



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
INGENIERÍA QUÍMICA – PROCESOS

CARACTERIZACIÓN Y MODELADO REOLÓGICO DE FLUIDOS COMPLEJOS
EMPLEADOS EN LA INDUSTRIA PETROLERA

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:
ALONDRA PERLA RENTERIA RUIZ

TUTOR PRINCIPAL
DR. OCTAVIO MANERO BRITO
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX., AGOSTO 2016



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Aguayo Vallejo Juan Pablo
Secretario: Dr. Medina Torres Luis
Vocal: Dr. Herrera Valencia Edtson Emilio
1^{er.} Suplente: Dr. Ramírez Jaramillo Edgar
2^{d o.} Suplente: Dr. Manero Brito Octavio

Lugar donde se realizó la tesis:

Instituto de Investigaciones en Materiales, Laboratorio de Reología, Ciudad Universitaria,
Coyoacán, 04510, Ciudad de México.

TUTOR DE TESIS:

Dr. Octavio Manero Brito

FIRMA

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por las becas otorgadas bajo las convocatorias No. 290915 (becario 338462) y No. 290936; financiamiento para la realización de estudios de maestría y movilidad en el extranjero, respectivamente.

A mi amada familia

Contenido

Nomenclatura	7
Índice de tablas.....	8
Índice de figuras.....	8
Resumen.....	9
Capítulo 1. Introducción.....	10
1.1 Reología en la industria petrolera.....	10
i. Fluidos complejos empleados en la industria petrolera.....	10
ii. La importancia del petróleo pesado.....	12
1.2 Antecedentes	14
i. Relación estructura-viscosidad de soluciones asfálticas	14
ii. Viscoelasticidad del petróleo	17
iii. Modelado de la viscoelasticidad del crudo.....	21
Capítulo 2. Objetivos	25
2.1 Justificación.....	25
i. Hipótesis.....	25
2.2 Objetivo general	25
2.3 Objetivos particulares.....	26
Capítulo 3. Teoría.....	27
3.1 Modelos mecánicos	27
i. Modelo de Maxwell	28
3.2 Aproximaciones del espectro de tiempos de relajación.....	30
i. Espectro tipo ley de potencia	30
ii. Espectro tipo cuña	31
3.3 Reometría	32
3.4 Principio de superposición tiempo-temperatura.....	34
i. Construcción de curvas maestras	37
Capítulo 4. Desarrollo experimental	40
4.1 Análisis composicional.....	40
4.2 Reometría	40
Capítulo 5. Resultados y discusión	42
5.1 Caracterización reométrica.....	42

i. Flujo cortante simple en estado estacionario.....	42
ii. Flujo cortante oscilatorio de pequeña amplitud	46
iii. Relajación de esfuerzos.....	50
5.2 Modelado reológico.....	51
i. Modelado con la ecuación de Maxwell generalizada.....	51
ii. Espectro de tiempos de relajación discreto	53
iii. Modelado con el espectro tipo ley de potencia	55
iv. Modelado con el espectro tipo cuña.....	58
5.3 Conclusiones	60
5.4 Trabajo futuro.....	61
Anexo: cálculo de ecuaciones	63
Referencias.....	70

Nomenclatura

Símbolo	Variable	Unidades
t	Tiempo	[s]
η	Viscosidad	[Pa s]
γ	Deformación	[1]
γ_0	Deformación constante	[1]
$\dot{\gamma}$	Rapidez de deformación	[1/ s]
$\dot{\gamma}_0$	Rapidez de deformación constante	[1/s]
τ_{21}	Esfuerzo cortante	[Pa]
τ_0	Esfuerzo constante	[Pa]
G	Módulo elástico (ley de Hooke)	[Pa]
$G'(\omega)$	Módulo elástico	[Pa]
$G''(\omega)$	Módulo viscoso	[Pa]
$G(t)$	Módulo de relajación	[Pa]
ω	Frecuencia	[1/s]
λ	Tiempo de relajación	[s]
η_0	Viscosidad a rapidez de deformación cero	[Pa s]
$\eta^*(\omega)$	Viscosidad compleja	[Pa/s]
$H(\lambda)$	Espectro de tiempos de relajación	[Pa]
T	Temperatura	[K]
ρ	Densidad	[Kg/m ³]

Índice de tablas

Tabla 1. Modelos empleados para describir la viscosidad del crudo	21
Tabla 2. Predicciones del modelo de Maxwell simple.	28
Tabla 3. Comparación de cuatro geometrías comunes.....	33
Tabla 4. Análisis SARA.....	40
Tabla 5. Modos empleados en la Figura 17.....	52
Tabla 6. Valores empleados en la Figura 25.	60

Índice de figuras

Figura 1. Reservas Mundiales Probadas 2015.....	12
Figura 2. Composición de las reservas de crudo de México en miles de millones de barriles.	13
Figura 3. Izquierda: representación esquemática de la asociación y formación de una red de asfaltenos. Derecha: elasticidad del crudo evidenciada por la relación del módulo viscoso y elástico. C^* es la concentración crítica en ambas figuras.	18
Figura 4. Modelo de Maxwell.....	28
Figura 5. Superposición de dos curvas de módulo elástico medidas a dos temperaturas diferentes. 38	
Figura 6. Izquierda: reómetro AR-G2 esfuerzo controlado; derecha: muestra de crudo.	41
Figura 7. Viscosidad cortante del petróleo a diferente temperatura.....	42
Figura 8. Curva maestra de viscosidad cortante. Temperatura de referencia: 15°C.	44
Figura 9. Factores de corrimiento horizontal de la curva maestra de flujo cortante simple.....	45
Figura 10. Factores de corrimiento vertical de la curva maestra de flujo cortante simple.	45
Figura 11. Módulo viscoso a diferentes temperaturas.....	46
Figura 12. Módulo elástico a diferentes temperaturas.	47
Figura 13. Curva maestra del flujo cortante oscilatorio. Temperatura de referencia: 15 °C.....	48
Figura 14. Factores de corrimiento horizontal de flujo cortante oscilatorio de pequeña amplitud..	49
Figura 15. Regla de Cox-Merz.....	50
Figura 16. Relajación de esfuerzos. Temperatura: 15 °C.....	51
Figura 17. Modelado con la ecuación de Maxwell generalizada..	52
Figura 18. Espectro de tiempos de relajación discreto.....	54
Figura 19. Comparación espectro de tiempos de relajación discreto vs. módulo de relajación.	55
Figura 20. Espectro tipo ley de potencia.	55
Figura 21. Intervalo de desplazamiento vertical.	56
Figura 22. Predicción del módulo relajación del espectro ley de potencia.	57
Figura 23. Predicciones de $G'(\omega)$ y $G''(\omega)$ del espectro tipo ley de potencia.	58
Figura 24. Espectro tipo cuña.....	59
Figura 25. Predicciones de $G'(\omega)$ y $G''(\omega)$ del espectro tipo cuña.	59

Resumen

El crudo pesado es un fluido complejo que representa una reserva energética mundial importante; sin embargo, su extracción, transporte, y procesamiento, involucra grandes retos asociados con su reología. Numerosos estudios se han realizado en torno a comprender la viscoelasticidad del petróleo; no obstante, se han utilizado ecuaciones y modelos empíricos para predecir la viscosidad no newtoniana del petróleo: pocos esfuerzos por modelar matemáticamente la viscoelasticidad del crudo pesado han sido reportados.

En este contexto, en el presente trabajo se caracteriza y modela la viscoelasticidad lineal de una muestra de crudo pesado. En la caracterización se emplearon técnicas reométricas; los resultados son modelados con la ecuación de Maxwell generalizada, un espectro de tiempos de relajación tipo ley de potencia, y uno tipo cuña, propuestos con base en la evidencia experimental.

Se determinó que el comportamiento térmico del crudo estudiado es del tipo Williams-Landel-Ferry, y se confirmó la validez del principio de superposición tiempo-temperatura para este sistema. Se determinó que el modelo de Maxwell generalizado puede ser empleado para modelar e interpretar físicamente el sistema de crudo pesado. El espectro de tiempos de relajación tipo cuña propuesto arroja una buena aproximación a los datos experimentales del módulo viscoso y del módulo elástico.

La estructura de este trabajo es la siguiente: en el Capítulo 1, se da una introducción al empleo e importancia de los fluidos complejos en la industria petrolera, y se describen algunos antecedentes relevantes relacionados con el tema; en el Capítulo 2, se establece la aportación al conocimiento de la presente investigación, y se acota su alcance; en el Capítulo 3, se describe la teoría básica involucrada en este trabajo; en el Capítulo 4, se reporta la metodología experimental; finalmente, en el Capítulo 5, se presentan y discuten los resultados obtenidos, así como las conclusiones de esta investigación.

Capítulo 1. Introducción

1.1 Reología en la industria petrolera

La industria del petróleo es clasificada de manera general en tres grandes ramas: (i) *upstream*¹, que incluye las operaciones de exploración, perforación y producción de crudo, y (ii) *downstream*², que involucra el transporte, almacenamiento, y transformación industrial de gas y aceite para generar productos químicos de alto valor agregado [1]. El presente trabajo se circunscribe en el contexto de la industria de exploración y producción de petróleo.

Las principales actividades de la industria de exploración y producción consisten en la búsqueda, producción y agotamiento estratégico de yacimientos de fluidos petroleros de manera que se maximice su valor económico a largo plazo; dentro de un contexto de seguridad laboral y medioambiental.

i. Fluidos complejos empleados en la industria petrolera

Los fluidos complejos a menudo son descritos como materiales multicomponentes que fluyen exhibiendo un comportamiento no newtoniano, que pueden presentar una estructura que cambia cuando es sometida a flujo, y propiedades anisotrópicas³. Los fluidos complejos son ampliamente utilizados en distintas industrias; por ejemplo, la química, alimenticia, farmacéutica y cosmética. Algunos ejemplos de fluidos complejos incluyen, líquidos poliméricos, suspensiones, partículas coloidales, soluciones micelares y espumas líquidas.

¹ Corriente arriba (*upstream*): las actividades relativas a la exploración, producción y entrega a una terminal de exportación de petróleo crudo [1].

² Corriente abajo (*downstream*): aquellas actividades que tienen lugar entre la carga de aceite crudo en la terminal de transportación y la utilización del aceite por el usuario final. Esto comprende la transportación de aceite crudo a través del océano, el abastecimiento y la comercialización, la refinación, la distribución y el mercadeo de los productos derivados del aceite [1].

³ Las propiedades anisotrópicas son aquellas propiedades físicas cuyo valor depende según la dirección en la cual son examinadas; por ejemplo, elasticidad, conductividad, temperatura, dilatación térmica, etc.

Así mismo, en la industria petrolera los fluidos complejos forman parte de los procedimientos rutinarios (e.g., inyección artificial de químicos) y ocupan un papel central. Si se observan las etapas más generales en la construcción y aprovechamiento de un pozo petrolero, se puede encontrar que existe una gran variedad de fluidos complejos empleados en ciertas operaciones, donde la reología juega un papel importante en el diseño de materiales que permitan afrontar los retos característicos de cada una de éstas.

En la perforación de pozos, se requieren fluidos que sean eficientes en el arrastre de los lodos de perforación, económicos, y que minimicen su impacto ambiental. Después, en la operación de cementación, se requiere de cementos que aseguren la integridad del fraguado frente a los esfuerzos generados por el flujo, esfuerzos tectónicos y cambios en la presión. En tanto, durante la producción, se requiere de un mayor entendimiento reológico de problemas relacionados con fluidos complejos que presentan alta viscosidad, tales como la deposición de asfaltenos y parafinas. Posteriormente, en la etapa de recuperación mejorada, se tiene la inyección de polímeros y otros aditivos que mejoren el desplazamiento del petróleo dentro de la formación. Finalmente, durante el transporte de fluidos petroleros, se requiere de la inyección de químicos para resolver incrustaciones minerales, y de una caracterización exhaustiva del fluido petrolero para poder predecir cambios de fase a lo largo de la línea. En general, la composición de los fluidos complejos empleados en estas operaciones dependerá de la función deseada.

Existe un amplio campo de aplicación de la reología dentro de la industria petrolera; sin embargo, el fluido complejo de mayor importancia para dicha industria es el petróleo mismo. Por esta razón, en el presente trabajo se decidió estudiar únicamente la reología del crudo. El petróleo ha sido descrito como una mezcla de compuestos de hidrocarburos de diferente peso molecular, y con una gran variación en viscosidades del orden de varias décadas. Bajo condiciones determinadas, puede presentar un comportamiento reológico puramente newtoniano, no newtoniano, viscoelástico y casi sólido elástico [2].

ii. La importancia del petróleo pesado

La industria del petróleo es una de las más importantes a nivel mundial ya que los combustibles fósiles son la principal fuente energética para las actividades humanas, y la materia prima para la producción de distintas especies químicas precursoras ocupadas en la industria química; i.e., el gas natural, propano, diésel, amoniaco, y polietileno, entre otros. De acuerdo a la Administración de Información de la Energía de los Estados Unidos de América (EIA, por sus siglas en inglés), en el año 2015 los países de mayor producción diaria de petróleo fueron: Estados Unidos, Arabia Saudita y Rusia, con una producción de más de 10 millones de barriles; seguidos por China y Canadá, con una producción de alrededor de 5 millones de barriles; más tarde, en el grupo de los países cuya producción fluctúa entre los 2 millones de barriles, se encuentra México.

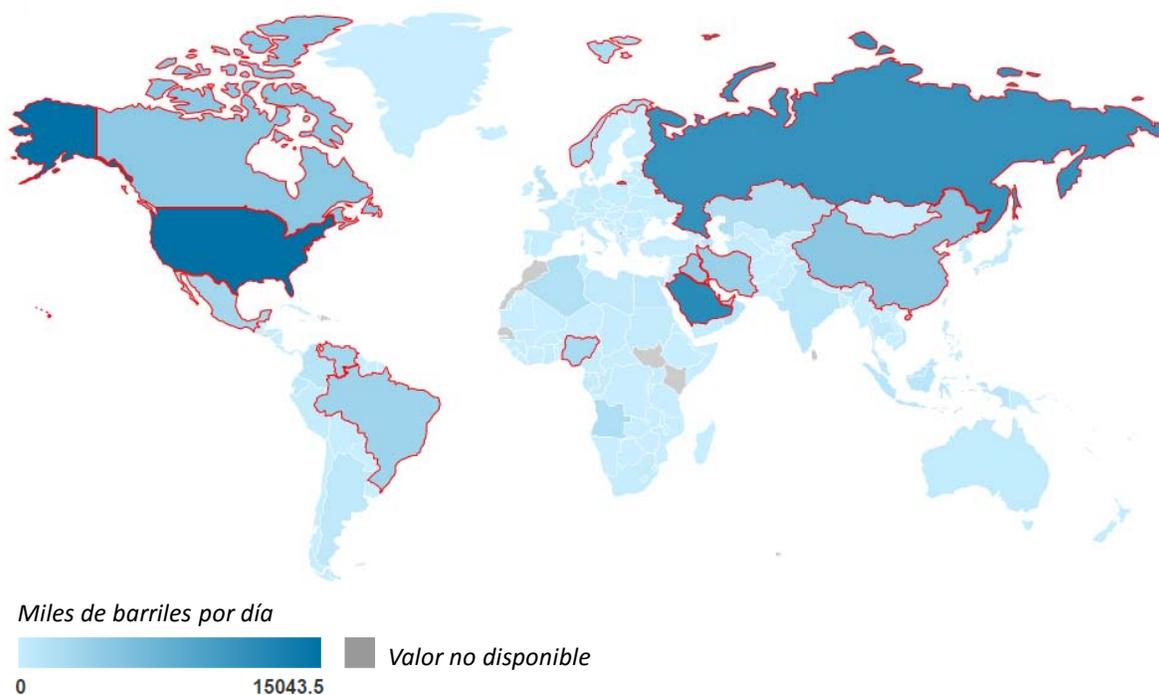


Figura 1. Reservas Mundiales Probadas 2015. Tomado de: [3].

