

ESTUDIOS ELECTORREOLOGICOS DE FLUIDOS BASADOS EN DISPERSIONES DE ASFALTENOS

M. Mechetti y L. Zapana

Laboratorio de Física de Líquidos y Electrorreología, Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología, UNT.

mmechetti@herrera.unt.edu.ar

Abstract

En un trabajo anterior ^(1, 2), se presentó el comportamiento reológico atípico de un petróleo crudo de la provincia de Mendoza, el que mostraba una conducta propia de un fluido dilatante y electrorreológico.

El comportamiento dilatante se explica, generalmente, por la presencia de partículas cargadas en suspensión coloidal en una fase continua. El origen de estas partículas cargadas puede deberse a dos causas: existencia de asfaltenos o restos de lodos de perforación o ambos, las que además serían el componente electrorreológico (ER) activo.

Continuando con nuestros estudios de caracterización electrorreológica de ciertos petróleos, se ha analizado la influencia que la presencia de asfaltenos puede tener sobre estas respuestas electroviscosas. Con este fin, se ha estudiado el flujo bajo la acción de campos eléctricos de muestras de petróleos crudos, de petróleos de los que previamente se extrajeron los asfaltenos y también de suspensiones de estos asfaltenos en aceite siliconado y mineral, con el fin de establecer el comportamiento ER de los asfaltenos, determinando el comportamiento de la viscosidad y la corriente en presencia de campos eléctricos relativamente intensos, para distintas concentraciones y campos aplicados.

Introducción

Los fluidos electrorreológicos (*FER*) son líquidos cuyas propiedades reológicas dependen fuertemente del campo eléctrico aplicado y que en ausencia de campo eléctrico se comportan como fluidos típicos ^(3,4).

Los *FER* son en general suspensiones o dispersiones de polvos (partículas de 1 a 100 μm de tamaño) en diferentes aceites. El polvo es el integrante electrorreológico (*ER*) activo, que suele ser una sustancia polarizable: orgánica, como ciertos polímeros o inorgánicas, como titanato de bario (ferroeléctricas), por ejmplo. Los aceites usados para este tipo de fluidos son de muy baja conductividad (dieléctricos), de constante dieléctrica relativamente baja. Los más comunes son los aceites minerales y los siliconados.

El efecto *ER* se observa tanto con campos eléctricos continuos como alternos y, en general, el *FER* vuelve a sus valores originales de viscosidad una vez removido el campo.

En ausencia de campo eléctrico, un *FER* ideal se comporta como un fluido newtoniano, mientras que bajo la acción del mismo presenta comportamiento típico de un fluido plástico de Bingham.

En presencia de campo eléctrico, se necesita un esfuerzo de corte adicional para mantener el flujo. En la mayoría de los casos, este esfuerzo adicional va disminuyendo a medida que aumenta la velocidad de deformación, pudiéndose alcanzar el valor de cero para velocidades de deformación muy altas.

En un trabajo previo ^(1,2) presentamos los resultados de un estudio de propiedades electrorreológicas de un petróleo crudo de la provincia de Mendoza, los que mostraban un importante cambio en su viscosidad aparente al aplicársele un campo eléctrico relativamente intenso. Este fenómeno, no mencionado en la literatura, es de fundamental importancia ya que muchas veces, los

crudos son extraídos mediante bombas electromagnéticas que someten al petróleo a campos eléctricos intensos que harían aumentar su viscosidad dificultando los procesos de extracción.

La idea de realizar este tipo de estudios surgió al observar el comportamiento atípico del crudo de baja viscosidad, propio de un fluido dilatante, a varias temperaturas y a los gradientes de corte esperables en el paso del petróleo por las bombas y en el flujo de las cañerías de conducción.

Este fenómeno llevó a estudiar el comportamiento de la viscosidad con campos eléctricos, ante la sospecha de partículas cargadas dentro del crudo.

Se pensó que la causa del comportamiento electrorreológico podría ser atribuida a la presencia de asfaltenos en el petróleo.

Estas sustancias son una familia de macromoléculas, definidas a través de su solubilidad en n-heptano, muchas de las cuales se sospecha que contienen heteroátomos que podrían proveer de cargas libres al petróleo.

