

VISIÓN TECNOLOGICA

VOLUMEN 18
Número 1 / 2015

CUERPO EDITORIAL DE **VISIÓN TECNOLÓGICA**

EDITOR / José Vicente García

EDITOR ADJUNTO / Susana Martínez

MIEMBROS DEL CUERPO EDITORIAL /

Luis Felipe D' Elia
Ezequiel Zamora
Jowar Peña
Gustavo Gragirena
Juan Negrín
Rosa Elena La Cruz
Adriana Brito
Omayra Delgado
José Flores
Julio González
Jhonny Calderón
Arnoldo Bruss
Ricardo Harner
Norelkis Peña
Susana Martínez
María V. Tortolero
Connie Zurita

Visión Tecnológica es una publicación multidisciplinaria de circulación semestral, editada por el Centro de Información Técnica (CIT) de PDVSA Intevep. Su objetivo primordial es difundir la gestión científica y tecnológica de la industria petrolera venezolana en el ámbito nacional e internacional. Para información sobre la adquisición, suscripción y canje de esta revista, favor dirigirse al Centro de Información Técnica, apartado postal 76343, Caracas 1070-A, Venezuela.

DISEÑO Y EDICIÓN / Carol García Meza- PDVSA Intevep

DISEÑO DE PORTADA / Elvira Masciangioli - PDVSA Intevep

FOTOGRAFÍAS / Fotos de autores

IMPRESIÓN / Artes gráficas PDVSA Intevep

© 2017, Intevep, S. A.

Hecho el depósito legal de ley

Depósito Legal 199302MI44

Se prohíbe la reproducción parcial o total, el almacenamiento en cualquier sistema de recuperación o la transcripción por medios electrónicos, mecánicos u otros, de cualquier artículo de esta revista, sin la autorización por escrito del editor.

Visite nuestro sitio web: <http://www.pdvsa.com.ve>

ISSN 1315-0855

INFORMACIÓN PARA LOS AUTORES



Visión Tecnológica es una publicación de carácter tecnológico y científico en materia petrolera, petroquímica y afines, cuyo objetivo primario es difundir las innovaciones tecnológicas y científicas del personal de la industria petrolera, petroquímica y carbonífera venezolana, en el ámbito nacional e internacional.

En esta revista serán publicados:

- artículos de carácter tecnológico y científico, los cuales describen un conjunto de conocimientos técnicos, producto de actividades de investigación, asistencia e ingeniería; o de la experiencia de trabajo, que permitan crear o mejorar un proceso, un producto o una técnica; revisiones del estado del arte en temas de carácter tecnológico;
- comunicaciones cortas relacionadas con avances y nuevas técnicas desarrolladas o empleadas en la Industria;
- alertas tecnológicas sobre tópicos de interés particular;
- notas breves, eventos tecnológicos y noticias relativas al área.

Las siguientes normas rigen la revista Visión Tecnológica y son de obligatorio cumplimiento por los autores:

Idiomas oficiales: Los idiomas aceptados son el castellano y el inglés.

Derechos de autor: El envío del trabajo por el autor y su aceptación por el Comité Editorial Técnico representan un contrato por medio del cual se transfieren los derechos del autor a la revista Visión Tecnológica.

Envío de trabajos: Se aceptarán trabajos inéditos no publicados, anterior o simultáneamente en otras revistas. Deberán ser enviados a la Secretaría del Comité Editorial, ubicada en el Centro de Información Técnica (CIT), Intevep, S. A., en Los Teques, en papel o por correo electrónico (comiteeditor@pdvsa.com). A los efectos de facilitar el proceso de producción, se sugiere utilizar para la elaboración de los trabajos, programas editores que funcionen en ambiente Windows

Los textos se prepararán en formato tamaño carta, a doble espacio y con todas sus páginas numeradas. Los artículos deberán contener entre 6 y 40 cuartillas, las revisiones entre 40 y 60, las comunicaciones cortas y alertas tecnológicas entre 2 y 5, y las notas breves y noticias, un máximo de 1 cuartilla.

Los artículos y las revisiones serán arbitrados. La publicación del resto del material será potestad del Comité Editorial.

Título del trabajo: El título completo del trabajo deberá aparecer centrado y en mayúsculas, seguido del nombre del autor y el departamento u organización a la que pertenece. Aparte se colocará el título completo traducido al otro idioma.

Subdivisiones del trabajo: El autor puede subdividir su trabajo de la manera que estime conveniente. Un artículo típico consta de las siguientes partes: (i) título del trabajo; (ii) resumen; (iii) abstract; (iv) cuerpo del trabajo; (v) agradecimientos; (vi) referencias. Debe evitarse el uso de notas al pie de página.

Resumen: Es la representación abreviada del contenido de un documento. Incluye el objetivo principal, la metodología, los resultados y las conclusiones. En el caso de artículos y de las revisiones del estado del arte, su extensión debe oscilar entre 200-250 palabras, y en el caso de comunicaciones cortas, no debe contener más de 100 palabras. El resumen se incluirá tanto en español como en inglés.

Cuerpo del trabajo: Consta de i) un enunciado introductorio, el cual formula el objeto del trabajo y hace referencia a los antecedentes y al alcance; ii) el desarrollo del trabajo propiamente dicho; iii) los resultados, en los que se presenta una explicación e interpretación precisa de los hallazgos; y iv) las conclusiones, donde se describe las implicaciones de los resultados y su relación con el objetivo propuesto. Estas deben ser concisas y no constituir una repetición resumida de la discusión de los resultados. Es posible incluir, en recuadros, información adicional o de soporte, la cual complementa la información presentada en el texto central, pero independiente de éste.

Agradecimientos: Serán muy breves y sólo se incluirán aquellas contribuciones substanciales para el desarrollo del trabajo.

Referencias: Los trabajos citados deben ser de dominio público, fácilmente accesibles. Las referencias se regirán según la norma ANSI. Se colocarán al final, y serán ordenadas según su aparición en el texto. Las llamadas se harán después de cada cita y entre corchetes. La abreviación de los títulos seguirá las normas del Chemical Abstracts Service Source Index (CASSI). A continuación, se muestran ejemplos de referencias: a) 1) monografía, 2) capítulo de una publicación periódica, 4) congreso, 5) patente.

1. Dart, R.K.; Stretto, R.J. Microbiological aspects of pollution control. Elsevier Scientific, Amsterdam, 1977.
2. Bluck, B.J. Introduction to sedimentology. En: Eglinton, G; Murphy, M.T.J. eds., Organic chemistry. Springer-Verlag, Nueva York, 1969, pp. 245-261.
3. Galya, L.G.; Suatonil, J.C. Rapid SARA separations by high performance liquid chromatography. J. Liq. Chrom. 3(2):229-242, 1980.
4. Abdul, M.F.S.; Eyre, T.S. Wear coatings on aluminium and its alloys. Bucklow, I.A. ed. The First Int. Conf. on Surface Engineering, 1985, June 25-28; Brighton. Cambridge: The Welding Institute; 1986; 1:203-222.
5. Arias, B. y col. Hydrocracking catalyst. U.S. patent 4,499,202, 1986.

Para mayor información visite el sitio:

<http://pubs.acs.org/dol/pdf/10,1020/bk-2006-STYG.cho14>

Ilustraciones: Se mencionarán en el texto. Las figuras se colocarán en páginas separadas, cada una debidamente identificada, y no deberán ocupar más del 50% de la extensión total del trabajo. Debe evitarse el exceso de espacios blancos en las ilustraciones.

Si se utilizan fotografías, se elaborarán en papel brillante con buen contraste en los tonos y se colocará la leyenda correspondiente por la parte posterior de la foto.

Tablas: Se incluirán igualmente en páginas separadas, con sus respectivos títulos, y se mencionarán en el texto. Cada columna tendrá un encabezamiento que incluya las unidades de medición. No se usará rayado alguno, excepto líneas horizontales para el encabezamiento.

Unidades de medida: Se empleará el Sistema Internacional de Unidades (SI), salvo en el caso de unidades de uso frecuente por la industria petrolera. Las unidades serán abreviadas solamente si las preceden cifras numéricas. Las abreviaturas no son seguidas por puntos.

Pruebas de galera: Las pruebas serán enviadas al autor para correcciones con respecto al manuscrito original (el cual no podrá ser alterado). Las pruebas corregidas deberán ser devueltas en un plazo no mayor de 5 días.

Separatas: Se entregarán 20 separatas de cada documento mayor de 6 cuartillas.

NOTA DEL EDITOR

Con el transcurrir del tiempo, los crudos pesados y extrapesados se convertirán en la fuente de energía con mayor disponibilidad en el Mundo, primero por las vastas reservas existentes y luego, por el agotamiento de los crudos livianos y medianos. A pesar de esta realidad y de los estudios que se han realizado, todavía queda mucho por comprender sobre estos crudos pesados. De allí la importancia de invertir tiempo, recursos y esfuerzo en la comprensión y conocimiento profundo de esta materia prima.

Conciente de este escenario, Visión Tecnológica ha dedicado gran parte de este número a investigaciones relacionadas con la profundización del conocimiento sobre los crudos pesados y extrapesados. Por ejemplo, el primer artículo propone una nueva metodología basada en Resonancia Magnética Nuclear para caracterizar el comportamiento roca-fluido en un sistema muy complejo. La medición de permeabilidades relativas con tan altas viscosidades de petróleo representa todo un desafío experimental y una necesidad, debido a la poca información existente con respecto a las propiedades petrofísicas en este tipo de yacimientos. Seguidamente, se hace un paréntesis con una propuesta para la formulación de fluidos de perforación "Drill in" con compuestos amigables al ambiente, disponibles a nivel nacional y resistentes a las condiciones de alta temperatura y presión, un estudio que reviste gran valor por la existencia de inmensas reservas en yacimientos en grandes profundidades.

En la industria petrolera, son múltiples los escenarios en cuanto al comportamiento de fluidos recuperados. Uno que resulta de gran relevancia, es el comportamiento espumante, el cual ha tenido la atención necesaria cuando se trata de aplicar procesos de recuperación. Sin embargo, los estudios sobre el comportamiento espumante de crudos pesados en condiciones de superficie son muy escasos; por ello, la notabilidad del tercer artículo. Además, las altas viscosidades conducen a una problemática mayor por la dificultad de transportarlo por oleoductos, lo que supone altas derogaciones por diluyente. En tal sentido, el cuarto artículo es un extenso estudio que propone el uso de emulsiones del tipo aceite en agua para resolver la problemática del transporte.

Se ha demostrado que son muchos los factores que pueden influir en las propiedades de los crudos pesados, por ello el último artículo toma en cuenta la influencia de gases como el N_2 y el CO_2 en el comportamiento de la viscosidad de un crudo vivo.

Visión tecnológica, la revista técnico científica de PDVSA Intevep espera que este número represente una contribución al conocimiento de nuestra base de recursos y sirva de referencia en los grandes retos que se aproximan.

Susana Martínez
Editora Adjunta

TABLA DE CONTENIDO

USO DE BIOPOLÍMEROS ALTERNATIVOS Y SU ESTABILIDAD TÉRMICA PARA LA FORMULACIÓN DE FLUIDOS DRILL IN

Use of alternative biopolymers and thermic stability with temperature to drill in fluid formulations

Genaro Bolívar, Manuel Mas, María Tortolero, Mayra García

7

ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO ESPUMANTE DE CRUDOS EN CONDICIONES DE SUPERFICIE

Study of foamy oil behavior in surface conditions

Eduardo Reina, Adriana Brito, Luis Marcano, Juan Pereira, Nólides Guzmán, José Márquez

21

MÉTODO DE FORMACIÓN, ROMPIMIENTO Y DESHIDRATACIÓN DE EMULSIONES DE CRUDO EN AGUA COMO ALTERNATIVA PARA EL TRANSPORTE DE LOS CRUDOS PESADOS Y EXTRAPESADOS DE VENEZUELA

Method of formation, breaking and dehydration of crude oil in water emulsion as alternative for transportation of extraheavy and heavy crude oil from venezuela

Xiomara Gutiérrez, Raúl Saud, Josmar Blanco, Romer Salas, Edward Martínez, Emir Escalona, Luis Marcano.

31

DETERMINACIÓN DEL EFECTO DEL CO₂ Y N₂ EN LAS MEDICIONES DE VISCOSIDAD PARA UN CRUDO EXTRAPESADO A DISTINTAS TEMPERATURAS

Determination of CO₂ and N₂ effect on the extra heavy crude oil viscosity measurement at different temperatures

Yordis Caraballo, J. Angulo, J. López, H. Anzola, Y. Barrutia

39

CARACTERIZACIÓN FÍSICA Y QUÍMICA DEL TANINO DE DIVIDIVE (*CAESALPINIA CORIARIA*) Y SU EVALUACIÓN COMO AGENTE DEFLOCULANTE EN FLUIDOS DE PERFORACIÓN BASE AGUA

Physical and chemical characterization of tannins from dividivi fruit pods (*Caesalpinia coriaria*) and its evaluation as deflocculant additive in water-based drilling fluids

Miguel Angel Pérez



ARTÍCULO

7-19

Genaro Bolívar^a

Manuel Mas^a

María Tortolero^a

Mayra García^b

^aGerencia Investigación
Estratégica en producción,
PDVSA Intevep

^bInstituto Experimental Jardín
Botánico "Dr. Tobías Lasser"
(UCV)

bolivarg@pdvsa.com
masm@pdvsa.com
tortolerom@pdvsa.com

USO DE BIOPOLIMEROS ALTERNATIVOS Y SU ESTABILIDAD CON LA TEMPERATURA PARA LA FORMULACIÓN DE FLUIDOS DRILL IN

Use of alternative biopolymers and thermic stability with temperature to drill in fluid formulation

ABSTRACT

Progress in environmental management of oil and gas industries; consider the development of new environment-friendly technologies sustainable over time. In PDVSA-Intevep, we have a multidisciplinary team to assess the feasibility on the use of biopolymers from seaweeds because in our country *Ulva reticulata* generates serious problem. This species was introduced through the hulls of marine vessels, causing ecological imbalance. In this paper we use seaweed biopolymer to design DRILL-IN fluids HPHT, as an option as an alternative biopolymer. Studies showed the feasibility of extracting exopolysaccharides from seaweeds *Ulva reticulata* and *Ulva lactuca* with a yield close to 30 wt%, depending on the collection area, drying method and organic starting material. Furthermore, viscosity studies based on temperature for λ -Carrageenan solutions determined the thermal stability of the modules G' and G'', compared to those from by xanthan gum solutions under same pH and ionic strength conditions. Finally, effects of ionic strength solutions for λ -carrageenan showed an opposite effect to those xanthan gum solutions, in which increasing ionic strength promotes the decrease in viscosity values.

Keywords: Drilling, Fluid, libre de sólidos, polímeros, carragenina.

RESUMEN

Los avances en la gestión ambiental de las empresas dedicadas a la explotación de crudo en el mundo, incluyen el desarrollo de nuevas tecnologías, amigables con el medio ambiente y sustentables en el tiempo. En PDVSA Intevep, se ha conformado un equipo de trabajo multidisciplinario para evaluar la factibilidad del uso de biopolímeros provenientes de algas marinas, debido a la problemática planteada en años recientes con relación a especies del género *Ulva* ingresadas al país, a través de los cascos de las embarcaciones marítimas, ocasionando desequilibrio ecológico. En el siguiente trabajo se plantea la iniciativa de usar exopolisacáridos extraídos de algas marinas para el diseño de fluidos DRILL-IN HPHT como una opción de uso de biopolímeros alternativos. Los estudios realizados demostraron la factibilidad de extraer exopolisacáridos de algas del género *Ulva reticulata* Forsskål y *Ulva lactuca*, con un rendimiento próximo al 30 %p en función de la zona de recolección, método de secado y materia orgánica seca de partida. Además, los estudios de viscosidad en función de la temperatura, para disoluciones de λ -Carragenina, mostraron estabilidad térmica de los módulos G' y G'', en comparación a los presentados por disoluciones de goma xantano bajo las mismas condiciones de pH y fuerza iónica. Finalmente, los efectos de fuerza iónica para disoluciones de λ -Carragenina, evidenciaron un efecto contrario al que mostraron las disoluciones de goma xantano, en las que el incremento de la fuerza iónica del medio promovió el decrecimiento en los valores de viscosidad.

Palabras clave: fluido, perforación, solid-free material, polymers, carragenina.

INTRODUCCIÓN

La creciente demanda en el suministro de crudo a nivel mundial y los elevados precios del barril de petróleo han incentivado la ejecución de proyectos de perforación en yacimientos a grandes profundidades, esto sugiere en el mayor de los casos, condiciones de alta temperatura y alta presión (HPHT, por sus siglas en inglés) (1-2). En tal sentido, en Venezuela el proyecto Mariscal Sucre y situaciones encontradas en los campos de Tomoporo, Ceuta, Burburata y Travis, brindan la oportunidad para el desarrollo de líneas de investigación pertinentes al diseño de aditivos estables con la temperatura para sistemas de fluidos base agua HPHT (2-3). Este tipo de sistemas, procura sustituir el uso de fluidos base aceite y generar nuevas tecnologías sustentables.

El uso de polímeros naturales como aditivos en fluidos de perforación base agua reviste un fuerte compromiso entre la fuente de obtención de la materia prima para la fabricación del polímero (como por ejemplo: almidón, carboximetil celulosa, hidroxietil celulosa, entre otros) y su estabilidad térmica en solución. Es por ello que, exopolisacáridos como la goma xantano, provenientes del metabolismo natural de bacterias conocidas como *Xanthomonas campestris*, han generado un mercado lucrativo en la comercialización de este tipo de producto, incentivando el crecimiento de la denominada "economía verde" en diferentes áreas de la industria, tales como: alimentos, cosméticos, farmacéutica y petróleo; sin embargo, las condiciones severas de pH, fuerza iónica y temperatura encontradas en fondo de pozo, limitan la ventana operacional de la goma xantano y requiere en muchos casos la combinación con otros polímeros de origen sintético; tales como, poli (acrilamida-co-acrilamida-2-metil propano sulfonato de sodio) o (AMPS) para lograr incrementar su estabilidad con la temperatura (4-5)

Actualmente, los estudios asociados a los cambios en el volumen hidrodinámico de la goma xantano, provocados por variaciones en la temperatura, pH y fuerza iónica del medio, han servido para describir las propiedades de este biopolímero en solución (6). En función a estos estudios, se propone evaluar exopolisacáridos extraídos de algas rojas tales como, λ -Carragenina, κ -Carragenina y I-Carragenina; los cuales han demostrado su capacidad para generar viscosidad y formar geles en solución. Debido a que, estudios conformacionales para este tipo de polímeros han confirmado el ordenamiento helicoidal en solución de la λ -carragenina y plantean a diferencia de la goma xantano u otro tipo de polielectrolito, un incremento en la viscosidad del medio por aumento de la fuerza iónica (7-8). En función de esta característica fisicoquímica y de

la composición química. (Figura 1), se planteó evaluar las potencialidades de este tipo de biopolímeros alternativos como estabilizadores de la temperatura en fluidos DRILL-IN, contando con el apoyo del personal técnico de la Fundación Instituto Jardín Botánico de Venezuela (FIJBV), Universidad Central de Venezuela (UCV) y representantes de la empresa GELYMAR C.A. en Venezuela.

Con la contribución de INTEVEP a la gestión ambiental de PDVSA para el logro de un nivel de desarrollo sustentable y sostenible de nuevas tecnologías, enmarcado en el Proyecto Nacional Simón Bolívar y el Primer Plan Socialista (PPS) de Desarrollo Económico y Social de la Nación 2007-2013, se propone evaluar la factibilidad en el uso de exopolisacáridos provenientes de algas marinas en el área de producción (principalmente fluidos de perforación), como una solución a la problemática generada por especies del género *Ulva reticulata* Forsskål y un aporte al desarrollo de líneas de investigación enfocadas a biopolímeros alternativos de interés para la corporación.

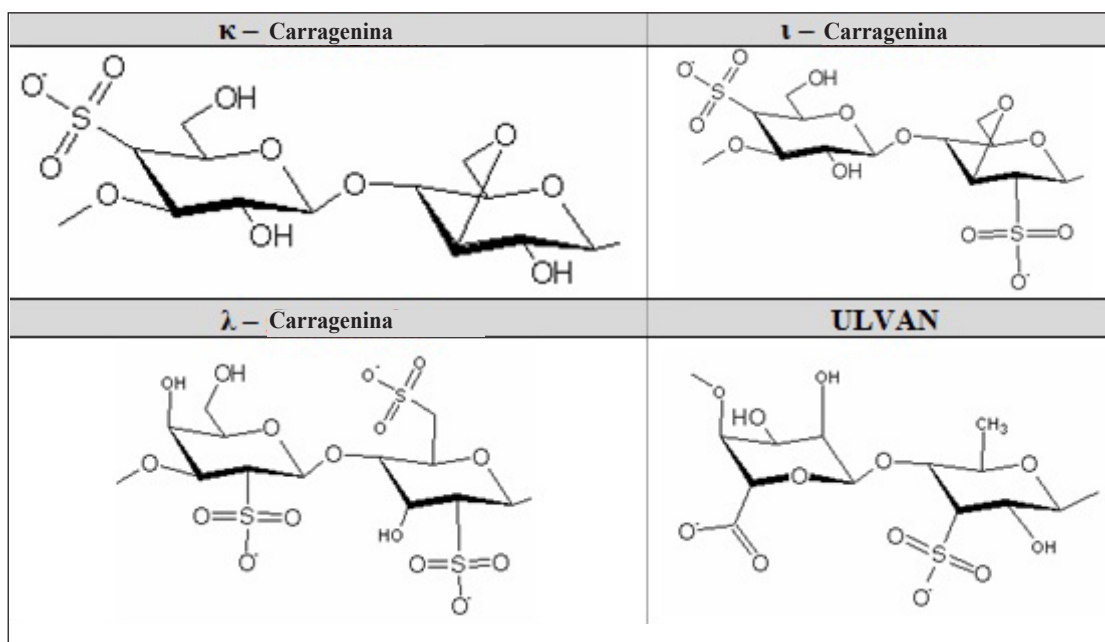


Figura 1. Estructura química de la unidad constitucional repetitiva en los diferentes tipos de carragenatos

ANTECEDENTES DE PROYECTOS DE ACUICULTURA EN EL PAÍS Y APROVECHAMIENTO DE LA FICOFLOA NACIONAL PARA LA INDUSTRIA

Para comprender el impacto ecológico al que se hace referencia, es necesario explicar el papel que desempeñan las algas en el ecosistema marino.

