

**Proyecto Integrador Profesional**

**ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO  
REOLÓGICO DE CRUDOS PESADOS Y  
SU VINCULACIÓN CON LA  
PRESENCIA DE ASFALTENOS**

**Autor: Oscar Baigorria  
Tutora: Dra. Laura G. Fernández**



Laboratorio de Operaciones  
Facultad de Ingeniería  
Universidad Nacional del Comahue  
Neuquén, Patagonia Argentina

## **Resumen**

El incremento en la demanda de energía obliga a las compañías de petróleo a explotar reservorios de crudos pesados y extrapesados. La mayor parte de los recursos de petróleo del mundo corresponde a hidrocarburos viscosos y pesados, que son difíciles y caros de producir y refinar. La elevada viscosidad está asociada a la presencia de asfaltenos, por lo que su identificación y separación cobran un particular interés.

En este trabajo se utilizó la reología de dos crudos pesados para vincular una propiedad macroscópica (la viscosidad) con propiedades microscópicas (composición). Para el estudio se seleccionó una muestra de crudo asfáltico de la Cuenca de Cuyo y una muestra parafínica de la Cuenca Neuquina.

En particular para la muestra asfáltica se implementó una variación del ensayo S.A.R.A en el laboratorio para la extracción de asfaltenos y se caracterizó la fracción extraída con técnicas de espectroscopía infrarroja (IR) y termogravimetría (TG).

Se realizaron ensayos reológicos en un reómetro seleccionado el modo rotacional, con tasa de corte y temperatura variable. Los resultados experimentales demuestran importantes diferencias en el comportamiento reológicos entre los dos crudos, en particular a tasas de corte y temperaturas bajas, escenarios donde el comportamiento es no newtoniano.

Para tasas de corte y temperaturas elevadas, ambos crudos tienden a comportarse como fluidos newtonianos. El crudo parafínico alcanza este comportamiento a temperaturas y tasas de corte más bajas que el crudo asfáltico.

Para el crudo parafínico, la reología es capaz de determinar el rango acotado donde se encuentra la Temperatura de Aparición de las ceras (WTA).

Los resultados reológicos fueron modelados con un alto coeficiente de correlación con la Ley de la Potencia, poniendo de manifiesto importantes diferencias entre los índices de consistencia y de flujo para los dos tipos de crudos analizados, resultados que se explican por una diferencia en la composición química.

**Palabras claves: crudos pesados, reología, S.A.R.A, TG**

## **Abstract**

The increasing on the demand of energy forces the oil companies to harness heavy and extra-heavy oil reservoirs. Most portion of the world's oil resources belong to viscous and heavy hydrocarbons, that are complicate and expensive to produce and refine. The high viscosity is associated to the presence of asphaltenes, whereby it identification and separation take such importance.

In this paper rheology is used in two heavy oil crude to link a macroscopical property (viscosity) with a microscopical property (composition). For this experiment it was selected a sample of asphaltenic crude from Cuenca de Cuyo and other paraffinic sample from Cuenca Neuquina.

In particular, a variation of S.A.R.A. test were performed to the asphaltenic sample in the laboratory to extract asphaltene and characterized the extracted fragment with analytical techniques such as Infrared Spectroscopy (IR) and Thermogravimetry (TG).

Rheological essays were performed in a rheometer selecting the rotational mode, with variable shear rate and temperature. The results show the important differences in the rheological behavior between the two kind of oil, especially at low shear rate and temperature, in which the behavior is not Newtonian.

For high shear rates and temperatures, both crude oil tend to behave like newtonian fluid. The paraffinic oil reach this behavior at low temperatures and shear rates than the asphaltenic crude oil.

For the paraffinic crude, rheology is capable to determine the narrow rank where the Wax Temperature Appearance (WTA) is.

The rheological results where modelated with a high correlation coefficient of Ostwald de Waele's Power Law, showing important differences between the consistant index and flow index for the two kind of crude analyzed, this results are explained by differences in the chemical composition.

**key words: heavy oil, rheology, S.A.R.A, TG**

## **Agradecimientos**

El presente Proyecto Integrador Profesional fue el resultado de la sumatoria de muchos esfuerzos conjuntos por parte de personas que me inspiraron, animaron y ayudaron a transitar el camino universitario para convertirme en Ingeniero Químico. Por esta razón ellos merecen una mención especial y mi más profundo agradecimiento.

Deseo agradecer a la Dra. Laura Fernández, quién me abrió la puerta de su laboratorio y le dio claridad al proyecto, guiándome en todo momento. Por confiar y alentar a la finalización del proyecto. Disfrute mucho los días de largas experiencias y sorpresas que nos dio la investigación del tema tratado.

Es fundamental nombrar a mi familia, mi papá Oscar y mi mamá Iris, quienes fueron pilares esenciales para realizar este largo plan de convertirme en Ingeniero Químico. Siempre acompañando y apoyando en los buenos y malos momentos, valorando el esfuerzo y compromiso que dedique a la carrera.

Mi hermana, Teresa que me inspira todos los días con su buen humor y gran dedicación por la docencia. Me brinda las palabras justas para entender al mundo universitario y el sacrificio que implicaba.

Agradezco a Florencia, mi compañera de la vida, por ayudarme, inspirarme y alentarme en todo momento. Sin su apoyo hubiera sido imposible llegar a terminar el proyecto.

A mis amigos de siempre, por acompañarme en todo momento.

A mis amigos de la facultad, por ser siempre una gran ayuda dentro y fuera de la Universidad.

A la Universidad Nacional del Comahue, por permitirme convertir un sueño en realidad y brindar un espacio único de crecimiento personal.

# Índice de contenidos

<b>Resumen</b> .....	ii
<b>Abstract</b> .....	iii
<b>Agradecimientos</b> .....	iv
<b>Índice de contenidos</b> .....	v
<b>Índice de Figuras</b> .....	viii
<b>Índice de Tablas</b> .....	ix
<b>Capítulo 1: Introducción</b> .....	1
Fundamentos.....	2
Objetivo General.....	3
Objetivos particulares .....	4
Metodología .....	4
Introducción general.....	5
Clasificación del petróleo .....	6
Etapas para la obtención del petróleo .....	7
Reología.....	10
Fluidos newtonianos .....	10
Fluidos no newtonianos .....	12
Reología de crudos pesados .....	13
<b>Capítulo 2: Ensayos de termogravimetría (TGA/DTA) y espectroscopía (IR) a crudos pesados</b> .....	17
Descripción de muestras seleccionadas para su análisis .....	18
Primer acercamiento: Color del petróleo.....	19
Metodología para la caracterización de la muestra asfáltica.....	20
Extracción de asfaltenos mediante técnica I.P. 143 .....	21
Resultados del análisis mediante la técnica IP 143.....	22

Caracterización de los asfaltenos extraídos por Espectroscopía Infrarroja (IR) y Análisis Térmico (TG).....	22
Conceptos de termogravimetría y equipo utilizado .....	23
Resultados del análisis termogravimétrico .....	24
Conceptos básicos de espectroscopía Infrarroja IR y equipo utilizado.....	25
Resultados de la espectroscopía IR.....	27
Conclusiones del capítulo.....	29
<b>Capítulo 3: Ensayos reológicos</b> .....	31
Metodología y descripción del equipo utilizado.....	32
Verificación reológica de la presencia de asfaltenos y resinas.....	34
Comportamiento de la Viscosidad versus Temperatura, según las distintas tasas de corte (shear rate).....	36
Comportamiento de la viscosidad versus la tasa de corte (shear rate) para las distintas temperaturas.....	40
Linealidad de los fluidos, desviación de la relación de Arrhenius .....	44
Comportamiento de los fluidos según el esfuerzo de corte versus temperatura .....	49
Conclusiones del capítulo.....	51
<b>Capítulo 4: Análisis de comportamiento reológico</b> .....	53
Introducción a la ley de potencia de Ostwald de Waele.....	54
Índice de consistencia $K$ en un fluido parafínico .....	56
Índice de consistencia $K$ en un fluido asfáltico .....	57
Índice de flujo $n$ para un fluido parafínico .....	58
Índice de flujo $n$ para un fluido asfáltico.....	59
Comparación de índices de consistencia $K$ para ambos fluidos .....	60
Conclusiones del capítulo.....	62
<b>Capítulo 5: Conclusiones finales</b> .....	64
Conclusiones finales.....	65

<b>Anexo</b> .....	67
Descripción del equipo utilizado.....	67
EXTRACCIÓN ASFALTENOS – procedimiento.....	67
<b>Bibliografía</b> .....	71

## Índice de Figuras

Fig. N° 1 – Proceso típico de refinería que muestra las secciones de separación, conversión y terminación con los productos finales. (2) .....	9
Fig. N° 2: Tipos de fluidos: Newtoniano y no newtoniano (pseudoplástico y dilatante).....	13
Fig. N° 3: Viscosidad versus esfuerzo de corte, para un fluido parafínico típico (9). .....	15
Fig. N° 4: Imagen de un crudo típicamente parafínico por debajo de su Temperatura de Aparición de las Ceras (WTA) (4).....	16
Fig. N° 5: Zona geográfica donde se obtuvieron las muestras del fluido asfáltico.....	18
Fig. N° 6: Zona geográfica donde se obtuvieron muestras de fluido parafínico. ....	19
Fig. N° 7: Esquema de obtención de asfaltenos mediante la técnica IP 143.(2).....	21
Fig. N° 8: Equipo de análisis térmico simultaneo TA SDT – Q600.....	24
Fig. N° 9: Gráfico obtenido a partir del software del TG.....	25
Fig. N° 10: Equipo InfraLUM FT-08 utilizado para la medición de espectroscopía IR .....	26
Fig. N° 12: Espectro infrarrojo para una muestra de asfalteno extraída con heptano mediante la técnica I.P. 143, tomada como referencia (2). .....	29
Fig. N° 13: Reómetro Anton Paar MC 302.....	33
Fig. N° 14: Celda de 1 ml de capacidad      Fig. N° 15: Geometría cilíndrica C-CC10. ....	34
Fig. N° 16: Viscosidad en función de Temperatura para bajas tasas de corte (Shear Rate) fijas, para un fluido parafínico.....	37
Fig. N° 17: Viscosidad en función de Temperatura para un amplio rango de tasas de corte (shear rate) fijas, para un fluido parafínico.....	38
Fig. N° 18: Viscosidad en función de Temperatura para distintas tasas de corte (shear rate) fijas, en un fluido asfáltico. ....	39
Fig. N° 19: Logaritmo natural de viscosidad en función del logaritmo natural de la tasa de corte para distintas temperaturas.....	41
Fig. N° 20: Viscosidad en función de tasa de corte (shear rate) para dos temperaturas fijas en un fluido parafínico. ....	42
Fig. N° 21: Logaritmo de viscosidad en función del logaritmo de la tasa de corte para distintas temperaturas en un fluido asfáltico. ....	43
Fig. N° 22: Viscosidad versus Tasa de corte (shear rate) para distintas temperaturas en un crudo asfáltico .....	43
Fig. N° 23: Esfuerzo de corte en función de tasa de corte (shear rate) para todo el rango de temperaturas estudiadas, en un fluido parafínico.....	45
Fig. N° 24: Esfuerzo de corte versus Tasa de Corte (shear rate) para temperaturas bajas en un fluido parafínico.....	46
Fig. N° 25: Esfuerzo de corte versus tasa de corte (shear rate) para temperaturas elevadas en un fluido parafínico. ....	47
Fig. N° 26: Esfuerzo de corte versus tasas de corte (shear rate) para un fluido asfáltico en un rango de temperaturas fijas. ....	48
Fig. N° 27: Esfuerzo de corte vs tasa de corte en un fluido asfáltico para un rango de temperaturas altas. ....	49
Fig. N° 28: Esfuerzo de corte versus Temperatura para distintas tasas de corte fijas en un fluido parafínico.....	50
Fig. N° 29: Esfuerzo de corte versus Temperatura para distintas tasas de corte fijas en un fluido asfáltico .....	51
Fig. N° 30: Representación de datos obtenidos mediante el reómetro para un fluido parafínico a una temperatura de 10°C. ....	56

Fig. N° 31: Valores del parámetro K (índice de consistencia) para un fluido parafínico en función de la temperatura (°C). .....	57
Fig. N° 32: Valores del parámetro K (índice de consistencia) para un fluido asfáltico en función de la temperatura (°C). .....	58
Fig. N° 33: Figura comparativa de los valores del parámetro K (índice de consistencia) para un fluido asfáltico y un fluido parafínico (multiplicado 7200 veces) en función de la temperatura (°C). .....	62

## Índice de Tablas

Tabla N° 1 : Ecuaciones de estado que competen a la reología (5) .....	10
Tabla N° 2: Propiedades y composición de diferentes hidrocarburos de la C.G.S.J. (Cuenca Golfo San Jorge) (8) .....	13
Tabla N° 3: Señales de identificación de grupos funcionales.....	27
Tabla N° 4 : Relación entre viscosidades a 20°C y 60°C a una tasa de corte de 1 s <sup>-1</sup> .....	35
Tabla N° 5: Parámetros correspondientes al fluido parafínico donde se muestran los valores experimentales obtenidos en un rango de temperaturas de 10°C a 60°C.....	59
Tabla N° 6: Parámetros correspondientes al fluido asfáltico donde se muestran los valores experimentales obtenidos a distintas temperaturas en un rango de 10°C a 60°C.....	60
Tabla N° 7: Comparación de los valores del parámetro K (índice de consistencia) para un fluido asfáltico y un fluido parafínico en función de la temperatura en un rango de 10°C a 60°C. ....	61

# **Capítulo 1: Introducción**

## **Fundamentos y Objetivos**

## Fundamentos

Los crudos pesados y extrapesados dominan las reservas del mundo, pero las acumulaciones de petróleo y gas convencional dominan la producción, debido a la facilidad de su producción y rentabilidad. El total de recursos de petróleo del mundo es de aproximadamente 9 a 13 x 10<sup>12</sup> (trillones) de barriles [1.4 a 2.1 trillones de m<sup>3</sup>]. El petróleo convencional representa sólo un 30% aproximadamente de ese total, correspondiendo el resto a petróleo pesado, extrapesado y bitumen. El incremento en la demanda de energía obliga a las compañías de petróleo a explotar reservorios de estos crudos, por lo que prometen desempeñar un rol muy importante en el futuro de la industria petrolera. Muchos países están tendiendo a incrementar su producción, revisar las estimaciones de reservas, comprobar las nuevas tecnologías e invertir en infraestructura, para asegurarse de no dejar atrás sus recursos de petróleo pesado. La mayor parte de los recursos de petróleo del mundo corresponde a hidrocarburos viscosos y pesados, que son difíciles y caros de producir y refinar. El incremento en la demanda de energía obliga a las compañías de petróleo a explotar reservorios de crudos pesados y extrapesados. Su explotación todavía es baja, debido a su alta viscosidad, alto contenido de metales pesados y heteroátomos (S, O, N). Estas las propiedades dificultan la producción, el transporte y la refinación.

Estos crudos están caracterizados por su alta viscosidad que hace imposible su transporte en superficie en su estado natural, debido a la elevada caída de presión. La elevada viscosidad está asociada a la presencia de asfaltenos, por lo que su identificación y separación cobran un particular interés. Por otro lado, la recuperación de los asfaltenos tiene un interés adicional, ya que a partir de ellos puede obtenerse una fracción de componentes con propiedades anfífilas o de detergencia.

Pierre et.al (2004) realizan un estudio donde vinculan la reología con la estructura química, la cual fue analizada con técnicas de dispersión de rayos X de bajo Ángulo (SAXS). El objetivo fue vincular una propiedad macroscópica (viscosidad) con propiedades microscópicas (composición). En particular estudiaron la influencia de asfaltenos y resinas, creando muestras diagnóstico de crudo por la adición de moléculas modelos de estos componentes. Los resultados muestran una importante influencia de la presencia de asfaltenos en la reología del crudo, pero a partir de una concentración crítica por encima de

la cual, ya no actúan como partículas individuales sino que están formado agregados. La influencia de las resinas fue analizado por la adición de una molécula modelo, el nonilfenol, a un solvente aromático. Se observó que la presencia de las resinas reduce el efecto producido por los asfaltenos sobre la viscosidad. Las resinas actúan con dos mecanismos. Uno de ellos permite afirmar que las resinas cubren a las partículas de asfaltenos y las estabilizan, es decir, evitan su agregación. Otro mecanismo establece que las resinas disocian a los asfaltenos y reducen su tamaño y su masa. La influencia de las resinas fue confirmada en un crudo real. Se demostró que la adición de una baja concentración de un alcohol (nonilfenol) en un solvente aromático reduce la asociación de los asfaltenos. (1)

A diferencia del desarrollo de Pierre et.al (2004), en este trabajo se analizará la presencia de asfaltenos en crudos pesados por termogravimetría y calorimetría diferencial (TGA/DTA), para lo cual se implementará una etapa de extracción de dichos componentes de la muestra, con heptano como solvente extractor.

Dos crudos pesados de cuencas de Argentina serán analizados de manera de establecer si es posible encontrar una relación entre asfaltenos y comportamiento reológico. La extracción de asfaltenos es una técnica costosa en tiempo y en insumos, por lo que sería muy importante predecir su presencia por reología, sin necesidad de realizar su separación del crudo para su identificación.

Este trabajo sería muy importante en dos aspectos asociados al sector productivo. Implementar la técnica de extracción de asfaltenos permitiría avanzar sobre el conocimiento de estos componentes investigando microestructura, composición elemental, estructura molecular, características termogravimétricas y comportamiento electrocinético de los asfaltenos precipitados de diferentes crudos.

El estudio reológico detallado a diferentes tasas de corte y a diferentes temperaturas de los crudos brindan información muy valiosa para el transporte de este tipo de crudos, dado que su comportamiento es generalmente no Newtoniano.. Con el desarrollo de este trabajo quedaría establecida la secuencia metodológica y el protocolo para el reómetro.

## **Objetivo General**

Analizar la posibilidad de inferir la diferencia entre crudos asfálticos y parafínicos a partir del comportamiento reológico.

### **Objetivos particulares**

Extraer características intrínsecas de los distintos tipos de fluidos estudiados, mediante técnicas de reología, termogravimetría y espectroscopia, para poder compararlos en función de las mismas. De este modo predecir el comportamiento que tendrán los fluidos según los distintos parámetros dados.

Predecir el comportamiento de ambos fluidos en función de la temperatura, de esta forma poder extrapolar los resultados para ofrecer una solución al traslado de los mismos una vez extraídos del pozo.

Analizar el comportamiento de los crudos y develar las razones de su comportamiento, así como los compuestos que lo conforman.

Estudiar las distintas técnicas de caracterización de los compuestos para poder realizar un protocolo de análisis y predicción del comportamiento según sea requerido.

### **Metodología**

Para cumplimentar con el objetivo general se propone la siguiente metodología y sus actividades principales:

- Selección de dos crudos pesados, pertenecientes a la Cuenca de Cuyo y Cuenca Neuquina como muestras representativas y de interés para la región.
- Determinación y Análisis del comportamiento reológico
- Determinación de su composición química por Cromatografía gaseosa
- Análisis térmico
- Extracción de Asfaltenos

## **Introducción general**

Desde tiempos muy remotos la humanidad conoce y usa el petróleo. No obstante el uso intensivo es relativamente moderno. Hasta 1859 la utilización del petróleo o del gas solo ocurrió como emprendimientos aislados, en ese año se perfora en Pennsylvania el que se considera el primer pozo de petróleo, por E. L. Drake, comenzando con la era conocida como del queroseno, que se extiende hasta 1900. Durante este periodo el principal uso fue la iluminación. (2)

En los principios del siglo XX se crea el motor de combustión interna, dando comienzo a la era de la nafta que se puede considerar que perdura hasta nuestro tiempo.

Generalmente, se admite que el petróleo es de naturaleza fósil, resultado de una transformación de residuos orgánicos, los cuales han sufrido un proceso bioquímico denominado diagénesis. En este proceso, la materia orgánica se deposita en el fondo de los mares y lagos junto con otros de elementos inorgánicos, donde se transforman, por acción bacteriana, en un material polimérico de alto peso molecular rico en carbono e hidrógeno, denominado kerógeno. Este producto se compacta al quedar enterrado por los sedimentos y, en su evolución geológica, es sometido a altas presiones y elevadas temperaturas. Estas condiciones favorecen las transformaciones químicas, pero no las transformaciones biológicas. Esta etapa de transformación es la catagénesis, tras la cual se produce la metagénesis en la que se obtiene una materia orgánica de bajo peso molecular y rica en hidrógeno que posteriormente se convertirá en petróleo (3).