En este trabajo se presentan los resultados experimentales de estudios electrorreológicos de los sistemas petróleo crudo, petróleo crudo sin asfaltenos y asfaltenos en suspensión en aceites siliconado y mineral, con el fin de establecer, si se puede atribuir a los asfaltenos el efecto electroviscoso observado en las muestras de un petróleo de la provincia de Mendoza.

Experimental

Para las mediciones de viscosidad aparente con campo aplicado, se utilizó un viscosímetro no convencional de placas paralelas, que permite la determinación de viscosidades bajas a medias, y que ha sido descrito detalladamente en trabajos previos ^(5,6,7). Este dispositivo, que se utilizó para nuestros estudios de las muestras de petróleo, sin modificaciones importantes, permite estudiar el cambio de viscosidad cuando el fluido fluye por un canal rectangular en presencia de un campo eléctrico continuo, perpendicular a la dirección del flujo. El flujo es mantenido a presión constante durante toda la experiencia y la velocidad de flujo es calculada a partir del número de gotas que emergen del viscosímetro en un determinado intervalo de tiempo. Las mediciones efectuadas con este equipo experimental, están afectadas de un error menor del 3%. Para el caso de las mediciones de la corriente, en cambio, se trabajó con un instrumento de apreciación de 0,1 μA , en una de las escalas y de 0,1 mA en la otra.

La separación entre los electrodos fue de 1 mm. Se estudiaron los siguientes sistemas:

- petróleo crudo con asfaltenos
- petróleo sin asfaltenos
- asfaltenos en suspensión en aceite siliconado y mineral.

Las muestras de petróleo fueron provistas por el Laboratorio de Física de Líquidos y Medios Porosos de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Cuyo, con el que conjuntamente hemos encarado este tipo de estudios.

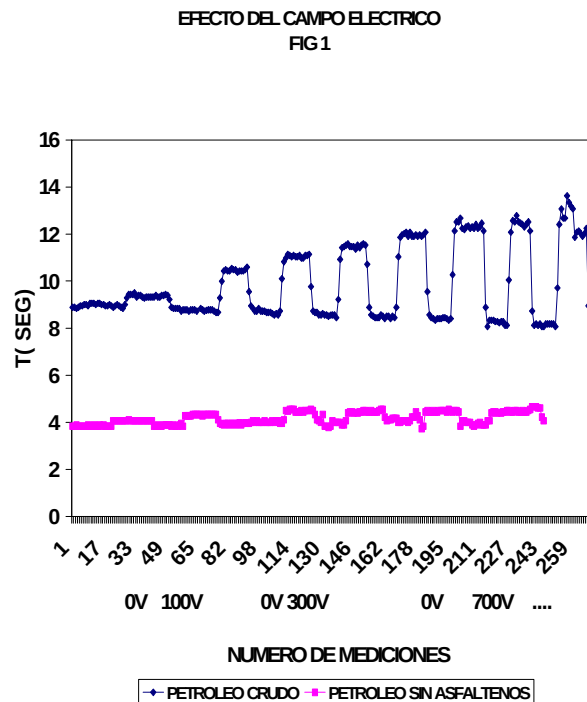
Los asfaltenos fueron extraídos de los crudos, en nuestro laboratorio, siguiendo el proceso indicado por las normas ANSI/ ASTM D 3279 – 78. Luego fueron sometidos a un proceso de sonicación para romper los conglomerados que generalmente forman y posteriormente se seleccionaron partículas del orden de 1 micra utilizando membranas Fisher especiales.

Discusión de Resultados y Conclusión

En la Figura 1 se observa la respuesta del petróleo crudo en una secuencia con y sin campo eléctrico aplicado. La misma representa el tiempo de caída de gotas versus el número de mediciones donde, alternativamente, se aplica un valor de tensión (100 V) que actúa durante cierto tiempo (alrededor de 3 minutos); a continuación, se vuelve a tensión aplicada nula y se miden, en esta situación, los tiempos de flujo; luego se somete la muestra a un valor mayor de tensión aplicada (200V); de nuevo se vuelve a cero y así sucesivamente. Como se puede observar, cuando se aplica el campo, el fluido reacciona ante el mismo dando un tiempo de caída de las gotas mayor que en el caso a campo nulo. Al aplicar el campo eléctrico, se produce un salto casi instantáneo en el tiempo de flujo

