

REOLOGÍA ÓPTICA Y SUS APLICACIONES A LA INDUSTRIA DEL PETRÓLEO

Adriana Fornés, Silvia Maturano, Guillermo Franzó , Cristian Masutti, Iván Zarpellón

Facultad de Ingeniería Universidad Nacional de Cuyo

Sinopsis

La reología óptica es una nueva metodología de laboratorio para el estudio de los fluidos complejos, que son aquellos que tienen por lo menos dos fases.

Estos fluidos son frecuentes en la industria del petróleo: emulsiones w/o; emulsiones o/w, sólidos en suspensión coloidal en el petróleo (ceras parafínicas o asfaltenos). También encontramos dos fases en otros fluidos que se usan en la industria del petróleo sin que sean necesariamente hidrocarburos: se trata de las dispersiones coloidales tales como: polímeros, geles o microgeles para recuperaciones terciarias o bien geles para fractura hidráulica.

Esta nueva técnica consiste en la filmación a través de un microscopio del sistema estudiado, a la vez que se realizan las mediciones de viscosidad vs. gradiente de corte. La deformación que pueda observarse en la fase dispersa explica las variaciones de la viscosidad.

Con estos estudios se pueden confirmar o rebatir, hechos que antes eran hipótesis: ruptura de emulsiones, ruptura de geles o degradación de polímeros, formación de “cristales de parafina” al bajar la temperatura que contribuirían al incremento de la fuerza de gel, etc.

En este trabajo se presentan dos ejemplos de dichos estudios: el comportamiento de ceras parafínicas y de una poliacrilamida usual en recuperación terciaria.

Introducción

La reología óptica es una técnica relativamente reciente para el estudio de fluidos complejos. Los fluidos complejos son aquellos que tienen por lo menos dos fases: (líquido-líquido; líquido-gas o líquido sólido y tienen la característica de que su viscosidad depende del gradiente de corte al que están fluyendo; éste, a su vez, depende de la velocidad y de la geometría del medio en el que fluyen. Ello se ha atribuido, históricamente, a cambios en la estructura y/u orientación de la fase dispersa (ver figura 1)

(1).

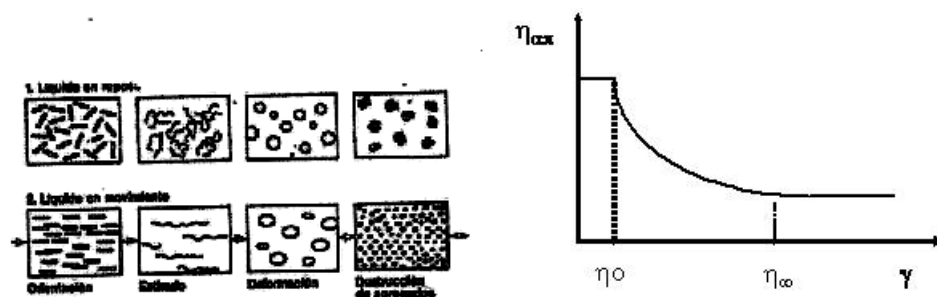


Figura 1a: deformación de la fase dispersa al fluir

Figura 1b: variación de la viscosidad por deformación de la fase dispersa

Desde 1998 a la fecha han comenzado estudios que permiten verificar o rebatir dichas hipótesis, o bien explicar resultados anómalos en la determinación de viscosidades. Ello llevó al desarrollo, por parte de varias empresas dedicadas a la construcción de equipos para el estudio de líquidos complejos, de diversos tipos de equipamientos que permitieran ir fotografiando o filmando, a través de un microscopio, el fluido a medida que se iba cambiando el gradiente de corte (o bien la frecuencia de oscilación en el caso de sustancias viscoelásticas).

Desde fines de la década del noventa están comercialmente a la venta equipos de reología óptica que, bajo diversas configuraciones ⁽²⁾ ⁽³⁾ ⁽⁴⁾, realizan esta función: filman a través de un microscopio la muestra del fluido complejo al que se le está midiendo la viscosidad (figura (2)) ⁽¹⁾



Figura 2: muestra de la deformación de la micela de una emulsión al someterla a un gradiente de corte.

Hasta la fecha sólo se han encontrado en la bibliografía publicaciones del uso de este tipo de equipos en los estudios aplicados a la biología ⁽⁵⁾ ⁽⁶⁾ y ⁽⁷⁾. Sin embargo puede llegar a ser una herramienta de uso importantísimo en el petróleo. Otros autores han utilizado las imágenes microscópicas del sistema a estudiar en el caso de petróleos y han microfotografiado muestras, sobre todo en la solidificación de crudos en oleoductos por disminución de la temperatura, pero en estos casos las fotografías (por falta de equipamiento adecuado) fueron realizadas en condiciones estáticas, antes de realizar las mediciones y, en algunos casos, al finalizarlas también para ver las diferencias ⁽⁸⁾ ⁽⁹⁾.