Empero, es importante señalar que, en la actualidad, la mayoría de los descubrimientos de yacimientos petroleros se ha concentrado en el descubrimiento de crudo pesado y extra pesado, especialmente en el hemisferio occidental (ver Figura 1). De acuerdo a Petróleos Mexicanos, al 1 de

enero de 2015 las reservas totales de hidrocarburos del país, también denominadas 3P⁴, ascendían a 37,405 millones de barriles de petróleo crudo equivalente: 13,017 millones de barriles en reservas probadas⁵, 9,966 millones de barriles en reservas probables⁶ y 14,421 millones de barriles en reservas posibles⁷. Las reservas 3P están conformadas de 69% de crudo, 8% de condensados y líquidos de planta, y 23% de gas seco equivalente a líquido. Por su parte, la reserva 3P de crudo alcanzó 25,825 millones de barriles: 56% de crudo pesado, 33% de crudo ligero y 11% de crudo superligero [4] (ver Figura 2).



Figura 2. Composición de las reservas de crudo de México en miles de millones de barriles. Tomado de: [4].

⁴ También llamadas reservas totales, es la suma de las reservas clasificadas como probadas más probables más posibles [39].

⁵ Reservas probadas: son aquellas cantidades de aceite, que, mediante el análisis de datos de geociencia e ingeniería, puede estimarse con una certidumbre razonable que son económicamente producibles —desde una fecha en adelante, de yacimientos conocidos, y bajo las condiciones económicas actuales, métodos de operación, y regulaciones del gobierno— antes de que los contratos que proveen el derecho de operar expiren, a menos de que la evidencia indique que su renovación es razonablemente segura, independientemente de que método (probabilista o determinista) fue usado para la estimación. El proyecto de extracción de hidrocarburos deberá haber comenzado o el operador deberá estar razonablemente seguro de que comenzará el proyecto en un periodo de tiempo razonable [40].

⁶ Reservas probables: son aquellas reservas adicionales que tienen menos certidumbre de ser recuperadas que las reservas probadas, pero que, en adición con las reservas probadas, son tan probables como no, de ser recuperadas. Esta definición proporciona una guía para el uso de métodos deterministas y probabilísticos. La definición aclara que, cuando se emplean métodos deterministas, es tan probable como no, que las cantidades recuperadas serán iguales o excederán la suma estimada de las reservas probadas más probables. Similarmente, cuando se emplea un método probabilístico, debe haber al menos el 50 % de probabilidad de que las cantidades recuperadas serán iguales o excederán el estimado de reservas probadas más probables [40].

⁷ Reservas posibles: incluyen aquellas reservas adicionales que tienen menos certidumbre de ser recuperadas que las reservas probables. Cuando se emplean métodos deterministas, la cantidad total recuperada de un proyecto tiene una probabilidad baja de exceder la suma de las reservas probadas, probables y posibles. Cuando se emplea un método probabilístico, debe haber al menos un 10 % de probabilidad de que la cantidad recuperada igualará o excederá la suma estimada de reservas probadas, probables y posibles [40].

Sin embargo, el petróleo pesado generalmente se deja de lado como recurso energético debido al alto costo y dificultades técnicas de extracción, transporte y procesamiento asociados a éste. Estos retos están estrechamente relacionados con las propiedades de flujo de este recurso [5]. Las principales características que ayudan a definir el petróleo pesado incluyen, una calidad inferior a 20 ° API y viscosidades muy altas. Ambos, viscosidad y densidad, representan propiedades clave durante el transporte y el procesamiento de petróleo crudo, respectivamente [6]. Por un lado, la densidad del petróleo puede proporcionar información acerca de los posibles productos de procesamiento; por otra parte, la viscosidad indica la facilidad con que fluirá el petróleo crudo [6]. En este orden de ideas, se puede establecer que el conocimiento de la viscoelasticidad del crudo pesado, podría ayudar a desarrollar nuevas tecnologías capaces de hacer rentable su recuperación.

1.2 Antecedentes

Con la finalidad de entender la viscosidad de fluidos complejos, es necesario tener en cuenta su estructura. El crudo pesado se puede fraccionar en cuatro grupos con base en un criterio de solubilidad: saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos. Este último grupo, los asfaltenos, es la fracción del crudo soluble en tolueno e insoluble en n-heptano. La mezcla de saturados, aromáticos y resinas son nombrados maltenos. Las resinas y los asfaltenos son los componentes más pesados y polares del crudo. En la subsección (i), se presentan resultados relevantes sobre la relación entre la estructura y la viscosidad de soluciones de asfaltenos, necesarios para entender la viscoelasticidad del petróleo. En la subsección (ii), se describen algunos estudios sobre la viscoelasticidad del crudo pesado; y finalmente, en la subsección (iii) se mencionan los modelos que han sido empleados para modelar la viscosidad y viscoelasticidad del petróleo.

i. Relación estructura-viscosidad de soluciones asfálticas

Actualmente, los asfaltenos son considerados una de las principales causas de la alta viscosidad del crudo pesado, y de soluciones de asfaltenos en general [7]. Las principales fuerzas

que actúan en agregados de asfaltenos son Van der Waals, fuerzas de Coulomb, interacciones repulsivas y puentes de hidrógeno. Existen dos modelos propuestos que describen el comportamiento de las soluciones de asfaltenos. El primero, propuesto por Laux et al. [8], plantea una analogía para el comportamiento de las soluciones de asfaltenos con aquel correspondiente a las soluciones poliméricas. El segundo, de Altgelt et al. [9], considera que las soluciones de asfaltenos consisten en partículas sólidas e insolubles mantenidas en solución por las resinas; éstas son adsorbidas en las partículas de asfaltenos proveyendo de una estabilización estérica [9]. A continuación, se describen ambos trabajos.

En el trabajo de Laux et al. [8], se estudian diferentes factores que afectan la estabilidad de sistemas coloidales del petróleo por medio de la determinación de puntos de floculación. En la descripción física de estos sistemas, los asfaltenos son comparados con macromoléculas solvatadas y las resinas son consideradas parte del solvente. Para interpretar los resultados de la determinación de puntos de floculación, una serie de equilibrios son tomados en cuenta: (i) el equilibrio de solubilidad de los asfaltenos; (ii) el equilibrio de adsorción y el equilibrio interfacial durante la formación de partículas primarias; y, (iii) la agregación y coagulación. Hirschberg et al. (1982), también proponen una serie de equilibrios análogos a una reacción de polimerización para representar este proceso de floculación [10].

Laux et al. [8], encontraron que las soluciones de asfaltenos se comportan de manera similar a las soluciones poliméricas. Esta observación radica en la influencia de la concentración en los puntos de floculación de residuos de petróleo; tal como, de manera análoga, las soluciones poliméricas presentan una dependencia con la concentración. El autor emplea relaciones propuestas para soluciones poliméricas, para interpretar los resultados de los puntos de floculación que obtuvo en su estudio.

Por su parte, el modelo de Altgelt et al. [9], apunta que la viscosidad de soluciones de asfaltenos está definida principalmente por la agregación de estas sustancias, cuyo grado de

agregación depende de la estructura, peso molecular, concentración y poder de solubilidad del solvente. Algelt et al. [9], establece una dependencia entre la concentración de asfaltenos y la viscosidad intrínseca⁸ de la solución. Para ello, el autor define dos tipos de agregación: intramolecular e intermolecular.

La agregación intramolecular consiste en la agrupación de láminas de anillos aromáticos condensados y nafténicos que se apilan dentro de un mismo espacio, permitiendo un incremento en el peso molecular sin un aumento significativo del radio. La consecuencia es que una molécula agregada internamente aumentará en menor medida la viscosidad de la solución que una molécula extendida del mismo peso molecular. La agregación intermolecular ocurre a una concentración de asfaltenos determinada; al aumentar la concentración, grandes partículas de formas extendidas se generan. Como resultado, se tiene un aumento en la viscosidad intrínseca que es más evidente en los asfaltenos de alto peso molecular, que en aquellos de bajo peso molecular⁹.

Los asfaltenos de bajo peso molecular (< 10 000) dan lugar a valores bajos de viscosidad intrínseca, indicando un alto grado de compactibilidad molecular. Ya que los asfaltenos más ligeros tienen únicamente láminas separadas de anillos condensados, pueden agregarse solamente en pilas individuales; su agregación no tiene el efecto entrecruzante encontrado en asfaltenos más grandes.

Los asfaltenos con alto peso molecular (>20 000) cuentan con moléculas más grandes que pueden agregarse para formar mancuernas u otras estructuras más complejas, combinando una alta compactibilidad local con formas extendidas; exhibiendo así, una resistencia hidrodinámica y viscosidad intrínseca mayor. Los asfaltenos más pesados, al consistir de varios sistemas de anillos condensados, se agregan simultáneamente en varias capas con otras moléculas. Si varias moléculas son conectadas de esta manera, pueden formarse redes extendidas; entonces, la viscosidad de la solución aumenta rápidamente y, a una concentración de asfaltenos suficientemente alta, el sistema

⁸ La viscosidad intrínseca es una medida de la contribución del soluto a la viscosidad de la solución. Es definida como: $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_{\text{solvente}}}{C \eta_{\text{solvente}}}$

⁹ Los pesos moleculares de asfaltenos usados en este estudio fueron: 960, 8000, 20000 y 25000 [9].

gela¹⁰. Finalmente, en dicha investigación se indica que el grado de agregación de los asfaltenos, depende en gran medida del medio en el que se encuentren; los solventes pobres fortalecen la agregación.

ii. Viscoelasticidad del petróleo

En la subsección anterior se presentaron resultados relevantes sobre la relación entre la viscosidad y las soluciones asfálticas. El petróleo pesado contiene un alto porcentaje de asfaltenos; sin embargo, el medio en el que se encuentran disueltos, los maltenos, es una mezcla multicomponente de mayor complejidad que los solventes puros con los que usualmente se llevan a cabo los estudios con soluciones de asfaltenos. En esta subsección, se presentan algunos trabajos realizados que emplean directamente la combinación asfaltenos-maltenos, y su consecuencia en la viscoelasticidad del crudo pesado.

Una de las estrategias que se han seguido para determinar el efecto de la concentración de asfaltenos en el crudo pesado, ha sido estudiar la estructura molecular de éstos por medio de pruebas de dispersión de rayos X en pequeño ángulo (SAXS, por sus siglas en inglés), y ligarlo con el comportamiento reológico correspondiente en pruebas de flujo oscilatorio [11], [12], [13]. Al respecto, para poder determinar la influencia de la concentración, Henaut et al. [11], prepararon muestras recombinadas de maltenos y asfaltenos en diferente proporción. Para validar este método, el autor comprobó que las propiedades reológicas del crudo inicial y su muestra recombinada fueran las mismas.

En su trabajo, este autor encontró la existencia de dos dominios de concentración de asfaltenos: un sistema diluido y uno semi-diluido (también llamado concentrado), que se diferencian a partir de una concentración crítica. El sistema diluido está caracterizado por tener una

¹⁰ La transición de un sol a un gel. Un sol es una suspensión coloidal de partículas sólidas disueltas en un medio líquido. Pueden fluir cuando la concentración de partículas es muy baja; cuando la concentración de partículas se vuelve muy grande, se convierte en tipo-sólido y deja de fluir. No obstante, la transición de un sol a un gel también puede ser inducida sin cambiar la concentración de las partículas; por ejemplo, con la adición de algún químico que modifique la interacción de éstas [41].

viscosidad relativa¹¹ que aumenta de manera casi lineal con la fracción peso de asfaltenos y un comportamiento puramente viscoso. Por otra parte, la viscosidad relativa del sistema semi-diluido aumenta drásticamente con el contenido de asfaltenos; además, pruebas de flujo oscilatorio determinaron que la relación G''/G' , disminuye, presentando una mayor relevancia de propiedades viscoelásticas (Figura 3).

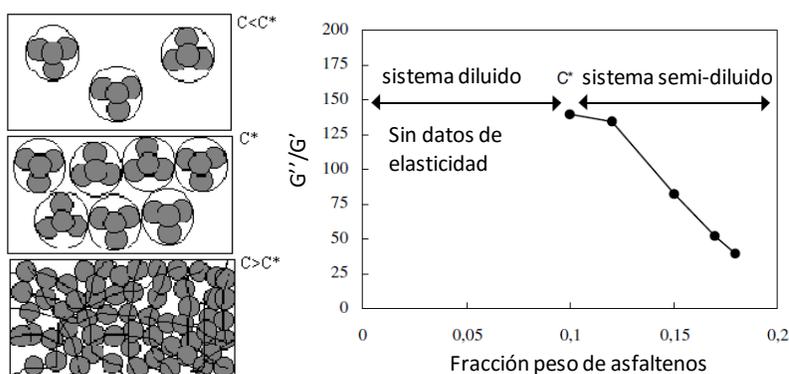


Figura 3. Izquierda: representación esquemática de la asociación y formación de una red de asfaltenos. Derecha: elasticidad del crudo evidenciada por la relación del módulo viscoso y elástico. C^* es la concentración crítica en ambas figuras. Tomado de: [11].

En cuanto a la estructura molecular, las pruebas SAXS arrojaron un tamaño de partícula constante para el sistema diluido y una correlación en longitud para el sistema semi-diluido; esto se interpreta como la formación de una red por el entrecruzamiento de asfaltenos.

Por tanto, ambas técnicas experimentales (pruebas oscilatorias y SAXS) concuerdan en la existencia de una concentración crítica que separa los dos dominios de concentración descritos arriba. Finalmente, el autor señala que el crudo pesado pertenece al dominio semi-diluido cuyo comportamiento es análogo al de las soluciones poliméricas semi-diluidas, particularmente aquellas de carácter anfifílico¹².

¹¹ Calculada como la relación entre la viscosidad de la suspensión y la viscosidad de los maltenos:

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_{\text{maltenos}}}$$

¹² Anfifílico: Producto que contiene en su molécula conjuntamente uno o varios grupos hidrófilos y uno o varios grupos hidrófobos [43].

En el año 2004, Pierre et al. [13], realizaron un trabajo bajo el mismo esquema de correlacionar técnicas reométricas y de SAXS para investigar la estructura del crudo pesado. En general, reportan hallazgos en congruencia a los de Hénaut. Las principales aportaciones de este trabajo, consisten en la determinación del papel que juegan las resinas en el crudo pesado, la influencia de solventes polares y anfífilicos, y el efecto de la temperatura en la viscosidad.

Con respecto al papel de las resinas, Pierre et al. [13], varió la cantidad de estas sustancias precipitadas con respecto al contenido de asfaltenos y al medio de solución. Confirmó que las resinas retrasan la aparición del régimen concentrado; y que, además, las resinas pueden disociar y estabilizar los asfaltenos, de manera que son capaces de reducir la viscosidad de las soluciones. Sobre la influencia del medio de solución, mostró que una pequeña adición de alcohol en un solvente aromático, reduce la asociación de asfaltenos.