En tal sentido, éstas constituyen el punto de partida de las cadenas alimenticias que aseguran la producción de todos los herbívoros y omnívoros. Además, la mayor parte del oxígeno producido en el ecosistema marino proviene de las algas. Al mismo tiempo, contribuye como agente descontaminante de las aguas, al emplear los nitratos y fosfatos procedentes de los aportes terrígenos para su crecimiento; así mismo, el desarrollo de un variado grupo de microorganismos se ve favorecido por las diferentes sustancias que expulsan las algas al medio.

Las principales familias de algas consideradas para el aprovechamiento de sus compuestos químicos, son: algas rojas, pardas y verdes. La obtención de polisacáridos o ficoloides, como se les suele denominar a este tipo de polisacáridos extraídos de algas marinas, constituye una fuente de ingreso para el desenvolvimiento de la denominada “economía verde” en aquellos países que poseen salida al mar o han desarrollado proyectos sostenibles de acuicultura. En Venezuela, los proyectos de acuicultura se han venido desarrollando desde los años

40 y se componen principalmente de la cría de truchas, camarones, tilapias, mejillones, ostras, cachama, entre otros. En tal sentido, promover la unificación de un variado grupo de proyectos desarrollados por las principales universidades del país y promover la visualización a nivel macro para el aprovechamiento de ficoloides extraídos de algas marinas en el campo de la industria de alimentos, fármacos, cosméticos y petróleo, garantizará a largo plazo el desarrollo sostenible de nuevas y apropiadas tecnologías que sustenten la soberanía tecnológica del país.

A nivel mundial, el aprovechamiento de fuentes alternativas para la obtención de biopolímeros, constituye uno de los principales retos para las diferentes empresas de productos químicos a nivel mundial, debido a que la producción de polímeros de origen sintético implica el uso de materia prima proveniente del petróleo y los costos actuales del barril de petróleo, aunado al impacto ecológico de este tipo de materiales, no favorecen su producción a largo plazo. Por otro lado, los biopolímeros derivados de insumos involucrados a la cadena de producción de alimentos para el consumo humano (ejemplo: el almidón), limitan la comercialización en masa de estos materiales. Es por ello, que la obtención de biopolímeros de fuentes no convencionales como bacterias, desechos industriales y algas ha resultado de interés y es uno de los criterios fundamentales para el desarrollo de este trabajo. En tal sentido, los carragenatos son ficoloides con grupos funcionales del tipo sulfito a lo largo de su estructura principal (I-Carragenina aprox. 35 % de grupos sulfito; K-Carragenina aprox. 30 % de grupos sulfito y λ-Carragenina aprox. 39 % de grupos sulfito).

Las aplicaciones de este tipo de ficocoloides en el área de alimentos, cosméticos y farmacéutica ha sido demostrada mediante la capacidad para generar viscosidad y formar geles termorreversibles en solución (7-8). Además, una variada cantidad de líneas de investigación desarrolladas por el Instituto de tecnología de California, Universidad de tecnología de Chengdu en la República Popular China y recientemente la empresa POWELTEC (Polymer well and Technology) (8-9), han definido el desarrollo de proyectos destinados a evaluar los efectos de la inserción de grupos funcionales del tipo sulfito ($-SO_3$) en la estructura principal de polímeros, con la finalidad de incrementar su estabilidad térmica y considerar los efectos asociados a las variaciones de la fuerza iónica del medio en estos nuevos materiales.

PROCEDIMIENTO

Materiales y muestras

Muestras de algas verdes: en un proceso exhaustivo de recolección en el país, se recabó un significativo volumen de especies del género *Ulva reticulata* y *Ulva lactuca*. El proceso de extracción del ULVAN, se realizó en función al procedimiento planteado por Alves (10). Adicionalmente, se plantea una metodología para la purificación del polímero.

Muestras de algas rojas: Un variado grupo de polisacáridos provenientes de algas rojas fue suministrado por la empresa Gelymar C.A. La caracterización en solución demostró que las disoluciones de λ -Carragenina, se ajustaron a las especificaciones requeridas para el uso de polímeros en el diseño de fluidos de perforación del tipo DRILL-IN.

Fluido de perforación: Los ensayos de los aditivos propuestos para el diseño de fluidos DRILL-IN en base agua HPHT, se realizaron empleando un fluido DRILL-IN en base agua como patrón. El comportamiento reológico de este tipo de fluido de perforación, fue evaluado en un equipo marca BROOKFIELD modelo PVS Rheometer, bajo condiciones de temperatura fija de $141,0 \pm 0,1$ °C ($285,8$ °F) o variable y empleando una presión constante en la "copa de muestra" de 3447 kPa (500 psi). El error considerado en cada medición, se encontró alrededor del 0,07 % y plantea una desviación en el valor de viscosidad de aproximadamente 0,74 cP

Extracción del ULVAN

Se procedió a realizar la separación de las diferentes especies recolectadas mediante un proceso de preselección, que consistió en la observación de la muestra bajo lupa y la eliminación de residuos (conchas, microfauna marina y otras algas. Luego se realizó un

lavado minucioso con agua de mar para evitar cualquier proceso de ósmosis, este lavado tuvo como finalidad remover aquellas partículas sólidas no deseadas (arena). Posteriormente, cada una de las especies se clasificó y se secó bajo diferentes metodologías, con la finalidad de establecer parámetros comparativos y obtener el mejor rendimiento. Se realizó el sacado del alga por calentamiento en una estufa bajo ventilación continua de aire en un intervalo de temperatura de 50 a 60 °C; mientras que una segunda metodología se efectuó liofilizando la muestra bajo condiciones de -50 °C y 0,080 mBar de presión. La metodología de obtención del polímero se describe en el diagrama de la Figura 2 y se fundamenta en los aportes realizados por Alves (10). En los laboratorios de PDVSA Intevep, se obtuvo el polisacárido con un rendimiento que osciló entre un 20 hasta un 30 % en peso, en función de la biomasa orgánica inicial (material seco). Un proceso crítico que afecta significativamente las propiedades finales del biomaterial corresponde a la desproteización de la muestra y constituye un punto clave durante la purificación del producto final.

Caracterización de los biopolímeros

La caracterización de los biopolímeros se realizó mediante métodos químicos de FTIR, 1H -RMN, ^{13}C -RMN, GPC, TGA y análisis de carbón total, con el fin de identificar el exopolisacárido extraído de algas marinas.

La caracterización del ULVAN se realizó de forma detallada con la finalidad de identificar las características y propiedades de este biopolímero. Las especificaciones técnicas de polisacáridos provenientes de algas rojas (ι -Carragenina, κ -Carragenina y λ -Carragenina) se obtuvieron de la hoja técnica suministrada por la empresa GELYMAR C.A

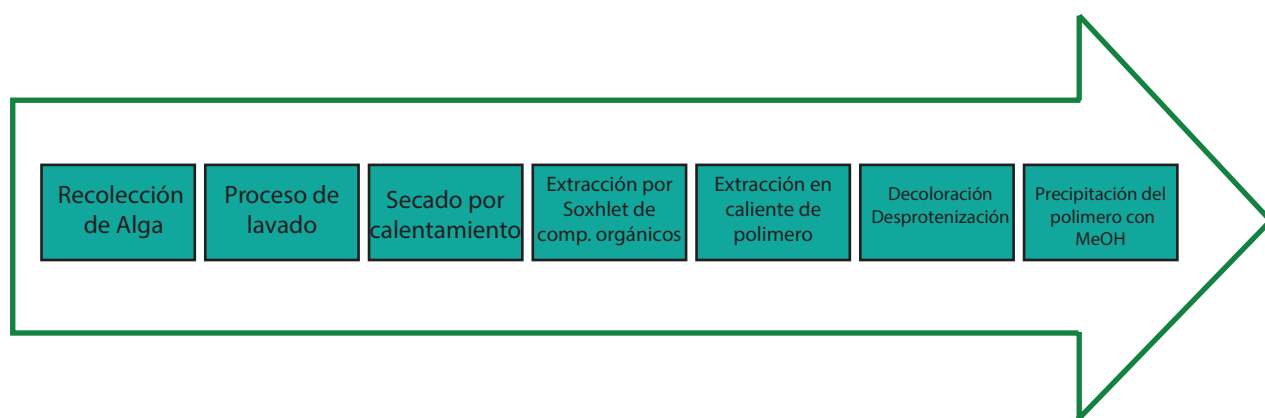


Figura 2. Esquema propuesto para la extracción del ULVAN

ENSAYOS REOLÓGICOS PARA DISOLUCIONES DE POLISACÁRIDOS EXTRAÍDOS DE ALGAS MARINAS

En un equipo marca Physica de la casa comercial Anthon Paar, un modelo de la serie MCR Rheometer se utilizó para determinar los reogramas de η VS. γ para disoluciones de exopolisacáridos extraídos de algas marinas. En tal sentido, la geometría de cilindros concéntricos CC17 sirvió para determinar los valores de τ VS. γ para disoluciones concentradas del polímero y por reometría oscilatoria, se determinaron los módulos G' y G'' para el Rango de Viscoelasticidad Lineal (RVL) de estas disoluciones poliméricas. Con la finalidad de evaluar el desempeño de fluidos DRILL-IN formulados con los aditivos poliméricos extraídos de las algas, se determinaron bajo condiciones HPHT, los valores de η VS. γ para un intervalo de temperatura próximo a las condiciones encontradas en campo. Estos ensayos se realizaron en un equipo marca BROOKFIELD modelo PVS Rheometer para un variado grupo de formulaciones de fluidos en base agua del tipo DRILL-IN.

RESULTADOS

Caracterización del ULVAN

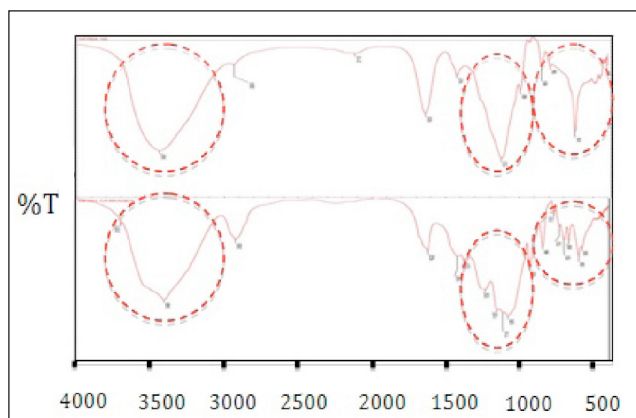
Los estudios de caracterización por FTIR para el ULVAN y λ -Carragenina se presentan en la Figura 3. En la región de $3300 - 3500 \text{ cm}^{-1}$, se evidencia la vibración de tensión oxígeno-hidrógeno del grupo $-\text{OH}$, presente en los anillos de glucosa de ambos biopolímeros; mientras que, en la región de huella dactilar del espectro se ubican dos bandas características para el polímero y corresponden a la tensión C-O de los enlaces glucosídicos entre unidades de monosacáridos, en la región de $1000-1250 \text{ cm}^{-1}$ y en la región de $1050-1315 \text{ cm}^{-1}$ una banda aguda de

características muy similares para ambos biopolímeros, correspondiente a las unidades de $-\text{SO}_3$ presentes en la estructura principal del polisacáridos (11).

En el espectro de $^1\text{H} - \text{RMN}$ para el ULVAN, se observa una interferencia considerable de las señales asociadas a las trazas de agua presente en el solvente D_2O ; sin embargo, el pico ubicado en la región de 1,3 ppm corresponde al grupo $-\text{CH}_3$ ubicado en el carbono C_6 del anillo de glucosa de la estructura principal del ULVAN y es una señal de suma importancia en la identificación de los exopolisacáridos. Además, las señales ubicadas en el intervalo de bajo campo entre 6,0 hasta los 4,0 ppm a los protones próximos a grupos funcionales del tipo sulfito ($-\text{SO}_3$), un grupo funcional característico en el ULVAN (12).

La determinación del peso molecular para este tipo de exopolisacárido, se obtuvo por Cromatografía de Permeación en Geles (GPC). Los resultados obtenidos para el ULVAN, sugieren un valor de peso molecular promedio en peso (M_w) del orden de 10^5 , ubicado entre $30.000 - 40.000 \text{ g/mol}$, en comparación a patrones de dextrano. El tratamiento realizado al polímero para remover residuos de proteínas y otro tipo de impurezas, demostró por GPC un efecto sobre la distribución de peso molecular en el producto final y colocó en evidencia los resultados obtenidos por reometría dinámica oscilatoria para disoluciones del ULVAN antes y después de desproteínizar (Figura 4 y 6). En el caso de λ -Carragenina, los valores de peso molecular reportados por la hoja técnica del fabricante, sugieren valores de peso molecular promedio en peso (M_w) entre $300.000 - 500.000 \text{ g/mol}$.

(A)



(B)

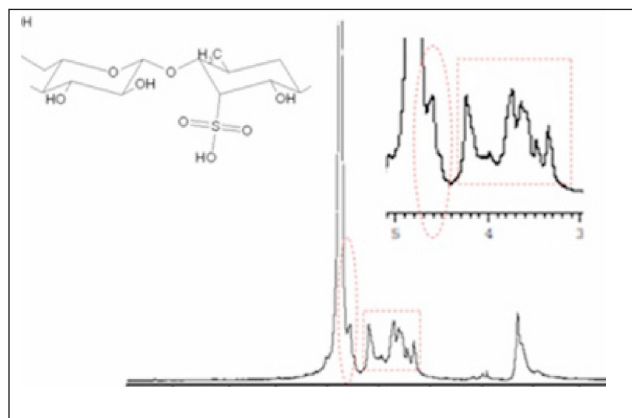


Figura 3. A) Espectro de FTIR para el ULVAN y λ - Carragenina

B) ^1H -RMN del ULVAN

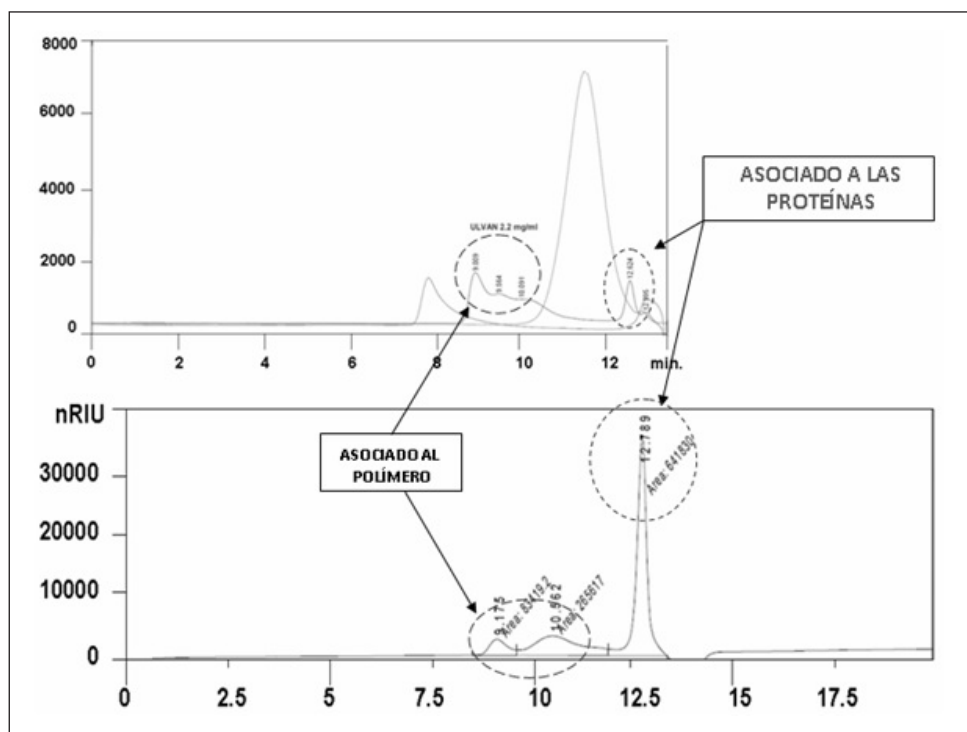


Figura 4. Análisis por Cromatografía de Permeación en Geles (GPC) de disoluciones de ULVAN (A) antes y (B) después de la desproteinización del polímero

El Análisis Termogravimétrico (TGA) de una serie de polisacáridos empleados para la formulación de fluidos de perforación, se presenta en el gráfico de la Figura 5. Los resultados obtenidos demuestran la efectividad de la metodología planteada para remover la mayor cantidad de impurezas en el polímero de partida (ULVAN sin desproteínizar), al evidenciarse en ambos productos una diferencia significativa en los valores de pérdida en masa por debajo de 200°C. Lo que sugiere que la metodología para la obtención del material fue apropiada, con un mínimo de impurezas y ceñida a las normas internacionales de comercialización; sin embargo, los niveles de concentración del NaOH, tiempo y temperatura fueron de suma importancia para mantener las propiedades finales del biopolímero.

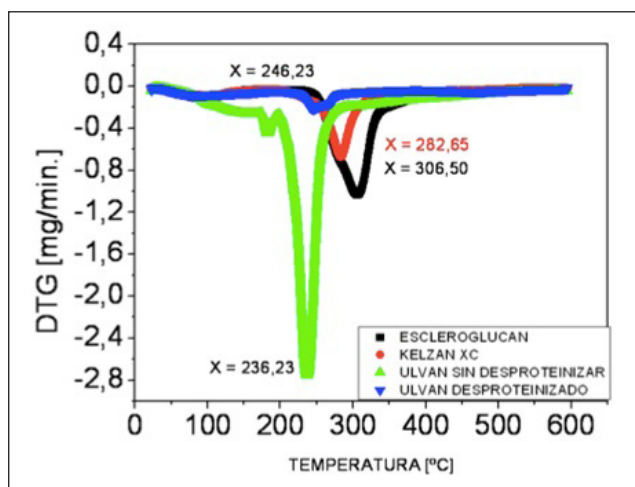


Figura 5. Análisis Termogravimétrico Diferencial (DTG) de polisacáridos de uso común en la formulación de fluidos de perforación y el ULVAN

La obtención de este tipo de materiales demuestra la factibilidad de extraer biopolímeros a partir de especies del género *Ulva*, con un rendimiento óptimo para su aprovechamiento (13), como una alternativa a la problemática generada por estas especies en las costas venezolanas. El mayor rendimiento, se obtuvo a partir de la masa orgánica del alga recolectada en aguas abiertas y en condiciones de mínimo oleaje, en comparación a muestras recolectadas en zonas urbanas.

Ensayos reológicos de exopolisacáridos extraídos de algas marinas

Con la finalidad de evaluar las potencialidades de los ficocoloides en solución y su posible ventana operacional como aditivo en la formulación de fluidos de perforación en base agua HPHT, se realizaron ensayos en intervalos de temperatura, fuerza iónica y pH, similares a los encontrados en condiciones de fondo de pozo.

En tal sentido, en el gráfico de la Figura 6 se presentan los resultados obtenidos para disoluciones de aprox.

1 lb/bbl, en agua desionizada y bajo condiciones de temperatura y presión del laboratorio. Los resultados obtenidos en el gráfico "A" de la Figura 6, demuestran el carácter viscoelástico de las disoluciones de λ -Carragenina en comparación a otros ficocoloides extraídos de algas verdes. El comportamiento de los módulos G' y G'' para las disoluciones de λ -Carragenina, revela el carácter predominantemente viscoso de estas disoluciones. Además, los resultados concuerdan con los valores de peso molecular determinados para este biopolímero (Figura 4) y sugiere un límite en las capacidades viscosificantes del ULVAN (14).

