## UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA



DE MÉXICO

# FACULTAD DE QUÍMICA

## DETERMINACION EXPERIMENTAL DE LAS PROPIEDADES REOLOGICAS DE MEZCLAS DE CRUDOS PESADOS Y LIGEROS PARA MEJORAR SU FLUIDEZ

### TESIS

# QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

# **INGENIERA QUÍMICA**

## PRESENTA

**Claudia Nayibe Carrillo Santana** 

## **DIRECTOR DE TESIS**

Dr. José Luis Mendoza de la Cruz



Ciudad de México

2019



Universidad Nacional Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

### DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

### **JURADO ASIGNADO:**

PRESIDENTE:	Carlos Mauricio Castro Acuña
VOCAL:	Juan Mario Morales Cabrera
SECRETARIO:	José Luis Mendoza de la Cruz
1ER. SUPLENTE:	Ma. Guadalupe Lemus Barajas
2° SUPLENTE:	Federico Daniel Sandoval Ibarra

## SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

INSTITUTO MEXICANO DEL PETRÓLEO (IMP). Eje Central Lázaro Cárdenas Norte 152, San Bartolo Atepehuacan, Ciudad de México. C.P. 07730.

#### ASESOR DEL TEMA:

Dr. José Luis Mendoza de la Cruz

### SUSTENTANTE (S):

Claudia Nayibe Carrillo Santana

2

Contenido	Pág.
Contenido	3
Lista de Figuras	6
Lista de Tablas	9
Resumen	10
Abstract	11
Introducción	12
Objetivo general:	13
Objetivos específicos:	13
Hipótesis:	13
1 CONCEPTOS FUNDAMENTALES	14
1.1 Viscosidad de los líquidos	14
1.1.1 Reología	15
1.1.2 Importancia de la reología	16
1.2 Diferencia entre flujo y deformación	16
1.2.1 Velocidad de corte y esfuerzo de corte	17
1.2.2 Velocidades de corte	20
1.2.3 Dimensiones y unidades básicas	20
1.2.4 Unidades de reología cotidianas	21
2 LIQUIDOS NEWTONIANOS	24
2.1 Viscosidad	24
2.1.1 Viscosidad absoluta o dinámica	24
2.1.2 Viscosidad cinemática	26
2.2 Viscosidad de los líquidos newtonianos	27
2.3 Variación de la viscosidad newtoniana con la tempe	eratura 28
2.4 Efecto de la presión sobre la viscosidad	29
2.5 Percepción cotidiana de la viscosidad	
2.6 Límite del comportamiento newtoniano	31
2.7 Líquidos no newtonianos.	

3	VISC	OSIMETRIA
3	8.1 V	scosímetros
	3.1.1	Calibración
	3.1.2	Artefactos
	3.1.3	Efectos de pared
	3.1.4	Evaporación40
	3.1.5	Sedimentación/separación41
	3.1.6	Daño químico41
	3.1.7	Daño mecánico42
	3.1.8	Muestreo42
	3.1.9	Prueba de alta velocidad42
	3.1.1	0 Partículas suspendidas43
	8.2 D	iseño del viscosímetro44
	3.2.1	Consideraciones generales44
	3.2.2	Viscosímetros comerciales de tensión controlada45
3	3.3 G	eometrías del viscosímetro no simple46
	3.3.1	Viscosímetros de cilindros concéntricos
	3.3.2	Viscosímetro de placas paralelas rotatorio
4	EQUI	POS Y METODOLOGÍA EXPERIMENTAL
4	ŀ.1 V	scosímetro electromagnético a fuerza constante
	4.1.1	Calibración del viscosímetro electromagnético52
	4.1.1	.1 Calibración del sensor de temperatura52
	4.1.1	.2 Calibración del manómetro digital de presión53
	4.1.1	.3 Calibración de la viscosidad de extremo alto del pistón53
	4.1.1	.4 Calibración de la viscosidad de extremo bajo del pistón54
	4.1.2	Procedimiento experimental para medición de viscosidad 54
4	1.2 D	ensímetro de tubo vibrante56
	4.2.1	Calibración, verificación y ajuste a presión atmosférica 57
	4.2.2	Procedimiento experimental para medición de densidades59

4	4.3	Re	ómetro60
	4.3	3.1	Principio de funcionamiento general60
	4.3	3.2	Procedimiento experimental para la determinación del
	соі	тро	rtamiento de flujo63
5	RE	SUL	TADOS Y DISCUSIÓN66
ļ	5.1	Ca	racterización de las muestras de crudo extra-pesado y
I	iger	0	
	5.1	L.1	Análisis composicional de las muestras de crudo por
	cro	mat	tografía de gases66
	5.1	L.2	Análisis SARA de las muestras de crudo68
ļ	5.2	Pre	eparación de mezclas de crudo extra-pesado+crudo ligero y
(	crud	o ex	tra-pesado+producto químico reductor de viscosidad69
ļ	5.3	Me	diciones de viscosidad dinámica del crudo extra-pesado y las
I	nez	clas	de crudo extra-pesado+producto químico
ļ	5.4	Me	diciones de densidad y °API del crudo extra-pesado y sus
I	mezo	clas	con el producto químico73
ļ	5.5	Me	diciones de viscosidad dinámica del crudo extra-pesado y sus
I	nez	clas	con el crudo ligero77
ļ	5.6	Me	diciones de densidad y °API del crudo extra-pesado y sus
I	mez	clas	con el crudo ligero79
ļ	5.7	De	terminación de propiedades reológicas del crudo extra-pesado
Y	/ su	s me	ezclas con producto químico y crudo ligero
	5.7	7.1	Modelo reológico para el crudo extra-pesado81
	5.7	7.2	Efecto de la temperatura84
	5.7	7.3	Efecto de la adición del producto químico
	5.7	7.4	Efecto de la adición del crudo ligero88
6	CO	NCL	USIONES
7	AN	EXC	9595
8	RE	FER	ENCIAS

5

# Lista de Figuras

ſ

Figura 3.6 Diagrama esquemático de un viscosímetro de tubo en U
(Barnes, 2000)
Figura 3.7 Diagrama esquemático del viscosímetro de cilindro
concéntrico 1912 Searle controlstress D. Hopkins (Barnes, 2000)45
Figura 3.8 Representación del viscosímetro de cilindros concéntricos47
Figura 3.9 Representación del viscosímetro de placas paralela rotatorio.
Figura 4.1 Diagrama esquemático del viscosímetro electromagnético a
fuerza constante
Figura 4.2. Sistema experimental para la medición de viscosidades
dinámicas de fluidos en condiciones de temperatura y presión
Figura 4.3 Componentes principales del densímetro de tubo vibrante de
baja presión57
Figura 4.4. Proceso de llenado de muestra en la celda del densímetro de
tubo vibrante
Figura 4.5. Diagrama esquemático del reómetro Anton Paar
Figura 5.1. Comportamiento de la viscosidad dinámica de los crudos
extra-pesado y ligero a diferentes temperaturas y presión atmosférica.
Figura 5.2 Viscosidad de la mezcla en función del producto químico
adicionado a diferentes temperaturas y presión atmosférica
Figura 5.3 Comportamiento de la viscosidad de la mezclas en función del
producto químico adicionado a diferentes temperaturas y presión
atmosférica72
Figura 5.4 Comportamiento de la densidad del crudo extra-pesado en
función de la temperatura y a presión atmosférica
Figura 5.5 Densidades de las mezclas de crudo extra-pesado+producto
químico en función del volumen adicionado del producto químico a
diferentes temperaturas y presión atmosférica

Figura 5.6 Comportamiento de la densidad de la mezclas en función del
producto químico adicionado a diferentes temperaturas y presión
atmosférica76
Figura 5.7 Comportamiento de valores ºAPI de la mezclas de crudo
extra-pesado en función del producto químico adicionado a 288.8 K y
presión atmosférica77
Figura 5.8 Efecto del crudo ligero adicionado en la viscosidad del crudo
extra-pesado a diferentes temperaturas y presión atmosférica78
Figura 5.9 Comportamiento de la densidad de la mezclas de crudos en
función del crudo ligero adicionado a diferentes temperaturas y presión
atmosférica80
Figura 5.10 Comportamiento de valores °API de la mezclas de crudos en
función del crudo ligero adicionado a 288.8 K y presión atmosférica80
Figura 5.11 Reograma del crudo extra-pesado a diferentes
temperaturas82
Figura 5.12 Modelos reológicos sugeridos para el crudo extra-pesado. 84
Figura 5.13 Efecto de la temperatura en la viscosidad del crudo extra-
pesado en función de la velocidad de corte
Figura 5.14 Comportamiento de la viscosidad de las mezclas de crudo
extra-pesado con el producto químico a 30.0 °C88
Figura 5.15 Comportamiento de la viscosidad de las mezclas de crudos
extra-pesado y ligero a 30°C90

## Lista de Tablas

Tabla 1.1 Velocidades de corte en diferentes procesos.       2	20
Tabla 1.2 Unidades básicas usadas en el SI2	21
Tabla 1.3 Unidades usadas en la reología2	21
Tabla 2.1 Unidades para la viscosidad dinámica2	26
Tabla 2.2 Unidades para la viscosidad cinemática.       2	26
Tabla 2.3 Aproximaciones de viscosidades de algunos fluidos	
newtonianos	28
Tabla 4.1. Geometrías del reómetro Anton Paar6	52
Tabla 5.1 Análisis de la composición de las muestras de crudo6	57
Tabla 5.2 Análisis SARA de las muestras de crudos6	58
Tabla 5.3 Análisis del modelado de las Ecuaciones (1)-(3)8	33
Tabla 5.4 Porcentaje de DVR del crudo extra-pesado en función de la	
temperatura	37
Tabla 5.5 Valores de la viscosidad aparente de las mezclas de crudos	
extra-pesado y ligero a diferentes temperaturas y 54.6 s <sup>-1</sup>	<del>)</del> 0

#### Resumen

En este trabajo se llevó a cabo un estudio experimental para determinar el comportamiento de la viscosidad de un crudo extra-pesado (9 °API) cuando es mezclado con un producto químico reductor de viscosidad y un crudo ligero a diferentes temperaturas y presión atmosférica. Las mediciones experimentales se realizaron usando un viscosímetro electromagnético a fuerza constante, un densímetro de tubo vibrante y un reómetro rotacional. Se evaluaron los efectos de varios factores tales como la velocidad de corte, la temperatura y concentraciones del reductor de viscosidad y el crudo ligero en el comportamiento de la viscosidad. El método para detectar la incompatibilidad de las mezclas de crudo extrapesado fue basado en observaciones experimentales de un incremento en la viscosidad y densidad de las mezclas cuando se le adiciona el producto químico o crudo ligero. A partir de los resultados experimentales de viscosidad y densidad fue posible determinar la región de incompatibilidad para las mezclas de crudo extra-pesado.

#### Abstract

In this work, an experimental study was carried out to determine the behavior of the viscosity of an extra-heavy crude oil (9 °API) when it is blended with a viscosity reducer and a light crude oil at different temperatures and atmospheric pressure. Experimental measurements were conducted using a constant force electromagnetic viscometer, a vibrating tube densimeter and a rotational rheometer. The effect of several factors such as shear rate, temperature and viscosity reducer and light crude oil concentrations on the viscosity behavior were evaluated. The method to detect the incompatibility of extra-heavy crude oil blends was based on experimental observations of an increase in the viscosity and density of the extra-heavy crude oil blends when the viscosity reducer o the light crude oil was added. From experimental determination of viscosities and densities, it was possible to determine an incompatibility region for the extra-heavy crude oil blends.

#### Introducción

La importancia energética de los hidrocarburos es notable y la demanda mundial de este producto es cada vez mayor. De acuerdo con datos de la Secretaría de Energía (SENER), el consumo de petróleo crudo promedio a nivel mundial fue de 89774 mbd en 2012, 1.0% mayor a 2011 (SENER 2013).

Considerando la disminución de crudos convencionales y la cantidad de reservas de crudos pesados, el interés en los crudos pesados aumentó en los últimos años. Sin embargo, la demanda de crudos pesados y extrapesados es escasa por su alta viscosidad, lo que hace complejo y costoso su tratamiento, por lo que requieren de otro tipo de tecnologías para el transporte, refinación y producción.

La reserva de crudo pesado representa más del 80% de los recursos actuales de crudo en el mundo. El crudo pesado se diferencia del crudo ligero por su °API, el cual es menor de 20°. Esta característica es la causante de retos en el tratamiento de los crudos pesados y extrapesados; por ejemplo, la baja movilidad y la precipitación de asfaltenos en las tuberías provoca taponamientos. Una presencia alta de asfaltenos y otros metales como el níquel y vanadio, además del azufre y sales, son los causantes de su alta viscosidad. Considerando la problemática de los crudos pesados y extra-pesados, es importante tener en cuenta un campo de estudio llamado reología; esta ciencia es importante porque estudia las propiedades de los fluidos lo cual permite mejorar el transporte de los crudos a través de las tuberías.

#### *Objetivo general:*

Evaluar el comportamiento de un crudo extra-pesado (9 °API) al adicionarle un crudo ligero y un producto químico (reductor de la viscosidad) a diferentes concentraciones/diluciones y en un intervalo amplio de temperatura.

#### Objetivos específicos:

Comparar el comportamiento de la viscosidad dinámica y la densidad del crudo extra-pesado y las mezclas de crudo extra-pesado+producto químico (reductor de la viscosidad) y crudo extra-pesado+crudo ligero usando un viscosímetro electromagnético a fuerza constante y un densímetro de tubo vibrante.

Analizar las propiedades reológicas del crudo extra-pesado y las mezclas de crudo extra-pesado+producto químico (reductor de la viscosidad) y crudo extra-pesado+crudo ligero usando un reómetro Anton Paar (modelo Physica MCR-501).

#### Hipótesis:

Se han utilizado o estudiado diferentes métodos para reducir la viscosidad de los crudos pesados y extra-pesados con la finalidad de mejorar su flujo a través de las tuberías producción, entre estos métodos se encuentran la dilución con crudos ligeros o alcoholes, el calentamiento de las líneas de producción o el propio crudo, el uso de reductores de la viscosidad de emulsión y aditivos reductores de la viscosidad del crudo en una solución acuosa de tenso-activo.

#### **1 CONCEPTOS FUNDAMENTALES**

1.1 Viscosidad de los líquidos.

La viscosidad es una propiedad física de los fluidos que expresa la facilidad que tiene un fluido para fluir cuando se le aplica una fuerza externa.<sup>12</sup> Esta propiedad de los fluidos es importante y está presente en nuestra vida cotidiana; por ejemplo, la importancia de la viscosidad de un aceite de un automóvil radica en la facilidad que éste se bombeara y pasara a través del sistema de moción del automóvil, es decir, si el aceite tiene una viscosidad baja no soportará las cargas entre las piezas y no podría evitar el contacto entre las piezas de metal, y si el aceite es de alta viscosidad, éste no llegará a todos los puntos donde es requerido, por lo que se requerirá una mayor fuerza para moverlo, provocando así desgastes en el motor.

Los fluidos que se mueven con facilidad, como el agua, tienen menor viscosidad que fluidos como el aceite de cocina que es más espeso; es decir, que éste último se mueve de manera más lenta respecto del primero. El concepto de fluido ideal se define a partir de una sustancia, la cual tiene un valor de viscosidad nula, pero en realidad todos los fluidos presentan viscosidad. En la Figura 1.1 se muestra un esquema de la diferencia de velocidad entre un fluido ideal y uno real.