Para estudiar el efecto de la temperatura en la viscosidad del crudo, se construyó una curva maestra de flujo oscilatorio (G'' , G') con base en pruebas entre $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, y el principio de superposición tiempo-temperatura. Se encontró que, por arriba de los $10\text{ }^{\circ}\text{C}$, el comportamiento es newtoniano; empero, por debajo de los $10\text{ }^{\circ}\text{C}$, el crudo se comporta como un fluido adelgazante sin esfuerzo de cedencia. Este comportamiento adelgazante, es atribuido al arreglo de asfaltenos entrecruzados sometidos a corte. En el régimen concentrado, las partículas interactúan con altas fuerzas coloidales: los asfaltenos se entrecruzan. A bajas temperaturas, las partículas se encuentran totalmente inmovilizadas. La rapidez de deformación modifica estas fuerzas que no tienen tiempo de reestablecerse; por tanto, la viscosidad es menor a altos cortes y el crudo se comporta como pseudoplástico. A altas temperaturas (si no existen cambios significativos en la presión), los asfaltenos tienen suficiente tiempo de acomodarse y el producto permanece newtoniano; es decir, ya que la energía cinética del sistema es mayor, las fuerzas coloidales requieren menor tiempo para reestablecerse.

Otro estudio relevante sobre viscoelasticidad del petróleo es aquel realizado por Abivin et al. en el año 2012 [14]. En este trabajo, se investigaron en 13 aceites pesados diferentes, la dependencia de la temperatura en la viscosidad, y las propiedades reológicas y estructurales.

Se encontró que el modelo de Williams-Landel-Ferry (WLF) puede utilizarse con éxito para describir la dependencia de la temperatura en la viscosidad a rapidez de deformación cero (η_0), en un intervalo de temperatura de (-30, 200) °C. El modelo WLF es una ecuación empírica que puede ser usada para predecir las propiedades viscoelásticas de polímeros a diferentes temperaturas por encima de la temperatura de transición vítrea¹³. La ecuación WLF es de la siguiente forma:

$$\log \left[\frac{\eta T_r \rho_r}{\eta_r T \rho} \right] = \log [a_T] = - \frac{C_1 (T - T_r)}{[C_2 + (T - T_r)]} \quad (1.1)$$

donde η es la viscosidad; T , la temperatura; ρ , la densidad; C_1 y C_2 , parámetros de ajuste; el subíndice r , representa un estado de referencia.

Abivin et al. [14], también realizaron pruebas de corte en estado estacionario y pruebas de flujo cortante oscilatorio de pequeña amplitud para investigar cambios estructurales. En flujo cortante en estado estacionario, se encontró comportamiento newtoniano y, para algunos aceites, bajo ciertas rapidezces de deformación y temperaturas, comportamiento adelgazante al corte, i.e. su viscosidad decrece en función de la rapidez de deformación. Más tarde, se prepararon curvas maestras de flujo oscilatorio a la temperatura de referencia de 1 °C, y se propusieron leyes de potencia para representar los módulos elásticos ($G' \propto \omega^\alpha$) y ($G'' \propto \omega^\beta$) con la finalidad de analizar, de acuerdo a los valores de los exponentes alfa y beta, las diferencias entre los aceites que presentan comportamiento newtoniano y aquellos con carácter viscoelástico.

¹³ Temperatura de transición vítrea: es la temperatura en el cual un polímero cambia de un estado rígido y quebradizo a otro blando y maleable, está presente sólo en polímeros amorfos y es diferente para cada polímero [47].

Por último, para cuantificar el comportamiento reológico, emplearon una ley de potencia del tipo $G(t) = St^{-n}$, con ($n < 1$) y calcularon el exponente de relajación, n , para muestras de crudo con viscosidad η_0 similar. Al analizar dicho exponente n , bajo condiciones de temperatura comparables, encontraron una tendencia entre el carácter viscoelástico del aceite y su contenido de asfaltenos: cuanto mayor sea el contenido de asfaltenos, el valor del exponente de relajación disminuye; entonces, el aceite muestra características viscoelásticas más fuertes. En cambio, cuando el contenido de asfaltenos es menor, el valor del exponente de relajación aumenta y el aceite muestra características viscoelásticas menores.

iii. Modelado de la viscoelasticidad del crudo

A propósito del empleo de modelos reológicos para describir el petróleo, algunos autores se han enfocado en modelar únicamente la viscosidad no newtoniana, valiéndose, ya sea de parámetros empíricos o de ajuste. Otros, se han dedicado al problema de modelar fenómenos reológicos del crudo con alto contenido de ceras. A continuación, se presenta un resumen de diversos trabajos reportados en la literatura, cuyo objetivo cae en cualquiera de los dos anteriores.

Tabla 1. Modelos empleados para describir la viscosidad del crudo

Título del trabajo	Resumen	Modelo
Modelos viscoelásticos para crudo pesado mexicano y comparación con una mezcla de heptadecano y eicosano. Parte I (2005). Referencia: [15].	Se comparó el comportamiento reológico del petróleo con un modelo teórico y con mezclas de alcanos lineales. Realizan pruebas de flujo cortante simple a varias temperaturas y de viscosidad transitoria. Para modelar la viscosidad, emplearon un modelo tipo ley de potencia de tres parámetros, propuesto por Al Zahrani [16]. Para caracterizar la viscoelasticidad del sistema, utilizaron el modelo de Maxwell acoplado la derivada contravariante de Oldroyd.	-Al Zahrani: $\eta(I_{D_2}) = \frac{\sqrt{2}B}{\sqrt{I_{D_2}}} \left[\left(\frac{\sqrt{I_{D_2}} + \sqrt{2}A}{\sqrt{2}A} \right)^n - 1 \right]^{1/n}$ Donde η es la viscosidad, A tiene dimensiones de rapidez de deformación, B dimensiones de esfuerzo, n un parámetro relacionado con el peso molecular y I_{D_2} es el segundo invariante del tensor rapidez de deformación. -Maxwell:

		$\tau_{ij} + \lambda (II_D) \frac{\partial_{ol} \tau_{ij}}{\partial_{ol} t} = \eta (II_D) D_{ij}$ $\frac{\partial_{ol} \tau_{ij}}{\partial_{ol} t} = \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial t} + u_k \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_k} - \tau_{kj} \frac{\partial u_i}{\partial x_k} - \tau_{ik} \frac{\partial u_j}{\partial x_k}$ $; II_D = 2 \dot{\gamma}^2$ <p>Donde τ_{ij} es el componente ij del tensor de esfuerzos; λ, es un tiempo de relajación; t, es el tiempo; D_{ij}, es el componente ij del tensor rapidez de deformación, $\frac{\partial_{ol} \tau_{ij}}{\partial_{ol} t}$, es la derivada contravariante de Oldroyd; u_i, es el componente i de la velocidad; x, es la coordenada espacial; y $\dot{\gamma}$, es la rapidez de deformación.</p>
Modelos viscoelásticos para crudo pesado mexicano y comparación con una mezcla de heptadecano y eicosano. Parte II (2007). Referencia: [17].	Se propuso un modelo de Maxwell modificado con un espectro de relajación $H(\lambda)$ tipo caja, para describir las propiedades viscoelásticas del crudo. El espectro de tiempos de relajación es constante para el intervalo $0 \leq \lambda \leq \lambda_0$, y nulo para $\lambda > \lambda_0$. Donde λ_0 fue empleado como parámetro de ajuste. Adicionalmente se compararon los resultados del crudo con una mezcla de heptadecano y eicosano, sin obtener similitud alguna.	-Módulo elástico: $G'(\omega) = \frac{G_0}{2} \ln(1 + \omega^2 \lambda_0^2)$ -Módulo viscoso: $G''(\omega) = G_0 \tan^{-1}(\omega \lambda_0)$ Donde G' es el módulo elástico; G'' , el módulo viscoso; ω , la frecuencia; G_0 y λ_0 , son constantes.
Teoría de fricción para modelar la viscosidad no newtoniana del crudo (2008) Referencia: [18].	En este trabajo se extendió la teoría de fricción a la descripción de la viscosidad no newtoniana del petróleo. Se introdujo un parámetro de disipación de rapidez de corte para escalar el comportamiento no-newtoniano y un parámetro relacionado con la temperatura de aparición de las ceras. La viscosidad	-Teoría de fricción: $\eta = \eta_0 + \eta_f$ $\eta_0 = \exp \left[\sum_{i=1}^n x_i \ln(\eta_{0,i}) \right]$ $\eta_f = \eta_1 + K_c \eta_h$ Donde x_i es la fracción mol del componente i en una mezcla de n

	<p>total fue separada en un término correspondiente a la viscosidad del gas diluido η_0, y un término de fricción residual η_f.</p>	<p>componentes. η_1 y η_h son parámetros que dependen de coeficientes de fricción. K_c es el parámetro que incluye la dependencia con la rapidez de deformación y está dado por:</p> $K_c = K_0 + \frac{1}{(1 + \gamma_0 \dot{\gamma}^{0.7})} *$ $\exp \left[\frac{(1 + (s_0 (T_r - T_s))^6)(s_1 (T_r - T_s))^3}{(T_r - T_s)^{0.5}} \right]$ <p>Donde T_r es la temperatura reducida, T_s es un estimado de la temperatura reducida de aparición de las ceras. s_0, s_1, s_2 y K_0 son correlacionados de manera lineal con datos experimentales.</p>
<p>Perfiles de viscosidad y asfaltenos en yacimientos con aceite pesado móvil (2012). Referencia: [19].</p>	<p>Se emplearon las ecuaciones de estado de Peng-Robinson y FHZ para calcular los gradientes de concentración de asfaltenos. Los modelos de Pal-Rhodes y Mooney fueron utilizados para correlacionar variaciones de la viscosidad con la profundidad. Estos últimos son correlaciones independientes del esfuerzo.</p>	<p>-Pal-Rhodes:</p> $\frac{\eta}{\eta_0} = \left[\frac{1 - K' \cdot A}{1 - K' \cdot A_0} \right]^{-\nu}$ <p>-Mooney:</p> $\frac{\eta}{\eta_0} = \exp \left[[\eta] \left(\frac{A}{1 - \frac{A}{A_{\max}}} - \frac{A}{1 - \frac{A_0}{A_{\max}}} \right) \right]$ <p>Donde η_0 es una viscosidad de referencia, K' y $[\eta]$ son parámetros de ajuste, A es la fracción masa de asfaltenos, y ν es una constante.</p>
<p>Modelado del comportamiento visco-plástico de crudo parafínico (2013). Referencia: [20].</p>	<p>Se propuso un modelo viscoelástico-plástico, cuyo esfuerzo cortante es separado en un componente elástico y un componente viscoso. Básicamente se buscó modelar el comportamiento viscoelasto-plástico y tixotropía del crudo parafínico. La viscosidad fue caracterizada por una consistencia Δk</p>	<p>-Modelo Mujumbar:</p> $\tau = \tau_e + \tau_v;$ $\tau = \lambda \tau_y \left[1 - \exp(-p \dot{\gamma}^q) \right] + (1 - \lambda) \cdot (k + \lambda \Delta k) \dot{\gamma}^{n_1}$ <p>Donde τ_e es el esfuerzo elástico, τ_v el esfuerzo viscoso, γ es la deformación</p>

	<p>dependiente de la estructura y una consistencia k desestructurada. El modelo fue validado con pruebas de histéresis en crudo parafínico.</p>	<p>cortante, λ es un parámetro estructural, Δk es una consistencia dependiente de la estructura, k consistencia desestructurada, p y q son parámetros, y n_1 representa la dependencia del esfuerzo viscoso con la rapidez de deformación.</p> <p>-Ecuación cinética:</p> $\frac{d\lambda}{dt} = \frac{1}{1 + \gamma^{n_2}} [a(1 - \lambda) - b\lambda\Phi^m]$ <p>Donde b es una constante cinética, m y n_2 son constantes adimensionales, a es una constante cinética de construcción de estructura, y Φ es la energía de disipación.</p>
<p>Propiedades viscoelásticas y modelado constitutivo del bitumen (2013). Referencia: [21].</p>	<p>En este trabajo se estudió el comportamiento viscoelástico del bitumen. Se empleó la ecuación de Maxwell multimodal para representar el módulo de relajación de esfuerzos. También se estudió la viscoelasticidad no lineal, y se usó la ecuación constitutiva K-BKZ.</p>	<p>-Módulo de relajación con Maxwell generalizado</p> $G(t) = \sum_{i=1}^n G_i \exp\left[-\frac{t}{\lambda_i}\right]$ <p>-Ecuación K-BKZ</p> $\tau_{ij} = \int_{-\infty}^t m(t-t') h(I_{C^{-1}}, II_{C^{-1}}) C_{ij}^{-1}(t-t') dt'$ <p>Donde, $m(t)$, $h(I_{C^{-1}}, II_{C^{-1}})$ y $C_{ij}^{-1}(t)$ son la función memoria, la función <i>damping</i>, y el tensor de Finger, respectivamente. $I_{C^{-1}}$, e, $II_{C^{-1}}$ son el primer y segundo invariante.</p>
<p>Comportamiento reológico de un crudo argelino que contiene SDBS como surfactante: pruebas de flujo y estudio en modo dinámico (2015). Referencia: [22].</p>	<p>En este trabajo se estudió el comportamiento reológico del crudo con y sin aditivos reductores de la fricción. Se midieron las características reológicas por medio de pruebas dinámicas a diferente temperatura. Las curvas de flujo cortante fueron analizadas con el ajuste de los modelos Herschel-Bulkley, Bingham y Casson.</p>	<p>-Herschel-Bulkley:</p> $\tau = \tau_c + k\dot{\gamma}^n$ <p>Donde τ_c es el esfuerzo de cedencia, k y n constantes.</p> <p>-Casson:</p> $\tau = \tau_c + \mu_p \dot{\gamma}$ <p>Donde μ_p es la viscosidad plástica.</p> <p>-Bingham:</p> $\tau^{1/2} = k_1 + k_2 \dot{\gamma}^{1/2}$ <p>Donde k_1 es el esfuerzo de cedencia y k_2 es la viscosidad plástica.</p>

Capítulo 2. Objetivos

2.1 Justificación

Pese a los extensos estudios sobre viscoelasticidad, reología, y estructura, de soluciones de asfaltenos, crudos pesados, y crudos parafínicos, se han utilizado ecuaciones y modelos empíricos para predecir la viscosidad no newtoniana de estos fluidos [16], [23], [15], [24], [19]; algunos esfuerzos por modelar la viscoelasticidad han sido reportados. Por esta razón, el presente trabajo busca ampliar el conocimiento sobre la reología del petróleo pesado, mediante la caracterización y subsecuente modelado reológico de su viscoelasticidad lineal.

i. Hipótesis

Si el comportamiento dinámico lineal del crudo pesado puede ser descrito por medio de sus propiedades disipativas y de almacenamiento; entonces, el espectro de tiempos de relajación, puede ser descrito por un modelo generalizado de Maxwell.

2.2 Objetivo general

Modelar el comportamiento viscoelástico lineal del crudo pesado mediante técnicas reométricas, modelos teóricos, y herramientas computacionales. Con ello, la aportación del conocimiento de este trabajo será (i) la caracterización reométrica de una muestra de petróleo crudo, (ii) la obtención del espectro de tiempos de relajación del mismo y (iii) interpretación reológica del sistema.

2.3 Objetivos particulares

- i. Realizar la caracterización reométrica de la muestra.
- ii. Investigar modelos teóricos en la literatura.
- iii. Programar la solución del modelo teórico .
- iv. Modelar los resultados experimentales con una ecuación constitutiva.
- v. Contrastar el modelo matemático con resultados experimentales.