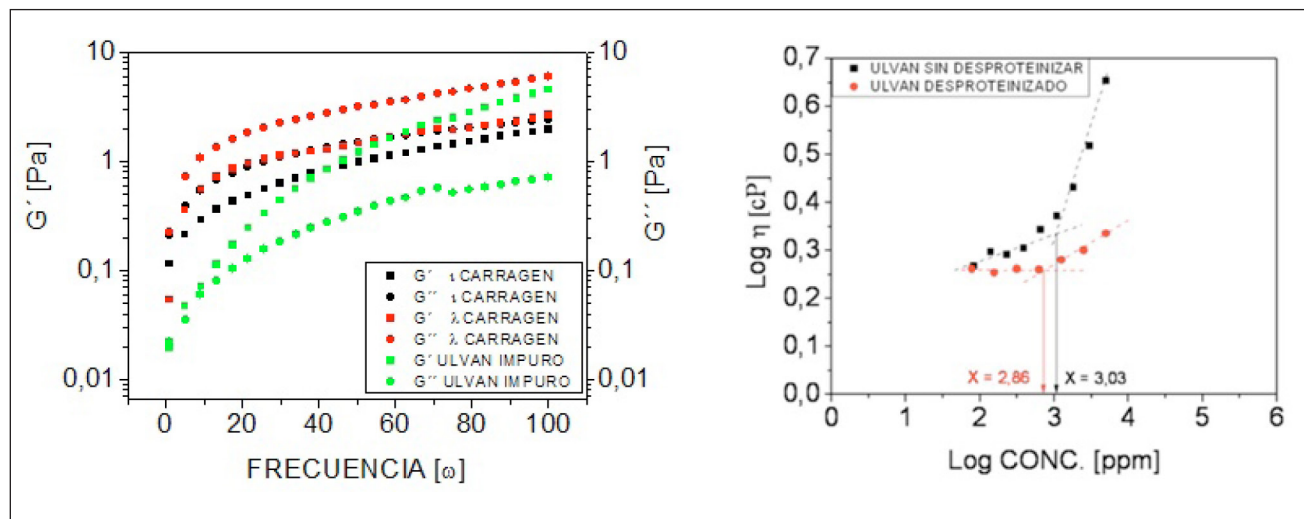
Un variado grupo de publicaciones discrepan en el valor de concentración crítica (C^*) reportado para polímeros, ya que se encuentra sujeto a las condiciones de pH, fuerza iónica, temperatura y distribución de peso molecular del polímero bajo estudio. En el gráfico "B" de la Figura 6, se muestran los valores de C^* para el ULVAN, bajo condiciones de fuerza iónica cero y pH neutro, determinado con la finalidad de evidenciar los efectos atribuidos al tratamiento químico realizado para remover el mayor número de impurezas del producto inicial. En tal sentido, una ligera caída en el valor de C^* para el ULVAN desproteínizado en comparación al ULVAN sin desproteínizar, sugiere alteraciones en el comportamiento en solución del ULVAN que podrían estar asociadas a una posible degradación del polímero. Además, los resultados obtenidos por GPC (Figura 4) demuestran un cambio en la distribución de peso molecular del producto denominado ULVAN desproteínizado en comparación al ULVAN sin desproteínizar y determina los efectos generados por el tratamiento químico de la muestra.

Los estudios realizados por otros autores con relación al análisis conformacional de este ficocoloides, sugieren para el ULVAN una conformación de varilla rígida lineal (14); mientras que, los estudios para elucidar la conformación de los carragenatos, plantean un arreglo en doble hélice (15), favorecido por el incremento de la fuerza iónica del medio (8). Este tipo de arreglos conformacionales en disolución, ha sido una de las principales características fisicoquímicas de la goma xantano para el óptimo desempeño como aditivo viscosificante en fluidos de perforación en base agua; sin embargo, variaciones en la fuerza iónica del medio alteran significativamente las propiedades en solución y circunscriben la ventana operacional del biopolímero (6). En tal sentido, disoluciones de carragenatos han demostrado tolerancia a variaciones de la fuerza iónica del medio y en el gráfico de la Figura 7 se demuestra este comportamiento para el incremento de la fuerza iónica del medio, donde disoluciones de λ -Carragenina presentaron un incremento de la viscosidad producto de la presencia de iones monovalentes y divalentes; siendo el incremento más significativo en el caso de iones Ca^{2+} en comparación a iones Na^+ .

La presencia de iones divalentes Ca^{2+} en disoluciones de λ -Carragenina, genera un incremento significativo en los valores de viscosidad y demuestra la capacidad viscosificante de estos biopolímeros, bajo condiciones de fuerza iónica variable, en comparación a disoluciones de goma xantano. Los resultados obtenidos guardan relación con trabajos realizados por otros autores a nivel mundial para el estudio de los carragenatos en solución, bajo condiciones de fuerza iónica variable y se sustentan en la hipótesis de la transición hélice – sencilla en doble

hélice (8). La presencia de iones en solución promueve la interacción intercadena del polímero y favorece el arreglo conformacional en doble hélice que genera en el polímero un incremento del volumen hidrodinámico, bajo condiciones de fuerza iónica variable.

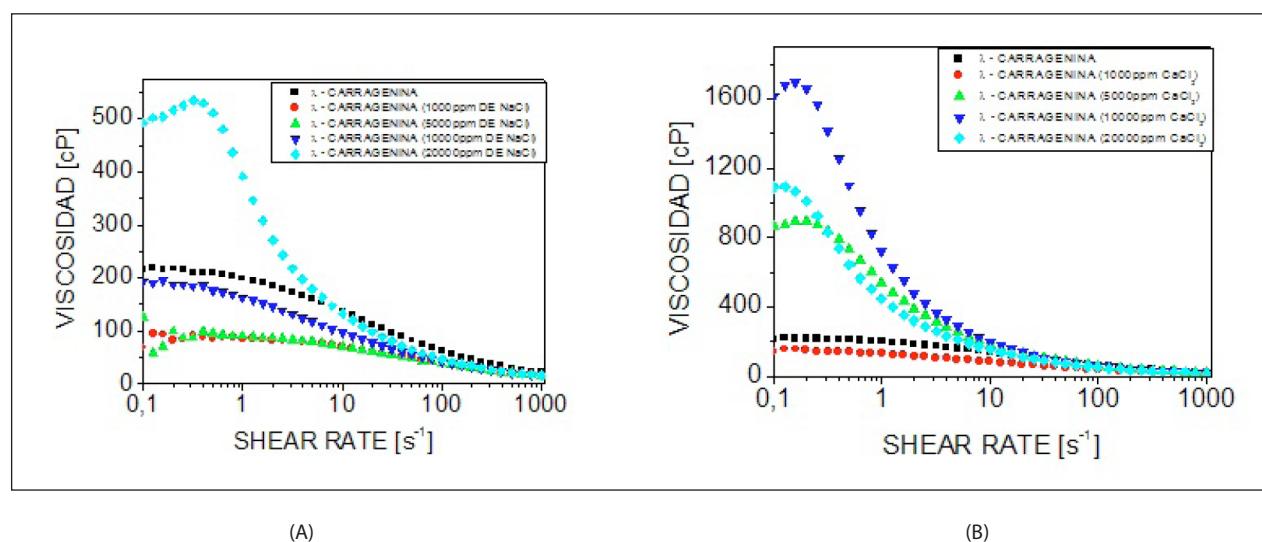
En años recientes, diferentes institutos de investigación a nivel mundial desarrollan estudios para el incremento de la estabilidad térmica de polímeros en solución y plantean la hipótesis, acerca de la inserción de grupos



(A) Comportamiento en solución de los módulos G' y G''

(B) Ensayos para determinar el valor de C^* en disoluciones del ULVAN

Figura 6. Ensayos en disolución de exopolisacáridos extraídos de algas bajo condiciones de fuerza iónica cero, pH neutro y empleando una concentración de 1lb/bbl



(A)

(B)

Figura 7. Disoluciones de λ -Carragenina de concentración 6000 ppm (aprox. 3lb/bbl) en un medio de fuerza iónica variable desde 1000 hasta 30.000 ppm de concentración de iones mono y divalentes

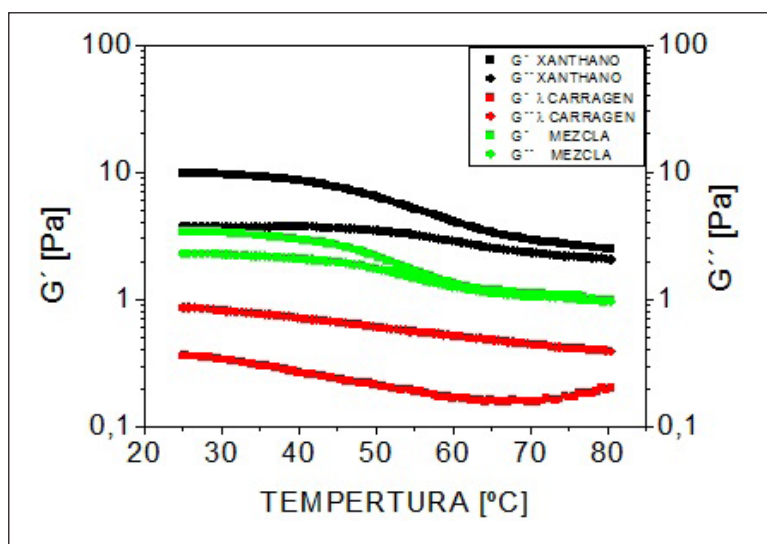


Figura 8. Estudio de los módulos de almacenamiento (G') y pérdida (G'') en función de la temperatura para disoluciones de goma xantano de un valor de concentración de 1lb/bbl

sulfito ($-\text{SO}_3$) en la estructura principal del polímero, para ampliar la estabilidad térmica del polímero en solución (9). En tal sentido, los estudios comparativos realizados para una serie de disoluciones poliméricas en función de la temperatura (Figura 8), demuestran la invariabilidad de los módulos G' y G'' con la temperatura para disoluciones de λ -carragenina en comparación a disoluciones de goma xantano, en un intervalo amplio de temperatura y bajo las mismas condiciones de concentración, pH, fuerza iónica y presión. Estos resultados, sugieren una contribución por parte de estos grupos funcionales a la estabilidad térmica del polímero en solución, en comparación a otros grupos funcionales presentes en la goma xantano.

Los ensayos realizados para mezclas 1:1 p/p xantano/ λ -carragenina para evaluar la compatibilidad entre ambos exopolisacáridos, evidenciaron una caída en la capacidad viscoelástica de la mezcla, en comparación a disoluciones de goma xantano. Estos resultados, se atribuyen a una ligera salida de fase de la λ -carragenina por efecto de las interacciones electrostáticas entre ambos polielectrolitos en disolución detectadas mediante la caída de los valores en los módulos de almacenamiento y pérdida (16). La fracción mayoritaria en disolución, mantiene el rango de temperatura, donde ocurre la caída de los módulos G' y G'' en función de la temperatura y sugiere un predominio del comportamiento de la goma xantano en la mezcla, en comparación al que presentan disoluciones de λ -carragenina.

Sin embargo, la contribución por parte de disoluciones de λ -carragenina a la estabilidad de los módulos G' y G'' en función de la temperatura, sugiere evaluar el comportamiento de λ -carragenina bajo condiciones de

fuerza iónica variable que disminuyan las interacciones electrostáticas entre ambos biopolímeros y realce el comportamiento de λ -carragenina en solución para el aprovechamiento de sus propiedades.

Con la finalidad de evaluar las potencialidades de los exopolisacáridos como aditivos en fluidos de perforación en base agua, se consideró disminuir la relación xantano/ λ -Carragenina en la formulación del fluido DRILL - IN para reducir los efectos asociados a la salida de fase del polímero en solución y mantener la contribución viscoelástica por parte de la goma xantano. Además, se incrementó la fuerza iónica del medio, empleando sales de cationes monovalentes (KCH_3COO) y se evaluaron por separado las propiedades de los biopolímeros en solución; así como, en la formulación final del fluido (Tabla 1).

Tabla 1. Formulación de de fluidos DRILL-IN a ser evaluados

C1 ADITIVO	lb/bbl	C2 ADITIVO	lb/bbl	C3 ADITIVO	lb/bbl
BIOCIDA	2 gotas	BIOCIDA	2 gotas	BIOCIDA	2 gotas
MgO	3	MgO	3	MgO	3
ALMIDÓN	3	ALMIDÓN	3	ALMIDÓN	3
XCD	2	XCD	2	XCD	2
HEC	1	HEC	0,5	HEC	-
CARRAGEN	-	CARRAGEN	0,5	CARRAGEN	0,5
CaCO3	24	CaCO3	24	CaCO3	24
ACETATO DE POTASIO	3	ACETATO DE POTASIO	3	ACETATO DE POTASIO	3

Los resultados de los gráficos de las figuras 9 y 10, demuestran la efectividad del grupo funcional sulfito ($-SO_3$) sobre la estructura principal del biopolímero que le brinda estabilidad térmica en solución en comparación a disoluciones de goma xantano. Además, se evidencia una caída en los valores de viscosidad menos abrupta para disoluciones de λ -Carragenina que favorecería la estabilidad de ciertos parámetros en el fluido de perforación con la temperatura para fluidos del tipo DRILL-IN HPHT.

El sistema DRILL-IN formulado para evaluar las potencialidades del aditivo consiste de una mezcla de biopolímeros destinada a generar un carácter pseudoplástico (goma xantano), con un buen control de filtrado (almidón) y estable con la temperatura (λ -Carragenina). Además de una serie de aditivos necesarios para controlar el valor del pH e inhibir el hinchamiento de arcillas (17).

En el grafico de la Figura 10, se demuestra la estabilidad en función de la temperatura para el fluido DRILL-IN formulados con el aditivo λ -Carragenina en comparación con el fluido de referencia. La estabilidad térmica de λ -Carragenina vé en el grafico de la Figura 9, se vé igualmente en la formulación del fluido final y la adición del aditivo disminuye el efecto de la temperatura sobre la viscosidad del sistema.

Los valores de viscosidad plástica (VP) y punto cedente (PC), obtenidos en viscosímetro OFITE modelo 800 para los fluidos C1 y C3 (Tabla 2), demuestran la contribución por parte del aditivo para estabilizar en función al tiempo los valores de Punto Cedente (PC); ya que en estos resultados se considera el envejecimiento del fluido por 16 h y difiere del estudio presentado en la Figura 10, donde se evaluó independientemente del tiempo de duración de la prueba, la perdida de viscosidad en el fluido por efecto de la temperatura. Los resultados presentados en la Tabla 2, contribuyen a sustentar los criterios manejados hasta ahora con relación al aporte

del grupo funcional sulfito ($-SO_3$) en la estructura principal del biopolímero que favorece la estabilidad térmica del polímero y estabiliza ciertos parámetros de interés en fluidos del tipo DRILL-IN.

Finalmente, el carácter viscoelástico del fluido formulado con λ -Carragenina tiende aproximarse al fluido de referencia; sin embargo, los valores LSRV para la formulación considerada en el fluido C3 (Tabla 3), aun mantienen cierto distanciamiento de los valores óptimos que podrían ser considerados para garantizar un buen acarreo de sólidos y limpieza del hoyo.

El manejo de una matriz con nuevas relaciones xantano/ λ -carragenina conllevaría a optimizar las propiedades del fluidos y a evaluar nuevas funciones, mediante el uso de sales de iones divalentes (Figura 7).

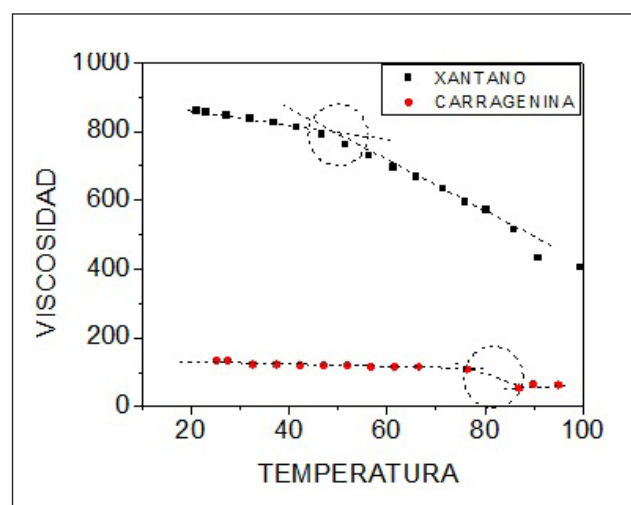


Figura 9. Efecto de la temperatura sobre disoluciones de goma xantano y λ -Carragenina bajo condiciones de 3447 kPa (500 psi) y fuerza iónica fija empleando KCH_3COO .

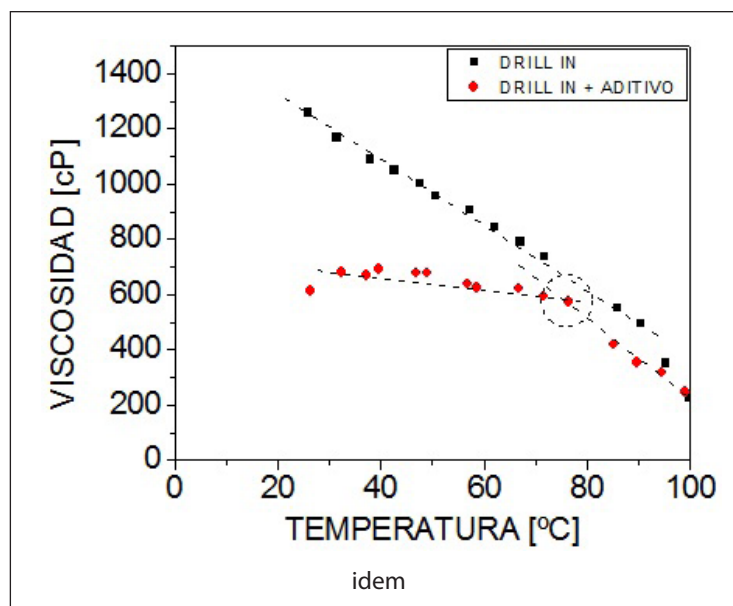


Figura 10. Efecto de la temperatura sobre los fluidos DRILL-IN (C1) y DRILL-IN + ADITIVO (C3)

Tabla 2. Valores de viscosidad plástica (VP) y punto cedente (PC) para los fluidos C1 y C3

ANTES DEL ENVEJECIMIENTO TÉRMICO			DESPUÉS DEL ENVEJECIMIENTO TÉRMICO	
FLUIDO	VP	PC	VP	PC
C1	20	70	19	48
C3	12	38	7	38

Tabla 3. Valores de LSRV y carácter viscoelástico de los fluidos C1 y C3

FLUIDO	G'/G^*	VISCOSIDAD BROOKFIELD (0,06 s ⁻¹)
C1	0,94	41548 cP
C3	0,92	35191 cP

CONCLUSIONES

La metodología de extracción de ULVAN a partir de algas verdes del género *Ulva* se realizó con efectividad, y un rendimiento máximo en la obtención del polímero del 30% en peso. La capacidad del polisacárido en disolución se vio limitada, debido a su bajo peso molecular y al delicado proceso de remoción de subproductos asociados al biopolímero.

El estudio de ficocoloides extraídos de algas rojas (Rodophyta,) fue de significativa importancia en el caso de λ -Carragenina, en comparación a ι -Carragenina. Los estudios realizados, bajo condiciones de fuerza iónica variable para biopolímeros demostraron la capacidad de generar valores significativos de viscosidad bajo la presencia de iones Na^+ y Ca^{2+} , siendo más apreciable en el caso de iones Ca^{2+} . El comportamiento de los módulos de almacenamiento (G') y pérdida (G'') en función a la temperatura demostraron la invariabilidad con la temperatura de estos módulos para un rango amplio, en comparación a disoluciones de goma xantano.

La formulación de un fluido DRILL-IN empleando a λ -carragenina como aditivo demostró brindar estabilidad térmica y un carácter viscoelástico muy próximo al que presentó el fluido de referencia (C1). Además, los valores obtenidos de LSRV están en el mismo orden de magnitud y pueden ser mejorados mediante el uso de sales de iones divalentes.

REFERENCIAS

- 1 Shadravan A., Amani M. HPHT 101 –What every engineer or Geoscientists should know about high pressure high temperature wells. SPE 163376, 2012.
- 2 Adeleye S., Abdulaziz A., Enmanuel, H. Drilling Fluids: State of the art and future trend. SPE 149555, 2012.
- 3 Adeleye, S., Abdulaziz, A., Enmanuel, H. State of the art and future trend of Drilling Fluids: An experimental studies. SPE 153676, 2012.

- 4 Khouryieh H., Herald, T., Aramouni, F., Alavi S. Intrinsic viscosity and viscoelastic properties of xanthan/guar mixtures in dilute solutions: Effect of salt concentration on the polymer interactions. Food Research International 40, 883–893, 2007.
- 5 Jody L. Removing cuttings from the bit by circulating a drilling fluid containing a polysaccharide and a polyacrylamide homopolymer (molecular weight 20,000 to less than 40,000 daltons) to maintain stability of the fluid at greater than 250 degrees F; formate is not required. US7528095 B2, 2009.
- 6 Terri A., Kevin J. Single Molecule Study of Xanthan Conformation Using Atomic Force Microscopy Biomacromolecules (2) 1184-1191, 2001.
- 7 Vanessa L., Daniel F. Kawano D., Ivone C. Carrageenans: Biological properties, chemical modifications and structural analysis–A review. Carbohydrate Polymers 77 167–180, 2009.
- 8 Stefan I., Yongfu W., Patrick S., Yongchun T., William A. Dilute iota- and kappa-Carrageenan solutions with high viscosities in high salinity brines Journal of Petroleum Science and Engineering 75, 304–311, 2011.
- 9 Wan T., Yao J., Zishun S., Li W. Solution and drilling fluid properties of water soluble AM-AA-SSS copolymers by inverse microemulsion Journal of Petroleum Science and Engineering 78, 334–33, 2011.
- 10 Alves A., Caridade S., Mano J., Sousa R. Extraction and physico-chemical characterization of a versatile biodegradable polysaccharide obtained from green algae Carbohydrate Research 345, 2194–2200, 2010.
- 11 Robic A., Bertrand D., Sassi J., Lerat Y. Lahaye, M. Determination of the chemical composition of ulvan, a cell wall polysaccharide from *Ulva* spp. (Ulvales, Chlorophyta) by FT-IR and chemometrics J Appl Phycol 21, 451–456, 2009.
- 12 Tojo E., Prado, J. Simple ^1H NMR method for the quantification of carrageenans in blends. Carbohydrate Polymers 53 325–329, 2003.
- 13 Lucy W., Matthew D. Business Plan for the Establishment of a Seaweed Hatchery & Grow-out Farm. Bord Lascaigh Mhara, 2006.

