

00579



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

REOLOGIA DE POLIMEROS EMPLEADOS EN
FLUIDOS DE PERFORACION DE POZOS
PETROLEROS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRIA EN INGENIERIA QUIMICA (PROCESOS)

P R E S E N T A :

I.Q. MARTHA GRACIELA MACIEL LUNA



MEXICO, D.F.

2000



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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	DRA. SOFIA GUILLERMINA BURILLO AMESCUA
Primer Vocal	DR. ANGEL ENRIQUE CHÁVEZ CASTELLANOS
Secretario	DR. RAFAEL HERRERA NÁJERA
Primer Suplente	DR. MODESTO JAVIER CRUZ GÓMEZ
Segundo Suplente	DR. GERARDO DEL RÍO CASTILLO

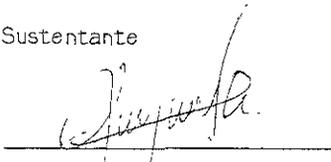
EL PRESENTE TRABAJO SE DESARROLLÓ CONJUNTAMENTE EN EL INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES
DE LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO Y EN EL INSTITUTO MEXICANO DEL PETRÓLEO

Asesor del tema



DR. OCTAVIO MANERO BRITO

Sustentante



I.Q. MARTHA GRACIELA MACIEL LUNA



A MIS PADRES IGNACIO Y MARTHA

A MIS HERMANOS MIGUEL ANGEL Y GUADALUPE ANGÉLICA

A VICTOR HUGO

CON PROFUNDO AGRADECIMIENTO A:

LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

A MIS PROFESORES EN ESPECIAL AL
DR. ÁNGEL ENRIQUE CHÁVEZ C.

RESUMEN	V
CAPÍTULO I	
1. Objetivo	1
2. Introducción	1
CAPÍTULO II	
1. Generalidades	4
2. Pruebas mecánicas	11
2.1 Deformación lenta ("Creep")	11
2.2 Relajación de esfuerzos	19
2.3 Esfuerzo – Deformación	20
2.4 Dinámico – Mecánicas	25
2.5 Otras pruebas	33
3. Aplicaciones de polímeros solubles en agua como estabilizadores de lutitas en fluidos de perforación	34
CAPÍTULO III	
1. Fundamentos del desarrollo experimental	46
1.1 Pruebas reológicas	46
1.1.1 Esfuerzo cortante simple	46
1.1.2 Deformación lenta	52
1.2 Variación de la viscosidad con la temperatura y concentración	58
1.2.1 Temperatura	58
1.2.2 Concentración	59
1.3 Curvas maestras para la dependencia de la viscosidad con la temperatura y concentración	65
CAPÍTULO IV	
1. Desarrollo experimental	68
2. Resultados y Análisis de Resultados	70
2.1 Reología de soluciones poliméricas	70
2.2 Desempeño de los fluidos de perforación	107

CAPÍTULO V

1. Conclusiones	121
-----------------	-----

REFERENCIAS	124
-------------	-----

APÉNDICES

PRUEBAS REOLÓGICAS DE FLUJO Y DE DEFORMACIÓN LENTA (Los más representativos de cada grupo)	129
---	-----

- A. Copolímeros del AcNa – DADMAC
- B. Inhibidores Comerciales
- C. Poliglicoles

Las pruebas reológicas se pueden aplicar para predecir la capacidad de flujo de materiales bajo estudio, tanto para propósitos de control de calidad como de desarrollo.

Las propiedades de un material caracterizado por técnicas tales como flujo y deformación lenta se utilizan para predecir y controlar el comportamiento del mismo durante el procesado, almacenamiento o uso.

En el proceso de perforación se presentan ciertos fenómenos que surgen del contacto fluido de perforación – pared del pozo, esta interacción trae consigo el hinchamiento de ciertas arcillas presentes en cantidades variables en los diferentes estratos perforados originando derrumbes, obstrucción de la barrena, etc.

A fin de evitar este problema se han desarrollado diferentes aditivos que inhiben la hidratación de este tipo de materiales. Los beneficios que se originan de estos aditivos se han incrementado en efectividad y eficiencia al controlar el hinchamiento en arcillas y lutitas, al mejorar la lubricación y el intervalo de perforación; fenómenos que de no ser controlados desencadenarían una serie de eventos que finalmente tienden a restar estabilidad al pozo.

En este trabajo se realizan estudios reológicos de copolímeros del acrilato de sodio y aminas cuaternizadas, de glicoles y de inhibidores comerciales utilizados en la práctica, elaborando un estudio comparativo entre ellos. Así mismo se elaboran pruebas de desempeño del fluido de perforación con estos como aditivos inhibidores. En conjunto, estos llevan a la selección del copolímero 50%AcNa – 50%DADMAC como el indicado para incorporarse dentro del sistema y reducir el problema de inestabilidad de las lutitas.

Las propiedades de flujo del fluido de perforación juegan un papel muy importante en el éxito de las operaciones de perforación. Estas propiedades son las principales responsables de la remoción de recortes, pero influyen en el proceso de perforación en muchas otras formas. Algunas de las curvas de flujo de los polímeros estudiados mostraron histéresis lo cual es determinante para considerar como bueno a un inhibidor.

REOLOGÍA DE POLÍMEROS EMPLEADOS EN FLUIDOS DE PERFORACIÓN DE POZOS PETROLEROS

CONTENIDO

Gran parte de la atención de la industria petrolera es dirigida al estudio de las interacciones roca/fluido, siendo fundamental una correcta evaluación de la reactividad de lutitas en contacto con fluidos de perforación base agua para alcanzar la estabilidad de los pozos.

1. OBJETIVO

Realizar estudios reológicos de soluciones acuosas de polímeros empleados en la elaboración de los fluidos de perforación utilizados en la industria del petróleo. Estos polímeros tienen la función de estabilizar la pared del pozo y disminuir la difusión de agua dentro del medio poroso.

2. INTRODUCCIÓN

En el proceso de perforación se presentan ciertos fenómenos que surgen del contacto fluido de perforación – pared del pozo, esta interacción trae consigo el hinchamiento de ciertas arcillas presentes en cantidades variables en los diferentes estratos perforados originando derrumbes, obstrucción de la barrena, etc.

A fin de evitar este problema se han desarrollado diferentes aditivos que inhiben la hidratación de este tipo de materiales. Los beneficios que se originan de estos aditivos se han incrementado en efectividad y eficiencia al controlar el hinchamiento en arcillas y lutitas, al mejorar la lubricación y el intervalo de perforación, al suprimir los gases hidratados, etc., fenómenos que de no ser controlados desencadenarían una serie de eventos que finalmente tienden a restar estabilidad al pozo.

En este trabajo se realizan estudios reológicos de copolímeros del acrilato de sodio y aminas cuaternizadas, de glicoles y de inhibidores comerciales utilizados en la práctica. Las propiedades de flujo del fluido de perforación juegan un papel muy importante en el éxito de las operaciones de perforación. Estas propiedades son las principales responsables de la remoción de recortes, pero influyen en el proceso de perforación de muchas otras formas.

Un comportamiento no satisfactorio puede acarrear problemas serios como el asentamiento de recortes en el fondo del pozo, la reducción de la velocidad de penetración, el agrandamiento del pozo, la adhesión de tuberías, la pérdida de circulación, etc. El comportamiento de flujo de los fluidos se gobierna por regímenes de flujo, uno de ellos es el flujo laminar el cual prevalece a velocidades bajas de flujo y es una función de las propiedades del fluido, y el otro es el flujo turbulento el cual se gobierna por las propiedades de la inercia del fluido y sólo indirectamente influido por la viscosidad.

Suspensiones tales como los lodos de perforación que contienen partículas de tamaño considerablemente grande son fluidos no newtonianos y la relación entre el esfuerzo y la velocidad de corte de este tipo de fluidos depende de la composición del fluido entre otros factores. Los lodos que contienen arcilla y que tienen un alto contenido de sólidos, aproximadamente se comportan de acuerdo a la teoría de flujo plástico de Bingham donde se debe aplicar un esfuerzo para que se inicie el flujo y a esfuerzos grandes el fluido es Newtoniano.

Muchos fluidos de perforación exhiben un comportamiento intermedio entre el plástico ideal de Bingham y el de la ley de la potencia.

El hecho de que la curva de consistencia (gráfica del esfuerzo contra la rapidez de corte) de un lodo que contiene arcilla intercepte el eje del esfuerzo a un valor mayor que cero, indica el desarrollo de una estructura de gel que resulta de la tendencia que poseen las plaquetas de arcilla a alinearse consigo mismas de tal forma que dirigen sus bordes cargados positivamente hacia las superficies cargadas negativamente. Esta interacción entre las cargas sobre las plaquetas incrementa la viscosidad a valores de corte bajos.

1. GENERALIDADES

La industria de los polímeros es un área de gran energía y dinamismo; debido a que día a día, continúan llegando al mercado nuevos materiales con nuevas combinaciones de propiedades. El ingeniero requiere de un detallado entendimiento del comportamiento de flujo de estos materiales con el fin de diseñar los troqueles y moldes que se requieren para formar los componentes estructurales del mañana. El flujo o comportamiento reológico de sistemas de polímeros líquidos es muy complejo y aún no completamente entendido.

La reología trata la deformación y el flujo de los materiales. Para diseñar y utilizar ciertos instrumentos apropiadamente, el reólogo debe conocer el material con el cual trata, si el material es homogéneo o heterogéneo, sus temperaturas de operación y su estabilidad química. Comúnmente, el reólogo utiliza sus talentos para interpretar experimentos en términos de estructura.

Para muchos fluidos simples, el estudio de la reología involucra la medición de la viscosidad; para éstos, la viscosidad depende principalmente de la temperatura y de la presión. Sin embargo, la reología de polímeros es mucho más compleja porque los fluidos poliméricos muestran un comportamiento no ideal. Además de tener un comportamiento viscoso de corte complicado, los fluidos poliméricos muestran propiedades elásticas, fenómenos de esfuerzos normales y viscosidades de tensión prominentes. Todas estas propiedades reológicas dependen de la velocidad de corte, del peso molecular del polímero y su distribución, de la estructura del polímero y de la concentración de varios aditivos, así como de la temperatura. Generalmente en el uso de polímeros las propiedades mecánicas son las importantes; sin embargo, el comportamiento mecánico de un objeto es de poco interés si el objeto no se puede

fabricar rápida y económicamente. En casi todos los casos, el flujo se encuentra involucrado en el procesamiento y fabricación de tales materiales con el fin de hacer objetos útiles.

La reología también es importante en la formulación de materiales poliméricos y en su preparación para el proceso de fabricación, los procesos de laminado y extrusión son ejemplos típicos. Además, la reología se encuentra implicada en otros muchos aspectos de la ciencia de polímeros.

El comportamiento reológico influye en el desempeño mecánico del objeto terminado, por ejemplo, la orientación molecular producida por el flujo tiene efectos dramáticos sobre las propiedades mecánicas de objetos moldeados, películas, y fibras.

El tipo y grado de orientación se determina por el comportamiento reológico del polímero y por la naturaleza del flujo en el proceso de fabricación.

Los fenómenos elásticos son una característica prominente de la reología de polímeros. Estos fenómenos se manifiestan por sí mismos en el módulo elástico, en el efecto de los esfuerzos normales, entre otros. La causa básica de la elasticidad es la orientación de los segmentos moleculares durante el flujo⁴⁶.

Los polímeros son relativamente baratos, son materiales estructurales de gran volumen comparables en importancia con los metales. Su amplio uso y rápido crecimiento, es el resultado de sus propiedades mecánicas versátiles. A ingenieros de diseño se les ha forzado a adquirir conocimientos de viscoelasticidad y de propiedades mecánicas de polímeros dado que estos nuevos materiales desplazan a los metales y al vidrio en más y más aplicaciones; los fabricantes están atentos a la importancia de muchos factores (peso molecular, tratamientos de calor, orientación molecular, etc.) que afectan la elaboración de sus objetos terminados.

La mayoría de los materiales plásticos son útiles dado que tienen propiedades mecánicas deseables a un costo económico. Por esta razón las propiedades mecánicas, pueden ser consideradas las más importantes de todas las propiedades físicas y químicas de los polímeros en la mayoría de las aplicaciones.

Los polímeros tienen la mayor variedad e intervalo de propiedades mecánicas de todos los materiales conocidos.

Existen muchos factores estructurales que determinan la naturaleza del comportamiento mecánico de estos materiales tales como: peso molecular, ramificación y entrecruzamiento, cristalinidad y morfología cristalina, copolimerización (aleatoria, bloques e injerto), plastificación y orientación molecular; además de estos factores estructurales y moleculares, las variables ambientales o externas son importantes en la determinación del comportamiento mecánico, tales como la temperatura, el tiempo, la frecuencia, la rapidez del esfuerzo, la presión, la amplitud de esfuerzo y deformación, el tipo de deformación (cortante y extensional), la historia térmica y la naturaleza de la atmósfera circundante.

Existe una fuerte dependencia de las propiedades de los polímeros sobre la temperatura y el tiempo, comparada con aquella de otros materiales tales como los metales. Esta fuerte dependencia de las propiedades de la temperatura y de que tan rápido se deforma el material es un resultado de la naturaleza viscoelástica de los polímeros.

La respuesta viscoelástica de materiales poliméricos es un tema que ha tenido un extenso desarrollo en los últimos veinte años y aún responde a la mayor porción del esfuerzo de investigación. Es posible distinguir dos aproximaciones básicas al tema, la aproximación mecánica en el continuo y la aproximación molecular. La primera pretende describir el comportamiento viscoelástico de un cuerpo por medio de un esquema matemático que no está interesado con la estructura molecular del cuerpo, mientras que la última pretende deducir propiedades viscoelásticas a partir de la arquitectura molecular.

La teoría clásica de la elasticidad trata con las propiedades mecánicas de los sólidos elásticos, en los cuales, de acuerdo a la ley de Hooke, el esfuerzo es siempre directamente proporcional a la deformación en pequeñas deformaciones, pero independiente de la rapidez de deformación. La teoría clásica de la hidrodinámica trata

con las propiedades de los líquidos viscosos, para los cuales, de acuerdo con la ley de Newton, el esfuerzo es siempre directamente proporcional a la velocidad de deformación. En los sistemas viscosos, todo el trabajo hecho sobre el sistema se disipa como calor, mientras que en los sistemas elásticos todo el trabajo se almacena como energía potencial.

Estas categorías son idealizaciones, sin embargo, aunque el comportamiento de muchos sólidos se aproxima a la ley de Hooke para deformaciones infinitesimales, y aquél de muchos líquidos se aproxima a la ley de Newton para rapidezces de deformación infinitesimales, bajo otras condiciones se observan desviaciones.

Se pueden distinguir dos tipos de desviaciones:

- Primero, cuando se imponen deformaciones finitas en sólidos (especialmente aquéllos lo suficientemente suaves para que se deformen sustancialmente sin romperse), las relaciones esfuerzo-deformación son mucho más complicadas (la deformación no sigue la ley de Hooke); similarmente, con velocidades de deformación finitas, muchos fluidos (especialmente soluciones poliméricas concentradas y polímeros fundidos) exhiben desviaciones marcadas a la ley de Newton (fluido no newtoniano). La línea divisora entre “infinitesimal” y “finito”, desde luego depende del nivel de precisión bajo consideración, y varía grandemente de un material a otro.
- Segundo, aún si la deformación y la velocidad de deformación son infinitesimales, un sistema puede exhibir un comportamiento que combina características de líquido y sólido; por ejemplo, un cuerpo que no es completamente sólido, no mantiene una deformación constante bajo un esfuerzo constante sino que se va deformando lentamente con el tiempo. Cuando tal cuerpo es forzado a una deformación constante, el esfuerzo requerido para mantenerla, disminuye gradualmente o se relaja. Por otro lado, un cuerpo que no es completamente líquido puede, mientras fluye bajo un esfuerzo constante, almacenar alguna energía de entrada, en lugar de disiparse toda ésta como calor; y puede recuperar parte de su deformación cuando

se remueve el esfuerzo. Cuando tales cuerpos se someten a un esfuerzo oscilatorio sinusoidal, el esfuerzo no se encuentra exactamente en fase con la deformación (como lo sería para un perfecto sólido elástico), ni 90° fuera de fase (como lo sería para un perfecto líquido viscoso), sino que se encuentra en algún lugar entre ambos. Algo de la energía de entrada se almacena y se recobra en cada ciclo, y algo se disipa como calor. Los materiales cuyo comportamiento exhibe tales características son llamados viscoelásticos. Si tanto el esfuerzo como la rapidez de deformación son infinitesimales y las relaciones esfuerzo-deformación dependientes del tiempo se pueden describir por medio de ecuaciones diferenciales lineales con coeficientes constantes, se tiene un comportamiento viscoelástico lineal; por esta razón, en un experimento dado, la relación de esfuerzos a deformación es sólo una función del tiempo (o frecuencia) y no de la magnitud del esfuerzo.

Las relaciones entre esfuerzo, deformación y sus dependencias del tiempo son en general descritas por una "ecuación constitutiva" o una "ecuación reológica de estado". La forma de caracterizar el comportamiento de los líquidos viscoelásticos es a través de mediciones de las funciones materiales viscoelásticas lineales. La validez de estas funciones está restringida a deformaciones y a velocidades de deformación de pequeña magnitud. La severidad de esta restricción dependerá del grado de linealidad del material. Sin embargo, el comportamiento de cualquier material se aproximará al lineal si éste se encuentra sujeto a pequeñas deformaciones o velocidades de deformación.

Si las deformaciones y/o las velocidades de deformación son finitas, la ecuación constitutiva puede ser bastante complicada. Sin embargo, si éstas son infinitesimales, correspondientes a un comportamiento lineal viscoelástico, la ecuación constitutiva es relativamente simple.

La ecuación constitutiva más simple de un líquido que manifiesta características viscosas y elásticas conjuntamente es la de Maxwell:

$$\tau + \lambda \frac{\partial \tau}{\partial t} = \eta_0 \frac{\partial \gamma}{\partial t} \quad (2-1.1)$$

donde τ es el esfuerzo, λ es el tiempo característico del material, η_0 es la viscosidad y γ la deformación. En movimientos a régimen permanente, el cambio del esfuerzo con respecto al tiempo es cero, por lo que esta ecuación se simplifica a la de un líquido Newtoniano:

$$\tau = \eta_0 \dot{\gamma} \quad (2-1.2)$$

En movimientos que involucran cambios rápidos de los esfuerzos, el término de la derivada temporal domina y la integración con respecto al tiempo resulta en la ecuación que describe a un sólido elástico o de Hooke, expresada como:

$$\tau = G\gamma \quad (2-1.3)$$

$$G = \frac{\eta_0}{\lambda} \quad (2-1.4)$$

donde G , es el módulo elástico del material.

Un modelo viscoelástico lineal que no presenta relajamiento de esfuerzos es el modelo de Voigt, cuya ecuación constitutiva es la siguiente:

$$\tau = G\gamma + \eta_0 \frac{\partial \gamma}{\partial t} \quad (2-1.5)$$

En muchos de los materiales de interés en física clásica, así como de importancia práctica en ingeniería, las características viscoelásticas son despreciables o de menor significado. En sistemas poliméricos, el comportamiento mecánico es dominado por fenómenos viscoelásticos, los cuales son verdaderamente espectaculares.

La viscoelasticidad en polímeros no es sorprendente cuando uno considera los ajustes moleculares complicados que deben ser el fundamento de cualquier deformación mecánica macroscópica.

De las mediciones de las propiedades viscoelásticas de los polímeros, se puede obtener información acerca de la naturaleza y de las velocidades de los rearrreglos configuracionales y de la disposición e interacción de las macromoléculas en sus interrelaciones de corto y largo alcance. La investigación de las propiedades viscoelásticas de los polímeros ha sido muy amplia, desde luego, por la importancia práctica de su comportamiento mecánico en el procesado.

2. PRUEBAS MECÁNICAS

Existen un gran número de pruebas mecánicas e instrumentos de prueba. Muchas de estas pruebas son muy especializadas y no han sido reconocidas oficialmente como pruebas estándares. Algunas de estas pruebas, sin embargo, han sido estandarizadas y son descritas en las publicaciones de la "American Society for Testing & Materials"¹. Muchas de las pruebas importantes para plásticos están dadas como estándares en una serie de volúmenes, pero se debe reconocer que una prueba estandarizada puede ser no tan buena como aquélla que no se considera como estándar. Uno de los objetivos de una prueba estandarizada es dar simplicidad y uniformidad a la prueba y tales pruebas no son necesariamente las mejores para generar la información más básica o el tipo especial de información requerida por un problema de investigación.

2.1 PRUEBAS DE DEFORMACIÓN LENTA ("CREEP")

Las pruebas de deformación lenta dan información práctica extremadamente importante, y al mismo tiempo, dan datos útiles para aquél interesado en la teoría de las propiedades mecánicas de los materiales. En las pruebas de deformación lenta se mide la deformación realizada por una carga o fuerza constante por un periodo, como se muestra en la figura 2.1.

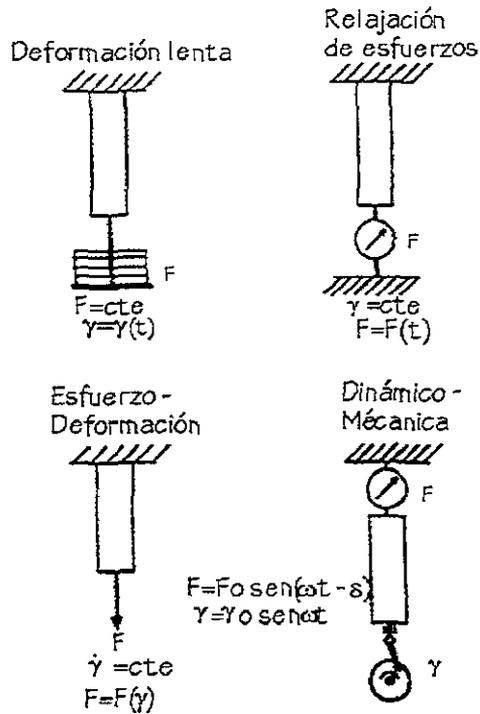


Fig.2.1

La mayoría de las pruebas de deformación lenta miden el cambio en longitud de una muestra debido a una fuerza de tensión constante, pero también se hacen las pruebas de deformación lenta en corte, torsión o compresión. Si el material es muy duro y quebradizo, es común que las pruebas se realicen en flexión, pero en tales casos, aunque el peso es constante, el esfuerzo no lo es a través del espesor de la muestra. La figura 2.2 muestra estos varios tipos de pruebas de deformación lenta.

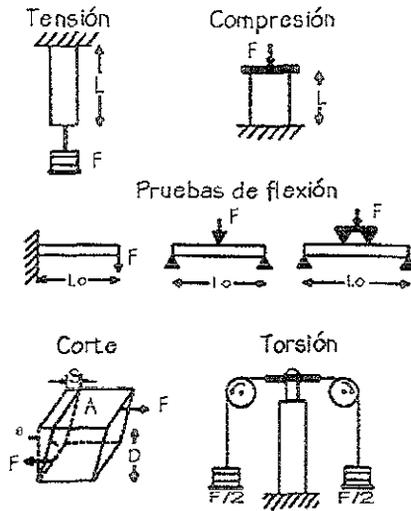


Fig.2.2

En una prueba de deformación lenta la deformación aumenta con el tiempo. Si a la deformación se le divide entre el esfuerzo aplicado, se obtiene una cantidad conocida como capacitancia mecánica ("compliance"). La capacitancia es el recíproco del módulo dependiente del tiempo, y se denota por el símbolo J^2 . Si después de algún tiempo se remueve el peso de la muestra sometida a la prueba de deformación lenta, existe una tendencia de ésta a regresar a su longitud o forma original, entonces se obtiene una curva de recuperación al graficar la deformación en función del tiempo después de removida la carga.

2.1.1 MODELO DE MAXWELL

La expresión del esfuerzo toma la forma de la ecuación (2-1.1).

como el esfuerzo es constante $\tau = \tau_0$, la integración de la ecuación anterior resulta en:

$$\gamma - \gamma_0 = \left(\frac{\tau_0}{\eta_0} \right) t \quad (2-2.1)$$

o en flujo extensional:

$$\varepsilon - \varepsilon_0 = \left(\frac{\tau_0}{\eta_E} \right) t \quad (2-2.2)$$

En general se puede definir a la capacitancia mecánica J ("compliance") como:

$$J = \frac{\gamma}{\tau_0} \quad (2-2.3)$$

por lo que,

$$J(t) = J_0 + \left(\frac{1}{\eta_0} \right) t \quad (2-2.4)$$

Esta ecuación expresa que bajo un esfuerzo constante, el material se deforma instantáneamente ($t \rightarrow 0$); después, a tiempos largos, el material se deforma linealmente con el tiempo y con la fluidez ($1/\eta_0$). La rapidez de deformación es en este caso:

$$\dot{\gamma} = \frac{\tau_0}{\eta_0} \quad (2-2.5)$$

Este comportamiento se puede ilustrar por medio de modelos mecánicos, como un resorte y un amortiguador colocados en serie.

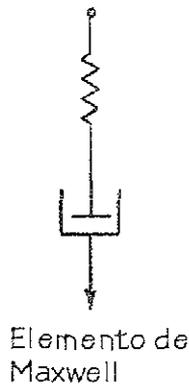


Fig.2.3

En este elemento de Maxwell bajo un esfuerzo τ_0 , a tiempos cortos primeramente se deforma el resorte (comportamiento elástico) y después, a tiempos largos, se deforma el amortiguador (comportamiento viscoso). Por esta razón γ_0 (o J_0) se denomina deformación elástica (o capacitancia elástica).

2.1.2 MODELO DE VOIGT

En este caso se tiene para flujo cortante la ecuación (2-1.5).

o para flujo enlongacional:

$$\tau_0 = E\varepsilon + \eta_E \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} \quad (2-2.6)$$

Integrando la ecuación (2-1.5), se tiene:

$$\gamma = \frac{\tau_0}{G} (1 - e^{-t/\lambda_r}) \quad (2-2.7)$$

donde el tiempo de retardamiento λ_r se define como: $\lambda_r = \eta_0/G$.

De la ecuación anterior se observa que inicialmente la deformación es cero y a tiempos cortos el valor de la deformación es:

$$\gamma = \left(\frac{\tau_0}{\eta_0} \right) t \quad (2-2.8)$$

El valor asintótico de la deformación a tiempos largos es:

$$\gamma = \frac{\tau_0}{G} \quad (2-2.9)$$

El modelo mecánico que representa al modelo de Voigt es el de un resorte y un amortiguador en paralelo:

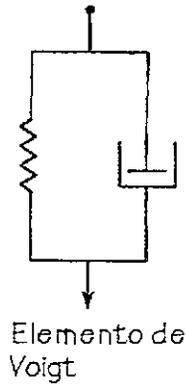


Fig.2.4

La respuesta inicial (a tiempos cortos) es viscosa, dado a que el movimiento del resorte está restringido por el amortiguador. A tiempos largos, sin embargo, el amortiguador cesa su efecto y el resorte se deforma elásticamente.

2.1.3 MODELO DE LOS CUATRO ELEMENTOS

El comportamiento real de un material viscoelástico, se puede representar más adecuadamente por medio de una combinación de los modelos anteriores; esto es, el modelo de cuatro elementos formado por un elemento de Maxwell y otro de Voigt en serie.

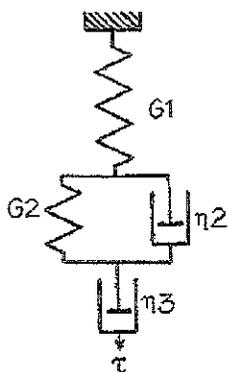


Fig.2.5

La deformación total de este elemento compuesto bajo un esfuerzo constante, es la suma de las deformaciones individuales de las tres partes. Esto es:

$$\gamma = \frac{\tau_0}{G_1} + \frac{\tau_0}{G_2} \left(1 - e^{-t/\lambda_r}\right) + \frac{\tau_0}{\eta_3} t \quad (2-2.10)$$

donde $\lambda_r = \eta_2/G_2$ es el tiempo de retardación.

Al momento de aplicar el esfuerzo, se induce una deformación instantánea del resorte con módulo G_1 . La magnitud de esta deformación se obtiene fijando en la ecuación anterior $t=0$:

$$\gamma = \frac{\tau_0}{G_1} \quad (2-2.11)$$

Posteriormente, a tiempos cortos, se tiene:

$$\gamma = \frac{\tau_0}{G_1} + \left(\frac{\tau_0}{\eta_2} + \frac{\tau_0}{\eta_3} \right) t \quad (2-2.12)$$

y a tiempos largos, se tiene:

$$\gamma = \left(\frac{1}{G_1} + \frac{1}{G_2} \right) \tau_0 + \frac{\tau_0}{\eta_3} t \quad (2-2.13)$$

RECUPERACIÓN

El proceso de recuperación tiene lugar tan pronto como el esfuerzo cesa, después de la prueba de deformación lenta.

En el modelo de Voigt, la recuperación se puede calcular igualando el esfuerzo a cero:

$$0 = G\gamma + \eta_0 \frac{\partial \gamma}{\partial t} \quad (2-2.14)$$

Como condición inicial

$$\gamma = \frac{\tau_0}{G} \left(1 - e^{-t/\lambda_r} \right) \quad \dots\dots, \quad t = t_1 \quad (2-2.15)$$

resolviendo se tiene,

$$\gamma = \frac{\tau_0}{G} \left(1 - e^{-t/\lambda_r} \right) e^{-(t-t_1)/\lambda_r} \quad (2-2.16)$$

En el modelo de cuatro elementos, las curvas de retardo y recuperación (o deformación lenta), se pueden construir realizando una superposición lineal de ambas contribuciones. Desde $t=0$ hasta $t=t_1$, la ecuación de los cuatro elementos genera la curva de retardo, seguida de la curva de recuperación para tiempos mayores a t_1 , de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\gamma = \frac{\tau_0}{G_1} + \frac{\tau_0}{G_2} \left(1 - e^{-t/\lambda_r}\right) e^{-(t-t_1)/\lambda_r} + \frac{\tau_0}{\eta_3} t_1 \quad (2-217)$$

El proceso de recuperación involucra una etapa reversible de magnitud τ_0/G_1 , correspondiente a la contribución elástica, y una parte irreversible de magnitud $(\tau_0/\eta_3)t_1$ correspondiente a la contribución viscosa. A partir de la expresión gráfica de la ecuación del modelo de los cuatro elementos, se pueden encontrar los parámetros de éste.

Las ordenadas al origen de la ecuación del modelo de los cuatro elementos a tiempos cortos y a tiempos largos, contienen a los módulos elásticos y las pendientes de dichas ecuaciones contienen a las viscosidades.