Además del caso mencionado, esta técnica podría ser una herramienta eficaz en la comprensión de procesos de formación de aglomerados bajo determinadas condiciones de temperatura y flujo, como por ejemplo: ceras parafínicas y asfaltenos, y su efecto en los valores de viscosidad; verificar que, realmente, la disminución de viscosidad por shear en una solución polimérica para recuperación terciaria se debió a una degradación del mismo y no a un proceso reversible como puede ser una orientación o cambio de forma o tamaño; verificar que el comportamiento reológico de un gel de fractura, a nivel microscópico, sea realmente lo que uno puede explicar a través de la interpretación de determinaciones reológicas; analizar cambios de fases en emulsiones w/o y o/w por efecto del shear, verificar efectos de aditivos en los petróleos en oleoductos, ya sea desemulsionantes como reductores de fricción, etc.

En este trabajo se presentan las primeras determinaciones realizadas aplicables a la industria del petróleo, con un equipo de este tipo recientemente adquirido y se las relaciona con la viscosidad obtenida. Se trata de una solución de poliácridamida usada para recuperaciones terciarias y de un residuo de destilado de petróleo (para poder observar bien el comportamiento de cristales de parafina). En este último caso, particularmente, puede llegar a explicarse el cambio de modelo reológico que se muestra en las mediciones y comprobar que, al menos en este caso, las estructuras de cristales de agujas parafínicas pueden llegar a desaparecer por efecto del shear

Desarrollo

Las determinaciones se realizaron con un equipo Anton Paar MCR 301 usando como accesorio la geometría para reología óptica (figuras 3 a y b) de medición, en este caso es un sistema placa-placa. Las determinaciones se realizaron para una distancia entre placas de 0,001m. La precisión del equipo es de $0,01 \cdot 10^{-3} \text{ Pa-s}$

La temperatura de medición fue de 21°C y el equipo la obtiene mediante efecto Peltier siendo la temperatura de referencia suministrada por un termocriostato Haake modelo F4.



Figura 3

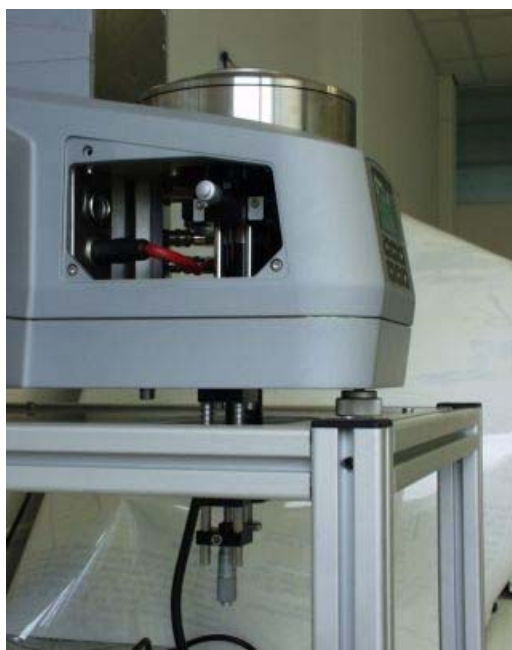


Figura 4

Caso 1: Determinaciones en poliacrilamidas de alta viscosidad

Se preparó una solución de poliacrilamida a una concentración de 5000 ppm en agua proveniente de la red domiciliaria. La solución se preparó a temperatura ambiente y se agitó en agitador magnético durante 40 minutos.

Se midieron 20 valores de viscosidad a diferentes de gradientes de corte entre 10 1/s y 200 1/s : los tiempos de rotación, antes de cada medición fueron siempre de 10 segundos.

Los resultados se muestran en la Tabla I y en la figura 5

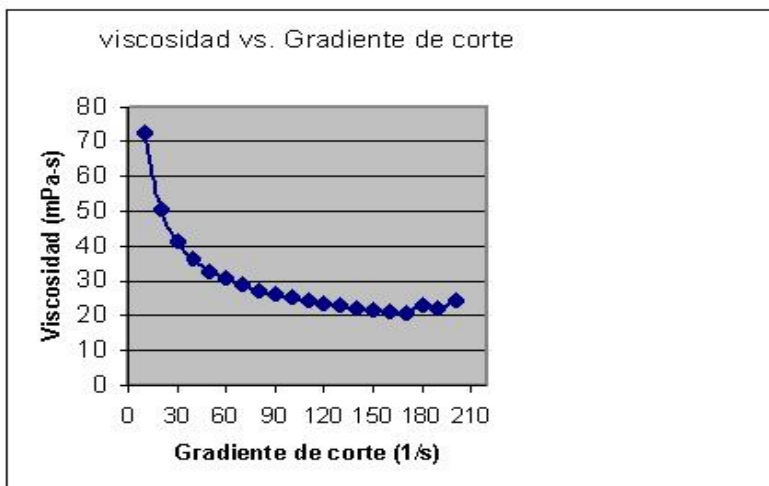


Figura 5: viscosidad en función del gradiente de corte para una solución de poliacrilamida a 5000 ppm de concentración

Gradiente de corte (1/s)	Viscosidad (mPa-s)
10	72,686
20	50,448
30	41,231
40	36,001
50	32,646
60	30,44
70	28,743
80	27,274
90	26,068
100	25,064
110	24,162
120	23,455
130	22,714
140	22,089
150	21,536
160	21,012
170	20,616
180	22,926
190	22,129
200	24,223

Tabla I: viscosidad en función del gradiente de corte de policacrilamida en agua destilada a una concentración de 5000 ppm

La figura 6 es una imagen del aspecto que presentaba la solución polimérica cuando el fluido se encontraba aún en reposo.

