

## ACIPET

# Desarrollo de nanocápsulas termolábiles para la liberación controlada de ácidos como propuesta a la eliminación del daño de formación por migración de finos.

K Zapata Universidad Nacional de Colombia, D López Universidad Nacional de Colombia, RD Zabala Ecopetrol S.A., I Bahamon Ecopetrol S.A., CA Franco Universidad Nacional de Colombia, FB Cortes Universidad Nacional de Colombia.

Categoría: Marque con una "X"

- Artículo Técnico
- Tesis Pregrado
- Tesis Posgrado

Derechos de Autor 2022, ACIPET

Este artículo técnico fue preparado para presentación en el XIX Congreso Regional Colombiano de Petróleo, Gas y Energía organizado por ACIPET en Cartagena, Colombia.

Este artículo fue seleccionado para presentación por el comité técnico de ACIPET, basado en información contenida en un resumen enviado por el autor(es).

## Resumen

El objetivo principal de este estudio fue el desarrollo de nuevas nanocápsulas ácidas (NC) con temperaturas de ruptura adaptadas al yacimiento para la liberación controlada de ácidos con el objetivo de disolver partículas finas. Para ello, se sintetizaron nanocápsulas termolábiles utilizando ácido fluorhídrico como núcleo y una mezcla de resina/asfalteno como cubierta logrando diferentes temperaturas de ablandamiento. Las nanocápsulas se caracterizaron. Se realizaron mediciones de pH, poder anticorrosivo y pruebas de cinética de disolución utilizando el ácido libre y encapsulado a 120 °C. Los resultados verificaron la forma capsular, presencia de los componentes de síntesis, tamaño en régimen nanométrico y la liberación de las cápsulas a diferentes temperaturas. En cuanto al rendimiento, el pH del nanofluido (NF) fue de 5.67, a diferencia del ácido libre, que fue inferior a 1. La velocidad de corrosión aumentó en un 94 % para el HF libre con respecto al ácido encapsulado. La cinética de disolución se ajustó al modelo de Lagergren de pseudoprimer orden con  $R^2 \geq 0,90$ . Se observó que en las primeras 20 horas las velocidades de disolución se reducen hasta en un 70% utilizando ácido encapsulado. En consecuencia, el desarrollo de nanocápsulas basadas en HF puede aumentar la vida útil del ácido y reducir la corrosión durante el proceso de estimulación.

## Introducción

Las compañías de petróleo y gas deben enfrentar problemas frecuentes durante el ciclo de vida de los pozos inyectores y productores relacionados con el daño a la formación por diferentes mecanismos. [1,2] Uno de los mecanismos más comunes es el daño a la formación debido a la migración de finos, en el cual las partículas viajan a través del yacimiento y bloquean las gargantas de los poros, disminuyendo la producción. Uno de los métodos de remediación más comunes es la estimulación ácida para promover la disolución de esas partículas finas [3] y mejorar la permeabilidad en las cercanías del pozo, restaurando así la productividad/inyectividad del pozo afectado. [2] Sin embargo, la estimulación ácida en arenisca tiene revela dos problemas. En primer lugar, la disolución rápida e incontrolada de ácido/mineral, lo que genera un radio de penetración bajo [4] y problemas de integridad del pozo relacionados con la corrosión a través de las tuberías y los equipos de inyección debido a interacciones no deseadas ácido-metal. [5] Diferentes investigaciones han demostrado que la tasa de fallas de los trabajos con ácido en todo el mundo es de alrededor del 30 %, principalmente debido a una mala selección de candidatos, falta de información mineralógica, selección química inadecuada (ácido principal, aditivos, concentración y volumen), colocación inadecuada de fluidos y uso del tratamiento ácido durante demasiado tiempo. Por lo tanto, el diseño de un tratamiento ácido es esencial para prevenir mecanismos adicionales de daño a la formación y problemas operativos, así como incrementar el ahorro de costos y de tiempo. [6] De hecho, la selección de una técnica de ácido y una formulación de tratamiento de ácido precisas depende de varios factores, como las propiedades geológicas/mineralógicas de la formación, el historial de producción, el objeto de intervención del pozo y la integridad del pozo. [1,5,6] Convencionalmente, se ha empleado ácido fluorhídrico (HF) para disolver finos en arenisca. El HF es un ácido con un alta constante de disociación y la capacidad de bajar el pH de un sistema de arenisca, provocando la disolución de partículas por competencia electrostática [7,8]. Hoy en día, la academia y la industria se han enfocado en desarrollar nuevas tecnologías basadas en HF para mejorar la estimulación ácida en formaciones de areniscas y mitigar los problemas asociados con la alta reactividad de las soluciones y la baja eficiencia de barrido [9–11]. La mayoría de los estudios se enfocan en la reformulación ácida con agentes quelantes, solventes y dispersantes para aumentar el rendimiento de la remoción de finos [12]. Sin embargo, estas nuevas moléculas aumentan los costos, pueden generar problemas de corrosión en el sistema de producción y causar la formación de emulsiones [13–17].