El petróleo crudo se presenta en la naturaleza como un líquido móvil de color amarillento, pudiendo llegar hasta tener el aspecto de un material semisólido de color negro.

En la composición del petróleo entran fundamentalmente hidrocarburos gaseosos, líquidos y sólidos, estando estos últimos suspendidos en los líquidos. Además se encuentran otras sustancias, consideradas impurezas, tales como compuestos de azufre, oxígeno, nitrógeno, trazas de metales y sales de sodio, calcio y magnesio (2).

La merma del suministro de petróleo, los altos precios de la energía y la necesidad de restituir las reservas, están incentivando a las compañías petroleras a invertir en yacimientos de petróleo pesado. Los petróleos pesados y viscosos presentan desafíos en el análisis de fluidos

y obstáculos para la recuperación, que están siendo superados con la nueva tecnología y las modificaciones de los métodos desarrollados para los petróleos convencionales.

La mayor parte de los recursos de petróleo del mundo corresponde a hidrocarburos viscosos y pesados, que son difíciles y caros de producir y refinar. Por lo general, mientras más pesado o denso es el petróleo crudo, menor es su valor económico. Las fracciones de crudo más livianas y menos densas, derivadas del proceso de destilación simple, son las más valiosas. Los crudos pesados tienden a poseer mayores concentraciones de metales y otros elementos, lo que exige más esfuerzos y erogaciones para la extracción de productos utilizables y la disposición final de los residuos. Con la gran demanda y los altos precios del petróleo, y estando en declinación la producción de la mayoría de los yacimientos de petróleo convencionales, la atención de la industria en muchos lugares del mundo se está desplazando hacia la explotación de petróleo pesado (4).

### **Clasificación del petróleo**

Puede considerarse que un 95% del petróleo está constituido por hidrocarburos, o sea sustancias formadas por carbono e hidrógeno, cuya proporción s puede variar de 83 a 87% de carbono y de 11 a 16% de hidrógeno.

Los hidrocarburos han sido clasificados en series, denominadas homologas. Las tres series de la química orgánica: saturados o parafínicos, no saturados o alifáticos y los aromáticos o bencénicos, se encuentran presentes en el petróleo.

Los saturados o parafínicos, conforman la mayor parte de los hidrocarburos del petróleo. Dentro de un rango de variación dado por las distintas procedencias, puede decirse que en un 50-70% está constituido por esta serie correspondiendo la mayor parte a los nafténicos o cicloparafinas.

A medida que aumenta el peso molecular, aumenta rápidamente el número de isómeros posibles. Los primeros cuatro hidrocarburos parafínicos son gaseosos en condiciones ambientes de presión y temperatura, los intermedios son líquidos y los más pesados sólidos. Los naftenos o cicloparafinas son hidrocarburos saturados, en los cuales los átomos de carbono están unidos formando anillos. Los hidrocarburos no saturados por su reactividad no

suelen encontrarse en los petróleos naturales en cantidades apreciables, pero adquieren importancia durante el procesamiento por ser formados en los procesos de refinación (2).

Otra clasificación es de acuerdo con su densidad, tal como lo define el Instituto Americano de Petróleo dentro de una medida estándar que son los grados API. Se considera petróleo liviano en el rango entre 30-40° API, petróleo mediano en el intervalo de 22-29.9° API, pesado entre 10-21.9° API y extrapesado menor a 10° API.-(2).

## **Etapas para la obtención del petróleo**

Desde el hallazgo de petróleo hasta su uso final, existen distintas etapas bien definidas y sectorizadas. Estas son: exploración, extracción, almacenamiento, transporte, refinamiento y comercialización.

En la etapa de exploración, se identifica y localizan los pozos petrolíferos, mediante estudios geológicos, geofísicos y petrofísicos.

Luego en la etapa de extracción, se extrae el crudo de las rocas porosas sedimentarias en las que se encuentra impregnado, a partir de la diferencia de presión entre el yacimiento y la tubería de extracción, por lo que el petróleo fluye a través de los poros de la roca. Durante esta etapa cobra vital importancia la cantidad de sólidos presentes en el crudo, como los asfaltenos, estos pueden dificultar la extracción al depositarse en el pozo bloqueando los poros o en la tubería de extracción y provocan una disminución del flujo de salida. La precipitación de los asfaltenos se debe a distintos factores como resultado de las alteraciones de las condiciones termodinámicas.

Los crudos de petróleo contienen, en pequeña cantidad, agua, sedimentos y sales minerales. Estos productos pueden deteriorar los equipos, provocando: corrosión, erosión, deposición de sólidos, etc. En el crudo, el agua se encuentra en parte disuelta y en parte formando una emulsión más o menos estable, debiéndose en gran medida esta estabilidad a la presencia de asfaltenos.

En la etapa de almacenamiento, el agua se decanta y se deposita con las parafinas y los asfaltenos en los tanques formando depósitos pastosos, que además están constituidos por finas partículas de arena, lodos de perforación, rocas y metales (3).

Posteriormente, el crudo extraído se transporta a través de transporte marítimo, o por vía terrestre mediante oleoductos. En esta etapa al transportar el petróleo a través de tuberías o equipos metálicos en general, los asfaltenos pueden precipitar por la presencia de iones férricos en condiciones ácidas, provocando así la formación de un sólido conocido como "lodo asfáltico" que se deposita en los conductos, bloqueando y obstruyendo el flujo libre del petróleo.

Una vez recibido el crudo, se dirige a una etapa previa al refino donde se desala y seguidamente se pre-calienta en una serie de intercambiadores de calor.

Una vez en el interior de la columna de destilación atmosférica o "topping" se inicia el tratamiento del crudo donde se separa en distintas fracciones: gases de refinería, gases licuados del petróleo (propano/butano), naftas (ligeras/pesadas), queroseno, gasóleos y residuo atmosférico.

La separación conservativa de las fracciones del petróleo se hace moderadamente en equipos continuos. La necesidad de estas etapas está relacionada con la estabilidad del material, que a unos 350-375°C sufre descomposición térmica. (2)

En la operación de refinación a distintas temperaturas, se dan distintos productos. Se observa en la Fig. N°1 que uno de los productos más pesados (parte inferior del diagrama) es el asfalto, junto con las ceras, grasas y aceites aromáticos.



## Reología

La reología es la ciencia que analiza el flujo y la deformación de la materia y describe la interrelación entre fuerzas, deformaciones y tiempo. La reología es entonces la rama de la física que estudia el comportamiento de los fluidos sometidos a diferentes tipos de esfuerzos. El campo de la reología se extiende desde la mecánica de los fluidos Newtonianos por una parte, hasta la elasticidad de Hooke por otra (5), Tabla N°5.

Para fluidos simples existe una relación entre el esfuerzo de corte ( $\tau$ ) y la tasa (velocidad) de corte ( $\dot{\gamma}$ ) llamada ley de Newton. Para un sólido elástico perfecto, por otra parte, se puede utilizar la ley de Hooke.

Tabla N° 1 : Ecuaciones de estado que competen a la reología (5)

<p>Elasticidad</p> <p style="text-align: center;"><b>REOLOGIA</b></p> <p>Hidrodinámica</p>		Sólido elástico de Hooke (lineal)	$\tau = G \gamma$
		Sólido elástico no lineal	$\tau = G(\gamma) \gamma$
		Medios reológicamente complejos (viscoelásticos, tixotrópicos, etc.)	$\tau = \tau(\dot{\gamma}, \gamma, t, \dots)$
		Fluido viscoso no lineal, no Newtoniano	$\tau = \eta(\dot{\gamma}) \dot{\gamma}$
		Fluido viscoso lineal, Newtoniano	$\tau = \eta \dot{\gamma}$

### Fluidos newtonianos

Se dice que un fluido es newtoniano si su viscosidad, que es la medida o capacidad de un fluido para resistir el flujo, solo varía como una respuesta a los cambios de temperatura o presión. Un fluido newtoniano tomará la forma que tenga su contenedor. En condiciones de temperatura y presión constantes, la viscosidad de un fluido newtoniano es la constante de proporcionalidad, o la relación entre el esfuerzo de corte que se produce en el fluido para resistir el flujo y la tasa de corte aplicada al fluido para inducir el mismo. (6)

Las principales características del fluido newtoniano son:

- No tienen ningún tipo de propiedades elásticas.
- Son incomprensibles e isotrópicos.
- La viscosidad depende de la temperatura.
- La viscosidad depende también de las diferentes presiones en las que se encuentre.
- Cuando se encuentran en una temperatura fija, su viscosidad se mantiene de forma constante.
- Conforme la temperatura aumenta en un fluido, disminuye su viscosidad.
- Cumplen con la ley de Newton de la viscosidad.

Los fluidos newtonianos pueden ser clasificados dependiendo de la relación que existe entre el esfuerzo de corte aplicado al flujo y a la tasa de corte que resulta de este esfuerzo. La viscosidad de estos tipos de fluidos es una constante que va a depender principalmente de la temperatura y en menor medida de la presión.

Existe un gran número de fluidos que se comportan como un fluido newtoniano bajo condiciones normales de presión y de temperatura, el mejor ejemplo es el agua en contraposición al pegamento, los geles y sangre que son ejemplos de fluido no newtoniano. Matemáticamente, el rozamiento en un flujo unidimensional de un fluido newtoniano se puede representar por la Ecuación 1:

$$\tau_{xy} = \mu \frac{dv_x}{dy} \text{ (Ecuación 1)}$$

Donde:

$\tau_{xy}$  es el esfuerzo tangencial ejercido en un punto del fluido o sobre una superficie sólida en contacto con el mismo, tiene unidades de presión ([Pa]).

$\mu$  es la viscosidad del fluido, y para un fluido newtoniano depende sólo de la temperatura, puede medirse en [Pa·s] o [kp·s/cm<sup>2</sup>].

$\frac{dv_x}{dy} = \gamma$  es el gradiente de velocidad perpendicular a la dirección al plano en el que estamos calculando el esfuerzo tangencial, [s<sup>-1</sup>].

Es decir, al aplicarle un esfuerzo de corte a un fluido newtoniano, la tasa de corte del fluido es directamente proporcional al esfuerzo previamente aplicado, siendo la viscosidad la constante de proporcionalidad.

### **Fluidos no newtonianos**

La Ley de la viscosidad de Newton establece que en movimientos fluidos laminares existe una relación lineal entre los esfuerzos de corte ( $\tau$ ) y la velocidad de deformación o tasa de corte ( $\dot{\gamma} = \frac{dv}{dy}$ ), siendo la constante de proporcionalidad una propiedad física del fluido llamada viscosidad dinámica o absoluta  $\mu$ , Ecuación 1.

Aquellos fluidos que la verifican se denominan fluidos newtonianos, pero también existen algunas sustancias industrialmente importantes que su comportamiento no sigue esta ley, ya que su viscosidad a una temperatura y presión dadas es función de la tasa de corte o velocidad de deformación. A los fluidos cuya relación entre esfuerzo de corte - tasa de corte no es proporcional, se los ha denominado fluidos no-newtonianos. Existe una amplia variedad de fluidos que no siguen la relación dada por ley de Newton, especialmente en las industrias químicas, alimenticias y en la industria del petróleo, y de allí la importancia de su estudio para un adecuado y correcto tratamiento.

Un ejemplo típico de fluidos no-newtonianos en la industria petrolera son los fluidos utilizados en la técnica de fractura de los pozos que se aplica para aumentar la producción de los mismos y los crudos pesados. Consiste en una solución de agua con materiales que constituyen un fluido de alta densidad en el que permanecen en suspensión arena, vidrio y hasta esferas metálicas. Este fluido con elementos en suspensión puede bombearse al pozo en grandes caudales con pérdidas de carga del orden de la mitad de la correspondiente al agua. (7)

Entre los fluidos no-newtonianos se encuentran los fluidos del tipo dilatante, cuya viscosidad aumenta al incrementarse la tasa de corte y los fluidos del tipo pseudoplástico, los cuales disminuyen su viscosidad al incrementarse la rapidez de deformación o la tasa de corte (Fig. N° 2).

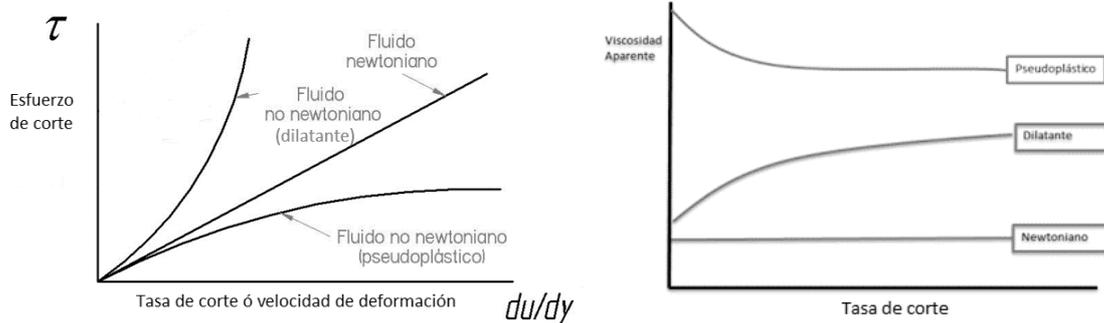


Fig. N° 2: Tipos de fluidos: Newtoniano y no newtoniano (pseudoplástico y dilatante)

### Reología de crudos pesados

En los petróleos pesados la polaridad se debe a la presencia (y abundancia) de los asfaltenos y en segundo lugar de las resinas. La Tabla 2 presenta la variación de las resinas y asfaltenos en los diferentes tipos de hidrocarburos.

Tabla N° 2: Propiedades y composición de diferentes hidrocarburos de la C.G.S.J. (Cuenca Golfo San Jorge) (8)

HIDROCARBURO	DENSIDAD @ 15,0 °C (gr/cm3)	Viscosidad cPoisés	Resinas %	Asfaltenos %	Saturados + aromáticos %
Condensado	0,660 - 0,609	0,6 @ 20°C	0	0	100
Kerosen	0,790 - 0,810	1,7 @ 20°C	0	0	100
Gas Oil	0,8312	3,4 @ 40°C	0,4	0	99,6
Petróleo Liviano	0,798	8,5 @ 40°C	10	0,5	89,5
<b>Petróleo Pesado</b>	<b>0,9312</b>	<b>1500 @ 80°C</b>	<b>30,8</b>	<b>5,8</b>	<b>63,4</b>

Los asfaltenos son químicamente estructuras poliaromáticas constituidas por anillos aromáticos y nafténicos (cicloparafínicos) vinculados entre sí mediante uniones electrónicas.

En su estructura se concentran los heterocompuestos.

Los asfaltenos tienden a asociarse aún en soluciones diluídas. Asfaltenos y resinas están asociados en los petróleos por medio de uniones hidrógeno intermoleculares. Si la

concentración de los asfaltenos es superior al 4% forman un sistema coloidal que determina la viscosidad del producto. El origen de las altas viscosidades en los petróleos proviene del “entrelazado” de asfaltenos solvatados y estabilizados por las moléculas de resinas. Por efectos estéricos las resinas rodean a los asfaltenos y previenen su superposición (overlapping). Este fenómeno disminuye el efecto de los asfaltenos sobre la viscosidad. (2) Para el transporte de crudos pesados es necesario disminuir su viscosidad, lo cual se consigue por calentamiento o dilución con petróleos ligeros o diesel, obteniendo una mezcla de menor viscosidad y gravedad específica. La alternativa más económica usada en los últimos tiempos es formar una emulsión del crudo en agua. Se consideran como crudos pesados, aquellos que poseen una densidad desde 934 kg/m<sup>3</sup> hasta 1000 kg/m<sup>3</sup> (densidad en grados API 10.1-22.3) y con una viscosidad muy elevada; contienen una elevada concentración de asfaltenos, resinas y parafinas. Se usan para obtener asfaltos, combustibles pesados y cantidades significativas de azufre, níquel y vanadio.

Las parafinas son compuestos que se encuentra normalmente en el petróleo. Se lo caracteriza generalmente como una larga cadena de n-parafinas que son sólidas a temperatura ambiente cuando se encuentran aisladas, pero solubles en el crudo a elevadas temperaturas. Los petróleos parafínicos contienen gran cantidad de ceras suspendidas. La reología de dicho material es extremadamente sensible a la temperatura, porque a bajas temperaturas es posible que las ceras (parafinas) precipiten fuera de la mezcla del crudo y conformen una estructura de gel compuesta por cristales de gran tamaño.

Algunos estudios sugieren que la estructura de gel que se forma por precipitación es una estructura fractal. Para entender el comportamiento de estas estructuras de geles durante el comienzo de la extracción de pozo es necesario estudiar el comportamiento de crudos parafínicos a temperaturas menores a la WTA (Wax Temperature Appearance), es decir la “Temperatura de Aparición de Ceras” que puede ser definido como la temperatura a la cual la cera comienza a precipitar de la mezcla de crudo (9). La formación de estos precipitados afecta al flujo del sistema multifase.

Estudios reológicos sobre crudos parafínicos y emulsiones parafínicas a temperaturas menores que su WTA demostraron que los crudos parafínicos exhiben una alta dependencia entre la temperatura y esfuerzo de corte cuando están a menores temperaturas que la WTA. Para exhibirse como un fluido estable, debe excederse un cierto esfuerzo de corte, y su

importancia juega un rol crítico en la determinación de la caída de presión requerida para restablecer una línea de crudo parafínico. Se muestra el estrecho rango de esfuerzos sobre los cuales la viscosidad del gel de crudo parafínico cae considerablemente (Fig. N°3).

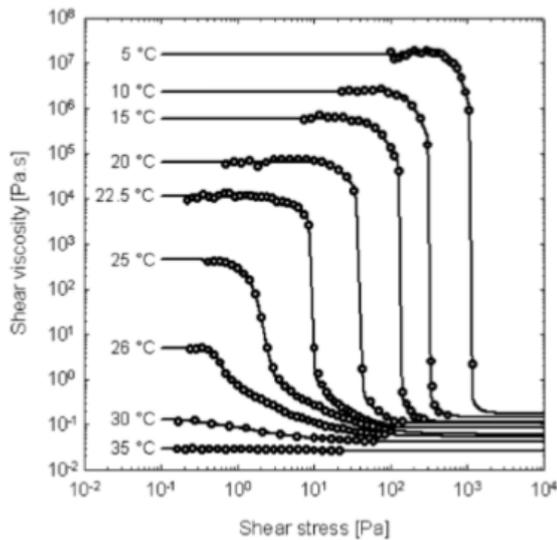
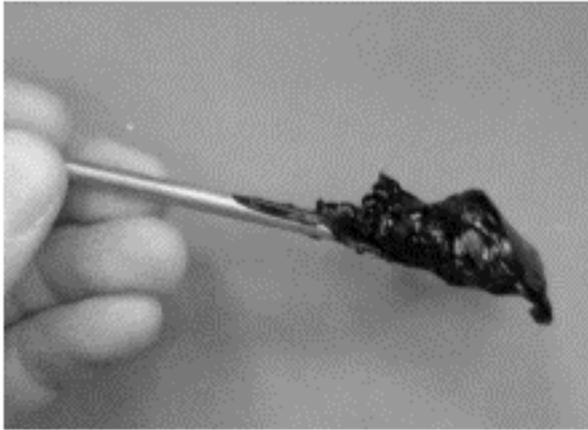


Fig. N° 3: Viscosidad versus esfuerzo de corte, para un fluido parafínico típico (9).

Se ha mostrado que es posible que un gel de crudo parafínico se “rompa” o presente síntomas de cambios en su estructura a través del mecanismo de falla cohesivo o adhesivo. Resultados posteriores sugieren que cuando se modela el reinicio de flujo en una tubería, la naturaleza de las interacciones entre el gel y la pared, deben ser consideradas en detalle ya que pueden afectar significativamente el proceso de deformación de la microestructura que interrumpe el gel.

La Fig. N°4 muestra la consistencia de un crudo parafínico a temperatura por debajo de la correspondiente a la WTA.



*Fig. N° 4: Imagen de un crudo típicamente parafínico por debajo de su Temperatura de Aparición de las Ceras (WTA). El material mantiene su forma y no fluye (4).*

Determinar la presión de reinicio del flujo es complicado por el hecho que, en instancias prácticas, la fuerza del gel no se encuentra uniformemente espaciada en la sección de la tubería. Es posible para las ceras “depositarse” en la superficie interna de la tubería si la temperatura de la misma es menor que el “cloud point” del crudo (o la temperatura de aparición de las ceras – WTA).

