

# EVALUACIÓN DE LA EFICIENCIA DE ROMPEDORES DE FLUIDOS DE FRACTURA BASE AGUA

Fabián A. Carrascal<sup>1</sup>, Zarith Del Pilar Pachón<sup>2</sup>, Daniel Molina V.<sup>3</sup>

## RESUMEN

Utilizando la metodología del ácido dinitrosalicílico –DNS-, se evaluó la eficiencia de siete rompedores para degradar el polímero usado en los fluidos de fractura base agua. Cuatro de ellos, entre agentes oxidantes y un ácido inorgánico, son empleados tradicionalmente en las operaciones de fracturamiento hidráulico. Los tres rompedores adicionales fueron propuestos en este estudio y correspondieron a dos ácidos orgánicos y una enzima comercial.

Las evaluaciones se realizaron a tres temperaturas: 60, 80 y 100 °C en un tiempo no mayor que 24 horas de reacción. Se evidenció que algunos rompedores tradicionales que reducen la viscosidad de los fluidos de fractura no son efectivos para degradar el polímero y que pueden incrementar los daños por residuos poliméricos en el sistema poroso de la fractura y la formación. La enzima comercial presentó mejores resultados de degradación que los agentes oxidantes, aunque su actividad catalítica disminuyó a altas temperaturas. Los ácidos presentaron gran eficiencia para degradar el polímero de los fluidos de fractura. Sin embargo, los ácidos orgánicos requieren condiciones especiales de tiempo y temperatura para activarse y degradar el polímero.

**Palabras Clave:** Dns, Control de Calidad, Polímero, Oxidantes, Ácidos, Enzima.

## EFFICIENCY EVALUATION OF BREAKERS IN WATER-BASED FRACTURING FLUIDS

### ABSTRACT

Using the dinitrosalicylic acid methodology –DNS-, were evaluated seven breakers to degrade the polymer used in the water-based fracturing fluids. Four of them, including different oxidizing agents and an inorganic acid are traditionally used in hydraulic fracturing operations. The three additional breakers were proposed in this study and corresponded to two organic acids and a commercial enzyme.

Evaluations were performed at three temperatures: 60, 80 and 100 °C in a time not more than 24 hours of reaction. It was evident that some traditional breakers that reduce the viscosity of fracturing fluids are not effective to degrade the polymer and could increase the polymeric damage in the porous system and in the fractured formation. The commercial enzyme showed better degradation results than oxidants, although its catalytic activity decreased at high temperatures. Acids presented great efficiency to degrade the polymer in the fracturing fluids. However, organic acids require special conditions of time and temperature to activate and degrade the polymer.

**Keywords:** Dns, Quality Control, Polymer, Oxidants, Acids, Enzyme.

### DECLARACIÓN SOBRE CONFLICTO DE INTERESES

Los autores de este trabajo declaramos que somos independientes con respecto a las instituciones financiadoras y de apoyo y, que durante la ejecución del trabajo, no han incidido intereses o valores distintos a los que usualmente tiene la investigación.

1. Universidad Industrial de Santander, UIS. Bucaramanga. Colombia. fabian.carrascal@correo.uis.edu.co

2. Instituto Colombiano del Petróleo, ICP-ECOPETROL S.A. Piedecuesta. Colombia. E-mail: zarith.pachon@ecopetrol.com.co

3. Universidad Industrial de Santander, UIS. Bucaramanga. Colombia. E-mail: dmolina@uis.edu.co

## INTRODUCCIÓN

Los rompedores son compuestos químicos o biológicos usados para degradar el polímero y las redes poliméricas que hacen parte de los fluidos de fractura. Pueden ser enzimas, agentes oxidantes o ácidos que actúan disminuyendo, de manera controlada, la viscosidad de los fluidos de fractura [1], facilitando la limpieza de la zona fracturada.

Generalmente, la actividad de los rompedores es medida indirectamente; es decir, con base en la variación de la viscosidad del fluido de fractura. Sin embargo, la viscosidad del fluido de fractura depende de la temperatura, el esfuerzo de corte y de su comportamiento químico, entre otras.

En este trabajo se implementó el método del ácido dinitrosalicílico –DNS– para determinar la eficiencia de diferentes rompedores para degradar el polímero, goma guar, usado en los fluidos de fractura base agua.