Figura 1.1 Fluido ideal vs. Fluido real.

Cuando hablamos de fluidos no solo engloba a los líquidos, sino también a los gases. Como se mencionó anteriormente todos los fluidos presentan viscosidad y los gases son menos viscosos respecto del agua.

Los líquidos presentan mayores fuerzas de cohesión y menor distancia entre sus moléculas que un gas; estas fuerzas de cohesión parecen ser la razón principal de la viscosidad en líquidos. El aumento de la temperatura en los líquidos provoca un aumento en la energía cinética dificultando que las fuerzas de cohesión que existen entre partículas mantengan la estructura original, resultando la molécula más móvil y así reduciendo la viscosidad.

#### 1.1.1 Reología.

Se pueden tener varios ejemplos dentro de nuestro entorno para el interés de la reología; su objetivo está limitado a la observación del comportamiento de materiales sometidos a deformaciones y así desarrollar un modelo matemático para las propiedades reológicas de éstos. El campo de la reología es extenso ya que abarca desde la mecánica de los fluidos hasta la elasticidad de éstos y está estrechamente relacionado con el estudio de la viscosidad de los fluidos. Los pioneros de la reología fueron los profesores Marcus Reiner y Eugene Bingham.

La reología es factible de aplicarse en distintas ramas; por ejemplo, en el caso de envasado de productos, al considerar las propiedades reológicas del producto se puede elegir el recipiente que tenga las mejores características para contener la sustancia. 1.1.2 Importancia de la reología.

Dependiendo de la necesidad del empaque o uso de un producto se puede variar la viscosidad para facilitar su uso. A veces se necesita una alta viscosidad o baja viscosidad para resistir a los tratamientos que se hace al producto, como por ejemplo resistir a chorros, cepillados, etc. Algunos otros ejemplos de la importancia de la reología se encuentran en productos como:

• Champús para el cabello, cremas y pasta para dientes, deben ser lo suficientemente viscosos como para ponerlo en el pelo sin que se nos resbale a través de los dedos, o para el caso de la pasta para dientes debe de ser lo suficiente viscosa para quedarse en las cerdas del cepillo.

 Pinturas tixotrópicas o "sólidas" que tienen propiedades muy específicas para que al cepillarlas o agitarlas se diluyan, pero al almacenarlas parezcan sólidas. Así como las pastas de cemento que tienen que estar muy concentradas, pero fluidas.

1.2 Diferencia entre flujo y deformación.

La reología se ha definido como el estudio del flujo y la deformación de los materiales, con mayor énfasis en el primero<sup>7</sup> (campo que estudia la viscosidad siendo ésta una propiedad de transporte). Ahora bien, en el flujo los componentes del líquido se deforman y los puntos adyacentes en el líquido se mueven unos respecto a otros<sup>9</sup>. Existen dos principales tipos de flujos: flujos de corte y extensionales.

En los flujos de corte los elementos de los líquidos fluyen uno sobre otro, mientras que en los flujos extensionales los elementos adyacentes fluyen acercándose o alejándose uno del otro<sup>9</sup>, como se muestra en la Figura 1.2.

16



*Figura 1.2 Movimiento de las partículas de los flujos de corte y extensional (Modificado de Barnes, 2000).* 

Todos los fluidos ofrecen resistencia a moverse debido a la viscosidad, cuando aumenta la viscosidad del fluido se reduce su velocidad de flujo, mientras que para una viscosidad baja la velocidad de flujo es mayor.

### 1.2.1 Velocidad de corte y esfuerzo de corte.

Para explicar el concepto de velocidad de corte y esfuerzo de corte se explicará con el siguiente escenario: se tiene una placa fija, con una capa de grasa y a una distancia "h" de otra placa del mismo tamaño y con la misma capa de grasa que el primero. Para deslizar la placa superior es necesario aplicar una fuerza sobre la placa (movimiento paralelo de las placas), tal como se muestra en la Figura 1.3.

Aplicando una pequeña fuerza es suficiente para mover la placa a una velocidad baja y distancia corta; para moverla a una mayor velocidad se

necesita una mayor fuerza. También se debe de tener en cuenta que es más difícil mover la placa con una capa de grasa delgada que con una capa gruesa, ocurre lo mismo con placas más grandes.



Figura 1.3 Esfuerzo de corte (Rojas, Briceño y Avendaño, 2012).

El área de contacto del fluido está relacionada con la fuerza F requerida para mover la placa superior, es decir, la fuerza por unidad de área producida por el fluido es el esfuerzo de corte y se describe de acuerdo con la Ec. (1) con el símbolo  $\tau$  o  $\sigma$ , con unidades de:

$$\tau \circ \sigma = \frac{F(N)}{A(m^2)} = [Pa]$$
<sup>(1)</sup>

La velocidad de corte o de deformación está definida como la velocidad relativa dividida por la distancia entre placas (V/h), también llamada gradiente de velocidad o velocidad de deformación; el corte ejercido está relacionado con la velocidad relativa "V" y la distancia entre placas "h", a una velocidad dada. El esfuerzo será mayor si las placas están más cerca; se expresa con el símbolo  $\dot{\gamma}$  y se describe con la Ec. (2):

$$\dot{\gamma} = \frac{V \frac{(cm)}{s}}{h(cm)} = [s^{-1}]$$
 (2)

El esfuerzo como la velocidad de corte son tensores de segundo orden y se pueden representar por una matriz de 3x3 con 9 componentes; un ejemplo de lo anterior, es el tensor de esfuerzo con 1,2 y 3 ejes y coordenadas arbitrarias dado por:

$$\tau = \begin{pmatrix} \tau_{11} & \tau_{12} & \tau_{13} \\ \tau_{21} & \tau_{22} & \tau_{23} \\ \tau_{31} & \tau_{32} & \tau_{33} \end{pmatrix}$$
(3)

El primer subíndice indica la fila (dirección del vector) y el segundo subíndice indica la columna (normal al plano sobre el cual actúa el componente de la fuerza); el tensor esfuerzo y deformación es simétrico por lo que  $\tau_{ij} = \tau_{ji}$ , por tanto 6 de los 9 componentes son independientes. Los componentes  $\tau_{11}$ ,  $\tau_{22}$  y  $\tau_{33}$  representan los esfuerzos normales y los demás componentes representan tensores de corte.



Figura 1.4 Esfuerzos normales para un elemento cúbico (fluido) sometido a esfuerzo simple (Rojas, Briceño y Avendaño, 2012).

### 1.2.2 Velocidades de corte.

Durante la vida cotidiana o en situaciones industriales se puede encontrar el valor aproximado de la velocidad de corte. Es fácil relacionar estos valores dependiendo del campo de interés, esto se hace simplemente dividendo la velocidad de cualquier flujo por la dimensión; por ejemplo, un fluido que fluye en un tubo dividido por el radio del tubo. En la Tabla 1.1 se presentan valores de la velocidad de corte para varios procesos industriales.

Proceso	γ̈́ (S⁻¹)	Ejemplos
Sedimentación de polvo fino	10 <sup>-6</sup> - 10 <sup>-4</sup>	Pinturas, medicamentos
Esparcimiento (tensión superficial)	10 <sup>-2</sup> - 10 <sup>-1</sup>	Pinturas, tintas
Extrusión	$10^{0} - 10^{2}$	Polímeros
Masticación, deglución	$10^1 - 10^2$	Productos alimenticios
Agitación, mezclado	10 <sup>1</sup> - 10 <sup>3</sup>	Líquidos industriales
Bombeo, flujo de tubería	$10^{0} - 10^{3}$	Líquidos
Atomización, brochazo	$10^3 - 10^4$	Pinturas asfalto
Incorporación de pigmentos	10 <sup>3</sup> - 10 <sup>5</sup>	Pinturas, tintas
Aplicación por frotación	$10^4 - 10^5$	Cremas, lociones
Recubrimiento de papel	$10^5 - 10^6$	Salsas de recubrimiento
Lubricación	103 - 107	Aceites

	Tabla 1.1	Velocidades	de corte d	en diferentes	procesos.
--	-----------	-------------	------------	---------------	-----------

1.2.3 Dimensiones y unidades básicas.

Es importante tener en cuenta las unidades en este campo de estudio y no sólo en esta ciencia sino en todas; las unidades garantizan la homogeneidad y uniformidad en las mediciones facilitando las actividades tecnológicas, comerciales e industriales. En la Tabla 1.2 se muestran las 5 unidades básicas en el SI (Sistema Internacional de Unidades).

Cantidad	Nombre de la unidad	Símbolo de la unidad
Masa	Kilogramo	kg
Longitud	Metro	m
Tiempo	Segundo	S
Temperatura	Kelvin	k
Cantidad de sustancia	Mol	mol

Tabla 1.2 Unidades básicas usadas en el SI.

1.2.4 Unidades de reología cotidianas.

En Tabla 1.3 se muestran las unidades más utilizadas en la reología; la viscosidad de corte simplemente se refiere a la viscosidad.

Tabla 1.3 Unidades usadas en la reología.

Cantidad	Símbolo	Unidades
Corte	γ	-
Velocidad de corte	Ý	S <sup>-1</sup>
Esfuerzo de corte	τοσ	Ра
Viscosidad de corte	η	Pa s

Las mediciones viscométricas tienen que ver con la aplicación de una fuerza o de una velocidad en una superficie que tiene contacto con un líquido contenido. La respuesta del líquido a la velocidad o a la fuerza se mide en las superficies que estén en contacto con el líquido. Algunos



Figura 1.5 Diagrama de flujo de corte (Barnes, 2000).

El objetivo de tal viscometría es (ver Figura 1.5) convertir la fuerza aplicada F en un esfuerzo de corte  $\sigma$  y convertir la velocidad V en una velocidad de corte equivalente  $\dot{\gamma}$ . Esto se logra usando geometrías constantes y se evalúa en un punto de referencia estándar, tal como la proximidad inmediata de la pared del tubo o el cilindro interior o el borde exterior del cono y la placa<sup>9</sup>.

Para un sistema uniaxial, la medida correcta de deformación es  $\epsilon$  y para el esfuerzo es  $\sigma_e$  (Figura 1.6).

Usando la Figura 1.6 se puede definir la velocidad de deformación; en donde la deformación ( $\delta$ ) es continua y V =  $d\gamma/dt$   $\dot{\gamma} = dV/dh$ . El punto por encima de los símbolos de deformación se utiliza para indicar la diferenciación respecto al tiempo, de modo que  $\gamma$  es una cantidad de corte y  $\dot{\gamma}$  es la velocidad de corte  $d\gamma/dt$  (denominado usualmente como ' $d\gamma$  por dt'), que a veces se denomina tasa de deformación o velocidad de deformación. Para líquidos newtonianos en flujos de corte simples podemos escribir  $\sigma = \eta \dot{\gamma}$ . Para los flujos de extensión o de estiramiento

uniaxial, los símbolos equivalentes son  $\sigma_e \dot{\epsilon} y \eta_e$ ; para líquidos newtonianos,  $\sigma_e = \eta_e \dot{\epsilon}^7$ .



Figura 1.6 Diagrama para un flujo uniaxial (Barnes, 2000).

#### **2 LIQUIDOS NEWTONIANOS.**

#### 2.1 Viscosidad.

La viscosidad es una propiedad física de los fluidos y se define como la resistencia que ponen los fluidos para moverse; antes de que esta propiedad se reconociera como material cuantificable, ya existía un reconocimiento de que los líquidos podían ser viscosos. Tiempo después los científicos conocían cualitativamente la viscosidad, de forma que ya sabían que los líquidos de alta viscosidad fluían lentamente y para los líquidos de baja viscosidad ocurría lo contrario.

Para Isaac Newton (1642-1727) el nombre de la viscosidad era "defectus lubricitatis", es decir, falta de lubricidad o fricción interna de un líquido<sup>7</sup>. Posteriormente, Wiedemann (1856) propuso como medida absoluta de la viscosidad "Zahigkeits-Koeffizient" (coeficiente de viscosidad), así la primera unidad para la viscosidad fue el Poise (P), en honor de Poiseuille (1797-1869), quien realizó un trabajo sobre el flujo en tubos.

Con el viscosímetro de Ostwald (tubo en U), la viscometría se convirtió en el método más usado en la investigación de soluciones coloidales. Ahora es sabido que la viscosidad de corte es la relación de esfuerzo cortante, es decir,  $\sigma/\dot{\gamma}$  por lo que las unidades de viscosidad son Pa s.

2.1.1 Viscosidad absoluta o dinámica.

Para explicar el concepto de viscosidad dinámica usaremos la Figura 2.1, que muestra el concepto de cambio de velocidad en un fluido. Una condición importante es que cuando un fluido está en contacto con una superficie de frontera, el fluido tiene la misma velocidad que ésta. La parte del fluido en contacto con la superficie inferior tiene una velocidad igual a cero, y la que está en contacto con la superficie superior tiene una velocidad v. Si la distancia entre las dos superficies es pequeña, entonces la tasa de cambio de la velocidad con posición "y" es lineal. El gradiente de velocidad es una medida del cambio de velocidad, y se define como  $\Delta v / \Delta y^{23}$ .



*Figura 2.1 Gradiente de velocidad de un fluido (Modificado de Mott, 2006).* 

El esfuerzo cortante en el fluido es directamente proporcional al gradiente de velocidad por lo que representado matemáticamente como:

$$\tau = \mu \left(\frac{\Delta v}{\Delta y}\right) \tag{4}$$

La constate de proporcionalidad  $\mu$  es conocida como viscosidad dinámica o viscosidad absoluta. Como ejemplo, la (4, demuestra que para mover con un agitador aceite frío con viscosidad elevada (mayor esfuerzo cortante), al moverlo crecerá un gradiente de velocidad por lo que se requiere una fuerza mayor, que la que se necesita para el agua.

Partiendo de la ecuación anterior la definición de viscosidad dinámica es:

$$\mu = \frac{\tau}{\Delta v / \Delta y} = \tau \left( \frac{\Delta y}{\Delta v} \right) \tag{5}$$

En Tabla 2.1 se presentan las unidades en la que se denota la viscosidad dinámica.

Sistema de unidades	Unidades para la viscosidad dinámicas
Sistema Internacional (SI)	$N s/m^2$ , Paso $kg/(m s)$
Sistema tradicional de Estados Unidos	e lb s/pie <sup>2</sup> , o slug/(pie s)
Sistema cgs (obsoleto)	$poise = dina \ s/cm^2 = g/(cm \ s) = 0.1Pa \ s$
	= 0.1 mPa s

Tabla 2.1 Unidades para la viscosidad dinámica.

### 2.1.2 Viscosidad cinemática.

La razón de la viscosidad dinámica en la densidad del fluido (masa por volumen unitario) es la viscosidad cinemática v como se muestra en la (6. Son propiedades del fluido  $\mu$ ,  $\rho$  y v.

$$v = \frac{\eta}{\rho} \tag{6}$$

Las unidades de la viscosidad cinemática se muestran en la Tabla 2.2.