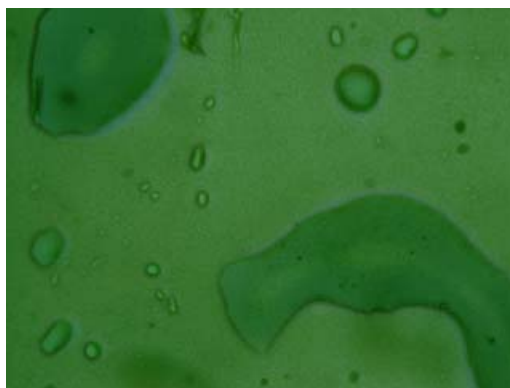


Figura 6

A continuación se muestran las imágenes de dos diferentes zonas de la muestra para los momentos en que se realizaron las determinaciones de la viscosidad a los diferentes gradientes de corte. Las figuras 7a a 7h son imágenes obtenidas en una zona de distribución de tamaños de partículas de polímero bastante homogénea, en cambio las figuras 8a a 8f muestran una zona donde hay una partícula coloidal de gran tamaño y forma heterogénea. Parte de la misma se puede observar en la figura 6

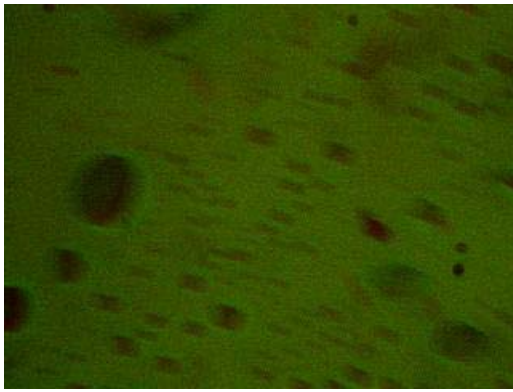


Figura 7a: gradiente de corte: 40 1/s

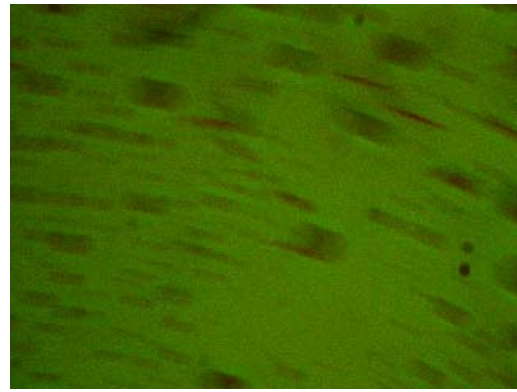


Figura 7b: gradiente de corte: 50 1/s

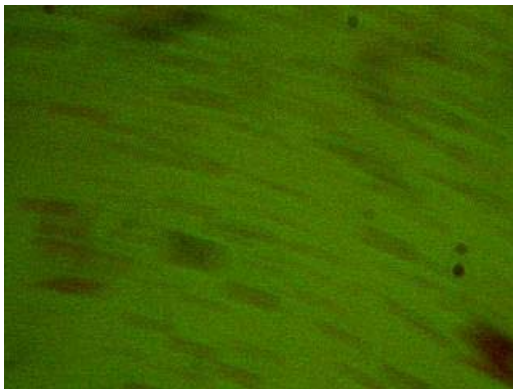


Figura 7c: gradiente de corte: 80 1/s

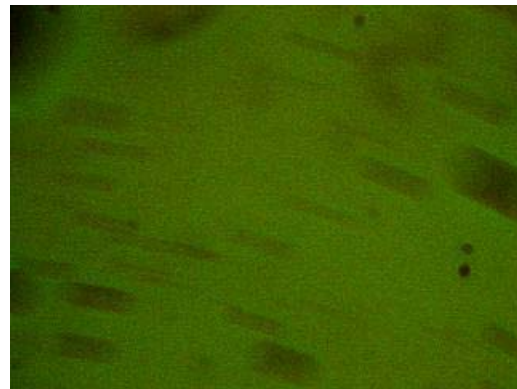


Figura 7d: gradiente de corte: 90 1/s

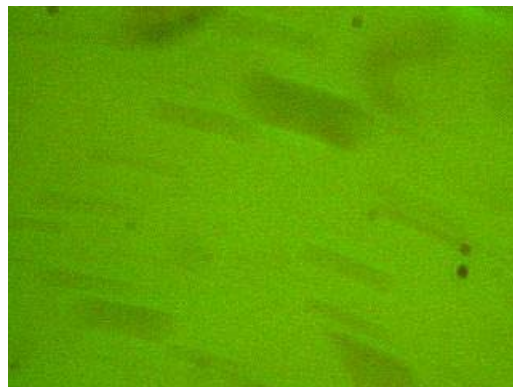


Figura 7e: gradiente de corte: 140 1/s

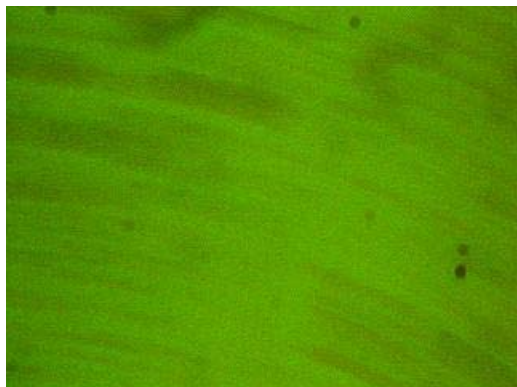


Figura 7f: gradiente de corte: 180 1/s

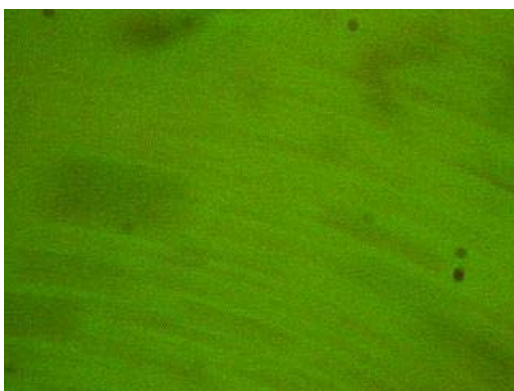


Figura 7g: gradiente de corte: 190 1/s

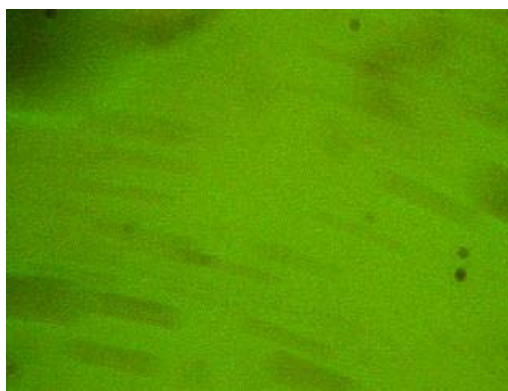


Figura 7h: gradiente de corte: 200 1/s

Las figuras 8 a, b, y c son imágenes tomadas pocos minutos después de finalizadas las mediciones, sin encontrarse, al barrido del campo del microscopio la partícula de gran tamaño de las figuras 8.

