication. The user is cautioned to obtain the latest edition. Purchasers of NACE International standards may receive current information on all standards and other NACE International publications by contacting the NACE International FirstService Department, 1440 South Creek Drive, Houston, Texas 77084-4906 (telephone +1 [281]228-6200).

Reaffirmed 2007-03-10
Approved November 1974
NACE International
1440 South Creek Drive
Houston, Texas 77084-4906
+1 (281) 228-6200

ISBN 1-57590-124-2
© 2007, NACE International

Foreword

Scale is an adherent deposit of inorganic compounds precipitated from water onto surfaces. Most oilfield waters are brines containing large amounts of calcium salts. When calcium is deposited as calcium sulfate or calcium carbonate scale, a loss of production and increased maintenance expenses can result; therefore, effective scale inhibition is of primary importance to the oil producer.

Scale inhibitors can be used in many circumstances to control scale formation, thereby reducing production difficulties. Scale inhibitors are commercially available and are widely used in oil and gas production systems. The test methods in this standard are designed to provide a relative and quantitative measure of the abilities of scale inhibitors to prevent the precipitation of solids, a necessary and critical stage in the formation of scale. The laboratory screening tests described in this standard cannot and do not allow for the wide variation in water chemistry and system properties seen in field operations. As such they must only be regarded as a starting point in the evaluation of scale inhibitors. The existence and use of these methods allow for a uniform mode of collection of screening test results and facilitate discussion of the results by interested parties.

The test methods in this standard have been selected as a means of comparing, under the specified laboratory conditions, the effectiveness of scale inhibitors in preventing precipitation of calcium sulfate and calcium carbonate from solution. Because the prices of scale inhibitors change with time and may be unknown to the tester, no attempt has been made to dilute the scale inhibitor to a common cost base.

This standard was originally prepared in 1974 by Task Group T-1D-9 and was revised in 1990 by Task Group T-1D-31, a component of Unit Committee T-1D on Corrosion Monitoring and Control of Corrosion Environments in Petroleum Production Operations. It was reviewed and reaffirmed in 1995 by members of T-1D, and in 2001 and 2007 by members of Specific Technology Group (STG) 31 on Oil and Gas Production—Corrosion and Scale Inhibition. It is issued by NACE International under the auspices of STG 31.

In NACE standards, the terms *shall*, *must*, *should*, and *may* are used in accordance with the definitions of these terms in the *NACE Publications Style Manual*, 4th ed., Paragraph 7.4.1.9. *Shall* and *must* are used to state mandatory requirements. *Should* is used to state something considered good and is recommended but is not mandatory. *May* is used to state something considered optional.

**NACE International
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)**

Contents

1. General	1
2. Calcium Sulfate Precipitation Test	1
3. Calcium Carbonate Precipitation Test	2
4. Percent Inhibition Calculation	4
Table 1— Calcium Sulfate Retained in Solution (as Calcium Sulfate, mg/L)	2
Table 2— Calcium Carbonate Retained in Solution (as Calcium Carbonate, mg/L)	4
References	4

Section 1: General

1.1 The test methods described in this standard are static laboratory screening tests designed to give a measure of the ability of scale inhibitors to prevent the precipitation of calcium sulfate and calcium carbonate from solution at 71°C (160°F).

1.2 These test methods are recommended only for ranking the performance of different scale inhibitors under laboratory conditions set by these methods. They are not intended to provide actual field treating rates.

1.3 Many factors, such as reaction kinetics, fluid velocity and composition, variable temperatures and pressures, scale adherence, and solids dispersion can significantly affect actual scale deposition under field conditions. Detailed consideration of these parameters is deemed to be outside the scope of this standard. However, field

conditions, field brine composition, and other variables noted above should be considered at some point in scale inhibitor evaluation prior to final scale inhibitor selection for field use.

1.4 Tests should be conducted at various scale inhibitor concentrations in order to obtain a better understanding of performance under laboratory conditions set by these methods. The scale inhibitor concentration required for a field application is likely to be different from that determined under these laboratory conditions.