Sistema de unidades	Unidades para la viscosidad dinámicas	
Sistema Internacional (SI)	$m^2/s$	
Sistema tradicional de Estados	pie²/s	
Unidos		
Sistema cgs (obsoleto)	$stoke = cm^2/s = 1 x  10^{-4}  m^2/s$	
	$centistoke = stoke/100 = 1 \times 10^{-6} m^2/s$	
	$= 1 mm^2/s$	

Tabla 2.2 Unidades para la viscosidad cinemática

2.2 Viscosidad de los líquidos newtonianos.

La viscosidad de corte es la relación de esfuerzo de corte a velocidad de corte, es decir,  $\sigma/\dot{\gamma}$  con unidades de Pa s; por lo general, los valores límite de la viscosidad de los líquidos no newtonianos a una velocidad de corte muy baja y muy alta (viscosidades de corte nulo y de corte infinito) están simbolizados por  $\eta_0 y \eta_{\infty}^{7}$ .

Como se mencionó anteriormente, la reología estudia la viscosidad de los fluidos y es importante saber si un fluido es newtoniano o no newtoniano. Un líquido newtoniano es una idealización, (cualquier fluido que se comporte de acuerdo a la (4 la viscosidad solo es función de la condición del fluido, en particular de la temperatura y presión, no varía con la velocidad o tiempo de deformación; no muestran propiedades elásticas o anormalidades extensionales, es decir, la viscosidad medida  $\eta$  es constante con respecto a la velocidad de corte. La representación gráfica de un fluido Newtoniano se muestra en la Figura 2.2.



*Figura 2.2 Representación gráfica de un fluido newtoniano (Rojas, Briceño y Avendaño, 2012).* 

En la Tabla 2.3 se muestran ejemplos de líquidos con un comportamiento newtoniano para una amplia gama de velocidades de corte, con una variedad de viscosidades.

Líquido o gas	Viscosidad aproximada en Pa s
Hidrógeno	10-5
Aire	2 x 10 <sup>-5</sup>
Jarabe de maíz	10 <sup>3</sup>
Agua	10 <sup>-3</sup>
Glicerol	1

*Tabla 2.3 Aproximaciones de viscosidades de algunos fluidos newtonianos.* 

Se debe tener en cuenta que el estándar internacional para la viscosidad del agua (1.002 mPa s a 20 ° C) sólo se cita con una precisión de ± 0.25%. Los líquidos de viscosidad estándar comercialmente disponibles tienen una incertidumbre desde 0.2% para 5 mPa s, 0.28% para 0.5 mPa s y 1% para 500 Pa s por la ISO 9002.

2.3 Variación de la viscosidad newtoniana con la temperatura. La viscosidad es afectada por el aumento de temperatura provocando que la viscosidad de los líquidos disminuya, esto se debe al creciente movimiento Browniano de las moléculas que lo constituyen; por ejemplo, la viscosidad del agua se reduce aproximadamente un 3% por 1 °C o los aceites de motor que disminuyen aproximadamente un 5% por 1 °C.

La (7 describe matemáticamente la dependencia de viscosidad con la temperatura; esta ecuación es de Edward Andrade.

$$\log_{10}\eta = A + \frac{B}{T} \tag{7}$$

donde T es la temperatura en K; si la viscosidad es muy alta, disminuye más con el aumento de la temperatura. En la ecuación de Andrade, si aumenta A también aumentará B.

La Ec. (7) también es conocida por el nombre de la ley de Arrhenius, en donde B es, en este caso, E/R; la energía de activación se representa por E para flujo viscoso y R es la constante de los gases. La energía de activación es una medida de la fuerza necesaria para producir pasos cuánticos elementales en el movimiento de moléculas<sup>7</sup>.

2.4 Efecto de la presión sobre la viscosidad.

El efecto de la presión es directamente proporcional a la viscosidad, es decir, si la presión aumenta la viscosidad también aumentará. Sin embargo, es pequeño este aumento. Una excepción a este aumento pequeño de viscosidad es en los motores de automóviles cuando hacen contacto los engranajes engrasados entre ellos; el aumento de presión es grande y por tanto el aumento de la viscosidad. Aunque las presiones altas en estas situaciones son en periodos cortos, la viscosidad del aceite puede llegar a ser hasta 10<sup>7</sup> veces mayor que su valor original.

Así como existen fluidos que cumplen con el efecto de la presión, también existen casos especiales como el agua; esto es, su viscosidad entre los 0 y 30 ° C disminuye primero con el aumento de la presión y la viscosidad aumenta a presiones muy altas (por encima de 100 MPa). Esto se puede observar en Figura 2.3.



Figura 2.3 Viscosidad del agua entre 0 ° C y 30 °C en función de la presión (Modificado de Barnes, 2000).

Para la mayoría de los líquidos orgánicos monofásicos en promedio la viscosidad se duplica aproximadamente cuando la presión es mayor a la presión atmosférica con un aumento casi lineal, pero la dependencia por encima de ese nivel es mayor que lineal, por lo que alrededor de 200 MPa la viscosidad podría ser 10 veces más grande, y para 400 MPa podría aumentar 100 veces<sup>7</sup>.

#### 2.5 Percepción cotidiana de la viscosidad.

Suponiendo que se tiene un líquido y se requiere conocer la viscosidad, pero no se tiene un viscosímetro a la mano, para poder estimar la viscosidad y después dar un valor razonable de un líquido newtoniano es necesario una persona con mucha experiencia para poder juzgar la viscosidad de un líquido. Una persona que no tenga la experiencia para la percepción del nivel de viscosidad, ésta se puede describir por la ley general de Potencia de Stevens (cognición psicofísica); para la viscosidad indica que las estimaciones son aproximadamente proporcionales a la raíz cuadrada de la valor numérico real, es decir, si la viscosidad de un líquido newtoniano de 10 mPa s se le asignara un valor unitario, la viscosidad percibida de un líquido de 1000 mPa s en comparación con el líquido de viscosidad inferior se vería como aproximadamente 10 veces mayor y, de manera similar, para 106 Pa s, el líquido sería estimado como aproximadamente 100 veces más viscoso<sup>7</sup>.

2.6 Límite del comportamiento newtoniano.

El límite de un fluido newtoniano se presenta cuando la velocidad de corte es demasiada alta, en ese momento todos los líquidos se vuelven no newtonianos; por ejemplo, para el glicerol y aceites minerales los valores de las velocidades críticas de corte son superiores a 10<sup>5</sup> s<sup>-1</sup>. En la Figura 2.4 se muestra la viscosidad de aceites de silicona en función de la velocidad de corte.

También se ha estimado que el pentano se vuelve no newtoniano por arriba de 5 x 10  $^{6}$  s<sup>-1</sup> velocidades de corte.



*Figura 2.4 Curvas de flujo para aceites de silicona. Comportamiento no newtoniano a un esfuerzo de corte de 2000 Pa (Modificado de Barnes, 2000).* 

2.7 Líquidos no newtonianos.

La viscosidad del fluido no newtoniano depende del gradiente de velocidad, además de la condición del fluido<sup>23</sup>. En los fluidos no newtonianos, la relación entre el esfuerzo de corte y el gradiente de velocidad no es lineal; en estos casos se define como viscosidad aparente. Los fluidos no newtonianos se clasifican en función del comportamiento cuando dependen del tiempo y cuando no dependen de éste. En los fluidos independientes del tiempo, la viscosidad no varía en función del esfuerzo de corte y en los dependientes, el esfuerzo de corte cambia con el tiempo. En la Figura 2.5 se muestra la clasificación de los fluidos con base en la viscosidad.



Figura 2.5 Clasificación de los fluidos

La Figura 2.6 muestra una gráfica del esfuerzo de corte vs. el gradiente de velocidad del fluido.



Figura 2.6 Comportamiento gráfico de los fluidos (Monsalve, 2010).

- Fluidos Newtonianos: Este tipo de fluidos no dependen del tiempo. El esfuerzo de corte es proporcional a la velocidad de corte, la constante de proporcionalidad que los relaciona es la viscosidad, la cual depende de la temperatura y presión, algunos ejemplos son el agua, aire y otros gases.
- Fluidos no Newtonianos: La viscosidad en este tipo de fluidos varia con el esfuerzo de corte que se le aplique, es decir, un fluido no newtoniano no tiene un valor de viscosidad definido y constante. Para los fluidos no Newtonianos ocurre lo contrario a los fluidos Newtonianos, la relación del esfuerzo de corte y velocidad de deformación no es lineal.

Como se puede observar en la Figura 2.5 los fluidos no newtonianos se dividen en los dependientes e independientes del tiempo. Dentro de la clasificación de los independientes del tiempo tenemos:

- Pseudo-plásticos: El aumento del esfuerzo de corte provoca la disminución de la viscosidad. La curva tiene una pendiente pronunciada mostrando que la viscosidad aparente es elevada; a medida que aumenta el gradiente de velocidad, la pendiente disminuye. Un ejemplo de este tipo de fluido es la cátsup, al momento de agitar el recipiente su fluidez mejora por la disminución de la viscosidad.
- Fluidos dilatantes: Al aumentar el esfuerzo aplicado aumenta la viscosidad. La curva inicia con una pendiente baja indicando una viscosidad aparente baja y va aumentando la pendiente conforme crece el gradiente de velocidad; por ejemplo, los compuestos acuosos con concentraciones altas de sólidos (suspensiones de arena en agua) presentan este tipo de comportamiento.

Fluidos de Bingham: Estos fluidos tienen una relación lineal que no pasa por el origen, indicando una viscosidad aparente constante; un ejemplo es la pasta de dientes, al presionar el tubo la pasta no se mueve hasta superar un valor de esfuerzo.

Cuando los fluidos dependen del tiempo, la viscosidad depende del gradiente de velocidad en función del tiempo; fluidos como tintas para impresoras y soluciones de polímeros son algunos ejemplos donde está presente este comportamiento. Los fluidos que dependientes del tiempo son:

- Tixotrópicos: La viscosidad disminuye respecto al tiempo al mantener una velocidad de corte constante, algunos ejemplos de este tipo de fluidos son algunas arcillas, pinturas, algunos geles y colides.
- Reopécticos: La viscosidad aumenta respecto al tiempo al mantener una velocidad de corte constante, algunos ejemplos de este tipo de fluidos son suspensiones de yeso y tintas de impresión.
- Viscoelásticos: Se caracterizan por tener propiedades viscosas como elásticas y esto puede deberse por la existencia de moléculas largas y flexibles o a la presencia de partículas líquidas o sólidos dispersos, recobran parcialmente su forma al eliminar el esfuerzo aplicado, algunos ejemplos de este tipo de fluidos son polímeros, metales a altas temperaturas.
#### **3 VISCOSIMETRIA**

#### 3.1 Viscosímetros.

La viscosimetría es la ciencia de la medición de la viscosidad<sup>7</sup>.Para obtener mediciones se aplica una fuerza o una velocidad en una superficie en contacto con un líquido. Los objetivos principales de la viscosimetría son: (i) convertir la fuerza aplicada en un esfuerzo de corte y (ii) convertir la velocidad en una velocidad de corte. Esto se logra usando geometrías y evaluando la proximidad de la pared del tubo o cilindro interior o el borde exterior del cono y placa. Algunas geometrías utilizadas incluyen placas paralelas, tubos, cilindros concéntricos y placas.

La velocidad de corte y el esfuerzo de corte son los mismos en todas partes en el líquido cuando son geometrías simples. Existen otras situaciones donde la velocidad de corte y la tensión de corte varían de manera independiente, pero conocida a la reología del líquido; sin embargo, con suposiciones se puede usar para reducir los datos medidos a viscosidad-velocidad de corte o viscosidad-esfuerzo de corte.

#### 3.1.1 Calibración.

Para la calibración de los viscosímetros se usan líquidos, principalmente aceites, conocidos como estándares que están previamente calibrados. Los intervalos de viscosidad que tienen estos líquidos estandarizados son amplios; por ejemplo, pueden ser desde mPa s hasta Pa s, aparte deben coincidir con los intervalos de viscosidades que se miden. Estos fluidos están registrados por la ISO 9002 y por el Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST, National Institute of Standards and Technology). Los estándares son adquiridos con los proveedores del viscosímetro.

#### 3.1.2 Artefactos.

Los errores pequeños, que más se presentan en los viscosímetros, son en los medidores o en la salida eléctrica derivado de los cambios mecánicos y electrónicos. Los errores reales de calibración y los ajustes de cero deben comprobarse por lo menos una vez al mes, esto se hace extrapolando datos de los líquidos estandarizados a bajas velocidades.

#### 3.1.3 Efectos de pared.

En los viscosímetros de paredes lisas existe el problema del cambio microestructural del líquido al momento de tener contacto con la pared. Para una suspensión de partículas esféricas lisas, la concentración espacial de partículas en el fondo de la muestra, alejada de la pared, es aleatoria; sin embargo, justo en la pared, la concentración de partículas es cero<sup>7</sup>. Esto se debe al aumento rápido de concentración al momento de alejarse de la pared, teniendo un comportamiento oscilante en declive; este comportamiento sobre las curvas de flujo medidos en viscosímetros y reómetros se puede ver en Figura 3.1.

El fenómeno de menor concentración junto a la pared se le conoce como deslizamiento<sup>7</sup>; este deslizamiento ocurre con cualquier flujo de un sistema multifásico si la fase dispersa se aleja de las paredes: Lo anterior ocurre por las fuerzas hidrodinámicas, viscoelásticas y químicas presentes en las suspensiones que pasan cerca de las paredes.



Esfuerzo cortante (o)

*Figura 3.1 Diagrama de viscosidad vs. esfuerzo cortante para una suspensión floculada mostrando efectos de deslizamiento del cilindro concéntrico (Modificado de Barnes, 2000).* 

El deslizamiento depende del tamaño de partículas y éste a su vez es depende de las suspensiones floculadas; los flóculos son mayores a baja velocidad de corte, es decir, el tamaño de los flóculos depende de la velocidad de corte.

Como se mencionó anteriormente, para una suspensión de partículas que fluya junto a la pared lisa, la micro-estructura original se altera bruscamente. Ahora bien, para una suspensión simple en reposo la concentración de partículas presenta oscilaciones a medida que se aleja de la pared. La Figura 3.2 muestra la comparación entre el flujo de un sistema floculado y un flujo sin deslizamiento; la concentración se presenta en la mayor fracción de empaquetamiento, de forma que ocurre el efecto. En esta distribución ocurren dos efectos, (i) la concentración deja de variar hasta aproximadamente cinco radios de partícula estando lejos de la pared, y (i) la concentración media de partículas es cero en la pared; aparte de estos efectos estáticos-geométricos también existen efectos dinámicos, en donde la velocidad de corte en el fluido cercano a



*Figura 3.2 Concentración de esferas en función de la distancia a la pared, medida en diámetros de esfera (Barnes, 2000).* 

Existe una solución para eliminar el deslizamiento: se toma el movimiento de la pared del viscosímetro en la mayor parte del líquido, así se facilita mediante la rugosidad o el perfilado de la pared. El flujo con un grano grueso debe ser suficiente, ya que esto resulta en aproximadamente 10-20 micras de variaciones superficiales<sup>7</sup>.

Cuando la muestra es fibrosa es necesario una geometría de paleta (Figura 3.3) para evitar la alteración de la concentración, de la orientación aleatoria de las fibras y una disminución de la viscosidad, ya que cualquier alineación a lo largo de la dirección de flujo facilita el flujo.



Figura 3.3 Geometrías de paleta y cesta (Barnes, 2000).

3.1.4 Evaporación.

Para las geometrías de placa paralela y cono-placa, la evaporación es un problema considerable debido al secado en el borde de las muestras produciendo errores en las mediciones, dado que el efecto está más lejos del centro.

Existen dos formas de evitar este tipo de problemas, uno de ellos es crear una atmósfera saturada en el aire próximo a la muestra o fluidificar la misma área con un disolvente.