Capítulo 3. Teoría

La reología estudia la deformación y el flujo de fluidos a través de funciones materiales. Una función material define la respuesta (esfuerzo-deformación-tiempo) del fluido cuando es sometido a un flujo bajo condiciones controladas. Existe una amplia gama de funciones materiales; definiciones e interpretaciones de éstas, pueden consultarse en: [25-29].

En particular, este trabajo se acota dentro de la teoría de viscoelasticidad lineal: la región del esfuerzo en el cual éste varía de manera lineal con la deformación. Esto implica que las funciones materiales no dependerán del nivel de deformación ni de la historia previa de deformaciones; empero, esta teoría sólo es aplicable a deformaciones —y velocidades de deformación— de pequeña magnitud [30].

3.1 Modelos mecánicos

Los modelos mecánicos son balances que relacionan el esfuerzo, la deformación y el tiempo en un fluido cuando éste es sometido a flujo. Estos modelos han surgido con el fin de describir el comportamiento viscoelástico lineal. Básicamente, son un conjunto de elementos elásticos y viscosos denotados por resortes y amortiguadores, respectivamente; conectados, ya sea en paralelo o en serie y combinaciones de estos. La principal ventaja de estos modelos se basa en su simplicidad de describir, interpretar, y por tanto deducir el comportamiento reológico de materiales complejos [25-29].

Existe una amplia variedad de modelos mecánicos en la teoría de viscoelasticidad lineal; uno de los modelos más simples —y empleado— de este tipo, es el llamado modelo de Maxwell. A continuación, se describe este modelo y sus principales resultados.

i. Modelo de Maxwell

Este modelo consiste en una deformación tipo Hooke —resorte— conectado en serie a una respuesta de flujo newtoniano —amortiguador— (ver Figura 4). El modelo de Maxwell ha demostrado su utilidad y versatilidad entre diferentes sistemas, especialmente en el campo de los polímeros. La ecuación (3.1) presenta dicho modelo, algunas de sus predicciones relevantes se resumen en la Tabla 2.

$$\tau + \lambda \frac{d\tau}{dt} = \eta_0 \frac{d\gamma}{dt} \quad (3.1)$$

Donde, τ es el esfuerzo; λ , un tiempo de relajación del material; t , el tiempo; η_0 , la viscosidad a baja rapidez de corte; y γ , la deformación.

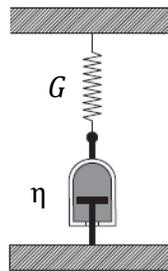


Figura 4. Modelo de Maxwell. Tomado de: [29].

Tabla 2. Predicciones del modelo de Maxwell simple.

Situación	Predicción	Comentario
Movimiento a régimen permanente $\frac{d\tau}{dt}(t) \rightarrow 0$	$\tau = \eta_0 \frac{d\gamma}{dt}$ (3.2)	El modelo se reduce a la ley de Newton
Movimientos instantáneos ($t \rightarrow 0$) $\frac{d\tau}{dt} \gg \tau$	$\tau = G\gamma$ (3.3)	El modelo se reduce a la ley de Hooke
Relajamiento de esfuerzos	$G(t) = \frac{\eta_0}{\lambda} e^{-t/\lambda}$ (3.4)	El modelo predice una exponencial simple

$\frac{d\gamma}{dt} = 0$		
Flujo cortante oscilatorio de pequeña amplitud $\gamma = \gamma_0 \sin[\omega t]$	$G'(\omega) = G_0 \frac{\omega^2 \lambda^2}{1 + \omega^2 \lambda^2}$ (3.5)	El modelo predice una pendiente inicial igual a 1 y final de -1 para el modulo viscoso. Para el modulo elástico predice una pendiente inicial de 2 y un valor constante a frecuencias altas.
	$G''(\omega) = G_0 \frac{\omega \lambda}{1 + \omega^2 \lambda^2}$ (3.6)	

El tiempo de relajación (λ) en el modelo de Maxwell, es característico de cada material. La mayoría de los sistemas requieren un conjunto de tiempos de relajación para obtener una aproximación aceptable del relajamiento de esfuerzos. Esto ha llevado a desarrollar el concepto de la existencia de una distribución, o espectro, de tiempos de relajación del material.

Dicho espectro de tiempos de relajación, $H(\lambda)$, juega un papel significativo dentro de la teoría de viscoelasticidad lineal: puede proporcionar información que quizá no sea tan evidente en otras funciones materiales, y puede ser utilizado para recuperar cualquier función viscoelástica lineal. Otras aplicaciones del espectro de tiempos de relajación incluyen la conversión de un tipo de datos a otro; y puede ser usado como información de entrada a modelos moleculares, por ejemplo, aquellos que relacionan datos reométricos con la distribución de pesos moleculares [31-36].

El módulo de relajación, elástico y viscoso pueden calcularse del modelo de Maxwell generalizado, el arreglo de “n” unidades de Maxwell conectadas en paralelo, empleando un espectro de relajación de la siguiente manera:

$$G(t) = \int_{-\infty}^{\infty} H(\lambda) \exp\left[-\frac{t}{\lambda}\right] d \ln \lambda \quad (3.7)$$

$$G'(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} H(\lambda) \frac{\omega^2 \lambda^2}{1 + \omega^2 \lambda^2} d \ln \lambda \quad (3.8)$$

$$G''(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} H(\lambda) \frac{\omega\lambda}{1 + \omega^2\lambda^2} d \ln \lambda \quad (3.9)$$

Donde, $G(t)$ es el módulo de relajación; ω , la frecuencia; λ , el tiempo de relajación, $G'(\omega)$, el módulo elástico; $G''(\omega)$, el módulo viscoso; y $H(\lambda)$, el espectro de tiempos de relajación.

3.2 Aproximaciones del espectro de tiempos de relajación

El espectro de tiempos de relajación no puede ser medido directamente por medio de un experimento: debe ser extraído por métodos matemáticos. No obstante, se puede aproximar su forma mediante datos experimentales de las funciones materiales que “contienen” su efecto. Se han propuesto variados métodos de cálculo con el fin de obtener un espectro de relajación a partir de mediciones experimentales dinámicas. Sin embargo, de manera sencilla, se puede construir una aproximación al espectro real asumiendo una forma particular del mismo [17], [28], [34].

i. Espectro tipo ley de potencia

Debido a su simplicidad, en este trabajo se asume un espectro de relajación tipo ley de potencia como una primera aproximación, de la que se pretende ampliar la información reológica del sistema. Dicho espectro tiene la forma:

$$H(\lambda)_p = H_0 \left(\frac{\lambda}{\lambda_0} \right)^{-n} \quad (3.10)$$

Donde $H(\lambda)_p$ es el espectro de tiempos de relajación tipo ley de potencia, el término $H_0\lambda_0^n$ y el parámetro n son constantes que se determinarán utilizando datos experimentales. Al sustituir este espectro en las ecuaciones 3.7 a 3.9, arroja el siguiente resultado [28]:

$$G_p(t) = H_0 \left(\frac{t}{\lambda_0} \right)^{-n} \Gamma[n] \quad (3.11)$$

$$G'_p(\omega) = H_0 (\omega \lambda_0)^n \frac{\pi/2}{\sin[n\pi/2]} \quad (3.12)$$

$$G''_p(\omega) = H_0 (\omega \lambda_0)^n \frac{\pi/2}{\cos[n\pi/2]} \quad (3.13)$$

Donde $G_p(t)$ es el módulo de relajación; $G'_p(\omega)$, es el módulo viscoso; $G''_p(\omega)$, el módulo elástico; t , el tiempo; ω , la frecuencia; y $\Gamma[n]$, es la función gamma.

ii. Espectro tipo cuña

El espectro tipo cuña asume una ley de potencia para el espectro de tiempos de relajación en un intervalo de interés y cero para cualquier tiempo fuera de este. Matemáticamente, se expresa de la siguiente manera:

$$H(\lambda)_C = \begin{cases} H_0 \left(\frac{\lambda}{\lambda_{\max}} \right)^{-n}, & \lambda_{\min} \leq \lambda \leq \lambda_{\max} \\ 0, & \lambda < \lambda_{\min}, \quad \lambda > \lambda_{\max} \end{cases} \quad (3.14)$$

Donde $H(\lambda)_C$ es el espectro de tiempos de relajación tipo cuña; λ_{\min} , es el tiempo de relajación mínimo del sistema; λ_{\max} , es el tiempo de relajación máximo; n y H_0 , son constantes que se estimarán con datos experimentales. Este espectro será empleado posteriormente para refinar el espectro tipo ley de potencia inicial. De acuerdo a las ecuaciones 3.7 a 3.9, este espectro predice las siguientes funciones materiales [28], [37]:

$$G_C(t) = H_0 \left(\frac{t}{\lambda_{\min}} \right)^{-n} \left(\Gamma \left[n, \frac{t}{\lambda_{\min}} \right] - \Gamma \left[n, \frac{t}{\lambda_{\max}} \right] \right) \quad (3.15)$$

$$G'_c(\omega) = H_0 \left[\left(\frac{\lambda_{\max}}{\lambda_{\min}} \right)^{-n} (\omega \lambda_{\max})^n \int_0^{\omega \lambda_{\max}} \frac{u^{-n+1}}{1+u^2} du - (\omega \lambda_{\min})^n \int_0^{\omega \lambda_{\min}} \frac{u^{-n+1}}{1+u^2} du \right] \quad (3.16)$$

$$G''_c(\omega) = H_0 \left[\left(\frac{\lambda_{\max}}{\lambda_{\min}} \right)^{-n} (\omega \lambda_{\max})^n \int_0^{\omega \lambda_{\max}} \frac{u^{-n}}{1+u^2} du - (\omega \lambda_{\min})^n \int_0^{\omega \lambda_{\min}} \frac{u^{-n}}{1+u^2} du \right] \quad (3.17)$$

$$H_0 = \frac{-nG_g}{\left[\left(\frac{\lambda_{\max}}{\lambda_{\min}} \right)^{-n} - 1 \right]} \quad (3.18)$$

Donde $G_c(t)$ es el módulo de relajación; $G'_c(\omega)$, es el módulo viscoso; $G''_c(\omega)$, el módulo elástico; t , el tiempo; ω , la frecuencia; $\Gamma[a, b]$, es la función gamma incompleta; y G_g , es el módulo de transición vítrea. La constante H_0 (ecuación 3.18) se determina por normalización (ver Anexo).

Cuando $\lambda_{\min} \rightarrow 0$ y $\lambda_{\max} \rightarrow \infty$, o bien, a frecuencias muy altas, las ecuaciones (3.15-3.17) se simplifican a las expresiones calculadas con el espectro tipo ley de potencia (ecuaciones 3.11-3.13). El modelo generalizado de Maxwell y las ecuaciones (3.11-3.13) y (3.15-3.18) serán empleadas posteriormente para modelar el sistema de este trabajo en el Capítulo 6. Es importante resaltar que estos modelos se escogieron debido a su sencillez y claridad con respecto a otros utilizados en la vasta literatura concerniente al tema. Por otra parte, el número de parámetros de ajuste permite su interpretación física y por lo tanto su relación dinámico estructural con el sistema de estudio, a través de las pruebas reológicas.

3.3 Reometría

La reometría es el conjunto de técnicas experimentales encaminadas a medir las funciones materiales de un sistema. Medir estas funciones es la única forma de poder corroborar la teoría

presentada en la sección anterior. Para poder medir las funciones materiales, se debe diseñar un experimento que reproduzca determinadas situaciones de flujo (i.e., flujo controlado); entonces, el esfuerzo o deformación es registrado y las propiedades materiales son calculadas [29].

Existen distintos tipos de reómetros; aquellos que miden flujos cortantes y los que se enfocan en medir flujos extensionales¹⁴. Dentro de los reómetros dedicados a medir flujos cortantes, es posible generar el flujo por mecanismo de arrastre o diferencia de presión. También es posible utilizar distintas geometrías: cono y plato, platos paralelos, cilindros concéntricos, etc. Cada geometría tiene ventajas, desventajas, y particularidades que deberán ser tomadas en cuenta al momento de seleccionar la más adecuada para caracterizar el fluido. A continuación, se presenta una tabla con la comparación de cuatro geometrías comunes en reometría.

Tabla 3. Comparación de cuatro geometrías comunes. Tomado de: [29].

Característica	Platos paralelos	Cono y plato	Capilar	Couette
Intervalo de esfuerzo	Bueno para altas viscosidades.	Bueno para altas viscosidades.	Bueno para altas viscosidades.	Bueno para bajas viscosidades.
Estabilidad del flujo	Fractura en bordes a rapideces moderadas.	Fractura en bordes a rapideces moderadas.	Fractura a rapideces muy altas, i.e., se observan extruidos distorsionados y fluctuaciones en la presión.	Se observan celdas de Taylor a altos Reynolds debido a inercia; se observan celdas elásticas a altos números de Débora.
Tamaño de la muestra y colocación	< 1g; fácil de colocar.	<1 g; materiales altamente viscosos pueden ser muy difíciles de colocar.	40 g mínimo; fácil de colocar.	10-20g; materiales altamente viscosos pueden ser muy difíciles de colocar.
Manejo de los datos	Se requiere aplicar una corrección a la rapidez de deformación; dicha corrección se ignora en la	Directo.	Se requiere aplicar múltiples correcciones.	Directo.

¹⁴ Los flujos extensionales se encuentran fuera del alcance de este trabajo.

	mayoría de los programas computacionales comerciales.			
Homogeneidad	No; la rapidez de deformación y el esfuerzo cortante varían con el radio.	Si (ángulos pequeños).	No; la rapidez de deformación y el esfuerzo cortante varían con el radio.	Sí (<i>gap</i> angosto).
Efectos de presión	Ninguno.	Ninguno.	Altas presiones en el depósito causan problemas con la compresibilidad del fundido.	Ninguno.
Rapidez de deformación	La rapidez de deformación máxima está limitada por la fractura del borde.	La rapidez de deformación máxima está limitada por la fractura del borde; usualmente no puede obtener datos del tipo adelgazante.	Rapideces de deformación muy altas accesibles.	La rapidez de deformación máxima está limitada por la muestra que se sale de la geometría debido a inercia o efectos elásticos; también pueden desarrollarse flujos secundarios 3D (inestabilidades).
Características especiales	Bueno para muestras rígidas, incluso geles; es posible un amplio intervalo de temperaturas.	El primer coeficiente de esfuerzos normales es medible; es posible un amplio intervalo de temperaturas.	Se dispone de modo flujo o gradiente de presión constante; es posible un amplio intervalo de temperaturas.	Se requiere un <i>gap</i> muy angosto; usualmente limitado a temperaturas moderadas (e.g., $0 < T < 60^{\circ}\text{C}$).

3.4 Principio de superposición tiempo-temperatura

Ya que las propiedades viscoelásticas lineales dependen fuertemente de la temperatura, en esta sección se aborda el principio de superposición tiempo-temperatura y su empleo en la construcción de curvas maestras. Con esta técnica se realiza el tratamiento de resultados en el

Capítulo 5 del presente trabajo. Esta sección está basada principalmente en las referencias [29] y [26].

Existen dos efectos sustanciales a considerar que tiene la temperatura sobre las propiedades viscoelásticas lineales (comúnmente en polímeros): (i) el tiempo de relajación disminuye conforme la temperatura aumenta, y (ii) los módulos de relajación asociados con varias relajaciones son proporcionales a la temperatura absoluta. Una observación experimental importante es que, para muchos materiales —no todos—, los tiempos de relajación (λ_i) y módulos (g_i) tienen la misma dependencia con la temperatura. Este hecho ha llevado a formular el principio de superposición tiempo-temperatura que a continuación se describe.