Se evaluaron cuatro rompedores tradicionales y se propusieron tres nuevos, incluyendo dos ácidos orgánicos y una enzima comercial.

## METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El procedimiento experimental fue diseñado con base en la metodología descrita por Carrascal F., 2013 [2].

Inicialmente se realizó una curva de calibración del DNS utilizando patrones de glucosa anhidra en concentraciones desde 50 hasta 1000 ppm.

Se mezcló 1 mL de cada solución patrón de glucosa con el reactivo del DNS y se incubaron a 100 °C durante 10 minutos. Posteriormente las muestras fueron estabilizadas en una mezcla de agua-hielo y se midió la absorbancia a la longitud de onda de máxima absorción (540 nm).

Se prepararon reactores de vidrio con tapa conteniendo 100 mL de suspensión polimérica de goma guar, gel lineal, a concentración de 2% P/V, dosificando los rompedores en las concentraciones mostradas en la tabla 1. Una suspensión polimérica de goma guar sin rompedores fue evaluada como referencia para establecer la línea base.

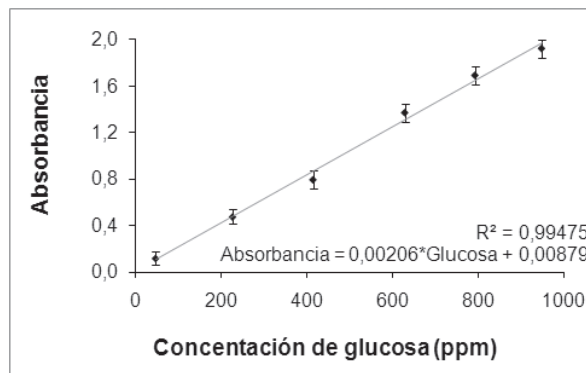
**Tabla 1.** Rompedores evaluados

ROMPEDOR	CONCENTRACIÓN (%V/V)	TIPO DE ROMPEDOR	
Persulfato de amonio	1,2*	Oxidante	Tradicional
Perborato de sodio	1,2 *	Oxidante	Tradicional
Hipoclorito de sodio	2,0	Oxidante	Tradicional
Ácido clorhídrico	3,5	Ácido inorgánico	Tradicional
Ácido I	5,0	Ácido orgánico	Novedoso
Ácido II	7,0	Ácido orgánico	Novedoso
Enzima Mannaway EC. 3.2.1.78	0,2	Enzimático	Novedoso

Las suspensiones fueron incubadas a 60, 80 y 100 °C. Posteriormente se tomaron alícuotas de 2 mL de cada uno de los reactores a las 1, 2, 3,33, 5,75, 9,75 y 24 horas de reacción. Usando el método del DNS se determinó la capacidad de los rompedores para degradar el polímero a las diferentes temperaturas de reacción.

## ANÁLISIS DE RESULTADOS

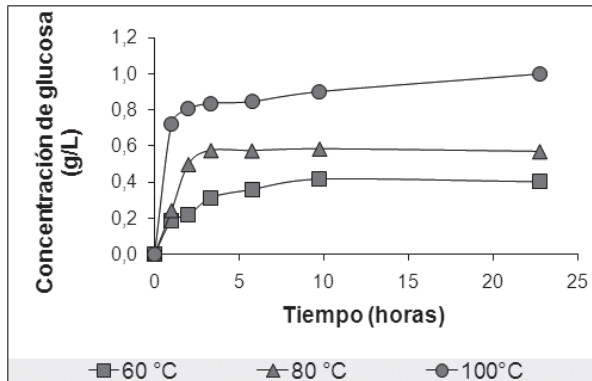
En la figura 1 se muestra la curva de calibración del método del DNS. Los datos fueron ajustados usando el método de mínimos cuadrados, obteniéndose un coeficiente de correlación  $R^2$  de 0,99475, con lo cual se aseguró la linealidad del método.