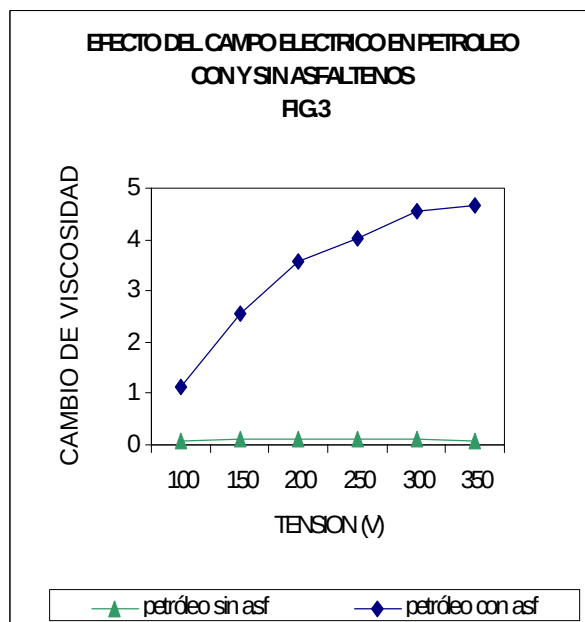
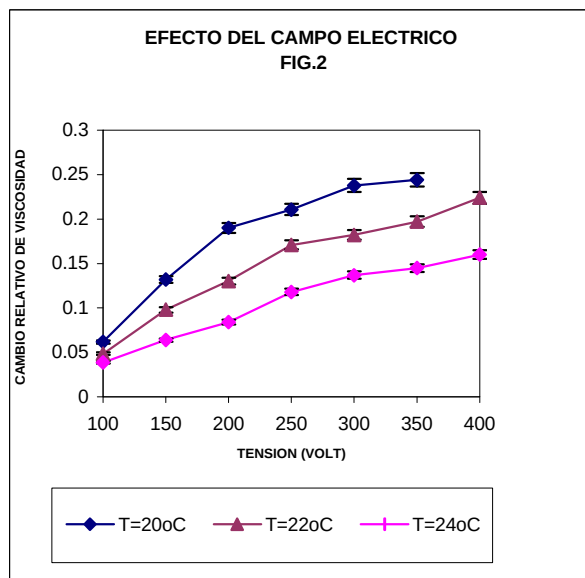
que crece hasta llegar a un valor constante y así permanece hasta que se vuelve a campo nulo, donde el tiempo de flujo disminuye bruscamente pero el sistema no regresa completamente a sus condiciones iniciales hasta después de unos instantes. Esto indica que el tiempo de respuesta del sistema en estudio a la aplicación de la perturbación, es muy pequeño. Existen fluidos electrorreológicos que tienen tiempos de respuesta del orden de los milisegundos. Además, este comportamiento muestra que el efecto electroviscoso es reversible.

Como vimos, a medida que se aumenta la tensión, los tiempos de flujo son mayores. Esto es equivalente, por las características del viscosímetro utilizado, a un aumento de la viscosidad aparente. La parte inferior del gráfico, corresponde a un estudio de una muestra de petróleo al que se le extrajo el contenido de asfaltenos. Como se puede observar, prácticamente no existe respuesta al campo eléctrico, lo que indicaría que los asfaltenos podrían ser, en buena medida, los causantes de la actividad electrorreológica de este petróleo.



La Figura 2 representa la variación relativa de la viscosidad aparente en función de la tensión aplicada y para diferentes temperaturas. Los resultados experimentales obtenidos para los petróleos crudos a todas las temperaturas, muestran efectivamente que cuando se aplica un campo transversal a la dirección del flujo, se producen aumentos en la viscosidad aparente, a medida que crece el campo, llegándose a valores de hasta un 30%, con respecto a la situación sin campo aplicado. Los tiempos de flujo son mayores al aumentar el valor del campo. Por razones experimentales, sólo se pudieron hacer mediciones a tres temperaturas muy cercanas, lo que impidió ver cambios apreciables en la viscosidad para una y otra temperatura, pero lo importante es que la tendencia de la viscosidad a aumentar con el campo es prácticamente la misma. El efecto de la temperatura es que también los cambios relativos