- 14 Gaio P., Francesca Cavalieri and Ester Chiessi. A Conformational Study on the Algal Polysaccharide Ulvan. *Macromolecules*, 35, 6404-6411, 2002.
- 15 Pelletier E., Viebke C., Meadows J., Williams P. Solution Rheology of K-Carrageenan in the Ordered and Disordered Conformations *Biomacromolecules*, 2, 946-95, 2001.
- 16 Matthew J., Boyd F., Hampson C., Jolliffe I., Peter W. Strand-like phase separation in mixtures of xanthan gum with anionic polyelectrolytes *Food Hydrocolloids* 23, 2458–2467, 2009.
- 17 Navarrete R., Seheul, J. New Biopolymers for Drilling, Drill-In, Completions, Spacer, and Coil-Tubing Fluids Part II SPE 64982, 2001.



Eduardo Reina^a
Adriana Brito^a
Luis Marcano^a
Juan Pereira^c
Nóldes Guzmán^b
José Márquez^a
PDVSA Intevep^a
Lone Star Collage^b
Universidad de Carabobo^c
reinaeh@pdvsa.com

ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO ESPUMANTE DE CRUDOS EN CONDICIONES DE SUPERFICIE

Study of foamy oil behavior at surface conditions

ABSTRACT

Heavy oil production and transportation are challenges for PDVSA the industry due to high viscosity and molecular weight of the oil. Additionally, heavy oil is typically transported from the reservoir to surface facilities with other production streams such as gas, solids and water, which are dispersed in the oil forming what is known as Foamy Oil. Efforts have been done in order to understand how foamy oil behaves at reservoir conditions, but at surface conditions this is a subject that needs to be studied.

Foam stability and foamability are studied here respect to the gas flow rate, operational temperature, presence of surfactant in the system and type of solvent used. Depending on the crude-solvent systems, when the liquid mixture viscosity increases the foam stability increases, but the foam formation decreases. On the other hand, when the operational temperature increases the oil viscosity and the foam stability decrease.

Keywords: dehydration of heavy crude, natural surfactants, alkaline activation.

RESUMEN

La producción y transporte de crudos pesados son retos para la industria, debido a la alta viscosidad y peso molecular del crudo. Adicionalmente, el crudo pesado se transporta típicamente desde el yacimiento a las estaciones de superficie combinado con otras corrientes de producción, tales como gas, partículas sólidas y agua, las cuales están dispersas en el crudo formando lo que se conoce como "Crudo Espumante". Muchos esfuerzos se han realizado con el fin de entender como se comporta el crudo espumante en condiciones de yacimiento, pero a condiciones de superficie, necesita ser estudiado.

En esta investigación, la espumabilidad y estabilidad de la espuma se estudian respecto al flujo de gas, la temperatura de operación, la presencia de surfactante en el sistema y el tipo de solvente utilizado. Dependiendo del sistema crudo-solvente, cuando la viscosidad de la mezcla líquida aumenta, la estabilidad aumenta pero la formación de la espuma disminuye. Por otro lado, cuando la temperatura de operación aumenta la viscosidad del crudo y estabilidad de la espuma disminuye.

Palabras clave: deshidratación de crudo pesado, surfactantes naturales, activación con alcali.

INTRODUCCIÓN

Currently there is scarce information related to foamy oil behavior at surface conditions in which multiple mixing phases are all dispersed, as water in oil emulsion that which is transformed into foam due to the gas expansion. It is common to find solid dispersed too, which makes more complex their transportation and analysis. Many researchers have studied foam behavior; however, a complete methodology to define this behavior does not exist (1). It is important to know the foam behavior because, in spite of its advantages in the increase in the production velocity and primary recovery factor, it could cause problems such as entrainment of liquid quantities in the liquid/gas separators, decrease of pump efficiency by presence of gas and spillage in storage tanks.

Iglesias *et al.* (2) and Turner *et al.* (3) studied foam stability respect to time in order to define the parameters that affect stability. They found a decay parameter that is well define, once the Bikerman's equilibrium is reached the parameter depends on the foam height and the logarithm of time which exhibit the same characteristics for different foam systems. Also, Turner *et al.* found that the decay parameter is an intrinsic property of the foam and the foam stability is affected by the morphology of the emulsion, the type of surfactant and the initial foam expansion.

Belandria (4), Zaki *et al.* (5), Cova (6) and Delgado *et al.* (7) studied foaminess and stability of non-aqueous foams in which higher viscosity produces more foam stability. In the case of Belandria (4) different foamability and foam stability in non-aqueous foam with fine solid particles and mineral oil with viscosities up to 50cP were studied, over this viscosity value he could not obtain foam in the system. On the other hand, Delgado *et al.* Found that foaminess increases when aromatics content decrease and the liquid viscosity increases.

In this study the factors that influence the non-aqueous foam behavior, comparing the oil/gas foam for different dilution rates with the mineral oil/gas foam were evaluated.

EXPERIMENTAL PART

This study was carried out in the dispersion system laboratory of PDVSA Intevep, in which gas flow through the water in oil emulsion forming the foam. The experimental set-up is shown in Figure 1.

Characteristics of the fluids used in this research are:

- Mineral Oil with density between 0.857 and 0.881 gr/cm³ and viscosity of 66, 167 and 572 mPa.s for the operational temperature of 60, 40 and 20°C, respectively.

- Crude oil of 15 API with a water content of 2.7%v/v, with density between 0.932 and 0.957 g/cm³, and viscosity of 175.591 and 3053 mPa.s, for the operational temperature of 60, 40 and 20°C, respectively.

- Surfactant F10 made in PDVSA composed by carboxylic acid with 16 to 18 carbons linked to an amine.

- Kerosene was used to dilute heavy crude oil in order to obtain a foam behavior based on relations of crude oil/solvent dilution.

- Heptol, a mixture of n-heptane and toluene is used as crude oil solvent, with a high aromatic content provided by the toluene. In this study, several crude oil/diluent ratios were obtained using heptol. The maxing relation for heptol was 1/1 n-heptane/toluene.

- The gas used was air at 20°C and atmospheric pressure.

EXPERIMENTAL RESULTS

In order to determine the effect of diluents and dilution proportion in the foam behavior, the liquid mixture viscosity, foamability and stability of the foam were determined.

Crude oil/diluent viscosity behavior was obtained using kerosene and heptol as diluents. It was found that viscosity decreases when solvent is increased as expected. However, viscosity decreases more with heptol than with kerosene for the same crude oil/diluents ratio in (Figure 2).

Mixture viscosity depends largely on the asphaltenes aggregation state, which represents the heavy fraction of crude oil. It is supposed that the asphaltenes in crude oil are colloidal particles stabilized by resins; this could cause a disturbance in the equilibrium of a diluted crude oil and asphaltenes that can agglomerate to form large clusters. If the solvent has a high aromatic content, it will dissolve asphaltenes (5). Therefore, as heptol has higher aromatic content gives better solvent characteristics than kerosene. A higher viscosity reduction is obtained when heptol is added at the same dilution ratio.

Figure 3 shows the foamability obtaine for different crude oil/diluent ratios. Foam stability and lifetime are shown in Figure 4. Both foamability and lifetime behavior for each crude oil/diluent system were similar. However, the maximum occurs at different crude/diluent ratios depending on the diluents used, as expected.

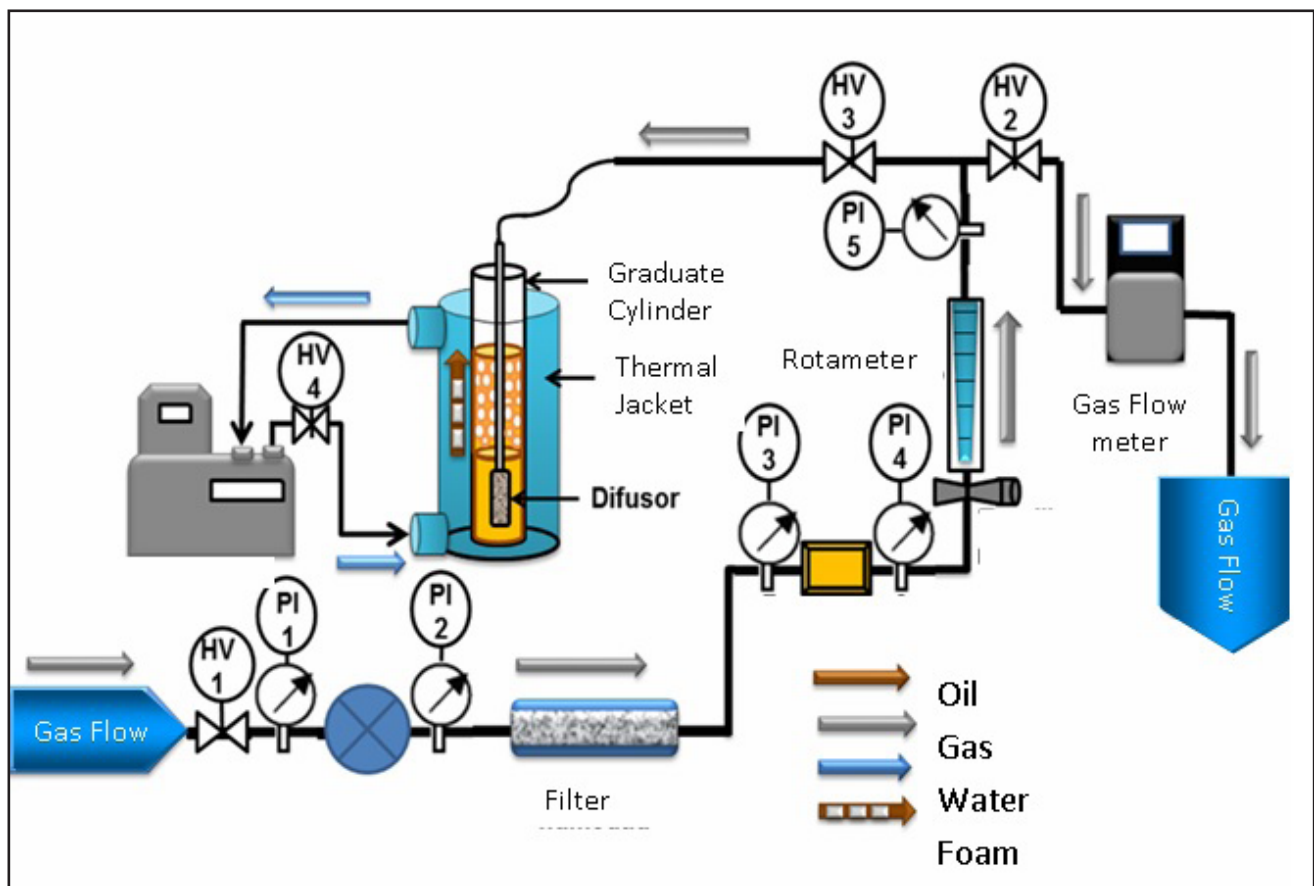


Figure 1. Experimental facilities

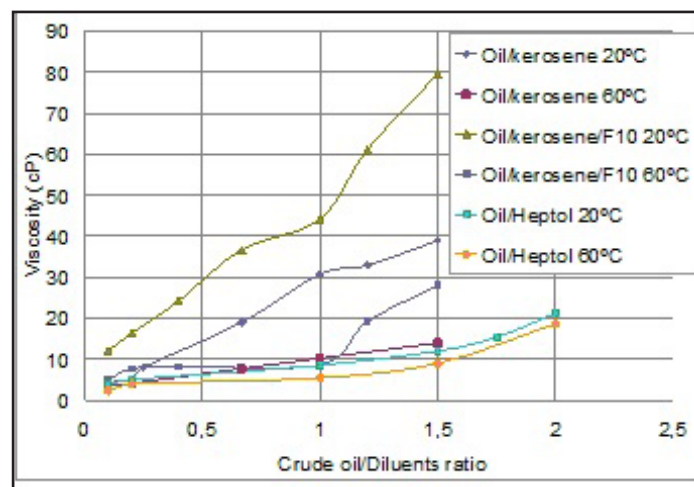


Figure 2. Variation of viscosity respect to oil / diluents ratio

A foaming range for each solvent might be due to the asphaltenes aggregation state, which gives interfacial activity to the crude oil and represents the fraction of soluble oil in aromatic solvents and insoluble in n-alkanes.

Diluents with higher aromatic content can improve solubility of asphaltenes, decreasing their interfacial activity (5). Therefore, heptol was a better solvent than kerosene, because it has high aromatic content. In addition, it records maximum foamability at a higher oil/heptol ratio than the oil/kerosene system. However, the maximum magnitude of foamability of heptol was less than kerosene. For kerosene, the presence of F10 surfactant does not affect the foaming range, but increase the foam lifetime (Figure 4).

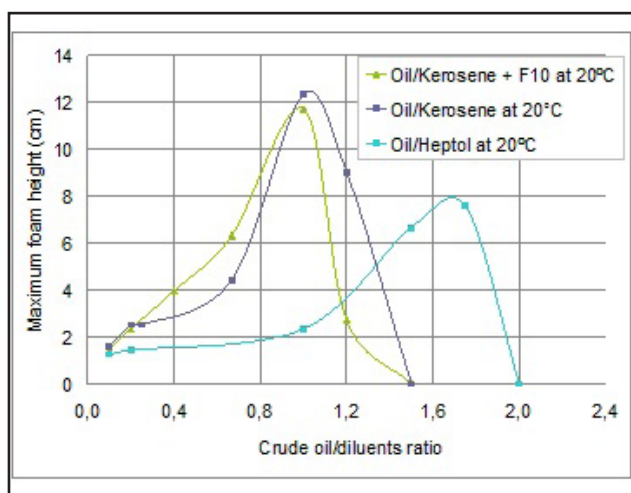


Figure 3. Maximum height behavior for each crude/solvent system

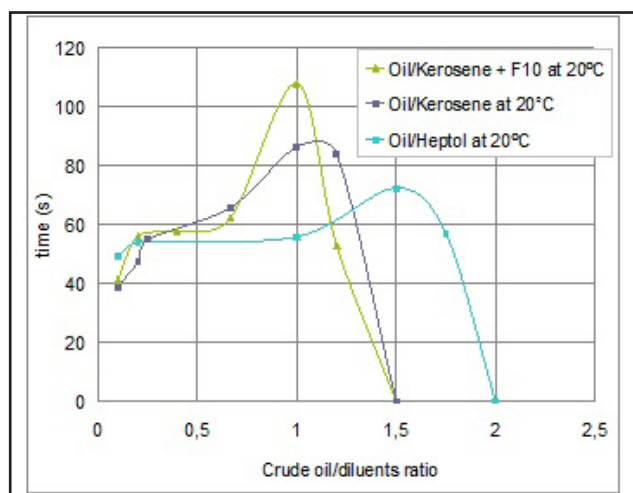


Figure 4. Foam lifetime for each different crude/diluent systems

The behavior of maximum height with respect to viscosity for each oil/diluents system is shown in 5. The three cases pass through a maximum and then decreased to a point where no foam is present in the system. This suggests that there is a viscosity value where the elasticity of the interfacial film reaches a maximum. This behavior can be attributed to colloidal aggregates with interfacial activity (8); natural surfactants in the crude oil, such as resins and asphaltenes, varying in proportion and state of aggregation when the solvent is added. Similar results were obtained by Delgado *et al.* (7).

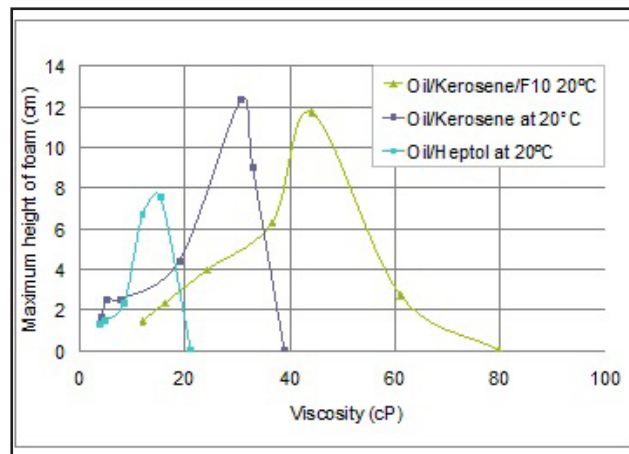


Figure 5. Maximum foam height in relation to viscosity

Foam lifetime versus system viscosity is shown in Figure 6. Note how the viscosity influences diluted oil. With low viscosity the interfacial film becomes fragile, which causes foam break up easily. As viscosity increases, the interfacial film becomes more rigid, giving stability to the system. However, if the viscosity increases enough, the interfacial film becomes so rigid that hinders the foaming.

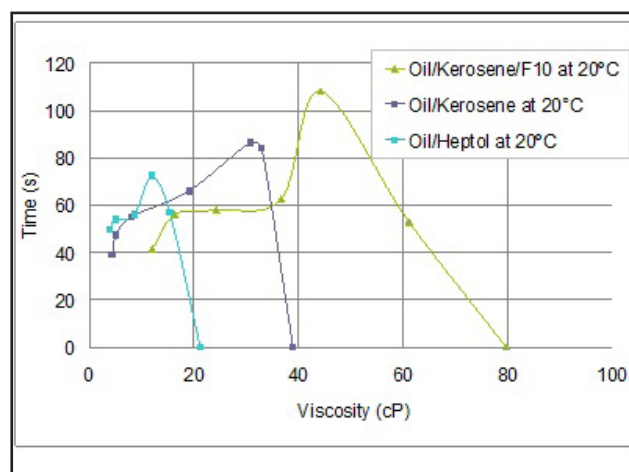


Figure 6. Foam lifetime respect to viscosity

The pictures of the crude oil foam obtained for different oil/diluent ratios are shown in Figure 7. It can be seen how the increment in the oil/diluent ratio reduces the foam bubble diameter and this increases the liquid drainage and collapse mechanism.

In order to obtain synthetic foam that could reproduce the foamy oil characteristics, foam was made with a highly viscous mineral oil carefully mixed with 10% of water and 1.5 wt% of surfactant. This surfactant is a fatty acid mixture of C16-C18 and its salts generated by the reaction with the Monoethanolamine (MEA); this simulates natural surfactants present in most of the Venezuelans crude oils (9).

In order to define the proper surfactant concentration, tests were carried out varying surfactant from 150 ppm to 1500 ppm. The characteristics of formed foams in each concentration were different in appearance, foamability and lifetime, as shown in Figure 8 and Figure 9. At low surfactant concentration (150 and 225 ppm) the system showed low foamability and lifetime. Increasing the concentration increases foamability passing for a maximum at 900 ppm and then height decrease for a concentration of 1500 ppm, and the lifetime passes for a maximum at 300 ppm and then decrease until a concentration of 1500 ppm. The maximum height and lifetime were in different surfactant concentration. The criterion used for the selection of the surfactant concentration was based on the highest foamability, which was 900 ppm.

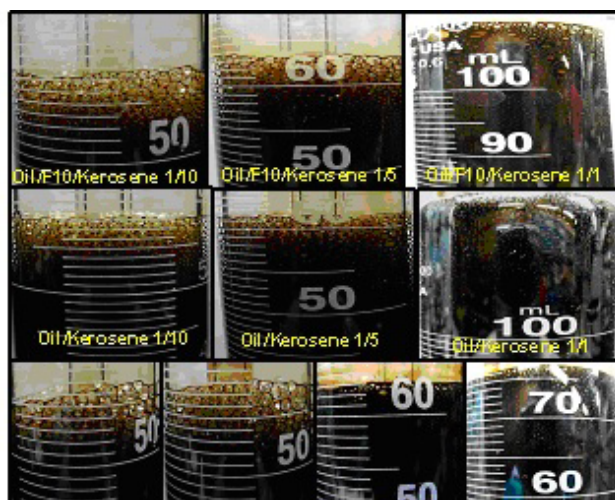


Figure 7. Foam formed with different Crude oil/diluent systems

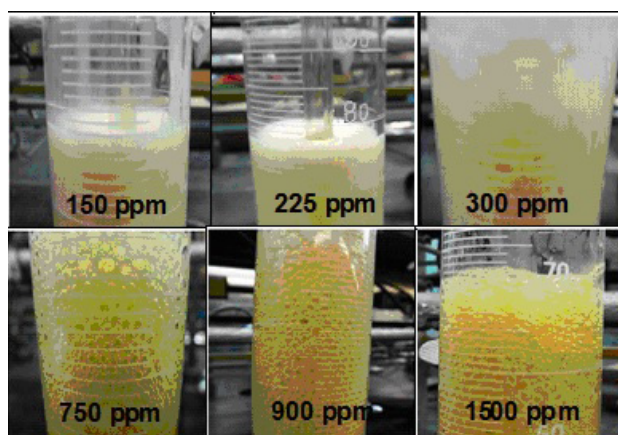


Figure 7. Foam characteristics for each surfactant concentration

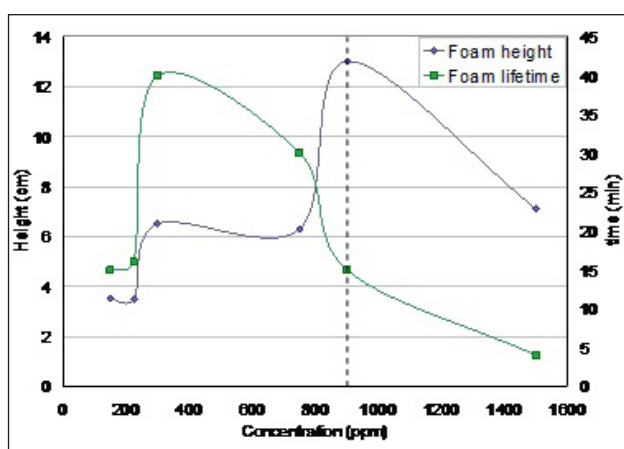


Figure 8. Foamability and lifetime of foams formed for each surfactant concentration F10

For a selected surfactant concentration the effect of gas flow rate in foam lifetime and foamability was studied. Figure 10 shows the foam formed at different gas flow rates which vary from 25 mL/min to 150 mL/min, obtaining the maximum foamability for 50 mL/min of gas flow rate. Over 100 mL/min it was not possible to obtain foam because for these conditions the bubbles formed were large in size, they move quickly to the top and collapse before they can form foam, similar results were presented by Guzmán (10). Note that initially, the foamability has an upward behavior with respect to gas flow up to a maximum and then decreases to the point where no foam is formed.