1.5 This standard lists the necessary apparatus, reagents, and procedures for conducting these laboratory screening tests.

Section 2: Calcium Sulfate Precipitation Test

2.1 This section lists the apparatus, solutions, and procedure for conducting the calcium sulfate precipitation screening test.

2.2 Apparatus and Solutions

2.2.1 Constant-temperature water bath or forced-draft oven with the capability of maintaining the specified temperature within $\pm 1^\circ\text{C}$ ($\pm 2^\circ\text{F}$).

2.2.2 Clean and dust-free glass test cells (approximately 125-mL [4-oz] bottles with positive seals).

2.2.3 Synthetic brines prepared with distilled or deionized water, as follows:

2.2.3.1 Calcium-containing brine: 7.50 g/L NaCl (ACS⁽¹⁾ reagent grade); 11.10 g/L $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ACS reagent grade).

2.2.3.2 Sulfate-containing brine: 7.50 g/L NaCl (ACS reagent grade); 10.66 g/L Na_2SO_4 (ACS reagent grade).

2.2.3.3 Note: Very small quantities of insoluble materials may remain after the specified reagents have completely dissolved. For consistency of

results, solutions shall be filtered through a 0.45- μm filter.

2.2.4 Apparatus for reproducibly delivering 50 \pm 0.5 mL (e.g., graduated cylinders or volumetric pipets).

2.2.5 One percent by weight (1 wt%) and 0.1 wt% dilutions of the as-received scale inhibitors to be tested, prepared with deionized water.

2.2.6 Graduated measuring pipets in the following sizes: 0.1, 0.5, and 1.0 mL.

2.2.7 Standard reagents and apparatus for determination of calcium concentration in accordance with ASTM⁽²⁾ D 511,¹ ASTM D 1126,² APHA⁽³⁾ *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (Part 300),⁴ or another accepted test method.

2.3 Test Procedure

2.3.1 Pipet the desired amount of scale inhibitor into each test cell using the 1 wt% and 0.1 wt% dilutions. The 0.1 wt% dilution shall be used for tests in which scale inhibitor loadings are less than 10 mg/L. Run duplicates of each concentration.

⁽¹⁾ American Chemical Society (ACS), 1155 16th St. NW, Washington, DC 20036.

⁽²⁾ ASTM International (ASTM), 100 Barr Harbor Dr., West Conshohocken, PA 19428.

⁽³⁾ American Public Health Association (APHA), 800 I St. NW, Washington, DC 20001-3710.

2.3.2 Prepare duplicate blanks as follows:

2.3.2.1 Set aside two samples of the calcium-containing brine (50 mL each). Determine the calcium ion concentration of the blanks before precipitation in accordance with Paragraph 2.3.8 and divide each value by 2.

2.3.2.2 Prepare and handle the blanks after precipitation as described in Paragraphs 2.3.3 through 2.3.8, but do not include a scale inhibitor.

2.3.3 Add 50 mL of sulfate-containing brine to the test cell and mix well. Add 50 mL of calcium-containing brine to the test cell.

2.3.4 Cap the test cell immediately and agitate to mix the brines and the scale inhibitor thoroughly.

2.3.5 Place all test cells and blanks in a forced-draft oven or immerse to 75% of their lengths in a water bath at 71 ±1°C (160 ±2°F) for 24 hours.

2.3.6 Remove the test cells after the 24-hour exposure and avoid agitation. Allow the test cells to cool to 25 ±5°C (77 ±9°F) for a time not to exceed two hours.

2.3.7 Pipet 1 mL of the test brine to a suitable vessel, avoiding the transfer of calcium sulfate crystals, and dilute with distilled water, deionized water, or as otherwise specified in the calcium determination method to be used.