Considérense los módulos $G'(\omega)$ y $G''(\omega)$ del modelo de Maxwell generalizado. Su dependencia con la frecuencia (ω) denota que son función de la escala de tiempo de deformación. También, son función de la temperatura a través de varios tiempos de relajación λ_i y parámetros (g_i) que caracterizan la respuesta particular del material. Específicamente, $G'(\omega)$ y $G''(\omega)$ son función del producto ($\omega\lambda_i$).

Ahora, se define una función $a_T(T)$ que representa la dependencia de la temperatura sobre los tiempos de relajación. Entonces, se puede escribir:

$$\lambda_i = \tilde{\lambda}_i a_T \quad (3.19)$$

Donde $\tilde{\lambda}_i$ es independiente de la temperatura. Como $G'(\omega)$ y $G''(\omega)$ son función del producto ($\omega\lambda_i$), se tiene:

$$\omega\lambda_i = (a_T \omega) \tilde{\lambda}_i \quad (3.20)$$

Por lo tanto, se podría concluir que una gráfica de G' y G'' versus ($a_T \omega$) deberá ser independiente de la temperatura. Empero, existe otra contribución en la dependencia de la

temperatura a través de los módulos individuales (g_i) asociados con cada tiempo de relajación (λ_i):

$$g_i = \tilde{g}_i T \rho(T) \quad (3.21)$$

Donde \tilde{g}_i es independiente de la temperatura y ρ es la densidad, que es función de la temperatura. Sin embargo, el producto $T\rho$ puede ser factorizado de la función, de manera que $G'/\rho T$ y $G''/\rho T$ sean funciones únicamente de $(a_T \omega)$. Entonces, se puede suprimir toda la dependencia de la temperatura si se grafican las siguientes funciones reducidas:

$$G_r' \equiv \frac{G'(T) T_{ref} \rho_{ref}}{T \rho} \text{ versus } a_T \omega \quad (3.22)$$

$$G_r'' \equiv \frac{G''(T) T_{ref} \rho_{ref}}{T \rho} \text{ versus } a_T \omega \quad (3.23)$$

Donde T_{ref} es una temperatura de referencia y ρ_{ref} es la densidad a dicha temperatura de referencia. Esta técnica, es conocida como el principio de superposición tiempo-temperatura, o el método de las variables reducidas. De manera similar, se pueden obtener otras funciones reducidas:

$$\eta_r^*(a_T \omega) = \frac{G^*(T) T_{ref} \rho_{ref}}{a_T \omega T \rho} = \frac{\eta^* T_{ref} \rho_{ref}}{a_T T \rho} \quad (3.24)$$

$$\eta_r'(a_T \omega) = \frac{G'(T) T_{ref} \rho_{ref}}{a_T \omega T \rho} = \frac{\eta' T_{ref} \rho_{ref}}{a_T T \rho} \quad (3.25)$$

$$\eta_r''(a_T \omega) = \frac{G''(T) T_{ref} \rho_{ref}}{a_T \omega T \rho} = \frac{\eta'' T_{ref} \rho_{ref}}{a_T T \rho} \quad (3.26)$$

$$\eta_r(a_T \dot{\gamma}) = \frac{\eta(T) T_{ref} \rho_{ref}}{a_T T \rho} \quad (3.27)$$

El principio de superposición tiempo-temperatura ha sido observado en una gran variedad de materiales. La función $a_T(T)$ ha sido ampliamente estudiada para muchos sistemas poliméricos,

y cuando dicho principio es empleado correctamente, $a_T(T)$ contiene información importante acerca de la dependencia de la temperatura sobre los tiempos de relajación del material. La función $a_T(T)$ usualmente toma una de dos formas que dependen de la proximidad del intervalo de temperatura experimental a la temperatura de transición vítrea, T_g . Para temperaturas en el intervalo de $T > T_g + 100^\circ\text{C}$, la dependencia con la temperatura es de manera exponencial (ecuación de Arrhenius) [30]:

$$a_T = \exp \left[\frac{-\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right] \quad (3.28)$$

Donde ΔH es la energía de activación asociada a los procesos de relajación, R es la constante de los gases ideales, T es la temperatura absoluta en kelvin, y T_{ref} es la temperatura de referencia. Cerca de la temperatura de transición vítrea de polímeros, la energía de activación disminuye. Esta disminución ha sido explicada por el volumen extra libre creado por una expansión térmica, lo cual lleva a la ecuación de Williams-Landel-Ferry (WLF):

$$\log[a_T] = \frac{-C_1(T - T_{ref})}{C_2 + (T - T_{ref})} \quad (3.29)$$

Donde C_1 y C_2 son parámetros del modelo. De manera general, se ha encontrado que este modelo es válido en el intervalo de $T_g < T < T_g + 100^\circ\text{C}$ [30]. Para muchos materiales, cuando la temperatura de referencia se toma como la temperatura de transición vítrea, se han encontrado los valores universales de $C_1 = 17.44$ y $C_2 = 51.6K$ [29].

i. Construcción de curvas maestras

El concepto de superposición tiempo-temperatura es empleado principalmente para representar una gran cantidad de datos experimentales en únicamente dos gráficas: la curva maestra, y la curva

de factores de corrimiento contra la temperatura. La curva maestra presenta la respuesta reológica del material en una ventana de observación extendida; la curva de factores de corrimiento indica la manera en que la propiedad reológica depende de la temperatura ($a_T(T)$).

Una curva maestra se construye de la siguiente manera. Se obtienen las curvas de la propiedad material ($G'(\omega)$, $G''(\omega)$, $\eta(\dot{\gamma})$, etc.) a diferentes temperaturas en un intervalo limitado de frecuencia o rapidez de deformación. Estas curvas poseen una forma similar. Entonces, se desplazan los datos de manera horizontal y/o vertical (temperaturas altas corresponden a frecuencias/rapidez de deformación bajas) hasta que los valores se alineen y las curvas a distintas temperaturas se superpongan suavemente (ver Figura 5).

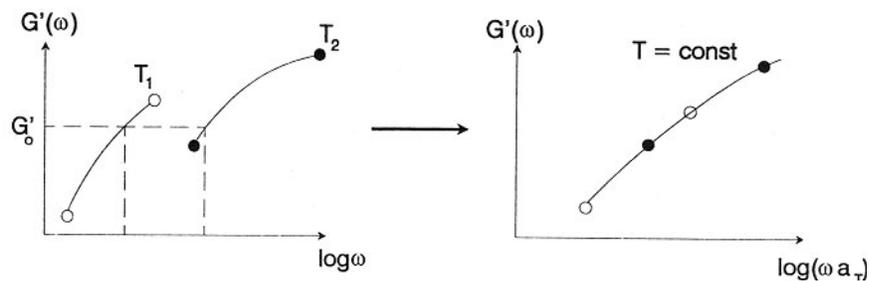


Figura 5. Superposición de dos curvas de módulo elástico medidas a dos temperaturas diferentes. Tomado de: [30].

Las curvas maestras también son usadas para poder inferir propiedades reológicas bajo condiciones que son difíciles o imposibles de alcanzar experimentalmente; por ejemplo, para predecir módulos a muy bajas, o muy altas frecuencias. Este tipo de extrapolaciones son de alguna manera riesgosas, ya que no pueden ser verificadas experimentalmente y dependen de la validez del principio de superposición tiempo-temperatura; es decir, en asumir que todos los tiempos de relajación poseen la misma dependencia térmica. No obstante, el empleo de la superposición tiempo-temperatura es muy práctico ya que permite obtener la respuesta reológica de un material sobre un intervalo dinámico mucho más amplio que el de una prueba individual. Un experimento en un intervalo de cuatro décadas de frecuencia puede ser fácilmente extendido a ocho o más [29].

Cuando las curvas fallan en superponerse suavemente como se discutió, indica que los tiempos de relajación del material asociados no comparten la misma dependencia térmica. Esto se espera en mezclas de fases separadas; por ejemplo, si en una mezcla de dos componentes, uno de ellos se encuentra cerca de su temperatura de transición vítrea, y el otro no. Se han observado desviaciones de la superposición tiempo-temperatura en polímeros semicristalinos y polímeros ramificados (polímeros estrella). Los materiales que no siguen el principio de superposición tiempo-temperatura son llamados termográficamente complejos, y su comportamiento debe ser examinado de manera separada a cada temperatura y rapidez de deformación/frecuencia de interés [29].

Capítulo 4. Desarrollo experimental

4.1 Análisis composicional

La muestra de crudo pesado se caracterizó mediante análisis composicional de solubilidad: saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos (SARA). Los resultados se reportan en la Tabla 4. Además, la muestra presenta una densidad de 10 ° API y un alto contenido de asfaltenos (10.54 % peso).

Tabla 4. Análisis SARA.

Grupo	% Peso
Saturados	5.45
Aromáticos	10.53
Resinas	73.35
Asfaltenos	10.54

4.2 Reometría

Las pruebas reométricas se realizaron en un reómetro AR-G2-esfuerzo controlado TA®-Instruments usando una geometría de platos paralelos de 40 mm de diámetro. Las pruebas se realizaron en un intervalo de temperatura reducido (5, 50) °C para mantener la composición de la muestra. Se comprobó que no existiera una volatilización significativa de los componentes más ligeros mediante la repetibilidad de los resultados. Las pruebas incluyeron flujo cortante simple en estado estacionario (destrucción de la estructura), flujo cortante oscilatorio de pequeña amplitud (respuesta mecánica), y relajación de esfuerzos (equilibrio).



Figura 6. Izquierda: reómetro AR-G2 esfuerzo controlado; derecha: muestra de crudo.

Se obtuvieron curvas de flujo cortante simple en estado estacionario en un intervalo de temperatura de $(5, 50) ^\circ\text{C}$. Se realizaron experimentos de flujo oscilatorio de pequeña amplitud y se midió el módulo elástico y viscoso en un intervalo de temperatura $(0, 40) ^\circ\text{C}$. Entonces, cómo se explica más adelante, se construyeron curvas maestras por medio del principio de superposición tiempo-temperatura (TTS, por sus siglas en inglés) de flujo cortante $\dot{\gamma} \in (0.0001 \text{ a } 1,000) \text{ s}^{-1}$ y de flujo oscilatorio $\omega \in (0.001 \text{ a } 1,000) \text{ rad s}^{-1}$. Finalmente, se midió la relajación de esfuerzos a $T=15 ^\circ\text{C}$ con los siguientes porcentajes de deformación: 0.1, 10, 85 y 200 %.

Capítulo 5. Resultados y discusión

5.1 Caracterización reométrica

En esta sección se presentan los resultados correspondientes a la caracterización reométrica de la muestra de crudo pesado ante (i) flujo cortante simple en estado estacionario, (ii) flujo cortante oscilatorio de pequeña amplitud y (iii) relajación de esfuerzos.

i. Flujo cortante simple en estado estacionario

Se ha reportado que el petróleo puede exhibir comportamiento newtoniano a altas temperaturas, y a bajas, adelgazante al corte; este trabajo concuerda con esas mediciones [2], [12-14], [24], [38]. En la Figura 7 se presentan las curvas de viscosidad cortante entre un intervalo de temperaturas de $T \in (5, 50) \text{ }^\circ\text{C}$; no se realizaron pruebas a una temperatura mayor $T_1 > T$ para evitar la volatilización de los componentes más ligeros del crudo. Por debajo de una temperatura de $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ se aprecia que la viscosidad disminuye monótonamente con la rapidez de corte, este efecto es más pronunciado para las temperaturas de $T = 5 \text{ }^\circ\text{C}$ y $T = 10 \text{ }^\circ\text{C}$.

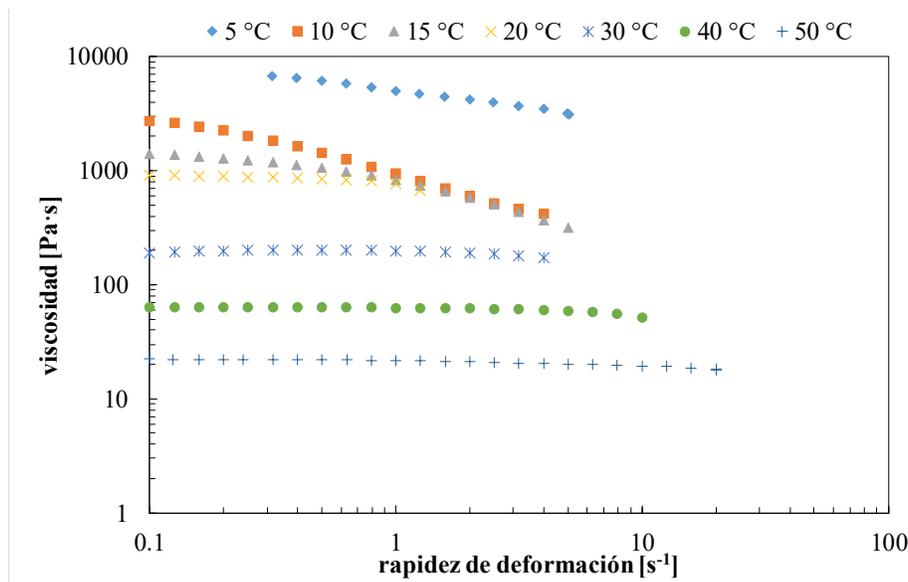


Figura 7. Viscosidad cortante del petróleo a diferente temperatura.

La explicación de este fenómeno se basa en la composición del aceite y su dependencia térmica. Por ejemplo, en el petróleo parafínico, el alto contenido de ceras proporciona el carácter elástico. Particularmente, cuando el sistema alcanza la temperatura de aparición de la parafina, se puede observar un aumento drástico en la viscosidad [2]. Mientras tanto, en el crudo pesado, se cree que el alto contenido de asfaltenos tiene un efecto similar. A alta temperatura, donde la energía cinética del sistema es mayor, la fase viscosa —los maltenos— domina la respuesta de flujo, que es de carácter newtoniano. En cambio, a baja temperatura, la idea de la existencia de una fase elástica —los asfaltenos— se ve reforzada por una fuerte pérdida de estructura evidenciada por la disminución de la viscosidad cortante (ver Figura 7 y Figura 8).

La extracción del petróleo, cuando se trata de yacimientos *offshore*, puede involucrar grandes tirantes de agua que implican un gradiente de temperatura desde el fondo de yacimiento, hasta las instalaciones superficiales. Por tanto, la viscosidad del aceite transportado puede variar con la profundidad (flujo no homogéneo), y, además, con la rapidez de corte. Teniendo esto en cuenta, la construcción de una curva maestra representa una herramienta útil para caracterizar un material en un intervalo más amplio del permitido por los límites de un equipo.

En este orden de ideas, se construyó, bajo el principio de superposición tiempo-temperatura, una curva maestra con base en la información de la Figura 7. La Figura 8 muestra dicha curva maestra a la temperatura de referencia de $T = 15\text{ }^{\circ}\text{C}$. A baja rapidez de corte la muestra presenta una viscosidad constante $\eta_0 (\dot{\gamma} \rightarrow 0) = 1547\text{ Pa}\cdot\text{s}$. Aproximadamente, a partir de $\dot{\gamma} 0.1\text{ s}^{-1}$, la viscosidad decrece hasta el final del intervalo. Esta disminución de la viscosidad está asociada a una pérdida de estructura en el material, como se menciona anteriormente.