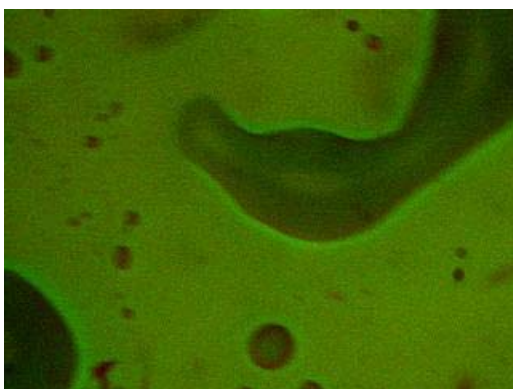


Figura 8 a: gradiente de corte: 10 1/s

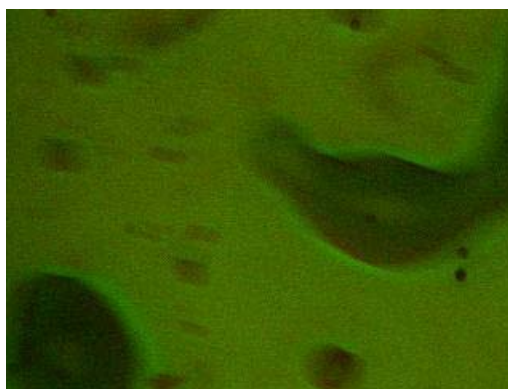


Figura 8 b: gradiente de corte: 30 1/s



Figura 8 c: gradiente de corte: 100 1/s

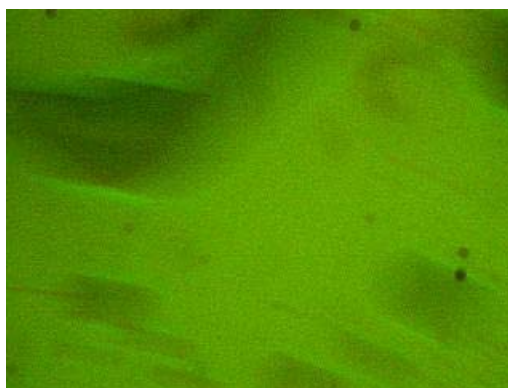


Figura 8 d: gradiente de corte: 130 1/s

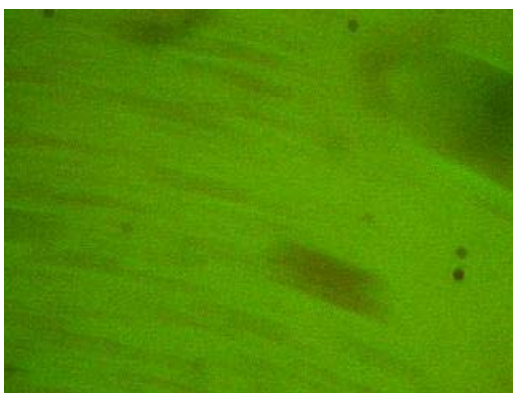


Figura 8 e: gradiente de corte: 150 1/s

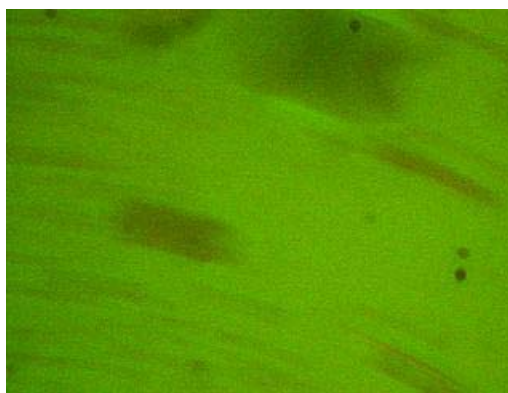


Figura 8 f: gradiente de corte: 160 1/s

Las figuras 9 a, y 9b fueron fotos adquiridas inmediatamente después de cesar la rotación en diferentes zonas de la muestra. En ellas puede observarse que las sales presentes han rodeado a la micela de poliacrilamida.

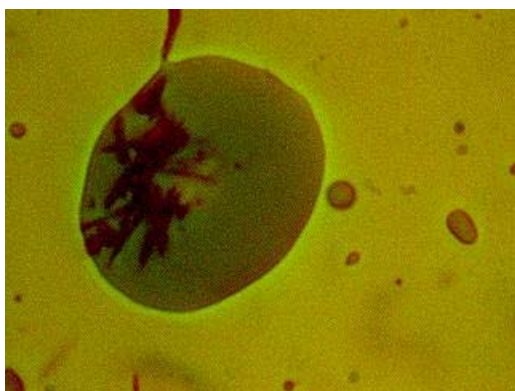


Figura 9 a: imagen de la muestra en reposo con cristales adheridos a la poliacrilamida

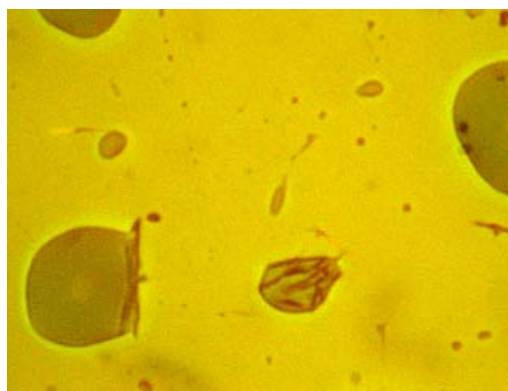


Figura 9b: imagen de la muestra en reposo con cristales adheridos a la poliacrilamida

La figura 10 es una imagen tomada en reposo, un día después de la medición, de una zona al azar de la muestra que, observada al microscopio presentaba bastante homogeneidad.

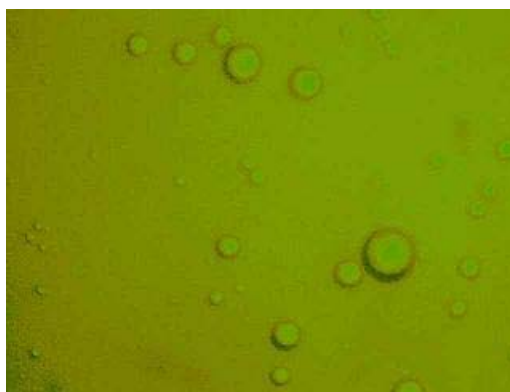


Figura 10: solución en reposo. 24 hs. después

Caso 2: Determinaciones en residuo de destilado de un petróleo pesado.

Se colocó a temperatura de 40°C y se fue enfriando y observando con el microscopio hasta observarse una importante cantidad de agujas parafínicas desordenadas (ver figura 11).

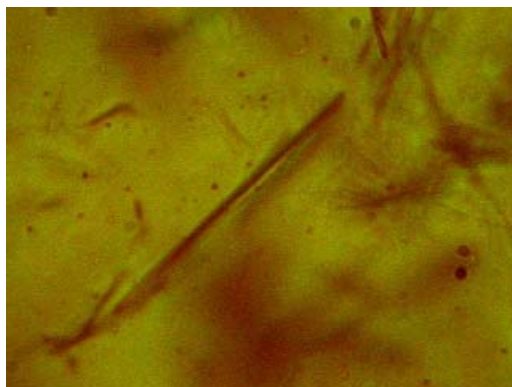


Figura 11: Imagen de la muestra en reposo

A posteriori se realizaron 10 determinaciones de viscosidad para diferentes gradientes de corte entre 10 1/s y 100 1/s en escala logarítmica tomadas luego de una espera de rotación del plato de 19.2 segundos. Los datos experimentales se muestran en la tabla II y en la figura 12.