2.3.8 Determine the calcium ion concentration by procedures given in ASTM D 511, ASTM D 1126, APHA *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (Part 300), or another accepted test method. NOTE: Calcium ion concentration values for duplicate test samples often differ by 2% or more. A 5% difference is considered unacceptable and shall be cause for rerunning the test.

2.3.9 Report the average of the duplicate calcium ion concentration values as mg/L calcium sulfate retained in solution for each inhibitor test concentration and the blank.

2.3.10 Percent inhibition may be calculated in accordance with Paragraph 4.1 and reported.

2.3.11 Representative data from the evaluation of three scale inhibitors are given in Table 1. These data are examples only and do not reflect experimental precision. These data indicate that scale inhibitor A is most effective. Note: Costs of the scale inhibitors have not been considered.

TABLE 1—Calcium Sulfate Retained in Solution (as Calcium Sulfate, mg/L)

Scale Inhibitor	1 mg/L	3 mg/L	5 mg/L	10 mg/L	20 mg/L
A	5,140	5,140	5,140	5,140	5,140
B	4,080	4,352	4,896	5,068	5,140
C	4,896	5,103	5,140	5,140	5,140

Blank (after precipitation): 3,808 mg/L
 Blank (before precipitation): 5,140 mg/L

Section 3: Calcium Carbonate Precipitation Test

3.1 This section lists the apparatus, solutions, and procedure for conducting the calcium carbonate precipitation screening test.

3.2 Apparatus and Solutions

3.2.1 A pressure-regulated source of carbon dioxide (CO₂). All recognized grades of CO₂ are suitable for this test.

3.2.2 Constant-temperature water bath or forced-draft oven with the capability of maintaining the specified temperature within ±1°C (±2°F).

3.2.3 Clean and dust-free glass test cells (approximately 125-mL [4-oz] bottles with positive seals). Caution: The amount of vapor space above the test solutions in Paragraph 3.3.5 will affect the test results. To maximize the validity and reproducibility of test results, choose test cells that vary in capacity (volume) when sealed by 5% or less; that is, $V_r = V \pm 0.025 V$, where V_r equals the desired range of test cell capacities and V equals the mean test capacity.

3.2.4 Fritted-glass gas dispersion tube(s) (medium or coarse porosity rating).

3.2.5 Synthetic brines prepared with distilled or deionized water, as follows:

3.2.5.1 Calcium-containing brine: 12.15 g/L $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ACS reagent grade); 3.68 g/L $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ACS reagent grade); 33.0 g/L NaCl (ACS reagent grade).

3.2.5.2 Bicarbonate-containing brine: 7.36 g/L NaHCO_3 (ACS reagent grade); 33.0 g/L NaCl (ACS reagent grade).

3.2.5.3 Note: Very small quantities of insoluble materials may remain after the specified reagents have completely dissolved. For consistency of results, the solutions shall be filtered through a 0.45- μm filter.

3.2.6 Apparatus for reproducibly delivering 50 \pm 0.5 mL (e.g., graduated cylinders or volumetric pipets).

3.2.7 One percent by weight (1 wt%) and 0.1 wt% dilutions of the as-received scale inhibitors to be tested, prepared with deionized water.

3.2.8 Graduated measuring pipets in the following sizes: 0.1, 0.5, and 1.0 mL.

3.2.9 Standard reagents and apparatus for determination of calcium concentration in accordance with ASTM D 511, ASTM D 1126, *APHA Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (Part 300), or another accepted test method.

3.3 Test Procedure

3.3.1 Pipet the desired amount of inhibitor into each test cell using the 1 wt% and 0.1 wt% dilutions. The 0.1 wt% dilution shall be used for tests in which scale inhibitor loadings are less than 10 mg/L. Run duplicates of each concentration.

3.3.2 Prepare duplicate blanks as follows:

3.3.2.1 Set aside two samples of the calcium-containing brine (50 mL each). Determine the calcium ion concentration of the blanks before precipitation in accordance with Paragraph 3.3.9 and divide each value by 2.

3.3.2.2 Prepare and handle the blanks after precipitation according to Paragraphs 3.3.3 through 3.3.9, but do not include a scale inhibitor.