Esta incipiente capa de cera es el primer paso hacia la deposición del gel en la pared de la tubería. La presencia combinada de los gradientes de temperatura y la difusión de formación de moléculas hacia la pared fría muestra ser la responsable del endurecimiento de los depósitos de cera próximos a la pared de la tubería. Además, la no uniformidad en las velocidades de enfriamiento a través de la tubería pueden resultar en un gel espacialmente no homogéneo (9).

Estos casos demuestran la importancia del estudio del comportamiento reológico de este tipo de fluidos no newtonianos para encontrar soluciones a los problemas en las industrias petroleras que manipulan crudos pesados.

## **Capítulo 2: Ensayos de termogravimetría (TGA/DTA) y espectroscopía (IR) a crudos pesados**

## Descripción de muestras seleccionadas para su análisis

Se seleccionaron dos muestras de boca de pozo provenientes de distintos yacimientos de cuencas productivas de Argentina. La selección se basó en que pertenecen a crudos pesados y a priori presentan características muy disimiles entre sí, lo cual podría ayudar a la caracterización general de estos crudos mediante las distintas técnicas. Una muestra procede de la Cuenca de Cuyo, proviene del sur del yacimiento Vizcacheras que se encuentra ubicado en la provincia de Mendoza, Departamento San Carlos y abarca una extensión de 67,1 km<sup>2</sup>, Fig. N° 5. En dicho yacimiento se reúnen dos reservorios, uno inferior alojado en la Formación Barrancas y otro superior en la Formación Papagayos de características geológicas diferentes. Se trata de la única acumulación de hidrocarburos hallada en una subcuenca desvinculada por fallamiento de la alineación oriental de yacimientos de la cuenca cuyana. Ambos reservorios se encuentran sometidos a empuje hidráulico. Dadas las características que presentan las muestras provenientes de este yacimiento se la catalogó como un “fluido asfáltico”.

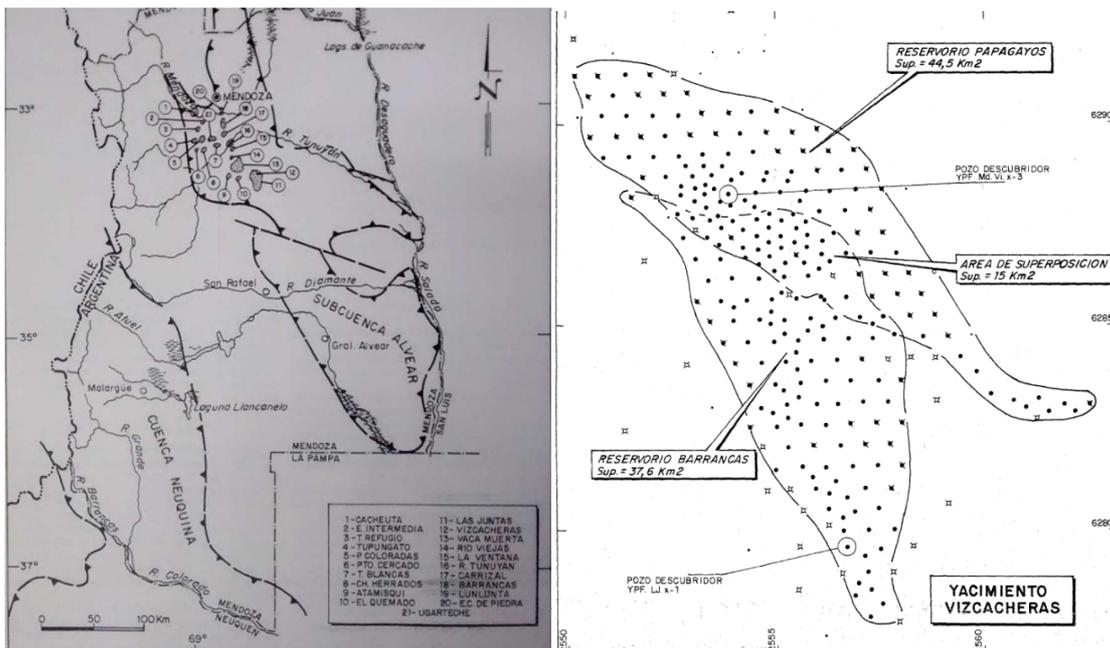


Fig. N° 6: Zona geográfica donde se obtuvieron las muestras del fluido asfáltico.

La otra muestra proviene de la cuenca neuquina del yacimiento Entre Lomas, ubicado en la parte Este, Fig. N° 6. Se trata de una extensa comarca petrolera con una superficie aproximada de 124.000 km<sup>2</sup> que abarca la provincia del Neuquén, sector occidental de La Pampa y Río Negro y la porción meridional de la provincia de Mendoza hasta aproximadamente los 34 grados de latitud sur.

Los límites noreste y sudeste son de naturaleza cratónica y están constituidas respectivamente por el Sistema de la Sierra Pintada y el Macizo Norpatagónico, mientras que por el oeste está dado por una estructura de arco volcánico.

Según las características y los datos obtenidos del yacimiento de donde provienen se las catalogó como un “fluido parafínico”.

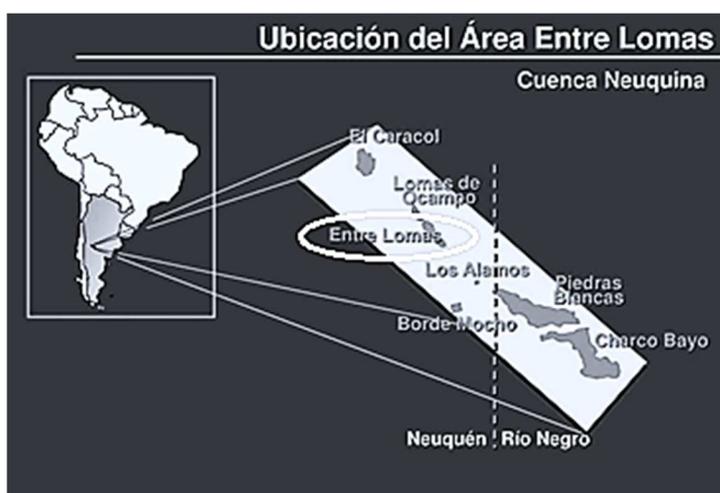


Fig. N° 7: Zona geográfica donde se obtuvieron muestras de fluido parafínico.

### **Primer acercamiento: Color del petróleo**

Cuando la luz, en el rango visible, incide en una sustancia, una porción del rango de frecuencias es reflejada y otra absorbida por las moléculas. El color del petróleo varía del amarillo al rojo pardo, siendo las clases más oscuras, opacas. Los hidrocarburos puros: pentano, benceno no absorben la luz en el espectro visible, se ven incoloros pero a menudo se colorean por oxidación, especialmente los no saturados. Los condensados pueden verse claros o ligeramente coloreados de marrón/amarillo a bronce debido a que absorben en un extremo del espectro visible. Por lo tanto, el color del petróleo es un parámetro que nos

permite deducir que tipo de composición tiene, porque la intensidad de la luz transmitida y reflejada depende de la interacción de la luz con su estructura molecular (10).

Las muestras seleccionadas en este trabajo constituyen petróleos pesados provenientes del Yacimiento Vizcacheras de un peso específico alto (mayor a 0,820), que contienen compuestos aromáticos complejos, y también crudos de color ámbar provenientes del Yacimiento Entre Lomas, es decir de peso específico medio (0,789 – 0,820).

Por lo general, su tonalidad se oscurece con el aumento de su peso específico debido a que absorben grandes cantidades de luz, por lo que el color del petróleo es negro debido al aumento de asfaltenos y resinas en su composición como en el caso de las muestras provenientes del Yacimiento Vizcacheras.

### **Metodología para la caracterización de la muestra asfáltica**

Se tiene en cuenta que las muestras se obtuvieron en la etapa previa a cualquier tipo de tratamiento mecánico, es decir que provienen de “boca de pozo”. Con lo cual las muestras se encuentran en presencia de aguas residuales provenientes del pozo, así como también distintos componentes químicos que luego son extraídos en las distintas etapas de refinación del petróleo.

A la muestra proveniente del Yacimiento Vizcacheras se le realiza un procedimiento denominado IP 143 donde se obtiene mediante una variación del análisis de Saturados Aromáticos Resinas Asfaltenos (S.A.R.A.) orientado al aislamiento del compuesto asfáltico. Cabe destacar que también es un indicador primario el color oscuro y resistencia a la deformación que presenta la muestra a temperatura ambiente, la cual se presenta en forma espesa y similar a un material semisólido.

Las muestras del fluido asfáltico fueron analizadas posteriormente en una pastilla de Bromuro de Potasio (KBr) mediante un espectroscopio IR, lo cual nos da la primera aproximación sobre sus componentes mayoritarios, así como también las bandas características de sus elementos.

Posteriormente el material asfáltico extraído remanente fue sometido al tratamiento termogravimétrico (TG). Se basa en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando se la somete a un programa de temperatura en una atmósfera controlada. El análisis

brinda el detalle de la variación de masa a una temperatura determinada, la cual puede ser una pérdida o una ganancia. El registro de estos cambios da información sobre la transformación de la muestra, si se descompone o reacciona con otros componentes.

### Extracción de asfaltenos mediante técnica I.P. 143

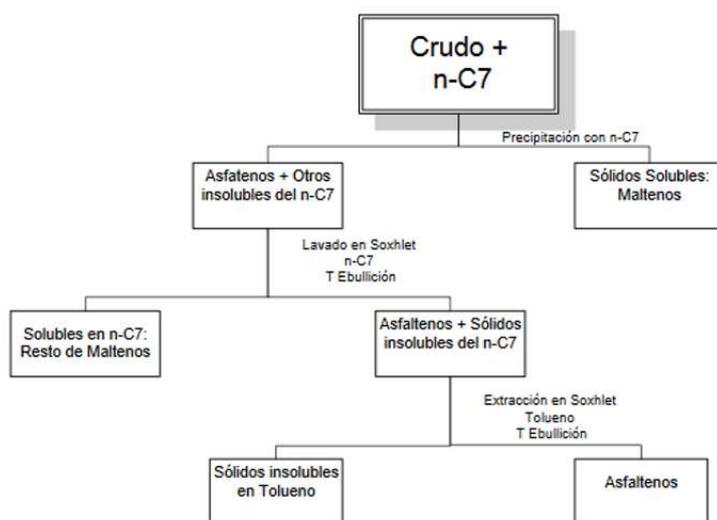


Fig. N° 8: Esquema de obtención de asfaltenos mediante la técnica IP 143.(2)

La Fig. N° 7 presenta la secuencia experimental de la técnica de extracción empleada. Este método es un procedimiento estándar basado en la norma IP-143 específico para la aislación y determinación de asfaltenos en crudos de petróleo, como insolubles en n-heptano, a partir de una relación de n-heptano/crudo de 30 mL/g. Una porción de muestra se mezcla con n-alcano y se calienta a reflujo, recogiendo un precipitado que contiene los asfaltenos, las resinas insolubles y un resto sólido constituido por sustancia parafinosa y por el material inorgánico en el filtro de papel. Las sustancias parafinosas se eliminan lavando con el n-heptano. Finalmente los asfaltenos se separan de la materia inorgánica y de las resinas insolubles por disolución con tolueno caliente. Este disolvente, utilizado en la de extracción, se evapora y los asfaltenos se pesan. Las resinas, junto con las parafinas y los inorgánicos, se

determinan por diferencia de pesada de los filtros antes y después de la extracción con tolueno (2).

### **Resultados del análisis mediante la técnica IP 143**

Se realizó el análisis para la muestra procedente del yacimiento Vizcacheras, el cual a simple vista está caracterizado por un color negro opaco y a temperatura ambiente presenta poca fluidez. Esto sugiere a priori que se trata de un crudo denominado pesado (grado API entre a 21.9 y 10), con alta viscosidad y que contiene asfaltenos en su configuración química.

Se obtuvo del total de la muestra: 0,1092 gr de compuestos no asfálticos (maltenos, sólidos insolubles en n-c7), conformando el 5,062 % del total de peso de la muestra. Y al finalizar el proceso de aislación se obtuvo 0,059 gr de compuesto asfáltico, es decir 0,7 % sobre el total de la muestra.

### **Caracterización de los asfaltenos extraídos por Espectroscopía Infrarroja (IR) y Análisis Térmico (TG)**

Una vez realizado el procedimiento de extracción de asfaltenos de la muestra, se lo somete a dos análisis de caracterización con el fin de dilucidar su composición.

Para la identificación de los grupos químicos presentes en la muestra de asfaltenos con la técnica de IR se utilizó el equipo InfraLUM FT-08 con Transformada de Fourier y el método de la pastilla de bromuro de potasio (KBr). Con ayuda del software SpectroLUM se realiza un barrido para una amplia gama de números de onda ( $350-4000\text{ cm}^{-1}$ ), que reaccionan con los enlaces químicos de la muestra y dan por resultado una serie de picos a una determinada frecuencia. De esta forma se deducen los principales componentes de la muestra, así como los predominantes.

El análisis T.G. consiste en exponer la muestra a una termogravimetría. El mismo se realiza con el equipo SDT - Q600 de TA Instrument, ingresando la muestra en una cápsula de aluminio. Mediante un protocolo previamente establecido, de rampa e intervalo de temperatura se lleva la muestra desde la temperatura ambiente hasta los  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Durante este análisis se traza mediante el software la derivada de la pérdida de masa de la muestra a una

determinada temperatura (DTG). Como respuesta de la calcinación es posible conocer el rango de temperaturas donde se lleva a cabo la mayor pérdida de masa y estimar los posibles componentes que se volatilizan.

### **Conceptos de termogravimetría y equipo utilizado**

La termogravimetría está basada en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando se la somete a un programa de temperatura en una atmósfera controlada. Esta variación puede ser una pérdida o una ganancia de masa. El registro de estos cambios da información sobre si la muestra se descompone o reacciona con otros componentes. En el caso de estudio se obtiene información de la descomposición que sufren los asfaltenos previamente obtenidos.

La medida del cambio de masa de los asfaltenos con la temperatura se realizó en el equipo SDT - Q600 de TA Instrument, Fig. N° 8. Este equipo, además de proporcionar una curva termogravimétrica (TG), que representa la pérdida de masa de la muestra de asfalto en función de la temperatura, también puede generar la gráfica de la derivada del peso respecto al tiempo (DTG), que varía también en función de la temperatura. El análisis de los componentes presentes en la muestra, con la temperatura de volatilización y la pérdida de masa nos da una idea de la estructura presente. En nuestro caso se buscan los mayores porcentajes de pérdidas de masa en torno a los 460°C donde se conoce que es la temperatura de volatilización de asfaltenos, por lo cual los valores de los picos más altos se deberían encontrar en torno a esa temperatura.



Fig. N° 9: Equipo de análisis térmico simultáneo TA SDT – Q600

### **Resultados del análisis termogravimétrico**

Según la Fig. N° 9 se tienen las temperaturas a las cuales las muestras de asfaltenos, obtenidas mediante el método IP 143, tienen la mayor cantidad de pérdida de masa por volatilización. Para temperaturas menores 280°C se observa una pérdida de masa cercana al 18%, perteneciente a los compuestos más volátiles presentes en la muestra. Luego se obtiene un gran pico a 466,17°C que es la temperatura característica de la presencia de asfaltenos, este pico contiene un 23,55% de pérdida de masa por lo que se confirma la presencia de los mismos en la muestra. Hasta los 466,17°C se tiene una pérdida total de masa por volatilización de 41,4% por lo que se deduce que la mayor parte de la muestra no está conformada por estructuras del tipo asfáltico, sino que el 58,6% del total de la muestra todavía no se volatiliza en este punto. Por último el mayor pico se da en torno a los 584°C en donde el 53,64% de los compuestos se volatiliza. Al seguir elevando la temperatura hasta los 750°C aún permanece cerca del 5% de muestra restante sin volatilizar.

Esta temperatura de mayor volatilización de compuestos es probablemente debido al craqueo de compuestos a temperaturas menores que conforman nuevos compuestos entre sí, y estos derivados del craqueo son los que se acumulan y reaccionan a temperaturas muy elevadas como los 584°C.

El asfalteno es un compuesto complejo que posee una alta temperatura de volatilización y que de no existir el craqueo sería uno de los últimos componentes en volatilizarse de la muestra, mostrando un gran pico en el gráfico.

El restante 5% de la muestra corresponde a compuestos craqueados que poseen alta temperatura de volatilización.

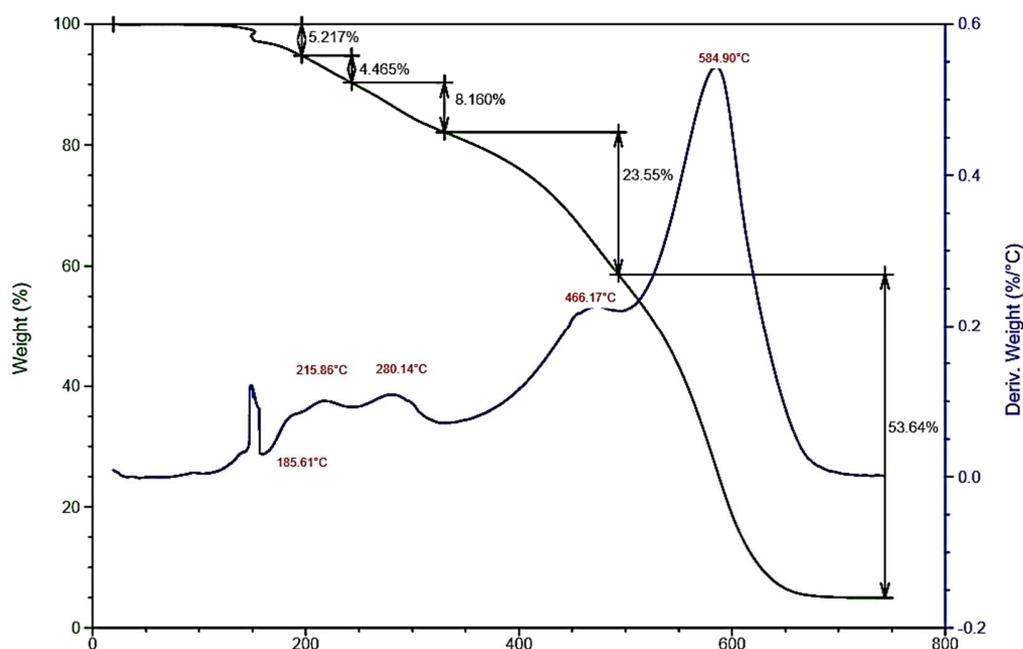


Fig. N° 10: Gráfico obtenido a partir del software del TG

## Conceptos básicos de espectroscopía Infrarroja IR y equipo utilizado

La espectroscopía infrarroja (IR) se basa en que las bandas de absorción observadas en un espectro infrarrojo de un compuesto corresponden a las frecuencias de vibración de los enlaces atómicos de los grupos funcionales de la molécula. Como cada molécula es una combinación única de átomos y enlaces, el espectro de infrarrojo es una identificación exacta de cada grupo funcional presente en el compuesto.

Esta técnica permite identificar especies químicas a través de la frecuencia o número de ondas a la que los distintos grupos funcionales presentan bandas de absorción en el espectro

infrarrojo. En función de la intensidad de estas bandas, puede utilizarse esta técnica para estimar la concentración de estos grupos funcionales en la muestra, a través de la comparación de varias señales.

El espectróscopio de rango infrarrojo medio con transformada de Fourier utilizado en este trabajo es el modelo InfraLUM FT-08 (conocido por sus siglas en idioma inglés como espectrómetro FT mid-IR) es un instrumento multi-propósito, Fig. N° 10. El mismo opera utilizando el software SpectroLUM, que corre bajo ambiente Windows. El principio de operación del instrumento se basa en la medición de espectros infrarrojos utilizando técnicas de transformada de Fourier.



*Fig. N° 11:* Equipo InfraLUM FT-08 utilizado para la medición de espectroscopía IR

Una molécula orgánica, como es el asfalteno, tiene un número de vibraciones normales característico, es decir, cada modo normal de vibración implica el desplazamiento de todos los átomos de la molécula con respecto a sus posiciones de equilibrio. El equipo produce un haz de radiación infrarroja que incide sobre la materia, produciéndose diferentes modos de vibración de la molécula, creándose un intercambio de energía entre el haz y las moléculas constituyentes. Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de tensión y de flexión. Las vibraciones de tensión son cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión están originadas por cambios en el ángulo que forman dos enlaces.

## Resultados de la espectroscopia IR

Se realiza una extracción de una pequeña cantidad del material luego de culminar su tratamiento bajo el procedimiento IP 143, ya que se presume contiene asfaltenos, para la creación de una pastilla de KBr. Mediante dicha pastilla se procederá a realizar un análisis espectroscópico IR.