**Figura 1.** Curva de calibración del método del DNS ( $\lambda_{\text{max}} = 540 \text{ nm}$ )

Las respuestas obtenidas del DNS con los patrones de glucosa anhidra se consideran equivalentes a las que se obtienen con el polímero de los fluidos de fractura base agua, o con sus fragmentos rotos, ya que cada una de estas moléculas posee un único extremo reductor [2] y el método del DNS se fundamenta en la reducción endotérmica del DNS, de color amarillo, por azúcares reductores para producir el ácido 3-amino-5-dinitrosalicílico, de color rojo pardo, con máxima absorción a una longitud de onda de 540 nm [3].

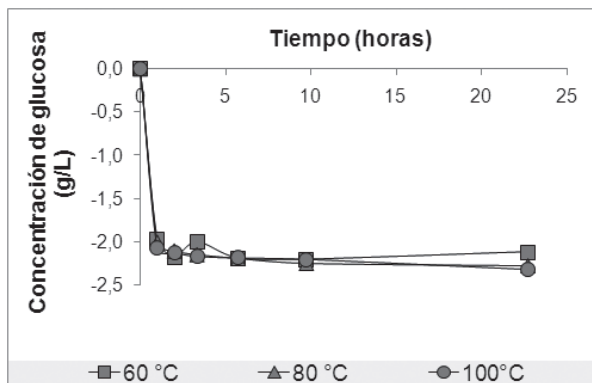
La Figura 2 presenta los resultados de las evaluaciones a diferentes temperaturas de reacción de la eficiencia del rompedor persulfato de amonio para degradar el polímero del fluido de fractura.



**Figura 2.** Eficiencia del persulfato de amonio para degradar el polímero

La degradación del polímero ocurrió en las primeras 5 horas de reacción, siendo mayor a altas temperaturas. Después la degradación polimérica fue mínima o nula, indicando una limitada capacidad para degradar el polímero.

De otro modo, el perborato de sodio, a pesar de que es un rompedor de uso tradicional por algunas empresas de servicios, no degradó el polímero en ninguna de las condiciones evaluadas (ver Figura 3).

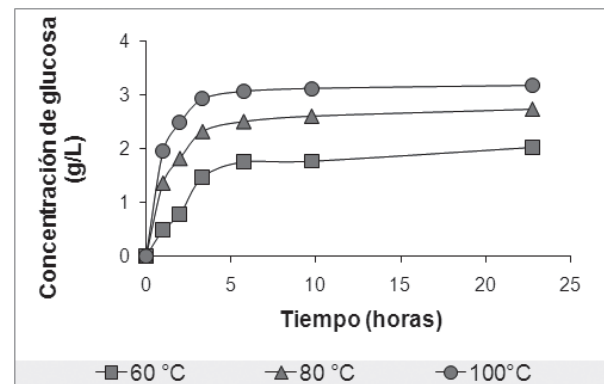


**Figura 3.** Eficiencia del perborato de sodio para degradar el polímero

El perborato de sodio produjo valores negativos de degradación del polímero, es decir, causó la aglomeración del polímero.

La capacidad del perborato para “romper” o disminuir la viscosidad de los fluidos de fractura base agua es producida por reacciones de entrecruzamiento inter- e intra- molecular del polímero [4]. Los daños por polímero podrían incrementarse por el uso del perborato como rompedor ya que no facilita la limpieza de la fractura.

El hipoclorito de sodio, como muestra la Figura 4, degradó aproximadamente 300% más polímero que el persulfato de amonio.



**Figura 4.** Eficiencia del hipoclorito de sodio para degradar el polímero

El hipoclorito de sodio, al igual que el persulfato de amonio, fue efectivo degradando el polímero en tiempos menores a 5 horas. Estos rompedores se descomponen en radicales libres que atacan las cadenas del polímero y producen su degradación [4, 5], reaccionando de modo estequiométrico con el polímero; es decir, sin capacidad de regenerarse [6].

El ácido clorhídrico degradó, aproximadamente, 10 veces más polímero que los rompedores oxidantes (ver Figura 5).

El incremento de temperatura favoreció la hidrólisis del polímero, obteniéndose a las 24 horas de reacción respuestas con el DNS de 7,7; 15,8 y 23,9 g/L equivalentes a glucosa a 60, 80 y 100 °C, respectivamente.

El ácido clorhídrico es un ácido fuerte, capaz de disociarse totalmente, que degrada el polímero sin perder su capacidad de disociarse o disminuir su concentración en solución, siendo capaz de producir la hidrólisis ácida del polímero durante largos periodos de tiempo.