3.3.3 Saturate both the calcium- and bicarbonate-containing brines with CO_2 immediately before using. Accomplish saturation at room temperature by bubbling CO_2 through a fritted-glass gas dispersion tube immersed to the bottom of the container. A rate of 250

mL/min of CO_2 for 30 minutes will be sufficient to saturate up to 1 L of each brine simultaneously. A tee may be used to split the gas flow for this purpose.

3.3.4 Add 50 mL of bicarbonate-containing brine to the test cell and mix well. Add 50 mL of calcium-containing brine to the test cell.

3.3.5 Cap the test cell immediately and agitate to mix the brines and the scale inhibitor thoroughly. The test cells must be capped tightly to avoid loss of CO_2 . Note: Pressure will build in the test cells as the CO_2 -saturated test brine approaches and reaches the test temperature. Rupture of the test cells has not been reported, yet it is a potential hazard associated with this test procedure. Safety precautions must be used to address this potential hazard. Also, an improperly sealed test cell may lead to pressure release, a resulting test brine compositional change, and an invalid test result.

3.3.6 Place all test cells and blanks in a forced-draft oven or immerse to 75% of their lengths in a water bath at 71 \pm 1°C (160 \pm 2°F) for 24 hours.

3.3.7 Remove the test cells after the 24-hour exposure and avoid agitation. Allow the test cells to cool to 25 \pm 5°C (77 \pm 9°F) for a time not to exceed two hours.

3.3.8 Pipet 1 mL of the test brine to a suitable vessel, avoiding the transfer of calcium carbonate crystals, and dilute with distilled water, deionized water, or as otherwise specified in the calcium determination method to be used.

3.3.9 Determine the calcium ion concentration by procedures given in ASTM D 511, ASTM D 1126, *APHA Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (Part 300), or another accepted test method. NOTE: Calcium ion concentration values for duplicate test samples often differ by 2% or more. A 5% difference is considered unacceptable and shall be cause for rerunning the test.

3.3.10 Report the average of the duplicate calcium concentration values as mg/L calcium carbonate retained in solution for each inhibitor test concentration and the blank.

3.3.11 Percent inhibition may be calculated in accordance with Paragraph 4.1 and reported.

3.3.12 Representative data from the evaluation of three scale inhibitors are given in Table 2. These data are examples only and do not reflect experimental precision. These data indicate that scale inhibitor C is most effective. Note: Costs of the scale inhibitors have not been considered.

TABLE 2—Calcium Carbonate Retained in Solution (as Calcium Carbonate, mg/L)

Scale Inhibitor	1 mg/L	3 mg/L	5 mg/L	10 mg/L	20 mg/L
A	3,000	3,400	3,800	4,000	4,140
B	3,500	4,000	4,100	4,100	4,100
C	3,600	4,140	4,140	4,140	4,140

Blank (after precipitation): 2,600 mg/L
 Blank (before precipitation): 4,140 mg/L

Section 4: Percent Inhibition Calculation

4.1 Percent inhibition values may be calculated as shown in Equation (1):

$$\% \text{ Inhibition} = \frac{C_a - C_b}{C_c - C_b} \times 100 \tag{1}$$

Where:

C_a = Ca^{2+} concentration in the treated sample after precipitation
 C_b = Ca^{2+} concentration in the blank after precipitation
 C_c = Ca^{2+} concentration in the blank before precipitation

4.2 Caution: The percent inhibition calculation is for comparative purposes only. It is not intended to reflect the ability of a particular scale inhibitor to prevent scaling in a field application.

References

1. ASTM D 511 (latest revision), "Standard Test Methods for Calcium and Magnesium in Water" (West Conshohocken, PA: ASTM).
2. ASTM D 1126 (latest revision), "Standard Test Method for Hardness in Water" (West Conshohocken, PA: ASTM).
3. APHA, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (Part 300) (Washington, DC: APHA).