Una alternativa innovadora es la encapsulación de soluciones ácidas, que muestra un enorme potencial debido al aumento en la penetración del ácido, el control de las reacciones indeseables y la reducción de los problemas de corrosión sin disminuir la actividad inicial del ácido [17– 20]. En este sentido, se destacan algunos estudios dirigidos a encapsular ácidos para procesos de estimulación. Johnson et al. [19] desarrollaron cápsulas del tamaño de una micra (100  $\mu\text{m}$ ) utilizando polímero de acrilato termosensible como cubierta y HCl como núcleo y dos métodos de preparación, emulsión única W/O y emulsión doble W/O/W. Los autores evaluaron la influencia del tipo de microemulsión y la temperatura en la capacidad de disolución del ácido utilizando muestras de núcleos de piedra caliza de una formación en Indiana. Los resultados mostraron que la capacidad de las microemulsiones para atenuar la cantidad de calcita disuelta fue de hasta un 50% debido al efecto térmico. Sin embargo, no evaluaron la cinética de disolución ni los efectos anticorrosivos, y si las estructuras se encontraban realmente en régimen micrométrico ignorando los posibles daños a la formación por obstrucción de las gargantas de los poros con las nuevas capsulas. Burgos et al. [18] implementaron a escala piloto una estrategia de estimulación ácida utilizando cápsulas núcleo/coraza de tamaño mediano. Para las estructuras desarrolladas, se utilizó aceite vegetal como coraza y ácido cítrico como núcleo. Sin embargo, los autores no recomendaron el tratamiento debido a una disminución en la productividad del pozo objetivo asociada con problemas de precipitación no especificados. Recientemente, Singh et al. [20] implementaron un método de emulsión tipo Pickering para estabilizar sistemas coloidales para ácido microencapsulado (MEA) y nanopartículas de sílice hidrófoba para estabilizar el sistema coloidal, lo que provocó la formación de polvo de ácido en el aire. Según los autores, el sistema muestra un tamaño de partícula promedio en régimen micrométrico de  $27 \pm 1 \mu\text{m}$  y una alta estabilidad térmica a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  en comparación con la emulsión de ácido en aceite convencional. Los sistemas encapsulados redujeron la vida media de liberación de ácido en dos órdenes de magnitud con respecto al control y mostraron una ligera reducción en la velocidad de corrosión del hierro. Sin embargo, todos los estudios de encapsulación ácida reportados en la literatura científica fueron de tamaño micrométrico, lo que debe contrastarse con la distribución del tamaño del poro de la garganta para determinar las posibilidades de daño a la formación con las nuevas tecnologías [17–20]. Además, existe no hay informes de encapsulación de HF con un enfoque en la formación de arenisca. Por lo tanto, se requieren más esfuerzos para desarrollar cápsulas de ácido de tamaño nanométrico para garantizar una penetración de ácido más profunda sin olvidar el daño de formación por bloqueo que eventualmente generen las nuevas estructuras. Por lo tanto, el principal objetivo de este estudio fue desarrollar nuevas nanocápsulas ácidas basadas en HF con temperatura de ruptura adaptada al yacimiento para la liberación controlada de ácidos durante la remoción de finos, buscando una penetración más profunda del ácido y una mejor integridad del pozo (tasas de corrosión bajas en tuberías).

## Materiales

Ácido fluorhídrico ( $\geq 48 \%$  p/p, Sigma Aldrich, St. Louis, MO, EE. UU.), tolueno, metanol, acetona ( $\geq 99 \%$  v/v, Sigma Aldrich, St. Louis, MO, EE. UU.), Tween 80 ( $\geq 58 \%$ , p/p, Sigma Aldrich, St. Louis, MO, EE. UU.), Span 20 ( $\geq 44 \%$  p/p, Sigma Aldrich, St. Louis, MO, EE. UU.) usados para la síntesis de las nanocápsulas. Para el aislamiento de asfaltenos y resinas II se utilizó n-heptano (99 % v/v, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, EE. UU.) y un crudo colombiano extrapesado de gravedad API de  $27.3^\circ$ , una viscosidad de 27772 cP a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  y 50 s-1, y un contenido de saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos de 44.8, 30.7, 17.6 y 6.9 %p/p, respectivamente. Mientras que para la elaboración de los nanofluidos se utilizó una salmuera de inyección como fluido de acarreo con las características fisicoquímicas que se resumen en la Tabla 1. Tanto el petróleo crudo como la salmuera se obtuvieron de un yacimiento colombiano de interés.

**Tabla 1.** Propiedades fisicoquímicas de la inyección de salmuera del yacimiento de interés empleada como fluido portador de las nanocápsulas.

Propiedad	Valor
Densidad (mg/L)	1.057
pH	5.31
Conductividad (mS/cm)	32.42
Cloruros (mg/L)	10208
Sólidos Totales de Disueltos (TDS) (mg/L)	16693
Sólidos Totales (TS) (mN/m)	45.8

Se utilizaron cuarzos y arcillas en la proporción adecuada para simular la mineralogía de los finos del yacimiento objetivo. La Tabla 2 muestra la composición de una formación de arenisca colombiana profunda (profundidad objetivo = 10463 pies) en el este del país

## Métodos

**Síntesis de las corazas termoajustables.** Se utilizaron mezclas de Resinas II: asfaltenos (R:A) como cubierta y ácido fluorhídrico (HF) como principio activo o núcleo de la nanocápsula. El nanofluido (NF) se preparó incorporando las nanocápsulas en una salmuera previamente descrita para lograr una concentración de ácido final de 3 %p/v. Se utilizaron concentraciones para procesos de estimulación con HF y finos y se seleccionaron de acuerdo a la literatura. [9,18,22]