2.2 PRUEBAS DE RELAJACIÓN DE ESFUERZOS

En las pruebas de relajación de esfuerzos, la muestra se deforma rápidamente a una cantidad dada, y el esfuerzo requerido para mantener constante la deformación se mide como una función del tiempo; es decir, se aplica una deformación instantánea a la muestra y se mide la variación del esfuerzo en función del tiempo.

Tal prueba se muestra en la figura 2.1.

Si se divide el esfuerzo entre la deformación constante, se obtiene un módulo que decrece con el tiempo. Cuando la muestra está en estado de flujo estacionario, la prueba de relajamiento también se realiza cesando el movimiento y midiendo el decaimiento del esfuerzo.

En el modelo de Maxwell, esto involucra hacer $\partial \epsilon / \partial t$ ó $\partial \gamma / \partial t$ igual a cero:

$$\tau + \lambda \frac{\partial \tau}{\partial t} = 0 \quad (2-218)$$

de tal forma que el esfuerzo relaja de acuerdo a una exponencial simple:

$$\tau = \tau_0 e^{-t/\lambda} \quad (2-2.19)$$

donde λ es el tiempo de relajamiento, $\lambda = \eta/G$, y donde E o G son los módulos en flujo extensional o cortante, respectivamente.

De acuerdo a los elementos mecánicos que representan al modelo de Maxwell, toda la deformación inicial tiene lugar en el resorte y a tiempos largos el amortiguador se relaja y permite que el resorte se contraiga.

El relajamiento de esfuerzos también se puede expresar en términos del módulo de relajamiento de esfuerzos definido como:

$$G(t) = \frac{\tau(t)}{\gamma_0} = \frac{\tau_0}{\gamma_0} e^{-t/\lambda} \quad (2-2.20)$$

Los experimentos de relajación de esfuerzos son muy importantes para el entendimiento teórico de los materiales viscoelásticos. Tales pruebas, sin embargo, no han sido tan populares como las pruebas de deformación lenta. Existen por lo menos dos razones para esto:

- Los experimentos de relajación de esfuerzos especialmente en materiales rígidos, son más difíciles de hacer que las pruebas de deformación lenta.
- Las pruebas de deformación lenta generalmente son más útiles para ingenieros y diseñadores.

2.3 PRUEBAS DE ESFUERZO-DEFORMACIÓN

En las pruebas de esfuerzo-deformación la composición de la fuerza (o esfuerzo) se mide a medida que la muestra se va deformando a una rapidez constante; es decir, a la muestra se le somete a una velocidad de deformación constante, y el esfuerzo se mide en función de la deformación en el transcurso del tiempo. Esto se muestra en la figura 2.1.

A veces se modifican las pruebas de esfuerzo-deformación para medir la deformación de una muestra a medida que se aplica un esfuerzo a una velocidad de deformación constante.

La siguiente figura muestra la gran variación del comportamiento esfuerzo-deformación de los polímeros a medida que se miden a una velocidad de deformación constante.

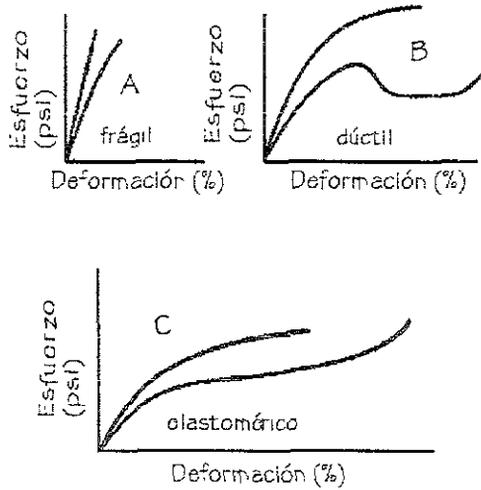


Fig.2.6

La primera gráfica (A) es para materiales duros quebradizos. La segunda gráfica (B) es típica de los polímeros duros dúctiles. La curva superior en la gráfica de polímeros dúctiles es para un material que muestra extensión uniforme. La curva más baja en esta gráfica tiene un punto de cedencia y es típica de un material que se estira en frío. Las curvas de la tercera gráfica (C) son típicas de materiales elastoméricos.

La siguiente figura ayuda a ilustrar la terminología que se utiliza para la prueba de esfuerzo-deformación.

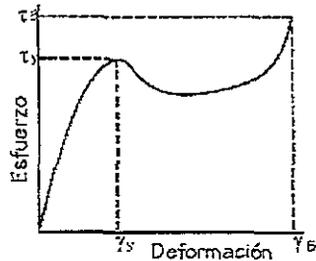


Fig.2.7

La pendiente de la porción lineal inicial de la curva es el módulo elástico del material. En una prueba de tensión este módulo, es el módulo de Young,

$$E = \frac{\partial \tau}{\partial \epsilon} \quad (2-2.21)$$

El máximo en la curva señala el esfuerzo de cedencia τ_y y la elongación de cedencia ϵ_y . El final de la curva muestra la rotura del material, que se caracteriza por la fuerza de tensión τ_B y la última deformación o elongación para romperse ϵ_B . Estos valores se determinan de la curva esfuerzo-deformación, mientras que por lo general, los valores experimentales actuales se reciben como curvas de carga-deformación. Por tanto, las curvas requieren una transformación de escala para obtener las curvas esfuerzo-deformación deseadas.

Para pruebas de tensión:

$$\text{Esfuerzo } \tau = \frac{\text{Fuerza o carga } F}{\text{Área transversal}}$$

La deformación ϵ se puede definir de muchas maneras pero para propósitos de ingeniería, la deformación para materiales rígidos se define como,

$$\epsilon = \frac{L - L_0}{L_0} = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (2-2.22)$$

La longitud original de la muestra es L_0 mientras que la longitud alargada es L . A muy pequeñas deformaciones, todas las deformaciones son equivalentes.

Para pruebas de corte:

$$\text{Esfuerzo cortante} \quad \tau_s = \frac{\text{Fuerza cortante } F}{\text{Área de corte } A}$$

$$\text{Deformación cortante} \quad \gamma = \frac{\text{Desplazamiento de corte } S}{\text{Distancia entre superficies de corte } D} = \tan\theta$$

Si se sigue la ley de Hooke, los módulos elásticos se definen por las siguientes ecuaciones:

$$\tau = E\epsilon \quad (\text{Pruebas de tensión})$$

$$\tau = G\gamma \quad (\text{Pruebas de corte})$$

E es el módulo de Young, y G es el módulo de corte.

Las pruebas de tensión esfuerzo-deformación, dan otra constante elástica llamada la relación de Poisson ν .

2.3.1 MODELO DE MAXWELL

Para flujo cortante se tiene,

$$\tau + \lambda \frac{\partial \tau}{\partial t} = \eta \dot{\gamma}_0 \quad \dots\dots, \quad \dot{\gamma}_0 = \text{constante} \quad (2-2.23)$$

Integrando,

$$\tau = \eta\dot{\gamma}_0(1 - e^{-t/\lambda}) \quad \dots\dots, \quad \lambda = \eta/G \quad (2-2.24)$$

La deformación γ es proporcional al tiempo de prueba:

$$\gamma = \dot{\gamma}_0 t \quad (2-2.25)$$

A tiempos cortos o deformaciones pequeñas, la respuesta del modelo de Maxwell es elástica, por lo que:

$$\tau = \eta\dot{\gamma}_0 \left[1 - \left(1 - \frac{t}{\lambda} + \frac{t^2}{\lambda^2} + \dots \right) \right] \approx \eta \frac{\dot{\gamma}}{\lambda} = G\gamma \quad (2-2.26)$$

A tiempos largos, la respuesta del modelo es viscosa:

$$\tau = \eta\dot{\gamma}_0 \quad (2-2.27)$$

A partir de la pendiente inicial de la gráfica esfuerzo-deformación, es posible conocer el módulo elástico y a partir del valor asintótico de τ a tiempos largos, se puede conocer la viscosidad.

2.3.2 MODELO DE VOIGT

En este caso, en flujo cortante, la expresión del esfuerzo es:

$$\tau = G\gamma + \eta\dot{\gamma}_0 \quad \dots\dots, \quad \dot{\gamma}_0 = \text{constante} \quad (2-2.28)$$

La respuesta de este modelo a pequeñas deformaciones es viscosa, y a medida que el resorte se deforma, el esfuerzo aumenta de forma lineal, correspondiendo a un comportamiento que sigue la ley de Hooke.

2.3.3 MODELO DE CUATRO CONSTANTES

El esfuerzo total bajo rapidez de deformación constante, es la suma de los esfuerzos producidos por cada elemento; esto es,

$$\tau = G_2\gamma + \eta_2\dot{\gamma}_0 + \eta_3\dot{\gamma}_0(1 - \exp(-\gamma / \dot{\gamma}_0\lambda)) \quad \dots\dots, \quad \lambda = \eta_3 / G_1 \quad (2-2.29)$$

cuando $\dot{\gamma}=0$,

$$\tau = \eta_2\dot{\gamma}_0 \quad (2-2.30)$$

A tiempos cortos o deformaciones pequeñas, se tiene que:

$$\tau = \eta_2\dot{\gamma}_0 + (G_1 + G_2)\gamma \quad (2-2.31)$$

y a tiempos largos, la ecuación adopta la siguiente forma:

$$\tau = (\eta_2 + \eta_3)\dot{\gamma}_0 + G_2\gamma \quad (2-2.32)$$

2.4 PRUEBAS DINÁMICO-MECÁNICAS

Un cuarto tipo de prueba se conoce como prueba dinámico-mecánica.

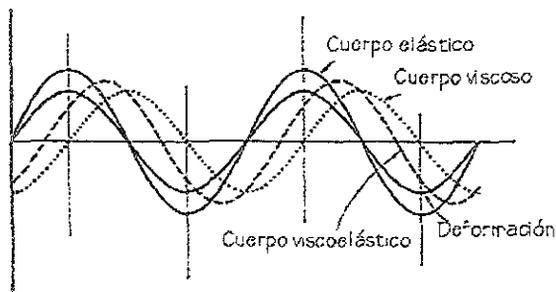


Fig.2.8

Las pruebas dinámico-mecánicas miden la respuesta de un material a un esfuerzo sinusoidal u otro esfuerzo periódico; es decir, se aplica una deformación oscilatoria al material de la forma:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \operatorname{sen}(\omega t) \quad (2-2.33)$$

Puesto que por lo general, el esfuerzo y la deformación no se encuentran en fase, se pueden determinar dos cantidades – un módulo y un ángulo de fase.

El esfuerzo producido sobre el material se encuentra defasado con respecto a la deformación, por lo que si δ es el defasamiento, entonces:

$$\tau = \tau_0 \operatorname{sen}(\omega t + \delta) \quad (2-2.34)$$

Las dos ecuaciones anteriores se pueden representar por medio de números complejos utilizando la identidad de Euler:

$$e^{i\theta} = \cos\theta + i\operatorname{sen}\theta \quad (2-2.35)$$

en este caso:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_0 e^{i\omega t} \quad (2-2.36)$$

$$\tau^* = \tau_0 e^{i(\omega t + \delta)} \quad (2-2.37)$$

Existen muchos tipos de instrumentos de prueba dinámico-mecánica. Uno de los tipos se muestra en la figura 2.1.

La mayoría de los instrumentos miden ya sea propiedades de corte o de tensión, pero los instrumentos se han construido para medir propiedades de bulto.

Las pruebas dinámico-mecánicas, en general, dan más información acerca de un material que otras pruebas, aunque teóricamente los otros tipos de pruebas mecánicas pueden dar la misma información. Sobre un amplio intervalo de temperatura y frecuencia, las pruebas dinámicas son especialmente sensibles a la estructura

química y física de los plásticos. Tales pruebas son en muchos casos las pruebas más sensibles conocidas para el estudio de transiciones vítreas y transiciones secundarias en los polímeros así como para el estudio de la morfología de polímeros cristalinos. Los resultados dinámico-mecánicos, por lo general se dan en términos de módulos complejos o capacitancias. En flujo de corte, los módulos complejos se definen por,

$$G^* = \frac{\tau^*}{\varepsilon^*} = \frac{\tau_0}{\varepsilon_0} e^{i\delta} = G_0 e^{i\delta} \tag{2-2.38}$$

donde G_0 es el módulo elástico. Las partes real e imaginaria del módulo complejo son:

$$G^* = G' + iG'' = \frac{\tau_0}{\varepsilon_0} \cos \delta + i \frac{\tau_0}{\varepsilon_0} \sin \delta \tag{2-2.39}$$

donde G^* es el módulo de corte complejo.

$G''(\omega)$ está relacionado en la viscosidad del material y representa los procesos de disipación de energía que tienen lugar a lo largo del ciclo de deformación. Por esta razón se le denomina módulo viscoso o de pérdida.

$G'(\omega)$ es el componente en fase que representa el carácter elástico del material y se le denomina módulo elástico o de almacenamiento.

El ángulo que refleja el tiempo de retraso entre el esfuerzo aplicado y la deformación, es δ , y se define por la relación llamada factor de disipación,

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} = \frac{1}{\omega \lambda} \tag{2-2.40}$$

El defasamiento entre la deformación y el esfuerzo puede tomar valores entre 0 y $\pi/2$ radianes. Cuando el defasamiento es 0 radianes, se tiene que,

$$G' = \frac{\tau_0}{\varepsilon_0} = G_0 \quad \dots\dots, \quad G'' = 0 \tag{2-2.41}$$

lo cual indica que el comportamiento del material sigue la ley de Hooke, que corresponde al de un sólido elástico. Por otro lado, cuando el defasamiento toma valor de $\pi/2$, $G' = 0$. En este caso, τ^* está 90° desfasado con ε^* , lo que corresponde al comportamiento newtoniano.

La tangente del ángulo δ se le llama tangente de pérdida y es una medida de la relación entre la energía disipada como calor y la energía máxima almacenada en el material durante un ciclo de oscilación.

Para una pequeña o mediana amortiguación, G' es el mismo que el módulo de corte medido por otros métodos a escalas de tiempo comparables. El factor de pérdida es directamente proporcional al calor disipado por ciclo.

Otros términos dinámico-mecánicos expresados en notación compleja incluyen la capacitancia compleja J^* y la viscosidad compleja η^* .

$$J^* = J' - iJ'' \quad (2-2.42)$$

$$\eta^*(i\omega) = \frac{\tau^*(i\omega)}{\varepsilon^*(i\omega)} = \frac{\tau_0 e^{i(\omega t + \delta)}}{i\omega \varepsilon_0 e^{i\omega t}} = \frac{G^*(i\omega)}{i\omega} \quad (2-2.43)$$

Las partes real e imaginaria de η^* , se definen de la siguiente forma:

$$\eta^* = \eta' - i\eta'' \quad (2-2.44)$$

Algunas de las interrelaciones entre las cantidades complejas son:

$$G' = \omega\eta'' \quad (2-2.45)$$

$$G'' = \omega\eta' \quad (2-2.46)$$

$$G' = \frac{J'}{J^2} \quad y \quad J' = \frac{G'}{G^2} \quad (2-2.47)$$

$$\frac{G''}{G'} = \frac{J''}{J'} \quad (2-2.48)$$

donde, $G^2 = G'^2 + G''^2$, ω es la frecuencia de las oscilaciones en radianes por segundo.

Se nota que la parte real de la viscosidad compleja es un término de disipación de energía similar a la parte imaginaria del módulo complejo.

2.4.1 MODELO DE MAXWELL EN FLUJO OSCILATORIO DE PEQUEÑA AMPLITUD

Para obtener una expresión de este modelo en flujo oscilatorio se necesita aplicar la transformada de Laplace-Fourier sobre la ecuación constitutiva del modelo. Esto es, dada la ecuación (2-2.23),

cuya transformada de Laplace es:

$$\tau(s) + \lambda[s\tau(s) - \tau_0] = \eta_0[s\gamma(s) - \gamma_0] \quad (2-2.49)$$

$$\tau(s) = \int_0^{\infty} \tau(t)e^{-st} dt \quad (2-2.50)$$

y de forma análoga para $\gamma(s)$.

Si se considera que al tiempo cero $\tau_0 = \gamma_0 = 0$, entonces se tiene que,

$$\tau(s) = \frac{\eta_0 s \gamma(s)}{1 + \lambda s} \quad (2-2.51)$$

En el espacio de la transformada, el módulo cortante $G(s)$ se define de la siguiente forma:

$$G(s) = \frac{\tau(s)}{\gamma(s)} = \frac{\eta_0 s}{1 + \lambda s} = \frac{G_0 \lambda s}{1 + \lambda s} \quad (2-2.52)$$

En el espacio de Fourier ($s \rightarrow i\omega$), por lo que la ecuación anterior toma la siguiente forma:

$$G^*(i\omega) = G_0 \frac{i\omega\lambda}{1 + i\omega\lambda} \quad (2-2.53)$$

Multiplicando y dividiendo por el complejo conjugado $(1-i\omega\lambda)$, las partes real e imaginaria de $G^*(i\omega)$ son:

$$G'(\omega) = G_0 \frac{\omega^2 \lambda^2}{1 + \omega^2 \lambda^2} \quad (2-2.54)$$

$$G''(\omega) = G_0 \frac{\omega \lambda}{1 + \omega^2 \lambda^2} \quad (2-2.55)$$

La viscosidad compleja en este modelo es

$$\eta^*(i\omega) = \frac{\eta_0}{1 + i\omega\lambda} \quad (2-2.56)$$

En el caso de un líquido newtoniano ($\lambda \rightarrow 0$), por tanto $\eta^* \approx \eta_0$, y se tiene que,

$$G^* = G' + iG'' = i\omega\eta^* = i\omega\eta_0 \quad (2-2.57)$$

entonces $G'' = 0$ y $G' = \omega\eta_0$.

En el caso de un sólido de Hooke ($\lambda \rightarrow \infty$), por tanto $\eta^* = \eta_0/i\omega\lambda$, y se tiene que,

$$G^* = G' + iG'' = i\omega\eta^* = \frac{\eta_0}{\lambda} \quad (2-2.58)$$

entonces $G'' = \eta_0/\lambda = G_0$ y $G' = 0$.

En la zona de bajas frecuencias, $\omega^2 \lambda^2 \ll 1$, y los límites de G' y G'' en esta región son:

$$G' \rightarrow G_0 \omega^2 \lambda^2 \quad (2-2.59)$$

$$G'' \rightarrow G_0 \omega \lambda \quad (2-2.60)$$

por lo que en una gráfica log-log, las pendientes de las curvas toman los valores de 2 y 1 respectivamente. Similarmente, en la región de altas frecuencias, $\omega^2 \lambda^2 \gg 1$, por lo tanto:

$$G' \rightarrow G_0 \quad (2-2.61)$$

$$G'' \rightarrow \frac{G_0}{\omega\lambda} \quad (2-2.62)$$

por lo que G' tiende asintóticamente a G_0 y la pendiente de G'' contra frecuencia es -1 . Se puede demostrar que de la condición del máximo de G'' , es decir, $dG''/d\omega = 0$, se obtiene que $\omega_{\max} = 1/\lambda$, que coincide con el cruce de G'' y G' .

2.4.2 MODELO DE VOIGT

Para este caso, se aplica la transformada de Fourier-Laplace a la ecuación (2-2.28), lo que resulta en:

$$\tau(s) = G_0\gamma(s) + \eta_0 s\gamma(s) \quad (2-2.63)$$

El módulo complejo resultante de esta ecuación es:

$$G^* = G_0 + i\omega\eta_0 \quad (2-2.64)$$

de donde se obtienen los siguientes módulos de almacenamiento y de pérdida:

$$G' = G_0 \quad (2-2.65)$$

$$G'' = \omega\eta_0 \quad (2-2.66)$$

El comportamiento de este modelo es predominantemente elástico a bajas frecuencias y viscoso a elevadas frecuencias. El tiempo de relajamiento $\lambda = \eta_0/G_0$ se obtiene del cruce de G' y G'' , y η_0 se obtiene de la ordenada al origen de $\log G''$.

2.4.3 MODELO DE CUATRO ELEMENTOS

La superposición lineal de los elementos de Maxwell y de Voigt resulta en las expresiones de los módulos en función de la frecuencia para el modelo de cuatro elementos; éstas son:

$$G'(\omega) = G_2 + G_1 \frac{\omega^2 \lambda_1^2}{(1 + \omega^2 \lambda_1^2)} \quad (2-2.67)$$

donde $\lambda_1 = \eta_3 / G_1$

$$G''(\omega) = G_2 \lambda_2 \omega + G_1 \frac{\omega \lambda_1}{(1 + \omega^2 \lambda_1^2)} \quad (2-2.68)$$

donde $\lambda_2 = \eta_2 / G_2$

A bajas frecuencias las expresiones de los módulos son:

$$G'(\omega) = G_2 + G_1 \omega^2 \lambda_1^2 \quad (2-2.69)$$

$$G''(\omega) = G_2 \lambda_2 \omega + G_1 \lambda_1 \omega = (\eta_2 + \eta_3) \omega \quad (2-2.70)$$

A altas frecuencias, éstas son:

$$G'(\omega) = G_2 + G_1 \quad (2-2.71)$$

$$G''(\omega) = G_2 \lambda_2 \omega + \frac{G_1}{\omega \lambda_1} = \eta_2 \omega + \frac{G_1^2}{\omega \eta_3} \quad (2-2.72)$$

A bajas frecuencias, G' puede desviarse de la pendiente límite de 2 del modelo de Maxwell, dependiendo de las magnitudes de G_2 y G_1 . A frecuencias moderadas, el comportamiento es predominantemente apegado al modelo de Maxwell, pero a elevadas frecuencias, el módulo de pérdida tiene un mínimo en la región en que G' es constante para después incrementarse con una pendiente igual a uno. Las predicciones del modelo de cuatro elementos son más cercanas al comportamiento viscoelástico de materiales reales.

2.5 OTRAS PRUEBAS

Existen muchas otras pruebas mecánicas de uso común, una de las más importantes es la fuerza de impacto de los materiales. Las pruebas de impacto miden la resistencia a la rotura bajo condiciones especificadas cuando a la muestra de prueba se le golpea a alta velocidad, tales pruebas son una medida de la resistencia del polímero; éstas son pruebas prácticas muy importantes, pero son difíciles de definir y analizar en términos científicos.

Otro tipo de prueba que en cierto grado está reemplazando a la prueba de impacto convencional, es la prueba de la resistencia a la fractura^{3,4}. La resistencia a la fractura es una medida de la habilidad de un material a resistir la extensión de una existente resquebradura.

3. APLICACIONES DE POLÍMEROS SOLUBLES EN AGUA COMO ESTABILIZADORES DE LUTITAS EN FLUIDOS DE PERFORACIÓN

Dentro de los polímeros que se utilizan para la inhibición de la hidratación en los estratos reactivos que se encuentran en el transcurso de una perforación, los hay iónicos (catiónicos, aniónicos y anfotéricos) y no iónicos en una amplia gama de pesos moleculares. El mecanismo de interacción para minerales bien caracterizados y polímeros bien definidos en donde se estudian las interacciones de los polímeros en solución con el sustrato, siempre es el de adsorción. Algunas de las variables que influyen en el mecanismo de inhibición son el peso molecular y la carga del polímero.

Por lo que respecta a la carga del polímero se tienen:

POLÍMEROS NO IÓNICOS

La adsorción de un polímero flexible y lineal sin carga sobre la superficie de la arcilla se lleva a cabo mediante la desorción de numerosas moléculas de solvente (en este caso agua) y cationes de la superficie. Para los polímeros no iónicos, la adsorción física de los segmentos de la cadena es el fenómeno que origina el efecto de protección al dificultar la entrada de agua a la red cristalina del mineral arcilloso. Los polímeros no iónicos se pueden adsorber sobre las superficies de la lutita haciendo caso omiso de la carga.

POLÍMEROS CATIÓNICOS

La adsorción de polímeros cargados positivamente se lleva a cabo mediante interacciones electrostáticas entre los grupos catiónicos del polímero y los sitios cargados negativamente en la arcilla. En este caso se ejecutan las reacciones de intercambio catiónico en las que una cantidad equivalente de cationes intercambiables y moléculas de agua asociadas con éstos se desorben para que el polímero pueda adsorberse. El polímero se mantiene unido por medio de interacciones electrostáticas entre los grupos catiónicos del polímero y los sitios cargados negativamente en la arcilla.

POLÍMEROS ANIÓNICOS

Los polímeros cargados negativamente tienden a ser repelidos de la superficie de la arcilla y la adsorción será muy pequeña, sin embargo, ésta también se promueve por la presencia de cationes polivalentes que actúan como puentes entre los grupos aniónicos del polímero y los sitios cargados negativamente en la arcilla. Este tipo de polímeros no entra en el espacio interlamilar de los silicatos. Los polímeros aniónicos tales como una poli(acrilamida) parcialmente hidrolizada deben ya sea, adsorberse sobre los sitios positivos asociados con cationes multivalentes o unirse a la superficie de la arcilla a través de intercambio de ligandos con aluminio en algún sitio.

POLÍMEROS ANFOTÉRICOS

A lo largo de la cadena principal del polímero se tienen grupos funcionales con cargas positivas y negativas. Su capacidad de inhibición es mayor que la de los polímeros catiónicos, desafortunadamente su carácter anfotérico está muy condicionado a la concentración de electrolitos presentes y al pH del medio.

Por tratarse de polielectrolitos, cualquier sustancia disuelta en el agua cambia el equilibrio electrolítico modificándose la expansión de la cadena y su conformación teniendo desde luego efectos directos en la adsorción del polímero.

La adsorción de una cadena polimérica en solución sobre un sustrato sólido puede darse en diferentes formas, es decir, en colas (partes terminales de la cadena) y en trenes (segmentos específicos a lo largo de la cadena que pueden ser de longitud muy variable). Estas formas de adsorción provocarán la creación de lazos que quedan en la solución pero con una movilidad muy restringida dado que están sujetos a la superficie sólida.

La distribución de secuencias poseedoras ya sea de cargas o de grupos funcionales específicos a lo largo de la cadena, van a generar el tipo posible de adsorción con las diferentes zonas específicas del sustrato arcilloso.

La mayoría de las síntesis de los polímeros que tienen actividad como inhibidores de hidratación en las lutitas son de polimerización por radicales libres en un proceso de solución utilizando diferentes iniciadores desde los peróxidos, persulfatos y compuestos azo, hasta sistemas redox. El procedimiento de polimerización puede ser por lotes o bien en semilotes para lograr el control de la microestructura del polímero. Se han sintetizado diferentes polímeros en solución por radicales libres tanto de homopolímeros del acrilato de sodio y del cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC) como de sus copolímeros.

Las aplicaciones de los polímeros solubles en agua en fluidos de pozos de perforación incluyen su uso como modificadores de viscosidad, agentes para el control de filtración, floculantes, defloculantes y estabilizadores de lutitas. Los estabilizadores de lutitas son uno de los usos menos entendidos de los polímeros en fluidos de perforación.

El mantenimiento de un pozo estable es una de las muchas funciones que un fluido de perforación debe cumplir.

La selección del polímero apropiado para su incorporación dentro del sistema puede reducir o eliminar el problema de la estabilidad de las lutitas, mientras que una elección inapropiada puede incrementar significativamente los costos del pozo.

3.1 FLUIDOS DE PERFORACIÓN: FUNCIONES Y PROPIEDADES

Los fluidos de perforación (también llamados lodos de perforación) son una mezcla que consta de arcillas, barita, aditivos químicos, agua, aire, y gas.

Las funciones más importantes de un fluido de perforación son: (1) remover la formación de recortes del fondo del pozo y transportarlos a la superficie, (2) proveer una presión hidrostática suficiente en contra de la formación para prevenir la entrada de fluidos de formación, (3) estabilizar formaciones de fondo y prevenir el colapso del pozo, (4) prevenir la pérdida de fluido a formaciones permeables, (5) lubricar y enfriar la barrena y perforadora, y (6) ayudar a suspender el peso de la perforadora⁵. Se espera que el fluido ejecute éstas y otras funciones simultáneamente.

Las propiedades básicas de los fluidos de perforación para conseguir una terminación exitosa del pozo son:

1. La densidad o peso específico.
2. La viscosidad, que influye sobre la capacidad del lodo para acarrear las incisiones hacia la superficie.
3. La pérdida de filtrado o control de la pérdida de filtrado.

Los fluidos de perforación se bombean hacia abajo del pozo a través de una cavidad de la perforadora, fuera de la barrena en el fondo del pozo y van de regreso a la superficie a través del espacio anular que se forma entre la pared y la perforadora. El fluido se pasa a la superficie a través de una serie de cámaras vibratorias, hidrociclones y centrífugas para remover la formación de recortes. Entonces, se usan uno o más aditivos en el fluido para regresarlo a una serie de propiedades físicas y químicas, y bombearlo de regreso hacia el fondo del pozo para repetir el ciclo. El fluido es un sistema dinámico, circulante que cambia día a día en respuesta a las condiciones de perforación que se experimentan. El sistema del fluido de perforación se puede usar por unos pocos días, semanas o meses y en algunos casos se vuelve a acondicionar para su uso en pozos subsecuentes.

Por lo general, los fluidos de perforación se formulan con agua como la fase continua⁶.

Los fluidos de perforación base agua por lo general constan de cuatro fases básicas:

1. Agua, que provee la viscosidad inicial.
2. Sólidos coloidales activos, viscosificantes.
3. Sólidos inertes, materiales que dan peso.
4. Componentes químicos, dispersantes o adelgazantes (orgánicos e inorgánicos), reductores de pérdida de filtrado y defloculantes.

La composición de la fase acuosa va desde agua fresca hasta soluciones muy salinas que pueden contener niveles sustanciales de iones solubles de calcio y magnesio.

En general, son polímeros, arcillas y varios químicos orgánicos modificadores de la viscosidad los que se añaden para controlar las propiedades reológicas y de filtración.

Los fluidos base agua se mantienen comúnmente a un pH alcalino con hidróxido de sodio, hidróxido de calcio o hidróxido de potasio. La solución compleja acuosa resultante constituye el ambiente en el cual las arcillas y los polímeros comerciales deben trabajar y ser efectivos.

Los lodos se dividen en inhibidos y no inhibidos, clasificación que se hace de acuerdo a su capacidad de inhibir la hidratación de las lutitas.

Los lodos no inhibidos se componen de agua y arcillas de las mismas formaciones sin ningún aditivo. Los lodos inhibidos se desarrollan como resultado de la necesidad de minimizar los daños a la formación y mantener la estabilidad el pozo cuando se está perforando con lodos base agua.

Los mecanismos de inhibición en el fluido de perforación son:

1. La adición de electrolitos, sales solubles que se usan en los lodos base agua para controlar el hinchamiento mediante el intercambio catiónico el cual retarda el hinchamiento osmótico y con la modificación de la actividad del lodo que hará que se inhiba la hidratación.
2. Encapsulamiento, adsorción de polímeros de alto y bajo peso molecular.
3. Balance o equilibrio osmótico, lodos base aceite como emulsiones.
4. Fluidos que no mojan, lodos base aceite.
5. Taponamiento de microfracturas, con asfaltos dispersables en agua.
6. Control de pH.