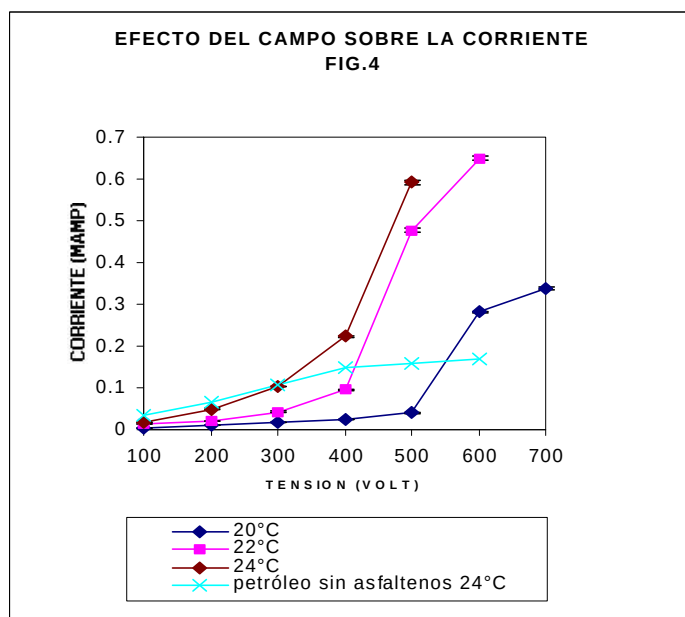
de viscosidad disminuyen a medida que aumenta la temperatura. La curva inferior corresponde a una muestra de petróleo al que se le extrajo el contenido de asfaltenos, siguiendo la técnica indicada arriba. En ella es evidente la débil respuesta al campo, esto es, el cambio relativo de la viscosidad aparente es poco notable, permaneciendo prácticamente constante en todo el rango de variación del campo.



La Figura 3 muestra un estudio comparativo de los cambios de viscosidad, $\Delta\eta = \eta^* - \eta_0$, siendo η^* y η_0 las viscosidades con campo y sin campo aplicado respectivamente, para muestras de petróleo crudo y petróleo sin asfaltenos. Es evidente que en este último caso la influencia del campo no es importante, obteniéndose una curva con pequeñas fluctuaciones dentro de los errores experimentales. Este estudio apoyaría la hipótesis de actividad electrorreológica de los asfaltenos.

Las mediciones de corriente son fundamentales en este tipo de experiencias ya que, según diversos estudios de sistemas electrorreológicos indican que las propiedades de conducción tanto de las partículas sólidas como las de la fase continua, juegan un rol importante en el efecto ER bajo campos eléctricos tanto alternos como continuos. En la Figura 4 se puede observar la conducta de la corriente con la tensión aplicada para tres temperaturas para el caso de muestras de petróleo crudo con y sin asfaltenos.

En todos los casos de muestras de crudo, la corriente aumenta con el campo eléctrico aplicado, presentando un comportamiento no-ohmico, característico de los FER. La corriente es muy sensible a la temperatura y aumenta considerablemente en el rango de temperatura investigado, lo que también es típico de estos fluidos. A diferencia de la viscosidad, la corriente no muestra signos de saturación. Para el caso del sistema sin asfaltenos, que debe compararse especialmente con la curva superior, ya que ambas corresponden a la misma temperatura, se observa que si bien los valores de partida, para campos bajos, son casi iguales, para valores mayores de tensión aplicada la curva del sistema sin asfaltenos deja de crecer y tiende a un valor constante, de saturación, lo que indicaría también acerca



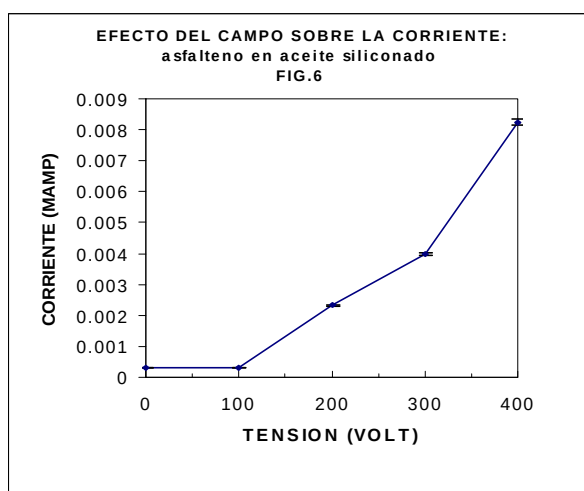
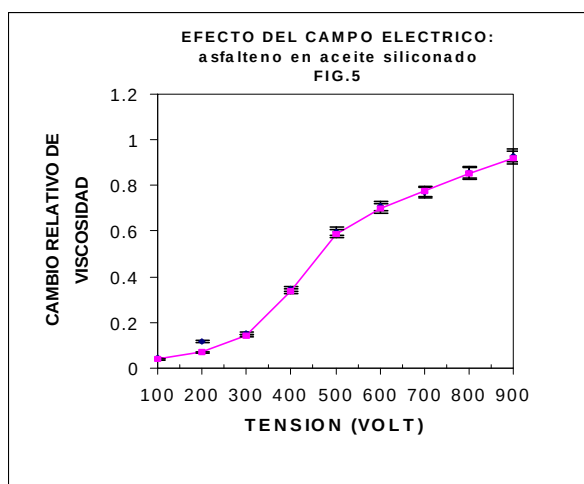
de una actividad ER de estas sustancias.