*Figura 3.4 Formas de superar la evaporación en los viscosímetros (Modificado de Barnes, 2000).* 

# 3.1.5 Sedimentación/separación.

La sedimentación es otro de los problemas que se pueden presentar a largo plazo, cuando la muestra se corta, y la viscosidad en fase continua se reduce significativamente y no se podría mantener las partículas en suspensión. Una solución ante tal problema es recorrer lentamente la suspensión, bombeándola a la parte superior y fuera del fondo del viscosímetro ajustando el caudal de tal forma que la velocidad media del fluido sea aproximadamente 5% menor que la velocidad de la pared; este procedimiento es apropiado para suspensiones naturalmente inestables, por ejemplo, carbón y suspensiones minerales en agua.

#### 3.1.6 Daño químico.

Es importante considerar el daño químico que pueden provocar ciertos líquidos en los equipos, especialmente en las geometrías del viscosímetro; por ejemplo, las geometrías de latón cromado están presentes en instrumentos viejos y pueden ser dañadas por algunos líquidos abrasivos. Las geometrías que se recomiendan más son de acero y plástico (en casos especiales pueden ser de titanio), pero es importante saber la diferencia entre acero inoxidable y aceros suaves, ya que estos últimos pueden alterar la viscosidad de algunos líquidos acuoso debido a la posibilidad de producir iones en solución.

#### 3.1.7 Daño mecánico.

La principal causa de un daño mecánico es por la flexión de los husillos provocando un movimiento erróneo; esto podría dar una respuesta aceptable para los líquidos newtonianos. Sin embargo, para líquidos no newtonianos el flujo oscilatorio de alta/baja velocidad de corte a la que se encuentren producirá errores en las mediciones. Es importante ser prevenido y tener repuestos de las piezas de los viscosímetros por cualquier inconveniente mecánico que se presente durante las mediciones.

#### 3.1.8 Muestreo.

Las muestras que se deseen analizar en el viscosímetro deben ser representativas de lotes de la muestra; para obtener datos en el viscosímetro se usan volúmenes pequeños de muestra.

#### 3.1.9 Prueba de alta velocidad.

La prueba de alta velocidad puede provocar flujos secundarios; por ejemplo, la Figura 3.5 muestra una prueba a alta velocidad para las

geometrías de cono y placa y cilindros concéntricos y líquidos con baja viscosidad, provocando flujos secundarios.



*Figura 3.5 Flujo secundario inerciales en geometrías de cilindro concéntrico y cono y placa (Barnes, 2000).* 

Para lograr que este fenomeno no se produzca una opción es cambiar la eleccion de la geometria original.

# 3.1.10 Partículas suspendidas.

Otro factor importante a considerar en el daño de los viscosímetros son las partículas suspendidas; éstas pueden causar dos tipos de problemas principales: (i) sólidos grandes, las partículas pueden atorarse en partes angostas de geometrías como el cono y la placa, y (ii) la separación del viscosímetro que tiene que ser alrededor de 5 a 10 veces mayor que las partículas más grandes, así la viscosidad correcta del material no es la correcta, debido a que la distribución espacial de la partícula es afectada por la pared.

- 3.2 Diseño del viscosímetro.
- 3.2.1 Consideraciones generales.

Como se mencionó anteriormente, los viscosímetros son instrumentos que al aplicar una fuerza miden la velocidad o viceversa, por medio de geometrías simples; por ejemplo, un viscosímetro de tubo en U mide el tiempo necesario para que un flujo (por gravedad) se mueva de una posición vertical a otra, tal como se muestra en la Figura 3.6.



*Figura 3.6 Diagrama esquemático de un viscosímetro de tubo en U (Barnes, 2000).* 

La fuerza de corte en el líquido cambia en el tiempo a medida que disminuye la fuerza motriz en el espacio ya que el flujo es diferente en lugares diferentes y contenido de especies.

Originalmente los viscosímetros que se usaban para situaciones más definidas como una fuerza de corte o una velocidad de corte definido en todo el líquido se basaban en una disposición de pesos y poleas para aplicar la fuerza de corte; la Figura 3.7 muestra un viscosímetro de cilindros concéntricos.



*Figura 3.7 Diagrama esquemático del viscosímetro de cilindro concéntrico 1912 Searle controlstress D. Hopkins (Barnes, 2000).* 

En este tipo de viscosímetros se encontraron limitaciones con este modelo, esto es, no se lograba alcanzar bajas fuerzas de corte por la fricción del rodamiento, además de un corte prologando a altas velocidades. Este método fue modificado con motores eléctricos y con el tiempo se hicieron más sofisticados hasta llegar a cajas de engranajes mecánicos con intervalos de velocidades de corte de ~10<sup>-4</sup> s<sup>-1</sup>a ~10<sup>4</sup> s<sup>-1</sup>, por ejemplo, el Rheogoniometer de Weissenberg.

# 3.2.2 Viscosímetros comerciales de tensión controlada.

Jack Deer junto con sus colegas desarrollaron la primera generación de viscosímetros, que usaban cojinetes de aire y una turbina accionada por aire para la aplicación de una tensión independiente de la velocidad de rotación; se afirmó que "con tal instrumento la aplicación de una tensión

conocida y controlada proporciona al reólogo información vital de esta región crítica en forma de una curva"<sup>7</sup>.

En 1980 empezaron las versiones comerciales de reómetros eléctricamente controlados de tensión controlada basados en cojinetes de aire que reducían la fricción, permitiendo con facilidad las tensiones controladas independientes de la velocidad de rotación; así surgieron nuevas formas para medir fuerzas de rotación pequeñas.

#### 3.3 Geometrías del viscosímetro no simple.

Los datos de viscosidad se relacionan con una velocidad de corte calculada en algún punto fijo de la geometría; sin embargo, en algunas geometrías las velocidades de corte no son las mismas en todas partes. Para pasar los datos experimentales en datos correctos de velocidad de corteviscosidad, es necesario realizar un cálculo, utilizando una suposición del líquido. A cualquier valor particular de velocidad de cizallamiento, los datos de viscosidad/velocidad de corte pueden describirse por un comportamiento de tipo ley de potencia<sup>7</sup>.

#### 3.3.1 Viscosímetros de cilindros concéntricos

Estos viscosímetros se componen de dos cilindros concéntricos, el exterior es hueco y el interior es sólido como se muestra en Figura 3.8; derivado del movimiento de uno de los cilindros se produce un corte en el líquido.



Figura 3.8 Representación del viscosímetro de cilindros concéntricos.

Para medir la viscosidad de líquidos no newtonianos y con un espacio estrecho se usan aproximaciones. Los datos con diferencias de tamaños no coinciden. Sin embargo, los datos pueden corregirse mediante el uso de métodos analíticos haciendo una corrección simple de los datos; se usa un factor de corrección empírica para la viscosidad en el cilindro interno; la velocidad de corte no corregida<sup>7</sup> se muestra en la Ec.(8):

$$\eta = \eta_{na}[b + n'(1-b)]$$
 (8)

donde  $\eta$  es viscosidad correcta a la velocidad de corte del cilindro interior;  $\eta_{ng}$  es la viscosidad calculada basada en la aproximación de estrecha separación; n´ es el índice de ley de potencia local a esa velocidad de corte a la cual se evalúa la viscosidad, calculada como dlogT/dlog $\omega$ ; T y  $\omega$  son el esfuerzo de torsión y la velocidad de rotación, respectivamente; b es la relación de espacio (radio interior del cilindro entre el radio del cilindro exterior).

47

Para la evaluar la viscosidad en líquidos muy diluyentes (n'<0.3) con intervalos extensos, se usan las Ecs. (9) y (10).

$$\dot{\gamma} = \frac{2\omega}{n\left(1 - b^{\frac{2}{n'}}\right)} \tag{9}$$
$$\eta = \frac{Cn\left(1 - b^{\frac{2}{n'}}\right)}{4\pi r_i^2 L\omega} \tag{10}$$

donde  $\omega$  representa la velocidad de rotación del cilindro interno; *C* es la pareja en el cilindro interior y  $r_i^2$  es el radio del cilindro interno de longitud *L*.

# 3.3.2 Viscosímetro de placas paralelas rotatorio.

Para una geometría de placa paralela, la velocidad de corte varía desde cero en el centro hasta  $a\omega/h$  en el borde de las placas; en estos viscosímetros, el fluido se encuentra entre dos placas paralelas, la placa superior gira y la inferior esta inmóvil (ver Figura 3.9). El corte se produce de la placa inferior a la superior y la velocidad de corte varía dependiendo de la distancia al centro de la placa.



Figura 3.9 Representación del viscosímetro de placas paralela rotatorio.

La velocidad de corte en el borde está dada por la (11:

$$\dot{\gamma_a} = \frac{a\omega}{h} \tag{11}$$

donde *a* es el radio de la placa, *h* la separación y  $\omega$  la rotación en *rad/s*. Evaluando la viscosidad, a la velocidad de corte del borde  $\dot{\gamma}_a$ , está dada por la (12:

$$\eta = \frac{3Ch}{2\pi a^4 \omega \left(1 + \frac{1d\log C}{3d\log \omega}\right)}$$
(12)

# **4 EQUIPOS Y METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.**

4.1 Viscosímetro electromagnético a fuerza constante.

Este viscosímetro está diseñado para operar en condiciones de presión y temperatura elevadas y se puede usar para el análisis de muestras de fluidos (gas y líquido) y fluidos supercríticos. Este equipo de alta presión y alta temperatura consiste de una cámara de medición, un pistón de material ferromagnético, dos bobinas electromagnéticas colocadas en la cámara de medición, un detector de temperatura y un tubo cilíndrico de acero inoxidable de alta presión; este equipo analiza el tiempo de recorrido bidireccional del pistón de un extremo a otro para determinar la viscosidad absoluta del fluido que se encuentre en la cámara de medición, por lo que la velocidad del pistón dependerá de la viscosidad del fluido; la capacidad de medición de viscosidad dinámica del equipo es de 0.02 a 10000 cP, la presión máxima de operación es de hasta 20000 psi (1400 bar) y el intervalo de temperaturas es desde -30 a 190 °C (463 K).

El viscosímetro electromagnético consta de una cámara de medición que se llena con la muestra a medir (volumen menor a 6 mL); alrededor de la cámara de medición están colocadas dos bobinas electromagnéticas dentro de un tubo cilíndrico de acero inoxidable de alta presión. La temperatura es medida con una sonda de temperatura colocada en la base de la cámara de medición. El pistón dentro de la cámara de medición es desplazado magnéticamente con una fuerza constante para recorrer una distancia fija a través del fluido. Una vez encendido el sistema de medición, se activa automáticamente una de las bobinas y la fuerza magnética ejercida sobre el pistón lo atrae a la base de la cámara de medición; de manera simultánea, la segunda bobina se activa para monitorear magnéticamente el movimiento que realiza el pistón hacia la posición vertical, esto hace que la muestra fluya a la apertura del detector (ver *Figura 4.1*).



*Figura 4.1* Diagrama esquemático del viscosímetro electromagnético a fuerza constante.

Cada vez que el pistón es atraído a alguno de los extremos de la cámara de medición, se activa una de las bobinas mientras que la otra es usada para monitorear el desplazamiento del pistón, repitiendo el proceso. El movimiento del pistón es en dos direcciones (abajo y arriba) y las variaciones en el tiempo de travesía del pistón por las vibraciones, la orientación y el flujo se consideran que no tienen un efecto considerable en las mediciones de la viscosidad; sin embargo, la orientación del pistón (45°) si influye en la medición; el tamaño de partícula máximo en el fluido a analizar es de 25-360 micras (1  $\mu$ m = 0.000 001 m = 10<sup>-6</sup> m).

La temperatura es medida con un detector de temperatura de resistencia (RTD, por sus siglas en inglés) de platino que se encuentra soldado en la base de la cámara de medición, con una precisión de temperatura del ±0.2°C. La presión es monitoreada con un manómetro digital (Crystal

XP2i) conectado al viscosímetro, cuya exactitud es del 0.1% de la escala completa (10000 psi).

4.1.1 Calibración del viscosímetro electromagnético. La calibración del viscosímetro consta de cuatro etapas: (i) calibración del sensor de temperatura, (ii) calibración del transductor de presión, (iii) calibración de la viscosidad de extremo alto del pistón seleccionado y (iv) calibración de la viscosidad de extremo bajo del pistón.

4.1.1.1 Calibración del sensor de temperatura.

La calibración de la temperatura se requiere cuando se tiene un nuevo (Resistance Temperature Detector, RTD) o cuando sensor su funcionamiento del sensor sea a temperaturas altas. El RTD del viscosímetro fue calibrado con un termómetro de resistencia de platino (marca ASL, modelo T-100-450) en un intervalo de temperatura de 20.0°C a 180.0°C. Las mediciones de resistencia fueron realizadas con un puente de resistencia marca Hart Scientific (modelo 1529, serie no. A3C529), propiedad del IMP, y tiene trazabilidad metrológica al Patrón Nacional de Temperatura (CNM-PNE-2). La medición se realizó por el método de comparación y las temperaturas están de acuerdo con la Escala Internacional de Temperatura de 1990 (ITS-90). La incertidumbre expandida de medida se estimó con un factor de cobertura de k=2, que asegura un nivel de confianza de aproximadamente el 95% de acuerdo a la norma NMX-CH-140-IMNC-2002. En el Anexo A se presenta la curva de calibración y valores de desviación del RTD conectado al sistema de medición de la viscosidad.

#### 4.1.1.2 Calibración del manómetro digital de presión.

La calibración del manómetro digital (marca Crystal, modelo XP2i) se realizó con un patrón de medida (calibrador digital marca Ametek, modelo IP110KGBXXINDG) en el intervalo de presión de 0 psi a 10000 psi, calibrado por personal del IMP; el instrumento de medida se calibró por comparación directa. El patrón de medida se instaló en su posición normal de trabajo, verificando el punto de cero, registrando cuatro mediciones en cada punto de presión, dos mediciones en forma ascendente y dos en forma descendente. La incertidumbre expandida de medida se estimó con un factor de cobertura de k=2, que asegura un nivel de confianza de aproximadamente el 95% de acuerdo a la norma NMX-CH-140-IMNC-2002. En el Anexo B se presenta la curva de calibración y valores de desviación del manómetro digital conectado al sistema de medición de la viscosidad.

4.1.1.3 Calibración de la viscosidad de extremo alto del pistón. La calibración del extremo alto del pistón seleccionado debe hacerse antes de la calibración del extremo bajo con la finalidad de asegurar la exactitud en el intervalo de viscosidad completa del pistón para el análisis de los fluidos.

La calibración del pistón seleccionado se lleva a cabo con un fluido de viscosidad conocida dentro de un 50% y 130% de su escala completa. En este trabajo se seleccionó el pistón con intervalo de 500 a 10000 cP, por lo que el valor de la viscosidad del fluido de calibración de extremo alto debe encontrarse entre el intervalo de 5000 a 13000 cP, a la temperatura de calibración que debe ser de 5 °C a 10 °C superior a la temperatura ambiente.

4.1.1.4 Calibración de la viscosidad de extremo bajo del pistón.

El valor de la viscosidad del fluido de calibración para este caso debe encontrarse en el intervalo de 5% a 25% de la escala completa, a la temperatura de calibración establecida. Para el pistón en el intervalo de 500 cP a 10000 cP, el valor de la viscosidad del fluido de calibración de extremo bajo debe ser mayor a 500 y menor de 2500 cP. En el Anexo C se presenta la calibración del pistón de viscosidad de 500 a 10000 cP usado en este trabajo.