Los lodos poliméricos base agua tienen como ventajas la compatibilidad con la mayoría de los componentes del lodo, bajo costo, bajo impacto sobre el medio ambiente, presentan tixotropía (propiedad que ayuda a suspender los recortes), y existen diferentes tipos de formulaciones según las necesidades. Por otro lado, entre las desventajas se tiene que se contaminan fácilmente por la presencia de sal, yeso y

cemento por lo que es necesario estar cambiando este tipo de lodo; restan estabilidad al pozo, ya que el agua que penetra hacia la formación hincha a las lutitas provocando problemas como el derrumbe de las paredes del pozo; se solidifican a elevadas temperaturas; y requieren de agentes de lubricación.

3.2 PROPIEDADES Y COMPOSICIÓN DE LAS LUTITAS

Las lutitas son rocas sedimentarias que contienen varios minerales arcillosos, cuarzo, calcita, feldespato, etc. La interacción entre un fluido de perforación y una lutita es dominada por la respuesta de los minerales arcillosos en la lutita al contacto con la fase acuosa del fluido. Los minerales arcillosos más sensibles al agua son las esmectitas y las arcillas de estratos mezclados esmectita-ilita. Las lutitas contienen grandes cantidades de ilita que también puede exhibir extrema sensibilidad al agua.

Los minerales arcillosos son aluminio silicatos estratificados coloidales de gran área superficial que generalmente se dan en la naturaleza como asociaciones de partículas delgadas en forma de láminas apiladas cara a cara⁷. Las superficies planas llevan una carga negativa que surge de la sustitución de cationes de menor valencia en la estructura cristalina de la arcilla. Los bordes pueden estar cargados positiva o negativamente dependiendo del ambiente: positivo a bajo pH y negativo a alto pH. Los cationes asociados con las superficies planas pueden estar vagamente sostenidos y se intercambian fácilmente por otros cationes o pueden estar muy retenidos y no intercambiarse. El agua se arrastra dentro de las capas de algunas arcillas por la hidratación de los cationes intercambiados y por la superficie de silicato.

El área superficial y la capacidad de intercambio de cationes son propiedades clave que determinan la respuesta de un mineral arcilloso al agua. Lo mismo es cierto para una lutita⁸. Las lutitas con alta cantidad de esmectitas o de arcillas de capas mezcladas de esmectita-ilita por lo general son lutitas marinas jóvenes que se hinchan y se pueden dispersar completamente en agua fresca. Éstas son las lutitas comunes a lo largo de la costa del Golfo que se caracterizan por una gran área superficial y un

gran contenido de humedad, con moderada capacidad de intercambio de cationes y baja fuerza mecánica.

El proceso de hidratación consta de las siguientes etapas:

1. La arcilla se encuentra en estado deshidratado y sólo cuenta con cationes adsorbidos por el espacio interlamínar.
2. La arcilla se pone en contacto con el agua proveniente del lodo
3. Se lleva a cabo la hidratación superficial o cristalina, cuando el agua entra en contacto con la arcilla las moléculas de agua son atraídas hacia las superficies planas de la arcilla debido a la presencia de cationes (hidratación o solvatación de los cationes).
4. Hidratación osmótica o intercristalina.
5. Hinchamiento de la arcilla.

Los parámetros que comúnmente se miden en muestras de lutitas con fines de caracterización y clasificación son: edad geológica y ambiente, mineralogía por difracción de rayos X (contenido y composición de arcillas), densidad, capacidad de intercambio de cationes, área superficial, contenido de humedad, absorción de agua (propiedades de hinchamiento), dispersión, propiedades mecánicas, contenido de agua entre los estratos.

3.3 INTERACCIONES FLUIDO DE PERFORACIÓN-LUTITA

La fase acuosa del fluido de perforación puede alterar dramáticamente las propiedades de las lutitas superficiales descubiertas. El efecto va desde el hinchamiento y la dispersión de las lutitas suaves hasta el desbastamiento mecánico de las lutitas duras, lo cual puede reducir severamente la eficiencia de perforación. La composición de la fase acuosa juega un papel importante. El agua fresca tiene el efecto más pronunciado: alteración máxima de las propiedades de la lutita.

Incrementar la salinidad reduce la hidratación e hinchamiento que resulta de la absorción de agua de la lutita. Debido a que el esfuerzo mecánico es inversamente proporcional al contenido de humedad, el reducir la absorción de agua resultará en retardar la degradación de las propiedades mecánicas y promover la estabilidad de la lutita. El cloruro de sodio, el cloruro de potasio, el yeso y la cal, se utilizan comúnmente para reducir la rapidez y magnitud de absorción de agua por las lutitas.

3.4 LOS POLÍMEROS PARA LA ESTABILIDAD DE LAS LUTITAS

Un electrolito que se añade al lodo no puede proveer una estabilidad adecuada por lo que se necesita de un material polimérico. Una variedad de polímeros solubles en agua se han probado como estabilizadores de lutitas para su uso en fluidos de perforación. El polímero se puede usar con uno de los cationes estabilizadores mencionados anteriormente o puede usarse solo. La selección del polímero no debe ser sólo sobre la base de su habilidad como estabilizador de lutita, sino también sobre la base de su compatibilidad con los otros componentes del fluido de perforación y con las condiciones de fondo de la perforación, particularmente la temperatura.

Los polímeros que se utilizan como estabilizadores de lutitas en aplicaciones de campo incluyen polisacáridos naturales, microbianos y derivados y copolímeros acrílicos sintéticos de alto peso molecular.

Los copolímeros acrilato-acrilamida se usan en los fluidos de perforación para muchos propósitos incluyendo su uso como estabilizadores de lutitas^{9,10}. La aplicación específica depende del peso molecular y del grado y magnitud de la carga en el polímero.

Las pruebas de laboratorio de las interacciones lutita-fluido incluyen tanto métodos estáticos como dinámicos. Los métodos estáticos incluyen absorción de agua por inmersión¹⁰, y técnicas de hinchamiento^{11,12,13}. Las pruebas estáticas determinan los cambios en el tamaño o en la estructura de la lutita mientras se encuentra en contacto con el fluido de prueba. Los efectos de sales y cationes se evalúan fácilmente en pruebas estáticas.

Los métodos dinámicos incluyen agitación por inmersión¹⁴, y tiempo de succión capilar¹⁵. La agitación de los recortes de la lutita en un fluido de prueba seguida por tamizado, se utiliza para determinar el tamaño de partícula y la integridad de la muestra^{11,16}. La dispersión de la lutita se puede determinar por la prueba de succión capilar. La presencia de polímeros puede dar resultados erróneos en la prueba de succión capilar dado a que el movimiento del filtrado a través del medio de filtración se ve influido por la viscosidad de la solución. Las pruebas de agitación parecen ser útiles para determinar el desempeño de los polímeros como estabilizadores de lutitas, aunque las condiciones de prueba no simulan el ambiente del fondo del pozo. Pruebas dinámicas más sofisticadas hacen que el fluido de perforación fluya a través de muestras de lutitas bajo un esfuerzo¹⁵ o no¹⁷. Tales pruebas determinan la habilidad de la química del fluido para mantener la integridad de la lutita bajo condiciones que se encuentran más próximas a las condiciones de fondo.

Un polímero efectivo es aquél que resultará sin fracaso y con pequeñas muestras de erosión en una corrida de tiempo largo. Los polisacáridos no iónicos y los copolímeros acrilato-acrilamida, más comúnmente conocidos como poliacrilamidas parcialmente hidrolizadas, parecen tener la mayor utilidad como estabilizadores de lutitas. Los polímeros del tipo metilpropanosulfonato acrilamida parecen prometedores, pero hasta ahora se han encontrado sólo usos limitados en aplicaciones de perforación.

La información disponible acerca del mecanismo de estabilización de las lutitas es limitada. Las descripciones de la estabilización de lutitas por polímeros solubles en agua van desde la disminución de la acción erosiva del fluido en la superficie de la lutita por la reducción de la fricción, hasta el hecho de encapsular a la lutita por una capa del polímero que previene la desintegración.

El verdadero mecanismo probablemente yace en algún lugar entre estos dos y puede depender del tipo de polímero involucrado.

La inhibición de la hidratación en las arcillas por medio de polímeros no sólo consiste en el encapsulamiento empleando polímeros de alto peso molecular sino también se pueden utilizar polímeros de bajo peso molecular los cuales tendrían una función similar a la de los electrolitos, el mecanismo de esta inhibición se basa en la adsorción del polímero en la superficie.

Estipulando que el polímero tiene un alto peso molecular y es más bien flexible, cada molécula de polímero puede atacar a varias plaquetas de arcilla expuestas, este ataque las unirá y retardará la separación de los estratos.

La superficie de la lutita debe ser protegida. Los polímeros estabilizadores se adsorben rápidamente en esta superficie expuesta para proveer la integridad requerida para prevenir la erosión por el flujo del fluido. Esta acción, puede reducir o prevenir el hinchamiento y la debilitación de la lutita en contacto con el fluido de perforación. Los polímeros se encuentran confinados a la superficie del agujero dado a que su tamaño es grande relativo a los orificios del poro tan pequeños en la lutita. Solamente el agua y algunas sales disueltas pueden entrar en las regiones de los estratos de la lutita.

Los iones de potasio tienen un tamaño favorable para los sitios hexagonales de la superficie creados por un arreglo de tetraedros de silicatos y que por tanto son los cationes monovalentes preferidos por las capas de arcilla iónicamente unidas.

Las poliacrilamidas hidrolizadas parcialmente parecen haber encontrado la más amplia aceptación como estabilizadores de lutitas con muchas aplicaciones tanto en sistemas de agua fresca como en sistemas de cloruro de potasio.

Los poliglicoles y poligliceroles que son al menos parcialmente solubles en agua parecen ayudar a estabilizar a las lutitas por medio de complejos estables con éstas. Algunos de los poliglicoles parecen ser más eficientes a concentraciones bajas. Los poliglicoles que se usan en la industria de la perforación son oligómeros del polipropilén glicol o polietóxilados de alcoholes de cadena corta como el butanol.

Los poliglicoles caracterizados por su solubilidad inversa en agua con la temperatura son los que más se utilizan, éstos son miscibles en agua a temperaturas bajas, pero cuando se calientan se separan eventualmente en dos fases líquidas distintas, hasta llegar a ser parcialmente insolubles en la fase acuosa.

Los lodos base agua - poliglicol (como inhibidor) están siendo cada vez más populares y tienden a reemplazar a los lodos base aceite en muchas operaciones de perforación. Los glicoles son excelentes inhibidores de arcillas, de fácil manejo y buenos lubricantes. Entre los mecanismos propuestos para explicar la inhibición de las lutitas utilizando glicoles se encuentra aquél en el que el glicol es capaz de reducir la actividad química de la fase acuosa del lodo hasta un nivel en el cual la inhibición es significativa. Otra sugerencia es que el glicol se adsorbe preferentemente sobre la superficie de los minerales arcillosos los cuales forman parte de la lutita, dichos adsorbatos desplazan a las moléculas de agua y estabilizan a la arcilla. Y por último, el mecanismo más aceptado es el que propone que pequeñas cantidades de glicol pueden entrar en competencia con las moléculas de agua en las superficies de la arcilla de tal forma que en cualquier momento un pequeño porcentaje de sitios de agua se ocupan por el glicol y éste desorganiza las capas de agua que producen el hinchamiento y la dispersión.

El mantenimiento de la concentración del polímero y de la química del fluido de perforación en lutitas suaves es muy difícil y puede resultar en costos de tratamiento excesivos. Aún se requiere de una investigación considerable para determinar el mecanismo específico por el cual los polímeros protegen a las lutitas sensibles al agua y para proveer una mejor guía en la selección del polímero.

En este trabajo se pretende estudiar ciertos mecanismos de interacción roca/fluido y su influencia en la estabilidad de pozos. Es importante evaluar el comportamiento de las lutitas frente a diversos fluidos de perforación base agua inhibidos, lo cual está encaminado a reducir el empleo de fluidos de emulsión inversa. El contar con estudios del comportamiento de las formaciones reactivas frente a fluidos base agua y de los mecanismos de interacción predominantes que llevan a la desestabilización del pozo

permite efectuar una planeación y/o selección de los sistemas más eficientes dependiendo de la localización del estrato, asimismo los estudios reológicos mejoran el diseño de la hidráulica del pozo. Aunado a esto los recortes de los fluidos base agua se pueden tratar para ser reutilizados.

En México no se conocen con exactitud las características de las formaciones arcillosas activas que permitan desarrollar condiciones más convenientes y seguras en la perforación y operación de pozos. Por ello es importante promover estudios de comportamiento y estabilidad de formaciones arcillosas activas, lo que permitiría contar con los conocimientos apropiados y necesarios para la exploración y localización de yacimientos, explotación y operación de la cuenca. Desde un punto de vista de la explotación, los conocimientos contribuirían a una adecuada planeación de los pozos, a una operación óptima, al desarrollo de los lodos de perforación base agua y de fluidos inhibidores de hidratación que a su vez colocarían a PEMEX y al IMP en una posición más competitiva.

1. FUNDAMENTOS DEL DESARROLLO EXPERIMENTAL

1.1 PRUEBAS REOMÉTRICAS EN EL PRESENTE ESTUDIO

1.1.1 ESFUERZO CORTANTE SIMPLE

Curvas de viscosidad contra velocidad de deformación.

Curva de flujo con esfuerzo controlado, que aporta información sobre el flujo de materiales tales como pastas, lodos y líquidos, con base en esto, es posible tener una idea de su comportamiento en situaciones de bombeo, agitación y extrusión a través de una boquilla.

En algunos reómetros en el modo de flujo, la variación de la viscosidad del material se mide como una función del esfuerzo cortante, debido a que el reómetro opera controlando el esfuerzo y no la velocidad de corte. Esto significa que es posible medir directamente el punto en el cual el flujo comienza mientras que el esfuerzo se incrementa (el valor del esfuerzo de cedencia). La información acerca del valor del esfuerzo de cedencia es importante. Los datos que resultan de este modo relacionan la velocidad de corte con el esfuerzo cortante de los materiales. El programa de análisis de la curva de flujo permite ajustar los datos obtenidos a varios modelos matemáticos, incluyendo las conocidas ecuaciones de Bingham, Casson, y Ley de la Potencia. La mayoría de las mediciones reológicas se llevan a cabo en flujo cortante. Este es casi siempre el caso en fluidos de baja viscosidad y de polímeros en estado líquido.

Por flujo cortante se entiende a los movimientos del fluido cinemáticamente equivalente a,

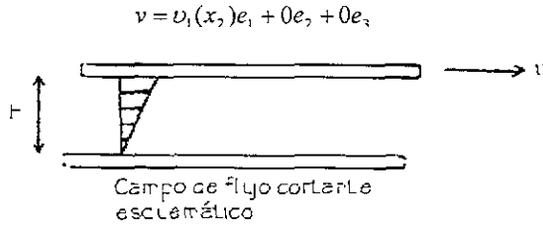


Fig.3.1

El tensor de velocidad de deformación tiene la forma,

$$\underline{D} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & \dot{\gamma} & 0 \\ \dot{\gamma} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

donde $\dot{\gamma}$ es la velocidad de corte, dv_1/dx_2 .

El esfuerzo cortante se relaciona a la rapidez de corte a través del coeficiente de viscosidad. Si el esfuerzo es directamente proporcional a la velocidad de corte, entonces la viscosidad es una constante y al fluido se le llama newtoniano. Una gráfica del esfuerzo cortante contra la velocidad de corte (o curva de flujo) para un fluido newtoniano, es una línea recta que parte del origen. Desafortunadamente, la mayoría de los fluidos no son newtonianos, y esto se puede manifestar de muchas formas. Algunos fluidos exhiben un esfuerzo de cedencia aparente, es decir, el esfuerzo aplicado tiene que exceder un cierto valor antes de que fluya el material. El flujo que resulta puede entonces ser lineal (plástico de Bingham), o no lineal (plástico). Desde luego, los fluidos pueden tener un comportamiento no lineal y exhibir un esfuerzo de cedencia o no, a tales fluidos se les conoce como pseudoplásticos y dilatantes.

Ciertas muestras que se componen de entidades con una baja, pero significativa afinidad de unas con otras, tenderán a formar una estructura con el tiempo en el estado de reposo. Por la aplicación de un esfuerzo, la estructura tenderá a destruirse en función del tiempo a una velocidad característica del material. A tales materiales se les conoce como tixotrópicos.

Un segundo tipo de muestras, presenta la formación de una estructura dependiente del tiempo, solamente cuando están sujetas a una deformación constante. En el estado de reposo la estructura tenderá a destruirse a un nivel más bajo con el tiempo hasta que se le deforme de nuevo. A ellos se les conoce como materiales reopécticos o anti-tixotrópicos. La siguiente figura muestra estas curvas de flujo,

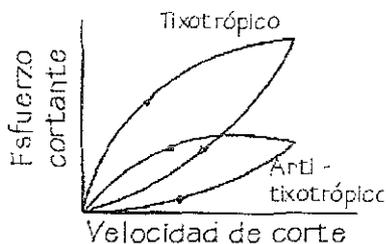


Fig.3.2

Para muestras dependientes del tiempo estas dos líneas no se pueden sobreponer una a la otra, sino que exhiben histéresis. Se aprecia fácilmente que ambas clases de materiales dependientes del tiempo son muy difíciles de caracterizar reológicamente.

La estructura inherente en una muestra a un tiempo dado será sensible a su manejo y a su historia cortante anterior a la medición. Por lo tanto, para obtener mediciones repetibles, se debe de tener gran cuidado. Una de las formas de abordar el problema es aplicando la misma historia cortante de las muestras con un pre-esfuerzo por un periodo controlado.

Los experimentos se realizaron en el modo de barrido de esfuerzo, donde el reómetro programa una rampa entre dos esfuerzos (máximo y mínimo establecidos) de una manera lineal o logarítmica en un periodo de tiempo predeterminado; seguido de esto, el esfuerzo se puede mantener en un máximo, después del cual descenderá entre los dos mismos valores.

El tiempo del periodo seleccionado afecta la exactitud de la determinación, dado que el reómetro provee datos a una velocidad finita; por tanto, mientras más lenta sea la corrida, se acumularán más datos en un intervalo de esfuerzos dado. Cada parte de la curva que se selecciona se puede, entonces, analizar sobre bases individuales.

Por lo general, la curva ascendente es de mayor interés, por lo que, una vez seleccionada, se procede a elegir un modelo que describa los datos, el cual pretende expresar en términos matemáticos una serie de observaciones experimentales. Comúnmente, el parámetro de interés es el tan conocido "punto de cedencia" o esfuerzo al cual la muestra comienza a fluir.

La sensibilidad del reómetro utilizado es tal, que se pueden resolver muy pequeños desplazamientos, de tal modo que los primeros puntos dentro de una curva ascendente pueden ser los de gran interés. La forma de la curva por sí misma es una buena guía para el modelo a usar.

A continuación se muestran las ecuaciones de los modelos de ajuste:

NEWTONIANO

$$\tau = \eta\dot{\gamma} \quad (3-1.1)$$

PSEUDOPLÁSTICO

$$\tau = k\dot{\gamma}^n \quad (n < 1) \quad (3-1.2)$$

DILATANTE

$$\tau = k\dot{\gamma}^n \quad (n > 1) \quad (3-1.3)$$

BINGHAM

$$\tau = \tau_y + \eta_0 \dot{\gamma} \quad (3-1.4)$$

CASSON

$$\tau^{1/2} = \tau_0^{1/2} + \eta_0^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2} \quad (3-1.5)$$

HERSCHEL-BULKLEY

$$\tau = \tau_y + k \dot{\gamma}^n \quad (3-1.6)$$

ECUACIÓN DE CROSS

Predice la forma de la curva de flujo completa

$$\frac{\eta_0 - \eta_\infty}{\eta - \eta_\infty} = (k \dot{\gamma})^m \quad (3-1.7)$$

Derivaciones de la ecuación de Cross que predicen porciones de la curva completa de flujo

LEY DE POTENCIA

$$\eta = k_1 \dot{\gamma}^{n-1} \quad (3-1.8)$$

SISKO

$$\eta = \eta_\infty + k_1 \dot{\gamma}^{n-1} \quad (3-1.9)$$

Curva de flujo completa

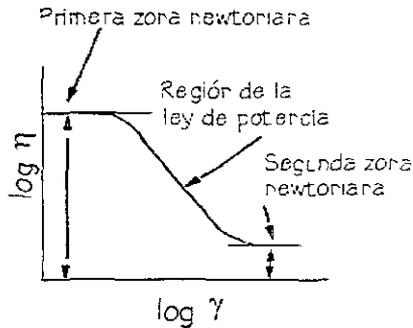


Fig.3.3

El modelo de Cross es una expresión empírica, basada en la observación de que la mayoría de las sustancias - cuando se examinan en un intervalo lo suficientemente amplio y se muestran sobre una gráfica del logaritmo de la viscosidad contra el logaritmo de la velocidad de corte -, presentan una curva que se puede describir como dos mesetas separadas por una región de ley de la potencia.

En el reómetro se encuentra disponible la elección entre un ajuste calculado o manual con el fin de evaluar el punto de cedencia, tal como el del modelo de Herschel-Bulkley, donde se utiliza un valor experimental en el proceso de ajuste. La ventaja de esta elección es que se selecciona un punto de los datos actuales como el último esfuerzo aplicado antes de que se detecte algún movimiento, aunque cabe mencionar que si el dato tiene mucho ruido, es posible haber seleccionado un valor no representativo.

Los resultados del modelaje detallan el modelo usado, sus constantes o coeficientes asociados, y sus valores junto con el coeficiente de regresión y el error estándar. También se da un parámetro descrito como el área de tixotropía cuyo valor crece a medida de que el área se circunscribe por las curvas de ida y regreso. Esto es proporcional al comportamiento dependiente del tiempo de la muestra en cuestión y es útil para distinguir entre dos muestras que son similares en propiedades.

1.1.2 DEFORMACIÓN LENTA (“CREEP”)

Curvas de deformación contra tiempo.

Condiciones tales como la estabilización de suspensiones, el nivelado de revestimientos debido a la tensión superficial y el escurrimiento de revestimientos debido a la gravedad, son situaciones en las cuales el modo de deformación lenta puede aportar información sobre el comportamiento del material.

“Creep” se define como la deformación lenta de un material que se mide bajo un esfuerzo constante. En esta técnica se le aplica a la muestra un esfuerzo pequeño y se mide la deformación resultante. En el caso de un fluido newtoniano, el resultado de un esfuerzo constante será una rapidez de corte constante y cualquier deformación que haya ocurrido no se recuperará una vez que se ha removido el esfuerzo. Si la muestra es viscoelástica, la aplicación del esfuerzo dará una curva de deformación lenta característica. Ésta alcanzará ya sea un valor de equilibrio, si la medición está abajo del límite elástico después del cual no ocurre mayor flujo y cualquier deformación es completamente recuperable; o una rapidez de corte al equilibrio, más allá del límite elástico, de la cual se podrá obtener un valor de viscosidad a un esfuerzo muy bajo. La curva de deformación lenta se puede analizar para dar los tiempos de retardo que caracterizan al material examinado, manifestando sus propiedades reológicas.

En esta técnica se aplica a una muestra un pequeño esfuerzo en un periodo prolongado, con el fin de revelar detalles estructurales que de otra forma no serían detectados por el procedimiento de flujo. Desde un punto de vista de simulación, los pequeños esfuerzos son útiles en imitar los efectos gravitacionales sobre una muestra, ya sea durante el almacenamiento para predecir la sedimentación de partículas suspendidas o después de la aplicación a una superficie.

Las velocidades de corte examinadas pueden ser tan bajas como $1E-5$ ó $1E-6$ s^{-1} , que es un valor mucho menor que las velocidades de corte que cualquier equipo de deformación controlada pueda examinar. La resolución de los desplazamientos extremadamente pequeños puede permitir al reómetro simular procesos en minutos que tomarían muchos días si se midieran por otras técnicas.

Las figuras 3.4, 3.5 y 3.6 muestran la aplicación y la subsecuente remoción de un esfuerzo pequeño para tres tipos de materiales: un sólido elástico, un líquido viscoso y un material viscoelástico. La respuesta de este último es la más compleja y semeja dos curvas exponenciales, una ascendente seguida de una descendente. La forma se gobierna por la interacción de las dos respuestas (viscosa y elástica), los procesos de deformación elástico y viscoso se modelan usando resortes y amortiguadores.

Deformación elástica

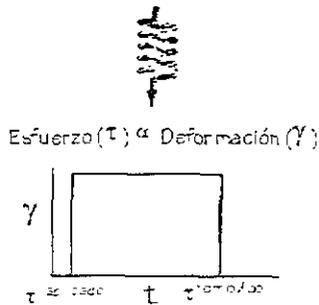


Fig.3.4

Flujo viscoso

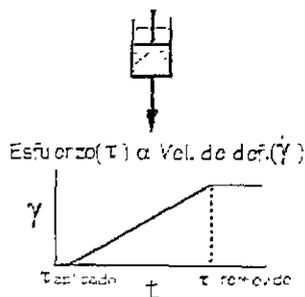


Fig.3.5

Respuesta Viscoelástica

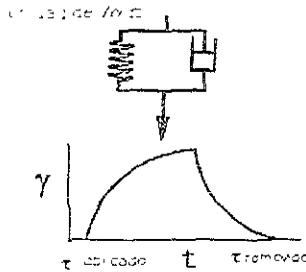


Fig.3.6

El modelo de los cuatro elementos se utiliza comúnmente para modelar una respuesta viscoelástica. Existen tres partes en el modelo: una respuesta puramente elástica (J_0), una respuesta puramente viscosa (η_0) y una respuesta viscoelástica (representadas como un resorte y un amortiguador en paralelo) conocida como una unidad de Voigt (figura 2.5). La capacitancia mecánica ("compliance", J) se define como la deformación entre el esfuerzo.

Para apreciar completamente el concepto de "creep", se deben entender los factores de tiempo con respecto al comportamiento mecánico de las muestras. Los fenómenos asociados con tiempos de respuesta rápidos (fracciones de segundo) son la marca de los efectos elásticos, mientras que los fenómenos viscosos toman un tiempo discernible para ocurrir (del orden de segundos o minutos).

Existe un parámetro conocido como el número de Deborah el cual es la relación del tiempo característico del material (λ) al tiempo característico del fenómeno que se está observando (t). Este concepto se puede resumir como "todo fluye si tú esperas lo suficiente". De aquí viene que $\lambda \rightarrow \infty$ para un sólido elástico hookeano y $\lambda \rightarrow 0$ para un líquido viscoso newtoniano. Por lo tanto, un número de Deborah significativamente mayor

que uno, muestra una tendencia hacia el comportamiento sólido, mientras que un número de Deborah menor que uno significa un comportamiento líquido.

La utilidad de la técnica de deformación lenta, es que el tiempo es grande y el esfuerzo aplicado pequeño, de tal modo que a todos los elementos dentro de una muestra se les da tiempo para responder. Por tanto las curvas de retardación y relajamiento están propensas a ser afectadas por todos los elementos, con el fin de incrementar el tiempo de respuesta característico. El examen de la curva de retardo de la deformación (γ) contra el tiempo, muestra esto. Inicialmente existe un incremento instantáneo de deformación (γ_0) característico del resorte externo en el modelo. Sin embargo, al equilibrio existe una porción lineal (η_0) dada en el modelo por el amortiguador externo, el cual tiene el tiempo de respuesta menor. Entre estos dos extremos es probable encontrar uno o más de las conocidas unidades de Voigt. El número de unidades de Voigt dentro de la serie resorte/amortiguador depende en cierto grado del número de procesos que ocurren dentro de la muestra. Tales procesos se pueden deber a alineaciones moleculares, a interacciones partícula-partícula o deformación de gotas, etc.

Si las unidades de Voigt muestran por el análisis que tienen valores ampliamente diferentes para la viscosidad característica y las constantes de tiempo, entonces se pueden representar las unidades por procesos separados. Sin embargo, si sus constantes viscosidad/tiempo son del mismo orden de magnitud, entonces es posible que múltiples fases del mismo proceso están siendo observadas.

Para la curva de deformación lenta se establece un esfuerzo y un periodo de tiempo sobre el cual aplicarlo (tiempo de retardo), seguido por un segundo periodo donde no se aplica ningún esfuerzo (tiempo de relajación). Como regla de dedo¹⁰, un esfuerzo de entre 10-100 N/m² es apropiado y un periodo alrededor de 5-30 minutos para los tiempos de retardo y relajación (cada uno). Tales periodos son lo suficientemente largos para que la mayoría de las muestras alcancen el equilibrio, pero se pueden alterar para modelar procesos más complicados.

Las curvas de retardación y relajamiento se analizan individualmente. Cada curva puede analizarse manual o automáticamente. En la primera etapa del análisis de la curva de deformación lenta se determina γ_0 (deformación instantánea) del valor de la ordenada al origen en una gráfica de la deformación o capacitancia contra el tiempo.

La segunda etapa del cálculo es derivar el componente viscoso (η_0), a partir de la porción final lineal de la curva. Una vez que la porción lineal se ha definido se calcula su pendiente. Hasta este punto se ha removido de los datos todo excepto las unidades de Voigt, por lo tanto, lo que permanece es un decaimiento exponencial, el término exponencial se deriva extrapolando una línea recta que se traza a partir de la ordenada al origen de la porción lineal seleccionada previamente; esta ordenada es la deformación final de la unidad de Voigt, la cual es la deformación del resorte de una o más de las unidades de Voigt restantes (γ_1) más la contribución debida a (γ_0). Es decir, si se toma la deformación total del modelo de cuatro elementos bajo un esfuerzo constante, el cual es la suma de las deformaciones individuales de las partes de los modelos de Maxwell y de Voigt, ecuación (2-2.10), al momento de aplicar el esfuerzo se induce una deformación instantánea del resorte con módulo G_1 . La magnitud de esta deformación se obtiene fijando en la ecuación anterior $t=0$, lo que resulta en la ecuación (2-2.11). Posteriormente, a tiempos cortos, se tiene la ecuación (2-2.12), y a tiempos largos, se tiene la ecuación (2-2.13). El proceso de recuperación tiene lugar tan pronto como el esfuerzo cesa.

Por lo tanto, en el modelo de cuatro elementos se pueden construir las curvas de retardo y recuperación realizando una superposición lineal de ambas contribuciones.

Desde $t=0$ hasta $t=t_1$, la ecuación de los cuatro elementos genera la curva de retardo, seguida de la curva de recuperación para tiempos mayores a t_1 de acuerdo a la ecuación (2-2.17).

El proceso de recuperación involucra una etapa reversible de magnitud τ_0/G_1 , correspondiente a la contribución elástica, y una parte irreversible de magnitud $(\tau_0/\eta_3)t_1$ correspondiente a la contribución viscosa.