**Aislamiento de resinas II y asfaltenos.** Para lograr diferentes puntos de fusión en la coraza (según la temperatura del yacimiento) se prepararon diferentes mezclas de resinas con asfaltenos. Para la extracción de asfaltenos se siguió la norma ASTM D-3279 y la solución

desasfaltada se mezcló con cromatografía de sílice en proporción 1:1 para promover la adsorción de las resinas. [24-26] Para la liberación final de las resinas desde la sílice se utilizó cloroformo, que luego se eliminó por evaporación. Para las diferentes cubiertas se realizaron maceraciones resina-asfáltenos (R:A) en proporciones de 80:20, 60:40, 30:70 y 10:90. [23-27]

**Medición del punto de ablandamiento.** Para determinar el punto de ablandamiento de las mezclas resinas: asfáltenos (R:A), se utilizó un medidor de punto de fusión automático serie MP (Greifensee, Suiza). El dispositivo indica los puntos de fusión en función del cambio en las propiedades ópticas de la muestra. Para ello se colocaron aproximadamente 50 mg de muestra en el compartimiento de capilares y se programó una rampa de temperatura de 20 a 200 °C. El punto de cambio de fase es censado y arrojado por el equipo.

**Síntesis de nanocápsulas (NC).** Se sintetizaron nanocápsulas (NC) con base en el método de nanoprecipitación. [28] El protocolo incluye solventes orgánicos (acetona, tolueno) y surfactantes (polisorbatos) que son más compatibles con los componentes de coraza de la presente investigación. Para ello se disolvieron completamente 125 mg de la cubierta elegida, 100 mg de Span 20 y ácido (HF) en 27 mL de una mezcla de acetona: tolueno (2:25) (Solución A). Paralelamente, se preparó una solución acuosa de Tween 80 (5 mg/mL) y se agitó a 600 rpm (Solución B). Luego, la Solución A se goteó sobre la Solución B a una tasa de goteo de 1 mL/min para promover la formación de NC. Finalmente, la solución final se llevó a 100 °C durante 2 horas.

**Caracterización de nanocápsulas.** La caracterización de las nanocápsulas (NC) se realizó a través de forma y tamaño, utilizando microscopía electrónica de transmisión (TEM) y dispersión dinámica de luz (DLS). Además, se realizó la caracterización química utilizando Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) y mediciones de Potencial Zeta. Para verificar la estructura capsular, se tomaron micrografías de las nanocápsulas utilizando el microscopio FEI Tecnai F20 TEM/STEM (Ohio, Estados Unidos). Para ello, las nanocápsulas se dispersaron en agua desionizada (1000 mg/L), se agitaron durante 2 minutos y luego se depositaron pequeñas gotas de la dispersión en el portamuestras. Las mediciones de tamaño y potencial zeta a diferentes concentraciones se obtuvieron utilizando un nanoplus-3 (Micromeritics, Norcross, ATL) como se informó en un estudio anterior [29]. Los espectros FTIR se obtuvieron utilizando un espectrofotómetro IRAffinity-1S (Shimadzu, EE. UU.) siguiendo el procedimiento descrito por Titus et al. [29]

**Preparación de nanofluidos (NF).** La salmuera de inyección descrita anteriormente (Tabla 1) se empleó como fluido de acarreo para las NC. El nanofluido (NF) se preparó agregando el NC requerido para lograr una concentración de HF de 3% p/v en base a la participación del núcleo dentro de la capsula. La dispersión se agitó a 100 rpm durante 15 min. La estabilidad del nanofluido se corroboró sin cambios en la absorbancia a 600 nm durante dos semanas.

**Tasa de corrosión.** Para la prueba, inicialmente se midieron y pesaron muestras de acero al carbono (cupones). Luego, se sumergieron en dos soluciones diferentes, una con HF libre y otra con HF encapsulado. En ambos casos, la cantidad de HF en el sistema fue de 3% p/v. Las inmersiones se sellaron durante siete días a 120 °C. Luego, los cupones se midieron y pesaron nuevamente, los cambios en estas propiedades son indicadores de corrosión y la tasa de corrosión CT se calculó siguiendo el estándar ASTM G3130 como se muestra en la Ecuación 1:

$$CT = \frac{3.65 \times 10^5 * W}{A * t * D} \dots\dots\dots(1)$$

donde, CT es la tasa de corrosión (mm/y), W es la pérdida de masa (g), A es el área de superficie para el cupón e inicialmente expuesta (mm<sup>2</sup>), t es el tiempo de exposición (d) y D es la Densidad del cupón (g/cm<sup>3</sup>)

**Disolución de Partículas Finas.** Se estableció un protocolo interno para evaluar la capacidad del HF libre y encapsulado para ser utilizado en la disolución de finos como tratamiento de estimulación. Primero se lavó el medio poroso y luego se sumergió en el nanofluido correspondiente en una relación de 10:100 masa: volumen, como control se usaron soluciones acidas no encapsuladas. Todos los ensayos se mantuvieron a la temperatura del yacimiento objetivo (120 °C) y se determinó el peso de la muestra durante las 24 horas de ensayo. La cinética de disolución se ajustó al modelo de Lagergren de pseudo primer orden<sup>31</sup> de acuerdo con la Ecuación 2:

$$\text{Log}C_t = \text{Log}C_0 - \frac{K_d}{2.303} t \dots\dots\dots(2)$$

donde, C<sub>t</sub> la cantidad de finos remanentes en el tiempo (g); C<sub>0</sub> la cantidad inicial de fino en la solución (g), t es el tiempo (h) y K<sub>d</sub> es la constante de disolución de primer orden