Gradiente de corte (1/s)	Viscosidad (mPa-s)
10	20,235
12,9	18,836
16,7	18,117
21,5	17,766
27,8	17,728
35,9	17,799
46,4	17,241
59,9	16,721
77,4	15,843
100	14,796

Tabla II

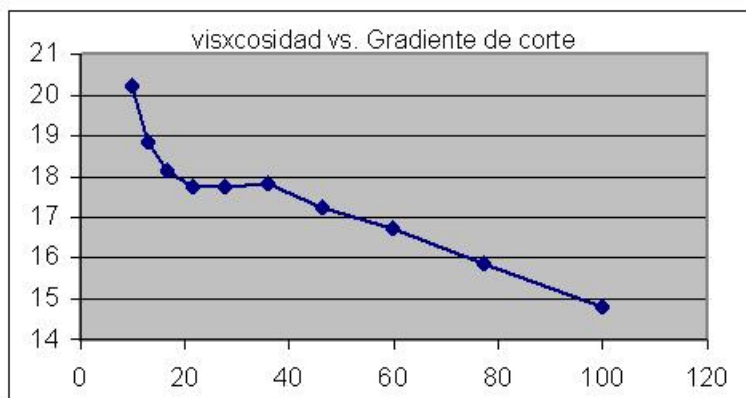


Figura 12: Viscosidad en función del gradiente de corte

Para un residuo de destilado de petróleo pesado

Las figuras 13a a 13 j son imágenes obtenidas al finalizar la rotación para cada uno de los gradientes de corte a los que se midió la viscosidad, en la misma zona de la muestra.