La preparación de las pastillas consistió en tomar 10 mg, aproximadamente, de muestra y homogeneizar con 0,4 g de KBr para luego introducir las al espectroscopio y obtener el gráfico de los valores mediante un software que analiza frecuencias de vibración de los enlaces atómicos de los grupos funcionales de la molécula.

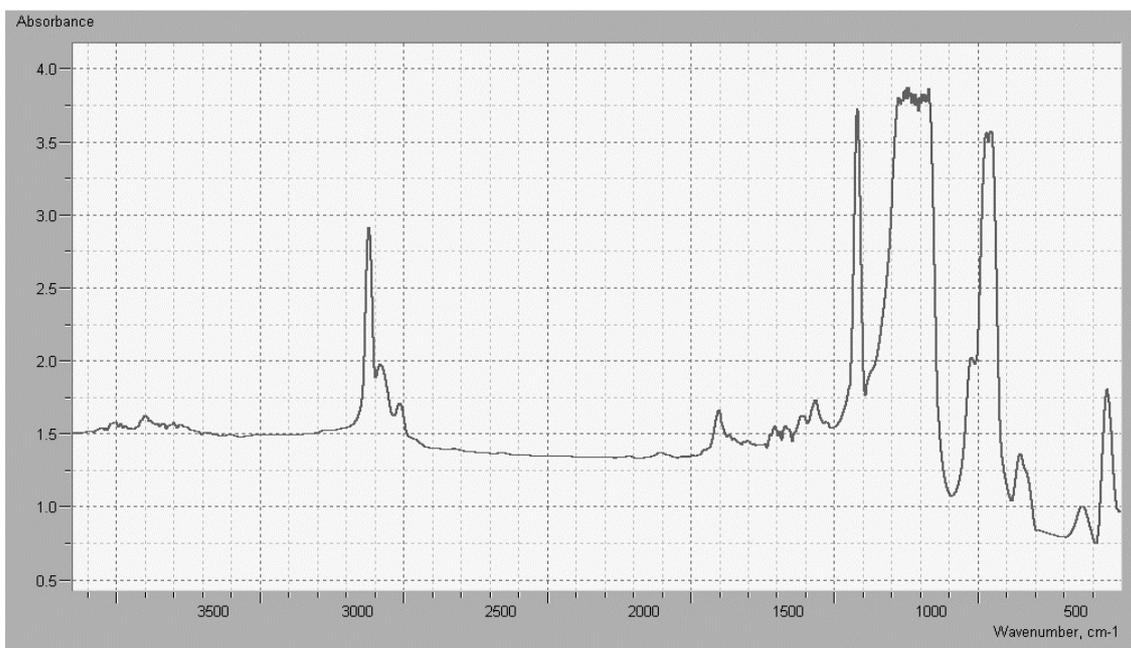
Según la Tabla N°3 se tienen los grupos funcionales pertenecientes a los hidrocarburos, según el número de onda se puede identificar el componente particular del compuesto analizado.

Tabla N° 3: Señales de identificación de grupos funcionales

N° Onda (cm <sup>-1</sup> )	Enlace	Tipo de compuesto
3468	O-H	Hidroxilo
3053	C-H	Aromáticos: benceno
2949	C-H	Alcanos y alquenos
2922	C-H	Alcanos y alquenos
2850	C-H	Alcanos y aldehídos aromáticos y alifáticos
2729	C-H	Aldehídos aromáticos y alifáticos
2364	C≡X	CO <sub>2</sub> y Nitrilo
1652	C=C	Metilcicloheptano y aldehídos aromáticos
1597	C=C	Aromáticos y amidas
1558	C=C	Aromáticos y amidas
1456	C-H	Aromáticos y alcanos
1374	C-H C=S N-O	Alcanos, naftenos y aldehídos
1317	C-H	Alcanos, alquenos, aldehídos aromáticos, ésteres y cetonas aromáticas
1029	C-N C-O S=O	Aromáticos, éteres aromáticos y aldehídos alifáticos
860	C-C C-N C-H	Aromáticos, alcanos, aldehídos aromáticos y alifáticos
810	C-C C-H	Aromáticos, alcanos y alquenos
745	C-H	Aromáticos, alcanos y alquenos
727	C-H	Aromáticos, alcanos y alquenos

En la Fig. N° 11 se observa la absorbancia en función de la longitud de onda, donde los picos son generados en los lugares donde se pueden encontrar los compuestos característicos del crudo.

Mediante el espectroscopio se barren una gran amplitud de frecuencias desde los 350  $\text{cm}^{-1}$  hasta los 4000  $\text{cm}^{-1}$ , suficientes para poder categorizar los compuestos que conforman al fluido asfáltico.



*Fig. N° 12: Método de pastilla de KBr con componentes del fluido asfáltico extraído.*

La Fig. N°12 muestra el espectro característico del asfalteno, en la cual se puede observar tres zonas en distintas longitudes de onda. La primer zona o franja abarca desde los 700  $\text{cm}^{-1}$  hasta los 900  $\text{cm}^{-1}$ , que es característica de componentes aromáticos, alcanos y alquenos. La segunda franja abarca desde los 900  $\text{cm}^{-1}$  hasta los 1750  $\text{cm}^{-1}$  y es característica de componentes aromáticos, alcanos, alquenos, esterés, aldehídos aromáticos y cetonas aromáticas. La tercer franja, la de mayor absorbancia, abarca desde los 2750  $\text{cm}^{-1}$  hasta los 3000  $\text{cm}^{-1}$  y contiene componentes como alcanos, alquenos, benceno, aldehídos aromáticos y alifáticos.

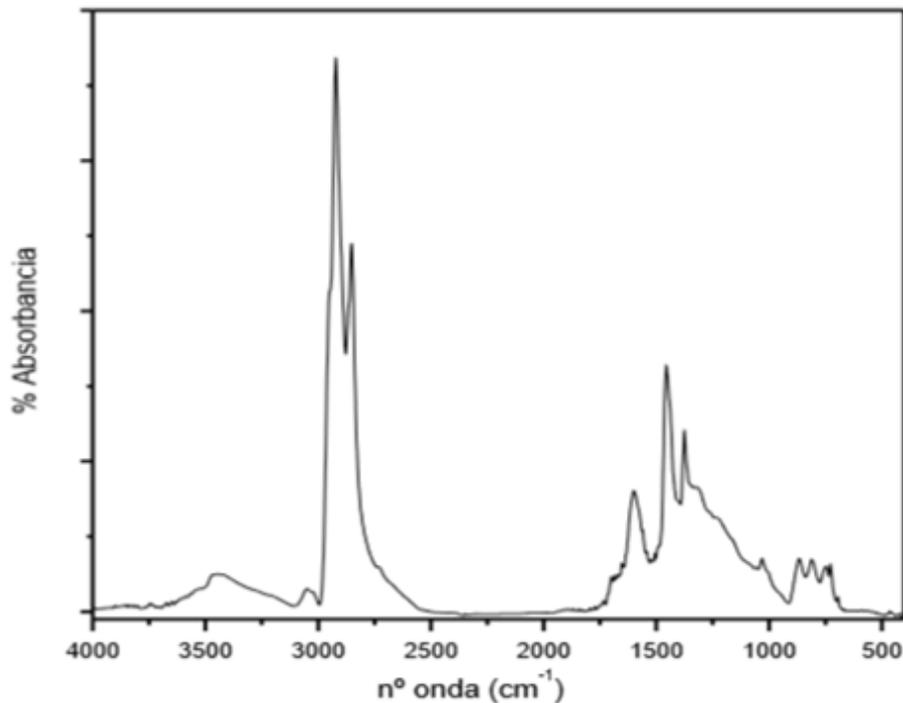


Fig. N° 13: Espectro infrarrojo para una muestra de asfalto extraída con heptano mediante la técnica I.P. 143, tomada como referencia (2).

A partir de la Fig. N° 11 y analizando los distintos grupos funcionales se detectan las franjas más características:

- 750 nm = aromáticos, alcanos, alquenos
- 810 nm = aromáticos, alcanos, alquenos
- 1000 nm -1090 nm = aromáticos, éteres, aldehídos
- 1370 nm= alcanos, naftalenos, aldehídos
- 2820 nm = alcanos, aldehídos, aromáticos, alifáticos
- 2920 nm = alcanos, alquenos

Se sospecha que puede existir un excedente de Tolueno en la muestra, se procede a comparar el espectro. Las bandas características del Tolueno no se encuentran presentes en la muestra (las tensiones 1605 nm y 1496 nm) por lo que se descarta que hayan existido restos de tolueno al momento de realizar la pastilla.

## Conclusiones del capítulo

Se puede concluir que la muestra dio los resultados esperados en la espectroscopia, dado que al comparar las tres franjas características de los asfaltenos con la Fig. N° 12 de referencia son similares, aunque no coinciden en intensidad de observancia si son características de los asfaltenos. Existe una región del espectro bastante significativa que se extiende desde 1200  $\text{cm}^{-1}$  a 700  $\text{cm}^{-1}$  que marca la identidad de los compuestos que producen los espectros, el cual tiene fines de caracterización, esta región se denomina “huella dactilar” y se observa en la Fig. N° 11 por lo cual existen restos de asfaltenos en la muestra.

Durante la última etapa de extracción de asfalteno mediante el método I.P. 143 se utilizó tolueno, el cual puede ser causante de una contaminación si no es eliminado totalmente en la última etapa de volatilización. Si existiera una contaminación por parte del tolueno, la misma se verificaría en la espectroscopia IR y eso no ocurrió. Por lo tanto se puede concluir que no se encuentran restos de Tolueno al final del proceso de extracción, ya que sus picos característicos en las tensiones 1605 nm y 1496 nm no se encuentran presentes en la gráfica.

Se confirma la existencia de asfalteno en un análisis termogravimétrico dado por el porcentaje de pérdida de masa en torno a los 466, 17°C, aunque no se encuentra en forma mayoritaria en la muestra. Esto puede ser debido a que parte de los compuestos más livianos del crudo pueden haberse craqueado, y con esto convertirse en un producto que necesita una temperatura mayor a la de los asfaltenos para descomponerse.

En cuanto a la extracción de asfalteno de la muestra los resultados fueron pobres ya que se obtuvo menos del 1% de asfaltenos sobre el total de la muestra utilizando heptano como compuesto extractor, se considera que la muestra no fue suficientemente homogeneizada y la mayor parte de los compuestos asfálticos se encontraron en el fondo del recipiente debido a una precipitación previa. Con lo cual se concluye que no fue representativa la cantidad de asfalteno encontrado en la muestra, ya que se esperaban resultados en torno al 5%.

## **Capítulo 3: Ensayos reológicos**

### **Materiales, métodos y resultados**

## **Metodología y descripción del equipo utilizado**

Como fue presentado, para el desarrollo de este trabajo se dispone de dos tipos de muestras de crudo de distintas procedencias, el fluido asfáltico procedente del Yacimiento Vizcacheras y el fluido parafínico procedente del Yacimiento Entre Lomas. Las muestras son sometidas a estudios reológicos rotacionales a distintas temperaturas en el reómetro Anton – Paar MCR302 (Fig. N° 13) con la geometría cilíndrica denominada C-CC10/T200/SS (Fig. N°15), con un diámetro de 10,837 mm, y una celda con capacidad 1 ml para la muestra (Fig. N°14), de 10,002 mm de diámetro y 15,023 mm de longitud, denominada CC10.

El reómetro MC302 fue manejado por un software de computadora portátil mediante una aplicación para Microsoft Windows llamada RHEOPLUS V3.62. En el mismo se preestablecieron los diversos parámetros como rangos de tasa de corte, tiempo entre cada toma de datos y temperatura constante para cada operación (en el rango térmico desde los 10°C a 60°C) tanto en el caso del crudo asfáltico como para el crudo parafínico, a 1 atm.

El inicio de la operación fue a una baja tasa de corte de  $0,01 \text{ s}^{-1}$  y luego de 35 mediciones cada 10 segundos se incrementaba hasta alcanzar los  $1000 \text{ s}^{-1}$ .

Se realizaron ensayos para un rango de temperatura., para lo cual se modificó el nivel de temperatura del baño termostático dependiendo de la temperatura seleccionada para que la muestra inicie la captación de datos en la temperatura deseada. Luego de llegar al equilibrio térmico de la temperatura seleccionada se procedió a posicionar la geometría en la celda de medición y se inició el registro curvas de viscosidad aparente en función de las tasa de corte actuante en el software del equipo. Una vez finalizado el procedimiento se limpió cuidadosamente la herramienta hasta que no quedaran rastros de muestras en el mismo y se especificaba el nuevo set-point de temperatura en el controlador de temperatura para la siguiente experiencia.

El rango de temperaturas fue elegido para corroborar la Temperatura de Aparición de las Ceras (WTA) en el fluido parafínico, y así poder encontrar una diferencia notable de comportamiento con el fluido asfáltico.

En el caso de la muestra asfáltica normalmente se precalentaba el recipiente para fluidizar su contenido con el fin de extraer la cantidad de muestra necesaria, esta acción se realizaba en una estufa a una temperatura cercana a los 40°C. En el caso de la muestra de fluido parafínico no se realizaba ningún tratamiento previo, ya que se comportaba mayoritariamente como un líquido a temperatura ambiente.



*Fig. N° 14: Reómetro Anton Paar MC 302*

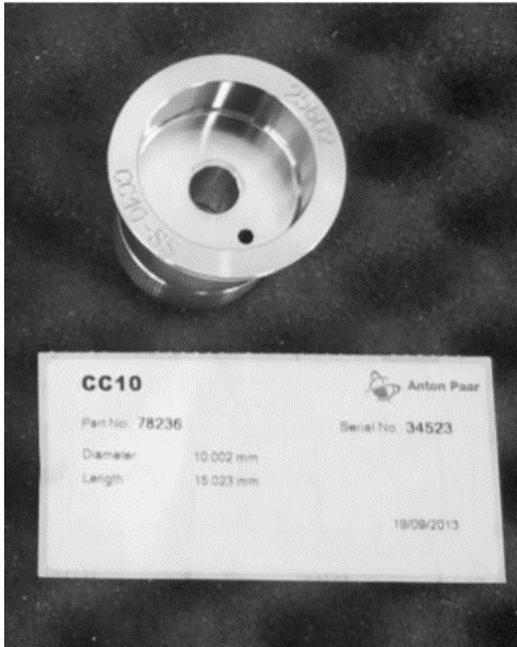


Fig. N° 15: Celda de 1 ml de capacidad

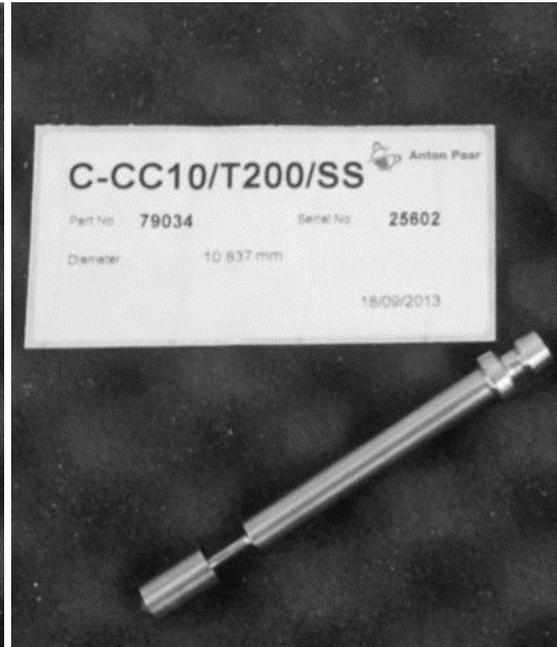


Fig. N° 16: Geometría cilíndrica C-CC10.

### Verificación reológica de la presencia de asfaltenos y resinas

En el estudio composicional de crudos pesados (y extrapesados) la cromatografía en fase gaseosa no resulta una técnica expeditiva debido a que la fracción “no cromatografiable” suele llegar al 50% del petróleo (8).

Es posible inferir para los crudos citados que una mayor densidad no necesariamente está acompañada por una mayor viscosidad. Deben entonces, existir otras cuestiones (de tipo estructural) que deben ser tenidas en cuenta como el cambio brusco de la viscosidad entre 25°C y 30 °C del crudo parafínico, fenómeno que se explica por la disolución de los cristales de parafina. Se tiene en cuenta que a partir de 30°C la viscosidad de este tipo de crudo parafinoso varía muy poco con la temperatura, un cambio en 50 °C sólo la reduce a la mitad. Este criterio práctico es aplicable a las muestras analizadas. En cuanto al crudo asfáltico (crudo pesado) muestra un cambio permanente en la viscosidad con reducción en 50% cada 10 °C.

Entonces es posible inferir que en un crudo parafinoso cuyo contenido de asfaltenos es bajo (menor al 1%) la fracción parafina (C15+) es el componente que define el comportamiento viscoso. En cambio, en un crudo asfáltico, sin tener en cuenta que pueden contar con

fracciones de parafinas en su estructura, son los asfaltenos aquellos componentes que definan el desarrollo de la viscosidad.

Realizando una relación entre la temperatura y la viscosidad de un crudo, el intervalo entre 20-90 °C se relaciona con las microestructuras del petróleo, asfaltenos y resinas, y por debajo de 20 °C con las parafinas superiores (C15+).

La presencia de asfaltenos y resinas, entre 20-75 °C en un bitumen o petróleo pesado inducen variaciones de viscosidad en 1000 veces y en un petróleo liviano en 3 veces.

La tabla 4 presenta los resultados de la viscosidad para los dos tipos de crudo en para distintas temperaturas a una tasa de corte baja ( $1 \text{ s}^{-1}$ ).

Tabla N° 4 : Relación entre viscosidades a 20°C y 60°C a una tasa de corte de  $1 \text{ s}^{-1}$

Parafínico	Temp. (°C)	viscosidad (Pa.s)	Vis. (cP)	R
	20	0,0371	37,1	1
	30	0,0129	12,9	2,875
	40	0,00331	3,31	11,208
	50	0,000619	0,619	59,935
	60	0,000373	0,373	99,463
Asfáltico	Temp. (°C)	viscosidad (Pa.s)	Vis. (cP)	R
	20	1.520	1520000	1
	30	93	93300	16,292
	35	2	2340	649,573
	40	0,82	820	1853,659
	50	0,198	198	7676,768
	60	0,103	103	14757,282

Teniendo en cuenta que en el rango de los 20°C a los 60°C la variación de viscosidad del fluido asfáltico es de más de 1000, se corrobora la presencia de asfaltenos en la estructura interna del mismo. En cuanto al fluido parafínico se produce una variación de menos de 1000 y más de 3 veces, por lo que se deduce que también contiene un porcentaje de asfaltenos en su interior.

Además se observa el cambio gradual de la viscosidad en el crudo asfáltico, indicando una gran presencia de asfaltenos que caracterizan su comportamiento.

## **Comportamiento de la Viscosidad versus Temperatura, según las distintas tasas de corte (shear rate)**

La Fig. N°16 presenta los resultados de viscosidad en función de temperatura para bajas tasas de corte fijas (Shear Rate) para el crudo parafínico.

El fluido parafínico presenta una caída marcada en el rango de temperatura de 10 °C a 30°C (Fig. N°16), dado por la Temperatura de Aparición de la Cera (WTA). En este rango en particular aparece la máxima pendiente en las proximidades de los 15°C, temperatura que puede corresponderse a la WTA, para la cual los cristales de cera empiezan a precipitar en una cantidad suficiente como para afectar la viscosidad del fluido. La morfología de estos cristales es típicamente parecido a unas agujas que conforman una especie de gel en bajas concentraciones de precipitado.

A tasas de corte bajas, menores que  $1 \text{ s}^{-1}$ , existe una marcada notoriedad en los cambios de viscosidad. A medida que aumenta la tasa de corte la diferencia entre el máximo y mínimo de viscosidad es menos notorio, y la curva se aplana tendiendo al mínimo de viscosidad. Estos valores suponen que a bajas tasas de corte el fluido posee suficiente tiempo para cambiar y reacomodar su estructura, caso que no ocurre a altas tasas de corte.

Luego de los 30°C no se observan cambios apreciables en la viscosidad del fluido y su viscosidad tiende al mínimo.