A partir de la expresión gráfica de la ecuación del modelo de los cuatro elementos (fig. 3.7), se pueden encontrar los parámetros de éste. Las ordenadas al origen de la ecuación del modelo de los cuatro elementos a tiempos cortos y a tiempos largos, contienen a los módulos elásticos y las pendientes de dichas ecuaciones contienen a las viscosidades.

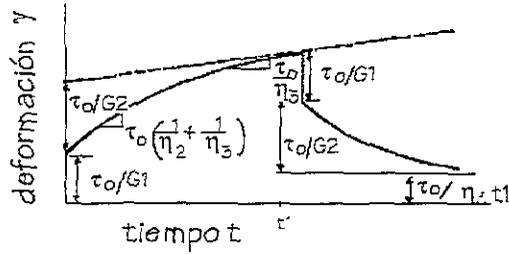


Fig.3.7

1.2 VARIACIÓN DE LA VISCOSIDAD CON LA TEMPERATURA Y LA CONCENTRACIÓN

1.2.1 TEMPERATURA

La viscosidad de la mayoría de los polímeros cambia grandemente con la temperatura. Para líquidos newtonianos y para fluidos poliméricos a temperaturas muy por arriba de la temperatura de transición vítrea T_g o del punto de fusión, la viscosidad sigue la ecuación de Arrhenius con una muy buena aproximación:

$$\eta = k e^{E/RT} \quad (3-1.10)$$

En esta ecuación, a un esfuerzo cortante dado, k es una constante característica del polímero y de su peso molecular, E es la energía de activación para el proceso de flujo, R es la constante de los gases y T es la temperatura en Kelvin. La energía de activación generalmente se encuentra entre el rango de 5,000 y 50,000 cal/mol (2.09E7 a 2.09E8 joules/kgmol). La energía de activación para flujo se incrementa a medida de que el tamaño de los grupos laterales crece y la cadena se hace más rígida^{19,20}.

El valor de la energía de activación depende fuertemente de sí las viscosidades a varias temperaturas se evalúan a un esfuerzo cortante constante o a una velocidad de corte constante. Si E se evalúa a un esfuerzo cortante constante, se encuentra que E es una constante independiente del valor de τ . Sin embargo, si E se evalúa a una velocidad de corte constante, la energía de activación por lo general decrece con el incremento de la velocidad de corte.

Para ciertos polímeros la ecuación de Arrhenius no ajusta bien los datos. Una ecuación mejor es la de Williams-Landel-Ferry o ecuación W-L-F^{21,22}:

$$\log \frac{\eta}{\eta_0} = - \left[\frac{c_1(T - T_0)}{c_2 + T - T_0} \right] - \log \left(\frac{T_0 \rho_0}{T \rho} \right) \quad (3-1.11)$$

La viscosidad a baja velocidad de corte a la T_0 es η_0 , T es la temperatura en Kelvin, ρ es la densidad a esa temperatura y ρ_0 es la densidad a T_0 . Por lo general, el último término de la ecuación es próximo a cero.

Para este propósito, $(T-T_0)/\log [\eta(T)/\eta(T_0)]$ se grafica contra $T-T_0$, y de la pendiente s y de la ordenada i de la línea recta que resulta se calculan las dos constantes empíricas:

$$c_1 = -1/s \quad (3-1.12)$$

$$c_2 = i/s \quad (3-1.13)$$

Las cuales están relacionadas con la fracción del volumen libre f (volumen libre entre el volumen total), y con el coeficiente de expansión térmica α de la siguiente forma

$$f = B/2.303c_1 \quad (3-1.14)$$

$$\alpha = B/2.303c_1c_2 \quad (3-1.15)$$

Por simplicidad, el valor de B se fija arbitrariamente igual a uno.

La E (energía de activación aparente en la ecuación W-L-F) se hace más grande a medida que la temperatura se aproxima a la T_g^{46} , especialmente si T_g es grande. Cualquier factor que aumente la temperatura de transición vítrea tiende a incrementar la viscosidad. Estos factores incluyen la polaridad, el enlace de hidrógeno, y el enlace iónico²³.

1.2.2 CONCENTRACIÓN

Una característica sobresaliente de los polímeros fundidos es su comportamiento no newtoniano donde la viscosidad disminuye en tanto la velocidad de corte aumenta.

A bajas velocidades de deformación, η es una constante η_0 .

La dependencia de la viscosidad sobre la composición es monótona. Hayashida et al.²⁴, sugieren que la viscosidad debe cambiar uniformemente con la composición y ser un valor intermedio entre la viscosidad de los componentes individuales; presumiblemente, los extremos de la viscosidad con la composición se encuentran asociados con los cambios en la morfología.

En soluciones diluidas^{25,26}, la viscosidad crece con la concentración de acuerdo a:

$$\eta = \eta_0(1 + [\eta]c + k'[\eta]^2c^2 + \dots) \quad (3-1.16)$$

donde $[\eta]$ es la viscosidad intrínseca, c es la concentración, y k' se conoce como la constante de Huggins. La viscosidad intrínseca se relaciona al peso molecular para sistemas monodispersos a través de,

$$[\eta] = KM^a \quad (3-1.17)$$

a la cual se le conoce como la ecuación de Mark-Houwink. El valor de a va desde 0.4 para polímeros de cadena flexible ramificados, 0.5-0.8 para cadenas flexibles lineales^{25,27}, hasta 1.8 para polímeros rígidos^{28,27}. Para sistemas polidispersos, el peso molecular promedio en viscosidad es,

$$M_\eta = \left[\frac{\sum N_i M_i^{a+1}}{\sum N_i M_i} \right]^{1/a} \quad (3-1.18)$$

A mayores concentraciones, las soluciones se hacen no newtonianas.

La viscosidad η_0 , a baja velocidad de corte está empíricamente relacionada a la concentración a través de una relación a la quinta potencia. Con el incremento de la velocidad de corte, la viscosidad decrece. A muy altas velocidades de corte, la viscosidad η decrece a una asíntota η_∞ ^{29,30,31} de velocidad de corte alta.

La viscosidad a altas velocidades de corte puede ser, por muchos ordenes de magnitud, menor que la viscosidad a bajas velocidades de corte. Este comportamiento no newtoniano es de gran importancia práctica en el procesado y fabricación de plásticos y elastómeros. En primer lugar, el decremento de la viscosidad hace que sea más fácil procesar al polímero fundido y hacer que salga a chorros a través de pequeños conductos como en el orificio de un molde. Al mismo tiempo, la energía que se requiere para operar una máquina de inyección grande o un extrusor se reduce por este mismo fenómeno. En segundo lugar, el decremento en la viscosidad se asocia con el desarrollo de elasticidad en el polímero fundido⁴⁶. Esta elasticidad produce fenómenos tal como el hinchamiento del chorro que sale del extrusor. La orientación molecular en objetos moldeados también está muy relacionada con la elasticidad del polímero.

La causa básica para un comportamiento no newtoniano de los polímeros fundidos es la orientación de los segmentos moleculares por el campo de flujo, esta orientación da lugar a la elasticidad en el fundido; la orientación reduce la entropía del sistema^{48,51}. La elasticidad se mide como un módulo elástico.

Los entrelazamientos moleculares con un tiempo de vida apreciable existen por arriba de un peso molecular crítico $M_c^{32,33}$. M_c es el peso molecular al cual los entrelazamientos de la cadena se vuelven importantes.

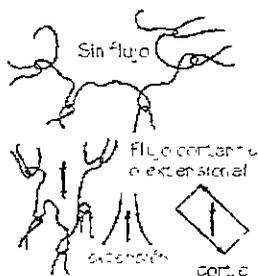


Fig.3.8

Los entrelazamientos incrementan la posibilidad de orientar a los segmentos moleculares en un campo de flujo, dado que éstos actúan como entrecruzamientos temporales. A velocidades de corte bajas, los entrelazamientos tienen tiempo de deslizarse y quedar desunidos antes de que un esfuerzo se desarrolle en ellos para orientar las moléculas. A velocidades de corte altas los segmentos entre los entrelazamientos se orientan antes de que estos últimos puedan desaparecer.

Un polímero en reposo debe tener una mayor concentración de entrelazamientos que un polímero que está fluyendo. A velocidades de corte muy altas prácticamente no existen entrelazamientos y de los polímeros fundidos se espera un comportamiento newtoniano.

Graessley^{33,34,35} y Bueche^{36,37} asumen que existen entrelazamientos moleculares que decrecen en tanto la velocidad de corte crece y los cuales se forman y desaparecen en un estado estable dinámico en un campo de corte. Williams^{38,39} asume que las interacciones son lo suficientemente grandes para controlar el esfuerzo cortante.

Los polímeros fundidos no newtonianos tienen una mayor tendencia a formar filamentos que la que tienen las soluciones poliméricas newtonianos. Esto se debe probablemente a los entrelazamientos que tienden a prevenir rotura actuando como entrecruzamientos temporales.

Entre los factores estructurales que determinan la reología del polímero, el peso molecular es el más importante^{32,40}. Por debajo de un peso molecular crítico M_c , la viscosidad de un polímero fundido es aproximadamente proporcional al peso molecular promedio en peso \bar{M}_w , esto es

$$\eta = K_1 \bar{M}_w \quad \bar{M}_w \leq \bar{M}_c \quad (3-1.19)$$

A pesos moleculares por arriba de M_c , a rapidezces de corte bajas, la viscosidad depende de una potencia aproximadamente igual a 3.4 ó 3.5⁴⁶.

$$\eta_0 = K_2 M_w^{3.4} \quad \bar{M}_w \geq M_c \quad (3-1.20)$$

La influencia del peso molecular y su distribución sobre el comportamiento viscosidad – velocidad de corte ha recibido un estudio considerable. Por debajo de M_c , sólo se observa el comportamiento newtoniano; por arriba de M_c y de la transición de entrelazamientos, se encuentra una viscosidad fuertemente no newtoniana.

Una vez que las cadenas son lo suficientemente largas para empezar a entrelazarse, el flujo se hace mucho más difícil debido a que las fuerzas que se aplican a una cadena de polímero comienzan a transmitirse y distribuirse entre muchas otras cadenas.

Las constantes K_1 y K_2 dependen de la temperatura, así como de la estructura molecular; las constantes son más pequeñas para moléculas flexibles que para moléculas más rígidas.

La dependencia del peso molecular con la viscosidad se muestra a continuación,

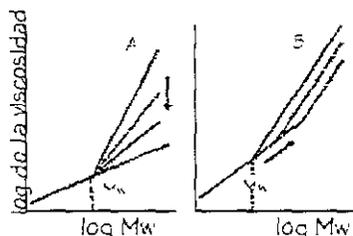


Fig.3.9

Las líneas sólidas muestran la dependencia de la viscosidad sobre el peso molecular a una velocidad de corte esencialmente igual a cero. Las líneas punteadas indican dos de las posibilidades con las flechas indicando la dirección de los cambios en tanto τ crece. En la figura A, la pendiente de la línea decrece gradualmente desde la potencia de 3.4 a velocidad de corte cero, hasta aproximadamente una dependencia lineal sobre el peso molecular a esfuerzos cortantes muy altos. Este tipo de dependencia $\eta-\bar{M}_w$ se puede esperar si el corte destruye los entrelazamientos más rápido de lo que ellos se pueden reformar de tal modo que el número de entrelazamientos decrece en tanto la

velocidad de corte aumenta. El tipo de comportamiento que se ilustra en la figura B se esperaría si M_c crece a medida que la velocidad y el esfuerzo de corte aumentan. La pendiente permanecerá en 3.4 en pesos moleculares por arriba de M_c^{41} . Las curvas mostradas se pueden encontrar si se compara la viscosidad de diferentes fracciones de peso molecular al mismo esfuerzo cortante τ .

Por lo que se refiere a la dependencia de la viscosidad de soluciones de polímeros con la velocidad de corte se puede mencionar lo siguiente: dado a que la orientación de los segmentos moleculares es la causa mayor del comportamiento no newtoniano, el agregar un líquido a un polímero debe aumentar la velocidad de corte a la cual el comportamiento no Newtoniano se hace notable.

1.3 CURVAS MAESTRAS PARA LA VARIACIÓN DE LA VISCOSIDAD CON LA TEMPERATURA Y LA CONCENTRACIÓN

Debido a la gran sensibilidad de la viscosidad de los polímeros a la temperatura, a la concentración y a la rapidez de corte, se requiere de una gran cantidad de datos para caracterizar el comportamiento de flujo de un polímero. Por tanto, existe una gran necesidad de predecir la viscosidad de una cantidad pequeña de datos experimentales, también existe la necesidad de poder comparar el comportamiento de un polímero con otros polímeros. Se han desarrollado diferentes modelos para hacer esto vía reglas de superposición en las cuales una curva se traslada a otra curva. Las curvas superpuestas forman una curva simple conocida como la curva maestra²².

Mendelson^{43,44,45} propuso un método para la predicción del comportamiento de flujo a varias temperaturas por medio de un método de superposición velocidad de corte - temperatura. La viscosidad aparente se puede calcular de curvas de esfuerzo cortante como una función de la velocidad de corte, por:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (3-1.21)$$

A una temperatura conveniente se puede escoger la curva de referencia. Las demás curvas se pueden entonces superponer sobre la curva de referencia al ser trasladadas horizontal o verticalmente a lo largo del eje de la rapidez de corte o de la viscosidad.

Las curvas, para temperaturas por arriba de la temperatura de referencia, se trasladan hacia la izquierda (de mayor a menor temperatura hasta la temperatura de referencia); mientras que las curvas a temperaturas menores se trasladan a la derecha (de menor a mayor temperatura hasta la temperatura de referencia).

Es importante saber qué tanto tiene que ser trasladada cada curva para superponerse sobre la curva maestra y cómo este cambio depende de la temperatura.

La magnitud de este cambio a lo largo del eje del logaritmo de la velocidad de corte o a lo largo del logaritmo de la viscosidad se conoce como factor de corrimiento, a_T .

Matemáticamente,

$$a_T = \frac{\dot{\gamma}(\text{referencia})}{\dot{\gamma}(T)} \quad (3-1.22)$$

donde $\dot{\gamma}$ (referencia) es la velocidad de corte de la curva con la temperatura de referencia, para un valor constante del esfuerzo cortante, y $\dot{\gamma}(T)$ es la velocidad de corte a la temperatura T , para el mismo valor del esfuerzo cortante.

El factor de corrimiento, también se encuentra dado por,

$$a_T = \frac{\eta(T)}{\eta(\text{referencia})} \quad (3-1.23)$$

El procedimiento se puede invertir usando la curva maestra para calcular el comportamiento de flujo a cualquier temperatura arbitraria o estimar el comportamiento de un polímero a diferente peso molecular pero de estructura similar con un mínimo de información. Esta es una técnica muy poderosa dado que para muchos polímeros los factores de corrimiento son independientes del peso molecular⁴⁴.

De manera similar, a una concentración conveniente, se puede escoger la curva de referencia. Las demás curvas se pueden entonces superponer sobre la curva de referencia al ser trasladadas horizontal o verticalmente a lo largo del eje de la velocidad de corte o de la viscosidad.

La magnitud de este cambio a lo largo del eje del logaritmo de la velocidad de corte o a lo largo del logaritmo de la viscosidad se conoce como factor de corrimiento, a_c .

Matemáticamente, el factor de corrimiento, se encuentra dado por,

$$a_c = \frac{\eta(C)}{\eta(\text{referencia})} \quad (3-1.24)$$

donde η (referencia) es la viscosidad a la concentración de referencia a una temperatura dada para un valor constante del esfuerzo cortante, y $\eta (C)$ es la viscosidad a la concentración C , para el mismo valor del esfuerzo cortante.

1. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Se realizaron estudios reológicos de soluciones acuosas de polímeros empleados en la elaboración de los fluidos de perforación utilizados en la industria del petróleo. Estos polímeros tienen la función de estabilizar la pared del pozo y disminuir la difusión de agua dentro del medio poroso.

Los polímeros estudiados comprenden dos tipos:

POLÍMEROS SINTETIZADOS DENTRO DEL PROYECTO FIES "GEOQUÍMICA Y DIAGÉNESIS DE SEDIMENTOS DE PETRÓLEO DEL GOLFO DE MÉXICO":

- 1.1 Copolímeros anfotéricos del acrilato de sodio y aminas cuaternizadas (cloruro de dialildimetilamonio, DADMAC):
 - 1.1.1 R7B AcNa 80%
DADMAC 20%
 - 1.1.2 R8B AcNa 50%
DADMAC 50%

Las variables que se consideran en el estudio reológico son las siguientes:

- Concentraciones de la solución acuosa (%w):
10, 15, 20, 25 y 30
- Temperatura (°C):
20, 30 y 40

POLÍMEROS EMPLEADOS POR PEMEX Y ADQUIRIDOS DE COMPAÑÍAS EXTRANJERAS, CUYOS NOMBRES COMERCIALES SON:

- 1.2 Clayseal (polímero anfotérico)
- 1.3 Staplex 500 (Glicol)
- 1.4 Staplex 750
- 1.5 Kla-gard
- 1.6 Poliglicoles (Pluracol, Polypol, Pdadr)

La variable que se considera en el estudio reológico es:

- Temperatura (°C):
20, 30 y 40

2. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

2.1 REOLOGÍA DE LAS SOLUCIONES POLÍMICAS

2.1.1 MODO DE FLUJO

En el modo de flujo se obtuvieron curvas de viscosidad del material contra la velocidad de deformación y posteriormente se realizó el ajuste a un modelo reológico.

A continuación se muestran los parámetros importantes de esta prueba reométrica, es decir, el punto de cedencia, τ_y (la fuerza que se requiere para iniciar el flujo) y la viscosidad a baja rapidez de deformación, η_0 (viscosidad Newtoniana límite) a diferentes concentraciones y temperaturas; así como su respectiva representación gráfica.

T=20°C		T=30°C		T=40°C	
C (%w)	τ_y	C (%w)	τ_y	C (%w)	τ_y
10	2.7720	10	1.8920	10	2.1360
15	2.2910	15	1.3890	15	-0.6757
20	6.4530	20	2.0980	20	-2.2310
25	5.0710	25	3.1520	25	1.7300
30	72.0666	30	46.1895	30	-0.4606

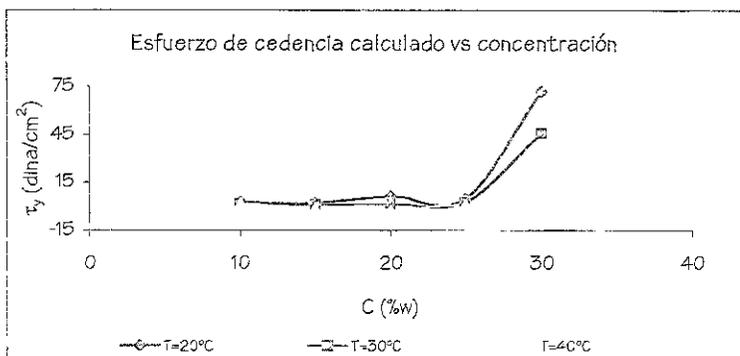


Fig.4.1 Copolímero R7B. Esfuerzo de cedencia τ_y (dina/cm²)

T=20°C		T=30°C		T=40°C	
C (%w)	η_0	C (%w)	η_0	C (%w)	η_0
10	1.609	10	1.491	10	1.153
15	3.715	15	2.236	15	1.908
20	8.605	20	8.317	20	5.226
25	18.780	25	17.130	25	13.390
30	122.800	30	79.730	30	32.060

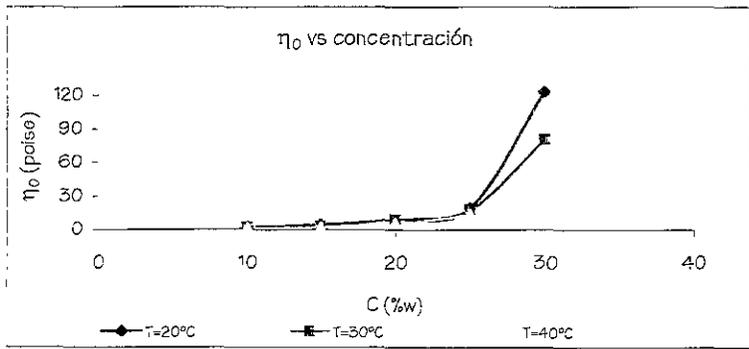
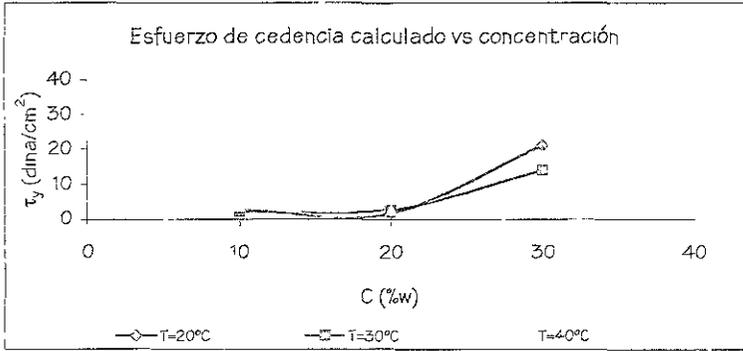


Fig.4.2 Copolímero R7B. Viscosidad a baja velocidad de corte η_0 (poise)

T=20°C		T=30°C		T=40°C	
C (%w)	τ_y Herschel-B	C (%w)	τ_y Herschel-B	C (%w)	τ_y Herschel-B
10	2.8092	10	2.3034	10	3.8702
20	1.7580	20	2.8130	20	2.8130
30	21.0900	30	14.0600	30	34.1900



T=20°C		T=30°C		T=40°C	
C (%w)	τ_y Bingham	C (%w)	τ_y Bingham	C (%w)	τ_y Bingham
15	3.9750	15	3.1530	15	3.1940
25	17.5631	25	16.4000	25	14.2500

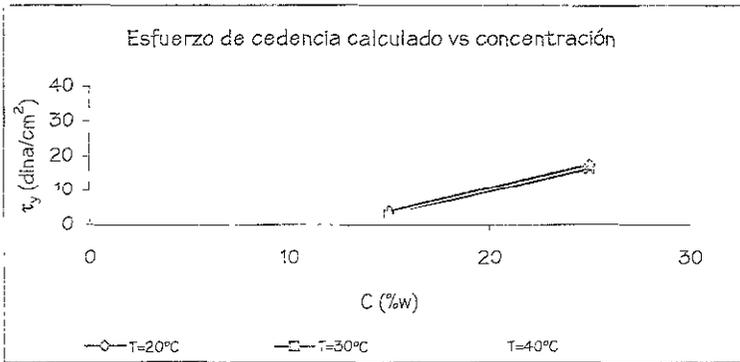


Fig.4.3 Copolímero R8B. Esfuerzo de cedencia τ_y (dina/cm²)

T=20°C		T=30°C		T=40°C	
C (%w)	η_0	C (%w)	η_0	C (%w)	η_0
10	13.890	10	8.598	10	8.052
15	20.000	15	11.110	15	8.398
20	46.670	20	22.600	20	20.580
25	111.600	25	104.2	25	88.090
30	4000	30	3333	30	1935.5

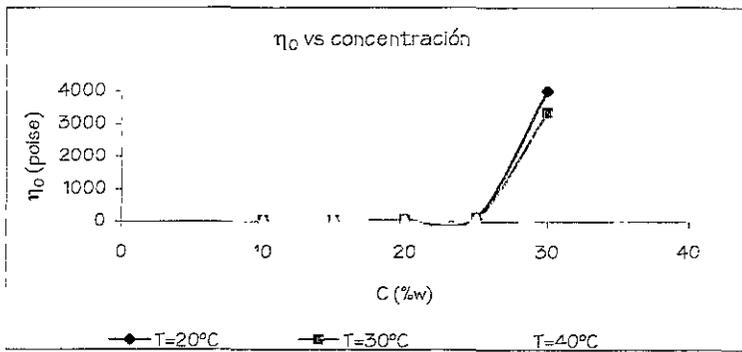


Fig.4.4 Copolímero RBB. Viscosidad a baja velocidad de deformación η_0 (poise)

Polímeros comerciales

Staplex 500

T (°C)	τ_y Bingham	η_0
20	2.218	100
30	2.464	76.19
40	1.593	52.29

Staplex 750

T (°C)	τ_y Bingham	η_0
20	0.8056	7.890
30	0.3766	5.575
40	0.1206	1.796

Klagard

T (°C)	τ_y Bingham	η_0
20	4.699	26.550
30	3.066	26.140
40	3.732	0.819

Clayseal

T (°C)	τ_y Bingham	η_0
20	5.098	0.181
30	3.355	0.123
40	2.988	0.072

Poliglicoles

Polypol

T (°C)	τ_y Bingham	η_0
20	4.095	0.211
30	3.919	0.103
40	4.435	0.101

Plur

T (°C)	τ_y Bingham	η_0
20	0.4146	34.2860
30	-0.1037	0.9392
40	-0.6891	0.5092

Pdadr

T (°C)	τ_y Bingham	η_0
20	2.723	26.525
30	1.606	9.119
40	2.4260	3.660

Tabla 4.1 Esfuerzo de cedencia τ_y (dina/cm²) y viscosidad a baja velocidad de corte η_0 (poise)

Es evidente el cambio brusco que sufren estas dos variables a altas concentraciones para los dos copolímeros estudiados. En el caso del copolímero R7B (80%AcNa, 20%DADMAC) este cambio se presenta en ambas variables a la concentración de 25%w lo que nos dice que existe mayor dificultad para que ocurra el flujo, además se sabe

que a mayores concentraciones las soluciones tienen un comportamiento no Newtoniano. No obstante, el hecho de agregar un líquido a un polímero, aumenta la rapidez de corte a la cual el comportamiento no Newtoniano se hace notable. Es claro también, cómo la viscosidad cambia con la composición asociado esto con cambios en la morfología. En el copolímero R8B (50%AcNa, 50%DADMAC) se observa la misma tendencia que mostró el copolímero anterior para η_0 . Por lo que se refiere al esfuerzo de cedencia, dado que se determinó bajo dos modelos, se observa en el de Herschel-Bulkley el aumento de viscosidad se da a partir de la concentración de 20%w mientras que en el modelo de Bingham se da a partir de 15%w; por lo tanto se requiere de un mayor esfuerzo aún a bajas concentraciones para iniciar el flujo, aunque cabe señalar que dichos valores de esfuerzo son menores en comparación a los del copolímero R7B. Los valores del esfuerzo cortante del copolímero R7B y del pypol se asemejan a los propios del inhibidor comercial Kla-gard, en tanto que el copolímero R8B y el poliglicol Pdadr se asemejan en comportamiento al inhibidor comercial Staplex 500.

2.1.2 VARIACIÓN DE LA VISCOSIDAD CON LA CONCENTRACIÓN

La curva ascendente es de mayor interés, por tanto los valores de ésta se seleccionan para correlacionar los datos del logaritmo de la viscosidad con los datos del logaritmo de la concentración. De dicha correlación se determinan los nuevos valores del logaritmo de la viscosidad que permiten calcular el factor de corrimiento a_c .

2.1.3 VARIACIÓN DE LA VISCOSIDAD CON LA TEMPERATURA

En unos casos, la viscosidad de los polímeros cambió con la temperatura de acuerdo a la ecuación de Arrhenius con una muy buena aproximación, ecuación (3-1.10).

En tal ecuación, k es una constante característica del polímero y de su peso molecular, se nota que este valor decrece conforme aumenta la concentración de la solución.

E es la energía de activación para el proceso de flujo, la energía de activación para flujo se incrementa a medida de que el tamaño de los grupos laterales crece y la cadena se hace más rígida.

En otros, la viscosidad de los polímeros cambió con la temperatura de acuerdo a la ecuación de Williams-Landel-Ferry, (3-1.11), lo que permite calcular a través de las ecuaciones (3-1.14) y (3-1.15) la fracción del volumen libre y el coeficiente de expansión térmica.

De la ecuación de donde se obtiene la mejor correlación, se calculan los nuevos valores de la viscosidad que llevarán a la determinación del factor de corrimiento a_f .

Tabla 4.2 Copolímero R7B. Dependencia de la temperatura con la viscosidad

W-L-F				
$T_0=20^\circ\text{C}$				
C (%w)	C_1	C_2	$\alpha (\text{K}^{-1})$	f
10	5.849	65.192	0.0011	0.0742
30	1.365	47.724	0.0067	0.3182

Arrhenius	
$T_0=20^\circ\text{C}$	
C (%w)	E_a (cal/mol)
15	3985.771
20	4933.357
25	6097.817

Tabla 4.3 Copolímero RBB. Dependencia de la temperatura con la viscosidad

W-L-F
 $T_0=20^\circ\text{C}$

C (%w)	C_1	C_2	$\alpha (\text{K}^{-1})$	f
10	4.182	39.839	0.0026	0.1038
20	1.548	49.802	0.0056	0.2805
30	1.365	52.057	0.0061	0.3181

Arrhenius
 $T_0=20^\circ\text{C}$

C (%w)	E_a (cal/mol)
15	2268.129
25	4085.614

Tabla 4.4 Polímeros comerciales y poliglicoles.
 Dependencia de la temperatura con la viscosidad

Polímeros comerciales

Staplex 500

Arrhenius

E_a (cal/mol)
7959.527

Staplex 750

Arrhenius

E_a (cal/mol)
12315.1887

Klagard

W-L-F

C_1	C_2
4.8580	74.8161

$\alpha (\text{K}^{-1})$	f
0.0012	0.0894

Clayseal

W-L-F

C_1	C_2
7.9051	103.7525

$\alpha (\text{K}^{-1})$	f
0.0005	0.0549

Poliglicoles

Plur

Arrhenius

E_a (cal/mol)
8382.1098

Pdadr

Arrhenius

E_a (cal/mol)
4113.8397

Polypol

W-L-F

C_1	C_2
3.6857	78.3901

α (K ⁻¹)	f
0.0015	0.1178

2.1.4 FACTOR DE CORRIMIENTO PARA LA TEMPERATURA a_T

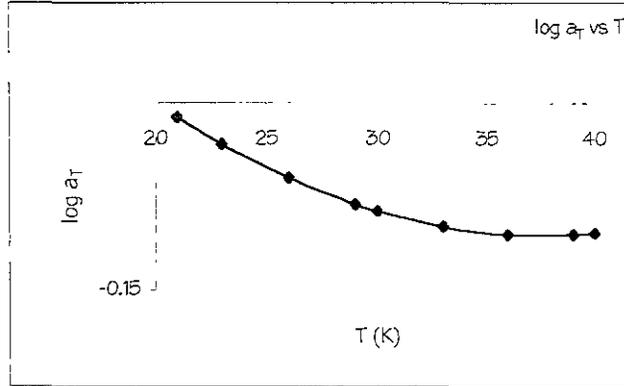
El factor de corrimiento a_T se obtuvo al trasladar cada curva sobre la curva maestra a lo largo del eje del log de la viscosidad, ecuación (3-1.19). A continuación se muestran las gráficas del logaritmo de este factor de corrimiento a_T contra la temperatura. La dependencia de la temperatura de a_T tiene una forma razonable consistente con la experiencia.