## Resultados y discusión

**Caracterización de las nanocápsulas (NC).** La termolabilidad de las cápsulas se puede ajustar de acuerdo a la presente propuesta, a través de la pureza de las resinas de recubrimiento, lo que se logró con la adición de diferentes porciones de asfáltenos. Los resultados se muestran en la Figura 1. Se puede observar que la energía necesaria para romper las fuerzas intermoleculares y lograr cambios de fase en la mezcla R:A es mayor a medida que aumenta la cantidad de asfáltenos en la mezcla. Esto puede deberse a la naturaleza química de las moléculas de asfáltenos que tienen capacidad de auto-asociación y mayor estabilidad térmica. [27] Los asfáltenos y las resinas son los compuestos aromáticos y nafténicos de mayor peso molecular que se encuentran en el petróleo. [27,32] Sin embargo, existe evidencia de que los asfáltenos son hasta dos veces más pesado que las resinas-II y con mayor capacidad de auto-asociación. [32] El ajuste de la temperatura de desintegración de los recubrimientos de las cápsulas nos permite diseñar estructuras a la medida de las condiciones del yacimiento donde se aplicarán. Para el presente caso se desarrollaron nanocápsulas con un 10% de resinas puras y temperaturas de fusión cercanas a los 115 °C ya que la temperatura del yacimiento objetivo fue de 120 °C. Estos resultados concuerdan con lo informado por Franco et al. [27] quienes encontraron un punto de ablandamiento de mezclas resinas: asfáltenos a 100 °C para contenidos de resinas ~10%.

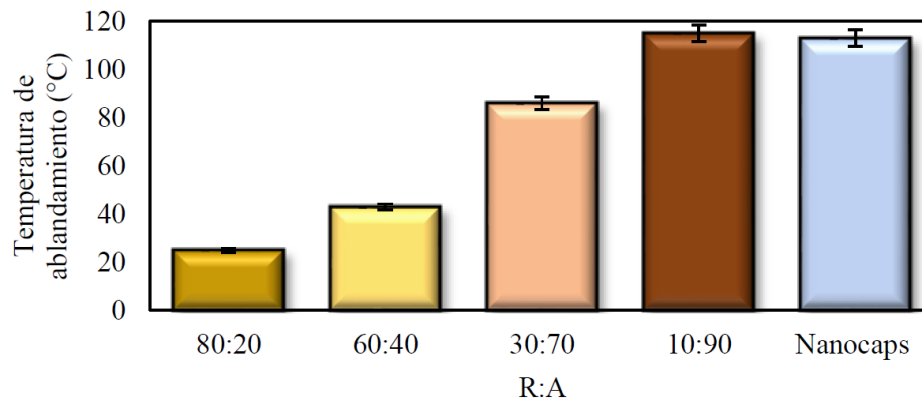


Figura 1. Temperatura de ablandamiento de mezclas resina-asfáltenos (R: A) en proporciones de 80:20, 60:40, 30:70 y 10:90 para ser utilizadas como coraza y desintegradas de acuerdo a la temperatura de yacimiento.

Para evitar daños a la formación, es importante garantizar el régimen nanométrico de los materiales utilizados para la inyección en pozos. La figura 2a muestra las micrografías correspondientes a NC utilizando microscopía electrónica de transmisión (TEM). Los resultados morfológicos muestran estructuras en forma de cápsula, caracterizadas por un área circular de mayor proporción (núcleo) en contraste con una región más pequeña que lo rodea (coraza), lo que indica una distribución de 90:10 de núcleo/coraza. Además, la Figura 2b muestra los resultados de DLS. La distribución del tamaño de las nanocápsulas fue unimodal, centrada en 58,5 nm y con tamaños máximos de 92,3 nm, lo que se correlaciona con las imágenes TEM. Esto concuerda con Cortés et al. [25], quienes sintetizaron nanocápsulas de surfactante para procesos EOR por el presente método con tamaños similares.

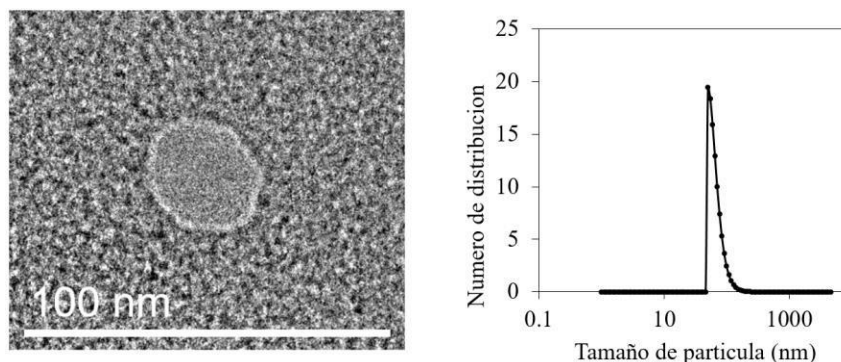


Figura 2. a) Microscopía para nanocápsulas (NC) usando microscopía electrónica de transmisión (TEM) y b) distribución de tamaño de partículas para NC dispersas en agua estimada por dispersión dinámica de luz (DLS).



La figura 3 muestra los espectros infrarrojos de NC y la coraza propuesta de acuerdo al yacimiento objetivo (R: A = 10:90). En ambos casos, los resultados mostraron vibraciones a  $3100 - 2800 \text{ cm}^{-1}$  relacionadas con los enlaces  $=\text{C-H}$ , tensiones entre  $1400 - 1600 \text{ cm}^{-1}$  relacionadas con los enlaces  $-\text{C}=\text{C}-$  y vibraciones alrededor de  $1400 \text{ cm}^{-1}$  asociadas a los enlaces  $-\text{C}-\text{O}-$  [33]. Sin embargo, para NC, se observan bandas adicionales, lo que sugiere vibraciones del enlace  $\text{H-F}$  cerca de la zona Raman ( $700 \text{ cm}^{-1}$ ). Este resultado demuestra la participación efectiva de los componentes de síntesis. El análisis FTIR se puede utilizar para predecir el tipo de interacciones entre los componentes de las estructuras capsulares.