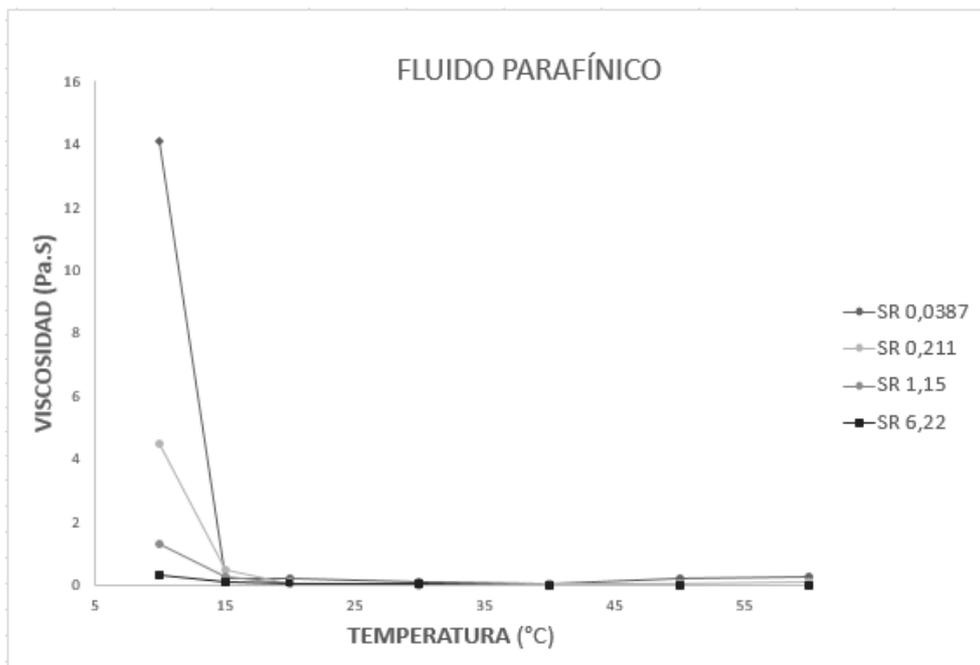


Fig. N° 17: Viscosidad en función de Temperatura para bajas tasas de corte (Shear Rate) fijas, para un fluido parafínico.

Se observa (Fig. N° 16) un marcado cambio de pendiente, a distintas tasas de corte (shear rate), en torno a los 15°C, que nos invita a suponer que es la Temperatura de Aparición de las Ceras o WTA del crudo tipo parafínico.

Los resultados obtenidos son importantes porque permiten predecir rápidamente la posible existencia de la WTA. Cuando se produce un cambio brusco en la viscosidad del fluido, se presenta un fenómeno de precipitación de ceras donde la estructura de las parafinas es susceptible a la precipitación. Es una forma de caracterizar al fluido, ya que en el caso de un fluido sin una cantidad significativa de parafinas el cambio de viscosidad a medida que se incrementa la tasa de corte es paulatino y no presenta cambios bruscos .

Tan pronto como los cristales de parafinas comienzan a precipitar en el crudo, el comportamiento comienza a desviarse del comportamiento Newtoniano. En la Fig. N° 17 se tiene un acercamiento más preciso al rango de temperatura donde existe un cambio de pendiente muy pronunciado, dicho rango es entre 10°C y 20°C y es donde se presupone que se encuentra la WTA (11).

Los primeros cristales de cera poseen un impacto limitado en la viscosidad y la reología. Pero tan pronto como una fracción de volumen llega a unos pocos décimos de porcentaje, se puede

observar un cambio significativo en la dependencia de la tasa de corte, característica de un comportamiento no-newtoniano.

Esta precipitación de parafinas es acompañada también por una afinidad hacia los asfaltenos y resinas presentes en el fluido. Estas poseen una marcada importancia en la determinación de la WTA, dado que pueden reducir la temperatura de precipitación por poseer estructura similar a la parafina y conformar un gran cúmulo entre todos sus componentes.

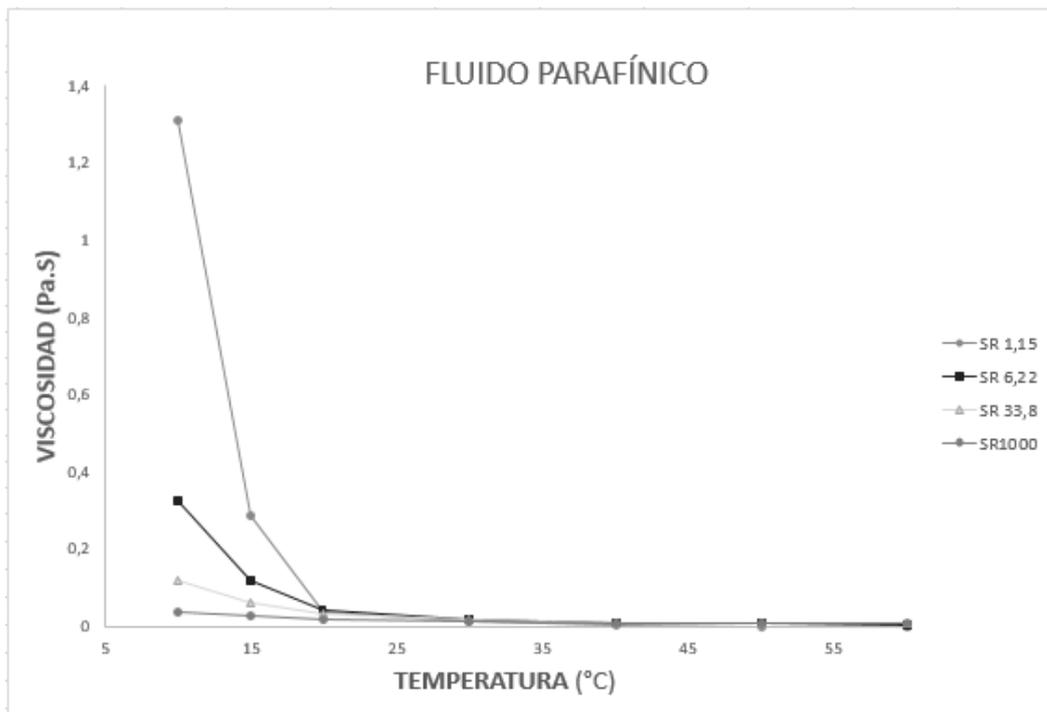


Fig. N° 18: Viscosidad en función de Temperatura para un amplio rango de tasas de corte (shear rate) fijas, para un fluido parafínico.

La Fig. N°18 presenta los resultados de viscosidad en función de temperatura para bajas tasas de corte (Shear Rate) fijas para el crudo asfáltico.

En el crudo del tipo asfáltico no se observa una caída pronunciada (Fig. N° 18), sino más bien gradual en el rango de 10°C a 35 °C, lo cual es indicativo de una estructura asfáltica dominante ya que no posee cambios abruptos en su comportamiento tal como ocurre en los fluidos del tipo parafínico. Es decir, que las fuertes interacciones que presentan sus componentes maltenos entre sí son las causales del descenso paulatino. A medida que

aumenta la temperatura, la viscosidad tiende a ser mínima, y luego de los 40°C no presenta variaciones significativas.

Existen altas viscosidades a bajas temperaturas y bajas tasa de corte debido que la estructura del material presenta gran resistencia a la deformación en esos rangos, dada por las fuertes interacciones que presentan los compuestos asfálticos.

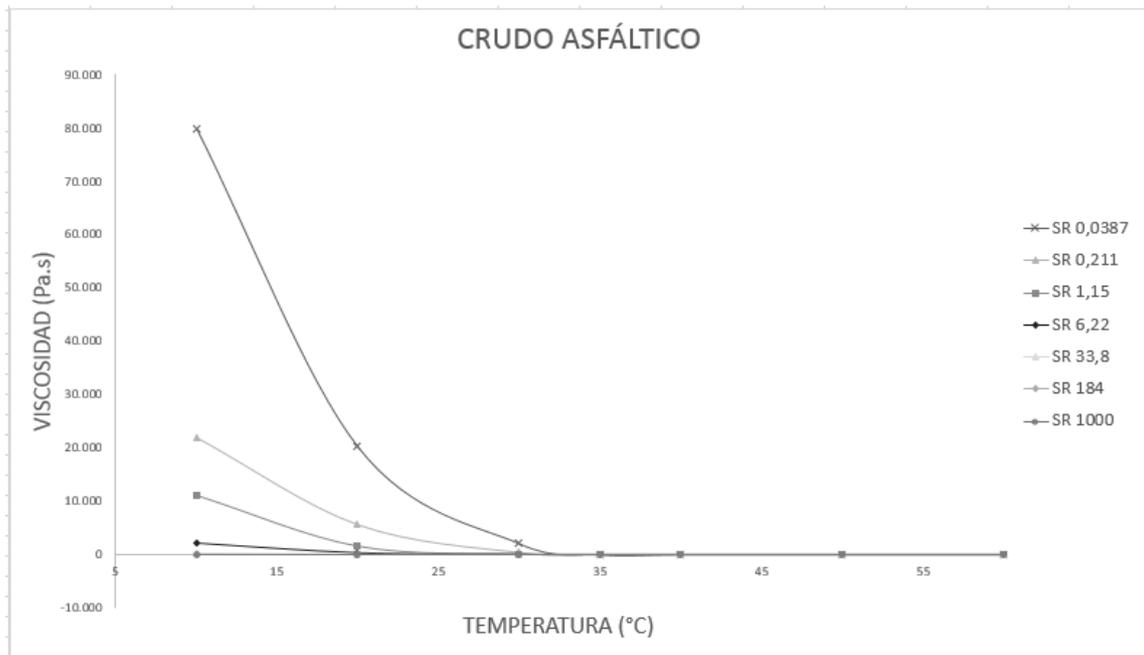


Fig. N° 19: Viscosidad en función de Temperatura para distintas tasas de corte (shear rate) fijas, en un fluido asfáltico.

En la Fig. N° 18 fueron seleccionadas una serie de tasas de corte, donde se observa el cambio gradual de la viscosidad en función de la temperatura. Puede enunciarse entonces que la reología puede poner de manifiesto la presencia de asfaltenos. Se muestra además, que existe una marcada tendencia al descenso gradual de la viscosidad en torno al rango de temperaturas entre 10°C y 30°C.

Se destaca que a bajas tasas de corte este fenómeno es más evidente y queda visiblemente marcado por un cambio paulatino en la pendiente de la curva. En tanto a mayores tasas de corte el cambio de pendiente es menos notorio y existe poca variabilidad en la misma.

En ambos crudos al aumentar la tasa de corte, se tiende a reducir la viscosidad independientemente de la temperatura. A partir de los 35°C en el caso del crudo asfáltico y

de los 40°C en el caso del crudo parafínico no se aprecian variaciones en la viscosidad al aumentar la temperatura. Por lo tanto, el estudio reológico también es útil para conocer el valor umbral de temperatura, el cual se debe alcanzar en un oleoducto, cuando entregarle energía a un crudo es la tecnología seleccionada para minimizar los gastos de bombeo en su desplazamiento.

### **Comportamiento de la viscosidad versus la tasa de corte (shear rate) para las distintas temperaturas**

Muchos fluidos complejos comparten una propiedad llamada "dilución por corte" o "adelgazamiento por corte" (shear thinning). Estos se presentan espesos, pero pueden volverse "delgados" y fluir con relativa facilidad cuando son agitados o sacudidos. Este tipo de fluidos se caracterizan por una disminución de su viscosidad y del esfuerzo cortante, con la velocidad de deformación.

El crudo parafínico se comporta disminuyendo su viscosidad a medida que aumenta su tasa de corte. A medida que aumenta la temperatura, la viscosidad inicial es menor y al aumentar la tasa de corte tiende a valores cercanos a cero.

Aplicando logaritmo natural de la viscosidad en función del logaritmo natural de la tasa de corte (Fig. N° 19), se tiene un comportamiento de "adelgazamiento por corte", el mismo se presenta a bajas temperaturas (menores a los 30°C) y es una característica de los fluidos pseudoplásticos. A medida que se incrementa la temperatura, esta tendencia disminuye y presenta una forma lineal que es característica de los fluidos newtonianos. Al superar los 40°C el comportamiento es similar a las temperaturas de 50°C y 60°C donde no presenta variaciones significativas en su comportamiento y sigue el comportamiento newtoniano.

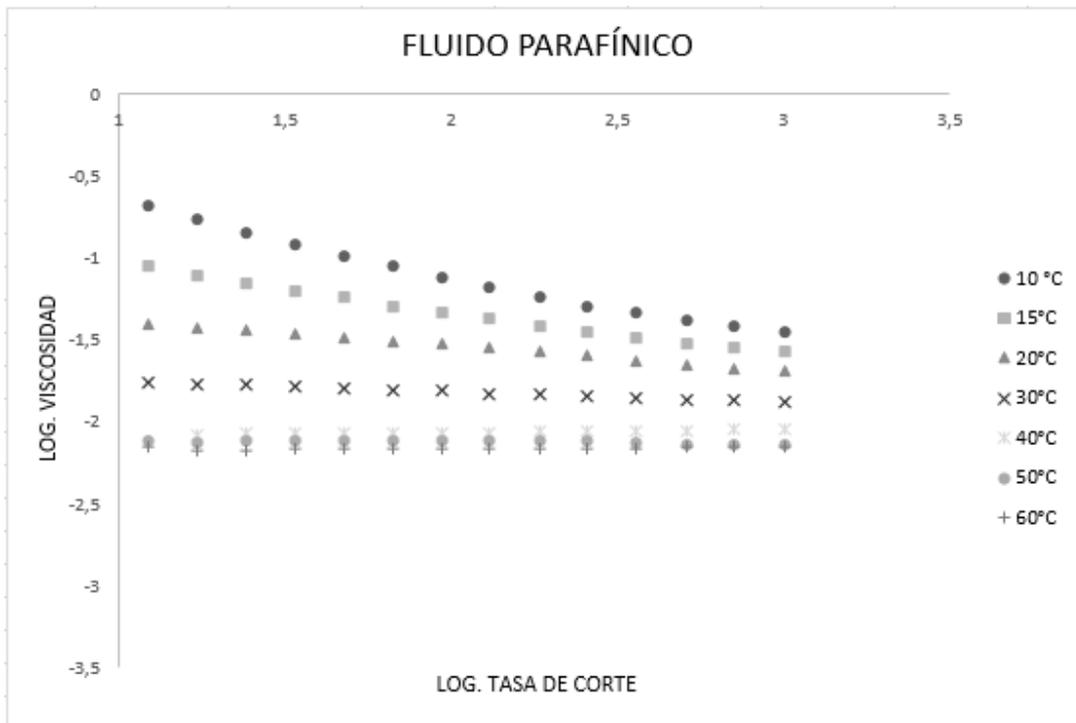


Fig. N° 20: Logaritmo natural de viscosidad en función del logaritmo natural de la tasa de corte para distintas temperaturas.

Otra forma de observar este fenómeno es no aplicando logaritmo a las variables y verificar como es el comportamiento a medida que aumenta la temperatura. En este caso también se observa el fenómeno típico de los fluidos del tipo pseudoplástico. Al aumentar la tasa de corte se produce un descenso abrupto de la viscosidad, fenómeno que no se hace tan evidente al aumentar la temperatura ya que la viscosidad inicial es menor y tiende hacia la mínima.

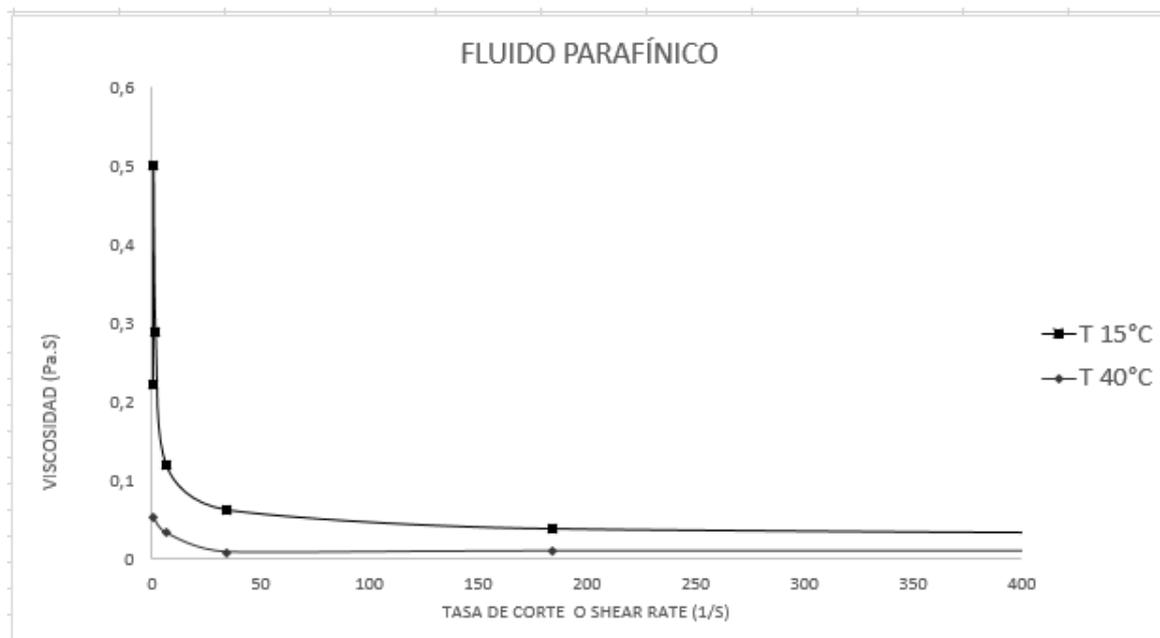


Fig. N° 21: Viscosidad en función de tasa de corte (shear rate) para dos temperaturas fijas en un fluido parafínico.

En la Fig. N°20 se puede apreciar un adelgazamiento por corte o shear thinning en un rango acotado entre  $0,001 \text{ s}^{-1}$  y  $200 \text{ s}^{-1}$ , luego del cual la viscosidad no presenta mayores cambios. Se tiene un cambio notable de viscosidad a temperaturas bajas como es de esperarse. La tendencia de la viscosidad al aumentar la tasa de corte es hacia la mínima posible.

El crudo asfáltico presenta un comportamiento similar al parafínico, es decir que a bajas temperaturas tiene comportamiento de un fluido pseudoplástico y a medida que se incrementa la temperatura el comportamiento es similar al de un fluido newtoniano. Contando con viscosidades iniciales mayores dadas por las estructuras presentes en el mismo, el fenómeno “adelgazamiento por corte” se presenta hasta mayores temperaturas (hasta aproximadamente los  $40^\circ\text{C}$ ). Al alcanzar la temperatura de  $50^\circ\text{C}$  el comportamiento del fluido cambia y se asemeja al de un fluido newtoniano y al llegar a los  $60^\circ\text{C}$  se conserva dicha característica con mayor detalle ya que las viscosidades tienden a ser mínimas.

En la Fig. N°21 se aprecia que a alta temperatura el logaritmo de la viscosidad permanece casi sin variaciones, y que los mayores valores se dan a bajas temperaturas y bajas tasas de corte como es de esperarse.

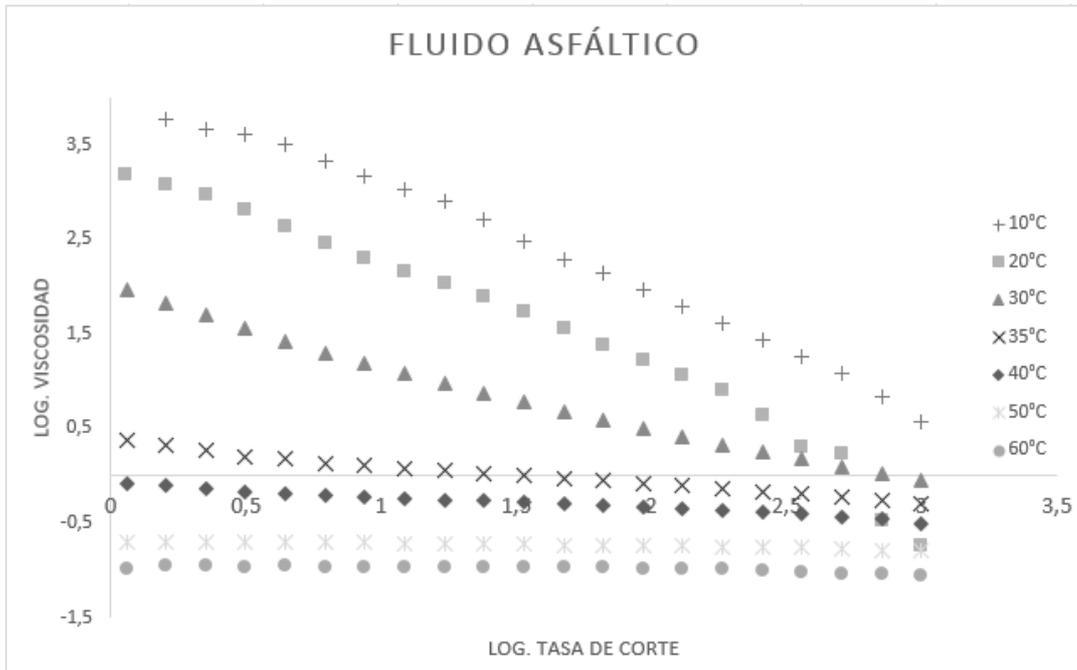


Fig. N° 22: Logaritmo de viscosidad en función del logaritmo de la tasa de corte para distintas temperaturas en un fluido asfáltico.