# 4.1.2 Procedimiento experimental para medición de viscosidad.

El fluido a analizar se transfiere a un recipiente de acero inoxidable de alta presión (capacidad de volumen 250 mL, presión máxima de operación de 10000 psi, temperatura máxima de operación de 200°C); una vez contenido el fluido en el recipiente de acero inoxidable, éste se conecta a las líneas de flujo del arreglo experimental; se utiliza una bomba de vacío para evacuar el sistema de medición hasta alcanzar un vacío apropiado (después de 20 min) y luego transferir el fluido a la cámara de medición mediante la bomba de desplazamiento positivo (presión máxima de operación 10000psi); con el propósito de garantizar que la muestra se encuentre en una sola fase en el sistema de medición, se purga una pequeña cantidad de volumen de muestra. La temperatura en el sistema de medición de la viscosidad es controlada por un baño de circulación mientras que la presión en el sistema es monitoreada por medio de un indicador de presión digital. Cuando se alcanza el equilibrio térmico, la presión del sistema se mantiene constante, registrándose las mediciones de la viscosidad dinámica a condiciones de temperatura y presión constantes. La Figura 4.2 muestra el arreglo experimental para las mediciones de viscosidad dinámica en condiciones de temperatura y presión.

Las variables de interés, tales como la viscosidad dinámica, la presión y la temperatura de medición se registran y almacenan en una computadora; la presión se controla y mantiene constante por medio de la bomba de desplazamiento de positivo. En este trabajo, se registraron valores de viscosidad y temperatura durante al menos 30 min a fin de observar la estabilidad y reproducibilidad de las mediciones para posteriormente realizar el análisis estadístico.



Figura 4.2. Sistema experimental para la medición de viscosidades dinámicas de fluidos en condiciones de temperatura y presión.

4.2 Densímetro de tubo vibrante.

Los densímetros Anton Paar son equipos para determinar la densidad y concentración de fluidos (puros o mezclas) que combinan una buena precisión con un fácil uso hasta una temperatura máxima de 95°C y 145 psi para densidades a baja presión.

El principio de operación de estos equipos se basa en el método oscilante de un tubo en U, es decir, en la relación que existe entre el periodo de vibración (τ) de un resorte unidimensional y su propia masa, denominado modelo de vibración con un grado de libertad de primer orden. La muestra que se encuentra dentro del tubo en U, se excita para que vibre a la frecuencia característica, la cual cambia según la densidad del fluido. La densidad de la muestra se puede medir por la determinación precisa de la frecuencia característica y la conversión matemática del cociente entre el periodo de las oscilaciones del tubo en U y el oscilador de referencia. La Ecuación (13) permite obtener la densidad de un fluido contenido en el tubo vibrante convirtiendo el período de vibración de un fluido en

$$\rho = A\tau^2 - B \tag{13}$$

donde  $\rho$  es la densidad del fluido,  $\tau$  es el periodo de vibración y A y B son constantes del aparato. El densímetro de tubo vibrante consiste en una celda de borosilicato de alta resistencia en forma de U; el periodo de oscilación del tubo en U se mide mediante pastillas ópticas, además tiene dos termómetros de platino (Pt 100) integrados junto con elementos Peltier (efecto termoeléctrico) y un oscilador de referencia adicional. La Figura 4.3 muestra los principales componentes del densímetro de tubo vibrante.



*Figura 4.3 Componentes principales del densímetro de tubo vibrante de baja presión.* 

4.2.1 Calibración, verificación y ajuste a presión atmosférica. La calibración del densímetro consiste en utilizar estándares certificados para comparar el resultado medido con el valor de referencia estándar a presión atmosférica y temperaturas en el intervalo del fluido de referencia.

La verificación asegura el buen funcionamiento del instrumento. Mediante verificaciones regulares de densidad se puede tener una precisión alta y estable en las mediciones; durante una verificación se debe colocar un fluido de densidad conocida (aire, agua o estándar) y comparar la densidad medida con el de referencia. En la verificación con agua se usa agua bidestilada o desionizada, mientras que para la verificación con gas se usa aire; la imagen de la cámara digital ayuda a verificar la celda de medición. Si la verificación indica "No pasa" se realizan acciones correctivas, tales como (i) verificar si existen burbujas en la celda de medición, (ii) verificar la calidad del agua y (iii) limpiar la celda. Si ninguna

de las acciones correctivas mencionadas anteriormente da resultado positivo es necesario hacer un ajuste de aire/agua.

El ajuste en el intervalo completo de temperatura se hace para realizar mediciones a temperaturas diferentes de los 20°C. Se hace un ajuste a 40°C y 60°C, después un ajuste con agua a 60°C y 40°C. Con lo anterior se ajusta el sensor de presión atmosférica para obtener un valor de presión exacto, se usa un sensor de presión externo y calibrado. Se ingresa la presión atmosférica en hPa y se inicia la calibración. El resultado final puede tener una desviación de hasta  $\pm 7$  hPa (0.10 psi) del valor ingresado, esto no influirá en la precisión de la medición. La calibración valida la precisión de los valores de densidad medidos. Para la calibración del densímetro son utilizados estándares certificados, se compara el resultado medido con el valor de referencia estándar a presión atmosférica y temperaturas dentro del intervalo del fluido de referencia. Otro punto importante para una precisión alta y constante en las mediciones es el proceso de limpieza después de cada medición; se debe de usar un líquido/disolvente de limpieza y otro de secado. El primer líquido debe de disolver y quitar los residuos de la muestra analizada en la celda y el segundo debe ser fácilmente evaporado por una corriente de aire seco, además debe de eliminar el primer líquido.

El agua o el líquido estándar se utiliza cuando se requiere verificar que el instrumento está midiendo con precisión. La retención de aire se utiliza para evaluar la eficacia de la limpieza y secado del equipo; realizando mediciones de densidad de manera regular se puede validar la calidad de dichas mediciones, asegurando una alta precisión y estabilidad de las mediciones de densidad. El Anexo D muestra la comparación de valores de densidad del tolueno reportados en la literatura con valores medidos en este trabajo a diferentes temperaturas. 4.2.2 Procedimiento experimental para medición de densidades.

Se conecta una jeringa con la muestra cargada y purgada en el adaptador de entrada de la muestra, así como se conecta una manguera en la salida, tal como se puede observar en la Figura 4.4. Luego, se empuja el émbolo de la jeringa lentamente y de forma continua hasta que aproximadamente 2 mL de la muestra sobresalga del adaptador de salida; se deja la jeringa en posición de llenado durante la medición. Para lograr resultados de medición de alta precisión, llenar las muestras en la celda de medida de forma homogénea y sin contenido de burbujas de aire.

Esperar aproximadamente 10 min para que la temperatura de medición sea estable e introducir los datos de temperatura y nombre de la muestra requerido en el programa de adquisición de datos del equipo. Se registran por lo menos diez lecturas con el propósito de verificar la reproducibilidad en las mediciones y realizar cálculos estadísticos con los datos experimentales obtenidos y registrados.



*Figura 4.4*. Proceso de llenado de muestra en la celda del densímetro de tubo vibrante.

#### 4.3 Reómetro.

Un reómetro es un instrumento de laboratorio que se usa para medir la forma en que fluye un líquido, mezcla o suspensión bajo la acción de fuerzas eternas. Se usa para fluidos que no pueden definirse con un valor de viscosidad. Es importante mencionar que la reología es la ciencia del flujo, según Bingham (1929), y la reometría es la determinación experimental del comportamiento del flujo. Entre las propiedades reológicas más importantes se encuentran: (i) la viscosidad aparente, esto es, la relación existente entre el esfuerzo de corte y la velocidad de corte; (ii) los coeficientes de esfuerzos normales; (iii) la viscosidad compleja, es decir, la respuesta ante esfuerzos de corte oscilatorio; (iv) el módulo de almacenamiento y (v) las funciones complejas de visco-elasticidad no lineal.

4.3.1 Principio de funcionamiento general.

Un reómetro mide y analiza los cambios en la estructura reológica de un material, esto es, la forma de flujo de los fluidos; lo anterior se logra mediante la variación de las velocidades de corte en pequeños incrementos (0.1 rpm). Este instrumento puede analizar el límite elástico del material y el comportamiento del flujo de medición mediante la respuesta al esfuerzo de corte, en comparación con la tensión, durante las pruebas de velocidad constante y los cambios de viscosidad como una función del cambio de velocidad de corte.

El funcionamiento de un reómetro rotacional se basa en la resistencia a la torsión que ofrece un líquido al giro de un husillo de características conocidas, sumergido en dicho líquido. El cilindro o disco (husillo) giratorio está acoplado con un muelle al árbol motor que gira a velocidades determinadas. El ángulo de desviación del eje se mide electrónicamente proporcionando la medida de torsión.

En este trabajo se utilizó un Reómetro Anton Par, este reómetro es un tipo de viscosímetro que mide propiedades visco-elásticas de los fluidos, según su configuración modular mide parámetros de viscosidad (módulo elástico o módulo viscoso) de los fluidos variando la velocidad de corte y la temperatura, a presión atmosférica en un intervalo de temperatura desde -20°C a 200°C; sin embargo, es importante considerar que a temperaturas mayores a 70°C algunos fluidos pueden evaporarse afectando los resultados. Debido a que la temperatura influye en el comportamiento reológico de los fluidos, los sensores de calibración garantizan que el sistema siempre esté funcionando dentro de las especificaciones y que mida la temperatura real de la muestra.

Los componentes principales de este reómetro son: (i) el motor, (ii) cojinete de aire de alta precisión que incluye un sensor de fuerza normal patentado, (iii) unidades de control electrónico y (iv) carcasa y marco (ver Figura 4.5); además, este equipo cuenta con más de una geometría de medición. Este equipo presenta un acoplamiento de ajuste rápido para una máxima facilidad de uso cambiándose las geometrías de manera rápida; todas las geometrías de medición se reconocen automáticamente tan pronto como se conectan al reómetro.

Las diferentes geometrías que se pueden utilizar con este aparato se muestran en la Tabla 4.1. Las geometrías de medición se conectan fácilmente al instrumento, ya que cuenta con un "chip" integrado en la geometría conteniendo todos los datos de la geometría, los cuales se transfieren automáticamente al paquete de cómputo del instrumento.



Figura 4.5. Diagrama esquemático del reómetro Anton Paar.

	Vol. de muestr a (mL)	∆T (°C)	Viscosidad (cP)		Esfuerzo de		Velocidad de	
Geometría					corte (Pa)		corte (s <sup>-1</sup> )	
			Mínimo	Máximo	Mínim	Máxi	Mínimo	Máxi
					0	mo		mo
Cilindro	25	25-70	7 50 10-4	5 30 1 0 <sup>9</sup>	0 003	16/1	3 00 10-7	3656
Hueco	25	25-70	7.50.10	5.55.10	0.005	1041	5.00.10	2020
Cilindro								
Concéntric	50	25-70	3.00.10-4	2.19·10 <sup>9</sup>	0.005	2824	1.30.10-7	1549
0								
Placa								
Paralela (🛛	50	25-70	5.20·10 <sup>-2</sup>	$3.74 \cdot 10^{11}$	0.08	48892	1.30.10-7	1571
25 mm)								
Placa								
Paralela (ø	50	25-70	3.20.10-3	$2.33 \cdot 10^{10}$	0.01	6112	2.60.10-7	3142
50 mm)								

Tabla 4.1. Geometrías del reómetro Anton Paar.

62

El motor soportado por el cojinete de aire es un componente clave en el reómetro para mediciones de viscosidad; los imanes permanentes de alta energía montados en un pequeño disco de rotor (componente que gira) producen un campo magnético constante, proporcionando una respuesta rápida, junto con su contraparte fija, el <u>estator</u> (parte fija de una <u>máquina</u> rotativa), formando el conjunto fundamental para la transmisión de potencia en motores y máquinas eléctricas en general. El rotor se mueve a la misma velocidad, es decir, sincrónica, con el campo del estator, producidos mediante una serie de bobinas; el estator interactúa con la armadura móvil para producir una fuerza motor (fuerza para girar un objeto alrededor de un eje) en el eje de la máquina.

Una vez encendido el reómetro, se realiza un ajuste de motor; después éste es detectado la geometría seleccionada. Si es placas paralelas realiza un "*Set Zero Gap"*, lo que significa que baja la geometría a un milímetro de distancia entre Placa y Placa (solo para placas paralelas); si es cilindro, el equipo bajará a su posición de cero. Posteriormente, el reómetro se colocará en posición para comenzar a determinar algún parámetro tales como la viscosidad, módulos, etc. Una vez que se asigne los parámetros deseados se iniciará la prueba; la geometría comenzará a oscilar o a rotar con movimientos pequeños y suaves, dependiendo de la prueba que se requiera, la cual dependerá de la velocidad de corte.

# 4.3.2 Procedimiento experimental para la determinación del comportamiento de flujo.

Antes de comenzar a usar el equipo se deben tomar las medidas correctas para un funcionamiento adecuado: la presión del suministro de aire seco debe ser de 5 bar (72.5 psi), nivel adecuado del agua en el baño de recirculación y las tuberías de agua y aire conectadas adecuadamente. Luego, se procede a nivelar el reómetro; después se quita la protección del cople. Se enciende el compresor y la presión debe ser constante. Se enciende el sistema de enfriamiento (baño de recirculación) del reómetro; por último, se enciende el reómetro y se ingresa al programa "Start Rheoplus". Una vez abierto el programa "Star Rheoplus", se crea un espacio de trabajo. Aparecerá el menú "RheoManager", se selecciona la pestaña *<Flow>* y seleccionar "Flow curve: Yield Fluid: logaritmic ramp stepwise"; esta opción es la más adecuada para las pruebas de viscosidades. Se debe de configurar las indicaciones del reómetro a través de este programa y una vez configuradas, en el pánel de control del reómetro se activa la función "Initialize" y así se desplazará el soporte de la geometría hacia arriba registrando una altura de 90 mm en la pantalla. Iniciado el funcionamiento del reómetro, se activarán las funciones "Measurement System", "Position" y "Temperature" del "pánel de control"; una vez activadas estas funciones se coloca el cilindro de la muestra dentro del sistema de calentamiento del equipo, con la cantidad de muestra indicada (aproximadamente 20 mL).

Se coloca la geometría en el reómetro desplazando el anillo del cople hacia arriba; después se inserta cuidadosamente la geometría hasta el tope, haciendo coincidir las líneas de la geometría y del soporte que cubre el cople; y por último, se desciende el anillo. Se debe esperar de 4 a 5 segundos para que el reómetro reconozca la geometría instalada.

En la ventana "pánel de control" se activa la función "*Measurement Position*" para desplazar la geometría hacia dentro del recipiente de muestra y se establece la temperatura de análisis, activando la función "*Set*" para ajustar la temperatura del sistema de medición; se espera un periodo aproximado de 3 a 5 minutos para que se mantenga constante. Por último, se restablece la fuerza normal.

En la ventana "*Application 1: Assistant"* activar las funciones "*Edit Shear Rate"* y "*Start Test"*; mediante la función "*Edit Shear Rate*" se pueden

modificar las variables de la prueba y una vez modificadas se guarda la configuración.