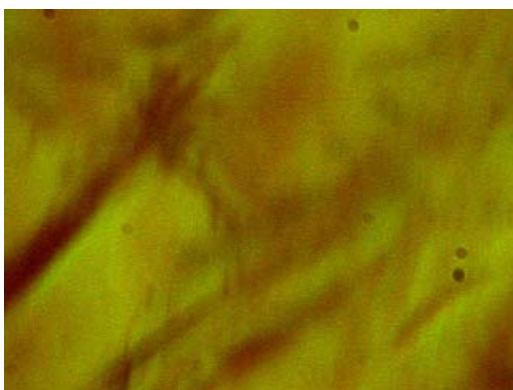


Figura 13 a: gradiente de corte: 10 1/s

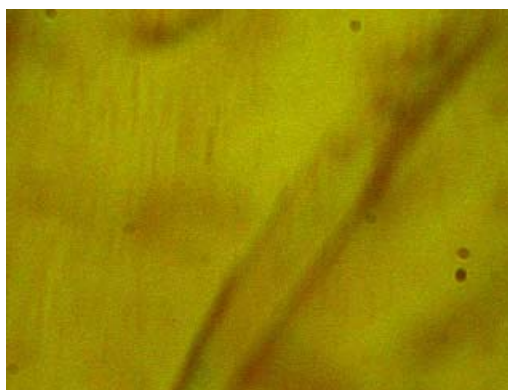


Figura 13 b: gradiente de corte: 12.9 1/s

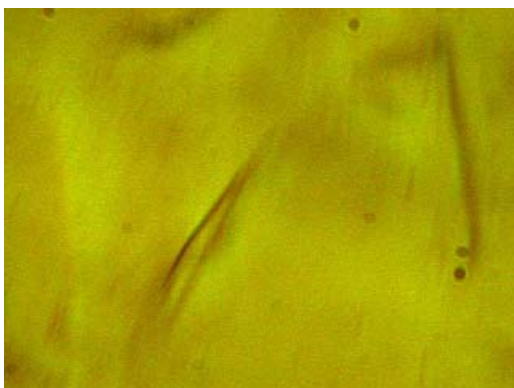


Figura 13 c: gradiente de corte: 16.7 1/s

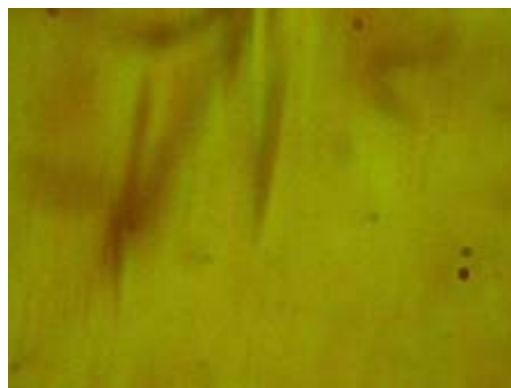


Figura 13 d: gradiente de corte: 21.5 1/s

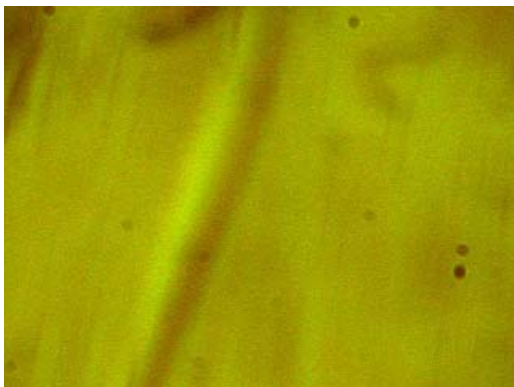


Figura 13 e: gradiente de corte: 27.8 1/s

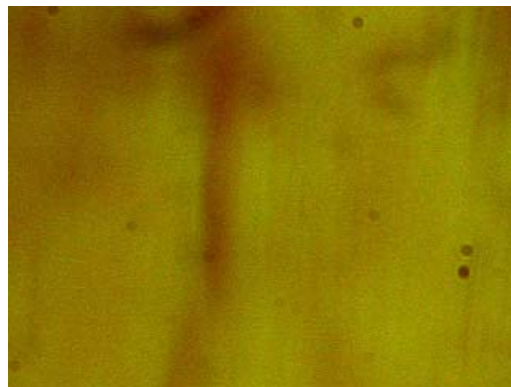


Figura 13 f: gradiente de corte: 35.9 1/s

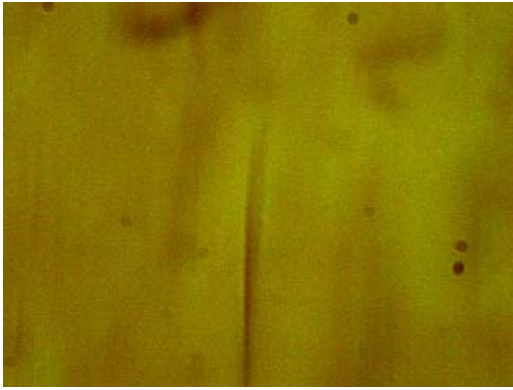


Figura 13 g: gradiente de corte: 46.4 1/s

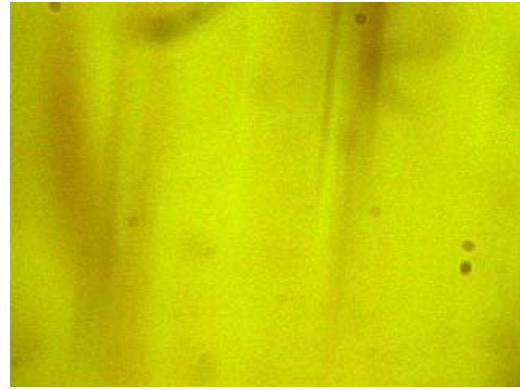


Figura 13 h: gradiente de corte: 57.9 1/s

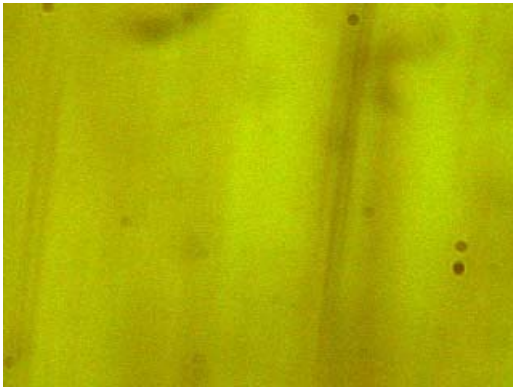


Figura 13 h: gradiente de corte: 77.4 1/s

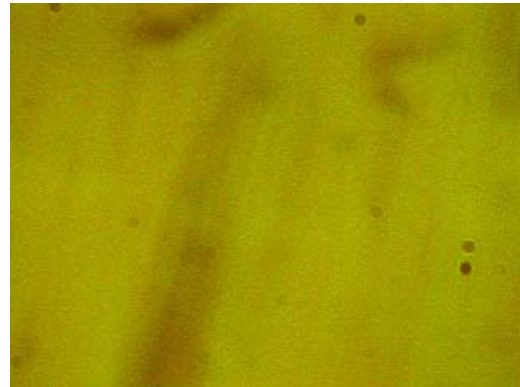


Figura 13j: gradiente de corte: 100 1/s

Conclusiones

Caso 1 Poliacrilamida

Lo primero que se puede observar, aunque para ello no haga falta la reología óptica, es que la dispersión de partículas de polímero en agua no es en absoluto homogénea en cuanto a forma y tamaño. En la figura 5 se puede ver que el fluido se porta como pseudoplástico hasta un gradiente de corte de 170 1/s en el que comienza una ligera dilatancia. Ésta puede explicarse con dos fenómenos posibles de observar en las microfotografías: a) En las figuras 7 podemos observar que, a medida que aumenta la velocidad las partículas de polímero cambian su forma esferoidal estirándose, a la vez que se van alineando en una dirección paralela al flujo, ésto hace que la viscosidad disminuya al haber menos resistencia al flujo. También desde un gradiente de corte de 90 1/s a 140 1/s se ven menos cantidad de partículas lo que puede ser un rompimiento de las micelas que las hace de tamaño inferior a la resolución del microscopio, ésto también disminuiría la viscosidad. A partir de ese gradiente se vuelve a observar un aumento en el tamaño de las partículas (conservan su ancho pero no su longitud), y un aumento de cantidad de las mismas. Esto puede deberse a que, por la velocidad las partículas de poliacrilamida, que tiene un momento dipolar, se acercan.,y por ello se atraigan y vuelvan a formar micelas más grandes, lo que explicaría la dilatancia observada o b) como se puede observar en las