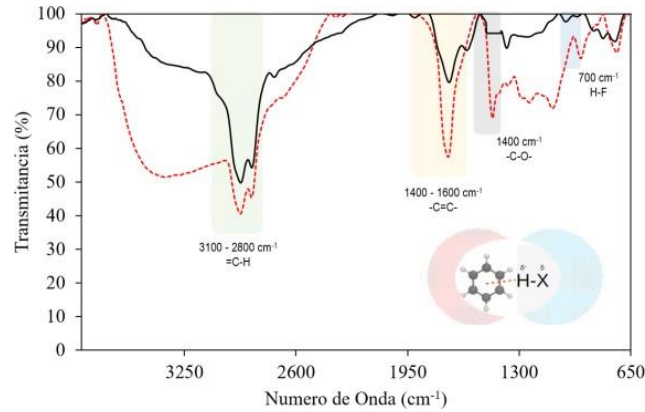


Figura 3. Espectros infrarrojos para las nanocápsulas (---) y una mezcla R: A 10:90 utilizada como control (---).

Por ejemplo, las resinas/asfáltenos son macromoléculas formadas por anillos aromáticos policondensados ( $3100 - 2800 \text{ cm}^{-1}$  y  $1400 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ ) que pueden establecer atracciones electrostáticas con las moléculas HF ( $700 \text{ cm}^{-1}$ ). Los electrones pi deslocalizados del anillo aromático atraen fuertemente el hidrógeno positivo del dipolo ácido HF. [34]

**Tasa de corrosión.** La figura 4 muestra la velocidad de corrosión de muestras de acero al carbono (cupones) en presencia de HF libre y encapsulado. Los resultados evidenciaron una reducción de la corrosión de hasta un 94 % en presencia de ácido encapsulado en comparación con el ácido libre. La corrosión de estructuras metálicas por presencia de ácidos está asociada a reacciones de oxidación-reducción entre ácidos de carácter oxidante y metales donantes de electrones. [35] Cuando el ácido está encapsulado, la capa limita la interacción directa del HF con los átomos metálicos, inhibiendo el acceso de los mismos, actuando como agentes corrosivos y evitando reacciones redox por impedimento estérico. El pH para el HF libre fue de 0,6, mientras que para el nanofluido se mantuvo en 5,67. Estos resultados ayudan a explicar la baja tasa de corrosión del ácido encapsulado. Esto se debe a que la entrega de protones de ácido libre (reacción de reducción) es más eficiente que cuando está encapsulado, lo que sugiere una desaceleración en la transferencia de electrones (oxidación-reducción). Dependiendo del mecanismo de acción y composición, los inhibidores de la corrosión se pueden clasificar en inhibidores de interfase (o barrera) y acondicionadores ambientales (neutralizantes y barredores). En este estudio, las nanocápsulas ácidas funcionan como inhibidores de barrera ya que forman una barrera protectora evitando Interacción electrostática metal-ácido, que reduce significativamente la penetración de sustancias corrosivas. La presente propuesta actúa como un método anticorrosivo indirecto al evitar la interacción entre las especies responsables de las reacciones redox, lo que ahorra costos y reduce la necesidad de ajustar los parámetros de operación. [37-39]

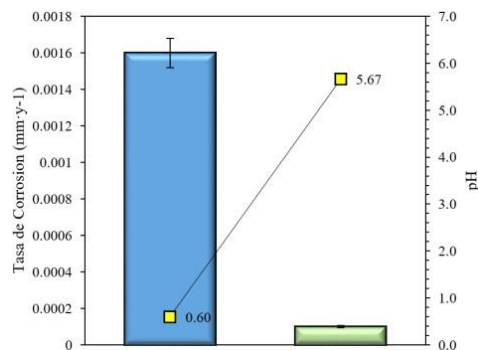
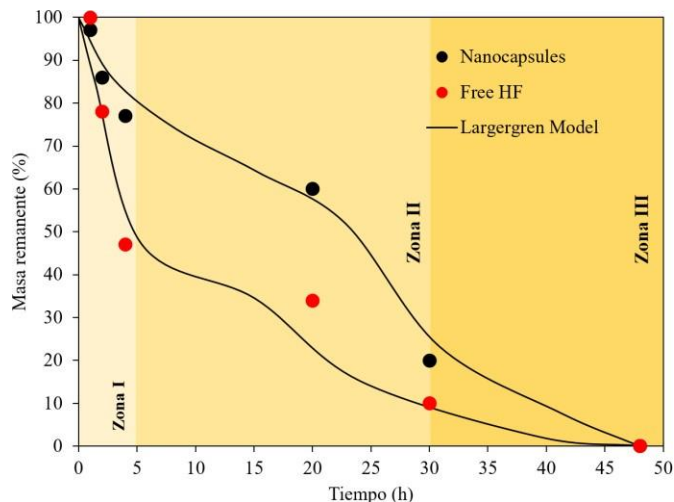


Figura 4. Tasa de corrosión de cupones de acero al carbono después de siete días de la exposición con soluciones a  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  de HF libre (■) y HF nanoencapsulado (■).



**Cinética de disolución.** La Figura 5 muestra la cinética de disolución de finos usando HF libre y HF nanocapsulado a una concentración de ácido final de ácido en ambos casos de 3% p/v.