ESTA TESIS NO DEBE SALIR DE LA BIBLIOTECA

Fig.4.5 Copolímero R7B (Cinco concentraciones).
Dependencia de la temperatura del factor a_T

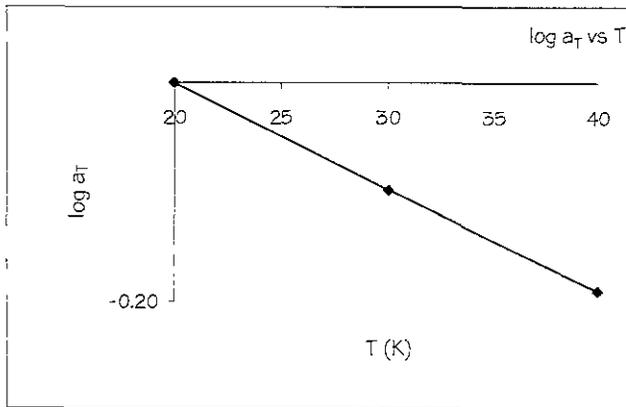
WLF

C=10(%w)

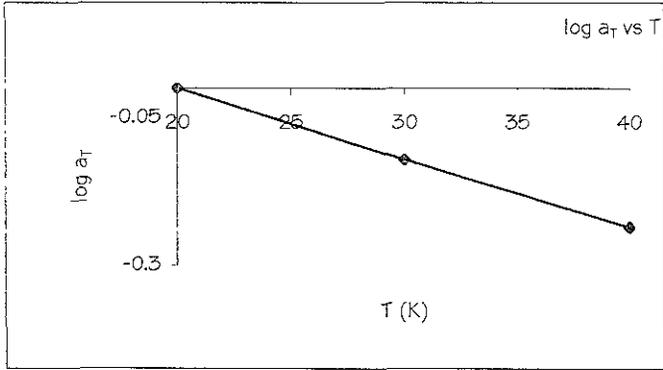


Arrhenius

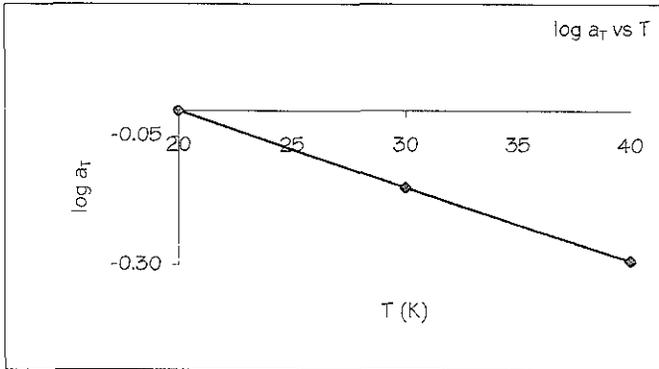
C=15(%w)



Arrhenius
C=20(%w)



Arrhenius
C=25(%w)



WLF
C=30(%w)

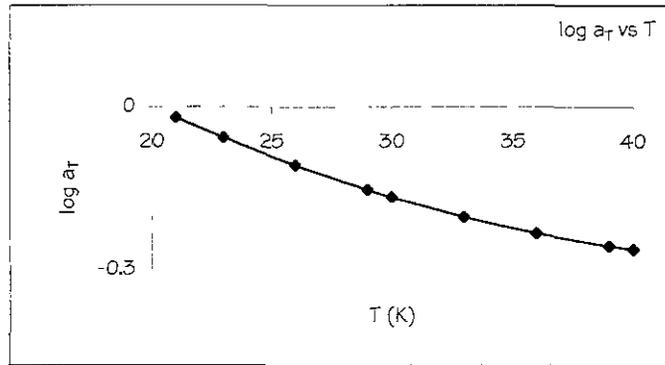
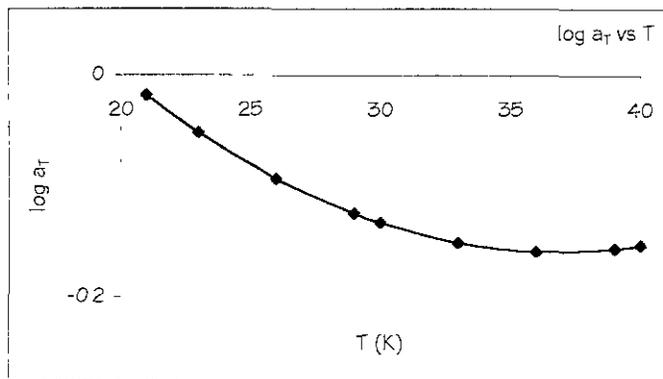
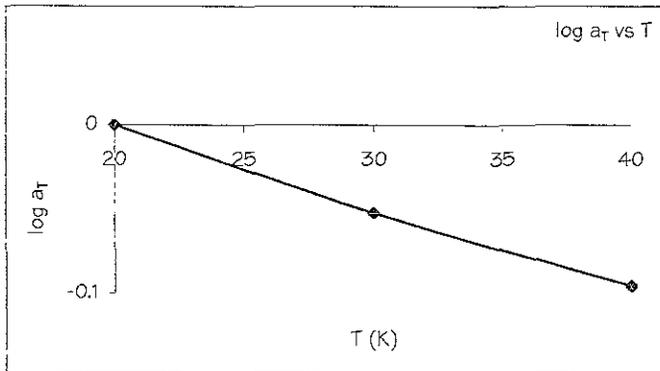


Fig.4.6 Copolímero RBB (Cinco concentraciones)
Dependencia de la temperatura del factor a_T

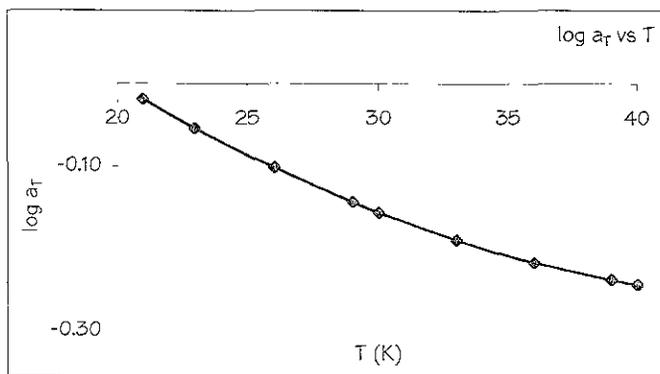
WLF
C=10(%w)



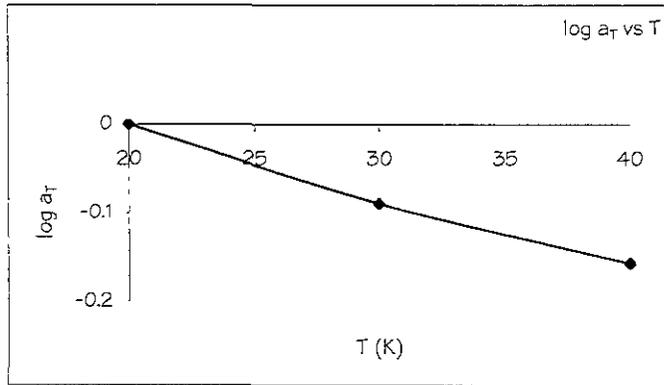
Arrhenius
C=15(%w)



WLF
C=20(%w)



Arrhenius
C=25(%w)



WLF
C=30(%w)

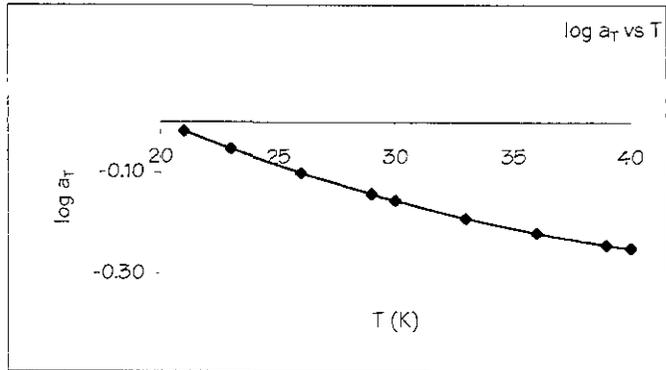
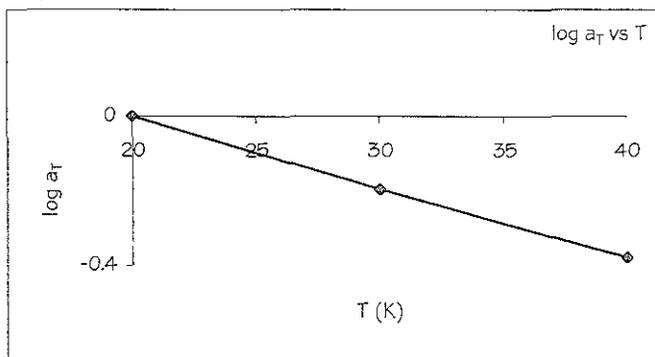
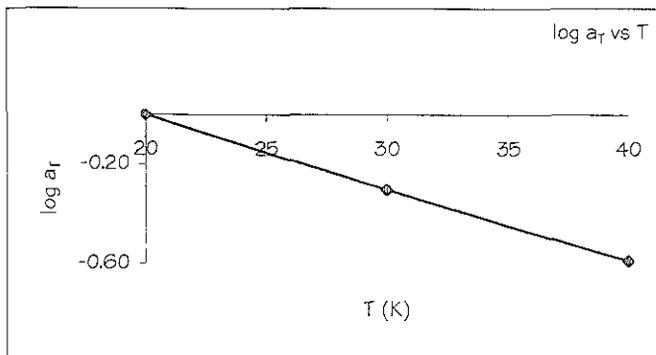


Fig.4.7 Inhibidores comerciales
Dependencia de la temperatura del factor a_T

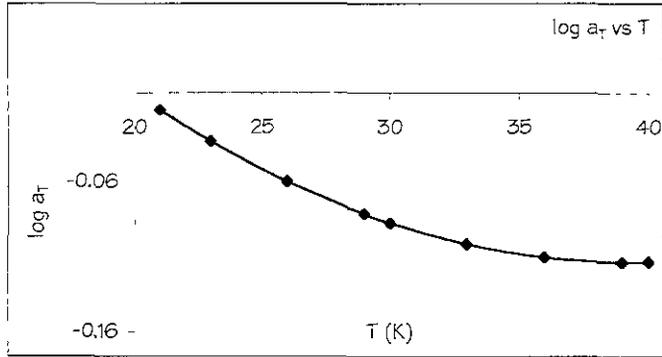
Arrhenius
Staplex 500



Arrhenius
Staplex 750



WLF
Kilagard



WLF
Clayseal

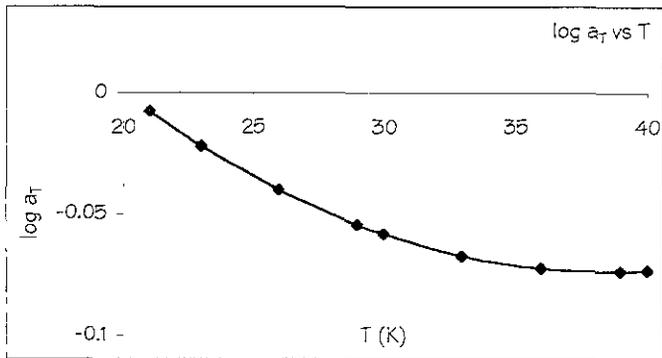
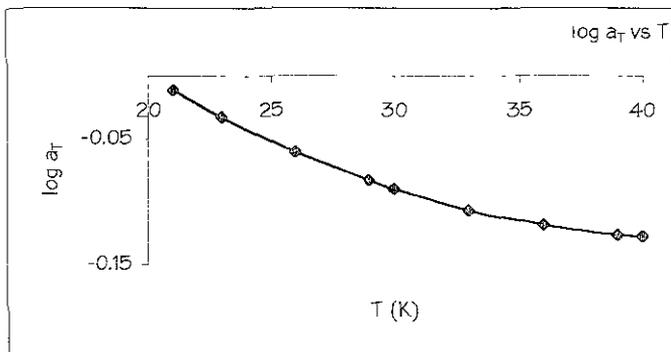
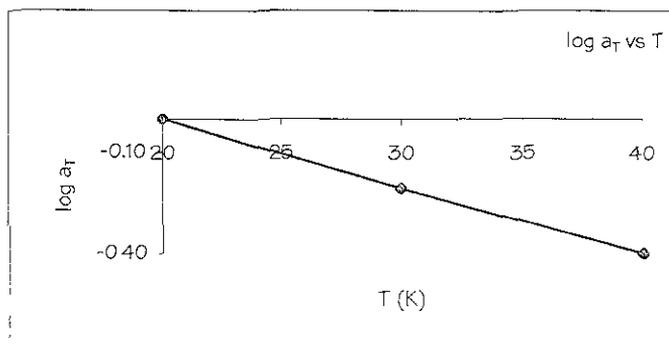


Fig.4.8 Poliglicoles
Dependencia de la temperatura del factor a_T

WLF
Polypol

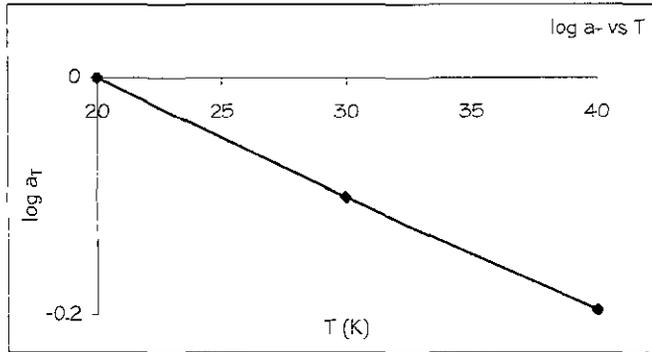


Arrhenius
Plur



Arrhenius

Pdadr



2.1.5 FACTOR DE CORRIMIENTO PARA LA CONCENTRACIÓN a_c

El factor de corrimiento a_c se obtuvo al trasladar cada curva sobre la curva maestra a lo largo del eje del log de la viscosidad, ecuación (3-1.20). A continuación se muestran las gráficas del logaritmo del factor de corrimiento a_c contra el logaritmo de la concentración, en las que se ve un comportamiento lineal y otro cuadrático para los copolímeros R7B y R8B respectivamente.

Fig.4.9 Copolímero R7B
 Logaritmo del factor a_c vs logaritmo de la concentración C(%w)

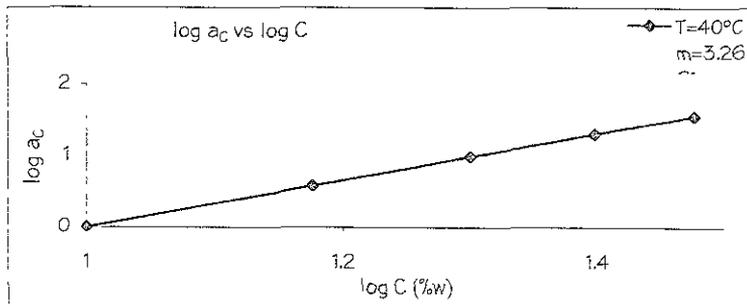
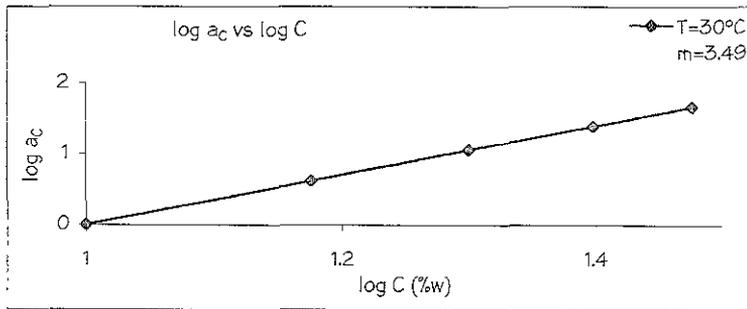
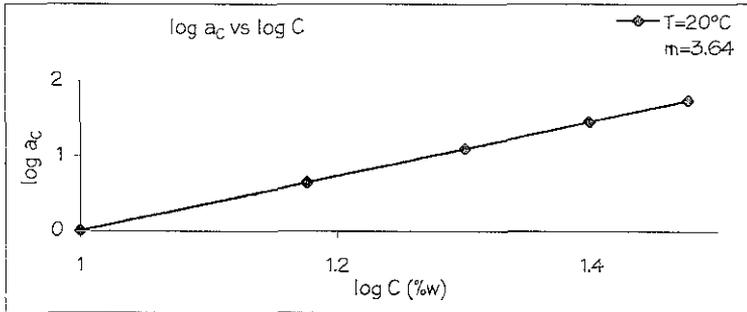
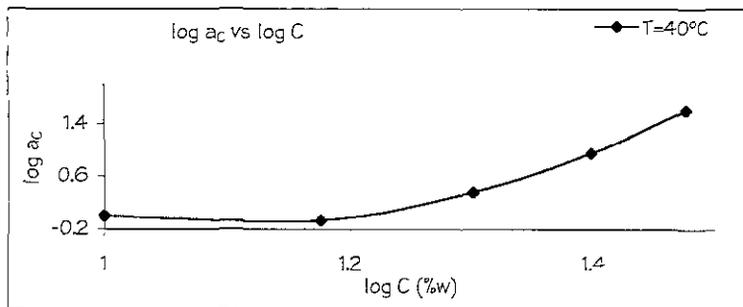
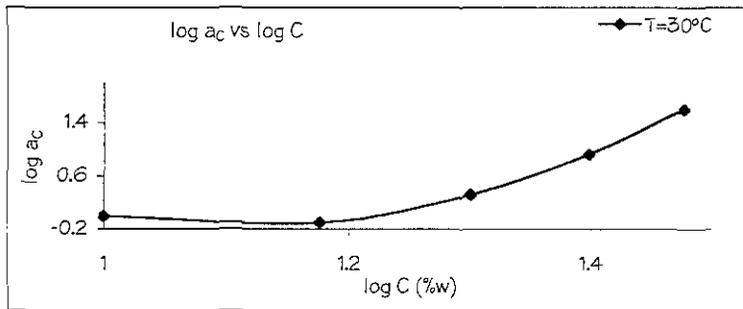
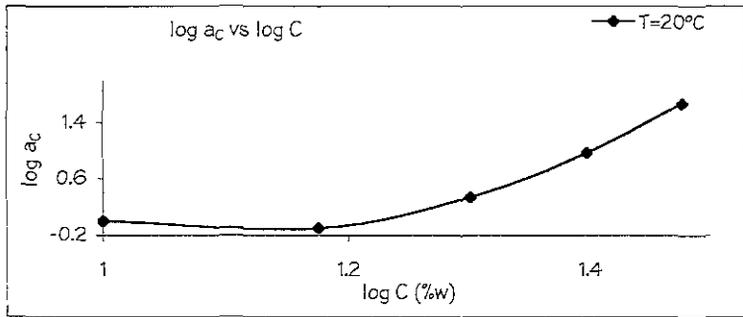


Fig. 4.10 Copolímero RBB
Logaritmo del factor a_c vs logaritmo de la concentración C(%w)



2.1.6 MODO DE DEFORMACIÓN LENTA (“CREEP”)

En el modo de deformación lenta (creep), se obtuvieron curvas de deformación contra tiempo bajo un esfuerzo constante. En cada gráfica de deformación lenta se especifica la concentración de la solución, su temperatura y los valores del esfuerzo seleccionado que en promedio son tres para cada prueba.

Muchas veces estas curvas de deformación lenta resultaron en una velocidad de corte constante, esto es el comportamiento newtoniano, por lo que al remover el esfuerzo no se pudo observar ninguna recuperación de la deformación.

Otras veces la curva requería de un ajuste más completo, más allá de un comportamiento newtoniano, por lo que para dar una buena representación de lo que es una curva de deformación lenta característica propia de una muestra viscoelástica, se hizo uso del modelo de los cuatro elementos.

Las velocidades de corte examinadas fueron muy bajas, aproximadamente del orden de $1E-3$.

Se estableció un periodo de 3 minutos sobre el cual aplicar el esfuerzo seleccionado, lo que dio como resultado la curva de retardación, posteriormente se estableció un segundo periodo de 2 minutos donde no se aplica ningún esfuerzo y dio como resultado la curva de relajación.

Las curvas de retardación y relajamiento se analizaron individualmente. Cada curva se analizó manualmente. En la primera etapa del análisis de la curva de deformación lenta se determinó la magnitud (τ_0/G_1) de la ordenada al origen, la cual involucra una etapa reversible correspondiente a la contribución elástica.

La segunda etapa del cálculo fue determinar la parte irreversible de magnitud (τ_0/η_3) que corresponde a la contribución viscosa, a partir de la porción final lineal de la curva. Una vez que se definió la porción lineal se calculó su pendiente.

Hasta este punto se hubo removido de los datos todo excepto las unidades de Voigt, por lo tanto, lo que permanecía era un decaimiento exponencial; el término exponencial se derivó al extrapolar una línea recta que se trazó a partir de la ordenada al origen de la porción lineal que se seleccionó previamente. Esta ordenada es la deformación final de la unidad de Voigt, la cual es la deformación del resorte de una o más de las unidades de Voigt restantes (τ_0/G_2) más la contribución debida a (τ_0/G_1). Es decir, se tomó la deformación total del modelo de los cuatro elementos bajo un esfuerzo constante, ecuación (2-2.10), en donde se predice que al momento de aplicar el esfuerzo se induce una deformación instantánea del resorte con módulo G_1 , ecuación (2-2.11). Posteriormente, a tiempos cortos, se tiene la ecuación (2-2.12), y a tiempos largos, se tiene la ecuación (2-2.13).

Como el proceso de recuperación tiene lugar tan pronto el esfuerzo cesa, con este modelo se construyeron las curvas de retardo y recuperación realizando una superposición lineal de ambas contribuciones.

Desde $t=0$ hasta $t=t_1$, la ecuación de los cuatro elementos genera la curva de retardo, seguida de la curva de recuperación para tiempos mayores a t_1 de acuerdo a la ecuación (2-2.17).

En resumen, de las ordenadas al origen de la ecuación del modelo de los cuatro elementos a tiempos cortos y a tiempos largos se obtuvieron los módulos elásticos G_1 y G_2 y de las pendientes de dichas ecuaciones se obtuvieron las viscosidades η_2 y η_3 .

La deformación total para condiciones de "creep" se debe a una deformación elástica instantánea (resorte, elemento Maxwell), a un flujo viscoso irrecuperable (amortiguador, elemento de Maxwell) y a una deformación elástica retardada recuperable (elemento de Voigt).

Los mecanismos moleculares involucrados se nombran a continuación:

1. Deformación elástica instantánea debido a la flexión y tensión de los enlaces de valencia primarios del polímero.
2. Flujo viscoso irreversible debido al flujo de corte sobre la cadena de polímero.

3. La deformación elástica retardada surge de la modificación de una conformación de equilibrio dada, a una conformación en flujo en la cual se favorecen las estructuras extendidas y orientadas.

A continuación se muestran de manera tabular los datos de η_2 , η_3 y G_2 , así como la representación gráfica de η_3 en función de la concentración para diferentes esfuerzos de corte y diferentes temperaturas.

Resulta poco probable realizar una adecuada relación entre los datos de η_2 y G_2 de los dos copolímeros estudiados, ya que en la mayoría de los casos no se cuenta con los mismos patrones de comparación. No así los datos de η_3 , en los que se distingue que para una misma concentración y temperatura existe una magnitud de η_3 mayor para el copolímero R8B (50%AcNa, 50%DADMAC).

Fig.4.11 Copolímero R7B. Viscosidad η_s (poise) vs concentración C(%w) a diferentes esfuerzos cortantes τ_0 (dina/cm²)

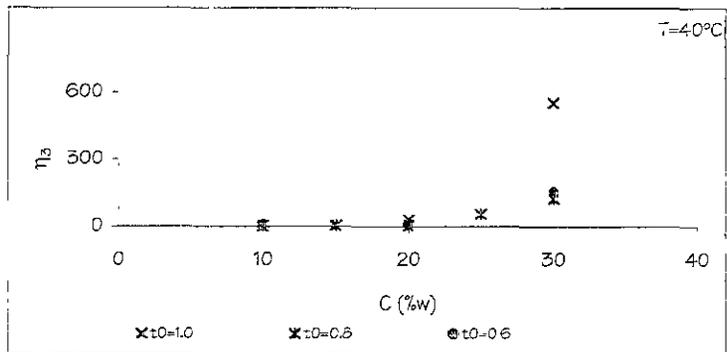
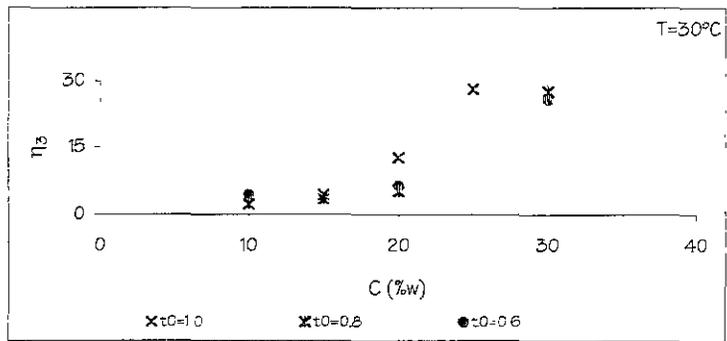
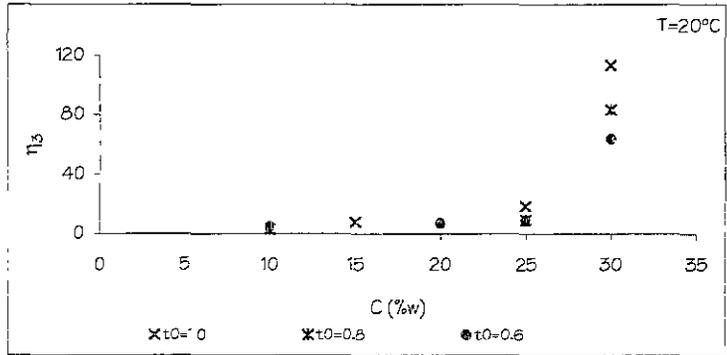


Fig.4.12 Copolímero RBB. Viscosidad η_s (poise) vs concentración C(%w) a diferentes esfuerzos cortantes τ_0 (dina/cm²)

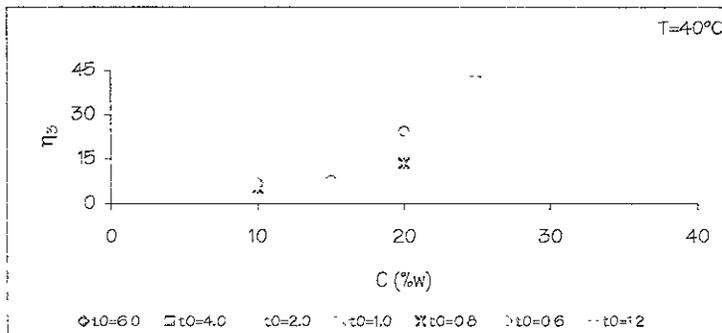
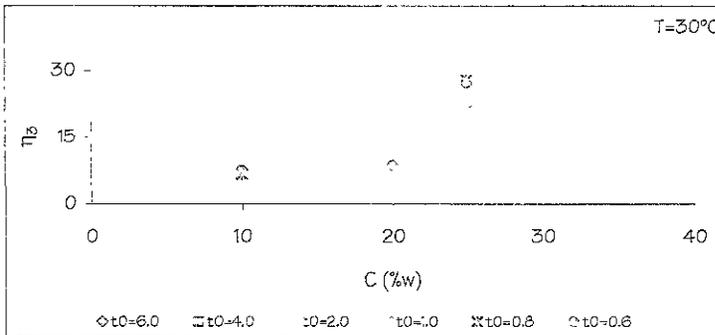
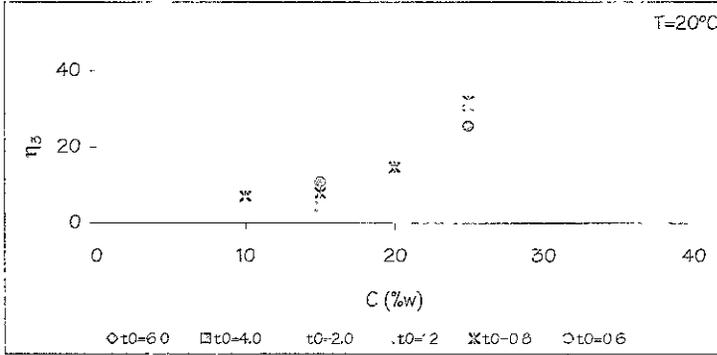


Tabla 4.5 Copolímero R7B. Constantes η_2 y G_2 del modelo de Maxwell-Voigt.