At the beginning, foamability increases due to an increase in gas flow rate, bubbles are formed and accumulate without breaking in the liquid. At this point is important to maintain the bubble formation rate higher than the foam collapse rate. If the gas flow is excessive, bubble size increases, they then ascend quickly and collapse without forming the foam.

For all systems, oil/diluent/gas and mineral oil/F10/gas, the effect of temperature on foam formation and collapse was studied. Temperature influences directly the fluid viscosity and, as expected, liquid viscosity decreases when temperature increases and foamability and lifetime of the foam decrease.

When the viscosity decreases, the liquid can move easily by gravitational drainage, causing weight loss and collapse in the interfacial films. On the other hand, for the case of crude oil, higher temperatures increase the asphaltenes solubilizing power, decreasing their interfacial activity and foam stability (5).

In Figure 11 the impact of temperature on the mineral oil/water/surfactant foam behavior is presented. Figures 12 and 13 show foam height variations respect to crude oil/diluent ratio and temperature.

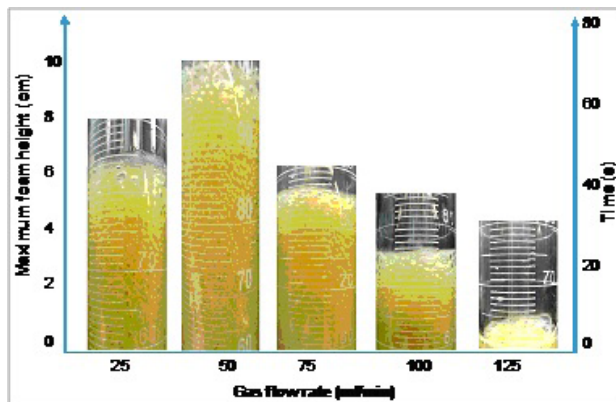


Figure 10. Influence of gas flow rate on the foamability

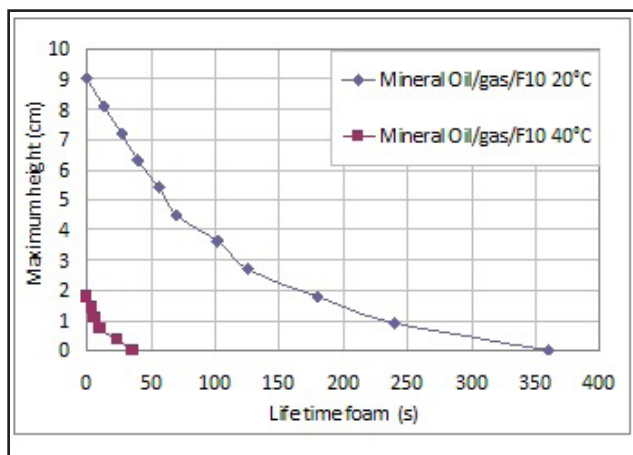


Figure 11. Foam height behavior respect of mineral oil/water/F10 system
Foam stability was analyzed using the method of

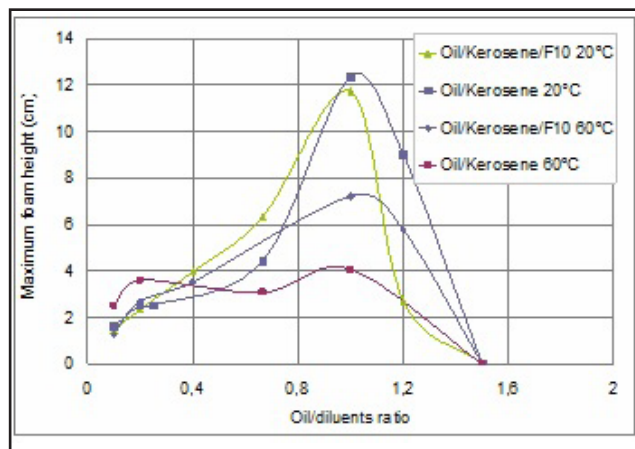


Figure 12. Foam height behavior respect to temperature for crude/kerosene system

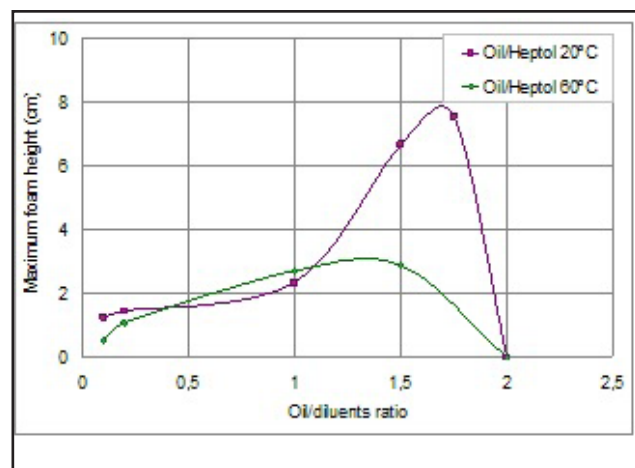


Figure 13. Maximum height behavior respect to temperature for crude/heptol system

dynamic equilibrium of Bikerman, varying foam volume or height, once it was formed respect to time. Bikerman's equilibrium is reached when the foam formation rate equals the foam collapse rate (2). The ratio of foam height respect its original height (H/H_0) is a linear function of the logarithm of time respect to the foam half lifetime [$\text{Log}(t/t_{1/2})$]. This model proposed by Iglesias (2), states that dimensionless values are distributed along a straight line passing through the point [$H/H_0 = 0,5$; $\text{Log}(t/t_{1/2}) = 0$]. Obtained results are shown in Figures 14-16.

From the foam collapse mechanism shown in Figures 14-16, is possible to determine collapse coefficients (α) through the slope of the linear regression for each studied system (11). These values are reported in Table 1, the test for each system was carried out by duplicate to check the repeatability of the results.

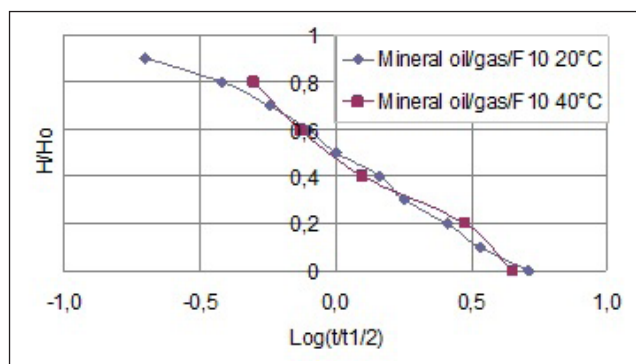


Figure 14. Height and lifetime dimensionless for the mineral oil/F10

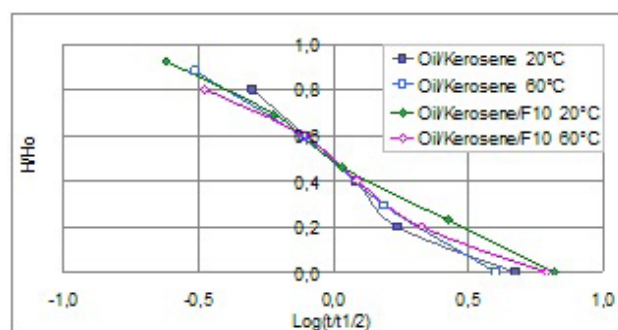


Figure 15. Height and lifetime dimensionless for the oil/kerosene

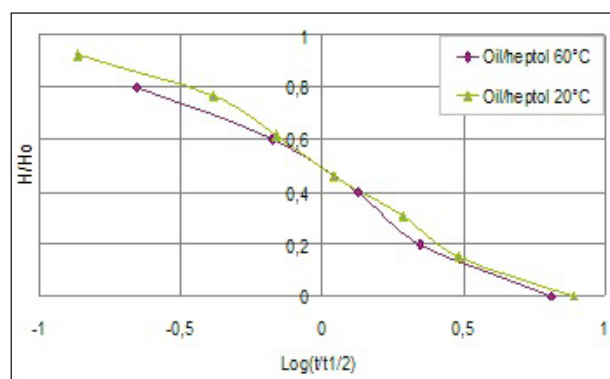


Figure 16. Height and lifetime dimensionless for the crude/heptol

Table 1. Previously reported collapse coefficients

AUTHOR	YEAR	SYSTEM	COLLAPSE COEFFICIENT
Iglesias <i>et al.</i>	1995	Aqueous system with NP+13,5 EO	0.3-0.4
Turner <i>et al.</i>	1999	W/O Emulsion with various additives Oscillation	0.14-0.24
Belandria, V.	2001	Oil + kerosene	0.6-0.9
Cova, A.	2009	Non-Aqueous system with SPAN 80, 0,08 asphaltenes, 30-50°C	0.92-0.96
This work	2014	Mineral oil /water/F10	0.40-0.66
		Oil/Kerosene	0.38-0.56
		Oil/Kerosene/F10	0.39-0.53
		Oil/Heptol	0.34-0.5

*NP: Nonil phenol ethoxylate; EO: average number of ethylene oxide groups per molecule

Results obtained here were in the same order of magnitude of reported collapse coefficients. However, there are different types of surfactant used, so it is not clear the effect of the surfactant nature and its concentration in the collapse coefficient.

The results of Iglesias et al. (2) indicate that using different systems of surfactants (varying the group of ethylene oxide) the collapse coefficient varies. On the other hand, results of Turner *et al.* (3) indicate that in foams formed by mechanical energy due to the oscillation frequency, the collapse coefficient increases when the oscillation frequency increases.

Belandria (4) found that the collapse coefficient in a non-aqueous system is affected by the viscosity. When the viscosity increases the collapse coefficient decreases. This behavior is reproduced in the oil/water/F10 systems studied. Finally, Cova (6) studied non-aqueous systems in presence of asphaltenes obtaining that higher temperatures promote increases in the collapse coefficient, similar to results presented in this research for the crude/solvent and crude/solvent/F10 systems.

Figure 17 presents the effect of temperature on the foam collapse velocity for the oil/kerosene system. By increasing the temperature, the viscosity decreases, which causes that the gravitational drainage increases and then the interfacial film becomes thinner and collapses spontaneously (12). Furthermore, when the crude/diluent ratio increases the collapse coefficient also increases. This behavior can be explained by the phenomenon of aggregation of asphaltenes. The asphaltenes solubility decreases by reducing the aromatic content of the systems (5) facilitating aggregation and formation of larger molecules, which are transported to the Plateau borders, being trapped there. Finally, the interfacial films are destabilized, causing a rapid collapse (13).

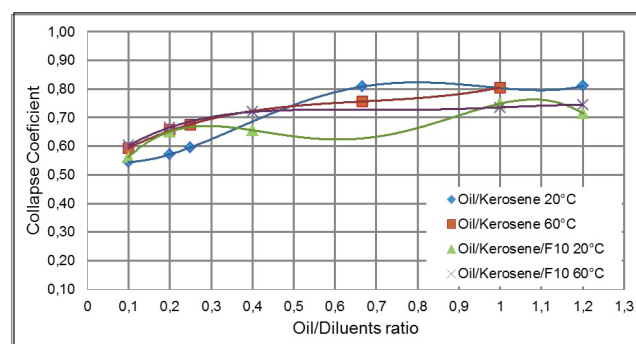


Figure 17. Behavior of collapse coefficient for the oil/kerosene

In this study was possible to form synthetic foam with highly viscous minerals oil of 572 mPa.s obtaining

CONCLUSIONS

collapse coefficient similar to the heavy crude oil diluted with kerosene and heptol. Also, it was found that the range of foaming in dilute crude depends on the type of solvent added. The foamability and foam lifetime increase to a maximum and then decrease when the gas-liquid ratio and the crude/solvent ratio increase. When the temperature increases, the foamability and foam lifetime decrease. The collapse coefficient increases when the crude/solvent ratio and the temperature increase. Respect to the viscosity, when viscosity increases, the collapse coefficient decreases and also the foamability. Finally, the state of aggregation of asphaltenes impacts the stability of non-Aqueous foams with different crude/solvent systems.

REFERENCES

- 1 TUNA, E. (2004). "Foam characterization effects of bubble size and texture." Thesis. The Graduate school of natural and applied sciences of Middle East Technical University.
- 2 IGLESIAS, E., ANDERER, J., FORGIARINI, A., SALAGER, J. (1995). "A new method to estimate the stability of short-life foams." *Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. pp. 167-174. Universidad de Los Andes.
- 3 TURNER, D, DLUGOGORSKI, B, PALMER, T. (1999). "Factors affecting the stability of foamed concentrated emulsions." *Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 150 pp. 171-184. The University of Newcastle.
- 4 BELANDRIA, V. (2001). "Stabilization of non-Aqueous in presence of thin solids." Thesis. Universidad de Los Andes. (In Spanish).

- 5 ZAKI, N., POINDEXTER, M., KILPATRICK, P. (2002). "Factors contributing to petroleum foaming. 2.Synthetic crude oil systems."Energy & Fuels 2002, 16, 711-717.
- 6 COVA, A. (2009). "Evaluation of the effect of varying hydraulic and formulation on the stability of non-Aqueous foams." Thesis. Universidad de Oriente núcleo de Anzoátegui. Anzoátegui, Venezuela (In Spanish).
- 7 DELGADO, J., SALAS, C., IGLESIAS, E. and ACOSTA, M. (2008). "Study of foamability Venezuelans crudes." Magazine of Science and Engineering Vol 29, No. 1, pp. 19-26, ISSN 1316-7081. Universidad de Los Andes. (In Spanish).
- 8 DAN, A., GOCHEV, G., KRAGEL, J., AKSENENKO, E., FAINERMAN, V., MILLER, R. (2013). "Interfacial rheology of mixed layers of food proteins and surfactants". Current Opinion in Colloid & Interface Science 18 (2013) 302–310.
- 9 MARCANO, L., GUTIERREZ, X., PEREZ, B., MARTINEZ, E. "Effect of Some Physicalchemical Variables on the Formation and Stability of Foam in an Oil-Air System and Their Correlation with the Formation of Foamy Crude Oil." SPE 123060. 2009.
- 10 GUZMÁN, N. (2005). "Foam flow in gas-liquid Cylindrical Cyclone (GLCC) Compact Separator." Dissertation. The University of Tulsa, USA.
- 11 WEIERS, R. (2006). "Introduction to statistic for business." 5th edition. Publishing Thomson. Santa Fé, México. pp 644-645.
- 12 BRITO, A. and TRUJILLO, J. (2011). "Considering multiphase flow issues for selection of heavy oil transportation methods in Venezuela." World Heavy Oil Congress [WHOC11].
- 13 LEE, J., NIKOLOV, A. and WASAN, D. (2012). "Stability of Aqueous Foams in the Presence of Oil: On the Importance of Dispersed vs Solubilized Oil." American Chemical Society. Industrial & Engineering Chemistry Research pp 66-72.Universidad de Los Andes. (In Spanish).



Yordis Caraballo^a

J. Angulo^b

J. López^a

H. Anzola^a

Y. Barrutia^a

^aGerencia de Estudios
en Yacimiento

PDVSA Intevep

^bUNEFA

caraballo@pdvsa.com

DETERMINACIÓN DEL EFECTO DEL CO₂ Y N₂ EN LAS MEDICIONES DE VISCOSIDAD PARA UN CRUDO EXTRAPESADO A DISTINTAS TEMPERATURAS

CO₂ and N₂ effect on the extra heavy crude oil viscosity measurement at different temperatures

ABSTRACT

In this work is presented the effect of the CO₂ and N₂ injection to a heavy crude oil on the viscosity behavior at different temperatures. The Results show that the CO₂ decreases the viscosity, while the N₂ depends on the molar percentages of injection to increase or decrease this parameter.

Keywords: dehydration of heavy crude, natural surfactants, alkaline activation.

RESUMEN

En este trabajo se presenta el efecto de la inyección de gas CO₂ y N₂ a un crudo vivo extrapesado sobre el comportamiento de la viscosidad a distintas temperaturas; Los resultados demuestran que el CO₂ disminuye la viscosidad mientras que el N₂ depende de los porcentajes molares de inyección para aumentar o disminuir este parámetro.

Palabras clave: CO₂ and N₂ injection, heavy crude, viscosity

INTRODUCCIÓN

Los crudos extrapesados surgen como una opción para satisfacer los requerimientos de energía a nivel mundial, Venezuela cuenta con la reserva de crudos pesados y extrapesados más grande a nivel mundial ubicada en la Faja Petrolífera del Orinoco Hugo Chávez (FPOHC) al norte del río Orinoco, cuenta con una superficie total de 55314 km² y un área de explotación actual de 11593 km².

El petróleo extrapesado posee altas viscosidades (hasta 8000 cP @ t=yac) lo que ocasiona baja movilidad del fluido en los reservorios. Debido a esto, la viscosidad de los crudos extrapesados es uno de los factores más preponderantes para su extracción, ya que una pequeña variación en esta propiedad puede generar cambios significativos en el factor de recobro. Se emplean distintos métodos de recuperación en la extracción de crudos extrapesados que involucran cambios en la viscosidad (inyección de vapor, inyección alternada de gas y vapor, combustión *in situ*, entre otros), de ahí la importancia de conocer el comportamiento de esta propiedad y conocer como actúa en presencia de diferentes componentes.

Partiendo de esta premisa se presenta el siguiente trabajo de laboratorio donde se estudió el efecto del CO₂ y N₂ sobre la viscosidad de un petróleo extrapesado. El diseño experimental consistió en la inyección, a un crudo extrapesado, de gas CO₂ y N₂ (a diferentes porcentajes molares) para estudiar el comportamiento de la viscosidad del crudo vivo a distintas temperaturas. Los resultados se compararon con los obtenidos para el crudo original, el cual fue previamente caracterizado.



NUNCIADO DE LA TEORÍA Y DEFINICIONES

Presión de Burbuja. Según T, Ahmed (1) la presión de burbuja (P_b) en un sistema de hidrocarburo se define como la mayor presión a la cual la burbuja de gas es por primera vez liberada del crudo. Esta importante propiedad se puede medir experimentalmente por una prueba de expansión a composición constante.

Viscosidad. Según T, Ahmed (1) la viscosidad (μ) es una medida de la resistencia interna al flujo, resultante de los efectos combinados de la cohesión y la adherencia. También puede definirse como la oposición de un fluido a las deformaciones tangenciales. Un fluido que no tiene viscosidad se llama fluido ideal. La viscosidad sólo se manifiesta en fluidos en movimiento, ya que cuando el fluido está en reposo adopta una forma tal en la que no actúan las fuerzas tangenciales que no puede resistir.

Viscosidad dinámica. E; Barberii (2), denomina viscosidad dinámica o viscosidad absoluta (μ) de un fluido a la resistencia que este opone a su deformación, o dicho de otro modo, a que las láminas de fluido deslicen entre sus inmediatas (Ecuación 1).

$$\mu = F \cdot y / s \cdot v \quad (1)$$

Donde:

F: fuerza tangencial o esfuerzo cortante.

s: superficie de las placas.

v: velocidad de una placa respecto a la otra.

y: espesor de la lámina líquida.

La unidad en el sistema cgs para la viscosidad dinámica es el poise (p). Se suele usar más su submúltiplo el centipoise (Cp). Debido a que el agua tiene una viscosidad de 1,0020 cp a 20 °C.

El poise o centipoise (0,01 poise) se define como la fuerza requerida en dinas para mover un plano de un centímetro cuadrado de área, sobre otro de igual área y separado un centímetro de distancia entre sí y con el espacio relleno del líquido estudiado, para obtener un desplazamiento de un centímetro en un segundo.

Viscosidad cinemática (ν). De acuerdo a Barberii (2), es equivalente a la viscosidad absoluta expresada en centipoises dividida por la densidad del líquido, se

designa en Stokes o Centistokes (Ecuación 2).

$$\nu = \mu \cdot g / \gamma = \mu / \rho \quad (2)$$

Donde:

γ : peso específico del líquido = $\rho \cdot g$

g: gravedad

μ : viscosidad dinámica

ρ : densidad del fluido.