A medida que la tasa de corte aumenta, la viscosidad disminuye. Se aprecia un valor muy elevado para una tasa de corte baja y una temperatura de 10°C, luego estos valores iniciales disminuyen y tienden al mínimo cuando se eleva la temperatura.

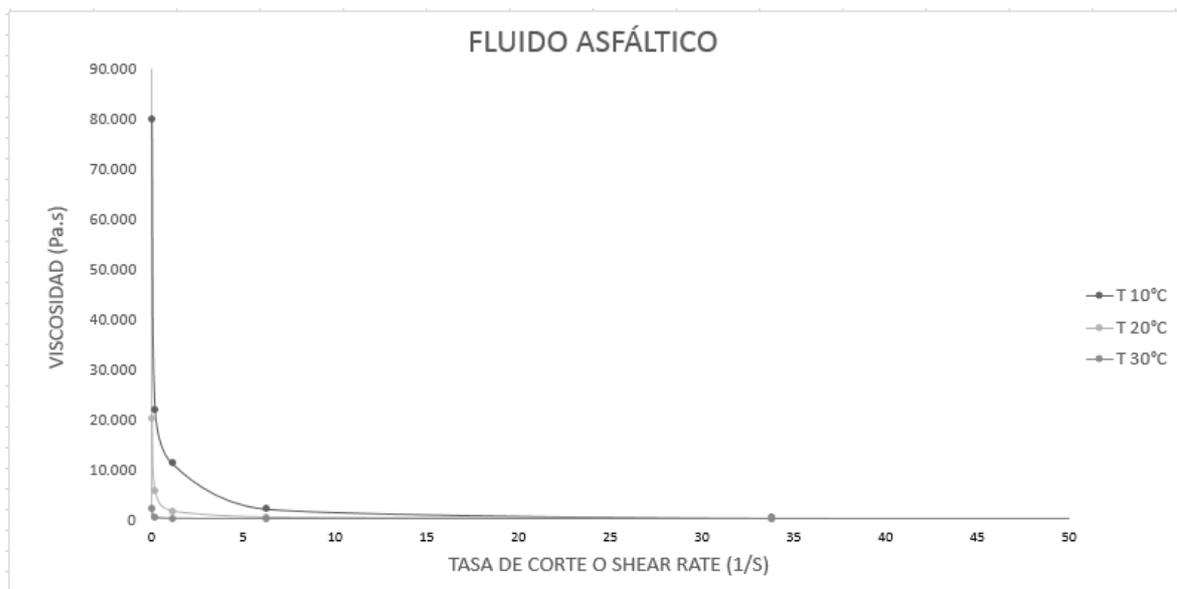


Fig. N° 23: Viscosidad versus Tasa de corte (shear rate) para distintas temperaturas en un crudo asfáltico

En la figura N° 22 se aprecia el comportamiento pseudoplástico para temperaturas bajas e intermedias en el crudo asfáltico, se tiene una viscosidad límite cercana para cada temperatura, la cual no cambia a pesar del aumento de la tasa de corte. Como era de esperar al aumentar la temperatura la diferencia entre la viscosidad máxima y mínima disminuye y la viscosidad varía ligeramente.

A partir de los resultados presentados, se enuncia que para comprobar diferencias entre crudos, el comportamiento reológico es una técnica importante cuando se realiza a bajas temperaturas y bajas tasas de corte.

### **Linealidad de los fluidos, desviación de la relación de Arrhenius**

Algunos crudos extrapesados muestran un comportamiento casi perfectamente newtoniano, según lo describe la relación de Arrhenius. Tan pronto como los cristales de parafinas (ceras) comienzan a precipitar en el crudo, el comportamiento se empieza a desviar de la linealidad del comportamiento Newtoniano. La desviación de la linealidad de Arrhenius es un método indicativo para detectar el comienzo de la cristalización de las ceras. Los primeros cristales tienen un limitado impacto en la reología y viscosidad pero tan pronto como la fracción de volumen llega a unos decimos de porcentaje, se observa un cambio significativo característico del comportamiento no newtoniano que se lo ve reflejado en un cambio de pendiente.

Según se observa para el crudo parafínico esta temperatura se encuentra en el rango de 30 °C a 40 °C donde se aprecia un cambio en la linealidad cuando se disminuye la temperatura. Para temperaturas menores que 30°C el cambio de linealidad es significativo y un indicador de la presencia de los cristales de ceras precipitados (10).

Por encima de los 40 °C se observa una linealidad, es decir que la curva no varía su pendiente significativamente, pero si existen distintas pendientes al modificar las temperaturas. Se tiene en cuenta que las curvas tienden a una pendiente similar al llegar a temperaturas elevadas, es decir luego de 40°C.

El modelo newtoniano también es descripto por la relación de Arrhenius, es decir una relación lineal entre el logaritmo de la viscosidad  $\mu$  y la inversa de la temperatura, siendo  $E_a$  la energía de activación, Ecuación 2.

$$\mu = A \cdot e^{\frac{E_a}{RT}} \quad \text{Ecuación 2}$$

En la Fig. N° 23 se presentan las distintas pendientes representadas según el modelo de Arrhenius a distintas temperaturas, a partir de la cual se observa que para temperaturas menores a 30°C existe un cambio de pendiente significativo lo cual induce a suponer que la presencia de cristales de cera pueden ser los causantes de dicha desviación.

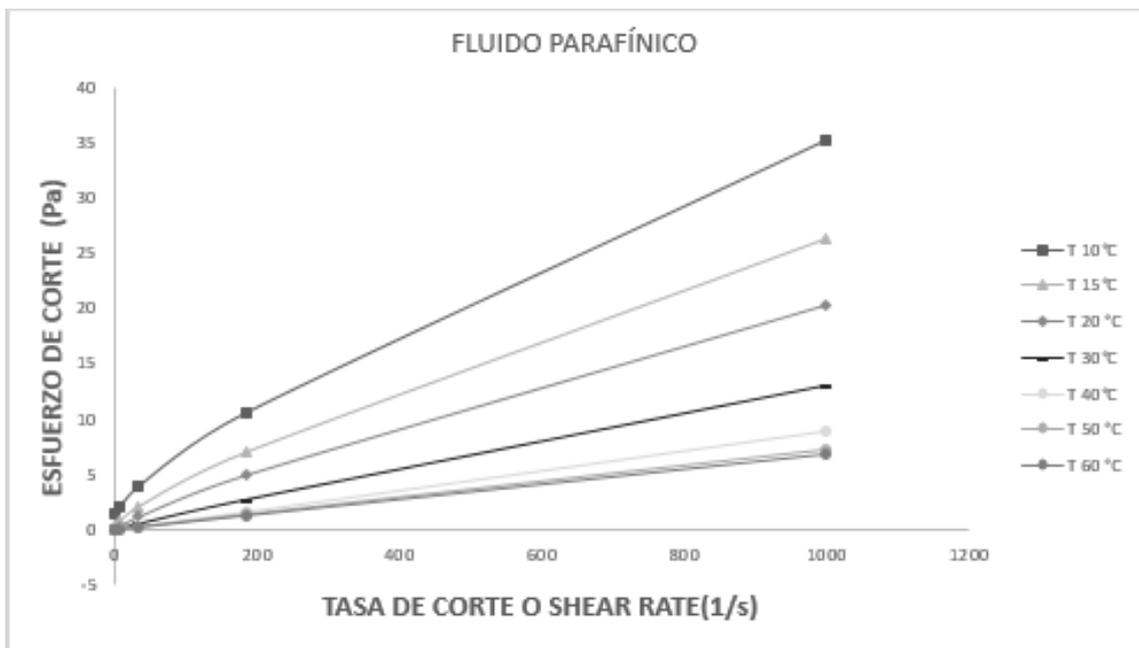


Fig. N° 24: Esfuerzo de corte en función de tasa de corte (shear rate) para todo el rango de temperaturas estudiadas, en un fluido parafínico.

A bajas temperaturas, y bajas tasas de corte el modelo de Arrhenius no se apega totalmente al comportamiento lineal (Fig. N° 24). Por lo que en principio puede atribuirse a la precipitación de ceras y otros componentes que afectan el comportamiento newtoniano. En el escenario de altas tasas de corte, el fluido no presenta variaciones en su pendiente a lo

largo de las distintas temperaturas, lo que significa que su comportamiento es similar al del fluido newtoniano.

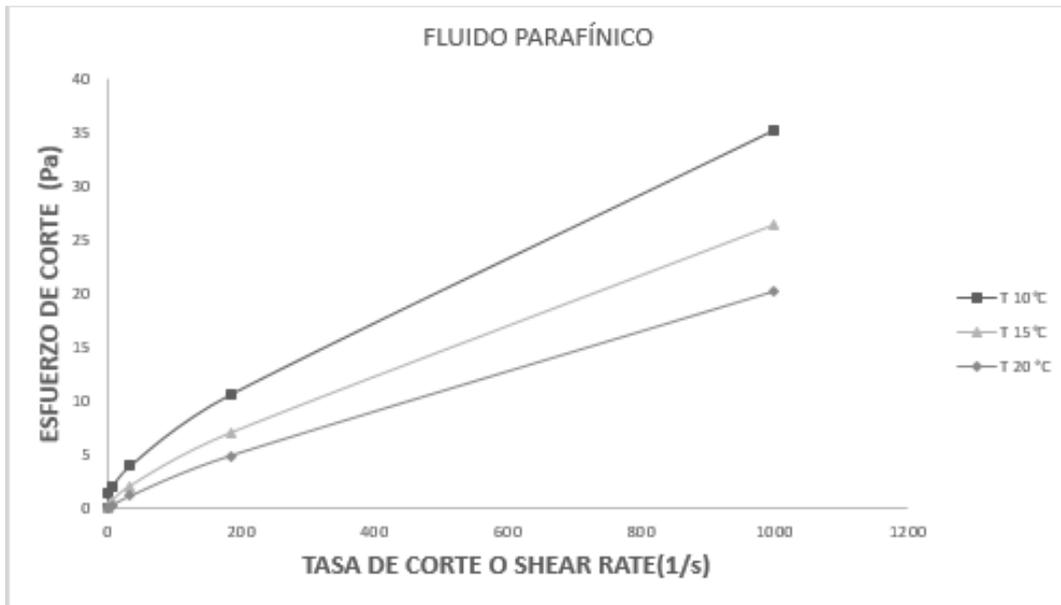


Fig. N° 25: Esfuerzo de corte versus Tasa de Corte (shear rate) para temperaturas bajas en un fluido parafínico.

A las temperaturas más bajas estudiadas en el reómetro en este trabajo (Fig. N°24), se aprecia que existe una desviación de la linealidad a bajas tasas de corte. Esto indica la presencia de ceras y además supone que nos encontramos en el rango de la WTA.

Esta figura también permite enunciar que existen distintas pendientes para las distintas temperaturas. Sin embargo, las que correspondientes por encima de 30°C no presentan cambios notables en la linealidad con lo cual se concluye que por encima de esta temperatura no precipitan los cristales de cera. En un acercamiento a las tasas de corte más bajas, se observa que a partir de los 30°C el cambio la pendiente de la curva es insignificante y luego a los 40°C se tiene una recta donde no existe desviación y se concluye que se comporta similar al fluido newtoniano ya que no existe precipitación de ceras.

A temperaturas mayores de 40°C, no se observan cambios en las pendientes de las distintas rectas (Fig. N° 25). Las mismas se aproximan a la ecuación de la recta con la temperatura de 60°C.

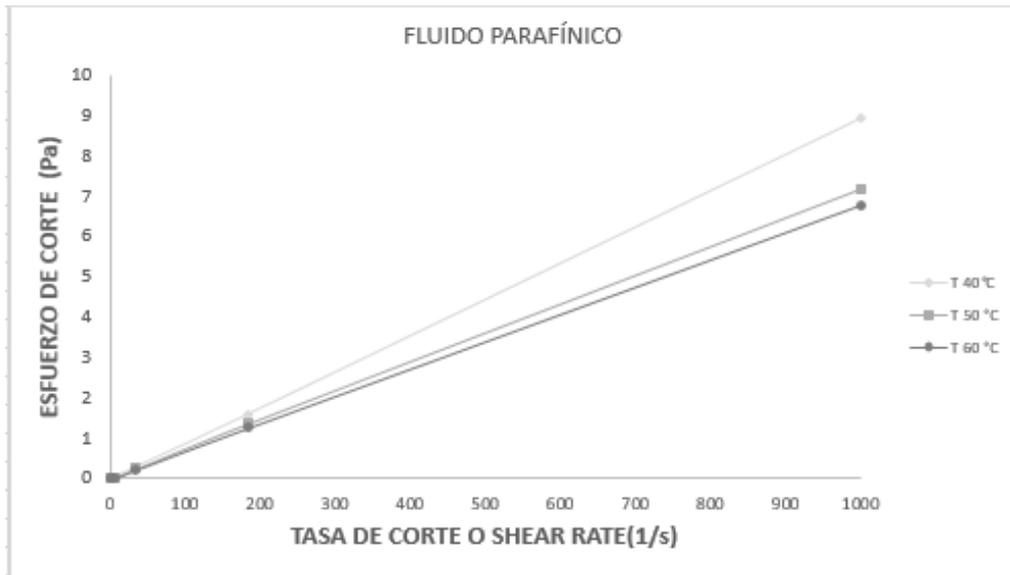


Fig. N° 26: Esfuerzo de corte versus tasa de corte (shear rate) para temperaturas elevadas en un fluido parafínico.

En cuanto al crudo asfáltico se observa un comportamiento no lineal a partir de temperaturas menores a 40°C. Hay una notable variación en la pendiente de la curva de temperatura de 30°C, como causa de precipitación de ceras que también están presentes en el fluido. Hacia los 40°C se tiene una variación casi nula de la pendiente, lo cual indica que no hay más precipitación de cristales de cera y se comporta como un fluido newtoniano.

Luego de los 40°C se tienen curvas sin variación perceptible, las mismas sugieren un comportamiento newtoniano del fluido a partir de dicha temperatura.

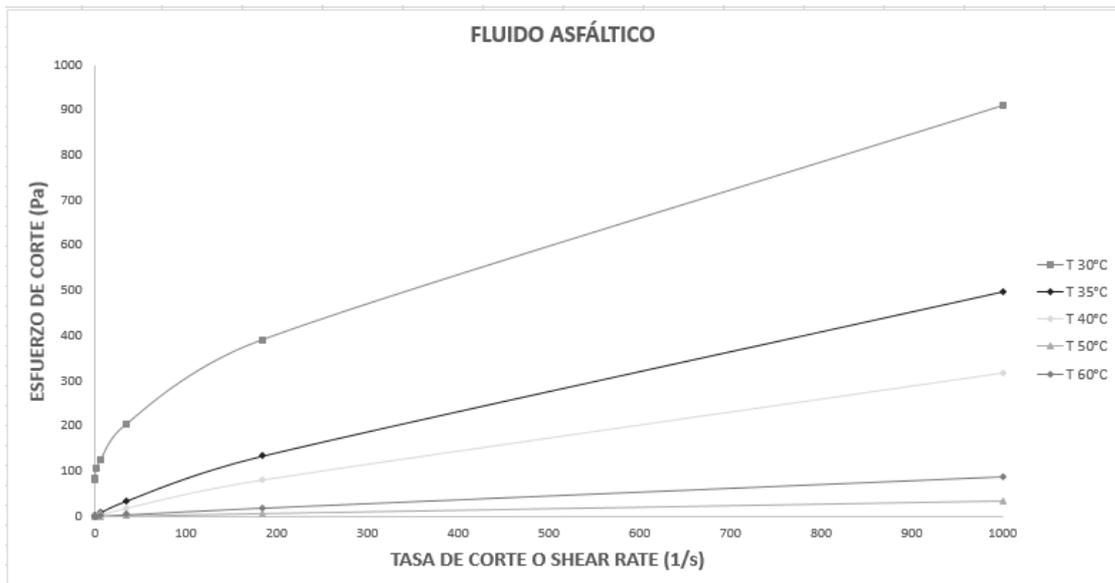


Fig. N° 27: Esfuerzo de corte versus tasas de corte (shear rate) para un fluido asfáltico en un rango de temperaturas fijas.

Para tasas de corte altas y temperaturas elevadas el comportamiento del fluido asfáltico es similar al comportamiento newtoniano, esto se verifica dado que no existe variación en la pendiente de la curva que las caracteriza. Este comportamiento se verifica a temperaturas superiores de los 40°C (Fig. N°27).

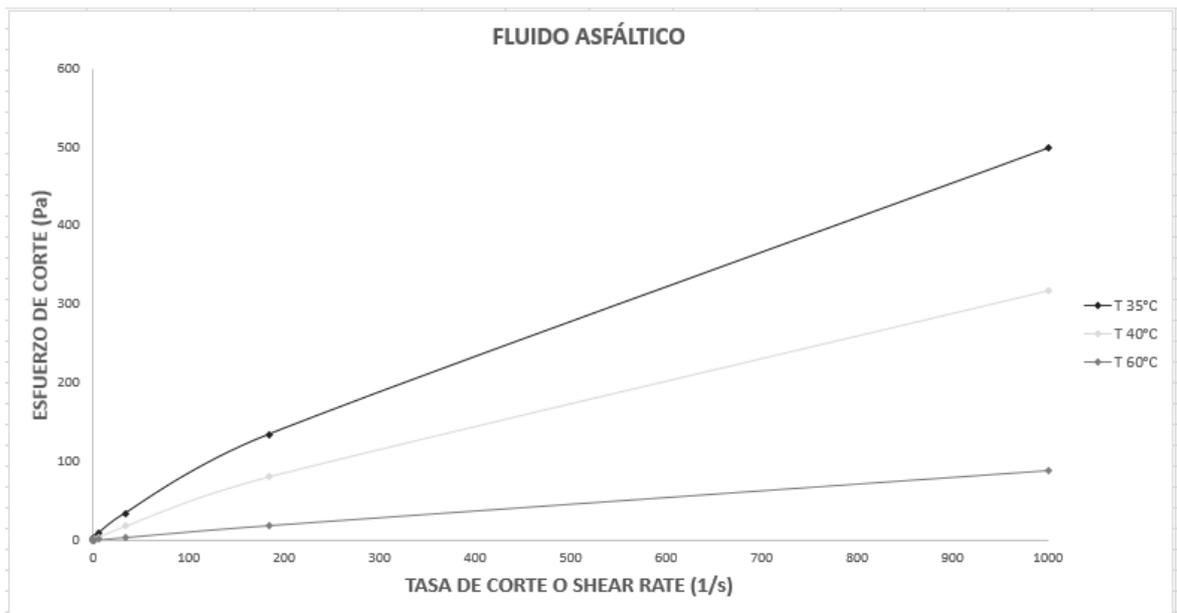


Fig. N° 28: Esfuerzo de corte vs tasa de corte en un fluido asfáltico para un rango de temperaturas altas.

### Comportamiento de los fluidos según el esfuerzo de corte versus temperatura

A medida que aumenta la temperatura, el comportamiento del crudo parafínico indica que para lograr una determinada velocidad de deformación o tasa de corte ( $\dot{\gamma}$ ) se debe aplicar un menor esfuerzo de corte ( $\tau$ ), según los resultados experimentales de la Fig. N°28. Sin embargo, para el rango de tasas de corte estudiadas en este trabajo, puede observarse que a partir de los 50°C, las fuerzas de cohesión del fluido no parecen ser afectadas por la temperatura y el esfuerzo cortante necesario para mantener la velocidad de deformación se mantiene constante con la temperatura.

Además, si el objetivo planteado es obtener altas velocidades de deformación, se requieren altos esfuerzos de cortes.

Por otro lado, a partir de la Fig. N°28 se observa que el comportamiento del fluido en función de la temperatura depende del rango de velocidades de deformación deseadas. Para mantener velocidades de deformación bajas (hasta 33,8 s<sup>-1</sup>) a partir de 40 °C el esfuerzo de corte necesario es un valor constante, independiente de la tasa y de la temperatura.