Viscosidad η_2 (poise)

T=20°C

C (%w)	τ_0	η_2
15	1.0	25.316
	0.8	2.533
	0.6	9.091

T=30°C

C (%w)	τ_0	η_2
15	0.8	1.946
	0.6	1.343

T=40°C

C (%w)	τ_0	η_2
15	0.8	1.441
	0.6	4.521
25	0.8	69.57
30	1.0	833.3
	0.8	500
	0.6	545.45

Módulo Elástico G_2 (dina/cm²)

T=20°C

C (%w)	τ_0	G_2
15	1.0	0.321
	0.8	0.023
	0.6	0.232

T=30°C

C (%w)	τ_0	G_2
15	0.8	0.032
	0.6	0.016

T=40°C

C (%w)	τ_0	G_2
15	0.8	0.032
	0.6	0.079
25	0.8	1.346
30	1.0	5.773
	0.8	4.825
	0.6	7.001

Tabla 4.6 Copolímero R8B. Constantes η_2 y G_2 del modelo de Maxwell-Voigt

Viscosidad η_2 (poise)

T=20°C

C (%w)	τ_0	η_2
10	0.6	19.737
	0.8	13.311
15	0.6	16.304
30	6.0	1304.35
	4.0	1290.32
	2.0	1666.67

T=30°C

C (%w)	τ_0	η_2
20	0.6	23.256
30	6.0	1132.075
	4.0	909.091

T=40°C

C (%w)	τ_0	η_2
10	1	26.81
	0.8	6.785
15	0.6	7.059
25	0.8	400
30	6.0	11322.1

Módulo Elástico G_2 (dina/cm²)

T=20°C

C (%w)	τ_0	G_2
10	0.6	0.345
	0.8	0.242
15	0.6	0.346
30	6.0	71.514
	4.0	47.337
	2.0	46.083

T=30°C

C (%w)	τ_0	G_2
15	0.8	0.635
	0.6	0.498
20	0.6	0.352
30	6.0	39.788
	4.0	33.361
	2.0	38.168

T=40°C

C (%w)	τ_0	G_2
10	1	0.503
	0.8	0.112
15	0.6	0.160
20	0.6	0.844
25	0.8	8.29
30	6.0	34.582
	4.0	38

Tabla 4.7 Constantes del modelo de Maxwell-Voigt.
 Viscosidad η_3 (poise), viscosidad η_2 (poise) y módulo elástico G_2 (dina/cm²)

Polímeros comerciales

Staplex 500

T (°C)	τ_0	η_3	η_2	G_2
20	1.6	4.125	1.867	0.037
	1	6.382	2.947	0.17
	0.8	2.931	1.325	0.018
30	1.6	3.383	3.342	0.278
	1	23.866	3.085	0.119
	0.8	5.744	2.599	0.045
40	1.4	2.437	1.421	0.076
	1	2.854		
	0.8	2.120		

Staplex 750

T (°C)	τ_0	η_3	η_2	G_2
20	0.8	7.890	6.226	0.239
	0.6	2.651	1.637	0.033
30	1.4	1.531	2.141	0.025
	1	1.620	1.409	0.020
	0.8	2.262	2.520	0.222
	0.6	1.835		
40	1.0	1.768	0.617	0.027
	0.8	1.308	0.384	0.015
	0.6	1.024	0.295	0.010

Klagard

T (°C)	τ_0	η_3	η_2	G_2
20	0.8	16.913	0.756	0.032
	0.6	26.549	1.528	0.054
30	0.8	26.144	2.037	0.105
	0.6	24.691	1.597	0.078
40	1	185.19	31.348	4.753
	0.8	1.011	0.406	0.099
	0.6	0.206	0.206	0.017

Clayseal

T (°C)	τ_0	η_3	η_2	G_2
20	0.8	0.094	0.034	0.002
	0.6	0.644	0.043	0.043
30	2.5	0.123		
	1.0	0.591		
40	1.2	0.060	0.037	0.001
	0.8	0.417		

Tabla 4.8 Constantes del modelo de Maxwell-Voigt.
 Viscosidad η_3 (poise), viscosidad η_2 (poise) y módulo elástico G_2 (dina/cm²)

Poligicoles

Polypol

T (°C)	τ_0	η_3	η_2	G_2
20	1.0	0.106	0.048	0.002
	0.8	0.088	0.035	0.002
	0.6	0.031	0.023	0.001
30	1.0	0.231	0.056	0.002
	0.8	0.044	0.033	0.002
	0.6	0.028	0.021	0.001
40	1.2	0.060	0.038	0.002
	0.8	0.072	0.028	0.001
	0.6	0.023	0.013	0.000

Plur

T (°C)	τ_0	η_3	η_2	G_2
20	1.0	26.954	6.184	0.262
	0.8	24.024	4.846	0.200
	0.6	1.905		
30	1.0	2.171		
	0.6	2.414		
40	1.2	4.023		
	0.8	1.737		

Pdadr

T (°C)	τ_0	η_3	η_2	G_2
20	1.4	3.395		
	1	26.525	8.803	0.296
	0.8	5.366	2.358	0.139
	0.6	22.222	5.780	0.122
30	1.2	2.562		
	0.8	1.692	1.756	0.016
	0.6	7.134	7.538	0.073
40	1.2	2.252		
	0.8	11.034	3.680	0.228
	0.6	6.036	1.210	0.024

2.1.7 DEPENDENCIA DEL COMPORTAMIENTO VISCOELÁSTICO CON LA TEMPERATURA

La dependencia de las propiedades viscoelásticas con la temperatura está comprendida en cuatro variables: $[\eta]$, η_s , y c (la cual decrece ligeramente cuando se incrementa la temperatura debido a la expansión térmica).

El valor de la relación a_T (<1 si $T > T_0$, >1 si $T < T_0$) principalmente se determina por la dependencia de la temperatura de η_s , dado que $[\eta]$, c y T por sí mismas, cambian más ligeramente. La dependencia de la temperatura de a_T representa el efecto básico de la temperatura sobre las propiedades viscoelásticas. En regiones donde la función viscoelástica es plana, la influencia de un ajuste vertical es mucho más evidente.

La reducción de la temperatura respecto a una determinada función viscoelástica (en este caso la viscosidad), se obtiene al graficar:

$$\eta T_0 \rho_0 / a_T T \rho \quad \text{vs} \quad \dot{\gamma} a_T$$

A continuación se presentan las gráficas de los copolímeros R7B y R8B para la reducción tanto de la temperatura como de la concentración respecto a la viscosidad. Es decir, dos gráficas resultado de:

$$\eta T_0 \rho_0 / a_T a_C T \rho \quad \text{vs} \quad \dot{\gamma} a_T a_C$$

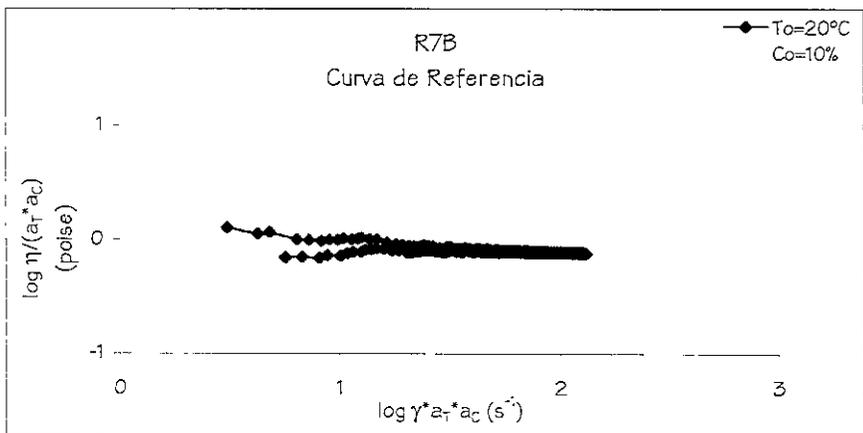


Fig.4.13 Copolímero R7B. Curva maestra

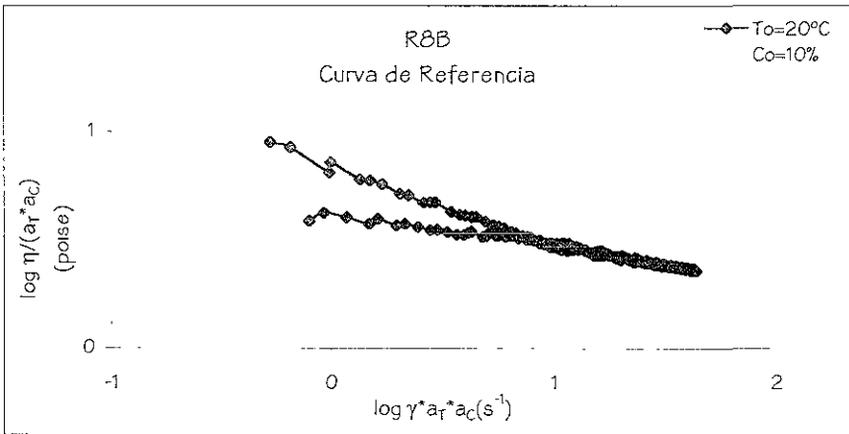


Fig.4.14 Copolímero RBB. Curva maestra

Un criterio importante es que la forma de las curvas originales a diferentes temperaturas debe emparejarse sobre un intervalo sustancial de rapidez de corte. Además de que la dependencia de la temperatura de a_T debe tener una forma razonable consistente con la experiencia en sistemas poliméricos similares reportados en la literatura.

La ecuación WLF se introduce como una expresión empírica para una curva general $a_T(T)$ en la cual muchos y diferentes polímeros han sido reducidos a estados estándares.

Para dar lugar a ciertos parámetros de interés en el presente estudio es imprescindible abordar el tema de temperatura de transición vítrea.

La transición vítrea se describe como el punto, o región estrecha, sobre la escala de temperatura donde el coeficiente de expansión térmica sufre una discontinuidad y debajo del cual los arreglos configuracionales de la cadena del polímero son extremadamente bajos.

La más inequívoca definición de esto es en términos de la discontinuidad en α . Esto corresponde a un cambio en la pendiente en una gráfica de volumen específico contra temperatura.

Este fenómeno no sólo es característico de polímeros amorfos sino de cualquier líquido que se pueda subenfriar a una temperatura lo suficientemente baja sin cristalizar.

El valor preciso de T_g dependerá de la velocidad de enfriamiento en un experimento en particular⁵². Arriba de la temperatura $T_g(t)$, α tiene la magnitud α_1 característica de líquidos del orden de 10^{-3} grados⁻¹, debajo de la T_g es menor por un factor de un medio a un tercio. El comportamiento se puede entender fácilmente en términos del volumen libre.

El volumen específico de un polímero es una función lineal de $1/M_n$, y se propuso que el volumen libre debería de seguir la misma relación, dando cuenta de un volumen libre adicional a pesos moleculares bajos asociados con un empaque imperfecto alrededor de las partes terminales de las moléculas. Cuando un diluyente se agrega a un polímero, los tiempos de relajación disminuyen rápidamente; la magnitud del efecto se puede interpretar en términos del volumen libre adicional que se introduce con las moléculas diluidas.

Los valores de α para la mayoría de los polímeros estudiados en este trabajo se encuentran alrededor de 10^{-3} grados⁻¹ como a continuación se muestra:

R7B

C(%w)	α (K ⁻¹)	f
10	0.0011	0.0742
30	0.0067	0.3182

R8B

C(%w)	α (K ⁻¹)	f
10	0.0026	0.1038
20	0.0056	0.2805
30	0.0061	0.3181

	α (K ⁻¹)	f
Clayseal	0.0005	0.0549
Kla-gard	0.0012	0.0894
Polypol	0.0015	0.1178

Sobre la base de estos resultados se puede ver que tanto el comportamiento del copolímero R7B como el del glicol se asemeja al propio del inhibidor comercial Kla-gard. El copolímero R8B es el que presenta los valores mayores del coeficiente de expansión térmica, sea así de la fracción del volumen libre, de lo que se puede decir que se tiene una tendencia a prevenir la formación de agrupamientos. Valores similares a los del copolímero R7B que, como se verá posteriormente dentro del estudio del desempeño de los fluidos de perforación, el fluido polimérico que contiene al copolímero R7B se considera como un dispersante bajo pruebas de reología. En contraparte se tiene al inhibidor comercial Clayseal con los valores más bajos del coeficiente de expansión térmica y de la fracción del volumen libre.

Muchas de las propiedades de los líquidos sean poliméricos o no, demuestran la presencia de una proporción sustancial de volumen libre, que puede estar presente como el volumen disponible para arreglos moleculares y que tiene relación con la entropía de configuración.

El coeficiente de expansión térmica de líquidos (sea polimérico o no) principalmente representa la creación de volumen libre adicional con el incremento de la temperatura. El volumen total es la suma del volumen libre y del volumen ocupado que no sólo incluye el volumen de las moléculas como se representa por sus radios de van der Waals sino también el volumen asociado con los movimientos vibracionales. El volumen ocupado también crece con la temperatura. La fracción del volumen f , es v_f/v (volumen libre por gramo entre el volumen total por gramo).

Al incrementarse la concentración de espacios vacíos se tiene un mecanismo de distribución del volumen libre continuo y aleatorio que permite la difusión de rearrreglos conformacionales a través de la estructura.

A temperaturas lo suficientemente altas, a modo que el movimiento browniano sea rápido en un líquido polimérico o en un sólido suave, una disminución de temperatura viene acompañada de la disminución del volumen libre en tanto los ajustes moleculares toman lugar dentro de una escala de tiempo experimental normal de enfriamiento. La transición volumétrica refleja la temperatura por debajo de la cual la disminución del volumen libre es pequeña, y es el volumen libre el que determina la velocidad de los procesos de relajación. El volumen es uno de los parámetros relacionados a la movilidad molecular en una manera simple.

La aparición de la transición vítrea resulta de la reducción de la movilidad molecular a medida que la temperatura disminuye. La movilidad a cualquier temperatura se puede asociar con el volumen libre disponible.

El volumen libre es un parámetro único en la determinación de la rapidez de arreglos moleculares y de fenómenos de transporte tales como la difusión y la viscosidad que dependen de ellos.

La dependencia de la temperatura con la viscosidad se determina por medio de una barrera de energía. Esto lleva a una viscosidad proporcional al $\exp(\Delta H_{\eta}/RT)$, donde ΔH_{η} es la energía de activación para inducir el flujo. La dependencia de la temperatura del tipo de Arrhenius aplica, pero la predicción de que ΔH es la misma para todos los sistemas sin importar la constitución molecular es ciertamente incorrecta.

R7B

C(%w)	E _a (cal/mol)
15	3985.77
20	4933.36
25	6097.82

R8B

C(%w)	E _a (cal/mol)
15	2268.13
25	4085.61

	E _a (cal/mol)
Staplex 750	12315.19
Plur	8382.11
Staplex 500	7957.53
Pdadr	4113.84

En los resultados anteriores se ve que a una mayor concentración, el valor de la energía de activación que se requiere para fluir es mayor. Los valores de esta energía son mayores para el copolímero R7B comparados con el R8B. Los inhibidores comerciales son los que presentaron valores de E_a más grandes.

Entre los líquidos muy por arriba de sus puntos de congelación donde la proporción del volumen libre es más alta (quizá 0.3 en lugar de 0.03) las energías de activación aparente varían ampliamente y se pueden correlacionar con la estructura química²².

Ciertos polímeros cuyo comportamiento viscoelástico en flujo cortante revela contribuciones de movimiento distintas de la cadena principal y de la cadena lateral tienden a tener valores bajos de α .

2.2 DESEMPEÑO DE LOS FLUIDOS DE PERFORACIÓN

Durante el proceso de perforación se presentan distintos fenómenos provocados por el contacto fluido de perforación - pared del pozo. La principal consecuencia de esta interacción es el hinchamiento de una arcilla denominada montmorillonita, la cual está presente en cantidades variables en los diferentes estratos perforados. Esto resulta del contacto de la arcilla con el agua que proviene del fluido dando lugar a derrumbes y obstrucción de la barrena, entre otros fenómenos.

Para evitar este problema se han desarrollado diferentes aditivos que inhiben la hidratación de este tipo de materiales.

En este trabajo se realiza el estudio reológico del copolímero acrilato de sodio - DADMAC en dos diferentes proporciones; de los glicoles Polypol, Pluracol y E-200; y de los polímeros comerciales Clayseal, Staplex 500, Staplex 750 y Klagard. Además se evalúa el efecto de los copolímeros y de los glicoles como inhibidores a través de pruebas de desempeño que involucran entre otras, pruebas de hinchamiento y pruebas de dispersión; los resultados que se obtienen se comparan con el desempeño de un inhibidor comercial utilizado en la práctica.

Los copolímeros acrilato de sodio - DADMAC son: R7B (80%acrilato, 20%DADMAC) y R8B (50%acrilato, 50%DADMAC) sintetizados a una temperatura de 68°C utilizando un sistema redox como iniciador (Persulfato de potasio - sulfito de sodio).

Se realizó la caracterización vía espectroscopia IR de donde no se puede obtener información útil dado que en los espectros de los dos copolímeros no existían diferencias apreciables. Esto debido principalmente a que los espectros de absorción del poliacrilato de sodio y del policloruro de DADMA son muy semejantes. También se realizó la caracterización por RMN incluyendo la técnica de protón y de carbono 13 , sin la obtención de información relevante sobre la estructura del copolímero.

2.2.1 PREPARACIÓN Y PRUEBAS SOBRE FLUIDOS DE PERFORACIÓN

Tabla 4.9 Formulación básica de los fluidos de perforación

COMPONENTE	CANTIDAD	TIEMPO DE AGITACIÓN (MIN)	VELOCIDAD DE AGITACIÓN (RPM)
Agua destilada	1000 ml	-	-
Bentonita	30 g/l	30	6500 ± 500
Lignito Natural	8 g/l	10	6500 ± 500
NaOH	a pH = 9.7 ± 0.2	10	6500 ± 500
Reductor de Filtrado	3 g/l	10	6500 ± 500
Inhibidor de hidratación	10 g/l	10	6500 ± 500
Barita	ajustar a 1.3 g/cm ³	10	6500 ± 500

La prueba de añejamiento se realiza en celdas presurizadas de acero inoxidable que se rotan horizontalmente previa presurización a 100 psi, introducidas en hornos de rodillos a 120°C, durante dieciocho horas.

Después de que el fluido se añeja, se deja enfriar a la temperatura ambiente y se somete a pruebas de filtración y reología.

Una de las funciones que un lodo de perforación debe cumplir es la de circular a través del pozo, durante este proceso el fluido está expuesto a altas temperaturas, en especial cuando se encuentra en el fondo del pozo, el efecto que la temperatura tiene sobre algunos componentes del lodo puede ser muy perjudicial para las propiedades físicas y químicas del fluido. El añejamiento durante 18 horas permite evaluar las propiedades del lodo después de que se somete a tal prueba y así determinar si el fluido soporta las condiciones de proceso.

Por lo que una vez preparado el fluido de perforación, se aparta cierta cantidad de fluido fresco y el resto se somete a añejamiento.

2.2.2 REOLOGÍA PARA LAS PRUEBAS DE DESEMPEÑO DE LOS FLUIDOS DE PERFORACIÓN

Los modelos reológicos ayudan a predecir el comportamiento del fluido a través de un intervalo amplio de rapidez de deformación. La mayoría de los fluidos de perforación son fluidos pseudoplásticos no newtonianos. Los modelos reológicos más importantes que se utilizan en la caracterización de estos fluidos son: el modelo de Bingham, el modelo de la ley de potencia y el modelo de Herschel – Bulkley⁵³.

Estos modelos no caracterizan del todo bien el perfil reológico típico de un fluido de perforación. El modelo de Herschel – Bulkley es el que mejor se aproxima al comportamiento reológico de fluidos de perforación comunes.

- MODELO DE BINGHAM

En este modelo se utiliza la siguiente ecuación:

$$\tau = YP + (PV * \dot{\gamma}) \quad (4-1.1)$$

donde τ es el esfuerzo cortante medido en lb/100ft², YP es el punto de cedencia en lb/100ft², PV es la viscosidad plástica en cP y $\dot{\gamma}$ es la velocidad de corte en s⁻¹.

Reglas generales API requieren del cálculo de YP y PV utilizando las siguientes ecuaciones:

$$PV = \theta 600 - \theta 300 \quad (4-1.2)$$

$$YP = \theta 300 - PV \quad (4-1.3)$$

$$Va = \theta 600 / 2 \quad (4-1.4)$$

$$G = \theta 3_{\max} \quad (4-1.5)$$

donde θ es la lectura del dial, Va es la viscosidad aparente en cP y G es la fuerza gel en lb/100ft².

La viscosidad plástica es la contribución a la viscosidad de un fluido bajo condiciones de flujo dinámico. Generalmente la viscosidad plástica está relacionada con el tamaño, la forma y el número de partículas en un fluido en movimiento. Ésta se calcula usando esfuerzos cortantes a 0600 y 0300 en el viscosímetro FANN 35.

La fuerza gel es la medición del esfuerzo cortante de un fluido bajo condiciones estáticas. La fuerza gel se mide comúnmente después de intervalos 10 segundos y 10 minutos.

- MODELO DE LA LEY DE LA POTENCIA

Este modelo describe el comportamiento reológico de los fluidos de perforación que no exhiben esfuerzo de cedencia. Se usa la siguiente ecuación:

$$\tau = K * \dot{\gamma}^n \quad (4-1.6)$$

Las ecuaciones generales para calcular el índice de flujo de un fluido y el índice de consistencia son:

$$n = \frac{\log(\tau_2 / \tau_1)}{\log(\dot{\gamma}_2 / \dot{\gamma}_1)} \quad (4-1.7)$$

$$K = \frac{\tau_2}{\dot{\gamma}_2^n} \quad (4-1.8)$$

donde τ es el esfuerzo cortante calculado en $\text{lb}/100\text{ft}^2$, τ_2 es el esfuerzo cortante a una mayor velocidad de corte, τ_1 es el esfuerzo cortante a una menor velocidad de corte, $\dot{\gamma}$ es la velocidad de corte en s^{-1} , $\dot{\gamma}_2$ es la velocidad de corte mayor, $\dot{\gamma}_1$ es la velocidad de corte menor.

• MODELO DE HERSHEY - BULKLEY

Dado que muchos de los fluidos de perforación exhiben esfuerzo de cedencia, este modelo describe mejor el comportamiento reológico de fangos petroleros que cualquier otro modelo. Éste utiliza la siguiente ecuación para describir el comportamiento del fluido:

$$\tau = \tau_0 + (K * \dot{\gamma}^n) \quad (4-1.9)$$

donde τ es el esfuerzo cortante medido en lb/100ft², τ_0 es el esfuerzo de cedencia del fluido (esfuerzo cortante a rapidez de corte igual a cero), $\dot{\gamma}$ es la velocidad de corte en s⁻¹, K es el índice de consistencia del fluido en cP, n es el índice de flujo del fluido.

Tabla 4.10 Reología de los fluidos de perforación

Fluido	Viscosidad aparente	Viscosidad Plástica	Punto de cedencia	Gel 10s / Gel 10m
No inhibido fresco	24	21	5	3/6
No inhibido añejado	15	15	0	2/3
Inhibidor comercial fresco	15.5	14	3	1/3
Inhibidor comercial añejado	19.5	16	7	3/8
Copolímero R7B fresco	26	26	0	1/2
Copolímero R7B añejado	16	16	0	1/1
Copolímero R8B fresco	39	33	12	4/13
Copolímero R8B añejado	33	30	6	2/4

De los resultados obtenidos se puede mencionar que la magnitud de la viscosidad plástica es similar a la de la viscosidad aparente, comparando a su vez ésta con el lodo base no inhibido. Esta cualidad es importante, ya que influye directamente en la potencia de bombeo que se requiere para manejar al fluido. La viscosidad es una medida de la resistencia interna de un medio que fluye y la adición de cualquier electrolito incrementa la fricción entre partículas sólidas presentes en el fluido. Por otro lado si el polímero adicionado es no iónico, la adsorción de éste hace que la interacción electrostática disminuya y con esto la viscosidad.

También se nota que al adicionar un inhibidor al fluido se incrementan tanto el punto de cedencia como la fuerza gel (G). El punto de cedencia y la fuerza gel se deben al desarrollo de cierto tipo de estructura o a la unión entre partículas sólidas suspendidas; cuanto menor sea su valor menos ligadas se encontrarán entre sí las partículas. Cuando existe agregación de partículas o floculación, el punto de cedencia y la fuerza gel se incrementan. El fluido que contiene al copolímero R7B (80% Acrilato, 20% DADMAC) no muestra un punto de cedencia por lo que se puede decir que dicho fluido presenta un efecto dispersante.

Esto se puede explicar sobre la base de que las partículas suspendidas son pequeñas láminas o placas de bentonita que a un pH elevado tienen la mayoría de sus bordes cargados negativamente, con unos cuantos cargados positivamente.

El polímero en cuestión tiene mayor carácter aniónico debido a la presencia del acrilato. Por tanto, al adsorberse sobre la superficie bentonítica se forman partículas con una carga negativa aún mayor, lo que acarrea una repulsión electrostática.

La viscosidad plástica se puede reducir, si es necesario, con la adición de agua o con la separación mecánica del exceso de sólidos. El aumento en el punto de cedencia o de la fuerza de gel se puede reducir por la adición de ciertas moléculas conocidas como adelgazadoras, por el contrario, la fuerza de gel se puede incrementar adicionando bentonita.

Idealmente la fuerza de gel debe ser lo suficiente alta para suspender a la barita y a los recortes cuando la circulación se detiene. El fluido debe mantener la integridad de los recortes principalmente cuando están dentro del pozo, es decir, debe evitar que éstos se dispersen en el lodo ya que provocarían cambios en las propiedades reológicas del sistema. Los recortes deben mantener un cierto tamaño para que se suspendan y para que se puedan transportar hacia el exterior del pozo, esto con el propósito de ser separados del fluido sin tener que utilizar equipos especiales y de esta manera evitar pérdidas de éste ya que será recirculado a la brevedad posible.

Generalmente la mayoría de los fluidos de perforación contienen arcillas que presentan propiedades tixotrópicas. La tixotropía es un fenómeno en el cual un fluido se comporta como líquido cuando fluye y cambia a gel cuando está en reposo. En el caso de los fluidos de perforación el fenómeno se debe al lento rearrreglo de las placas de arcilla en las posiciones de mínima energía para satisfacer las cargas electrostáticas de la superficie (las orillas positivas tienden a unirse con las superficies negativas generando contactos orilla-superficie).

Los fluidos bajo estudio presentaron tixotropía dado a que el valor de fuerza de gel aumentó con el tiempo, para todos ellos se tiene que la fuerza de gel después de diez minutos es mayor a la correspondiente de diez segundos. La fuerza de la estructura de gel formada es una función de la cantidad y tipo de sólidos, del tiempo, de la temperatura y de los componentes químicos del lodo.

La magnitud de las variables medidas decrece con el añejamiento de los fluidos (degradación térmica y mecánica que sufren las cadenas poliméricas), con excepción del inhibidor comercial en donde los valores son mayores después del añejamiento por dieciocho horas. Sea esto último consecuencia de los fuertes enlaces que se deben de dar entre el inhibidor y la arcilla para que se pueda hablar del fenómeno de adsorción (no iónica).

2.2.3 FILTRACIÓN API

Prueba que permite determinar el volumen de filtrado que pasa a través del enjarre durante cierto tiempo y en una determinada área cuando el lodo se encuentra en reposo y bajo presión⁵⁴. La cantidad de filtrado determina la efectividad del agente de control de filtrado que se agrega al fluido.

Aquí se introduce cierta cantidad de fluido a las celdas de filtración que tienen una cubierta inferior donde se coloca el papel filtro (Baroid No. 987); estas celdas se presurizan a 100 psi por 30 minutos.

Tabla 4.11 Prueba de filtración API

Fluido	Cantidad de filtrado
No inhibido fresco	8
No inhibido añejado	9
Inhibidor comercial fresco	11
Inhibidor comercial añejado	18.5
Copolímero R7B fresco	5
Copolímero R7B añejado	5
Copolímero R8B fresco	6.5
Copolímero R8B añejado	9

Es evidente cómo la adición de inhibidores al fluido de perforación ayuda a controlar la pérdida de fluido con excepción del inhibidor comercial; también se nota que la pérdida de filtrado crece con el añejamiento y con el incremento en la proporción de los grupos catiónicos que existen en la molécula del copolímero.

Por lo que se refiere al aumento de volumen del filtrado al añejarse el fluido se puede decir que esto es resultado de la degradación térmica y mecánica que sufrieron las cadenas poliméricas. El fenómeno de filtrado se ve influido entre otros factores por la distribución de tamaño de las partículas, la forma en la que éstas se acomodan al compactarse, y la compresibilidad de la torta de filtrado.

Los polímeros de carácter catiónico mayor tienen un efecto floculante, estos floculos unidos por adsorción de grupos catiónicos en ciertas regiones de la cadena polimérica a los bordes de las partículas de arcilla no significan una compactación suficiente que ayude a controlar el filtrado.

En cuanto al comportamiento de reductor de filtrado del polímero de carácter aniónico, a pesar de haber sido considerado como un dispersante, se sabe que los acrilatos son buenos reductores de filtrado independientemente de su carácter floculante o antifloculante.

Por lo que respecta al inhibidor comercial, sea un polímero no iónico, su adsorción se produce sólo en tramos, lo que resulta en formas irregulares de las partículas de arcilla con un efecto de agregación mínimo.

El hecho de que los valores de la cantidad de filtrado de los fluidos que contienen inhibidor sean aún menores que los del fluido testigo demuestra que los inhibidores utilizados no interfieren con el reductor de filtrado que contiene el fluido base, es decir, son perfectamente compatibles con éste y contribuyen a disminuir la pérdida de filtrado.

Un fluido de perforación debe estar circulando a través del pozo y regresar a la superficie en forma ininterrumpida. En ocasiones las formaciones cavernosas o altamente permeables y las zonas fracturadas provocan pérdidas de circulación parcial o total. La pérdida del fluido de perforación debida a grietas en la formación puede resultar en una pérdida de la presión hidrostática en el fondo del pozo y permitir el influjo de fluidos de la formación y posiblemente la pérdida del control del pozo. Por lo tanto, se debe de seleccionar un sistema de lodo que prevenga el hinchamiento y la

dispersión de lutitas dado que esto resultará en una reducción de la acumulación de sólidos de baja gravedad y en una mejora de calidad del enjarre.

2.2.4 PROPIEDADES DE INHIBICIÓN DE LOS FLUIDOS EN CONTACTO CON LA LUTITA

2.2.4.1 TIEMPO DE SUCCIÓN CAPILAR

Se utiliza una cantidad de 0.25 g de núcleo de lutita molido y tamizado a través de una malla no. 200. Se agita durante cuatro minutos con 5 ml del líquido que resultó de la prueba de filtrado, la suspensión que resulta se coloca en un aparato de succión capilar Fann 44000 que mide el tiempo que tarda el fluido en difundirse a través de un área de papel celulósico.

Tabla 4.12 Prueba de succión capilar

Fluido	Tiempo de succión capilar (seg.)	Desviación estándar
No inhibido fresco	264	-
No inhibido añejado	488.4	22.9
Inhibidor comercial fresco	404.2	30.5
Inhibidor comercial añejado	3092.5	320.6
Copolímero R7B fresco	420.3	136.5
Copolímero R7B añejado	317.5	62.6
Copolímero R8B fresco	173.4	9.3
Copolímero R8B añejado	326.4	104.7

En esta prueba se mide el grado de interacción que existe entre el filtrado y la lutita, el fluido está en contacto con un material poroso a través del cual se difunde; a mayor interacción del fluido con la arcilla, mayor retención del mismo.

Esta prueba se ve influida por otras variables, sea el espesor de la arcilla, así como la viscosidad del filtrado que al aumentar hará que el fluido tarde más en difundirse a través de la capa de la lutita.

Se nota que para el fluido base el tiempo de succión capilar se incrementa con el añejamiento por los iones que nivelan la presión osmótica del filtrado respecto a la presión osmótica de la arcilla. Razón que incrementa los tiempos de prueba del resto de los fluidos después de ser añejados.