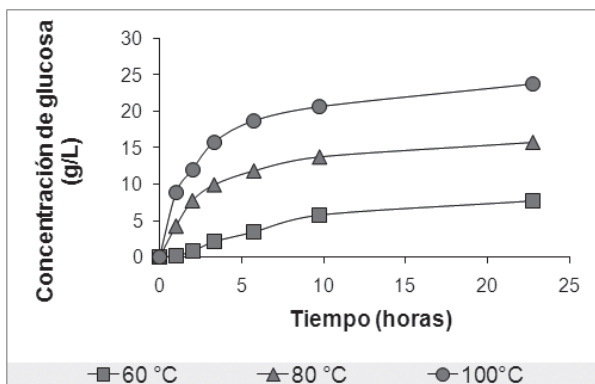


Figura 5. Eficiencia del ácido clorhídrico para degradar el polímero

En las Figuras 6 y 7 se observa que los rompedores ácido orgánico I y ácido orgánico II presentaron tendencias similares a las tres temperaturas evaluadas.

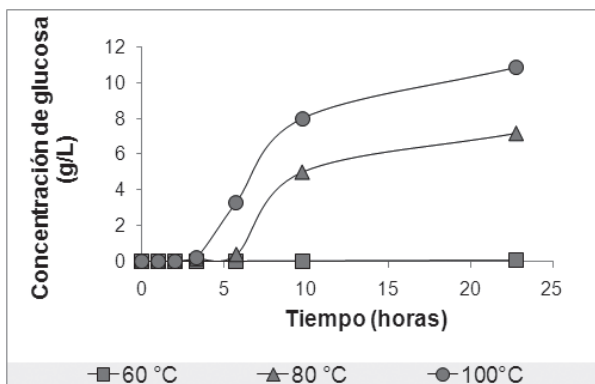


Figura 6. Eficiencia del rompedor ácido I para degradar el polímero

A 60 °C, hasta las 24 horas de reacción, estos rompedores no degradaron el polímero.

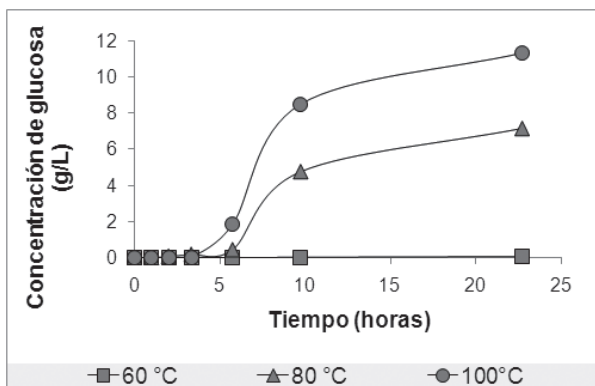


Figura 7. Eficiencia del rompedor ácido II

Para temperaturas de reacción de 80 ° y 100 °C se observó que la capacidad de degradación del polímero

se incrementó con el tiempo de reacción, siendo mayor respecto a los rompedores oxidantes pero menor respecto al ácido clorhídrico, a las mismas condiciones de reacción.

Los rompedores ácido I y ácido II por ser ácidos orgánicos, se comportan en solución acuosa como ácidos débiles; es decir, con bajas capacidades de disociación. Esto explicaría la baja capacidad que presentaron los tratamientos orgánicos para degradar el polímero durante las primeras horas de reacción. Sin embargo, el efecto de la alta temperatura, de acuerdo con la ecuación de Van't Hoff [7], favoreció la capacidad de disociación de los ácidos orgánicos y con ello sus capacidades para degradar el polímero [8].

El rompedor enzimático degradó mayor cantidad de polímero que los rompedores oxidantes en las tres condiciones de reacción (ver Figura 8).