Para poder conocer acerca de la influencia de los asfaltenos en el comportamiento electrorreológico del petróleo crudo, también se estudiaron suspensiones de asfaltenos en aceites

siliconado y mineral para distintas concentraciones. Es decir, se fabricó un fluido con todas las características de un FER.

La Figuras 4 y 5 se refieren a un sistema de suspensión asfaltenos en aceite siliconado, para una concentración de 0,5 % p/V. Se observa el aumento de la viscosidad aparente relativa, con el aumento de la tensión aplicada. Cabe destacar que los valores de tensión no superan los 900 V ya que para valores mayores se tienen fuertes fluctuaciones y deviene la ruptura dieléctrica, lo que se da en los crudos a campos menores aún. Estos valores son relativamente bajos, si se comparan con los que soportan FER típicos, como celulosa o zeolitas en aceites siliconados o parafinados, por ejemplo, que promedian los 3 kV.

Para este sistema, el comportamiento óhmico de la corriente, Figura 6, para los valores más bajos de tensión y no-óhmico para los valores más altos, son los que se observan en general para los FER. Los valores medidos de corriente son apreciablemente menores que para el caso de las muestras de petróleo crudo con asfaltenos y aún sin asfaltenos. Ello indicaría que estas sustancias son poco conductoras, lo que estaría de acuerdo con estudios dieléctricos que se llevaron a cabo, y que el efecto ER aparezca debido a que son polarizables y a los fuertes campos aplicados. Los valores mayores de corriente observados en los crudos y crudos sin asfaltenos, puede adjudicarse, probablemente, a que estos últimos contienen otras impurezas como restos de lodos de perforación que aumentan la conductividad de la muestra.



Respecto a la influencia de la fase continua, se pudo observar en los resultados obtenidos para los asfaltenos en aceite mineral a la misma concentración del 5 % p/V, que el comportamiento (tendencia) y los valores de cambio relativo de la viscosidad aparente son sustancialmente los mismos. Lamentablemente, el proceso de extracción de los asfaltenos tiene un costo considerable por lo que la máxima concentración estudiada fue la del 5 % p/V, habiéndose analizado otras al 1% y al 3% p/V, en las que el efecto electroviscoso fue muy débil. Como nuestro objetivo era de descubrir una actividad electrorreológica de estas sustancias, consideramos que esto se logró ya con esta última concentración.

Bibliografía

- 1- Fornés, A., Mechetti, M., Zapana, L. y Maturano, S., *Comportamiento electrorreológico en petróleos*, resultados preliminares, 83ª Reunión Nacional de Física, La Plata, 1998.
- 2- Zapana, L. y Mechetti, M., *Influencia de asfaltenos en el comportamiento electrorreológico de petróleos*, 84ª Reunión Nacional de Física, Tucumán, 1999.
- 3- Block, H. And Kelly J.P., *Electro-rheology*, J. Phys. D 21, 1661-1677, 1988.
- 4- Sprecher, A.F., Carlson, J.D. and Conrad, H., *Electrorheology at small strains and strain rates of suspensions of silica particles in silicones oil*, Mat.Sci.Engr., 95, 187-197, 1987.
- 5- Mechetti, H., Zakowicz, E., Ronchietto, B. and Bustos, V., Rev.Sci. Instruments, 52, (8), 1243, 1981.
- 6- Mechetti, M., *Electroviscosidad de líquidos polares puros y/o en solución*, Tesis Doctoral, UNT, 1994.
- 7- Mechetti, M., Brito, P. and Zapana, L., J. of Molecular Liquids, 79, 213-221, 1999.