Para comenzar la prueba se activa el botón "*Start Test*", introduciendo los datos requeridos de la muestra y se cierra la venta seleccionando el recuadro "*Start the Test Now*" y así se dará inicio la experimentación. El programa indica cuando la prueba ha terminado. La función "*Position*" desplaza la geometría fuera del recipiente de la muestra.

Al terminar la experimentación del comportamiento de flujo de la muestra, el equipo envía la información de análisis a un archivo Excel. Para asegurar la calidad de los resultados se tiene que definir la temperatura, seleccionar la geometría adecuada dependiendo del fluido, considerar el volumen de muestra correspondiente a cada tipo de geometría y conservar los intervalos constantes. Además, para evitar errores en los resultados, no analizar muestras que presenten inestabilidad o no hayan sido totalmente incorporadas u homogeneizadas.

Los experimentos de comportamiento de flujo se llevaron a cabo en una atmósfera de nitrógeno para evitar la oxidación de la muestra a analizar. Las condiciones experimentales y los valores de los parámetros de operación para los experimentos reológicos fueron validados mediante la medición directa de un material de referencia certificado (AW 2 000) con trazabilidad al SI por PTB a través de ZMK acreditado con ISO 34 vigente. El Anexo E muestra las desviaciones relativas de las viscosidades experimentales obtenidas en este trabajo y las viscosidades reportadas en la literatura a diferentes temperaturas y en el intervalo de velocidad de corte de 0.01 a 100 s<sup>-1</sup>.

# **5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de acuerdo con el orden siguiente:

5.1 Caracterización de las muestras de crudo extra-pesado y ligero.

En esta sección se describen los resultados obtenidos de la caracterización físico-químicas de las muestras de crudos extra-pesado y ligero; es importante mencionar que las muestras de crudo y el producto químico reductor de la viscosidad fueron proporcionados por Petróleos Mexicanos (Pemex).

# 5.1.1 Análisis composicional de las muestras de crudo por cromatografía de gases.

En la Tabla 5.1 se presenta el análisis de la composición de las muestras de crudos extra-pesado y ligero usando la técnica de cromatografía de gases; se puede observar que el contenido de hidrocarburos ligeros (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) es muy pequeño en los dos tipos de crudos; también se observa que los hidrocarburos de (C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>) es considerablemente mayor en el crudo ligero en comparación con el crudo extra-pesado. Así también, se puede percatar que el análisis de los resultados muestra una concentración alta de la fracción C<sub>30+</sub> (total de hidrocarburos cuyos números de carbono exceden 30 unidades); en esta fracción se incluyen a los asfaltenos, por lo cual se procedió a realizar el análisis SARA a las muestras de crudo.

El contenido de asfaltenos en la muestra de crudo extra-pesado fue de 23.53 %, el cual fue obtenido por precipitación con n-heptano siguiendo el procedimiento de la norma ASTM D3279-97.

	Crudo extr	a-pesado	Crudo ligero		
Componente	% Masa	% Mol	% Masa	% Mol	
C <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	
iC <sub>4</sub>	0.003	0.02	0.00	0.00	
C <sub>4</sub>	0.003	0.02	0.00	0.00	
iC₅	0.001	0.01	0.00	0.00	
C <sub>5</sub>	1.57	9.40	0.00	0.00	
C <sub>6</sub>	0.37	1.83	0.04	0.17	
C <sub>7</sub>	0.23	0.98	0.00	0.00	
C <sub>8</sub>	0.22	0.85	0.12	0.39	
C <sub>9</sub>	0.24	0.80	0.22	0.60	
C <sub>10</sub>	0.61	1.90	1.23	3.20	
C <sub>11</sub>	0.90	2.58	2.35	5.59	
C <sub>12</sub>	0.59	1.55	3.14	6.82	
C <sub>13</sub>	1.51	3.62	3.81	7.60	
C <sub>14</sub>	1.07	2.38	3.43	6.30	
C <sub>15</sub>	1.13	2.30	3.59	6.09	
C <sub>16</sub>	1.03	1.95	2.97	4.68	
C <sub>17</sub>	0.94	1.67	2.53	3.73	
C <sub>18</sub>	0.87	1.45	2.45	3.41	
C <sub>19</sub>	0.85	1.35	2.33	3.09	
C <sub>20</sub>	0.65	0.99	2.03	2.58	
C <sub>21</sub>	0.52	0.75	1.64	1.96	
C <sub>22</sub>	0.39	0.53	1.39	1.59	
C <sub>23</sub>	0.27	0.36	1.17	1.28	
C <sub>24</sub>	0.20	0.25	0.98	1.03	
C <sub>25</sub>	0.14	0.17	0.89	0.90	
C <sub>26</sub>	0.13	0.15	0.51	0.50	
C <sub>27</sub>	0.14	0.15	0.59	0.55	
C <sub>28</sub>	0.15	0.16	0.42	0.37	
C <sub>29</sub>	0.16	0.17	0.32	0.28	
C <sub>30+</sub>	85.12	61.64	61.86	37.26	

Tabla 5.1 Análisis de la composición de las muestras de crudo.

5.1.2 Análisis SARA de las muestras de crudo.

La Tabla 5.2 muestra el resultado del análisis SARA obtenido para las muestras de crudo. Un análisis SARA junto con la titulación de un hidrocarburo alifático o la despresurización de una muestra extraída de fondo de pozo, es usado para determinar la inestabilidad de un crudo; a partir de este análisis es posible obtener un parámetro conocido como el índice de inestabilidad coloidal (CII, por sus siglas en inglés). Este parámetro representa la relación entre los componentes no favorables y los componentes favorables del crudo, esto es,  $IIC = \frac{Asfaltenos + Saturados}{Aromátic os + Resinas}$ ; si IIC > 1, entonces la cantidad de

componentes no favorables excede la cantidad de componentes favorables en el sistema, por lo que es probable que los asfaltenos sean inestables, es decir, son propensos a precipitar. En el caso particular de las muestra de crudo extra-pesado, el valor de IIC = 1.15; este valor indica la inestabilidad de los asfaltenos en el crudo. Para la muestra de crudo ligero, el valor de IIC = 0.87.

	Crudo extra-pesado	Crudo ligero		
Parámetro	% Masa			
Saturados	29.10	45.83		
Aromáticos	31.64	34.14		
Resinas	15.73	19.16		
Asfaltenos	23.53	0.87		

Tabla 5.2 Análisis SARA de las muestras de crudos.

5.2 Preparación de mezclas de crudo extra-pesado+crudo ligero y crudo extra-pesado+producto químico reductor de viscosidad.

Para cada mezcla de crudo se preparó un volumen total de 250 mL (crudos extra-pesado+ligero y crudo extra-pesado+producto químico) para realizar las mediciones experimentales; las mezclas se prepararon en % vol./% vol. El proceso de mezclado se llevó a cabo a una temperatura constante de 293.2 K (20°C). Los porcentajes en volumen del producto químico adicionado al crudo extra-pesado fueron de 1%, 3%, 5%, 7% y 10%, mientras que los porcentajes del crudo ligero adicionados fueron de 10%, 20%, 30%, 40% y 50%.

Considerando que el crudo extra-pesado tiene una viscosidad superior a los 10000 cP a temperatura ambiente, el proceso de homogeneización del crudo extra-pesado y sus mezclas se llevó a cabo con un dispositivo desarrollado en el IMP, el cual consiste en un tornillo sinfín y propelas adaptadas a un motor de ½ HP permitiendo vencer las fuerzas viscosas (crudo y mezclas) y realizar un proceso de mezclado apropiado; el proceso de homogeneización del crudo y sus mezclas se realizó durante un periodo mínimo de 2 horas para garantizar que sus propiedades físicas fueran las mismas; después de este proceso de homogeneización, el crudo extra-pesado y sus mezclas se usaron para realizar el desarrollo experimental.

5.3 Mediciones de viscosidad dinámica del crudo extra-pesado y las mezclas de crudo extra-pesado+producto químico.

La Figura 5.1 muestra las curvas de viscosidad dinámica para los crudos extra-pesado y ligero en un intervalo de temperatura desde 293.15 (20.0°C) a 373.15 K (100.0°C) y presión atmosférica, usando el viscosímetro electromagnético a fuerza constante; como se puede

observar de esta figura, la diferencia de viscosidades de estos crudos es considerable (de 11193 cP a 40.0°C); cabe mencionar que no se midió el comportamiento de la viscosidad dinámica del producto químico.



Figura 5.1. Comportamiento de la viscosidad dinámica de los crudos extra-pesado y ligero a diferentes temperaturas y presión atmosférica.

La Figura 5.2 muestra los resultados de la viscosidad de las mezclas de crudo extra-pesado y producto químico a diferentes temperaturas y presión atmosférica, en función del volumen de producto químico adicionado. A partir de esta figura se puede observar que la viscosidad de la mezcla incrementa cuando se le adiciona el 1% en volumen del producto químico; después de esta concentración de producto químico adicionado, la viscosidad empieza a disminuir con la cantidad de producto químico. Con base en el estudio realizado por Mendoza de la Cruz (2015), el punto incipiente de la precipitación de asfaltenos (esto es, la región de incompatibilidad de la mezcla) ocurriría a una concentración menor al 1%. A partir de estas mediciones fue posible identificar el inicio de la

inestabilidad de los asfaltenos (o inestabilidad del crudo) a una concentración definida de producto químico en la mezcla. En consecuencia, después de este inicio, las mezclas de crudo extrapesado+producto químico se encuentran en un régimen inestable debido a la presencia de los agregados de asfaltenos.



*Figura 5.2 Viscosidad de la mezcla en función del producto químico adicionado a diferentes temperaturas y presión atmosférica.* 

La Figura 5.3 muestra, en escala logarítmica, el comportamiento de la viscosidad del crudo extra-pesado (CEP) cuando es mezclado con el producto químico (P.Q.) a diferentes concentraciones (% vol./%.vol.). Como se puede observar de esta figura, las concentraciones del 1% y 3% en volumen del producto químico incrementan la viscosidad de la mezcla en el intervalo de temperatura de 313.2 K (40.01 °C) a 353.2 K (80.06 °C). Para la concentración del 1% del producto químico, el incremento de la viscosidad es de 10464 cP a la temperatura de 313 K (40 °C), mientras
que a la temperatura de 333 K (60 °C) el aumento de la viscosidad es de 2093 cP, en comparación con la viscosidad del crudo extra-pesado original. A la concentración del 3%, los incrementos de la viscosidad a las temperaturas de 313 K (40 °C) y 333 K (60 °C) fueron de 7574 cP y 943 cP, respectivamente, en comparación con las mediciones de viscosidad del crudo-pesado original.



*Figura 5.3 Comportamiento de la viscosidad de la mezclas en función del producto químico adicionado a diferentes temperaturas y presión atmosférica.* 

Como se puede apreciar de la Figura 5.3, a una concentración del 5% del producto químico, la viscosidad de la mezcla disminuye en el intervalo de temperatura de 307.7 K (34.53 °C) a 323.0 K (49.89 °C); a la temperatura de 313.2 K (40.0 °C), el grado de reducción de la viscosidad es del 17 % en comparación con la viscosidad del crudo extra-pesado original mientras que para la concentración del 7% a la misma

temperatura es del 19%. Como se puede observar de las Figura 5.2 y Figura 5.3, a concentraciones mayores del 5% del producto químico y la temperatura de 313.2 K (40.0 °C), el grado de reducción de la viscosidad de las mezclas no es considerable. A temperaturas mayores a 323.2 K (50 °C), la disminución de la viscosidad es por el efecto de la temperatura.

5.4 Mediciones de densidad y °API del crudo extra-pesado y sus mezclas con el producto químico.

Las mediciones de densidad de los crudos extra-pesado, ligero y las mezclas de crudo extra-pesado+producto químico y crudo extrapesado+crudo ligero se llevaron usando un densímetro de tubo vibrante (marca Anton Paar, modelo DMA 5000M) en un intervalo de temperatura de 288.8 K (15.6 °C) a 368.2 K (95.0 °C) y presión atmosférica. La Figura 5.4 muestra el comportamiento de la densidad de los crudos extra-pesado y ligero a diferentes temperaturas y presión atmosférica; la densidad y °API del crudo extra-pesado son de 1003.8 kg/m<sup>3</sup> y 9.3 a 288.8 K (15.6 °C), respectivamente; mientras que la densidad y °API del crudo ligero son de 872.15 kg/m<sup>3</sup> y 30.5 a 288.8 K (15.6 °C), respectivamente. Como se puede apreciar a partir de la Figura 5.4 la diferencia de densidad de estos dos crudos es considerable, así como sus valores de °API. Es importante mencionar que para el producto químico no se midieron sus densidades.



*Figura 5.4 Comportamiento de la densidad del crudo extra-pesado en función de la temperatura y a presión atmosférica.* 

La Figura 5.5 muestra las mediciones de densidad de las mezclas de crudo extra-pesado+producto químico a diferentes temperaturas y presión atmosférica. A partir de esta figura se puede observar que la densidad de la mezcla aumenta rápidamente al adicionarle el 1% en volumen del producto químico, mientras que cuando se le adiciona el 3% en volumen del producto químico la densidad disminuye.

Con base en el hecho de que el comportamiento de la viscosidad en función de la concentración de producto químico puede ser considerado como un mecanismo de agregación de asfaltenos, se puede decir que la región de incompatibilidad de la mezcla de crudo a una concentración dada corresponde a un valor de densidad determinado antes de que ésta incremente. De esta manera, se considera que el punto incipiente de la precipitación de asfaltenos de la mezcla de crudo es a una concentración menor al 1% del producto químico, que es la misma concentración determinada en las mediciones de viscosidad en el intervalo de 313.2 K (40.0 °C) a 343.2 K (70.0 °C), como se puede observar en la Figura 5.2.

Así como en las mediciones de la viscosidad, después de determinado el punto incipiente de la precipitación de asfaltenos, y cuando se observa una disminución de la densidad a concentraciones mayores del producto químico en la mezcla, éstas se encuentran en un régimen inestable debido a la presencia de esta materia orgánica en las mezclas (Mendoza de la Cruz et al., 2015).



*Figura 5.5 Densidades de las mezclas de crudo extra-pesado+producto químico en función del volumen adicionado del producto químico a diferentes temperaturas y presión atmosférica.* 

La Figura 5.6 muestra el comportamiento de la densidad del crudo extrapesado cuando es mezclado con el producto químico a diferentes concentraciones y temperaturas. Como se puede observar de esta figura, la concentración del 1% en volumen del producto químico incrementa la densidad de la mezcla, tal como en las mediciones de la viscosidad; sin

UNAM

embargo, para la concentración del 3% del producto químico, la densidad de la mezcla disminuye ligeramente en comparación con la densidad del crudo extra-pesado original. A la concentración del 5%, la densidad de la mezcla también disminuye ligeramente al igual que la concentración del 7%, tal como se puede observar en la Figura 5.5.



Figura 5.6 Comportamiento de la densidad de la mezclas en función del producto químico adicionado a diferentes temperaturas y presión atmosférica.

La Figura 5.7 muestra el comportamiento de los °API del crudo extrapesado (9.3°API) y sus mezclas con el producto químico a la temperatura de 288.8 K (15.60 °C); se puede observar que a la concentración del 1% del producto químico, el valor de °API disminuye en comparación con el valor original del crudo extra-pesado. A partir de la concentración del 3%, los valores de °API incrementan ligeramente; a la concentración del 10% del producto químico el aumento no es significativo.