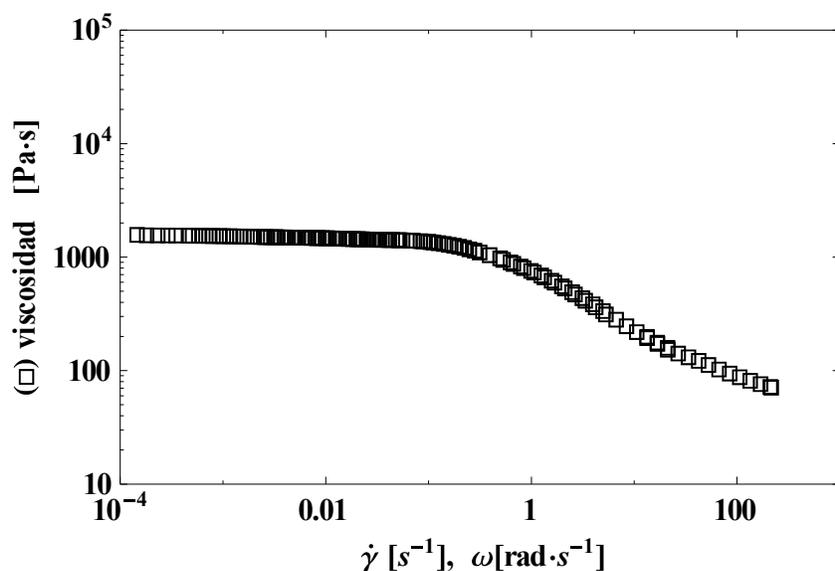


Figura 8. Curva maestra de viscosidad cortante. Temperatura de referencia: 15°C.

Los factores de corrimiento horizontal y vertical resultantes de este proceso, se muestran en la Figura 9 y la Figura 10, respectivamente. La relación que siguen dichos factores con la temperatura es del tipo Williams-Landel-Ferry¹⁵ (WLF) (ver ecuación 3.29). El error estándar asociado al ajuste con dicha ecuación es menor al 5 %, esto implica un buen ajuste.

¹⁵ El ajuste del modelo WLF se realizó con el programa *Data Analysis* de TA®-Instruments. El error estándar

del ajuste es calculado de la siguiente manera: $\left[\frac{\sum (x_m - x_c)^2}{n - 2} \right]^{1/2} \times \frac{1000}{rango}$. Donde x_m es el valor medido;

x_c , es el valor calculado de x para cada dato (punto) con el modelo; n , es el número de datos; y *rango*, es el valor máximo de x_m menos el mínimo [42].

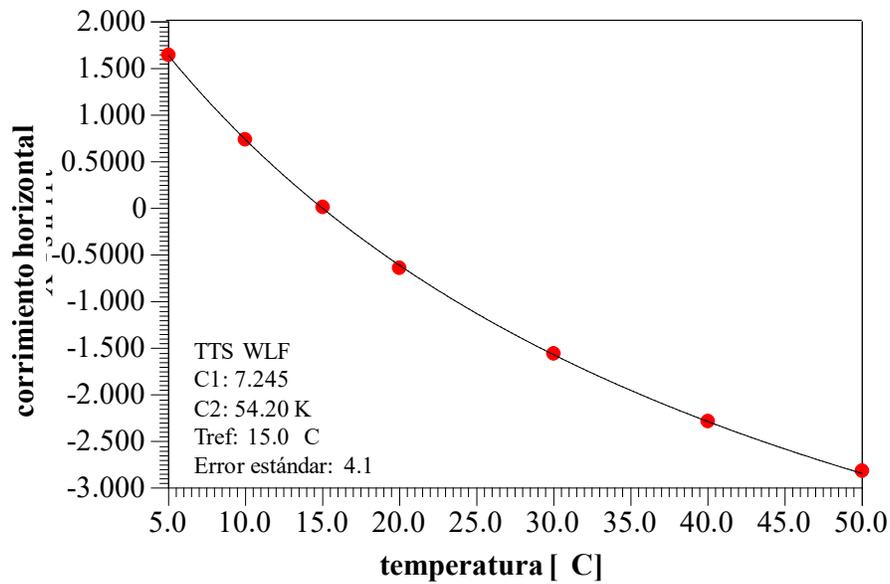


Figura 9. Factores de corrimiento horizontal¹⁶ de la curva maestra de flujo cortante simple. Los puntos representan el corrimiento de cada curva; la línea sólida representa el ajuste con el modelo WLF.

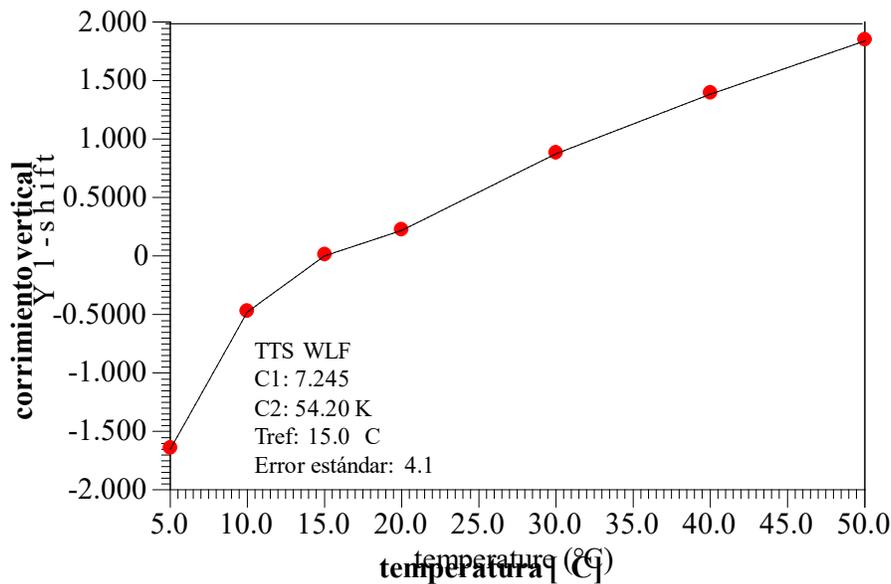


Figura 10. Factores de corrimiento vertical¹⁷ de la curva maestra de flujo cortante simple. Los puntos representan el corrimiento de cada curva; la línea sólida representa el ajuste con el modelo WLF.

¹⁶ La tendencia de los factores de corrimiento horizontal es descendiente porque estados de mayor temperatura corresponden a bajas rapidez de deformación.

¹⁷ La tendencia de los factores de corrimiento vertical es ascendente porque la viscosidad es inversamente proporcional a la temperatura.

Otros autores también han reportado la aplicabilidad del principio TTS y del modelo WLF (ver ecuación 1.1) para muestras de petróleo de variada composición [14], [38], [21]. Sin embargo, el valor de la constante C_1 (7.2) difiere del intervalo de valores reportados (17-18), que son cercanos a los calculados en soluciones poliméricas (17.4). Esta discrepancia puede deberse a dos razones. La primera es que en este trabajo no se tomó la temperatura de transición vítrea como referencia, a diferencia de [14]. La segunda puede estar relacionada con la particular composición de la muestra empleada en este trabajo, como se explicará más adelante. En tanto, el valor de C_2 (54.2) sí se encuentra en el intervalo de valores reportados para el petróleo (51-78).

ii. Flujo cortante oscilatorio de pequeña amplitud

Los resultados de las pruebas de flujo cortante oscilatorio de pequeña amplitud, realizados entre una ventana de observación de $T \in (0, 40)^\circ\text{C}$ se muestran en la Figura 11 y la Figura 12. Este intervalo de temperatura es del doble que aquel reportado en la investigación de Dante et al. [17]. Ambos módulos, elástico y viscoso, muestran un comportamiento monótonamente creciente; el módulo viscoso es dominante en el intervalo de frecuencia y temperatura.

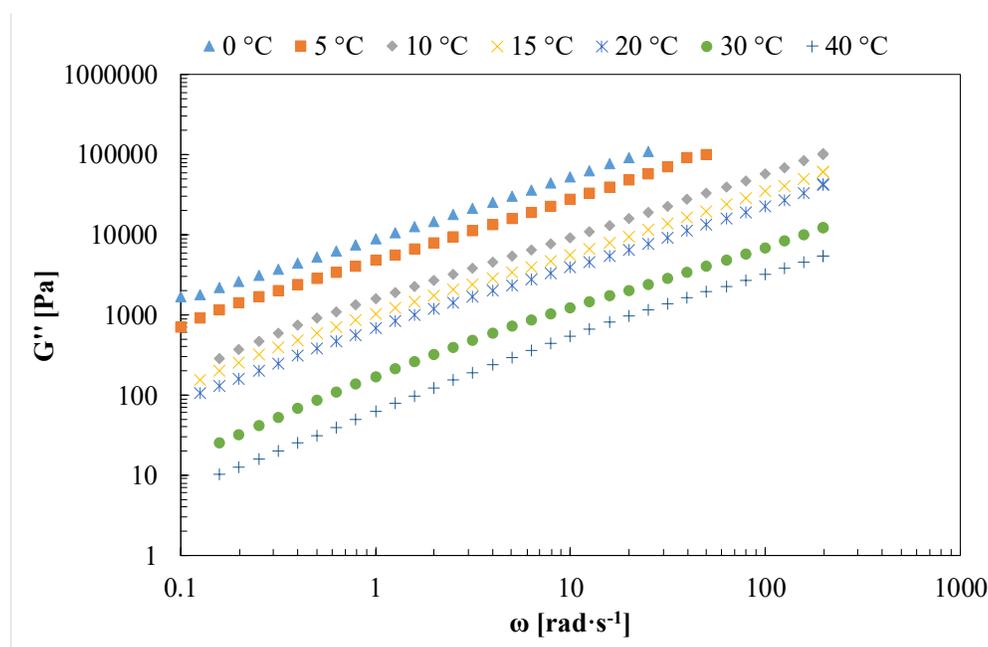


Figura 11. Módulo viscoso a diferentes temperaturas.

De acuerdo con el trabajo de Henaut et al. [11], existe una concentración crítica de asfaltenos, que se determina en alrededor del 10 %, a partir de la cual, el petróleo comienza a exhibir características elásticas evidenciadas por el módulo elástico. La concentración de asfaltenos de la muestra de crudo empleada en el presente trabajo es mayor que dicha concentración crítica (10.54 %). Entonces, se puede concluir que los resultados de esta investigación concuerdan con aquellos de Henaut et al.

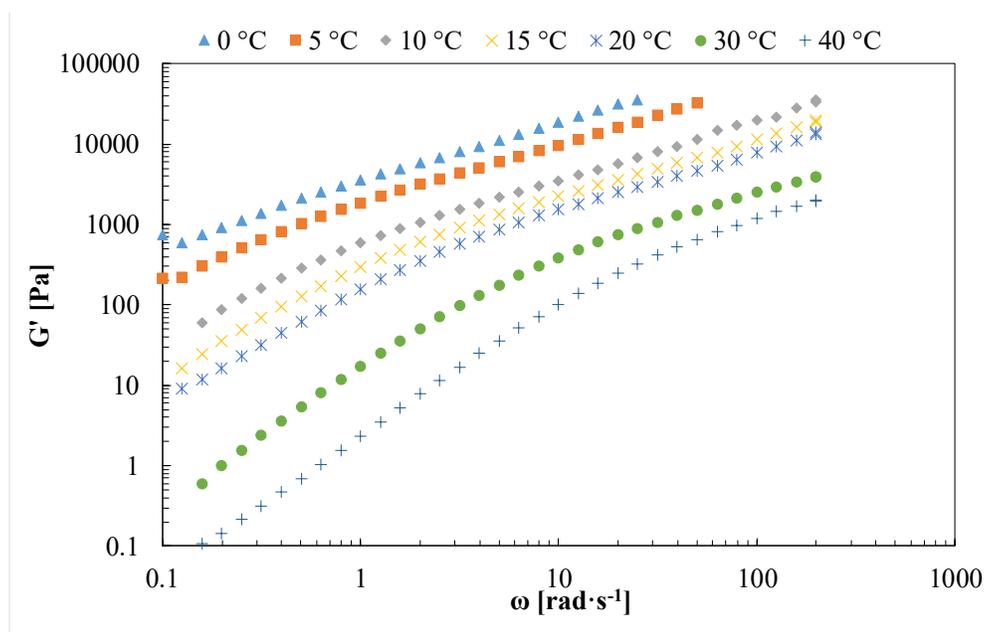


Figura 12. Módulo elástico a diferentes temperaturas.

Al igual que en el caso de flujo cortante simple, se aplicó el principio TTS para construir una curva maestra de flujo oscilatorio, y así, aumentar la ventana de observación de caracterización. La Figura 13 muestra las curvas resultantes de la superposición a la temperatura de referencia de $T=15\text{ }^{\circ}\text{C}$.

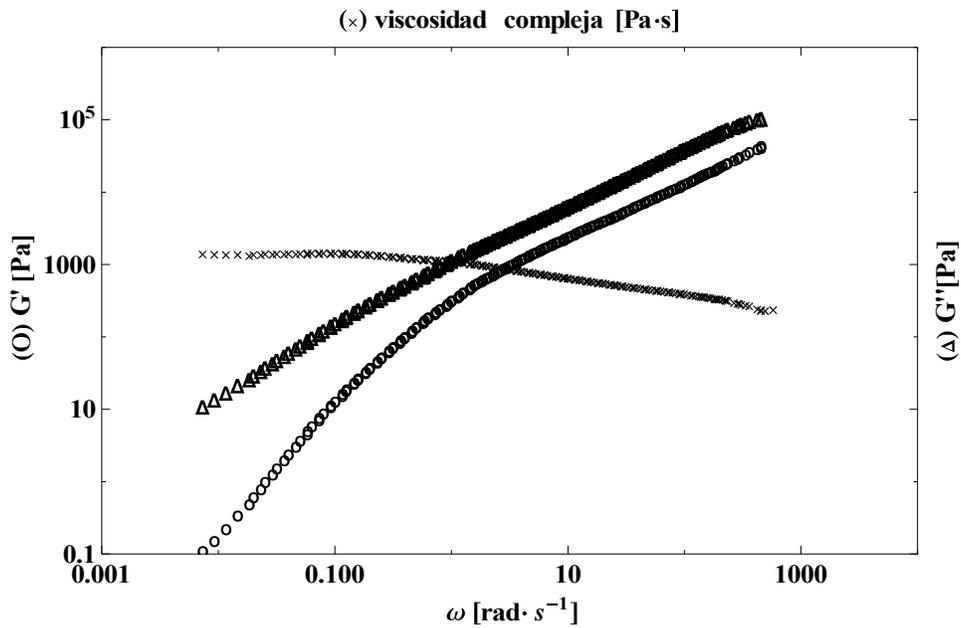


Figura 13. Curva maestra del flujo cortante oscilatorio. Temperatura de referencia: 15 °C.

En este caso, únicamente se aplicó desplazamiento horizontal, los factores de corrimiento se reportan en la Figura 14. Nuevamente, se encuentra que los factores de desplazamiento, reportados en la Figura 14, siguen la ley de WFL. Los valores de C_1 (6.13) y C_2 (89.53), son parecidos a los encontrados en la superposición de las curvas de flujo cortante simple (ver Figura 9 y Figura 10).