figuras 9, ésto también puede deberse a un efecto transitorio de las sales (muy probablemente sulfatos) que se acumulan alrededor de las partículas de poliacrilamida (por efectos de polaridad).; ello haría que tengan un mayor tamaño, lo que también aumentaría levemente la viscosidad.

Este efecto no es permanente. En la figura 10 puede verse que las micelas ya no tienen sales adheridas, que han disminuido su tamaño y lo han homogeneizado como consecuencia del shear al que han estado expuestas.

Es interesante también ver el efecto del gradiente de corte sobre el tamaño de la mayor micela observada que muestran las figuras 8. Esta micela conserva, a 10 1/s la forma y tamaño que tenía en reposo (figura 6). A 30 1/s comienza a enangostarse la garganta que presenta más o menos al medio de la micela, fenómeno que aumenta a 100 1/s y termina por dividir la micela a 130 1/s. A gradientes de corte superiores ya sólo se observa una partícula grande de la forma y tamaño de la parte derecha de la micela anterior. En la observación de 24 hs después esta forma había desaparecido completamente.

Caso 2: residuo de destilado de petróleo pesado

Se puede observar en la figura 12 que la variación de la viscosidad con el gradiente de corte presenta tres zonas claramente establecidas: entre un gradiente de corte de 10 1/s y hasta 21,5 1/s la viscosidad disminuye con el gradiente de corte (pseudoplástico) y presenta un aspecto clásico de Ley de Potencias. Entre 22,7 1/s y 46,4 1/s el comportamiento es newtoniano y a partir de allí, si bien comienza otra zona pseudoplástica, ésta tiene características diferentes a la primera, con una variación más abrupta de la viscosidad y de aspecto más lineal.

La imagen 11, cuando la muestra aún está en reposo, muestra cristales de parafina, en forma de aguja, totalmente desordenados.