En forma distintiva, cuando las tasas de corte requeridas son altas (por ejemplo 184 s<sup>-1</sup>), es necesario aplicar esfuerzos que disminuyen gradualmente con la temperatura pero aumentan con la tasa requerida.

Los resultados presentados son muy importantes, ya que durante flujo de crudos en oleoductos las variables a tener en cuenta son el caudal y la temperatura, las cuales determinarán el esfuerzo de corte requerido.

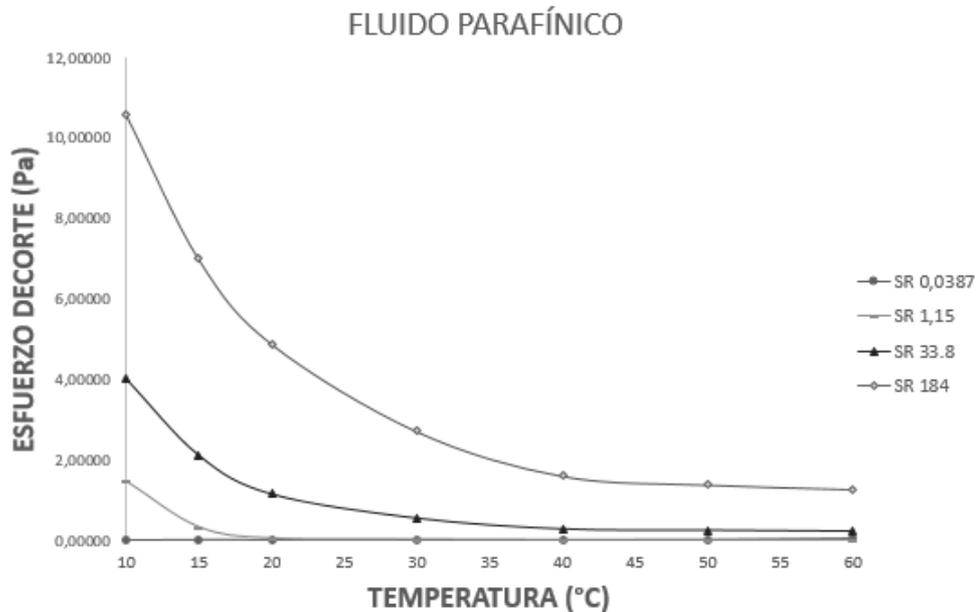


Fig. N° 29: Esfuerzo de corte versus Temperatura para distintas tasas de corte fijas en un fluido parafínico.

A diferencia del crudo parafínico, el asfáltico decrece a un esfuerzo de corte mínimo común a medida que aumenta la temperatura independientemente de la tasa de corte. A una temperatura de 35 °C aproximadamente el esfuerzo de corte decrece hasta un mínimo tanto a tasas de corte altas como a tasas de corte bajas. Esto se debe a que a dicha temperatura el fluido experimenta un cambio en la composición y los asfaltenos presentes no ejercen resistencia alguna frente a un esfuerzo.

Existe un marcado descenso del esfuerzo de corte hasta los 30°C , Fig. N° 29, donde las interacciones propias de los asfaltenos comienzan ser menores y tienden a un mínimo constante al aumentar la temperatura

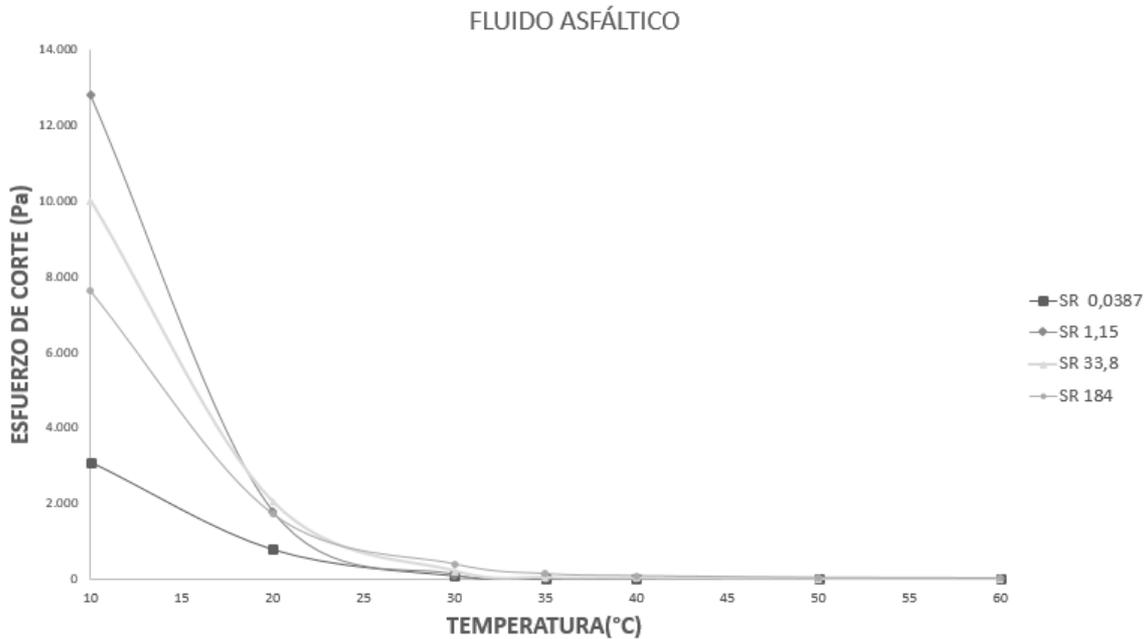


Fig. N° 30: Esfuerzo de corte versus Temperatura para distintas tasas de corte fijas en un fluido asfáltico

### Conclusiones del capítulo

Se verifica reológicamente la presencia de asfaltenos tanto en la muestra proveniente del Yacimiento Vizcacheras (lo que se preveía) como en la muestra del Yacimiento Entre Lomas porque en el fluido parafínico influyen en el cambio de viscosidad (tabla N°4), si no existieran asfaltenos no habría un cambio mayor a 3 veces la viscosidad en el rango de 20 a 60°C. Aunque se tiene en cuenta que el porcentaje de asfaltenos contenido por el primero es mucho mayor. Cabe destacar que el rango de prueba de la experiencia según Nota Técnica N°75 (8) es de 20°C a 90°C, y en este trabajo fue 10°C a 60°C.

Según los datos obtenidos de viscosidad en función de la temperatura, un fluido parafínico presenta una brusca disminución de viscosidad en el rango de 10 °C a 30°C (Fig. N°16), dado por la Temperatura de Aparición de la Cera (WTA). En cambio, el fluido asfáltico no presenta cambios bruscos, sino más bien presenta una disminución gradual y paulatina de la viscosidad al aumentar la temperatura.

Por lo tanto se tiene componentes parafínicos en el crudo proveniente de Entre Lomas y asfaltenos en el crudo proveniente de Vizcacheras.

En cuanto a la viscosidad en función la tasa de corte ambos fluidos presentan comportamiento pseudoplástico a bajas temperaturas, es decir que disminuyen su viscosidad al incrementarse la tasa de corte. Luego al aproximarse a una temperatura de 30°C se tienen comportamientos newtonianos para el fluido parafínico y a partir de los 35°C para el fluido asfáltico. Ambos tipos de fluidos presentan características de fluido newtoniano a temperaturas de operación mayores a 40°C.

Se verifica que a partir de los 30°C no existe precipitación de ceras en el fluido parafínico, lo cual coincide con el rango de temperaturas de la WTA.

Como era de esperar, a medida que se incrementa la temperatura disminuye el esfuerzo de corte necesario para mantener una cierta velocidad de deformación. Para el caso del fluido asfáltico tratado en este trabajo en torno a los 30°C alcanza su mínimo esfuerzo de corte.

En el caso del fluido parafínico, para una tasa de corte especificada el esfuerzo de corte requerido es mucho menor que para el crudo asfáltico, atendiendo a la diferencia de composición. De manera similar al crudo asfáltico, el parafínico presenta un esfuerzo de corte muy bajo a partir de los 30°C.

## **Capítulo 4: Análisis de comportamiento reológico**

### **Utilización de ley de potencia de Ostwald de Waele**

## Introducción a la ley de potencia de Ostwald de Waele

Para suspensiones no-newtonianas, el valor de la viscosidad aparente está sujeto a la tasa de corte a la cual se determinó experimentalmente, ya que no existe un único valor de la viscosidad aparente para estas suspensiones a medida que se varía la tasa de corte.

Puede notarse que entre las dos regiones de comportamiento Newtoniano, existe un intervalo de la tasa de corte en que la viscosidad presenta un comportamiento lineal en un plano log-log. Esta región lineal en este plano está bien modelada por la ecuación de Ley de Potencia. El modelo de Ley de Potencia de Ostwald de Waele que puede modelar fluidos pseudoplásticos y dilatantes, está dado por la Ecuación. 3:

$$\eta = K(\gamma)^n \quad (\text{Ec. N}^\circ 3)$$

Donde:

**n** : índice de flujo

**K** : índice de consistencia (kg/m.s)

**$\gamma$**  : tasa de corte (1/s)

**$\eta$** : viscosidad aparente (cP)

Los valores de **K** y **n**, parámetros de este modelo, se determinaron a partir de los valores experimentales  $\eta$  e  $\gamma$  obtenidos mediante el reómetro Anton-Paar MC 302. El índice de consistencia **K** es una medida de la resistencia que presenta el fluido a la deformación, y es un parámetro que depende de la temperatura y la composición del fluido. El índice de flujo “**n**” es indicativo de la desviación respecto al comportamiento newtoniano del fluido, y se suele relacionar con las interacciones moleculares y el ordenamiento espacial de las macro moléculas entre las capas del fluido, donde este ordenamiento espacial puede o no favorecer el movimiento del fluido.

Comportamiento del fluido:

$n > 0$	Dilatante
$n = 0$	Newtoniano
$n < 0$	Pseudoplástico

Conociendo los valores experimentales de  $\eta$  e  $\gamma$  se pueden calcular los parámetros “**n**” y “**K**” para las distintas temperaturas a partir de la linealización de la Ecuación 3:

$$\ln \eta = \ln K + n \cdot \ln \dot{\gamma} \quad (\text{Ecuación . 4})$$

A partir de e la Ecuación 4 se estudiará la calidad de ajuste al modelo a partir del coeficiente de determinación  $r^2$ .

Los datos obtenidos a distintas temperaturas experimentales fueron analizados y transformados en gráficos logarítmicos donde se determinaron los parámetros necesarios para realizar un análisis del comportamiento reológico de los fluidos estudiados. Existen dos muestras estudiadas bien diferenciables según su origen y características. Se ensayó un petróleo liviano que se denominará como *fluido parafínico* proveniente del Yacimiento Entre Lomas y un petróleo pesado que se denominará *fluido asfáltico* proveniente del Yacimiento Vizcacheras.

Las distintas experiencias se realizaron a tasas de corte correspondientes al rango de  $0,01 \text{ s}^{-1}$  -  $1000 \text{ s}^{-1}$ . La experiencia se inició en el rango más bajo de tasa de corte y luego se fue aumentando cada 30 segundos hasta llegar al valor más alto del rango. Previo a cada experiencia se procedió a estabilizar la muestra a una temperatura indicada, la cual se mantuvo constante durante todo el procedimiento de medición.

Inicialmente se extraen los datos, mediante el software Rheoplus V3.62, que controla al reómetro, luego se grafican en escala logarítmica según la Ecuación 4 y se obtienen los parámetros de la misma mediante una regresión lineal.

Con la información de los parámetros requeridos se realizaron gráficos como muestra la Fig. N° 30 , a partir de la cual se obtiene una recta mediante una regresión lineal. La pendiente de dicha recta es el logaritmo natural del parámetro  $K$  y la ordenada al origen representa el parámetro del comportamiento del fluido  $n$ .

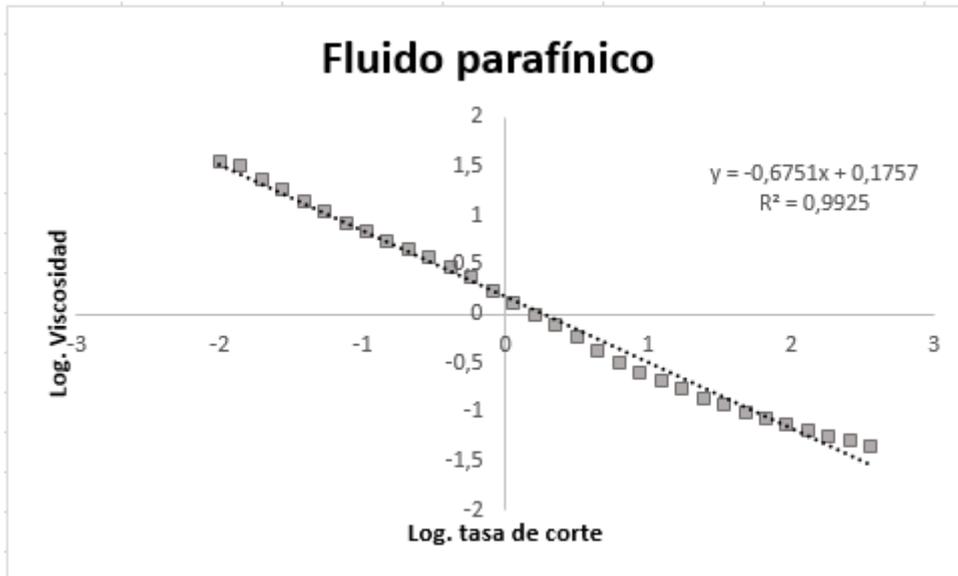


Fig. N° 31: Representación de datos obtenidos mediante el reómetro para un fluido parafínico a una temperatura de 10°C.

### Índice de consistencia $K$ en un fluido parafínico

Se determina un alto valor del índice de consistencia,  $K = 1,4986$  Pa.s, para una temperatura de 10°C indicando una alta resistencia a la deformación a baja temperatura, como se aprecia en la Fig. N°31. A los 20°C se produce una reducción del 85,51% del parámetro  $K$  con respecto a la anterior temperatura, lo que pone de manifiesto una menor resistencia a la deformación y una alta sensibilidad de la misma con la temperatura. Para temperaturas mayores a 30°C se obtiene un 96,29% de reducción en el parámetro  $K$  con respecto al valor inicial. Este fenómeno se puede interpretar como una escasa resistencia a la deformación por parte del fluido a partir de los 20°C. Luego de los 30°C el valor del parámetro es casi insignificante y al alcanzar los 60 °C es mínimo.

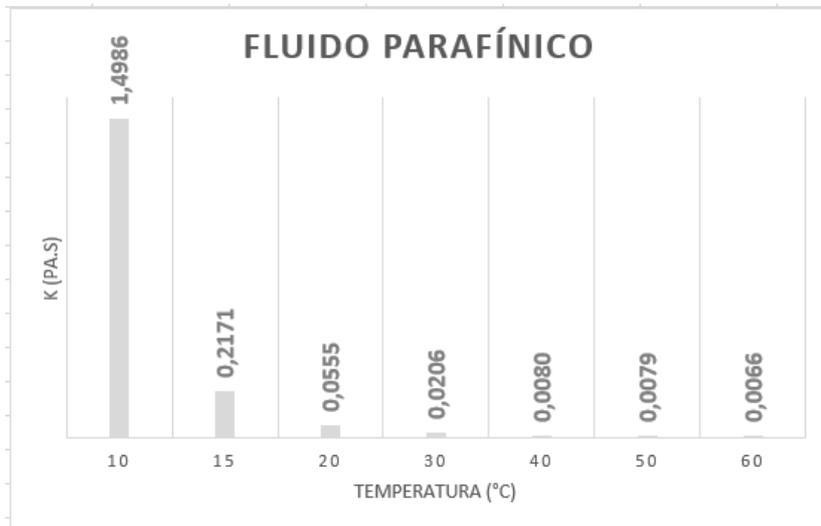


Fig. N° 32: Valores del parámetro  $K$  (índice de consistencia) para un fluido parafínico en función de la temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ).

### Índice de consistencia $K$ en un fluido asfáltico

El fluido asfáltico posee una estructura compleja que le otorga gran resistencia a la deformación que se interpreta en su alto valor del índice de consistencia  $K$  (aproximadamente 7200 veces mayor al valor del fluido parafínico), como se observa en la Fig. N°32.

Cuando se aumenta la temperatura  $10^{\circ}\text{C}$  el valor del parámetro  $K$  se reduce un 80,89 %, un nuevo incremento de  $10^{\circ}\text{C}$  ( $30^{\circ}\text{C}$ ), conduce a una reducción del 99,36 %. Esta drástica reducción del parámetro a causa del incremento de temperatura está dada por la menor resistencia a la deformación del fluido, que se traduce en un fluido más maleable.

Cuando se comparan los dos fluidos, puede notarse que alcanzan valores similares del parámetro  $K$  a muy diferentes temperaturas, resultando un valor aproximado de 1,5 a los  $35^{\circ}\text{C}$  y  $10^{\circ}\text{C}$ , para el crudo asfáltico y parafínico respectivamente. Puede enunciarse entonces que *resisten en forma similar* la deformación a temperaturas muy distintas.

El valor del índice de consistencia disminuye en mayor proporción en el fluido asfáltico que en el parafínico, lo cual es un indicativo de la mayor susceptibilidad de este tipo de fluido a las variaciones térmicas.

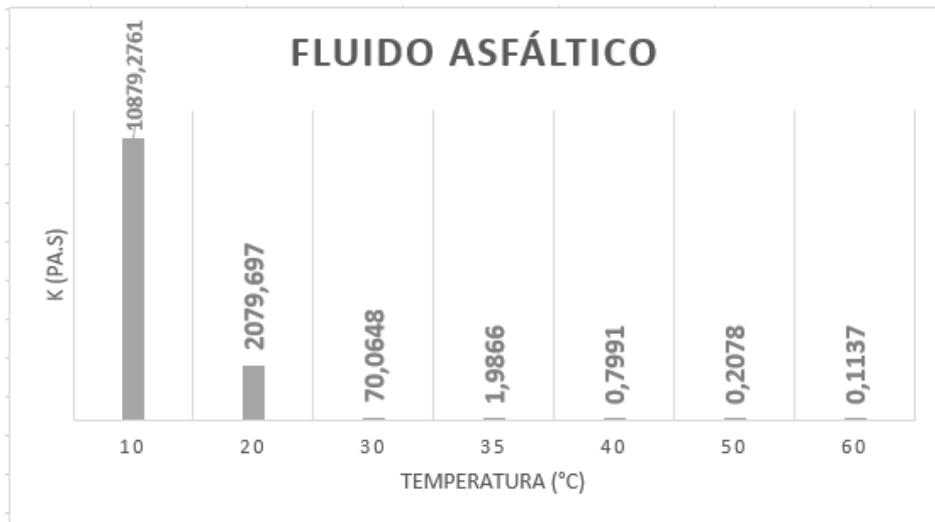


Fig. N° 33: Valores del parámetro  $K$  (índice de consistencia) para un fluido asfáltico en función de la temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ).

### Índice de flujo $n$ para un fluido parafínico

En cuanto al índice de flujo, los valores alcanzados por el fluido parafínico se presentan en la tabla N°5, a partir de los cuales se identifica una tendencia a  $n=0$  con el aumento de la temperatura, por lo que se dice que tiende a comportarse como un fluido con características newtonianas.

En todo el rango de valores de tasa de corte, el valor del parámetro " $n$ " no se aleja del rango de valores en rangos cercanos a  $n=0$ , tendencia que aumenta luego de los  $20^{\circ}\text{C}$  y se evidencia en temperaturas cercanas a  $50^{\circ}\text{C}$  dado que la sensibilidad del equipo es variable al trabajar con un fluido con escasa resistencia a la deformación. Con estas características se tiene una tendencia del orden de flujo hacia  $n=0$ , que equivale al comportamiento de un fluido newtoniano.

Tabla N° 5: Parámetros correspondientes al fluido parafínico donde se muestran los valores experimentales obtenidos en un rango de temperaturas de 10°C a 60°C.

FLUIDO PARAFÍNICO				
PARÁMETROS				
Temp. (°C)	log k	K (pa.s)	n	R2
10	0,1757	1,4986	-0,6751	0,9925
15	-0,6632	0,2171	-0,3379	0,9875
20	-1,2556	0,0555	0,1442	0,9915
30	-1,6859	0,0206	0,0665	0,9970
40	-2,0971	0,0080	0,0173	0,9795
50	-2,1020	0,0079	-0,0149	0,9743
60	-2,1775	0,0066	0,0075	0,9612

En cuanto a los valores del coeficiente de determinación  $r^2$  se tiene un modelo cuyas estimaciones se ajustan en torno al 98% de la variable real en un rango de los 10°C a los 60°C, con un valor máximo del 99,7% para una temperatura de 30°C y un valor mínimo del 96,1% para los 60°C. Estos resultados indican que los datos experimentales puede ser interpretados con las hipótesis planteadas en el modelo de Ostwald de Waele.