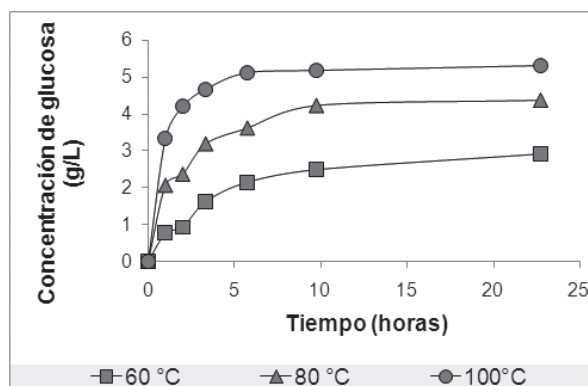


Figura 8. Eficiencia del rompedor enzimático I para degradar el polímero

Se evidenció una tendencia proporcional ente el incremento de la temperatura y la cantidad de polímero degradado por la enzima.

Sin embargo, se observó que a 100 °C y después de 5 horas de reacción, en las condiciones evaluadas, la enzima no continuó catalizando la hidrólisis del polímero. Este mismo efecto fue observado a 80 °C después de 10 horas de reacción, posiblemente debido a la disminución de la actividad catalítica de la enzima por efecto de la temperatura de reacción [9].

## CONCLUSIONES

El método DNS permitió evaluar la eficiencia de los rompedores para degradar el polímero empleado en los fluidos de fractura base agua.

El uso del ácido clorhídrico como rompedor de fluidos de fractura base agua es una excelente opción ya que degrada altas cantidades de polímero. Sin embargo, su aplicación estaría limitada por ser altamente corrosivo y no ser adecuado en yacimientos que presenten minerales que contengan hierro.

El uso de rompedores ácidos, orgánicos o inorgánicos, permite la degradación continua del polímero del fluido de fractura base agua. Sin embargo, los ácidos orgánicos requieren de una temperatura y de un tiempo mínimo para su activación.

El rompedor enzimático presentó buena eficiencia degradando el polímero. No obstante, su estabilidad puede ser afectada por altas temperaturas de reacción disminuyendo su efectividad para degradar el polímero.

A pesar que el perborato de sodio es usado como un rompedor tradicional de los fluidos de fractura base agua, no se recomienda su uso ya que no produce degradación del polímero, incrementando los daños por polímero en la fractura.

## REFERENCIAS

1. BORCHARDT, John. "Chemicals Used in Oil-Field Operations". Oil-Field Chemistry. ACS Symposium Series, 396, 1989. ISBN 0-8412-1630-4
2. CARRASCAL, Fabián A., PACHÓN, Zarith del Pilar y MOLINA, Daniel V. "Desarrollo y aplicación de una nueva metodología para cuantificar la eficiencia de los rompedores de fluidos de fractura base agua". Revista Fuentes: El Reventón Energético, Vol 11, 2- 2013, 65-69.
3. MILLER, G. L. "Use of Dinitrosalicylic Acid Reagent for Determination of Reducing Sugar". Analytical Chemistry. 1959, vol. 31, No. 3.
4. DONALD, Kidd. "Fracturing". In Situ Technology. Boca Raton: CRC Press LLC, 2001. ISBN 1-56670-528-2.
5. PARK, E. I., BENNETT, Scott, POWELL, Ron, PROCYK, A. and GRIFFIN, D. "Application of a Concentrated Oxidizing Breaker Preflush in High-Permeability Frac-Pac Treatments". Paper SPE 68918, presented at Society of Petroleum Engineers European Formation Damage Conference, The Hague, The Netherlands. 21- 22 May 2001.
6. ARMSTRONG, C. D., STEVENS, R. F., and LE, H. "The Next Generation of Regenerative Catalytic Breakers for Use in Alkaline and High-Temperature Fracturing Fluids". Paper SPE 127936, presented at Society of Petroleum Engineers International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control, Lafayette, Louisiana, 2010.
7. VAN'T HOFF, J. H. "Lectures on Theoretical and Physical chemistry", Part 1, Chemical Dynamics. Translated by Edward Arnold, London 1896.
8. LALDLER, K. J. and KING, C. M. "The development of transition-state Theory". J. Phys. Chem. 1983, 87, 2657-2664.
9. TERRACINA, J. M., MCCABE, M., SHUCHART and WALKER, M. "Novel Oxidizing Breaker for High Temperature Fracturing". Paper SPE 56278, presented at Society of Petroleum Engineers International Symposium on Oilfield Chemistry, Houston. 18- 21 February 1999.

---

*Recepción:* 10 de Marzo de 2014

*Aceptación:* 2 de Junio de 2014