Efecto de la temperatura sobre la viscosidad: el efecto de la temperatura sobre la viscosidad de un líquido es notablemente diferente del efecto sobre un gas; en el caso de los gases la viscosidad aumenta con la temperatura, mientras que en caso de los líquidos, esta disminuye invariablemente de manera marcada al elevarse la temperatura. Al aumentar la temperatura del crudo se disminuye su viscosidad debido al incremento de la velocidad de las moléculas y, por ende, tanto la disminución de su fuerza de cohesión como también la disminución de la resistencia molecular interna al desplazamiento.

Efecto de la presión sobre la viscosidad: el efecto de la presión mecánica aumenta la viscosidad. Si el incremento de presión se efectúa por medios mecánicos, sin adición de gas, el aumento de presión resulta en un aumento de la viscosidad. Este comportamiento obedece a que está disminuyendo la distancia entre moléculas y, en consecuencia, se está aumentando la resistencia de las moléculas a desplazarse.

Efecto de la densidad sobre la viscosidad: Se define como el cociente entre la masa de un cuerpo y el volumen que ocupa. La densidad de un cuerpo está relacionada con su flotabilidad, una sustancia flotará sobre otra si su densidad es menor. Mientras más denso sea el fluido, mayor será su viscosidad

Medición experimental de la viscosidad del fluido para crudos extrapesados en función de la presión: El proceso consiste en obtener la viscosidad de la fase líquida del hidrocarburo en función de la presión a una temperatura dada. También se puede medir la viscosidad del crudo a diferentes temperaturas. La medida experimental de la viscosidad a condición de yacimiento se puede realizar usando los siguientes equipos:

- Viscosímetro de bola rodante (en desuso).
- Viscosímetro capilar.
- Viscosímetro electromagnético.

El comportamiento de la viscosidad para un crudo vivo (petróleo con gas en solución) en función de la presión se puede dividir en dos partes:

Viscosidad a presiones mayores al punto de burbuja. $P > P_b$
 Viscosidad a presiones menores al punto de burbuja. $P < P_b$

Viscosidad a presiones mayores al punto de burbuja: En estos valores el petróleo se encuentra monofásico (con gas en solución) por lo que a medida que decrece la presión en el fluido la viscosidad disminuye, debido a que esta aumentando la distancia entre las moléculas.

Viscosidad a presiones menores al punto de burbuja: Para estos valores de presión el petróleo se encuentra bifásico (presenta una capa de gas) y por consecuencia la liberación del gas con los componentes mas livianos del crudo, se genera un petróleo mas denso por lo que la viscosidad se incrementa. Por lo tanto la grafica característica de una medición de viscosidad para el crudo vivo se muestra en la Figura 1.

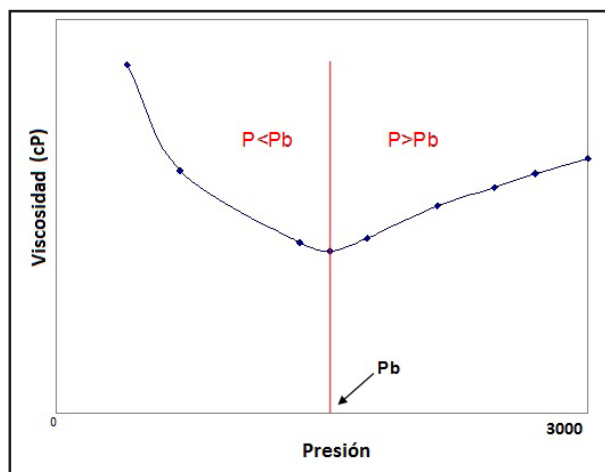


Figura 1. Comportamiento de la viscosidad del crudo vivo en función de la presión (3)

PARTE EXPERIMENTAL

Características de la muestras: las muestras utilizadas provienen de un muestreo de superficie, donde se obtuvo la muestra de crudo extrapesado y gas por separado a condiciones de presión y temperatura de superficie; y se recombinó a temperatura y presión de yacimiento, con el fin de obtener la muestra representativa de los fluidos del yacimiento (Tabla 1).

Tabla 1. Características de la muestra Original

Presión de Burbuja (psia)	730
Relación gas-petróleo (PCN/BN)	65,90
Temperatura de yacimiento (°F)	133
Gravedad API del petróleo de tanque a 60°F	8,8
Factor Volumétrico de Formación (Bo)	1,0560

DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

Inyección de porcentajes molares de gases. A la muestra original recombinada se le inyectaron distintos porcentajes molares de gas (CO_2 y N_2). Los cálculos realizados para determinar la cantidad de gas a inyectar para cada porcentaje molar, fueron a través de la ecuación de fracción molar; que se presenta a continuación:

$$\%X_m = \frac{\eta_{\text{Gas}}}{\eta_{\text{totales}}} \times 100 \quad (3)$$

Dónde:

η_{Gas} : moles de soluto Gas

η_{totales} : moles de la solución completa.

Los porcentajes molares obtenidos después de las diferentes inyecciones de los gases se muestran en la Tabla 2, donde para el N_2 solo se logró realizar dos inyecciones (18 % y 20 % molar) debido a que este compuesto genera un gran desplazamiento en la P_b ocasionando que las mediciones de las viscosidades se salgan de los rangos operacionales del viscosímetro.

Tabla 2. Porcentajes molares inyectados al crudo Original

CO_2	18 % Molar	29 % Molar	65 % Molar
N_2	18 % Molar	20 % Molar	

Medición de viscosidad: para la medición de la viscosidad en función de la presión se utilizó un viscosímetro electromagnético Cambridge Modelo: EV 1000 Pmax: 15000 psia, Rango de temperatura: -40°F a 392°F, Rango de medición: 0,02cP - 10000cP.

Las medidas de viscosidad se realizaron tanto para la muestra original como para cada porcentaje molar de gas inyectado a 3 temperaturas 133°F (temperatura de reservorio), 200°F y 260°F realizando para cada una de las temperaturas un barrido de presiones desde 300 psia hasta 200 psia obteniendo así un amplio rango de comportamientos. De esta manera se pudo percibir como afecta la inyección de estos gases, la temperatura y la presión a la viscosidad de un crudo extrapesado.

Medición de la densidad: para medir la densidad del fluido recolectado se utilizó el densímetro modelo DMA4500M del cual se obtiene la densidad del fluido, gravedad específica y gravedad API a condiciones estándar (60°F).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Comportamiento del CO_2 y el N_2 a temperatura de 133°F : En las Figuras 2 y 3 se muestran los valores de viscosidad obtenidos tanto para la muestra original de crudo, como los valores obtenidos para las diferentes mezclas en estudio. Se observaron diferencias en la viscosidad al exponerlo a estos dos tipos de gases. Los valores de viscosidad obtenidos con la inyección de CO_2 fueron favorables logrando una disminución de 7,8 % para 18 % CO_2 y de 10,6 % para la inyección de 29%, siendo la disminución mas notable al 65% CO_2 , alcanzando un valor de 69,92%. La solubilidad del CO_2 en el crudo conduce a que se vuelva menos denso y por lo tanto

menos viscoso. A diferencia de la inyección de CO_2 el N_2 no genera el mismo cambio en la viscosidad, este gas inerte aumenta la viscosidad de manera considerable produciendo un aumento de 5,9% para la inyección de 17 % y un aumento mas drástico de 77,5 % para la inyección de 20 % de N_2 , lo que indica que no favorece la movilidad del crudo en el yacimiento. Este comportamiento se debe que al inyectar los porcentajes molares de N_2 la densidad del fluido aumenta y por consiguiente genera un incremento en la viscosidad. Aunado a esto, N_2 tiene la capacidad de volatilizar los componentes livianos del crudo generando moléculas mas pesadas.

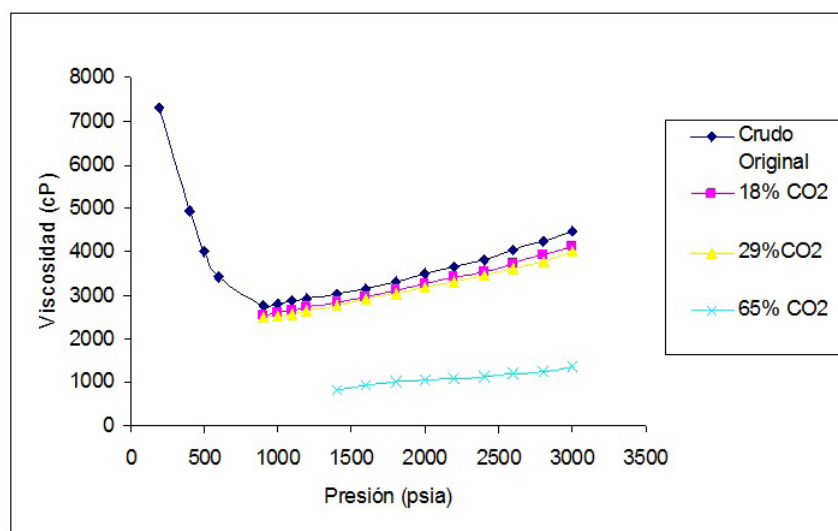


Figura 2. Comportamiento de las viscosidades a temperatura de yacimiento (133°F) en función del incremento de la presión a diferentes composiciones de CO_2

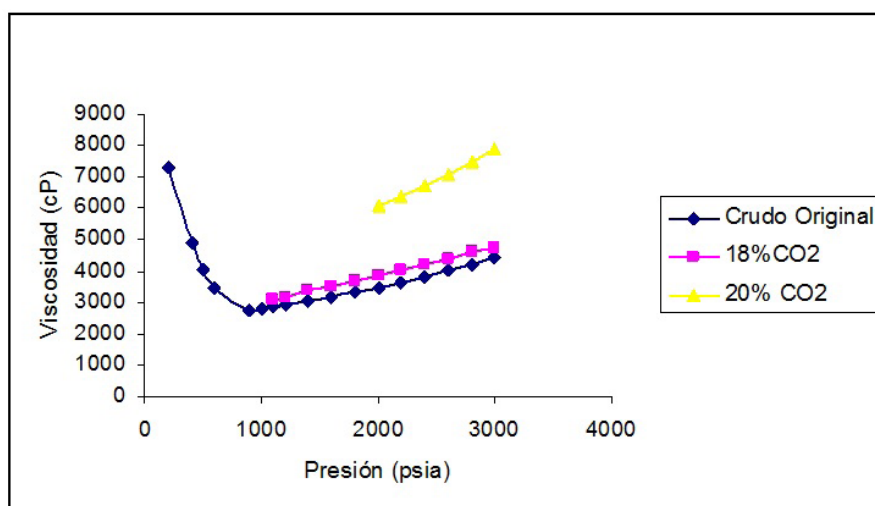


Figura 3. Comportamiento de las viscosidades a temperatura de yacimiento (133°F) en función del incremento de la presión a diferentes composiciones de N_2

Comportamiento del CO₂ y el N₂ a temperatura de 200°F: en las figuras 4 y 5 se muestran los valores correspondientes a las medidas de viscosidad realizadas a una temperatura mayor que la temperatura del yacimiento, en la Figura 4 se puede observar el mismo comportamiento descrito anteriormente, la viscosidad con la inyección de CO₂ disminuye en un rango de 33,42 % a 68,61 % en comparación a la viscosidad obtenida para la inyección de N₂ (Figura 5) que tuvo una discrepancia en los resultados obtenidos para cada inyección, a la temperatura de 200 °F la viscosidad para el 17,83 % de N₂ mostró una disminución de 20,34 %, caso contrario para la inyección

de 20 % de N₂, la cual generó un aumento de 5,85 % en la viscosidad del crudo. Esto nos indica que para el N₂ la cantidad de moles que interactúan con el crudo afectan los valores de viscosidad.

Comportamiento del CO₂ y el N₂ a temperatura de 260°F: los valores presentados en la Figura 6 corresponden a la viscosidad medida a una temperatura de 260°F, la disminución de la viscosidad para la inyección de CO₂ osciló entre 4,88 % - 49,44 %, mientras que para la inyección de N₂ (Figura 7) el aumento en los valores de viscosidad fue de 62,81 %.

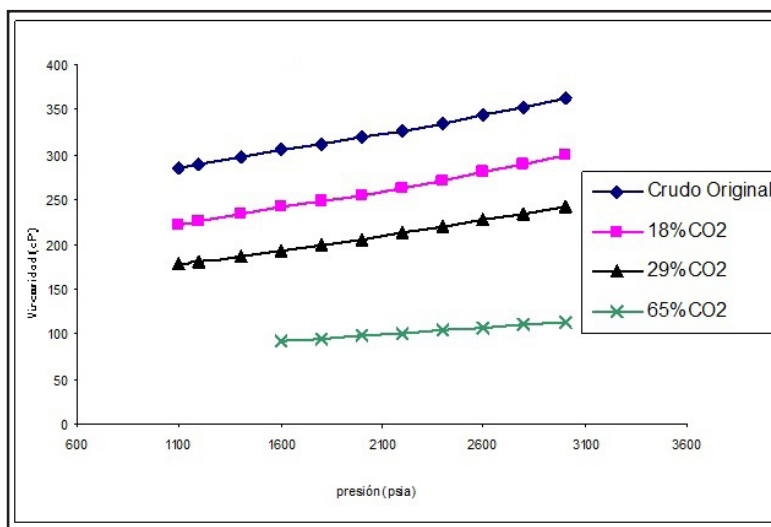


Figura 4. Comportamiento de las viscosidades a 200°F en función del incremento de la presión a diferentes composiciones de CO₂

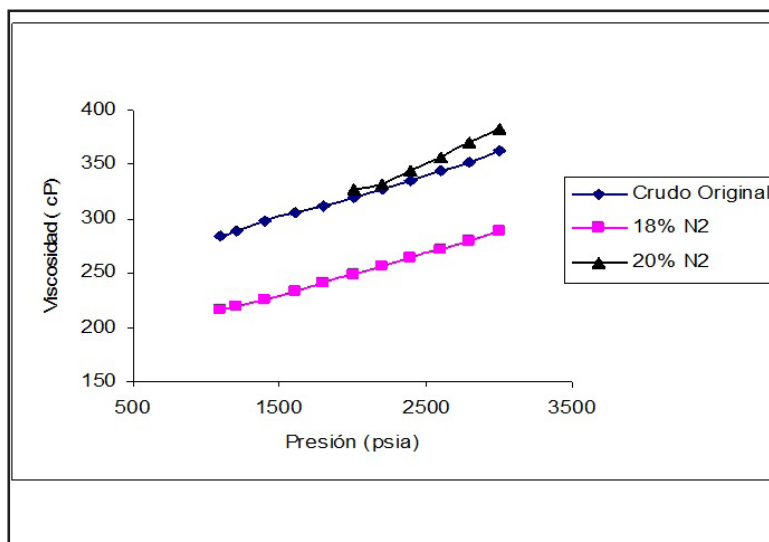


Figura 5. Comportamiento de las viscosidades a 200°F en función del incremento de la presión a diferentes composiciones de N₂

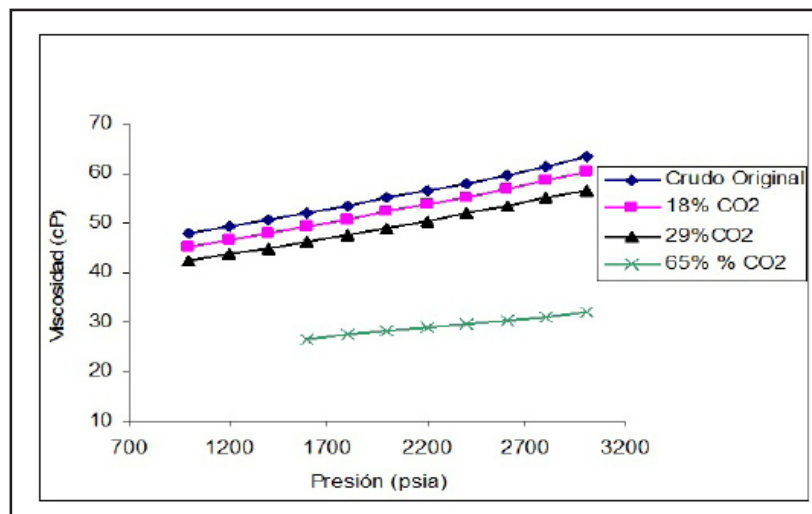


Figura 6. Comportamiento de las viscosidades a 260°F en función del incremento de la presión a diferentes composiciones de CO₂

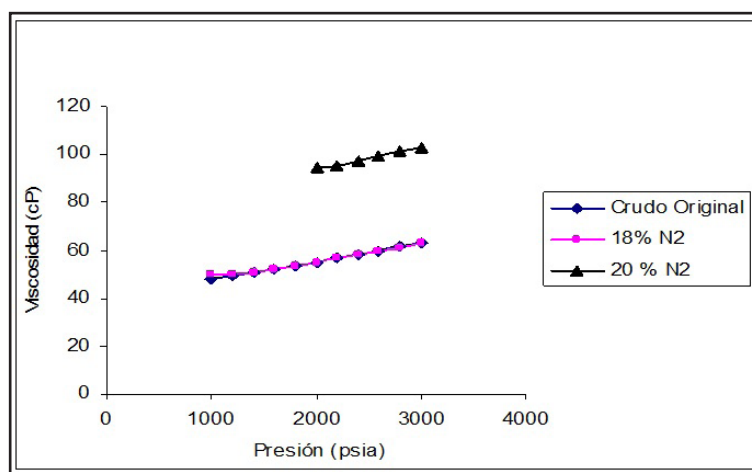


Figura 7. Comportamiento de las viscosidades a 260°F en función del incremento de la presión a diferentes composiciones de N₂

CONCLUSIONES

Las viscosidades del crudo generaron buenos resultados para la inyección del dióxido de carbono, a temperatura de yacimiento se logró una disminución de 7,87 % para el 18 % de CO₂, 10,60 % para la inyección de 28 % y por ultimo una reducción de 69,92 % con la inyección de 65 % molar de CO₂, estos valores tienen gran significado en este parámetro para la extracción de este tipo de hidrocarburos, ya que mejora la movilidad de los crudos extrapesados en el yacimiento garantizando un mayor desplazamiento de los fluidos, desde el yacimiento hasta el pozo. Esto se debe a que el CO₂ tiene buena solubilidad en el petróleo extrapesado. Además el efecto del incremento de la temperatura genera que el CO₂ disminuya aun más la viscosidad del crudo extrapesado. A diferencia del CO₂ el N₂ no ofrece un panorama

favorable en este sentido, ya que ocasiona un aumento en la viscosidad de la muestra de 5.9 % para la inyección de 17 % de N₂ y un aumento mas drástico de 77.5 % para la inyección de 20 % de N₂ lo que indica que no favorece la movilidad del crudo en el yacimiento. Además la viscosidad del crudo en presencia del N₂ se ve afectada por los porcentajes molares inyectados este comportamiento se sigue observando a medida que se incrementa la temperatura.

Los resultados demuestran que en metodologías de inyección de aire en los yacimientos se debe tener en cuenta el efecto de aumento de viscosidad que genera el N₂.

NOMENCLATURA

Pb: Presión de burbuja

P: Presión

F: fuerza tangencial o esfuerzo cortante.

s: superficie de las placas.

v: velocidad de una placa respecto a la otra.

y: espesor de la lámina líquida.

ρ : densidad del fluido

γ : peso específico del líquido = $\rho \cdot g$

g: gravedad.

μ : viscosidad dinámica.

Cp: Centipoise

V: Viscosidad cinemática

RGP: Relación gas petróleo

Bo: Factor volumétrico

η_{Gas} : Moles de soluto Gas.

η_{totales} : Moles de la solución completa

%Xm: Porcentaje molar

REFERENCIAS

- 1 Ahmed T.: Reservoir Engineering Handbook, Third Edition, Elsevier, USA (2006).
- 2 Barberii, E. El Pozo Ilustrado, 4ta. Edición. Caracas. (1998).
- 3 Caraballo, Y., Gimenez J. y Barrutia Y. "Taller de Crudos Pesados y extrapesados". Caracas (2012).



Miguel Angel Pérez
Gerencia de Investigación
Estratégica en Producción
PDVSA Intevep
perezmak@pdvsa.com

CARACTERIZACIÓN FÍSICA Y QUÍMICA DEL TANINO DE DIVIDIVE (*CAESALPINIA CORIARIA*) Y SU EVALUACIÓN COMO AGENTE DEFLOCULANTE EN FLUIDOS DE PERFORACIÓN BASE AGUA

Physical and chemical characterization of tannins from dividivi fruit pods (*Caesalpinia coriaria*) and its evaluation as deflocculant additive in water-based drilling fluids

ABSTRACT

Deflocculating efficiency of tannins extracted from dividivi fruit pods (*Caesalpinia coriaria*) in water-based drilling fluids is evaluated. Rheological behavior of bentonite fluids tainted with sodium chloride, gypsum and cement was studied. The tannins extract in form of dividivi fruit powder contains 47.0 % of total tannins (hidrolized tannins plus condensed tannins), of which 67.4 % corresponds with hidrolized tannins. The performance and efficiency of dividivi tannin respect to its deflocculating property in water-based drilling fluids, before aging, showed similar behavior to a commercial tannin. However, after aging at 350 °F for 16 hours, rheological properties of the drilling fluid substantially decreased, achieving a deflocculation efficiency as much as nine times that of commercial tannin. Dividivi tannins works like deflocculant through positive redox potentials (i.e. capable of oxidizing), while the commercial tannin works at negative redox potentials (i.e. capable of reducing). Nevertheless, both mechanisms of charges compensation are explainable by the theory of the electrical double-layer.

Keywords: dividivi tannin, deflocculant, thinners, clays.