### Índice de flujo $n$ para un fluido asfáltico

En cuanto al índice de flujo, para el fluido asfáltico, la tabla N°6 muestra una tendencia del parámetro hacia  $n=0$  con el aumento de la temperatura. A bajas temperaturas (10°C) el índice de flujo resulta negativo, lo que pone de manifiesto que el fluido presenta un comportamiento pseudoplástico, para el cual la viscosidad disminuye al aumentarla tasa de corte. Conforme se aumenta la temperatura en un incremento de 10°C, se evidencia una disminución en el valor absoluto del parámetro, el cual disminuye en 11,225% con respecto al valor de la temperatura anterior. Próximo a los 30°C el valor absoluto del parámetro disminuye un 44,9% con respecto al valor inicial y un 37,93% con respecto a los 20°C. Esta disminución sigue ocurriendo a medida que aumenta la temperatura de la experiencia y el valor absoluto obtenido a la temperatura más elevada (60°C) se corresponde con una disminución del 98,575% con respecto al valor inicial obtenido a 10°C.

Si se tienen en cuenta todas las mediciones realizadas y los valores del índice para las distintas temperaturas se obtiene una tendencia hacia  $n=0$ , indicando que el fluido asfáltico presenta propiedades características de un fluido newtoniano.

En cuanto al coeficiente de correlación  $r^2$  se obtuvieron valores superiores al 98% en la mayoría de los casos, salvo a la temperatura más alta de la experiencia donde se obtuvo un valor de coeficiente de 91,43%. Una explicación de la reducción del valor de coeficiente puede deberse a la pérdida de sensibilidad del equipo a esta temperatura, debido a que el fluido posee una escasa resistencia a la deformación.

*Tabla N° 6: Parámetros correspondientes al fluido asfáltico donde se muestran los valores experimentales obtenidos a distintas temperaturas en un rango de 10°C a 60°C.*

FLUIDO ASFÁLTICO				
PARÁMETROS				
Temp. (°C)	log k	K (pa.s)	n	R2
10	4,3066	10879,2761	-1,2000	0,9976
20	3,318	2079,697	-1,0653	0,9976
30	1,8455	70,0648	-0,6612	0,9900
35	0,2981	1,9866	-0,1954	0,9980
40	-0,0974	0,7991	-0,1218	0,9838
50	-0,6822	0,2078	-0,0281	0,9944
60	-0,9441	0,1137	-0,0171	0,9143

### **Comparación de índices de consistencia $K$ para ambos fluidos**

En la tabla N°7 se muestran los valores correspondientes a los tipos de fluidos estudiados. Para realizar su comparación se amplificó con un factor de 7200 veces los valores del fluido parafínico con el fin de alcanzar valores de orden de magnitud similar al fluido asfáltico a las mismas temperaturas. En los 15°C no se realizaron mediciones para el fluido asfáltico, así como tampoco se realizaron mediciones a los 35°C para el fluido parafínico.

Comparando los índices de consistencia  $K$  puede notarse que ambos presentan una de las características más importantes, decrecen a medida que se eleva la temperatura, lo que es consistente con una menor resistencia a la deformación en esos casos.

Si bien a 20°C el valor del índice de consistencia del fluido asfáltico es 5 veces mayor al del fluido parafínico, a los 30°C esto se revierte y el valor del índice de consistencia para el fluido parafínico es 2 veces mayor al correspondiente al crudo asfáltico. Esta tendencia del mayor valor para el índice de consistencia del fluido parafínico continúa hasta el final de la experiencia, lo cual implicaría que el fluido asfáltico es, en cierta medida, más susceptible al aumento de temperatura exceptuando el rango de Temperatura de Aparición de las Ceras.

*Tabla N° 7: Comparación de los valores del parámetro K (índice de consistencia) para un fluido asfáltico y un fluido parafínico en función de la temperatura en un rango de 10°C a 60°C.*

COMPARACIÓN PARÁMETRO K			
T (°C)	FLUIDO PARAFÍNICO	FLUIDO PARAFÍNICO (x 7200)	FLUIDO ASFÁLTICO
10	1,4986	10789,92	10879,2761
15	0,2171	1536,12	-
20	0,0555	399,6	2079,697
30	0,0206	148,392	70,0648
35	-	-	1,9866
40	0,0080	57,6	0,7991
50	0,0079	56,88	0,2078
60	0,0066	47,808	0,1137

En torno a los 40°C ambos fluidos poseen  $K$  de valores cercanos a cero con lo que se tienden a igualar los valores y a comportarse de forma similar en cuanto a su resistencia a deformarse como se observa en la Tabla N°6. En torno a los 20°C existe una diferencia notable entre los valores del índice de consistencia, que se interpreta como una diferencia en el comportamiento de ambos fluidos con una gran resistencia a la deformación por parte del fluido asfáltico.

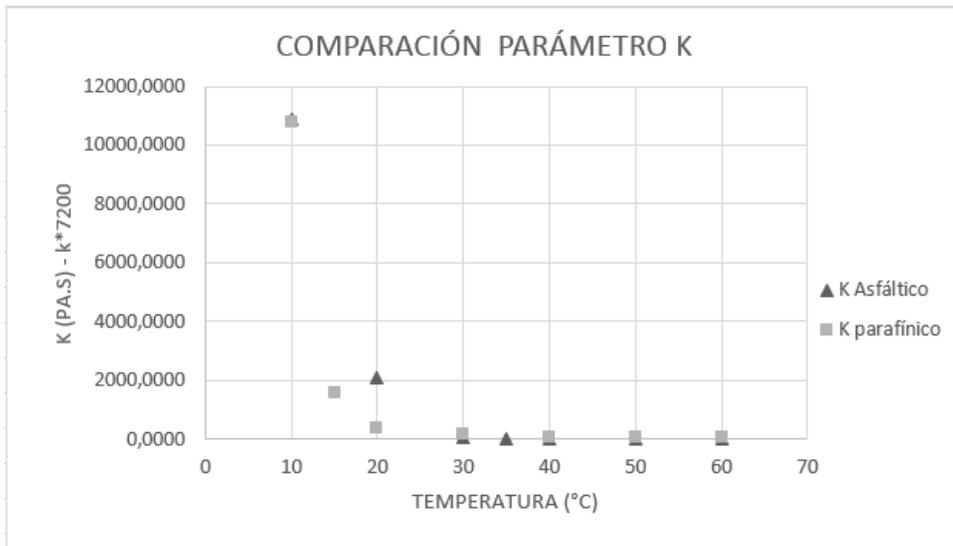


Fig. N° 34: Figura comparativa de los valores del parámetro  $K$  (índice de consistencia) para un fluido asfáltico y un fluido parafínico (multiplicado 7200 veces) en función de la temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ).

### Conclusiones del capítulo

Como conclusión y resumiendo las características de los fluidos tratados se tiene que el fluido parafínico posee un valor elevado del índice de consistencia ( $K$ ) a temperaturas de  $10^{\circ}\text{C}$ , que rápidamente decrece al aumentar la temperatura en  $20^{\circ}\text{C}$  (aproximadamente en un 85,5% del primer valor obtenido). En comparación con el valor del índice de consistencia  $K$  del flujo asfáltico a  $10^{\circ}\text{C}$  es 7200 veces menor, lo cual reafirma las características de mayor maleabilidad y menor resistencia a la deformación por parte del fluido parafínico.

El orden de flujo del fluido parafínico posee una tendencia a  $n=0$ , lo cual indica características de flujo newtoniano por encima de los  $30^{\circ}\text{C}$ . En cuanto al coeficiente de determinación ( $r^2$ ) se tiene lecturas mayores al 98% en casi todo el rango de temperaturas, salvo a la temperatura más alta donde existe una pérdida de sensibilidad del equipo debido a la escasa resistencia a la deformación por parte del fluido y se tiene un  $r^2$  del 96%, estos resultados indican que los datos experimentales puede ser interpretados con las hipótesis planteadas en el modelo de Ostwald de Waele.

En cuanto al flujo asfáltico posee un alto índice de deformación a la temperatura de  $10^{\circ}\text{C}$ , dado por su composición compleja y su alto contenido de resinas y asfaltenos como principal

agente cohesionador. Al elevarse la temperatura, se reduce esta resistencia a deformarse y en torno a los 40°C se llegan a índices de consistencias  $K$  similares para ambos flujos, que se traducen en características similares a la deformación aunque posean estructuras internas completamente disimiles.

El orden de flujo tiene una tendencia a  $n=0$ , que da características de flujo newtoniano al aumentar la temperatura y sobrepasando los 40°C se confirma dicha tendencia.

En cuanto al coeficiente de determinación ( $r^2$ ) existe mayor explicación de la variable estudiada, en torno al 98%, dándose el menor valor en los 60°C quizás por la escasa resistencia a la deformación por parte del fluido y a valores muy pequeños de los parámetros que no son captados eficientemente por el reómetro como en el caso del fluido parafínico.

## **Capítulo 5: Conclusiones finales**

## **Conclusiones finales**

Se obtuvo una baja eficiencia en la extracción de asfaltenos con los valores impuestos en los parámetros del método IP 143. La optimización de los mismos no fue un alcance de este trabajo. Estos resultados podrían ser interpretados como una consecuencia de la toma de muestra proveniente del Yacimiento Vizcacheras, la cual puede no ser representativa para el objetivo de determinación de asfaltenos. Una cantidad importante de asfaltenos puede haber precipitado en el pozo y la muestra corresponde a la boca del mismo.

Se analizó la muestra del fluido asfáltico mediante TG y espectroscopia IR y los resultados fueron satisfactorios ya que se identificaron asfaltenos. Sin embargo, como resultado de la extracción mediante el método IP 143, fueron transferidos al fluido extractor otros componentes además de los deseados, los cuales fueron identificados por las dos técnicas aplicadas.

Se verifica reológicamente la presencia de asfaltenos tanto en la muestra proveniente del Yacimiento Vizcacheras (lo que se preveía) como en la muestra del Yacimiento Entre Lomas.

El color del fluido brinda la primera información de los posibles componentes en un crudo. El estudio del comportamiento reológico de ambos fluidos permite diferenciarlos y caracterizarlos según sus componentes y valida la presunta información inferida a partir del color.

La diferencia más marcada en cuanto al comportamiento del crudo parafínico y el asfáltico se obtuvo en la experiencia de viscosidad versus temperatura, donde se apreció una caída brusca de viscosidad al aumentar la temperatura por parte del fluido parafínico y no en el fluido asfáltico. Estos resultados se deben a importantes cambios estructurales en el

parafínico, como consecuencia de la existencia de la temperatura de aparición de ceras (WTA).

Se concluye que ambos crudos presentan parafinas y asfaltenos en sus respectivas estructuras, pero la parte mayoritaria de alguno de ellos es la que representa las distintas características.

El comportamiento reológico pseudoplástico verifica la ley de la potencia. Los datos experimentales satisfacen el modelo de Ostwald de Waele con un elevado coeficiente de correlación. Los parámetros  $K$  y  $n$  del modelo fueron evaluados en función de la temperatura. Cada tipo de fluido presenta una marcada sensibilidad al cambio de temperatura, como lo indican los índices de consistencia. El rápido descenso del parámetro  $K$  con el aumento de la temperatura es un indicador para una posible solución al transporte de fluidos asfálticos.

El comportamiento reológico de ambos fluidos es función de la temperatura de operación. Los fluidos se comportan como newtonianos a partir de los 30°C, en el caso de los parafínicos y a partir de 40°C en los fluidos del tipo asfáltico. Para menores temperaturas, ambos fluidos tienen un comportamiento pseudoplástico.

## **Anexo**

### Metodo IP 143

#### **Descripción del equipo utilizado**

En la extracción primaria de asfaltenos mediante la norma IP 143, se utilizaron los siguientes elementos:

- Balones 250 ml
- Matraz 300 ml
- Condensador y equipo de regulación térmica
- Estufa eléctrica de temperatura regulable
- Filtro Papel Whatman N°42, 125 mm
- Sistema de refrigeración (soxhlet)
- Rotoevaporador
- Balanza analítica
- Vaso Precipitado 250 ml
- Adaptador Dean Stark
- Balon con soporte interno para filtro
- Espatula
- Tolueno, grado reactivo
- N- heptano, grado reactivo

En la espectrometría IR

- Bromuro de potasio en polvo
- Mortero
- Compresor de pastillas presurizado
- Balanza de precisión
- Espectrofotometro de alto barrido
- Software Spectrum

En el TGA

- Equipo TGA

En la reometria

- Reometro MSC-3000
- Accesorio cono y plato de 23 mm
- Software Rheoplus

#### **EXTRACCIÓN ASFALTENOS – procedimiento**

Se homogeneiza la muestra por agitación suave, si es preciso se eleva la temperatura de la misma mediante una estufa a fin de hacerla maleable para la siguiente etapa.

Se establece la relación “R =ml solvente/gr muestra crudo”, luego de esto se procede a tarar un matraz y pesar la cantidad de muestra requerida. La relación optima se extrajo del documento “CARACTERIZACIÓN DE ASFALTENOS POR DESCOMPOSICIÓN

TÉRMICA”, cuyo autor es Fabiola Jiménez Isidro donde se concluye que las relaciones más satisfactorias son para un  $R=30$ ,  $R=20$ .

La muestra junto con el solvente elegido, en este caso es el heptano son puestas a reflujo durante 60 minutos a una temperatura cercana a los 98 °C. Luego se quita el matraz de la estufa y se lo deja enfriar hasta la temperatura ambiente.

Cuando la temperatura descendió lo suficiente, se filtra la solución utilizando un filtro Whatman N°42 previamente tarado. Se lava el residuo utilizando 30 ml aproximadamente de n-heptano caliente.

El filtro con materia filtrada en su interior se lleva a una estufa por 15 minutos. Luego se lo pesa y por diferencia se conoce la cantidad de asfaltenos, resinas, parafinas y aromáticos contenidos en la muestra.

Se coloca nuevamente el filtro en el extractor (el coso de vidrio) y se recircula a reflujo 150 ml de n-heptano durante 60 minutos o hasta que se aprecie que el filtro ha sido barrido en su totalidad.

Se quita el filtro y se lo lleva a la estufa a 107°C por 15 minutos, luego se lo pesa en la balanza analítica y se conoce la cantidad de asfaltenos y resinas por diferencia de pesada.

Se tiene otro matraz con 120 ml de tolueno, el cual es puesto a reflujo hasta que el tolueno caiga limpio luego de atravesar el filtro. Después de ese periodo se lleva el filtro a la estufa a 107°C por 15 minutos para poder pesarlo. En esta ocasión Se conoce la cantidad de resinas de la muestra.

Se trasvasa desde el matraz a un vaso de precipitado la solución que contiene tolueno y asfaltenos y se evapora el contenido del mismo en una estufa de vacío a temperaturas intermedias de 35°C para evitar la coquización.

Finalmente, cuando el tolueno se ha desprendido de la muestra se pesa el vaso de precipitado y por diferencia de pesada se obtiene la cantidad final de asfaltenos provenientes de la muestra.

## **Experiencias Laboratorio**

### **Equipamento utilizado**

- Filtro Papel Whatman N°42, 125 mm
- Estufa eléctrica con termómetro seteable
- Sistema de refrigeración (soxhlet)
- Rotoevaporador
- Espectroscopio IR
- Balanza analítica
- Vaso Precipitado 250 ml
- Adaptador Dean Stark
- Balon con soporte interno para filtro
- Espatula

### **Reactivos**

- Tolueno, grado reactivo
- N- heptano, grado reactivo

### **Muestra**

- Crudo proveniente de Yacimiento Viscacheras (1015)

## Procedimiento

Se agita y agrega calor en una estufa a la muestra para poder realizar la extracción con mayor facilidad. Se obtiene una fracción de 8,545 gr del crudo proveniente del yacimiento Vizcacheras. Se busca una relación de solvente/fracción muestra cercana a 20. Se utilizan 172 ml de n-heptano y una relación  $R=20,13$

En la primer pesada en balanza de precisión, se registraron los siguientes datos:

Filtro (sin usar + clip - soporte): ( 2,0481 gr – 0,2393 gr) = 2,1573 gr

Cantidad de muestra extraída por solventes: 0,1092 gr

% (Cantidad de muestra extraída por solventes /muestra) : 5,062 %

## Condiciones

Refrigerante: 65 °C

Periodo Calentamiento: 60 min

(7/12)

Periodo Ebullición: 55 minutos

## 2da pesada

Filtro: 2,0575 gr

Diferencia con anterior pesada: 0,0998 gr

Duración ebullición Tolueno: 70 min

## 3er pesada

Filtro: 2,0608 gr

(15/12)

Rotoevaporador

- 127 RPM

- 0,05 – 0,055 MPa

- 50,1 °C

- Duración 70 minutos (Luego 30 minutos más en vacío a 45°C)

Se pone balón en estufa vacío a 35°C para que se desarrolle la evaporación total del Tolueno.

(16/12)

Se hace el trasvaso a placa de petri, utilizando 10 ml de tolueno para una mejor dilución.

Placa de Petri (vacía): 19,9138 gr

Estufa de vacío

- 35°C (20 cm Hg)

- 125 min

- Luego se dejó a temperatura ambiente

(19/12)

Estufa de vacío

- 35 °C (20 cm Hg)

(20/12)

Placa petri + asf: 19,9728 gr

Asfaltenos: 0,059 gr

Se realiza extracción para pastilla de KBr y análisis IR. La preparación de las muestras consistió en tomar 10 mg (aprox) de muestra y diluir con 0,4 g de KBr, que se mezclaban con ayuda de un mortero de ágata para homogenizar la muestra y, finalmente, se introducían en un empastillador a 9 toneladas de presión.

Placa petri+ asf (luego extracción) = 19,9669 gr

Extracción (peso cuchara): 10,5118 gr

Cantidad extraída de asfalteno. 0,0101 gr

Peso KBr: 0,1030 gr

Otra pastilla

Muestra: 0,1153 gr (proveniente de la antigua pastilla de 10 mg/400 mg KBr)

Bromuro: 0,2038 gr

## Bibliografía

- (1) *Composition and Heavy Oil Rheology*, C. Pierre, L. Barré1, A. Pina and M. Moan, , *Oil & Gas Science and Technology*, Institut français du pétrole, 2004
- (2) *La Refinación del Petróleo*, Angel Ceruti, IAPG, Facultad de Ciencias Aplicadas a la Industria - Universidad Nacional de Cuyo, 2001
- (3) *Caracterización asfaltenos por descomposición térmica*, Fabiola Jiménez Isidro, Universidad Rey Juan Carlos - Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología, Madrid, 2010
- (4) *La importancia del crudo pesado*, *Oilfield Review* – Schlumberger, Marzo 2015
- (5) *Fundamentos de reología*, Orlando Rojas – Maria Isabel Briceño – Jorge Aveldaño, Universidad de los Andes, Merida – Venezuela, 2012
- (6) *Fluidos Newtonianos*, Universidad Autónoma de Nuevo, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica Laboratorio de reología, Dr. Jesús Gabino Puente Córdoba (Online) Disponible: <https://www.coursehero.com/file/35275372/Act-5docx/>
- (7) *Introducción a los fluidos no newtonianos*, Ing. Esteban Luis Ibarrola Cátedra de Mecánica de los Fluidos, UNCor (Online) Disponible: <https://docplayer.es/22135409-Introduccion-a-los-fluidos-no-newtonianos-preparado-por-ing-esteban-luis-ibarrola-catedra-de-mecanica-de-los-fluidos-uncor-u-y.html>
- (8) *Nota Técnica N°75 Viscosidad y Estructura de crudos*, G.P.A. Estudios y Servicios Petroleros S.R.L, Ciudad Autónoma de Buenos Aires. (Online) Disponible: <https://es.scribd.com/document/94681875/gpa-viscosidad-75>
- (9) *The rheological complexity of waxy crude oils: Yielding, thixotropy and shear heterogeneities* by Christopher J. Dimitriou B.S., Massachusetts Institute of Technology, S.M., Massachusetts Institute of Technology, 2010
- (10) *Estudio del comportamiento Reológico de crudos pesados pertenecientes a distintos reservorios de Neuquén frente a distintos aditivos químicos*, Ignacio Prieto, Universidad Nacional del Comahue, Octubre 2016
- (11) *Annual transactions of the nordic rheology society*, , *Rheology of Petroleum Fluids*, Hans Petter Ronningsen, statoil, Noruega, 2012