**Figura 5.** Cinética de disolución de finos en presencia de HF Libre (•) y Nanocápsulas (•) a temperatura de yacimiento (120°C) a una concentración de HF de 3% p/v. Zona I: 0 a 4 h; Zona II: 4 a 20 h; Zona III: 20 a 48 h.

La Tabla 3 muestra la constante de disolución del modelo de Lagergren para todos los escenarios con excelentes ajustes ( $R^2 \geq 0,90$ ). Los resultados mostraron diferencias significativas en el uso de HF libre y las nanocápsulas a la temperatura del yacimiento (120 °C). La disolución del medio poroso durante las primeras cuatro horas determinó la reacción (Zona I), ya que es la zona de mayor consumo para todos los escenarios. La constante de disolución  $K_d$  fue un 70% mayor para HF libre en comparación con el uso de ácido encapsulado. Entre las siguientes 4 y 20 horas (Zona II), los  $K_d$  fueron similares para ambos sistemas ( $0,05 \pm 0,01$ ), siendo ligeramente superiores para el sistema de nanocápsulas. Esto se debe a que hay más ácido disponible en las nanocápsulas en comparación con el HF libre que se consumió casi en su totalidad en la Zona I. Finalmente, entre las 30 y 48 horas (Zona III), se observaron los valores más bajos de  $K_d$ , lo que se asocia con el depletamiento final del ácido.

**Tabla 3.** Constante de disolución ( $K_d$ ) del modelo de Lagergren de pseudo primer orden para la cinética de disolución de la muestra de finos utilizando HF Libre y Nanocápsulas a una concentración de ácido final de 3% w·v-1.

Zona	$K_d$ ( $h^{-1}$ )	
	HF libre	Nanocapsulas
I	0.252	0.074
II	0.040	0.060
III	0.020	0.009

El consumo de masa es total a las 48 horas en ambos sistemas, ya que contienen igual cantidad de ácido HF. Sin embargo, el uso de ácido encapsulado disminuye la velocidad de consumo en un medio poroso, sobre todo durante las primeras horas de reacción, lo que podría traducirse en un menor consumo de ácido cerca del pozo y un mayor radio de penetración en las operaciones de estimulación. La presencia de una cubierta que rodea al ácido fuerza su degradación, ralentizando el proceso de disolución, siendo la temperatura el principal mecanismo de degradación de la nanocápsula. De hecho, la cubierta de la cápsula fue elegida conscientemente para permitir su ruptura en las condiciones de temperatura del yacimiento de interés en este estudio (120°C). Estudios recientes se han centrado principalmente en la reformulación de mezclas ácidas, la mayoría de las cuales se centran en la adición de agentes quelantes, como el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), el ácido L-glutámico diacético (GLDA), el ácido hidroxietilentríacético (HEDTA) y el ácido metilglicina diacético (MGDA) que actúan como atrapadores de metales de transición evitando fenómenos de corrosión. [11,38] Otros estudios han mejorado el desempeño de sistemas ácidos al formular sistemas emulsionados con el uso de solventes, xilenos y diésel, en grandes cantidades, participaciones de hasta 30% en las formulaciones, lo que representa una desventaja metodológica en términos económicos y ambientales. [37] Sin embargo, las nanocápsulas propuestas pueden aumentar la vida útil del ácido en los procesos de estimulación y, en consecuencia, reducir la corrosión al aislar el agente oxidante, sin incorporar ingredientes nuevos y costosos.



## Conclusiones

El proceso de síntesis de las nanocápsulas basadas en HF se llevó a cabo con éxito utilizando una mezcla de resinas: asfaltenos como agente encapsulante, capaz de fundirse a la temperatura del yacimiento objetivo. Las pruebas de caracterización verificaron la forma capsular y el tamaño nanométrico. En cuanto a las pruebas de rendimiento, el pH del nanofluido desarrollado fue de 5,7, a diferencia del ácido libre, que es inferior a un pH de 1, lo que se traduce en un menor poder corrosivo. Las pruebas de temperatura de fusión revelaron la labilidad de la cubierta para desintegrarse a temperaturas superiores a 115°C y liberar el principio ácido activo de forma controlada. Finalmente, las tasas de disolución en las primeras 20 horas se reducen hasta en un 70 % utilizando HF encapsulado. Sin embargo, la capacidad de consumo de finos fue del 100% para ambos escenarios, lo que demuestra que el principal efecto de la encapsulación es disminuir la velocidad de reacción sin afectar el desempeño del ácido durante los procesos de estimulación. La presente propuesta es un trabajo pionero que busca el desarrollo de nanocápsulas de ácido HF termo- ajustables multipropósito, con la capacidad de aumentar la vida útil del ácido durante la remoción del daño de formación por finos mediante liberación controlada sin afectar el desempeño del ácido y reduciendo la corrosión durante el tratamiento de estimulación.