RESUMEN

En este trabajo se caracterizó física y químicamente al tanino dividive y se evaluó su eficiencia como agente defloculante, por medio de la norma ISO10416:2008 para fluidos de perforación base agua. El extracto de tanino obtenido en forma de polvo del fruto de dividive (*Caesalpinia coriaria*), contiene 47,0 % de taninos totales (taninos hidrosolubles + taninos condensados), de los cuales el 67,4 % corresponde a taninos hidrosolubles. El tanino dividive exhibe, en los fluidos de perforación base agua antes del envejecimiento dinámico, una eficiencia defloculante similar al tanino comercial. En cambio, después del envejecimiento dinámico a 350 °F x 16 horas, la eficiencia defloculante se incrementa a 9 veces con respecto al tanino comercial tomado como referencia. El tanino dividive funciona como defloculante a través de potenciales redox positivos (capaz de oxidar), a diferencia del tanino comercial que trabaja a potenciales redox negativos (capaz de reducir). No obstante, ambos mecanismos de compensación de cargas son explicables bajo la teoría de la doble capa eléctrica.

Palabras clave: dividivi tannin, deflocculant, thinners, clays.

INTRODUCCIÓN

La operación de perforación petrolera, es una de las etapas primordiales en la explotación de yacimientos petroleros y gasíferos, cuya meta final es encontrar el petróleo y facilitar su extracción por medio de pozos bien construidos y mantenidos, de forma segura y en el menor tiempo y costo posible. Los gastos de las operaciones de perforación representan el 25 % del costo total de explotación del campo petrolero (1). Los fluidos de perforación representan entre el 15 % y 18 % del costo total de perforar un pozo petrolero y deben cumplir tres requerimientos sumamente importantes: i) ser fáciles de usar, ii) no ser demasiado costosos y iii) amigables ambientalmente (1,2).

La estabilidad del pozo, es uno de los problemas más apremiantes en la perforación, en tal sentido, el tipo de fluido de perforación y la composición son claves para el éxito de la operación. Una gran cantidad de estudios se han realizado sobre los problemas que causan las lutitas y a su vez, se han propuesto métodos para mejorar el desempeño de los fluidos para inhibir el hinchamiento de las arcillas (1,2). Los aditivos más utilizados en los fluidos de perforación son: densificantes, viscosificantes, defloculantes o dispersantes, reductores de pérdida de fluidos, surfactantes, entre otros, de los cuales la gran mayoría están sometidos a regulaciones ambientales (3). En Venezuela, las actividades de perforación petrolera mantiene una dependencia con los aditivos químicos importados, factor que impacta directamente en los costos de perforación y el saneamiento ambiental, aunado al consumo de divisas.

En la actualidad existen cuatro tendencias tecnológicas importantes que se desarrollan de manera paralela en el ámbito mundial para atender los problemas inherentes a la perforación y al riesgo ambiental de los fluidos de perforación, i) La búsqueda de nuevos aditivos que mejoren las propiedades de los fluidos base agua (WBM, por sus siglas en inglés), ii) desarrollo e introducción de nuevas sustancias para los fluidos base aceite (OBM, por sus siglas en inglés), iii) minimización del riesgo ambiental desde el inicio de la formulación de los fluidos, reusar, reciclar los fluidos, recuperar materiales y darles tratamiento antes de la disposición (1; 4) y iv) mejorar las estrategias operacionales para disminuir los residuos de la perforación y la implementación de indicadores de gestión (5-8). Por lo tanto, es una oportunidad de estudiar, desarrollar e introducir aditivos químicos nacionales, sustentables y amigables al ambiente, como estrategia para ser autosuficiente en ciertos renglones de las tecnologías aplicadas a los fluidos de perforación.

La propuesta que se presenta en este trabajo versa sobre la factibilidad del uso de los taninos extraídos del fruto de dividive (*Caesalpinia coriaria*) como aditivo o agente defloculante natural para fluidos de perforación base agua; tiene como finalidad la búsqueda de aditivos naturales con alto valor agregado nacional que disminuyan la dependencia tecnológica en este rubro y sean amigables al ambiente.

PARTE EXPERIMENTAL

La caracterización fisicoquímica del tanino obtenido del fruto del árbol de dividive y la evaluación como agente defloculante, se realizó a través de la siguiente organización del trabajo experimental. La primera etapa, abarcó la recolección y procesamiento del fruto de dividive, la segunda etapa, correspondió a la caracterización física y química del tanino extraído del fruto de dividive y su posterior evaluación como aditivo defloculante en los fluidos de perforación base agua. Los métodos empleados para los análisis cualitativos y cuantitativos en la caracterización y evaluación del tanino de dividive (9) se muestran en la Tabla 1.

Se presenta a continuación una breve descripción de los procedimientos utilizados para la recolección, procesamiento y caracterización fisicoquímica de las muestras de fruto y tanino dividive. Así como la evaluación del comportamiento reológico del tanino dividive como agente defloculante.

Recolección, pretratamiento y procesamiento del fruto de dividive

Para el tratamiento de la muestra, se procedió a la limpieza de 3,0 kg de frutos, que consistió en el retiro de la tierra adherida, polvo y telarañas. Se procedió a su secado en estufa a 50 °C por 24 horas, para luego aclimatarlos a temperatura ambiente. Se molieron los 3,0 kilogramos de frutos en porciones de 250 g en una licuadora Oster de dos velocidades, con tiempos promedios de molienda entre 10 – 15 s, utilizando la primera velocidad para evitar daño a las semillas e incorporación de polisacáridos (gomas naturales) de la semilla. Posteriormente, se colocaron porciones de 250 g de los frutos molidos en la tamizadora con mallas desde 325 hasta 200 correspondientes a la granulometría de 45 µm hasta 75 µm.

Propiedades organolépticas, físicas y químicas

Con la finalidad de percibir por medio de los sentidos las características del fruto y del extracto sólido de tanino (polvo), se procedió a observar, captar y tocar, el color, olor, sabor, la apariencia y la textura.

Fueron determinadas las propiedades fisicoquímicas básicas, tales como: humedad, pH, solubilidad, densidad, granulometría e higroscopicidad. La determinación del porcentaje de humedad se llevo a cabo por medio de los métodos de Karl Fisher, balanza de humedad y secado por estufa a 55 °C. La solubilidad se determinó en 100 ml de agua destilada a temperatura ambiente variando la concentración de taninos. La determinación del pH se realizó a una solución del 2 % de extracto sólido de tanino. La densidad se halló por diferencia de pesos de volúmenes conocidos a temperatura ambiente. La determinación de la higroscopicidad, a través de la determinación del porcentaje de humedad de muestras expuestas por 6, 16 y 22 horas a temperatura ambiente y humedad relativa de 78 %. Se determinó la granulometría del extracto sólido de tanino utilizando un juego de tamices conformado con los números de mallas de 100, 200 y 325.

Determinación del porcentaje de taninos

La determinación de los taninos totales, se realizó por el método de extracción soxhlet con una solución etanol:agua (20:80) sobre los frutos enteros con 6%. Las pruebas de extracción húmeda realizaron por triplicado con pesos de muestras entre 8,5000 g a 10,0000 g.

Por medio de la modificación de la Norma ISO 9648:1998 para la determinación del contenido de taninos hidrosolubles en el sorgo, se analizó el porcentaje de taninos hidrolizables en el extracto seco de tanino proveniente del fruto de dividive. Luego, se prepararon soluciones de ácido tánico patrón a distintas concentraciones y se realizó una curva de calibración de absorbancia versus la concentración de ácido tánico por espectrofotetría UV-Visible a una longitud de onda de 525 nm, después, se midió la absorbancia de las muestras, se trasladó a la curva patrón y se determinó la concentración de taninos hidrolizables como ácido tánico.

Identificación de grupos funcionales del tanino dividive

Por medio del análisis comparativo de los grupos funcionales de los espectros de infrarrojos, se analizó de forma cualitativa las semejanzas estructurales de los grupos polifenólicos que diferencian a los taninos en taninos hidrolizables, complejos y condensados.

Evaluación de la eficiencia defloculante y desempeño reológico del tanino dividive

La norma ISO 10416:2008 se refiere a la evaluación de la capacidad defloculante de los adelgazantes de forma relativa y comparativa, a través del desempeño o capacidad para restaurar las propiedades reológicas del

fluido, tales como el punto cedente y los geles desde un estado completamente floculado a un estado semi-disperso o disperso.

Preparación de la formulación base del fluido de perforación

Se preparó una suspensión acuosa de 150 g, dispersando 420 g de bentonita neutra en agua destilada, para lograr una suspensión con un contenido de sólidos del 28 % ± 0,1 %. Se agitó por 2,5 horas, se envasó herméticamente y se dejó envejecer por 16 horas a temperatura ambiente.

Preparación del fluido de perforación base agua sin exceso de NaCl

A un barril de laboratorio (350 mL) de la suspensión de arcilla preparada, se le agregó 1,75 g de sal común (NaCl). El fluido resultante se llevó a pH 9,5 por ajuste con una solución de NaOH (1mL = 0,25 g NaOH) (ver Tabla 2).

Preparación del fluido de perforación base agua con exceso de NaCl

A un barril (350 mL) de la suspensión de arcilla preparada se le agregó 5 g de yeso (CaSO_4) y 4 g de sal común (NaCl). El fluido resultante se llevó a pH 9,5 por ajuste con una solución de NaOH (1mL = 0,25 g NaOH) (ver Tabla 3).

Cálculo de la eficiencia defloculante de los taninos

Se calculó la eficiencia defloculante (E) como el porcentaje de desempeño de la muestra de defloculante al ser evaluada sobre una o diversas variables reológicas, tales como la viscosidad plástica (VP), el punto cedente (PC) y los geles; en comparación con el desempeño mostrado por el defloculante comercial aplicado sobre las mismas variables reológicas. La relación de eficiencia expuesta en la norma viene dada por la ecuación:

$$Es \cdot Ps = Er \cdot Pr \quad (1)$$

Donde:

Es = Eficiencia de la muestra.

Ps = Desempeño de la muestra en alguna variable reológica (viscosidad plástica, punto cedente y geles).

Er = Eficiencia de la referencia comercial.

Pr = Desempeño de la referencia comercial en alguna variable reológica (viscosidad plástica, punto cedente y geles).

Tabla 1. Métodos empleados para los análisis cualitativo y cuantitativo de la caracterización y evaluación de las muestras de fruto y tanino del dividive

DESCRIPCIÓN	PARÁMETRO	MÉTODO
Pretratamiento de la muestra de fruto de dividive	Limpieza	Soplado con aire comprimido
	Secado	Por convección de aire caliente (gravimétrico)
	Talla y peso	Regla y balanza de precisión
	Molienda y trozado	Molino trozador eléctrico
Propiedades organolépticas del tanino de dividive	Color Olor Sabor Apariencia Textura	Sensorial
Propiedades físicas y químicas del tanino de dividive	pH	Potenciométrico/Electrodo de pH
	Densidad	Picnométrico
	Humedad	Karl Fisher (culombimétrica) Térmico IR (gravimétrico) Por convección de aire caliente (gravimétrico)
	Solubilidad	Máxima cantidad de soluto en gramos que puede disolverse en 100 g de solvente a 25 °C
	Granulometría	(10) / Tamizado con mallas ASTM
Porcentaje de taninos hidrosolubles y totales	Taninos totales	Extracción soxhlet con solventes
	Taninos hidrosolubles	11) (Modificado) Espectrofotometría UV-Visible
	Identificación grupos funcionales orgánicos	Espectroscopía de infrarrojo con transformada Fourier (FTIR)
Eficiencia defloculante del tanino dividive	Reología	(12)/API 13I Supplement 2 - 01-June / y ANSI/API 13B-1/ISO 10414-1 Viscosimetría rotacional/ Modelo reológico Bingham

Tabla 2. Formulación base del fluido de perforación

FORMULACIÓN	TANINO COMERCIAL	TANINO DIVIDIVE
Bentonita prehidratada (28% p/p) (lb)	98	98
NaCl pa. 99 % (g)	1,75	1,75
Defloculante (lb)	5	5
NaoH (ajuste de pH=9,5) (mL)	2,0	2,0

Tabla 3. Formulación base del fluido de perforación base agua con exceso de NaCl

FORMULACIÓN	TANINO COMERCIAL	TANINO DIVIDIVE
Bentonita prehidratada (28% p/p) (lb)	98	98
Yeso (CaSO ₄) (g)	5	5
NaCl pa. 99 % (g)	4	4
Defloculante (lb)	8	8
NaoH (ajuste de pH=9,5) (mL)	3,0	4,0

PARTE EXPERIMENTAL

Caracterización física y química del tanino de dividive

Propiedades organolépticas y fisicoquímicas

Las principales propiedades organolépticas y fisicoquímicas realizadas al extracto seco de tanino del fruto de dividive, se aprecian en la Tabla 4 y 5.

Tabla 4. Propiedades organolépticas

PROPIEDADES	PERCEPCIÓN
Color	Amarillo ocre
Olor	Característico
Sabor	Astringente
Apariencia	Polvo fino

Tabla 5. Propiedades fisicoquímicas

PROPIEDADES	RESULTADOS
Humedad (%)	7,69
Higroscopicidad	No higroscópico
pH (Sol. al 2%)	4,4
Solubilidad (g/100mL) (pH alcalino)	0,2041
Densidad (g/mL)	0,6120
Granulometría	45 µm a 75 µm

Determinación del porcentaje de taninos totales

El contenido total de taninos hidrolizables como condensados, obtenidos a partir del fruto entero o vaina del dividive por extracción soxhlet líquido-sólido, se muestra en la Tabla 6.

Tabla 6. Porcentaje de taninos totales en frutos de dividive

MUESTRA FRUTO DIVIDIVE	PESO FRUTO SECO (g)	PESO FRUTO SECO (DESPUÉS DE LA EXTRACCIÓN) (g)	TANINOS TOTALES (%)
1	8,5726	4,2762	49,89
2	8,9997	3,8082	42,32
3	9,9868	4,7999	48,06
Promedio Desviación Estándar			47,00 % 4,00

Determinación del porcentaje de taninos hidrolizables

El contenido de tanino hidrolizable en el extracto seco de tanino del fruto de dividive, como ácido tánico, se presenta en la Figura 1.

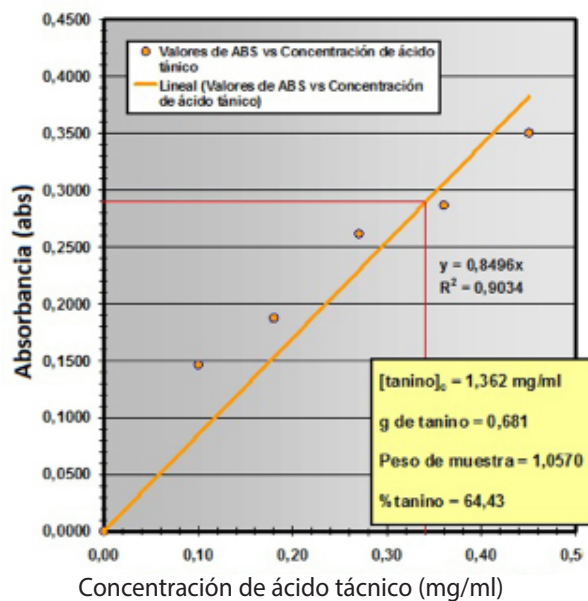


Figura 1. Curva de calibración con ácido tánico patrón

Análisis por espectrometría de Infrarrojo (FT-IR)

En la Figura 2, se presentan los espectros FT-IR individuales de las muestras de ácido tánico, tanino de referencia y tanino dividive. Se puede apreciar la superposición de

los espectros FT-IR de los taninos de referencia y dividive con respecto al espectro FT-IR del patrón de ácido tánico, observándose las coincidencias espectrales y similitudes de los grupos polifenólicos.

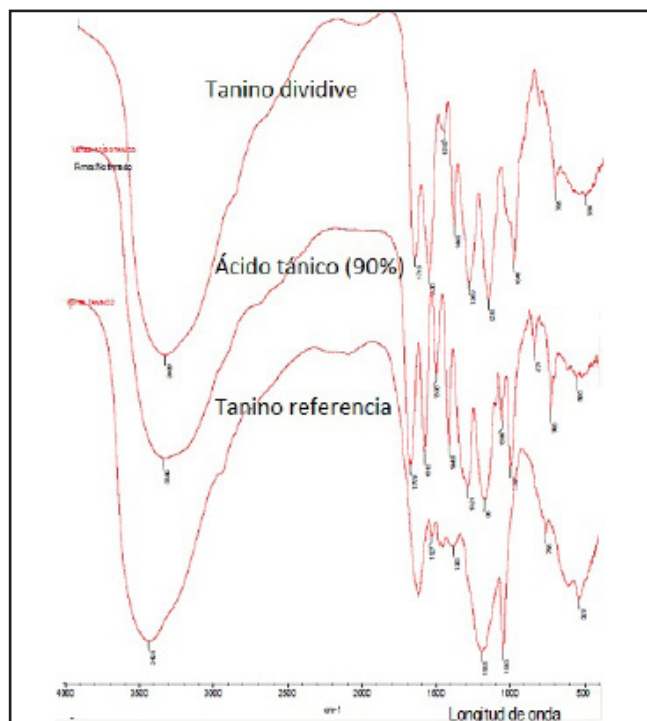


Figura 2. Espectros de FT-IR del ácido tánico, tanino dividive y del tanino referencia

Eficiencia defloculante del tanino de dividive

La eficiencia defloculante del tanino dividive, se

determinó sobre la base del desempeño de las propiedades reológicas de punto cedente y geles de las formulaciones contaminadas, aplicando la ecuación (1)

Tabla 7. Eficiencia defloculante del tanino dividive a diferentes temperaturas de envejecimiento rotativo a temperatura ambiente

PARÁMETRO REOLÓGICO	EFICIENCIA		
	EFICIENCIA INICIAL (EI)	EFICIENCIA DESPUÉS DE 16 H A 150 °F (E150)	EFICIENCIA DESPUÉS DE 16 H A 350 °F (E350)
Punto cedente (PC) (lb/100pie2)	1,0	1,0	9,2
Esfuerzo de gel 10s (lb/100pie2)	0,9	0,9	3,2
Esfuerzo de gel 10min (lb/100pie2)	1,0	1,4	1,2

DISCUSIÓN

Propiedades organolépticas y fisicoquímicas

Las características organolépticas del tanino dividive fueron similares a las del ácido tánico patrón y coinciden con la información hallada en la literatura especializada, sin embargo, la coloración y el olor, son características particulares que dependen de cada especie vegetal. Al extracto seco obtenido a partir de la molienda de la corteza del fruto de dividive, se le determinó la humedad por medio de tres métodos: Método de desecación por estufa, método de Karl Fisher y método por balanza de humedad por radiación infrarroja, siendo el método de Karl Fisher el empleado por ser el de mayor precisión y exactitud. El valor $7,69 \% \pm 0,01$ de humedad reportado en la Tabla 5, es el resultado obtenido por el método de Karl Fisher.

Determinación del porcentaje de taninos totales

La determinación del porcentaje de taninos totales se llevó a cabo por medio de la extracción soxhlet en agua-etanol a una relación 80:20 por triplicado, con un volumen de mezcla extractiva aproximada de 500 ml por 15 días de extracción, hasta lograr solución clara. El resultado obtenido promedio fue de $47 \% \pm 4 \%$ de taninos totales, coincide con el reportado en la literatura donde mencionan al dividive como uno de los árboles con mayor porcentaje de taninos, destacándose entre un 45 % y 50 %. Como la clasificación de los taninos está basada prácticamente en la solubilidad de los taninos en agua y a la complejidad de las estructuras químicas;

mientras más complejas sean estas estructuras tánicas, menor será su solubilidad en agua.

Determinación del porcentaje de taninos hidrolizables

La determinación del porcentaje de taninos hidrolizables a partir de la fracción de taninos totales, se realizó por medio de la modificación parcial de la norma ISO9648:1988 referida a la determinación del contenido de tanino en los granos de sorgo por medio del análisis espectrofotométrico UV-Visible. A partir del ácido tánico estándar, se prepararon soluciones estándares diluidas para la elaboración de una curva de calibración y hallar, luego la concentración de taninos hidrolizables en la muestra de extracto seco de taninos del dividive, al introducir la medida de la absorbancia obtenida a una longitud de onda de 525 nm en la gráfica. Se obtuvo que el 64,4 % de esta fracción sólida de taninos totales corresponde a taninos hidrolizables, por lo tanto, del 47 % de taninos totales, aproximadamente el 30,3 % son taninos hidrolizables, que por diferencia porcentual, el 14,7 % corresponde a los taninos condensados.

Análisis por espectrometría de Infrarrojo (FT-IR)

Al extracto seco de taninos del dividive se le realizó un barrido espectral por IR, el cual fue comparado con los espectros IR del ácido tánico estándar y del tanino comercial tomado como referencia. Del análisis general de los espectros IR obtenidos, se observa la presencia de bandas de grupos -OH asociadas ácidos carboxílicos ($\nu_{C=O}$) y a grupos fenólicos (δ_{OH} y ν_{OH}), localizadas en tres regiones dominantes, las regiones entre $3.500 - 3.250 \text{ cm}^{-1}$, $1.800 - 1.200 \text{ cm}^{-1}$ y la de $1.200 - 700 \text{ cm}^{-1}$ (Tabla 8).