*Figura 5.7 Comportamiento de valores °API de la mezclas de crudo extra-pesado en función del producto químico adicionado a 288.8 K y presión atmosférica.* 

5.5 Mediciones de viscosidad dinámica del crudo extra-pesado y sus mezclas con el crudo ligero.

Los asfaltenos están suspendidos en un equilibrio susceptible en el crudo y pueden alterarse con facilidad provocando su precipitación, dependiendo de la temperatura, la concentración, la solvencia del crudo, la disminución de resinas y/o aromáticos y el aumento de saturados. Las resinas asociadas con las partículas de asfaltenos están en equilibrio dinámico con las resinas no asociadas, mientras que los compuestos aromáticos actúan como un disolvente de asfaltenos para mantener las partículas en solución; los compuestos saturados actúan como un no disolvente de asfaltenos conduciendo a que las partículas de asfaltenos se asocien, crezcan y precipiten (Wiehe, *2012)*. La Figura 5.8 muestra el comportamiento de la viscosidad de las mezclas de crudos extra-pesado y ligero en un intervalo amplio de temperatura y a presión atmosférica. Como se puede observar de esta figura, la concentración del 10% en volumen del crudo ligero adicionado incrementa la viscosidad de la mezcla, en comparación con el crudo extra-pesado original; sin embargo, para las concentraciones de 20%, 30%, 40% y 50% de crudo ligero adicionado, la viscosidad de la mezcla disminuye considerablemente comparado con la viscosidad del crudo extra-pesado original. A la temperatura de 40.0 °C (313.19 K), la viscosidad dinámica disminuye de 11203 cP a 4682 CP a la concentración del 20% en comparación con el crudo extra-pesado original.



*Figura 5.8 Efecto del crudo ligero adicionado en la viscosidad del crudo extra-pesado a diferentes temperaturas y presión atmosférica.* 

La adición de crudo ligero (naturaleza más parafínica) es otra opción para reducir la viscosidad de los crudos pesados y extra-pesados, facilitando su movilidad de flujo. El efecto del crudo ligero se puede atribuir a su valor alto de °API y su eficacia para la dilución de los crudos pesados y extra-pesados, que pueden alterar la estabilidad del asfalteno y conducir la floculación y precipitación de los asfaltenos (Ghannam Mamdouh, 2012).

5.6 Mediciones de densidad y °API del crudo extra-pesado y sus mezclas con el crudo ligero.

La Figura 5.9 muestra las mediciones de densidad de las mezclas de crudos extra-pesados y ligeros a diferentes temperaturas y presión atmosférica. Aparentemente, a partir de esta figura se puede observar que el comportamiento de la densidad en función del volumen de crudo ligero adicionado es lineal, esto es, presenta una tendencia lineal desde la densidad del crudo extra-pesado hasta la densidad del crudo ligero. Sin embargo, y con base en las mediciones de la viscosidad dinámica de esta mezclas (ver Figura 5.8), a la concentración del 10% de crudo ligero adicionado se presenta el fenómeno de incompatibilidad de los asfaltenos. A partir de lo anterior, se recomienda preparar y realizar las mediciones de densidad como viscosidad de las mezclas de crudos extra-pesados y ligero a concentraciones menores del 10% con la finalidad confirmar el punto incipiente del inicio del fenómeno de incompatibilidad de asfaltenos determinado en las mediciones de la viscosidad dinámica para estas mezclas.

La Figura 5.10 muestra el comportamiento de los valores de °API de los crudos extra-pesado y ligero, así como los de sus diferentes mezclas a la temperatura de 15.60 °C (288.75 K) y presión atmosférica.



Figura 5.9 Comportamiento de la densidad de la mezclas de crudos en función del crudo ligero adicionado a diferentes temperaturas y presión atmosférica.



*Figura 5.10 Comportamiento de valores °API de la mezclas de crudos en función del crudo ligero adicionado a 288.8 K y presión atmosférica.* 

80

5.7 Determinación de propiedades reológicas del crudo extra-pesado y sus mezclas con producto químico y crudo ligero.

A continuación se presentan los resultados obtenidos de las mezclas de crudo extra-pesado con un producto químico y un crudo ligero variando la velocidad de corte y la temperatura, a presión atmosférica. El comportamiento de flujo del crudo extra-pesado se observa en la Figura 5.11, en la cual el aumento del esfuerzo provoca la disminución de la viscosidad; la curva tiene una pendiente pronunciada mostrando que la viscosidad aparente es elevada, conforme aumenta el gradiente de velocidad la pendiente disminuye comportándose así como un fluido pseudo-plástico.

### 5.7.1 Modelo reológico para el crudo extra-pesado.

En este trabajo se determinó el comportamiento de flujo de la muestra de crudo extra-pesado en un amplio intervalo de velocidades de corte y a diferentes temperaturas; las mediciones se realizaron en un reómetro Anton Paar y que según su configuración modular mide parámetros de viscosidad (módulo elástico o módulo viscoso) de los fluidos variando la velocidad de corte y la temperatura, a presión atmosférica en un intervalo de temperatura desde -20°C a 200°C. La Figura 5.11 muestra un reograma típico en términos de la velocidad de corte y esfuerzo de corte a diferentes temperaturas; a partir de esta figura se observa que el esfuerzo de corte resultante aumenta gradual y significativamente con la velocidad de corte.





*Figura 5.11 Reograma del crudo extra-pesado a diferentes temperaturas.* 

Se analizaron tres modelos reológicos (1) Ley de Potencia, (2) modelo de Bingham y (3) modelo de Casson para determinar un modelo matemático que ajuste adecuadamente los resultados obtenidos en las mediciones.

Ley de Potencia:

$$\tau = m\dot{\gamma}^n \tag{5.1}$$

Modelo de Bingham:

$$\tau = \tau_0 \eta \dot{\gamma} \tag{5.2}$$

Modelo de Casson:

$$\tau = (\tau_0^{0.5} + (\eta \dot{\gamma}^{0.5})^2 \tag{5.3}$$

Donde  $\tau$  es el esfuerzo de corte aplicado (en Pa) y  $\dot{\gamma}$  es la velocidad de corte correspondiente (en s<sup>-1</sup>), *m* y *n* en la Ec. (1) representan el índice de consistencia (en Pa s<sup>-n</sup>) y el índice del comportamiento de flujo, respectivamente;  $\tau_0$  y  $\eta$  en las Ecs. (2) y (3) son el esfuerzo aparente (en Pa) y la viscosidad aparente (in Pa s), respectivamente. Los resultados de los tres modelos reológicos analizados a 303.15 K (30°C) y en un intervalo de velocidades de 0.01 a 116 s<sup>-1</sup> se muestran en la Tabla 5.3 y en la Figura 5.12.

Ley de Potencia	m	n	R <sup>2</sup>
	51.036	0.933	0.999
	$ au_0$	η	R <sup>2</sup>
Modelo de Bingham	0.301	37.153	0.987
Modelo de Casson	0.045	36.915	0.993

Tabla 5.3 Análisis del modelado de las Ecuaciones (1)-(3).

A partir de la Figura 5.12 se puede observar que la Ley de Potencia ajusta adecuadamente el comportamiento de flujo del crudo extra-pesado en el intervalo de velocidad de corte analizado; la Tabla 1.4 también reporta el coeficiente de correlación más alto, R<sup>2</sup>, de 0.999 para la Ley de Potencia. Esta conclusión concuerda con el trabajo realizado por Hasan et al. (2010).



Figura 5.12 Modelos reológicos sugeridos para el crudo extra-pesado.

### 5.7.2 Efecto de la temperatura.

Una de las principales alternativas más importantes que se pueden usar para disminuir la viscosidad de crudos pesados y extra-pesados y por tanto, mejorar su fluidez es el efecto de la temperatura. La temperatura tiene un efecto significativo en la viscosidad y en el comportamiento viscoso de los fluidos; este efecto proporciona la curva de comportamiento de flujo en términos de relaciones de viscosidadvelocidad de corte o viscosidad-esfuerzo de corte. La Figura 5.13 muestra el efecto de la temperatura en la viscosidad-velocidad de corte del crudo extra-pesado en un intervalo de 30-75°C en incrementos de 10°C; a partir de esta figura se observa que el crudo extra-pesado muestra un comportamiento de adelgazamiento por cizallamiento no Newtoniano en el intervalo de velocidad de corte de 0.01 a 1000 s<sup>-1</sup> en la cual la viscosidad aparente disminuye enormemente cuando la temperatura del crudo aumenta de 30 °C a 75 °C. Se demuestra también a partir de esta figura que las diferencias de viscosidad son mayores a bajas que a altas velocidades de corte. A medida que aumenta la temperatura, los componentes del crudo extra-pesado con alto peso molecular, tales como asfaltenos, resinas, ceras, etc., no tienen la posibilidad de aglomerarse y formar agregados, y por lo tanto, se rompen los enlaces entre las partículas sólidas y por consiguiente se reduce la viscosidad del crudo (Hasan et al., 2010).



*Figura 5.13 Efecto de la temperatura en la viscosidad del crudo extrapesado en función de la velocidad de corte.* 

Para determinar el grado de reducción de la viscosidad (DVR por sus siglas en inglés) se puede utilizar la Ecuación (5.4) (Khan, 1996):

$$\text{\%DVR}=100(\eta_r - \eta_c)/\eta_r \tag{5.4}$$

donde  $\eta_r$  (en Pa s) es la viscosidad de referencia a 54.6 s<sup>-1</sup> y 303.15 K (30.0 °C) y  $\eta_c$  (en Pa s) es la viscosidad correspondiente a la velocidad de corte de 54.6 s<sup>-1</sup> y a la temperatura correspondiente. En la Tabla 5.4 se presentan los datos obtenidos del porcentaje de DVR en el intervalo de 303.15 K-348.15 K (30.0 °C-75.0 °C) para el crudo extra-pesado analizado. En el intervalo de temperatura analizado, es posible observar que existe un incremento considerable en el porcentaje de DVR desde 0% a 98%; lo anterior puede ser atribuido a varias razones: (1) debido al efecto significativo de la alta temperatura en la viscosidad de los componentes en el crudo, tales como cera y asfalteno; (2) debido al efecto de temperaturas altas en la estructura química de los componentes pesados del crudo resultando en la destrucción de estructuras ordenadas de los componentes pesados en la fase del crudo, y por consiguiente en la reducción de la viscosidad (Khan, 1996; Hasan et al., 2010).

Además, de la Figura 5.13 se puede apreciar que la viscosidad aparente del crudo extra-pesado depende de la velocidad de corte; la viscosidad alcanza valores relativamente bajos a altas velocidades de corte. Lo anterior significa que el flujo tiene menos resistencia a velocidades de corte más altas, debido a las cadenas moleculares que se encuentran en el crudo. A medida que la velocidad de corte incrementa, las moléculas de tipo cadena se desenredan, estiran y reorientan paralelamente a la fuerza motriz, y por consecuencia se reduce la viscosidad del crudo extrapesado (Ghannam y Esmail, 1998; Ghannam y Esmail, 2006; Hasan et al., 2010).

Temperatura, °C	% DVR
30.0	0
35.0	37
40.0	61
45.0	76
50.0	84
55.0	90
60.0	93
65.0	95
70.0	97
75.0	98

*Tabla 5.4 Porcentaje de DVR del crudo extra-pesado en función de la temperatura.* 

5.7.3 Efecto de la adición del producto químico.

La Figura 5.14 ilustra el comportamiento de la viscosidad cuando el crudo extra-pesado es mezclado a diferentes porcentajes de volumen con el producto químico a 30.0 °C y presión atmosférica. Como se puede apreciar de esta figura, las concentraciones del 1%, 3% y 5% en volumen del producto químico incrementan la viscosidad de la mezcla en el intervalo de temperatura de 35°C-75°C y en el intervalo de velocidad de corte de 0.01 s<sup>-1</sup> a 1000 s<sup>-1</sup>; en este trabajo solamente se presenta las mediciones de viscosidad a 30.0 °C. Es importante mencionar aquí que, al igual que en las mediciones de la viscosidad dinámica, fue posible determinar el fenómeno de incompatibilidad por la presencia de agregados de asfaltenos en el crudo extra-pesado cuando es mezclado con el producto químico. A la concentración del 7% de producto químico, la viscosidad del crudo extra-pesado original.



Figura 5.14 Comportamiento de la viscosidad de las mezclas de crudo extra-pesado con el producto químico a 30.0 °C.

5.7.4 Efecto de la adición del crudo ligero.

Otra alternativa para la reducción de viscosidad es el mezclado del crudo ligero con el crudo pesado o extra-pesado; el objetivo del proceso de mezclado es formar un crudo menos viscoso y menos denso, el cual será más deseable y más conveniente para su transportación en tuberías de producción. La Figura 5.15 muestra el comportamiento de la viscosidad cuando el crudo extra-pesado es mezclado con 10%, 20%, 30%, 40% y 50% en volumen del crudo ligero a la temperatura de 30.0 °C y en el intervalo de velocidad de corte de 0.01 s<sup>-1</sup> a 1000 s<sup>-1</sup>. El comportamiento de la viscosidad de las mezclas de crudos es similar a las viscosidades del crudo extra-pesado y sus mezclas con el producto químico mostrados en las Figura 5.14 y Figura 5.15, respectivamente. A la concentración del 10% del crudo ligero adicionado al crudo extra-pesado causa un ligero aumento en la viscosidad de la mezcla de crudos de 45300 cP a 50500 cP a la temperatura de 30.0 °C, el cual representa un aumento de aproximadamente el 11.5% en comparación con la viscosidad del crudo extra-pesado original medido a las mismas condiciones de temperatura y velocidad de corte. De igual manera que en el mezclado del crudo extrapesado con el producto químico, a esta concentración del 10% se presenta el fenómeno de incompatibilidad o el punto incipiente de la precipitación de los asfaltenos. Lo anterior coincide con los resultados obtenidos en el trabajo de Mendoza de la Cruz et al. (2015).

La presencia del crudo ligero al 20% en volumen en la mezcla causa una reducción significativa en la viscosidad del crudo extra-pesado de 45300 cP a 12700 cP a 30.0 °C y 54.6 s<sup>-1</sup>, cuyo grado de DVR es del 72% comparado con la viscosidad del crudo extra-pesado original a las mismas condicione de temperatura y velocidad de corte. Por otro lado, la adición del 50% de crudo ligero conduce a una reducción mucho mayor de la viscosidad, esto es, de 45300 cP a 778 cP a 30.0 °C y 54.6 s<sup>-1</sup>, que es 58 veces menor que la viscosidad del crudo extra-pesado original; para las concentraciones de 30% y 40%, representan 9 y 39 veces la viscosidad del crudo original, respectivamente. A partir de la Figura 5.15 se puede observar que a las concentraciones de 40% y 50% de crudo ligero adicionado al crudo extra-pesado, las mezclas se comportan como fluidos newtonianos. La Tabla 5.5 muestra los resultados de la viscosidad aparente de las mezclas a diferentes temperaturas y a la velocidad de corte de 54.6 s<sup>-1</sup>.



*Figura 5.15 Comportamiento de la viscosidad de las mezclas de crudos extra-pesado y ligero a 30°C.* 

Tabla	a 5.5	Valore	es de	la vis	cosida	d apaı	rente (	de las	mezclas	de ci	rudos
	extra	a-pesa	do y	ligero	a dife	rentes	temp	peratui	ras y 54.	6 s <sup>-1</sup> .	