## Referencias

- [1] Rae, P.; Di Lullo, G. Matrix Acid Stimulation - A Review of the State-Of-The-Art. SPE European Formation Damage Conference. May 13, 2003, p SPE-82260-MS. <https://doi.org/10.2118/82260-MS>.
- [2] Bennion, D. B. An Overview of Formation Damage Mechanisms Causing a Reduction in the Productivity and Injectivity of Oil and Gas Producing Formations. *J. Can. Pet. Technol.* 2002, 41 (11), 8. <https://doi.org/10.2118/02-11-DAS>.
- [3] Al-Rekabi, M. A.; Aktebanee, A.; Al-Ghaffari, A. S.; Saleem, T. Carbonate Matrix Acidizing Efficiency from Acidizing Induced Skin Point of View: Case Study in Majnoon Oilfield. International Petroleum Technology Conference. January 13, 2020, p D022S140R001. <https://doi.org/10.2523/IPTC-20006-MS>.
- [4] Hall-Thompson, B.; Ernesto, A. R.; Abdulrahman, N.; Alsuhaime, A. Acid Stimulation-Best Practices for Design, Selection and Testing of Acid Recipes in Low Permeability Carbonate Reservoirs. International Petroleum Technology Conference. January 13, 2020, p D031S088R003. <https://doi.org/10.2523/IPTC-19690-MS>.
- [5] McLeod, H. O. Matrix Acidizing. *J. Pet. Technol.* 1984, 36 (12), 2055–2069. <https://doi.org/10.2118/13752-PA>.
- [6] Yang, F.; Nasr-El-Din, H. A.; Al-Harbi, B. Acidizing Sandstone Reservoirs Using HF and Formic Acids. SPE International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control. February 15, 2012, p SPE-150899-MS. <https://doi.org/10.2118/150899-MS>.
- [7] Simon, D. E.; Anderson, M. S. Stability of Clay Minerals in Acid. SPE Formation Damage Control Symposium. February 22, 1990, p SPE-19422-MS. <https://doi.org/10.2118/19422-MS>.
- [8] Restrepo, A.; Lastre, M.; Milne, A.; Peñaloza, S. J.; Castro, E. Effective Kaolinite Damage Control under Unfavorable Chemical Environment: Field Case. SPE International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control. February 15, 2012, p SPE-151841-MS. <https://doi.org/10.2118/151841-MS>.
- [9] Van Hong, L.; Ben Mahmud, H. A Comparative Study of Different Acids Used for Sandstone Acid Stimulation: A Literature Review. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 2017, 217, 12018. <https://doi.org/10.1088/1757-899x/217/1/012018>.
- [10] Leong, V. H.; Ben Mahmud, H.; Law, M. C.; Foo, H. C. Y.; Tan, I. S. A Comparison and Assessment of the Modelling and Simulation of the Sandstone Matrix Acidizing Process: A Critical Methodology Study. *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 2018, 57, 52–67. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jngse.2018.06.044>.
- [11] Gong, Y.; Lei, Y.; Chen, X.; Song, H.; Liu, R. A Novel Silica Aerogel Microspheres Loaded with Ammonium Persulfate GelBreaker for Mid-Deep Reservoirs. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2018, 88 (1), 105–113. <https://doi.org/10.1007/s10971-018-4787-7>.
- [12] Ting, C. S.; Kamarudzaman, Z.; Aris, M. I.; Hasbi, N. E.; M Jeffrey, S. J.; M Shafian, S. R.; Chandrakant, A.; Hassan, M. H.; Kamaruddin, I. I.; Mohamad, K. I. Successful Application of Novel Modified HF Acid System for Sandstone Matrix Acidizing in B Field. SPE/IATMI Asia Pacific Oil & Gas Conference and Exhibition. October 29, 2019, p D021S019R005. <https://doi.org/10.2118/196341-MS>.
- [13] Hong Ng, J.; Almubarak, T.; Nasr-El-Din, H. A. Low-Carbon-Steel Corrosion at High Temperatures by Aminopolycarboxylic Acids. *SPE Prod. Oper.* 2017, 33 (01), 131–144. <https://doi.org/10.2118/188007-PA>.
- [14] Nwaochei, F.; Hackney, D.; Olufemi, B.; Carrillo, I.; Obembe, A. Acid Stimulation in Agbami Deepwater- The Innovative Success Story. SPE Nigeria Annual International Conference and Exhibition. Society of Petroleum Engineers: Lagos, Nigeria 2014, p 16. <https://doi.org/10.2118/172365-MS>.
- [15] Blauch, M. E.; Cheng, A.; Rispler, K.; Khallad, A. Novel Carbonate Well Production Enhancement Application for Encapsulated Acid Technology: First-Use Case History. SPE Annual Technical Conference and Exhibition. October 5, 2003, p SPE- 84131-MS. <https://doi.org/10.2118/84131-MS>.
- [16] Nasr-El-Din, H. A.; Dana, H.; Tomos, V.; Stanitzek, T.; De Wolf, C. A.; Alex, A. K. Field Treatment to Stimulate an Oil Well in an Offshore Sandstone Reservoir Using a Novel, Low-Corrosive, Environmentally Friendly Fluid. *J. Can. Pet. Technol.* 2015, 54 (05), 289–297. <https://doi.org/10.2118/168163-PA>.