Tabla 8. Bandas espectrales IR dominantes de los taninos bajo estudio

REGIÓN DEL ESPECTRO DE INFRARROJO			
BANDA CARACTERÍSTICA (CM-1)		BANDAS CARACTERÍSTICAS (CM-1)	BANDAS CARACTERÍSTICAS (CM-1)
Ácido tánico	3369	1709, 1612, 1536, 1448, 1381 y 1206	1089, 1032, 871, 780, 500 y 432
Tanino comercial	3329	1613, 1527, 1361 y 1188	1188, 1043, 756 y 529
Tanino dividive	3409	1715, 1620, 1518 1449, 1349 y 1215	1043, 764, 554

La coincidencia entre las bandas espectrales FT-IR de la muestra de dividive con las del ácido tánico fue de un 82 %, siendo esta similitud consistente con el mayor contenido de taninos hidrolizables hallado en el tanino dividive. Esto indica la presencia de grupos de compuestos similares entre estos dos tipos de taninos, tales como las estructuras pirogálicas. En cambio, cuando se superpone las bandas espectrales FT-IR de la muestra del tanino de referencia, al espectro del ácido tánico, el porcentaje de coincidencia fue del 32 %, lo cual indica que el tanino de referencia contiene menos taninos hidrolizables, por ende,

se encuentra más enriquecido en taninos condensados, es decir, en estructuras pirocatequínicas. El análisis espectral FT-IR de las bandas dominantes, permitió clasificar a los taninos de diferentes especies vegetales, en dos grandes grupos, taninos hidrolizables y condensados (15). Así, cuando se comparó el tanino de dividive con otros taninos de especies vegetales conocidas, es posible observar a que grupo tánico se asemeja más. (Tablas 9 y 10) y (Figura 3).

Tabla 9. Especies con mayores porcentajes de taninos hidrosolubles

ESPECIE	REGIÓN DEL ESPECTRO DE INFRARROJO		
	BANDA CARACTERÍSTICA (CM-1)	BANDAS CARACTERÍSTICAS (CM-1)	BANDAS CARACTERÍSTICAS (CM-1)
roble (<i>Quercus montana y velutina</i>)	3420	1738, 1615, 1.514 1453 y 1324	1200, 1150, 1114, 1032, 975, 840 y 813
roble (<i>Quercus macrolepis</i>)	3422	1738, 1612, 1.450 y 1324	1200, 150, 1111 1024, 840 y 765
castaña (<i>Castanea dentana y satina</i>)	3425	1739, 1616, 1452 y 1321	1176, 1037, 900, 866, 818 y 768

Tabla 10. Especies con mayores porcentajes de taninos condensados

ESPECIE	REGIÓN DEL ESPECTRO DE INFRARROJO		
	BANDA CARACTERÍSTICA (CM-1)	BANDAS CARACTERÍSTICAS (CM-1)	BANDAS CARACTERÍSTICAS (CM-1)
Quebracho (<i>Schinopsis lorentzii</i> y <i>balansae</i>)	3430	1617, 1522, 1451 1369 y 1285	1280, 1200, 1150, 1100, 1032, 975, 840 y 813
Mimosa (<i>Acacia meamsii</i> y <i>dealbata</i>)	3415	1618, 1509, 1453 y 1338	1240, 1150, 1100, 1020, 840 y 765

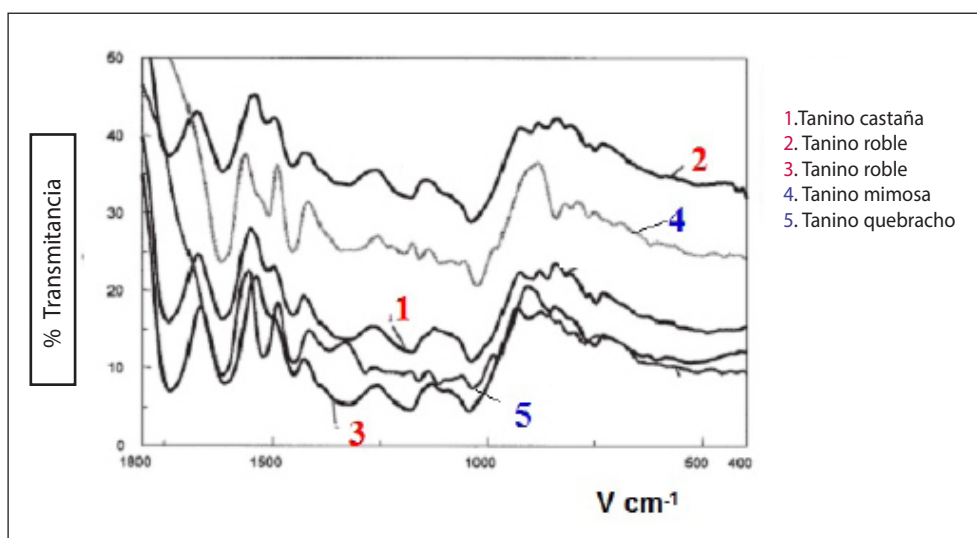


Figura 3. Comparación cualitativa de los espectros de FT-IR de las especies vegetales tánicas más conocidas (15)

Ensayo de defloculación para la evaluación del tanino dividive de acuerdo a la norma ISO: 10416:2008

Determinación de las propiedades reológicas a través de la viscosidad plástica (VP), antes y después del envejecimiento para el fluidos base sin contaminación

La viscosidad plástica del fluido sin contaminación con tanino de referencia, fue ligeramente menor después del envejecimiento a 150 °F x 16 horas, respecto al fluido que contenía tanino dividive. Sin embargo, este comportamiento similar cambió después del envejecimiento a 350 °F x 16 horas, al observarse que la viscosidad plástica aumentó al doble, lo cual no ocurre con el fluido que contiene tanino dividive, que mantiene un comportamiento reológico similar tanto a 150 °F como a 350 °F (Figura 4).

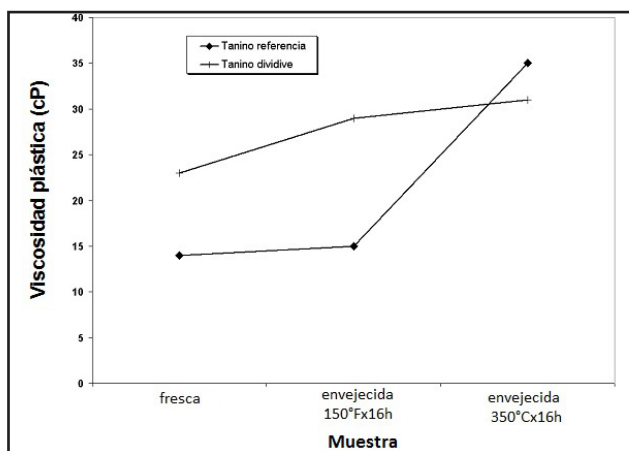


Figura 4. Viscosidad plástica (VP), antes y después de envejecimiento

Determinación de las propiedades reológicas a través del punto cedente (PC), antes y después del envejecimiento

El punto cedente, antes y después del envejecimiento, se comportó de modo similar a la viscosidad plástica de ambos fluidos. Cabe destacar, que el fluido con tanino comercial experimentó un aumento del punto cedente de aproximadamente seis veces después de envejecer a 350 °F x 16 horas, con respecto al punto cedente observado después del envejecimiento a 150 °F. En comparación con el fluido que contenía tanino dividive, el comportamiento reológico de esta variable, no mostró incrementos drásticos al elevar la temperatura de envejecimiento (Figura 5).

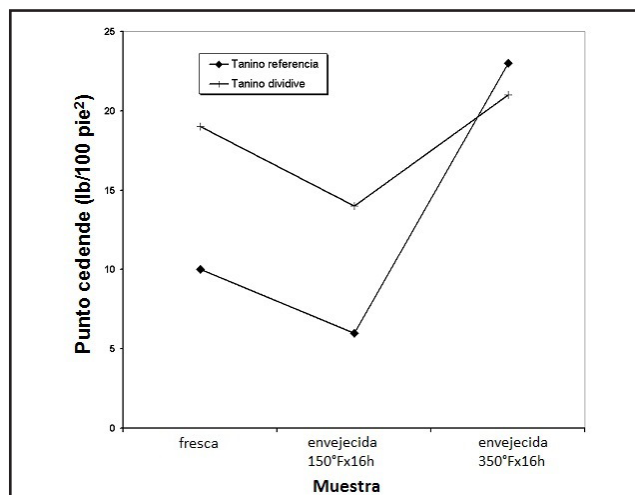


Figura 5. Punto cedente antes y después del envejecimiento

Determinación de las propiedades reológicas a través de la viscosidad plástica (VP), antes y después del envejecimiento para el fluido base contaminado

Las viscosidades plásticas fueron similares en ambos fluidos contaminados después del envejecimiento. Sin embargo, esta variable reológica se vio afectada en mayor grado cuando se elevó la temperatura de envejecimiento a 350 °F (Figura 6).

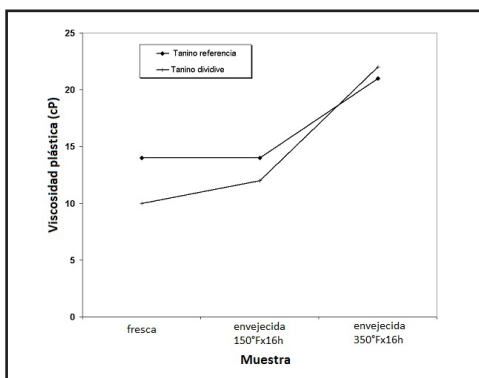


Figura 6. Viscosidad plástica a distintas temperaturas de envejecimiento

Determinación de las propiedades reológicas a través del punto cedente (PC), antes y después del envejecimiento

En el fluido contaminado que contenía tanino dividive, disminuyó el punto cedente al incrementarse la temperatura de envejecimiento, en contraste, el punto cedente correspondiente al fluido contaminado que contenía el tanino comercial, se incrementó súbitamente al llegar a la temperatura de envejecimiento de 350 °F (Figura 7).

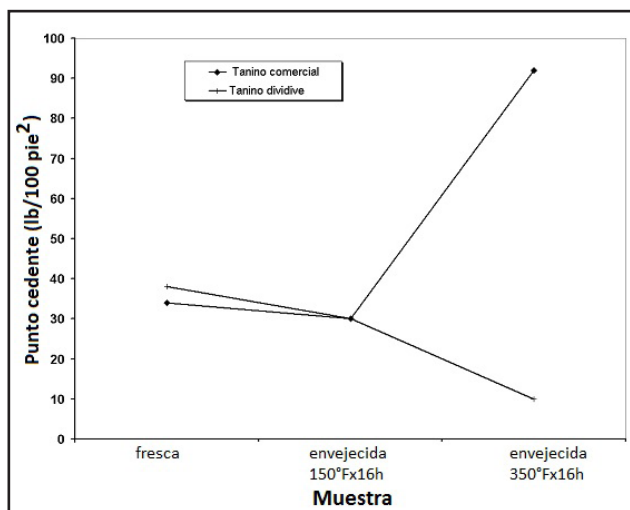


Figura 7. Punto cedente antes y después del envejecimiento

Eficiencia defloculante del tanino de dividive

La eficiencia defloculante con respecto al punto cedente del tanino dividive a temperatura ambiente y después del envejecimiento a 150 °F por 16 horas, fue igual a la del tanino referencia. Sin embargo, después del envejecimiento a 350 °F por 16 horas, la eficiencia defloculante del tanino dividive se elevó a 9,2 veces con relación al tanino de referencia (Tabla 8). Cuando se observa el comportamiento de la misma variable; pero con respeto al esfuerzo de gel, el tanino dividive manifiesta para geles de 10 s una eficiencia 10% por debajo de la eficiencia del tanino de referencia, trabajando a temperatura ambiente y después del envejecimiento a 150 °F por 16 horas. No obstante, al elevarse la temperatura de envejecimiento a 350 °F, la eficiencia defloculante mejora 320%, es decir, 3,2 veces con respecto al tanino de referencia (ver Tabla 8). Para los geles de 10 minutos, la eficiencia defloculante del tanino dividive a temperatura ambiente fue igual a la de la referencia, en contraste, después del envejecimiento tanto a 150 °F como a 350 °F por 16 horas, la eficiencia defloculante se incrementó a 1,4 y 1,9 veces, respectivamente. Esta tendencia de mejorar la eficiencia defloculante con la temperatura de envejecimiento del tanino dividive, debe estar relacionada con el alto porcentaje de taninos hidrolizables (64 %)

en el extracto seco. Cuando se someten los fluidos base agua con tanino de dividive a las dos temperaturas de envejecimiento ensayadas en estas pruebas, por tiempo de 16 horas, experimentan una disminución del pH más acentuada que en los fluidos que contienen el tanino de referencia, esta disminución es debida al mayor aporte de iones hidrónico (H_3O^+) en solución dada por la hidrólisis de los grupos de ácidos carboxílicos de bajo peso molecular presentes en mayor porcentaje en el dividive debido a los taninos hidrolizables. Este comportamiento es consistente, cuando se compara el potencial redox (Eh) de los fluidos bentoníticos con tanino dividive y tanino de referencia, antes y después de la floculación. Cuando el fluido se encuentra en estado floculado, se le va adicionando poco a poco tanino dividive, el potencial redox del medio va cambiando hacia potenciales cada

vez más positivos, experimentando un leve punto de inflexión cuando alcanza una concentración de taninos dividive de 0,80 lb/bbl, logrando un estado al cual se denomina pseudo estado defloculado en el intervalo positivo, en cambio, cuando se le agrega tanino de referencia al medio, este cambia paulatinamente, pero de forma similar al sistema anterior, va pasando también a un pseudo estado defloculado; pero en el intervalo de potenciales redox negativos. En ambos casos, estos pseudos estados defloculados, se hallan alejados de un estado defloculado inicial; es decir, no es necesario anular todas las cargas eléctricas para conseguir una adecuada defloculación, lo que conlleva a inferir que la separación interpartículas debida a los dos tipos de taninos, transcurre por mecanismos diferentes siguiendo el modelo de la doble capa eléctrica difusa (Figura 8).

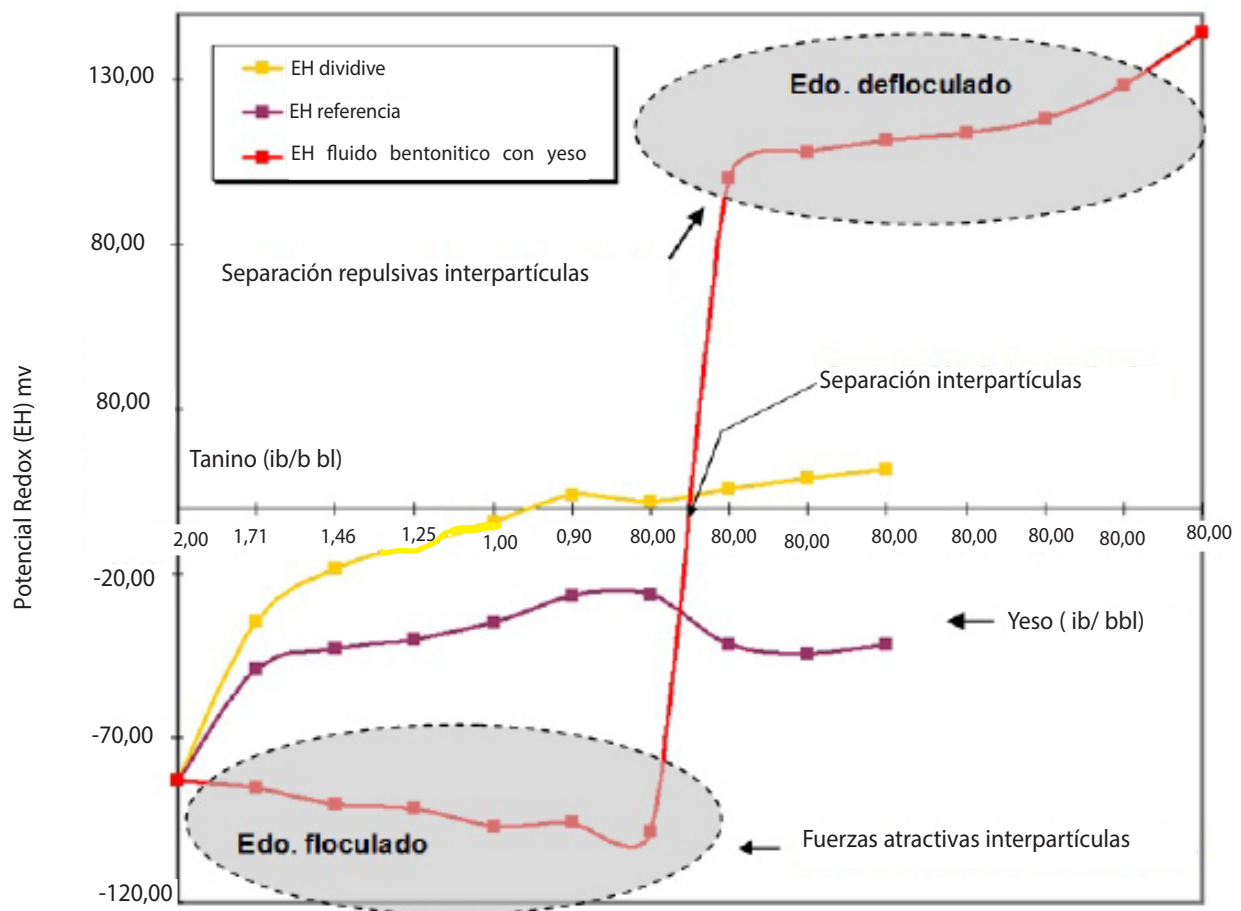


Figura 8. Forma de actuar de los taninos de dividive y comercial (referencia) ensayados sobre el estado floculado de un fluido bentonítico, monitoreado por el potencial redox (Eh) del medio dispersante

CONCLUSIONES

1. El tanino dividive, exhibe en los fluidos base agua evaluados una eficiencia defloculante antes del envejecimiento similar al tanino de referencia. En cambio, después del envejecimiento a 350 °F x 16 horas, la eficiencia defloculante del tanino natural dividive fue de 9,2 veces superior con respecto al desempeño del punto cedente (disminución de la cedencia) y 1,3 a 1,4 veces mayor con relación al desempeño de los geles (disminución de los geles 10 s y 10 min).

2. El tanino dividive, actuó como defloculante a través de potenciales redox positivos, a diferencia del tanino de referencia (tanino modificado comercial) que trabaja a potenciales redox negativos. No obstante, ambos mecanismos de compensación de cargas son explicables bajo el modelo de la doble capa difusa.

3. La muestra de fruto de dividive analizada, contiene 47,0 % de taninos totales (taninos hidrosolubles + taninos condensados), de los cuales el 67,4 % corresponde a taninos hidrosolubles.

4. La densidad del tanino dividive fue menor a la del tanino de referencia, debido en parte, a la contribución de las sales de hierro existentes en el tanino de referencia.

REFERENCIAS

- 1 Khodja, M., Canselier, J. P., Bergaya, F., Fourar, K., Khodja-Saber, M., Cohaut, N. and Benmounah, A. (2010). Shale problems and water-based drilling fluid optimization in Hassi Messaoud Algerian oil field. *Appl. Clay Sci.* 49, 383-393.
- 2 Lummus, J. L. and Azar, J. J. (1986). Drilling fluids. Drilling fluids optimization: a practical field approach.
- 3 International Petroleum Industry Environmental Conservation Association (IPIECA). (2009). Drilling fluids and health risk management: A guide for drilling personnel, managers and health professionals in the oil and gas industry. Documento en línea. Disponible en: www.ogp.org.uk/pubs/396.
- 4 Getliff, J. M., Bradbury, A. J., Sawdon, C. A., Candler, J. E., & Loklingholm, G. (2000, January). Can advances in drilling fluid design further reduce the environmental

- 5 effects of water and organic-phase drilling fluids?. In SPE International Conference on Health, Safety and Environment in Oil and Gas Exploration and Production. Society of Petroleum Engineers.
- 6 Paulsen, J. E., Saasen, A., Jensen, B. and Grinrød, M. (2001). Key environmental indicators in drilling operations. SPE 71839.
- 7 Paulsen, J. E., Saasen, A., Jensen, B., Thore Eia, J. and Helmichsen, P. (2002). Environmental advances in drilling fluid operations applying a total fluid management concept. AADE.
- 8 Patel, A., Stamatakis, E., Young, S. and Stiff, C. (2002). Designing for the future – A review of the design, development and inhibitive water-based drilling fluid.
- 9 Koorgol, R., Mahdeloci, S., Porkareh, M. H., Saman, P. G. and Shakouri, M. J. (2011). Presenting operational strategies for reducing drilling wastes as the first phase of waste management. *Annals of Biological Research*. 2, (1), 241-243 pp.
- 10 Anderson, R. (1987). Sample pretreatment and separation. 1a ed. London, UK: John Wiley & Sons.
- 11 ISO 3310-1: (1982). Test sieves. Technical requirements and testing. Part 1. Test sieves of metal wire cloth.
- 12 ISO 9648: 1988. Sorghum. determination of tannin content.
- 13 ISO 10416. (2008). Petroleum and natural gas industries field testing of drilling fluids. Section 14: Deflocculation test for thinner evaluation, 41-46 pp.
- 14 Giurginca, M., Badea, N., Miu, L. and Mechea, A. (2006). Spectral technics for identifying tanning agents in the heritage leather items. *Rev. Chim.* 58, (9), 923.



TECNOLOGÍA

VISIÓN TECNOLÓGICA



VOLUMEN 18
Número 1 / 2015