Las figuras 13 a, b, c y d muestran tres fenómenos a la vez: una inclinación de las agujas que tienden a ponerse cada vez más paralelas y cada vez más inclinadas en la dirección del flujo, un adelgazamiento de las mismas y una disminución en su cantidad.

A partir de ese valor de gradiente de corte, las agujas ya están totalmente paralelas y en la dirección del flujo (figuras 13 d a 13g)

Las figuras 13 h a 13 j muestran que los cristales se ven en menos cantidad, más delgados y difusos, como si se estuvieran diluyendo en sus bordes y ello explicaría el nuevo descenso en los valores de viscosidad.

La conclusión más importante es que muestra claramente que un aumento del gradiente de corte puede, no sólo orientar, sino adelgazar y hasta destruir los cristales de parafinas, conclusión sumamente importante para el caso de flujo en oleoductos, ya que, un diseño adecuado, en la elección del diámetro

y velocidad de bombeo podría evitar precipitados en el ducto, además de ahorrar energía en el bombeo.

Estas conclusiones, en ambos casos, son fruto de un primer estudio reológico-óptico y habrían que validarlas con más determinaciones en sistemas similares

Agradecimientos

Las autoras agradecen a la Lic. Marcela Bitar por su colaboración en la interpretación de algunas imágenes

Bibliografía

- 1) Manual Viscosímetro Haake RV20 - 1996
- 2) [www. antón-para.com](http://www.anton-para.com)
- 3) www.thermo.com
- 4) www.brookfieldengineering.com
- 5) Wottawah, F, et al “Optical Rheology Of Biological Cells” *Physics Review Letters* – marzo del 2005, pg 94
- 6) Kruse, K, et al, “ Contractibility And Retrograde Flow In Lamellipodium Motion”” *Phys. Biol.* 3-febrero del 2005 - pg 130
- 7) Darkan, I, et al, Characterizing single suspended cells by optorheology, *Acta Materialia* Vol 1, N° 3, marzo del 2005 pg 263
- 8) Vignati, E; et al; “Wax Crystallization And Aggregation In A Model Crude Oil“, *Journal Of Physics Condensed Matter*, N° 17 – 2005 pg S 3651
- 9) Visintin, R et al; “Rheological Behavior And Structural Interpretation Of Waxy Crude Oil Gels” – *Lagmuir* N°21, 2005, pg. 6240