- [17] Singh, R.; Tong, S.; Panthi, K.; Mohanty, K. K. Stimulation of Calcite-Rich Shales Using Nanoparticle-Microencapsulated Acids. *SPE J.* 2019, 24 (06), 2671–2680. <https://doi.org/10.2118/195695-PA>.
- [18] Burgos, G.; Birch, G.; Buijse, M. Acid Fracturing With Encapsulated Citric Acid. *SPE International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control*. February 18, 2004, p SPE-86484-MS. <https://doi.org/10.2118/86484-MS>.
- [19] Johnson, L. M.; Shepherd, S. D.; Rothrock, G. D.; Cairns, A. J.; Al-Muntasheri, G. A. Core/Shell Systems for Delayed Delivery of Concentrated Mineral Acid. *SPE Prod. Oper.* 2016, 31 (04), 351–361. <https://doi.org/10.2118/173734-PA>.
- [20] Singh, R.; Panthi, K.; Mohanty, K. K. Microencapsulation of Acids by Nanoparticles for Acid Treatment of Shales. *Energy & Fuels* 2017, 31 (11), 11755–11764. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02003>.
- [21] Faruk, C. *Reservoir Formation Damage, Second.*; Elsevier Inc.: Houston, 2007. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-7506-7738-7.X5000-3>.
- [22] Popa, A.; Sivakumar, K.; Hao, M.; Cassidy, S. Acid Stimulation Learnings from an Unconventional Reservoir. *SPE Western Regional & AAPG Pacific Section Meeting 2013 Joint Technical Conference*. April 19, 2013, p SPE-165317-MS. <https://doi.org/10.2118/165317-MS>.
- [23] Smith, C. F.; Hendrickson, A. R. Hydrofluoric Acid Stimulation of Sandstone Reservoirs. *J. Pet. Technol.* 1965, 17 (02), 215–222. <https://doi.org/10.2118/980-PA>.
- [24] American Society for Testing and Materials. *Método ASTM D3279*. 1997.
- [25] Cortés, F.; Franco, C.; Santamaria, O.; Betancur Marquez, S.; Ospina, N.; Lozano, M.; Zapata, K. Development and Evaluation of Surfactant Nanocapsules for Chemical Enhanced Oil Recovery (EOR) Applications. *Molecules* 2018, 23 (7), 1523. <https://doi.org/10.3390/molecules23071523>.
- [26] Franco, C.; Patiño, E.; Benjumea, P.; Ruiz, M. A.; Cortés, F. B. Kinetic and Thermodynamic Equilibrium of Asphaltenes Sorption onto Nanoparticles of Nickel Oxide Supported on Nanoparticulated Alumina. *Fuel* 2013, 105, 408–414. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.06.022>.
- [27] Franco, C. A.; Lozano, M. M.; Acevedo, S.; Nassar, N. N.; Cortés, F. B. Effects of Resin I on Asphaltene Adsorption onto Nanoparticles: A Novel Method for Obtaining Asphaltenes/Resin Isotherms. *Energy & Fuels* 2016, 30 (1), 264–272. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02504>.
- [28] Fessi, H.; Puisieux, F.; Devissaguet, J. P.; Ammouy, N.; Benita, S. Nanocapsule Formation by Interfacial Polymer Deposition Following Solvent Displacement. *Int. J. Pharm.* 1989, 55 (1), R1–R4. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0378-5173\(89\)90281-0](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0378-5173(89)90281-0).
- [29] Titus, D.; James Jebaseelan Samuel, E.; Roopan, S. M. Chapter 12 - Nanoparticle Characterization Techniques. In *Micro and Nano Technologies*; Shukla, A. K., Iravani Characterization and Applications of Nanoparticles, S. B. T.-G. S., Eds.; Elsevier, 2019; pp303–319. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102579-6.00012-5>.
- [30] International, A. *ASTM G31 Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals*. 2004.
- [31] Tien, C.; Ramarao, B. V. On the Significance and Utility of the Lagergren Model and the Pseudo Second-Order Model of Batch Adsorption. *Sep. Sci. Technol.* 2017, 52 (6), 975–986. <https://doi.org/10.1080/01496395.2016.1274327>.
- [32] Carnahan, N. F.; Salager, J.-L.; Antón, R.; Dávila, A. Properties of Resins Extracted from Boscan Crude Oil and Their Effect on the Stability of Asphaltenes in Boscan and Hamaca Crude Oils. *Energy & Fuels* 1999, 13 (2), 309–314. <https://doi.org/10.1021/ef980218v>.
- [33] Schneider, I. L.; Teixeira, E. C.; Agudelo-Castañeda, D. M.; Silva e Silva, G.; Balzaretto, N.; Braga, M. F.; Oliveira, L. F. S. FTIR Analysis and Evaluation of Carcinogenic and Mutagenic Risks of Nitro-Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in PM1.0. *Sci. Total Environ.* 2016, 541, 1151–1160. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.09.142>.
- [34] Wu, G.; Liu, Y.; Liu, G.; Hu, R.; Gao, G. Role of Aromatics in Isobutane Alkylation of Chloroaluminate Ionic Liquids: Insights from Aromatic – Ion Interaction. *J. Catal.* 2021, 396, 54–64. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcat.2021.01.037>.
- [35] Olajire, A. A. Corrosion Inhibition of Offshore Oil and Gas Production Facilities Using Organic Compound Inhibitors - A Review. *J. Mol. Liq.* 2017, 248, 775–808. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.10.097>.
- [36] Ingold, C. K. Quantitative Study of Steric Hindrance. *Q. Rev. Chem. Soc.* 1957, 11 (1), 1–14. <https://doi.org/10.1039/QR9571100001>.
- [37] Husen, A.; Frenier, W.; Xiao, Z.; Ziauddin, M. Chelating Agent-Based Fluids for Optimal Stimulation of High-Temperature Wells. 2002. <https://doi.org/10.2118/77366-MS>.
- [38] Tamalmani, K.; Husin, H. Review on Corrosion Inhibitors for Oil and Gas Corrosion Issues. *Applied Sciences*. 2020. <https://doi.org/10.3390/app10103389>.
- [39] Umoren, S. A.; Eduok, U. M. Application of Carbohydrate Polymers as Corrosion Inhibitors for Metal Substrates in Different Media: A Review. *Carbohydr. Polym.* 2016, 140, 314–341. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.12.038>.