2.2.4.2 DISPERSIÓN

Esta prueba involucra la interacción entre el fluido y el núcleo dado que ambos están en contacto en una celda en movimiento durante cuatro horas a una temperatura de 120°C y 100psi. Se corta un núcleo de lutita de aproximadamente 20 g y una vez que la celda se saca del horno se deja enfriar a temperatura ambiente y los restos de núcleo se recuperan en mallas o tamices del número 10, 30 y 200. Posteriormente dicho núcleo se lava con agua destilada, seca y pesa para calcular el porcentaje en peso de núcleo recuperado.

$$\% \text{ recuperación} = \left(1 - \left(\frac{M \text{ inicial} - M \text{ final}}{M \text{ inicial}} \right) \right) * 100$$

Tabla 4.13 Prueba de dispersión

Tipo de fluido	Malla 10 (%)	Malla 30 (%)	Malla 200 (%)	Total (%)
No inhibido	31.9	13.5	13.3	58.7
Inhibidor Com.	42	10.3	14.2	66.6
Copolímero R7B	32.7	9.6	13	55.3
Copolímero R8B	42.9	5.8	21.6	70.3

El porcentaje de recuperación es mayor en el tamiz más grande dando señal de que los fluidos preservan en cierta medida la integridad del núcleo. El porcentaje de recuperación de las partículas más pequeñas muestra una mayor desintegración de la lutita lo que resulta en un incremento en los parámetros reológicos.

El porcentaje de recuperación total menor es del copolímero R7B (80%acrilato, 20%DADMAC), y el mayor del copolímero R8B (50%acrilato, 50%DADMAC) mostrando entonces éste su efectividad como inhibidor de hidratación o bien como encapsulador a temperaturas altas. Esto como resultado de la capacidad que tiene este inhibidor de evitar que la arcilla se disperse en el fluido.

Todos los fluidos que contienen inhibidor presentan mayor recuperación que el fluido base.

2.2.4.3 PRUEBA DE HINCHAMIENTO

Prueba que consiste en medir el porcentaje de expansión en función del tiempo de una muestra de núcleo que está en contacto permanente con un fluido que permanece estático. La medición se realiza en una celda equipada con un sensor que registra un aumento en el espesor de una pastilla hecha con núcleo. Dicho registro se envía a una computadora donde se procesa e interpreta en gráficas de % de expansión en volumen con respecto al tiempo.

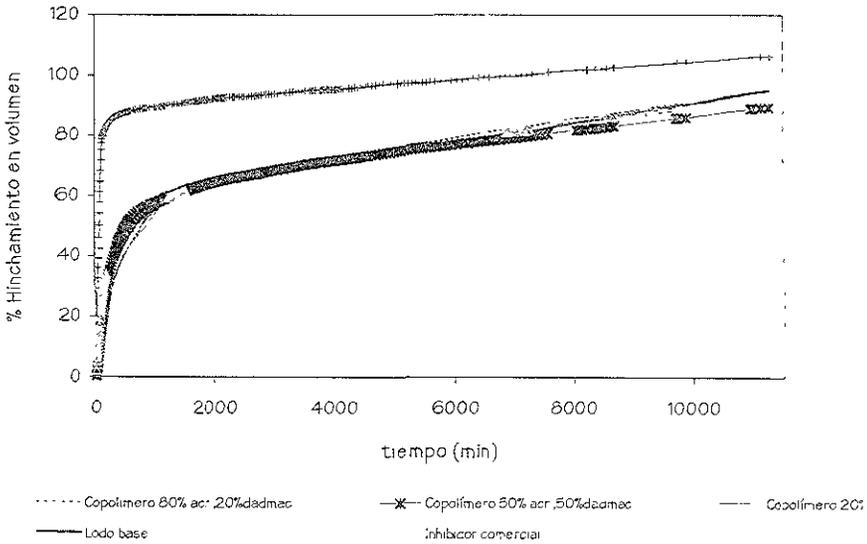
Se utiliza el fluido añejado por dieciocho horas y pastillas de 5 g hechas con lutita finamente molida y tamizada (malla no. 200). El tiempo de permanencia del fluido y núcleo dentro de la cámara depende de su comportamiento, es decir, cuando ya no haya una variación apreciable en el % de expansión en un determinado tiempo.

De esta prueba resultaron curvas muy semejantes entre sí. Se nota que el copolímero R8B (50%acrilato, 50%DADMAC) contribuye a una mejor inhibición al hinchamiento. En el copolímero R7B (80%acrilato, 20%DADMAC) los grupos aniónicos se fijan a las intercapas de la arcilla que tienen carga positiva retardando la salida de los cationes y el reemplazo por moléculas de agua.

Es probable que el mecanismo de inhibición al hinchamiento se deba al recubrimiento de la superficie de la arcilla por parte de moléculas de polímero adsorbidas sobre tal superficie ya sea por medio de grupos iónicos o no y que desplazan u obstaculizan la presencia de agua. O bien, sea por la presencia de una especie de puente entre las capas expandibles de la arcilla cuando se adhieren porciones de la macromolécula a uno y otro borde de dichas láminas.

De esta prueba se ve que los fluidos son más bien retardantes y no inhibidores de la hidratación.

Hinchamiento vs. tiempo



El objetivo de este trabajo que consistió en realizar estudios reológicos de soluciones acuosas de polímeros empleados en la elaboración de los fluidos de perforación desempeñándose como inhibidores se desarrolló sobre los fundamentos teóricos que se muestran en el capítulo dos, es decir, tanto con base a las generalidades como a las pruebas mecánicas, es por esto, que se cuenta con una gran cantidad de curvas tanto de flujo como de deformación lenta así como con sus respectivos análisis y ajustes a ciertos modelos. El reómetro Carri-Med utilizado se controla a través de un micro procesador electrónico, que a su vez se conecta a una computadora personal que controla la forma en la que el experimento se está llevado a cabo.

Posterior a esto, se muestra el desempeño que tienen algunos de los inhibidores individualmente estudiados dentro del fluido de perforación mediante una serie de pruebas entre las que se encuentra la reología, sin embargo cabe mencionar que el estudio reológico que se desarrolla en esta sección se basa en procedimientos estándares designados por el Instituto Americano del Petróleo propios de fluidos de perforación. El reómetro aquí utilizado es un modelo FANN 35 de seis velocidades. El parámetro de mayor interés en este estudio es la fuerza de gel que es el que da cuenta de una buena remoción de recortes.

1. CONCLUSIONES

Las propiedades de un material caracterizado por técnicas tales como flujo y deformación lenta se utilizan para predecir y controlar su comportamiento durante el procesado, almacenamiento o uso. Por ejemplo, la técnica de deformación lenta, la cual involucra un cambio de dimensión y forma a un volumen constante. Ésta, es una de las pruebas de comportamiento viscoelástico más importantes y ampliamente usada en ingeniería. Los objetos poliméricos más usados se deben diseñar para resistir cargas modestas por largos periodos sin cambiar su forma o dimensión.

Con la elaboración de este trabajo se pudieron observar las aplicaciones de los copolímeros solubles en agua estudiados como modificadores de viscosidad, como agentes para el control de filtración y como estabilizadores de lutitas. Al tratarse de copolímeros anfotéricos de bajo peso molecular se habla de una inhibición de hidratación en las arcillas basada en la adsorción de los polímeros en la superficie, dado que tienen una función similar a la de los electrolitos; además la capacidad de inhibición es mayor ya que a lo largo de la cadena principal del copolímero se tienen grupos funcionales con cargas positivas y negativas.

El copolímero R8B requiere de un esfuerzo menor para iniciar el flujo. Se observa tanto en este copolímero como en el R7B un cambio brusco de τ_y y de η_0 a partir de una concentración de 25%w.

Ambos presentan una proporción sustancial de volumen libre disponible para arreglos moleculares. Los valores del coeficiente de expansión térmica para estos dos copolímeros se encuentran por arriba de los respectivos a los inhibidores comerciales, lo que representa la existencia de un volumen libre adicional, es probable que esto sea por el bajo peso molecular que se pretendió tuvieron los copolímeros.

El copolímero R8B presentó los valores más bajos de la energía de activación para inducir el flujo y muy cerca de estos se encuentran los propios del otro copolímero.

Con base al coeficiente de expansión térmica, a la fracción del volumen libre y a la energía de activación se menciona la similitud de tales valores entre los poliglicoles y los polímeros comerciales, lo que da lugar a pensar que los poliglicoles exhiben un buen comportamiento como inhibidores.

El fluido de perforación que contiene al copolímero R8B muestra punto de cedencia y de gel resultado de una cierta unión entre partículas sólidas suspendidas, situación misma que permite tener un buen control de la pérdida de filtrado.

La fuerza gel, antes mencionada, es de gran importancia dado que mantiene suspendidos a los recortes de formación cuando el fluido de perforación se encuentra en reposo, evitando que éstas se precipiten al fondo del pozo.

El hecho de que la curva de consistencia (gráfica del esfuerzo contra la velocidad de corte) de un lodo que contiene arcilla cruce el eje del esfuerzo a un valor mayor que cero, indica el desarrollo de una estructura de gel que resulta de la tendencia que poseen las plaquetas de arcilla a alinearse consigo mismas de tal forma que dirigen sus bordes cargados positivamente hacia las superficies cargadas negativamente. Esta interacción entre las cargas sobre las plaquetas incrementa la viscosidad a velocidades de corte bajos.

En cuanto a la interacción que hubo entre el fluido y el núcleo se observa que al estar presente el inhibidor R8B se preserva la integridad del núcleo en mayor medida, mostrando así la efectividad de este fluido aún a temperaturas altas.

En la prueba de hinchamiento, el fluido que mejor retardó dicho fenómeno, fue aquél que contenía al copolímero R8B.

Por lo tanto, con base en los resultados obtenidos, se puede decir que el copolímero R8B (50%AcNa – 50%DADMAC) sería una selección apropiada para incorporarse dentro del sistema a fin de reducir el problema de estabilidad de las lutitas. Cabe mencionar que este copolímero es compatible con los componentes del lodo, es de bajo costo y de bajo impacto sobre el medio ambiente. También se nota su similitud en comportamiento al inhibidor comercial Staplex 500 utilizado en la práctica.

Las curvas de flujo de los polímeros estudiados mostraron histéresis lo cual es determinante para considerar como bueno a un inhibidor. El inhibidor comercial Clayseal y el poliglicol Polypol son los que dan una mejor representación a dicho fenómeno. El copolímero R8B a la mayor concentración estudiada fue el que mostró histéresis, misma situación que presentó el otro copolímero.

-
1. ASTM Standards, America Society for Testing and Materials, 1916 Race St., Philadelphia, PA. The corresponding European Standards are the DIN Standards, DIN Deutsche Institut für Normung, eV (German Standards Institute, Inc), Beith, Berlin.
 2. J. M. Dealy, *J. Rheol.*, 28, 181 (1984).
 3. D. Telfair and H. K. Nason, *Mod. Plastics*, 20, 85 (July 1943).
 4. D.R. Morey, *Inc Eng. Chem.*, 37, 255 (1945).
 5. Gray, G. R.; Darley, H. C. H.; W. F. *Composition and Properties of Oil Well Drilling Fluids*, 4th ed.; Gulf Publishing; Houston, TX, 1980.
 6. Clark, R. K.; Nahm, J. J. *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd ed.; Wiley; New York, 1982, Vol 17, p 143.
 7. Steiger, R. P. *J. Pet. Technol.* 1982, 34, 1661.
 8. Van Olphen, H. *An Introduction to Clay Colloid Chemistry*, 2nd ed.; Interscience; New York, 1997.
 9. Clark, R. K.; Scheuerman, R. F.; Rath, H.; Van Laar, H. J. *Pet. Technol.* 1976, 28, 719.

-
10. Mickey, V. Drill Bit Dec. 1981, 31.
 11. O'Brien, D. E.; Chenevert, M. E. J. Pet. Technol. 1973, 25, 189.
 12. Roehl, E. A.; Hackett, J. L. SPE Paper 11117, Presented at the Society of Petroleum Engineers Annual Meeting, New Orleans, LA, Sept. 1982.
 13. Bates, T. R.; Bonner, R. B.; Clark, R. K. U.S. Patent 4 359 901, 1982.
 14. Wenzel, F. Erdoel-Erdgaz.-Z. 1979, 95, 345.
 15. Wilcox, R.; Fisk, J. Oil and Gas J. Sept. 12 1983, 106.
 16. Anderson, D. B.; Edwards, C. D. Pet. Eng. Sept. 1977, 105.
 17. Simpson, J. P. J. Pet. Technol. 1971, 23, 1294.
 18. Operations Manual for the Carri-Med CSL Range of Rheometers using version 5.0 software. Glebelands Centre, Vincent Lane.
 19. H. Schott, j. Appl. Polymer Sci., 6, No.3, S29 (1962).
 20. R. S. Porter and J. F. Johnson, J. Polymer Sci., C15, 373 (1966).
 21. M. L. Williams, R. F. Landel, and J- D. Ferry, J. Amer. Chem. Soc., 77, 3701 (1955).
 22. Ferry. "Viscoelastic Properties of Polymers". Third Edition, John Wiley. N.Y., 1980.

-
23. L. E. Nielsen, *Mechanical Properties of Polymers and Composites*, Vol. 1 Marcel Dekker, New York, 1974.
24. K. Hayashida, J. Kato, *Kobunshi Ronbonshu*, **31**, 406 (1974).
25. P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953.
26. C. Tonford, *Physical Chemistry of Macromolecules*, Wiley, New York, 1960.
27. J. F. Stevenson, *AIChE J.*, **18**, 540 (1972).
28. P. Doty, J. H. Bradbury, and A. M. Hotzer, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 947 (1956).
29. J. G. Brodnyan, F. H. Gaskins, and W. Philippoff, *Trans. Soc. Rheol.*, **1**, 109 (1957).
30. W. Ostwald, *Kolloid Z.*, **36**, 99 (1925).
31. W. Ostwald and R. Anerbach, *Kolloid Z.*, **38**, 261 (1926).
32. L. R. G. Treloar, *Trans. Faraday Soc.*, **36**, 538 (1940).
33. W. W. Graessley, *Entanglement Concept in Polymer Rheology*, *Adv. Polymer Sci.*, Vol. 16, Springer Verlag, Berlin, 1974.
34. W. W. Graessley, *J. Chem. Phys.*, **47**, 1942 (1967).

-
35. W. W. Graessley, R. L. Hazleton, and L. R. Lindeman, *Trans. Soc. Rheol.*, 11, 267 (1967).
36. F. Bueche, *J. Chem. Phys.*, 48, 4781 (1968).
37. F. Bueche, *Physical Properties of Polymers Interscience*, New York, 1962.
38. M. C. Williams, *A. J. Ch. E. J.*, 12, 1064 (1966).
39. M. C. Williams, *A. J. Ch. E. J.*, 13, 534 (1969).
40. J. A. Brydson, *Flow properties of Polymer Melts*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1970.
41. R. A. Stratton, *J. Colloid Interf. Sci.*, 22, 517.
42. R. A. Mendelson, *Polymer Eng. Sci.*, 8, 235 (1968).
43. R. A. Mendelson, *Polymer Eng. Sci.*, 9, 350 (1969).
44. R. A. Mendelson, *Trans. Soc. Rheol.*, 9, 53 (1965).
45. Aklonis, Macknight. "Introduction to Polymer Viscoelasticity". Second Edition, John Wiley and Sons. USA, 1983.
46. Nicholas W. Tschoegl. "The Phenomenological Theory of Linear Viscoelastic Behaviour an Introduction". Springer-Verlag. N.Y.
47. James Lindsay White. "Principles of Polymer Engineering Rheology". John Wiley & Sons, Inc. N.Y., 1990.

-
48. Lawrence E. Nielsen. "Polymer Rheology". Marcel Dekker, Inc. N.Y., 1977.
49. Malkin, Askadsky, Kouriga, Chalykh. "Experimental Methods of Polymer Physics" Prentice Hall, Inc. New Jersey, 1983.
50. K. S. Sorbie. "Polymer-Improved Oil recovery". CRC Press, Inc. Florida, 1991.
51. Billmeyer, Fred. "Ciencia de los Polímeros" Reverté. España, 1975.
52. Rudin, Alfred. "The elements of Polymer Science and Engineering" Second Edition, Academic Press. San Diego, 1999.
53. Baroid Fluids Handbook. The complete fluids company. Chapter 9.
54. American Petroleum Institute. Recommended Practice Standard Procedure for Testing Drilling Fluids. API RP 13B. Eighth Edition. Washington, D.C., April 1980.

PRUEBAS REOLÓGICAS DE FLUJO Y DE DEFORMACIÓN LENTA

1. COPOLÍMEROS DEL ACNA – DADMAC

1.1 R7B (80%AcNa – 20%DADAMAC)

1.2 R8B (50%AcNa – 50%DADAMAC)

2. INHIBIDORES COMERCIALES

2.1 Staplex 500

2.2 Staplex 750

2.3 Klagard

2.4 Clayseal

3. POLIGLICÓLES

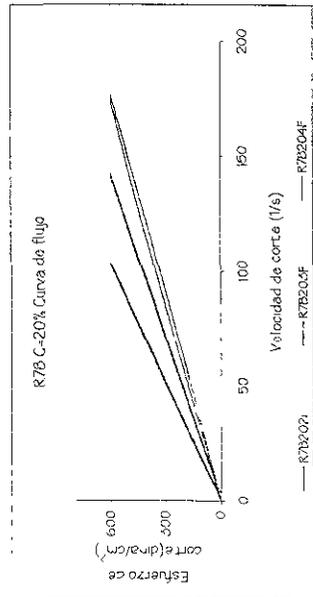
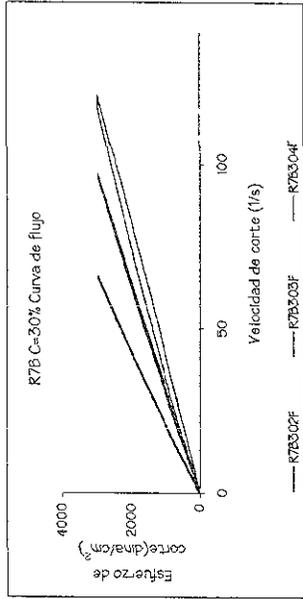
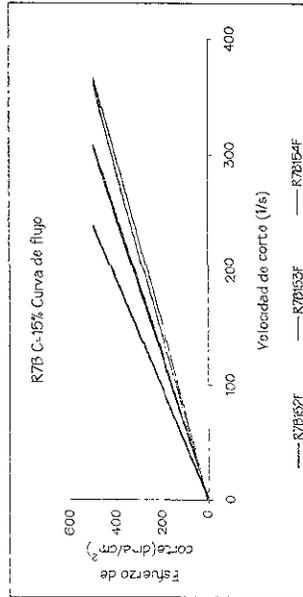
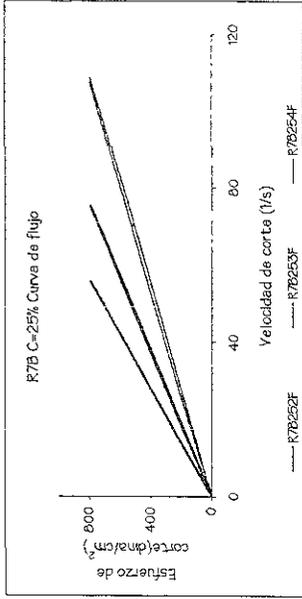
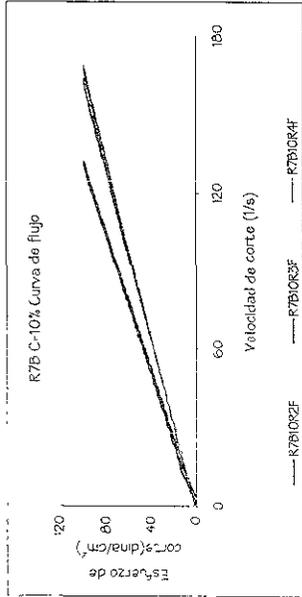
3.1 Polypol

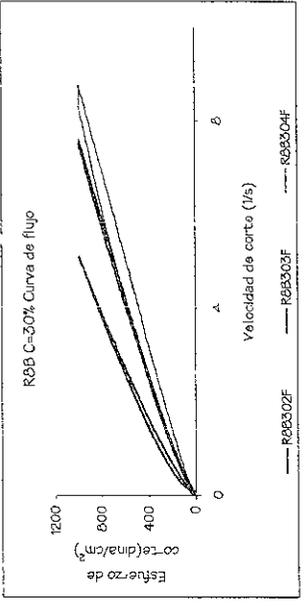
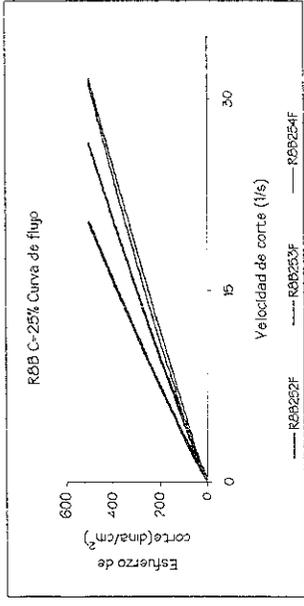
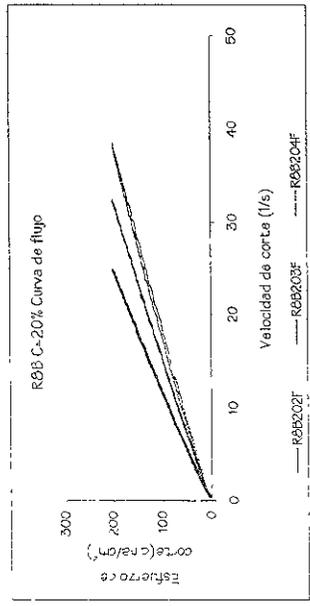
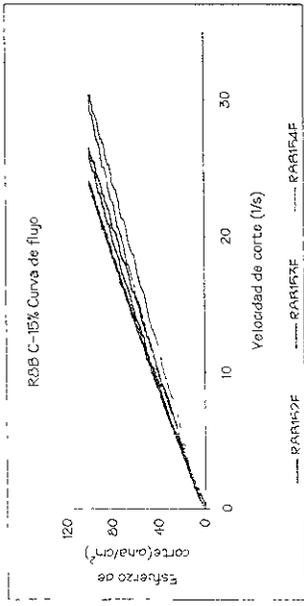
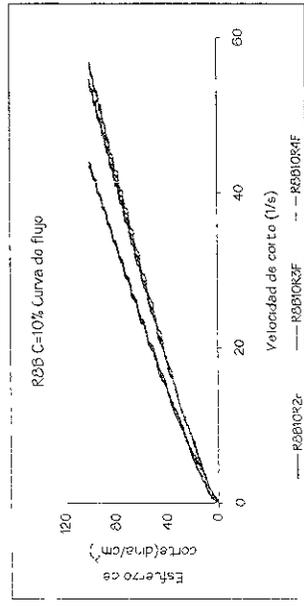
3.2 Plur

3.3 Pdad

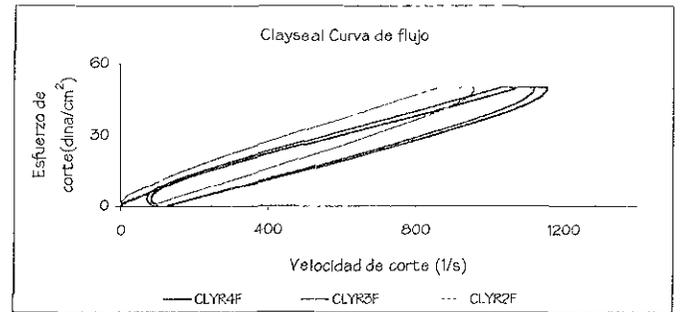
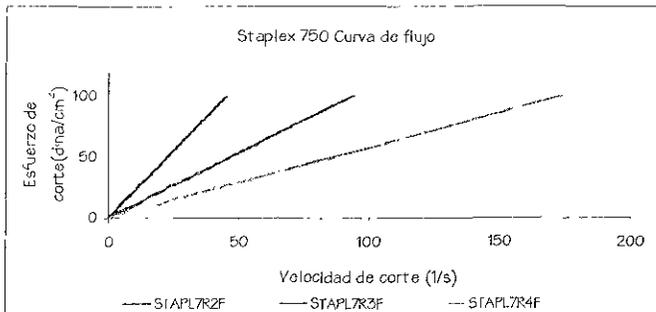
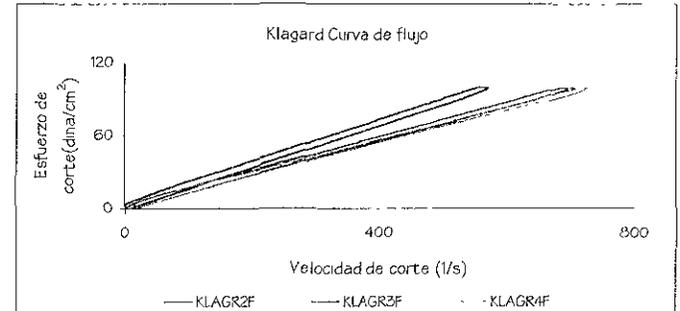
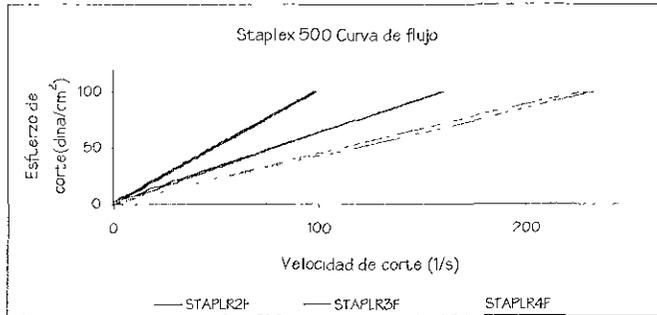
Las curvas de flujo para los copolímeros R7B y R8B se muestran a cinco concentraciones diferentes. Por lo que se refiere a las curvas de deformación lenta sólo se muestran algunas ya que, cabe señalar que para cada concentración y temperatura se probaron diferentes esfuerzos. En este caso también se presentan las curvas para los copolímeros R7B y R8B a cinco concentraciones diferentes

Lo más sobresaliente de las curvas de flujo fue la histéresis que mostraron los polímeros, en cuanto a las curvas de deformación lenta (retardo más recuperación) se notó el buen ajuste de éstas con el modelo de los cuatro elementos (Maxwell-Voigt). Este apéndice también incluye para los copolímeros R7B y R8B la variación del logaritmo de la viscosidad con el logaritmo de la concentración a diferentes temperaturas. Y por último se muestra también para estos mismos copolímeros, la curva maestra.

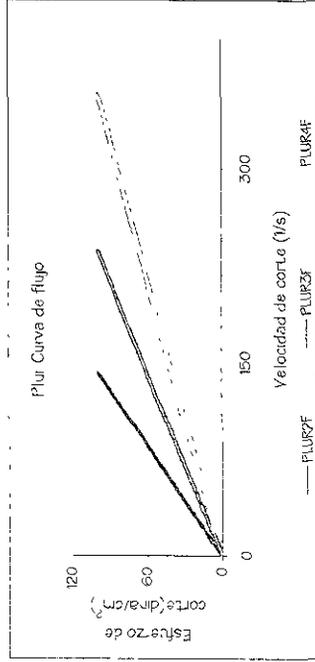
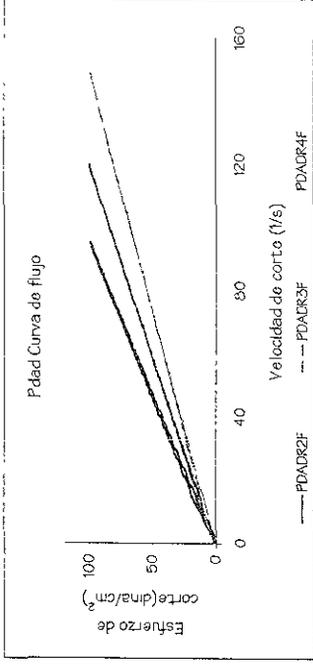
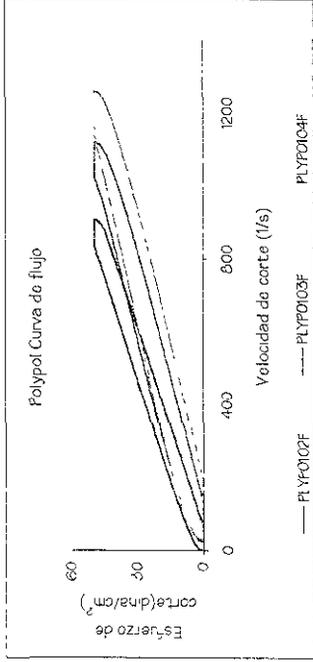


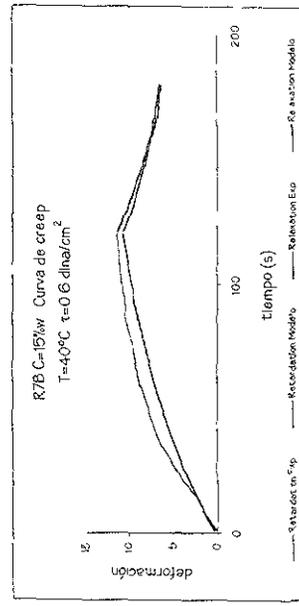
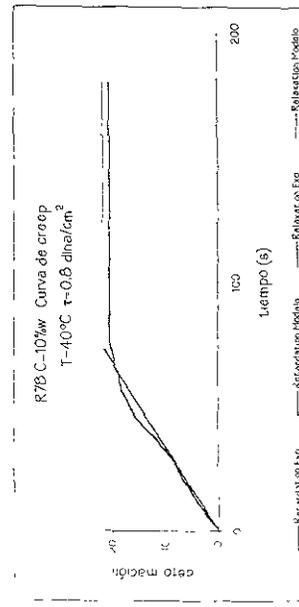
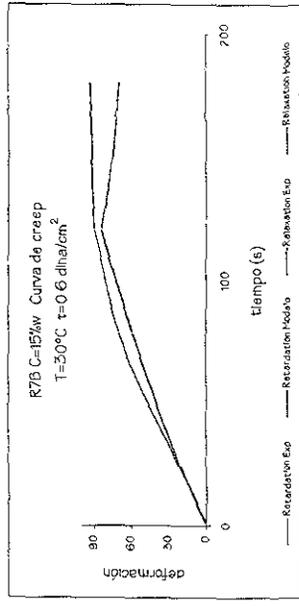
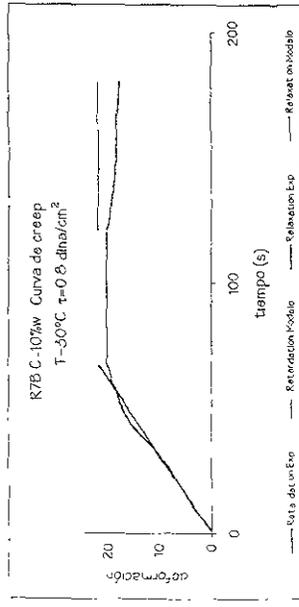
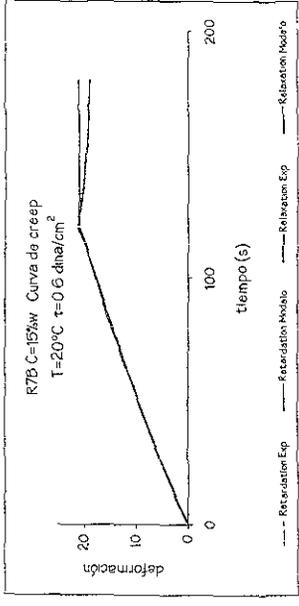
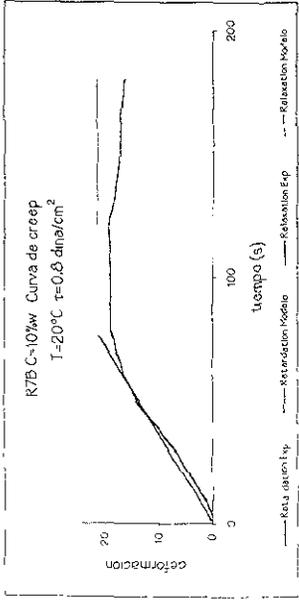