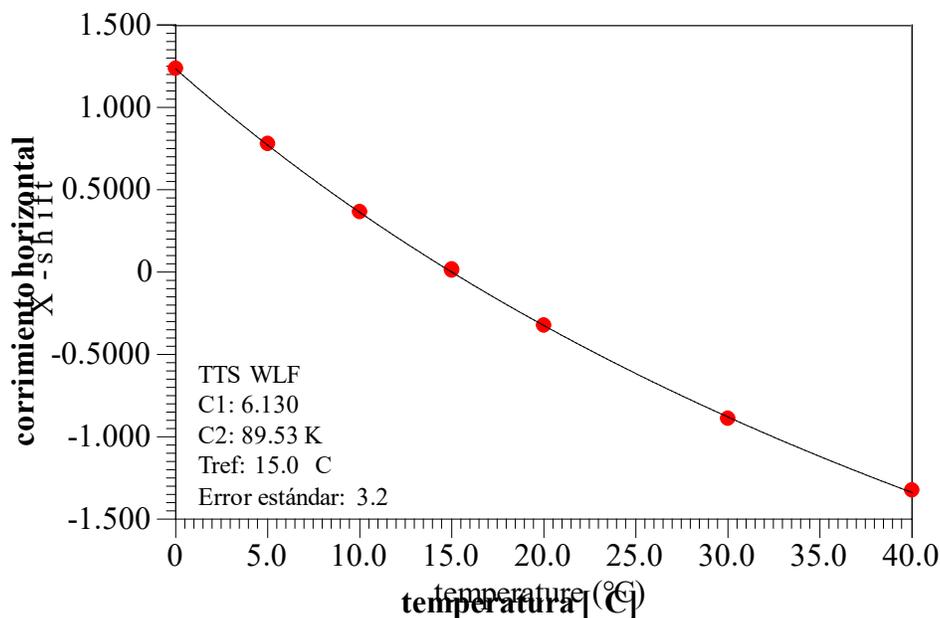


Figura 14. Factores de corrimiento horizontal de flujo cortante oscilatorio de pequeña amplitud. Los puntos representan el corrimiento de cada curva; la línea sólida representa el ajuste con el modelo WLF.

Al contrario de lo que algunos autores han encontrado en petróleo pesado sometido a flujo oscilatorio [13], [21], la curva maestra en la Figura 13 no presenta una meseta elástica constante a altas frecuencias; consecuentemente, no presenta punto de cruce. Esto podría deberse a varios factores. La temperatura mínima alcanzada en este trabajo es de 0 °C, es lógico pensar que cuanto más baja sea la temperatura, mayor impacto tendrá la elasticidad. También podría ser una consecuencia de la composición; el alto contenido de resinas en la muestra caracterizada es notable: alrededor del 73 %. Se cree que estos componentes pueden estabilizar los asfaltenos, impidiendo su aglomeración [13]; y, por ende, la formación de una red estructural con características elásticas. Además, el efecto estabilizante del alto contenido de las resinas también podría resultar en un abatimiento del efecto de la temperatura; con lo que, al emplear la ecuación WLF para representar el comportamiento térmico, el valor de C_1 resulta menor que el reportado en otras investigaciones [14].

Finalmente, se verificó la regla de Cox-Merz. De acuerdo a esta regla, la viscosidad cortante es igual a la viscosidad compleja cuando los valores de la rapidez de deformación y de la frecuencia oscilatoria se aproximan a cero, i.e. $\lim_{\omega \rightarrow 0} \eta^*(\omega) = \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \eta(\dot{\gamma}) \rightarrow \eta_0$. Al observar la Figura 15, se encuentra que dicha regla no es válida para este sistema, ya que, sólo cuando ambas escalas (rapidez de deformación y frecuencia) tienden a cero, la viscosidad compleja, es igual a la viscosidad cortante; resultado esperado para cualquier fluido.

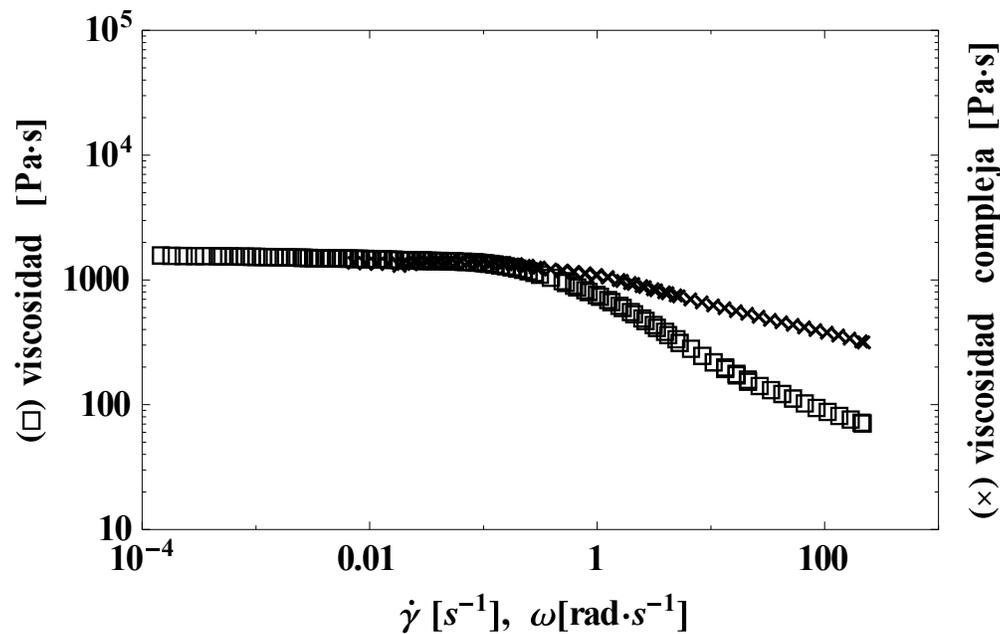


Figura 15. Regla de Cox-Merz.

iii. Relajación de esfuerzos

La Figura 16 muestra el módulo de relajación a $15 \text{ }^\circ\text{C}$, que corresponde a la temperatura de referencia seleccionada en este trabajo, y diferentes porcentajes de deformación: 0.1, 10, 85 y 200. Se puede observar que para estos valores la curva de relajación de esfuerzos cae aproximadamente sobre la misma región; de esta manera se puede confirmar que las pruebas se realizaron bajo el régimen de viscoelasticidad lineal. Además, cabe mencionar que también se verificó que el porcentaje de deformación empleado en las pruebas de flujo cortante oscilatorio (0.1 %) (Figura 11

y Figura 12) fuera independiente del esfuerzo; previamente se realizó un barrido de esfuerzo-deformación. De la Figura 16 se observa que la relajación de esfuerzos cubre un intervalo de entre 0.01 s y 100 s.

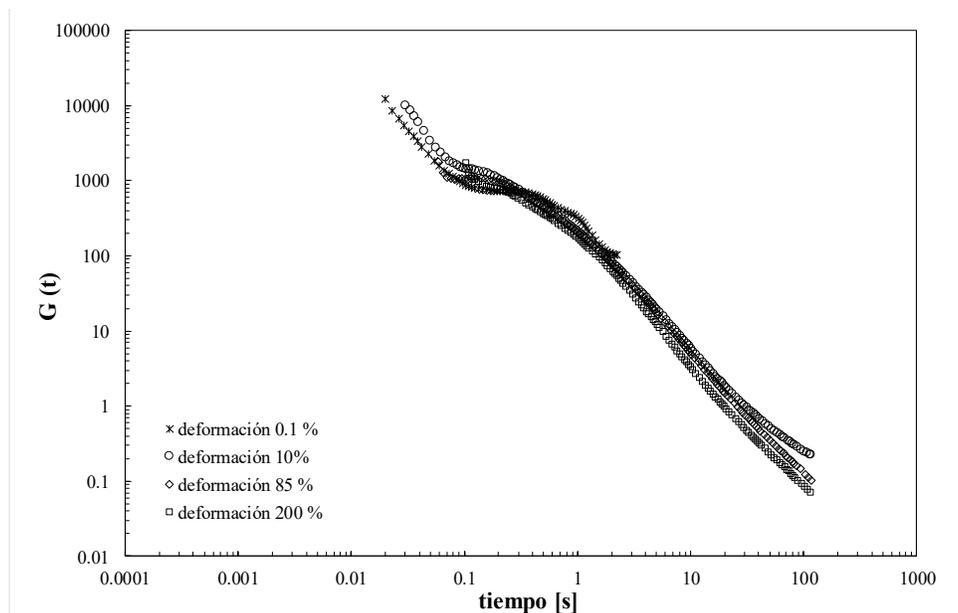


Figura 16. Relajación de esfuerzos. Temperatura: $15\text{ }^{\circ}\text{C}$.

5.2 Modelado reológico

En esta sección se presentan y discuten los resultados del modelado reológico de la caracterización del crudo pesado. Como primer punto, se parte del modelado de las pruebas dinámicas con la ecuación de Maxwell generalizada; después, se propone un espectro de tiempos de relajación discreto; más adelante, se prueban dos espectros continuos: el espectro tipo ley de potencia y el espectro tipo cuña; al final, se establecen las conclusiones de este trabajo.

i. Modelado con la ecuación de Maxwell generalizada

En este trabajo se aprovecha la simplicidad y versatilidad de la ecuación de Maxwell generalizada para modelar la viscoelasticidad lineal del presente sistema. La Figura 17 muestra el resultado del modelado de la curva maestra de flujo cortante oscilatorio con dicha ecuación. Se empleó un total de seis modos, aproximadamente un modo por cada década, reportados en la Tabla

5. El ajuste del modelo resulta bastante cercano a los datos experimentales. Además, se puede verificar que la viscosidad a baja rapidez de deformación (η_0), calculada como la suma de las contribuciones de cada modo (i.e., $\sum_{i=1}^6 \lambda_i G_i = 1560.73 Pa \cdot s$) es parecida al valor determinado experimentalmente ($1547 Pa \cdot s$). El error relativo¹⁸ asociado a esta diferencia es del 0.88%.

Tabla 5. Modos empleados en la Figura 17

Tiempo (s)	Valor	Modulo (Pa)	Valor	$\lambda_i G_i$
λ_1	2.4	G_1	180	432
λ_2	0.5	G_2	648	324
λ_3	0.138	G_3	2 290	316.02
λ_4	0.0146	G_4	13 200	192.72
λ_5	0.00074	G_5	388 000	287.12
λ_6	0.0000174	G_6	510 000	8.874

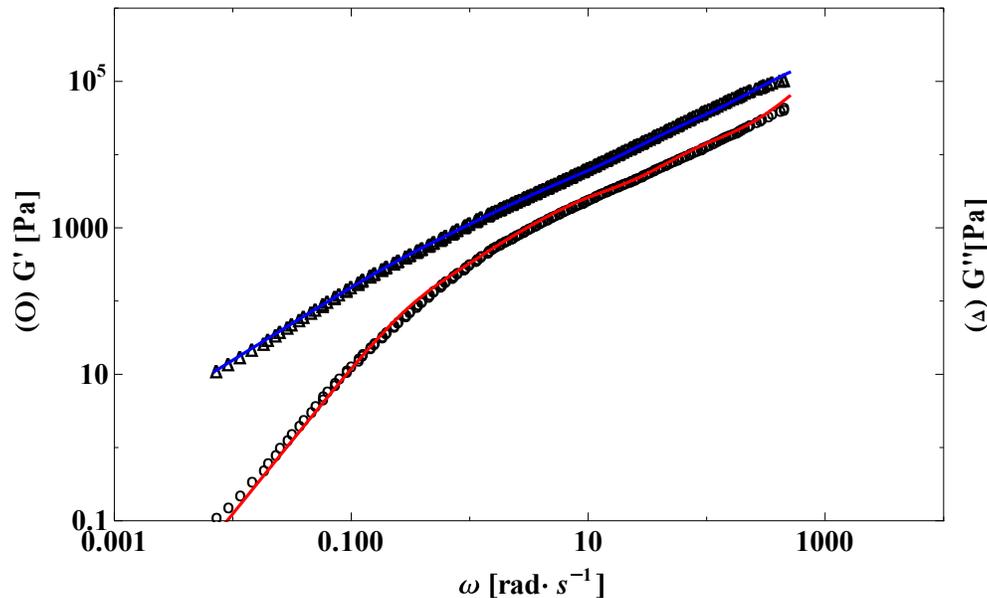


Figura 17. Modelado con la ecuación de Maxwell generalizada. El ajuste presenta un error cuadrático¹⁹ de 6.61, considerando el error relativo entre cada dato medido y su correspondiente predicción de acuerdo al modelo de Maxwell generalizado.

$$^{18} \text{ (\% Error relativo)} = \frac{\left| (\eta_0)_{\text{experimental}} - (\eta_0)_{\text{calculado modelo Maxwell generalizado}} \right|}{(\eta_0)_{\text{experimental}}} * 100$$

$$^{19} \text{ Error cuadrático} = \sum_{i=1}^n \left(G'_{\text{calculado}} / G'_{\text{experimental}} - 1 \right)^2 + \left(G''_{\text{calculado}} / G''_{\text{experimental}} - 1 \right)^2$$

El modelo de Maxwell simple, como se vio en el Capítulo 3, está constituido por un elemento elástico y un amortiguador. En un sistema como el petróleo, los asfaltenos corresponden al elemento elástico, y, los maltenos, al amortiguador. No obstante, un elemento elástico y un amortiguador, implican un único tiempo de relajación en el material; pero, como vemos en la Tabla 5, un modo resultaría insuficiente para tratar de modelar el sistema. Esto quiere decir que, aproximadamente en cada década de frecuencia, la relación asfaltenos-maltenos es distinta; pese a que el componente viscoso ($G''(\omega)$) domina todo el intervalo de frecuencia. Este punto se puede ilustrar de la siguiente manera. El tiempo de relajación se define como la relación entre el elemento viscoso y el elemento elástico (i.e., $\lambda = \eta/G$). Si el elemento viscoso es mucho más grande que el elemento elástico, se producirá un tiempo de relajación grande. En cambio, si el elemento elástico domina considerablemente sobre el elemento viscoso, se producirá un tiempo de relajación pequeño. De acuerdo a la Tabla 5, conforme aumenta la frecuencia, la capacidad de relajación del material disminuye, lo que sugiere que los asfaltenos responden más a frecuencias altas que a frecuencias bajas.

ii. Espectro de tiempos de relajación discreto

De acuerdo a Baumgaertel et al. [39], un espectro de tiempos de relajación discreto, puede obtenerse de modelar datos dinámicos (G' , G'') con el menor número de modos de Maxwell posibles; i.e., modelo Parsimonius²⁰ (espectro PM). Este modelo está basado en la idea de que los tiempos de relajación discretos pueden ser ajustables libremente de tal manera que converjan en valores característicos del material en cuestión. El número de modos inicial es tomado empíricamente entre 1 y 2 por década; entonces, modos vecinos se unen de tal manera que el número de modos se reduzca gradualmente hasta que el espectro PM es encontrado. El espacio

²⁰ Principio parsimonia, o navaja de Ockham, nombrado en honor a William de Ockham (1285-1347/49), quien postuló: “entidades no deben ser multiplicadas más allá de la necesidad”. Un modelo parsimonioso es aquel de mayor simplicidad, que involucra el menor número de suposiciones y variables, pero que aporta mayor interpretación física [45], [46].

entre modos vecinos depende únicamente del material específico [39], [40]. En este trabajo se sigue dicha estrategia; en la Figura 18 se grafican los valores de ajuste de la Tabla 5.