	Temperatura, °C					
	30.0	40.0	50.0	60.0	70.0	
			μ, cP			
CEP	45300	17600	7050	3030	1470	
10% CL	50500	19200	7330	2980	1390	
20% CL	12700	4900	2040	942	500	
30% CL	4810	2120	960	482	271	
40% CL	1160	585	307	227	136	
50% CL	778	371	205	132	8.42	

### **6** CONCLUSIONES

Se realizaron mediciones de viscosidad dinámica, densidad y viscosidad aparente de un crudo extra-pesado y sus mezclas con un producto químico reductor de la viscosidad en un amplio intervalo de temperatura y presión atmosférica, usando las técnicas de viscosimetría a fuerza constante, densimetría de tubo vibrante y viscosimetría rotacional para conocer el comportamiento de flujo.

La viscosidad dinámica del crudo extra-pesado disminuyó significativamente de 20210.662 cP a 688.174 cP cuando la temperatura aumentó de 35.8 °C a 73.7 °C y presión atmosférica.

La adición del 1% y 3% (vol./vol.) del producto químico incrementó la viscosidad dinámica del crudo extra-pesado original en un 93% y 68%, respectivamente, a una temperatura de 40.0 °C y presión atmosférica.

A las concentraciones del 5% y 7% (vol./vol.) del producto químico, el grado de reducción de la viscosidad fue del 17% y 19%, respectivamente, en comparación con la viscosidad del crudo extrapesado original.

La densidad del crudo extra-pesado disminuyó de 1003.77 kg/m3 a 951.90 kg/m3 cuando la temperatura fue aumentada de 15.6 °C a 95.0 °C y presión atmosférica.

La adición del 1% (vol./vol.) del producto químico aumentó ligeramente la densidad (0.2%) del crudo extra-pesado original, mientras que a las concentraciones del 3% y 7% (vol./vol.) la densidad disminuyó en 0.1% y 0.2%, respectivamente, en comparación con la densidad del crudo extra-pesado.

En este estudio se cubrió un amplio intervalo de temperatura (30.0 °C a 75.0 °C) para examinar el efecto de la temperatura en el comportamiento de flujo del crudo pesado y sus mezclas con producto químico y crudo ligero; la viscosidad aparente del crudo extra-pesado disminuyó considerablemente de 65900 cP a 1040 cP cuando la temperatura aumentó desde 30.0 °C a 75.0 °C, a una velocidad de corte de 54.6 s-1 y presión atmosférica.

La adición del 1%, 3% y 5% (vol./vol.) del producto químico incrementó la viscosidad aparente del crudo extra-pesado original en un

163%, 75% y 1%, respectivamente, a una temperatura de 40.0 °C, velocidad de corte de 54.6 s-1 y presión atmosférica.

A las concentraciones del 7% y 10% (vol./vol.) del producto químico, el grado de reducción de la viscosidad fue del 14% y 47%, respectivamente, en comparación con la viscosidad del crudo extrapesado original, a una temperatura de 40.0 °C, velocidad de corte de 54.6 s-1 y presión atmosférica.

La adición de un crudo ligero (30.5 °API) se analizó como una segunda alternativa para disminuir la viscosidad del crudo extra-pesado. La adición del 10% (vol./vol.) del crudo ligero incrementó la viscosidad dinámica del crudo extra-pesado original en un 75% a 40.0 °C; sin embargo, la presencia del 20% del crudo ligero dentro de la fase del crudo extrapesado provocó una reducción de viscosidad del 58% a la misma temperatura.

La adición del 10% y 20% (vol./vol.) del crudo ligero al crudo extrapesado disminuyó la densidad en un 1.2% y 2.6%, respectivamente, en comparación de la densidad del crudo extra-pesado original.

La adición del 10% (vol./vol.) del crudo ligero aumentó la viscosidad aparente del crudo extra-pesado en un 9% de su viscosidad aparente original; sin embargo, a la concentración del 20% del crudo ligero, el grado de reducción de la viscosidad aparente fue del 72% a la temperatura de 40.0 °C, a una velocidad de corte de 54.6 s-1 y presión atmosférica.

Se pueden utilizar productos químicos y crudos ligeros para convertir el crudo extra-pesado viscoso en un crudo de baja viscosidad.

A temperaturas elevadas, el crudo extra-pesado se acerca al comportamiento reológico newtoniano.

Las técnicas de viscosimetría electromagnética a fuerza constante, densimetría de tubo vibrante y reometría rotacional se pueden utilizar para determinar el inicio de la precipitación de asfaltenos en mezclas de crudos extra-pesados y pesados; los resultados de viscosidad dinámica, densidad y viscosidad aparente obtenidos con estas técnicas son indicadores de la compatibilidad/incompatibilidad de los asfaltenos en las mezclas de crudo extra-pesado con el producto químico reductor de la viscosidad y el crudo ligero.

En estas técnicas, la región de incompatibilidad se detectó mediante la observación visual de una desviación en el comportamiento de la viscosidad, la densidad y la viscosidad aparente en función de la adición del producto químico y crudo ligero.

Se demostró que las mediciones de la viscosidad dinámica, la densidad y la viscosidad aparente se pueden usar para evaluar los cambios de agregación de asfaltenos en el mezclado de crudo extra-pesado bajo la influencia del producto químico, el crudo ligero y la temperatura.

Se confirmó que la región de incompatibilidad determinada a partir de las mediciones de viscosidad dinámica se compara favorablemente con la obtenida a partir de las mediciones de densidad y viscosidad aparente, por lo que estas tres técnicas se pueden usar para determinar el comienzo de la región de incompatibilidad de las mezclas de crudo extrapesado+producto químico y las mezclas de crudo extra-pesado+crudo ligero.

Las mediciones simples de viscosidad y densidad indican la idoneidad de un mezclado (producto químico o crudo ligero) para un transporte más sencillo y económico de los crudos extra-pesados y pesados.

El crudo extra-pesado exhibe un comportamiento de flujo nonewtoniano de adelgazamiento por cizallamiento (tipo pseudo-plástico) que se ajusta mejor al modelo de Ley de Potencia en un amplio intervalo de velocidad de corte.

## RECOMENDACIONES

Realizar mediciones a menores concentraciones del crudo ligero (1%, 3% 5% y 7%) para observar el comportamiento de la viscosidad del crudo extra-pesado y verificar el fenómeno de incompatibilidad en el mezclado con el crudo extra-pesado.

Realizar mediciones con diferentes productos químicos y crudos ligeros para evaluar el desempeño y corroborar el efecto que tienen en los crudos extra-pesados y pesados.

# 7 ANEXOS



Anexo A Calibración de la sonda de temperatura (RTD).





Figura A.2 Residuales de la calibración de la sonda de temperatura.



Anexo B Calibración del manómetro digital de presión.





Presión del instrumento de medida calibrado (psi)

Figura B.2 Residuales de la calibración del manómetro digital de presión.

# Anexo C Calibración y verificación del pistón de viscosidad de 500-10000 cP.

Para la calibración del pistón se utilizaron los estándares de referencia de viscosidad certificados Cannon N4000 y N350 para la calibración de extremo alto y extremo bajo, respectivamente. La Tabla C1 presenta la verificación del intervalo alto y bajo del pistón de 500-10000 cP calibrado por el fabricante (Cambridge Applied Systems).

Estándar de v	viscosidad:	N4000		
μ (cP)	T (°C)	$\mu_{medida}$ (cP)	% Error	
9166.76	26.89	9159.1	0.084	
9235.92	26.87	9159.1	0.839	
9204.18	26.91	9159.1	0.492	
Estándar de	viscosidad:	N35	0	
Estándar de $\mu$ (cP)	viscosidad: T (°C)	N35 µ <sub>medida</sub> (cP)	0 % Error	
Estándar de γ μ (cP) 555.68	viscosidad: T (°C) 26.64	N35 µ <sub>medida</sub> (cP) 559.7	0 % Error 0.718	
Estándar de v μ (cP) 555.68 557.98	viscosidad: T (°C) 26.64 26.64	N35 <i>µ<sub>medida</sub></i> (cP) 559.7 559.7	0 % Error 0.718 0.307	

*Tabla C.1 Verificación del pistón de calibración de 500-10000 cP realizado por el fabricante.* 



*Figura C.1* Comparación de valores de viscosidad dinámica del estándar de referencia Cannon N4000 a diferentes temperaturas.



*Figura C.2* Comparación de valores de viscosidad dinámica del estándar de referencia Cannon N4000 en el intervalo de 500-10000 cP.



*Figura D.1* Comparación de valores de densidad del tolueno reportados en la literatura ( $\rho_{lit}$ ) a presión atmosférica con valores experimentales ( $\rho_{exp}$ ) a diferentes temperaturas.

# Anexo E Calibración y verificación del reométro Anton Paar (modelo MCR-501).

Para la calibración del pistón se utilizaron los estándares de referencia de viscosidad certificados Cannon N4000 y N350 para la calibración de extremo alto y extremo bajo, respectivamente. La Tabla C1 presenta la verificación del intervalo alto y bajo del pistón de 500-10000 cP calibrado por el fabricante (Cambridge Applied Systems).

Tabla E.1 Verificación del pistón de calibración de 500-10000 cP realizado por el fabricante.

Estándar de	viscosidad:	N4000				
μ (cP)	T (°C)	$\mu_{medida}$ (cP)	% Error			
9166.76	26.89	9159.1	0.084			
9235.92	26.87	9159.1	0.839			
9204.18	26.91	9159.1	0.492			
Estándar de	viscosidad:	N350				
μ (CP)	T (°C)	$\mu_{medida}$ (CP)	% Error			
555.68	26.64	559.7	0.718			
557.98	26.64	559.7	0.307			
557.22	26365	559.7	0.443			



*Figura E.1* Desviaciones relativas de viscosidades experimentales obtenidas en este trabajo y las viscosidades reportadas en la literatura a diferentes temperaturas y en el intervalo de velocidad de corte de 0.01 a  $100 \text{ s}^{-1}$ .

# 8 REFERENCIAS

- 1. Amir Hossein Saeedi Dehaghani y Mohammad Hasan Badizad. (2016). Experimental study of Iranian heavy crude oil viscosity reduction by diluting with heptane, methanol, toluene, gas condensate and naphtha. *Petroleum*, *2*, 415-424.
- 2. Anton Paar Germany, (2012), *Instruction Manual DMA 4100 M DMA 4500 M DMA 5000 M*, Austria Anton Paar, Firmware Version: V2.21.
- 3. Anton Paar Germany, SVM 3000 Viscosímetro Stabinger, Austria-Europe.
- 4. Anton Paar Germany (2006), Manual de instrucciones Physica MCR xx, Austria- Europe, Número de documento:C22ib55-a.
- 5. Anwarul Hasan MD., Fulem Michal, Bazyleva Ala, y Shaw John M. (2009). Rheological Properties of Nanofiltered Athabasca Bitumen and Maya Crude Oil. *Energy Fuels*, 23, 5012-5021.
- 6. B. Wu y J. Gao (2010), A Viscosity Reduction Study on Chinese Extra Heavy Oil by the Addition of Synthesized Novel Oil-Soluble Viscosity-Reducing Agents. *Petroleum Science and Technology*, 28:1919–1935
- 7. Barnes Howard A., (2000), A *handbook of elementary Rheology, Inglaterra,* Cambrian Printers.
- 8. Bailey William J, Weir Iain S. (1998). Investigation of methods for direct rheological model parameter estimation. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 21, 1–13.
- 9. Barnes Howard A. y Maia João M. (2007), RHEOMETRY, RHEOLOGY Vol. I.
- 10. Barnes H.A., Hutton J.F. y Walters K., (2001), An introduction to rheology. *ELSEVIER SCIENCE B. V.*
- 11. Chandaa D., Sarmaha A., BorthakuraR A., Raoa K.V., (1998) Subrahmanyama B. y Dash H.C., Combined effect of asphaltenes and flow improvers on the rheological behaviour of Indian waxy crude oil, *Fuel Vol. 77, No. 11, pp. 1163-1167,*
- 12. CRANE, (1992), Flujo de fluidos, México, Mc Graw-Hill.
- 13. F. Homayuni, a. A. Hamidi, a. Vatani, a. A. Shaygani y r. Faraji Dana, (2011). Viscosity Reduction of Heavy and Extra Heavy Crude Oils by Pulsed Electric Field. *Petroleum Science and Technology* 29, 2052–2060.
- 14. Gafanhao, Marilyn; Iglesias, Edinzo y Delgado, José, (2008), Determinación del punto de precipitación de los asfaltenos en crudos venezolanos. *Revista Ciencia e Ingeniería. Vol. 29, No. 3*, pp. 225-232.
- 15. Gudmundsson Steinar Jon (2018), *Flow Assurance Solids in Oil and Gas Production*, London, UK, CRC Press Taylor & Francis Group.
- 16. Ghannam Mamdouh T., Hasan Shadi W., Abu-Jdayil Basim, y Esmail Nabil, (2012). Rheological properties of heavy & light crude oil

mixtures for improving flowability. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 81, 122–128.

- 17. Hart Abarasi, (2014), A review of technologies for transporting heavy crude oil and bitumen via pipelines, Edgbaston, Birmingham, J Petrol Explor Prod Technol, 4, 327–336.
- 18. Hasan Shadi W., Ghannam Mamdouh T., y Esmail Nabil. (2010). Heavy crude oil viscosity reduction and rheology for pipeline transportation. *Fuel*, 89, 1095-1100.
- 19. Martínez-Palou Rafael, Mosqueira María de Lourdes, Zapata-Rendón Beatriz Mar-Juárez Elizabeth, Bernal-Huicochea César, Clavel-López Juan de la Cruz y Aburto Jorge, (2010). Transportation of heavy and extra-heavy crude oil by pipeline: A review. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 75, 274–282.
- 20. Mansoori Ali, (1997), Modeling of asphaltene and other heavy organic depositions. *Journal of PetroLeum Science and Englneenng* 17, 101-111.
- Mendoza de la Cruz José L., Cedillo-Ramírez Juan C., Aguirre-Gutierrez Adriana de J., García-Sánchez Fernando, y Aquino-Olivos Marco A., (2015). Incompatibility Determination of Crude Oil Blends from Experimental Viscosity and Density Data. *Energy Fuels*, 29, 480–487.
- 22. Monsalve Alberto G., (2010), Reología, la ciencia que estudia el movimiento de fluidos, Chile, remetallica Nº 18
- 23. Mott L. Robert, (2006), Mecánica de fluidos, México, Person Educación.
- 24. Méndez Alejandro y Noriega Ramos Octavio Antonio, (2008), Comportamiento reológico de un fluido, *Ciencia y Mar XII (36)*, 35-42.
- 25. Quesada García JC (2008-2019).Tema 2. fluidos viscosos. RUA. Recuperado de

https://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/3623/1/tema2RUA.pdf

- 26. Rojas Orlando, Briceño María Isabel y Avendaño Jorge, (2012), Fundamentos de reología, *FIRP versión #3.*
- Saniere A., Hénaut I. y Argillier J.F., (2004), Pipeline Transportation of Heavy Oils, a Strategic, Economic and Technological Challenge. *Oil* & *Gas Science and Technology Rev. IFP, Vol. 59 No. 5*, 455-466.
- 28. Speight James G., (2011), Handbook Of Industrial Hydrocarbon Processes, USA, Elsevier
- 29. Speight James G., (2014), *The Chemistry and Technology of Petroleum*, California, CRC Press Taylor & Francis Group