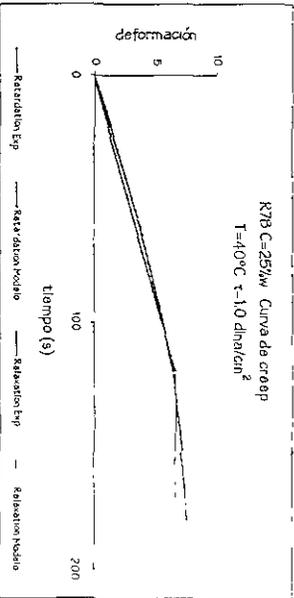
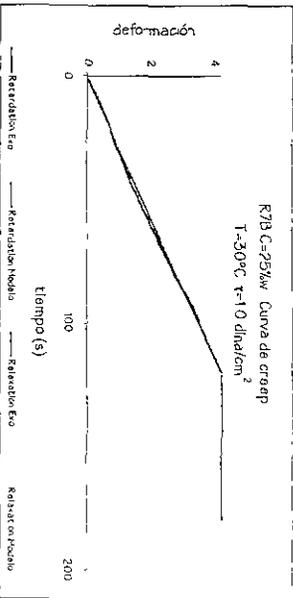
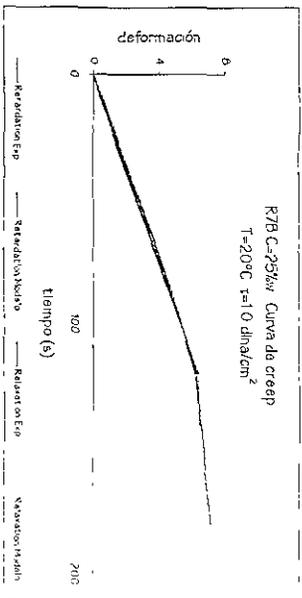
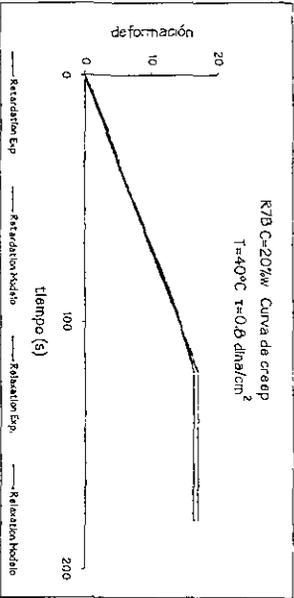
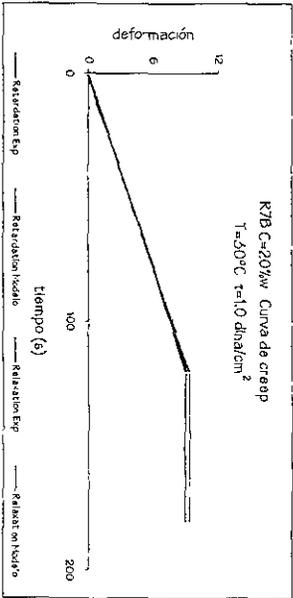
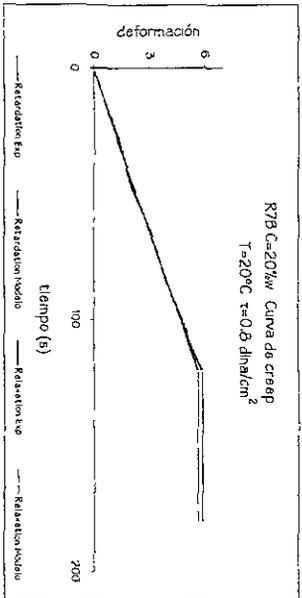
Curvas de flujo
Polímeros comerciales

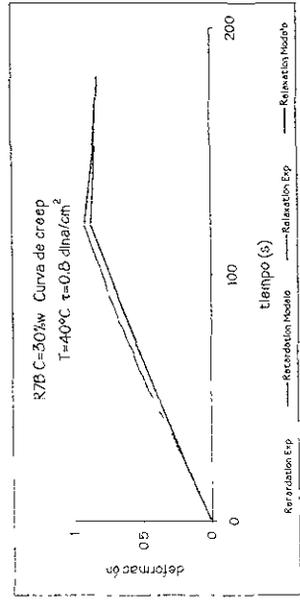
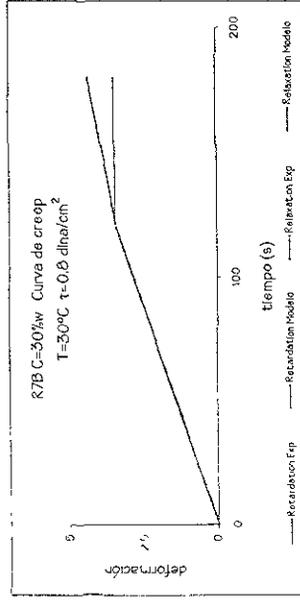
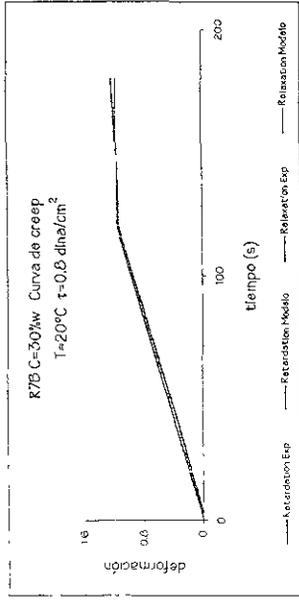


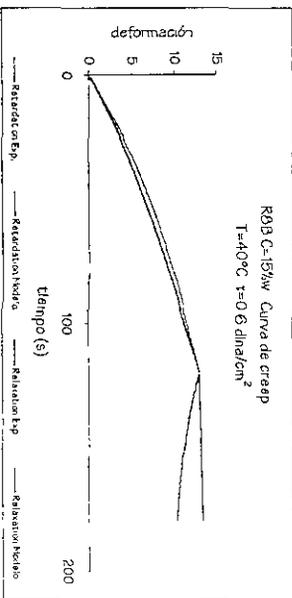
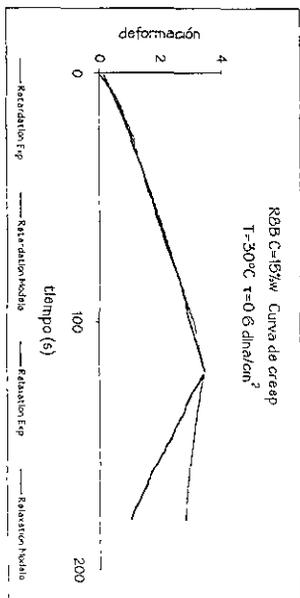
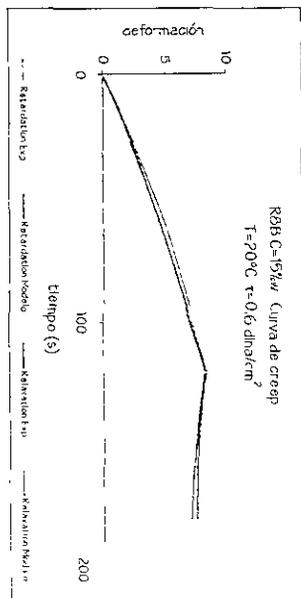
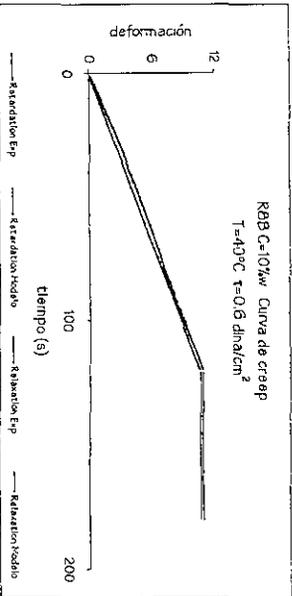
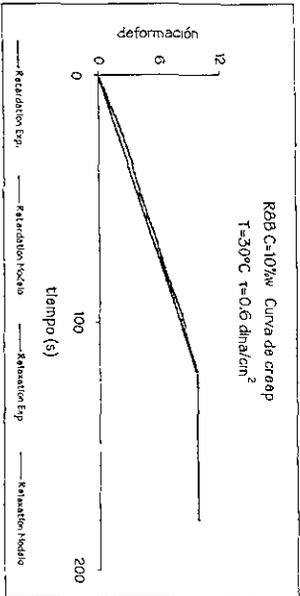
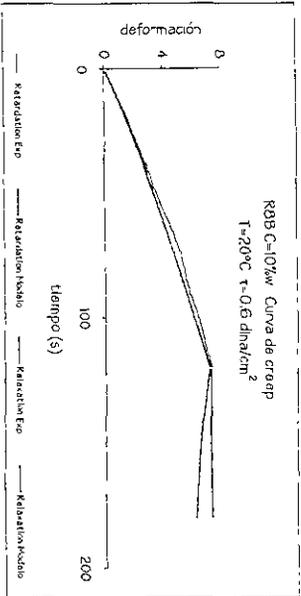
Curvas de flujo
Poliglicoles

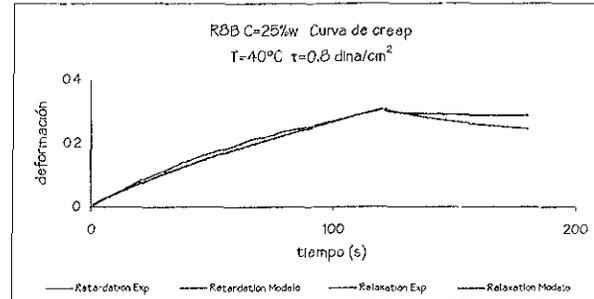
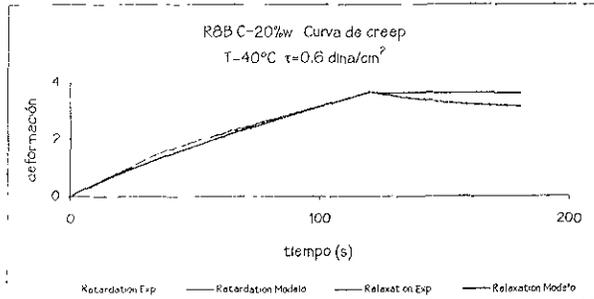
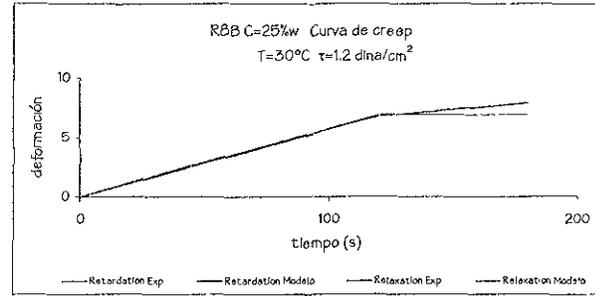
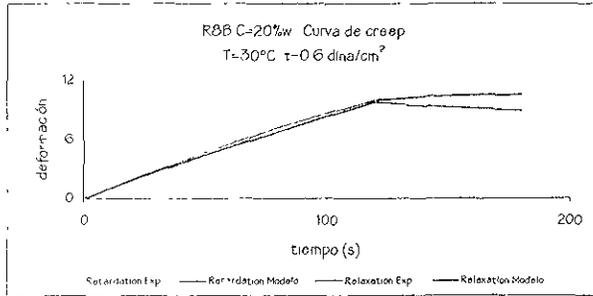
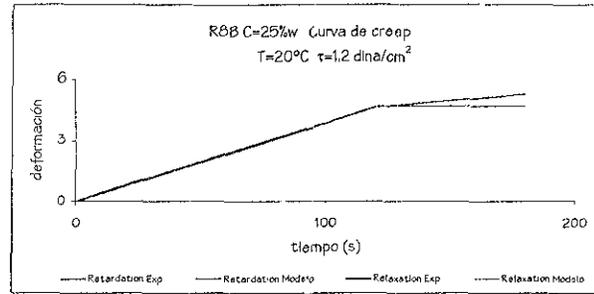
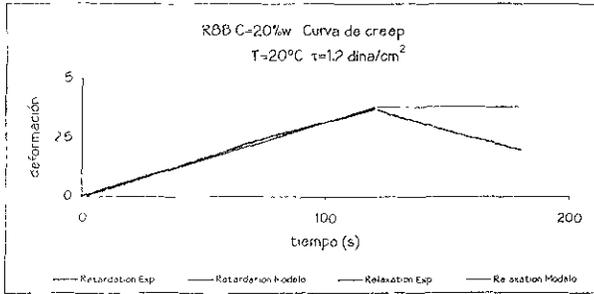


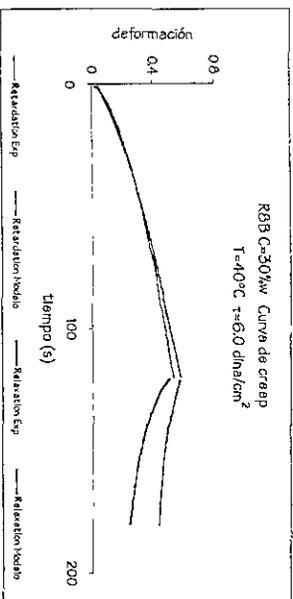
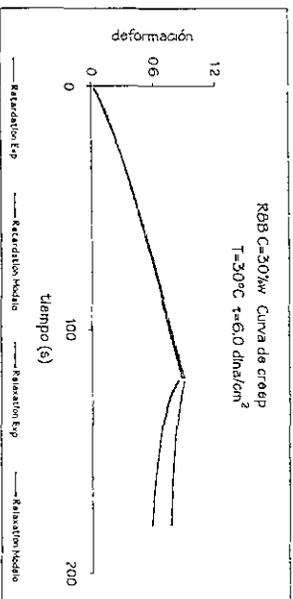
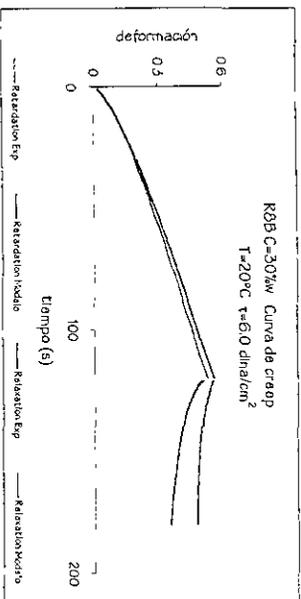


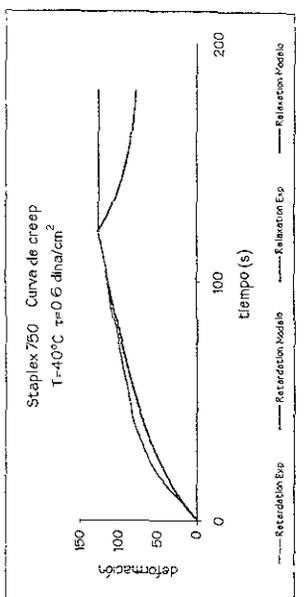
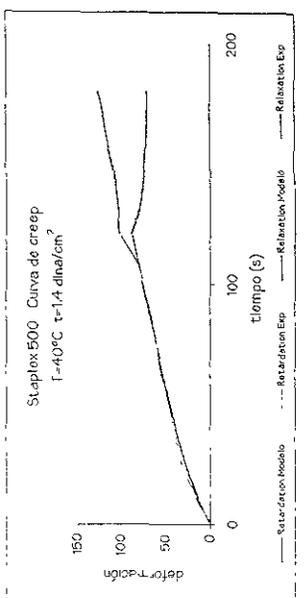
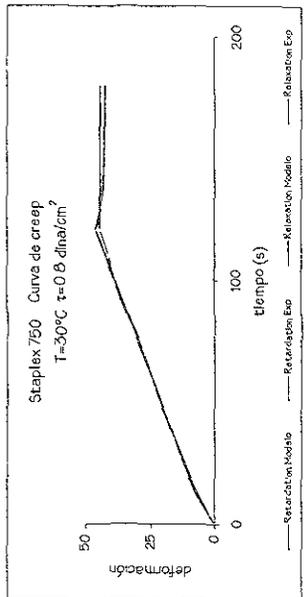
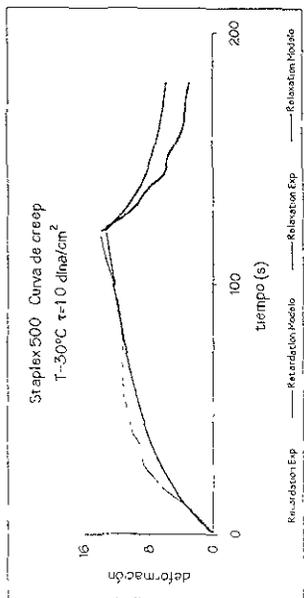
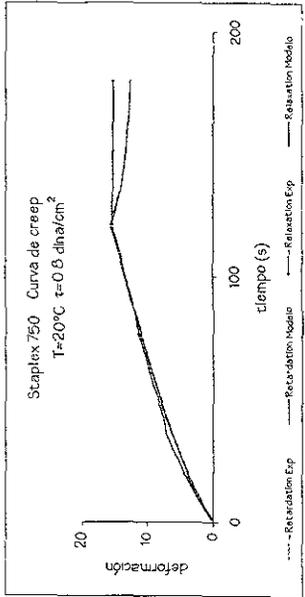
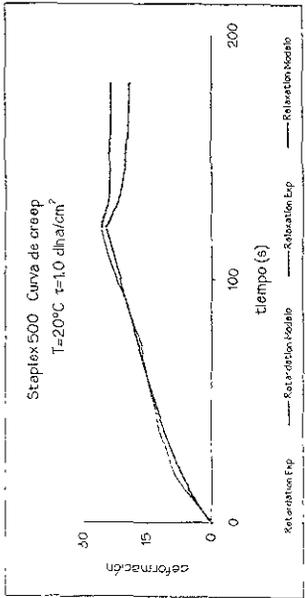


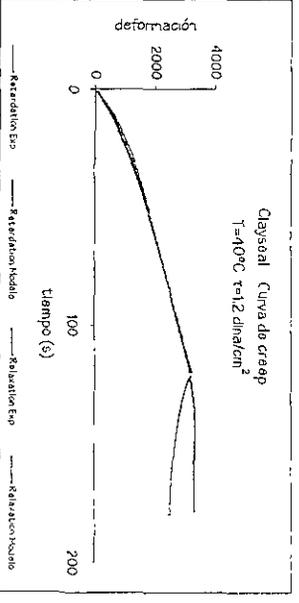
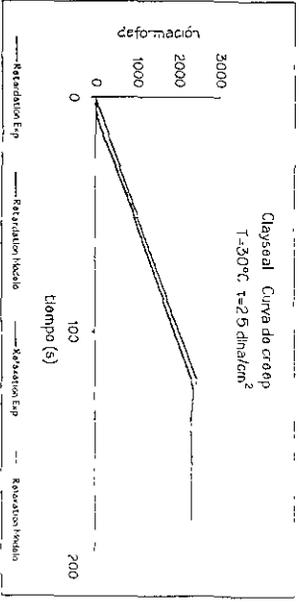
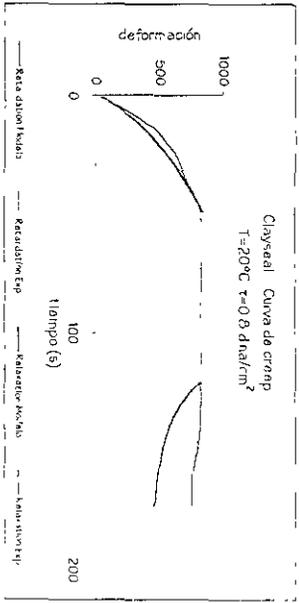
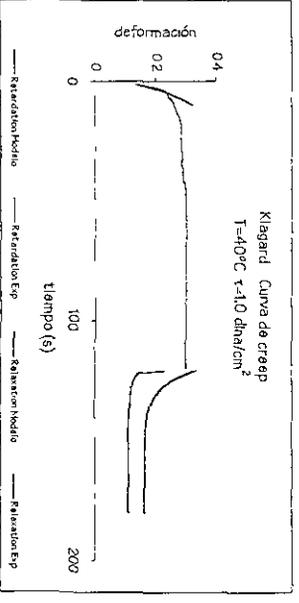
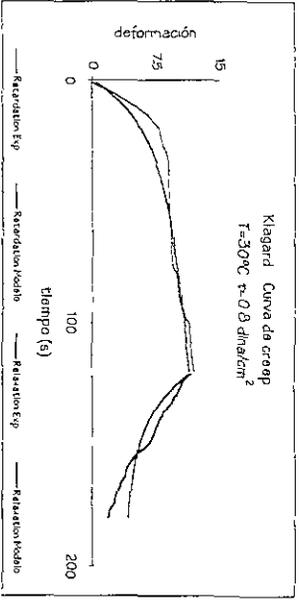
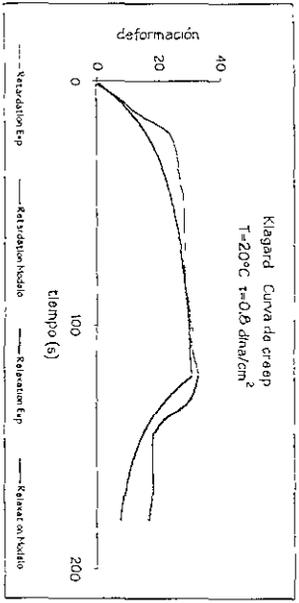


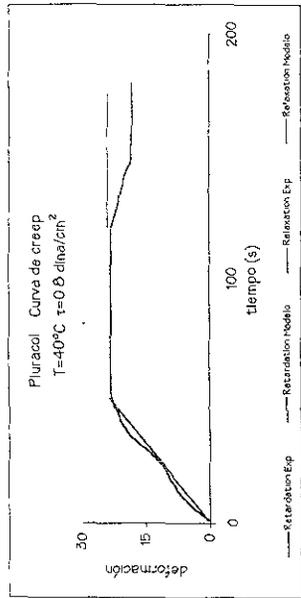
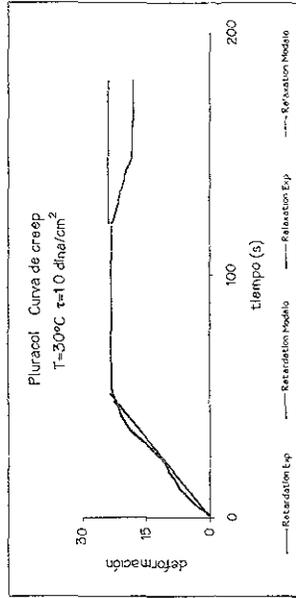
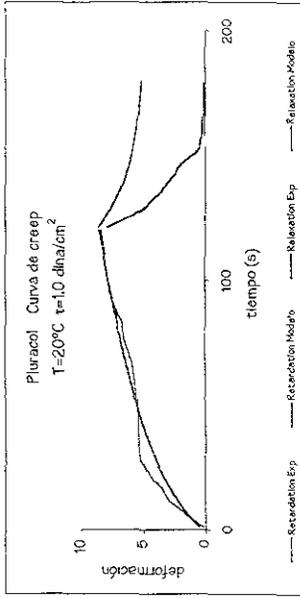
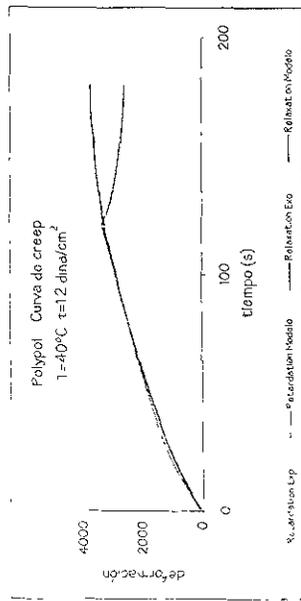
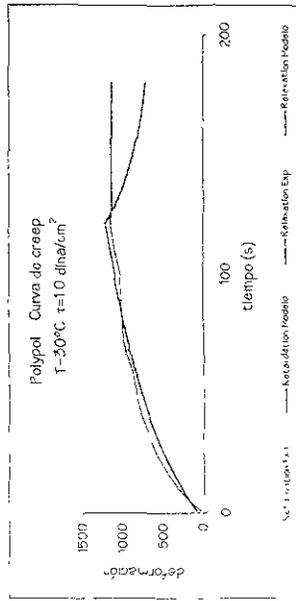
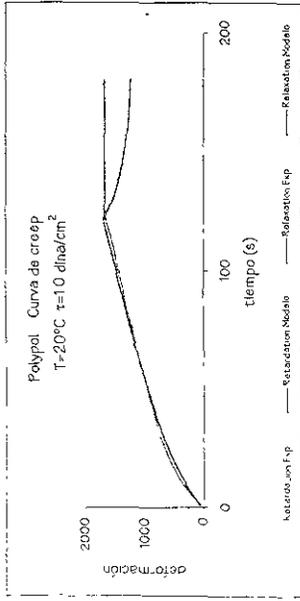


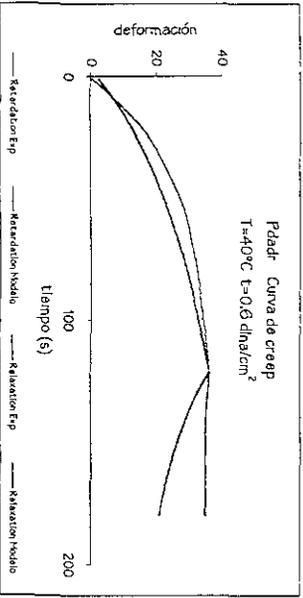
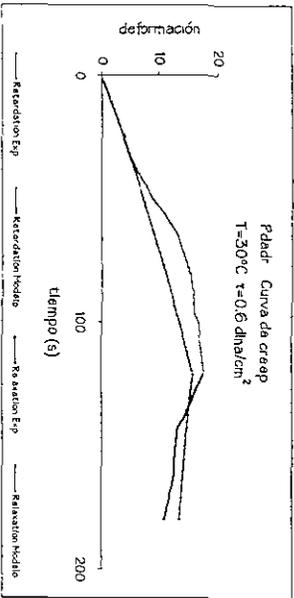
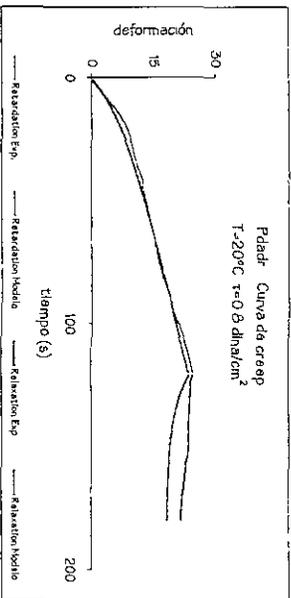






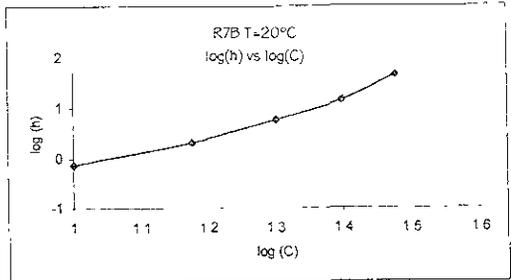




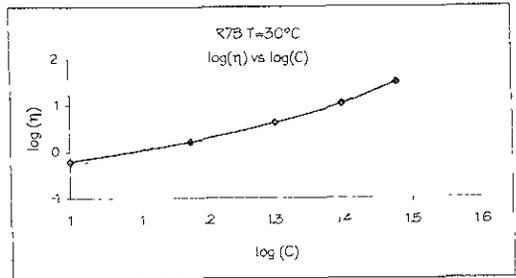


Prueba de flujo
Copolímero R7B

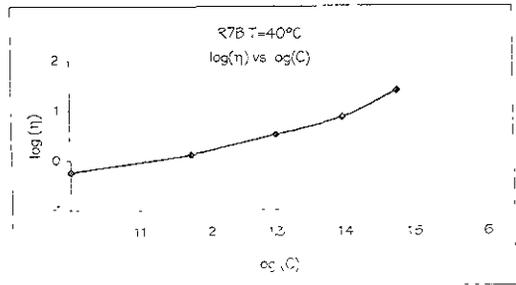
Concentración = 10 %w		
Bingham	Up Curve	Down Curve
η (poise)		
T=20°C	0.75	0.76
T=30°C	0.61	0.62
T=40°C	0.59	0.58



Concentración = 15 %w		
Bingham	Up Curve	Down Curve
η (poise):		
T=20°C	210	210
T=30°C	161	163
T=40°C	136	138



Concentración = 20 %w		
Bingham	Up Curve	Down Curve
η (poise)		
T=20°C	580	582
T=30°C	422	424
T=40°C	338	347



Concentración = 25 %w		
Bingham	Up Curve	Down Curve
η (poise)		
T=20°C	14.30	14.33
T=30°C	10.55	10.64
T=40°C	7.32	7.43

Concentración = 30 %w		
Bingham	Up Curve	Down Curve
η (poise)		
T=20°C	45.31	45.36
T=30°C	30.92	31.09
T=40°C	24.74	25.41

Prueba de flujo
Copolímero RBB

Concentración = 10 %w		
Herschel-Bulk	Up Curve	Down Curve
η (poise)		
T=20°C	4.002	4.032
T=30°C	3.188	2.517
T=40°C	2.500	1.400

Concentración = 15 %w		
Bingham	Up Curve	Down Curve
η (poise)		
T=20°C	4.089	4.139
T=30°C	3.683	3.834
T=40°C	3.187	3.337

Concentración = 20 %w		
Herschel-Bulk	Up Curve	Down Curve
η (poise)		
T=20°C	10.510	9.519
T=30°C	7.351	8.184
T=40°C	6.067	7.649

Concentración = 25 %w		
Bingham	Up Curve	Down Curve
η (poise)		
T=20°C	24.239	24.340
T=30°C	18.500	18.620
T=40°C	15.500	15.720

Concentración = 30 %w		
Herschel-Bulk	Up Curve	Down Curve
η (poise)		
T=20°C	266.600	258.300
T=30°C	186.800	184.000
T=40°C	150.500	164.500