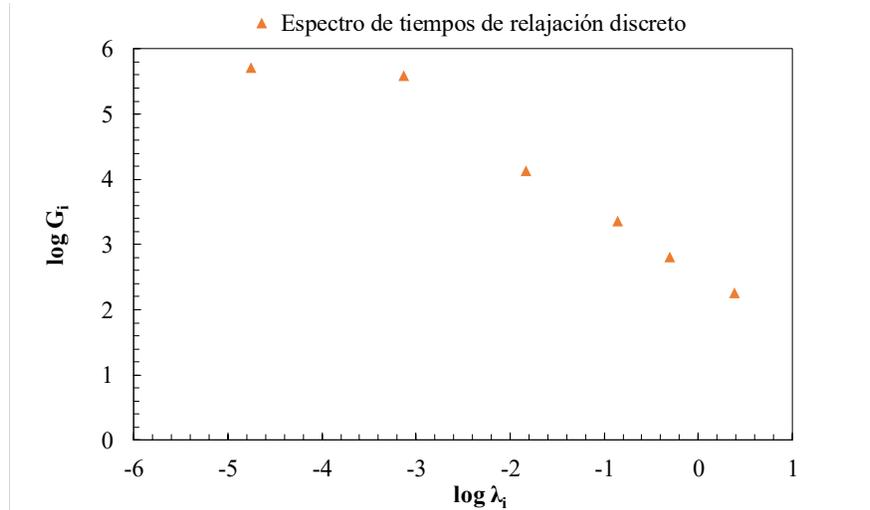


Figura 18. Espectro de tiempos de relajación discreto.

Al superponer el espectro de tiempos discreto en la prueba de relajación experimental (Figura 19), se observa que casi todos los tiempos caen aproximadamente sobre la curva; esto implica que el espectro discreto pueda ser capaz de (i) representar efectivamente los procesos de relajación y (ii) probablemente ser intercambiable por un espectro continuo, tal como señalan Baumgaertel et al. [39]. En la Figura 19, se aprecia que no hay datos experimentales suficientes por debajo de 0.01 segundos, para poder comparar el tiempo mínimo de relajación que se obtuvo de las pruebas dinámicas. La falta de información en esa zona puede llevar a cuestionar la validez del espectro discreto; sin embargo, la contribución de este modo es la de menor magnitud (ver Tabla 5). Además, es muy importante señalar que el espectro discreto es válido únicamente en el intervalo de tiempo definido por los tiempos de relajación mínimo y máximo (ver Tabla 5); i.e., $t \in (0.000174, 2.4)$ s de éste.

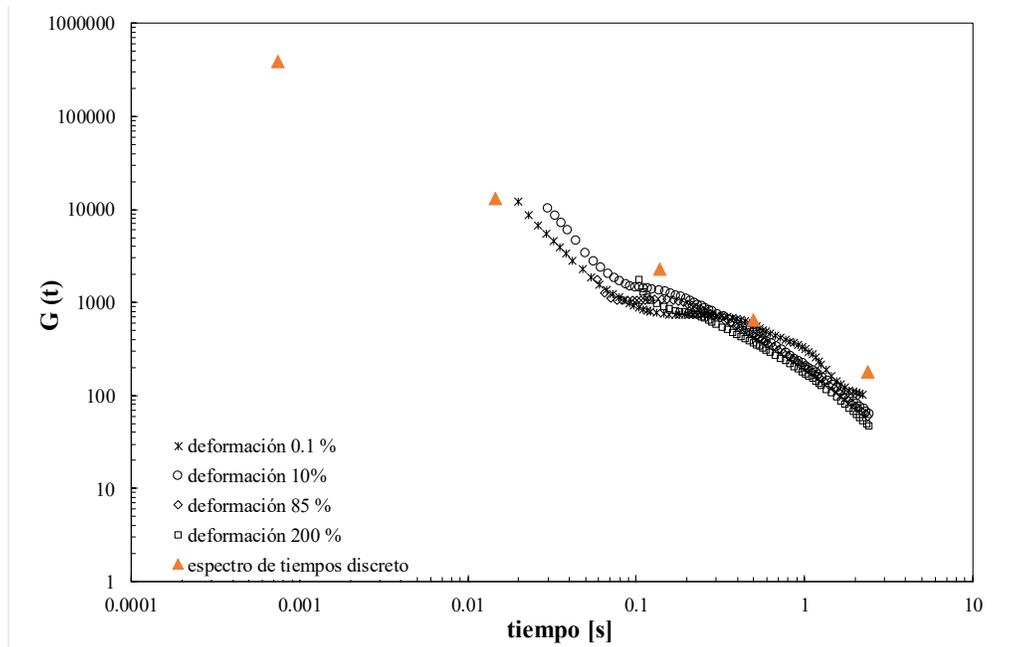


Figura 19. Comparación espectro de tiempos de relajación discreto vs. módulo de relajación.

iii. Modelado con el espectro tipo ley de potencia

Con la finalidad de aproximar un espectro continuo a partir del espectro discreto se propone una ley de potencia (Figura 20). Esta propuesta puede ser muy simple; sin embargo, permitirá realizar un análisis cualitativo que enriquezca la información sobre la viscoelasticidad lineal del sistema.

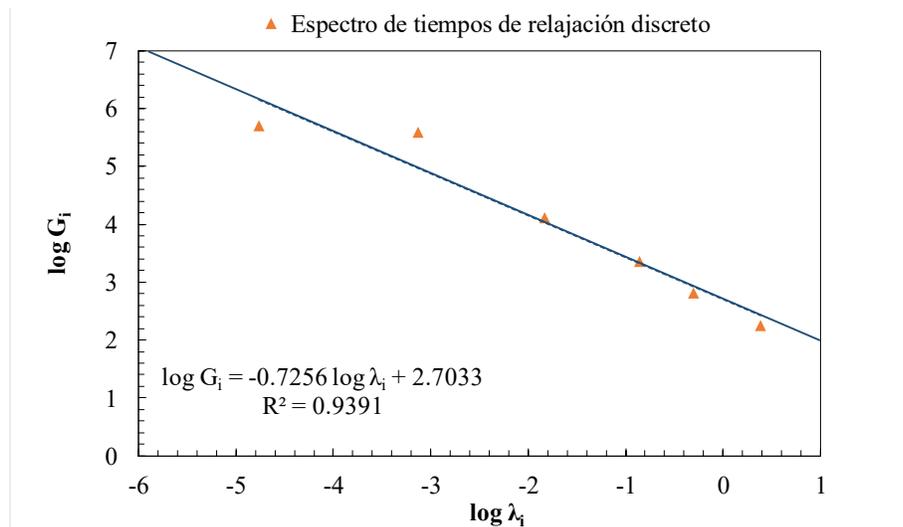


Figura 20. Espectro tipo ley de potencia.

Con esta regresión, se obtienen los valores experimentales de $n = 0.7256$ y $\log[H_0 \lambda_0^n] = 2.7033$ con un factor de regresión $R^2 = 0.9391$, que indica un buen ajuste a los datos experimentales. Empero, es importante notar que, el espectro continuo aquí propuesto podría encontrarse desplazado en la coordenada vertical dentro del intervalo acotado por los datos experimentales. Es decir, ya que el espectro tipo ley de potencia no reproduce por completo la forma real de los datos de la prueba de relajación, una mejor aproximación al espectro real podría encontrarse dentro del intervalo señalado en la Figura 21.

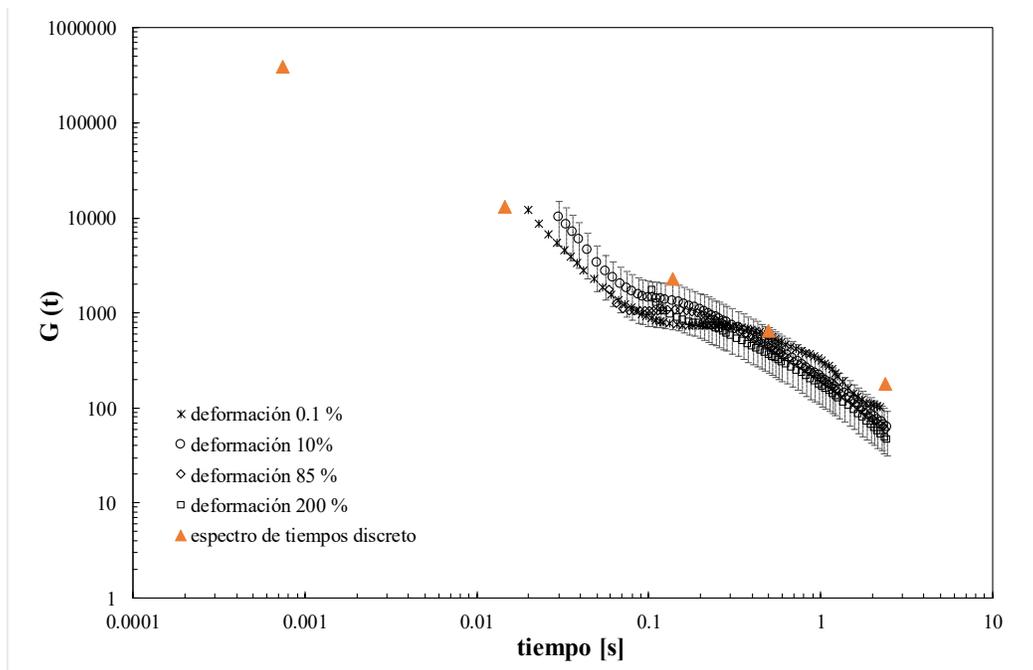


Figura 21. Intervalo de desplazamiento vertical.

Para predecir con el espectro tipo ley de potencia los resultados experimentales de las funciones materiales, inicialmente se tomaron los valores $n = 0.7256$ y $\log[H_0 \lambda_0^n] = 2.7033$, calculados con la regresión en la Figura 20 y las ecuaciones 3.11 a 3.13. Fue necesario realizar un corrimiento vertical del valor de la constante $H_0 \lambda_0^n$, como se explicó anteriormente, con el objetivo de obtener una mejor aproximación del espectro.

La predicción del espectro en el caso del módulo de relajación (ecuación 3.11), se muestra en la Figura 22. Básicamente tiene la misma forma del espectro, pero desplazado en el eje vertical.

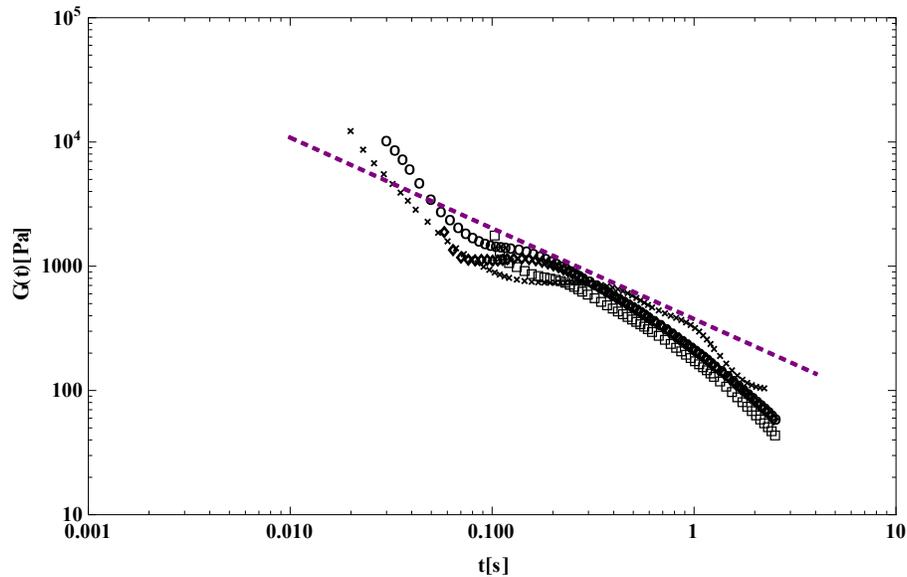


Figura 22. Predicción del módulo relajación del espectro ley de potencia. Valores empleados: $H_0 \lambda_0^n = 300$; $n = 0.73$.

Las líneas punteadas en la Figura 23, muestran las predicciones para el módulo elástico y el módulo viscoso a partir del espectro tipo ley de potencia (ecuaciones 3.12 y 3.13). El modelo predice muy bien ambos módulos en la zona de alta frecuencia; las pendientes a altas frecuencias son prácticamente iguales a las experimentales. Sin embargo, el modelo no es válido para reproducir el comportamiento en la zona de baja frecuencia; el módulo viscoso calculado empata algunos datos experimentales; el módulo elástico calculado es completamente errado. Esto se puede explicar de la siguiente manera. Por un lado, el espectro tipo ley de potencia está definido en un intervalo que va de $H(\lambda = 0)$ a $H(\lambda \rightarrow \infty)$, esto implica que la validez de este espectro se encuentra para tiempos de relajación muy grandes; por otra parte, en términos de viscosidad, a tiempos largos la elasticidad del material no es evidente: la respuesta al flujo es newtoniana (Figura 15). Debe proponerse un espectro que también sea válido en el intervalo de baja frecuencia.

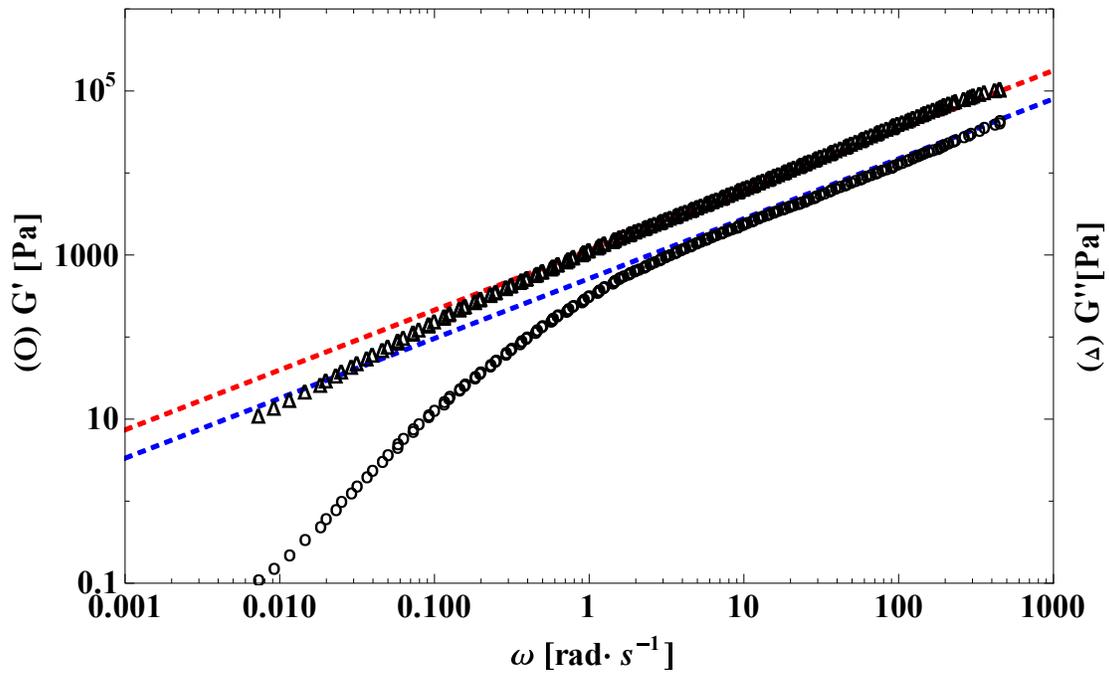


Figura 23. Predicciones de $G'(\omega)$ y $G''(\omega)$ del espectro tipo ley de potencia.

En atención a lo señalado, en la siguiente sección se emplea el espectro de tiempos de relajación tipo cuña (sección 3.2), con el objetivo de mejorar las predicciones del módulo elástico y el módulo viscoso.

iv. Modelado con el espectro tipo cuña

El espectro de tiempos de relajación tipo cuña, como se menciona en la sección 3.2, consiste en una ley de potencia definida en un intervalo específico. En este caso, el intervalo de interés se encuentra entre $t \in (0.000174, 2.4)$ s.

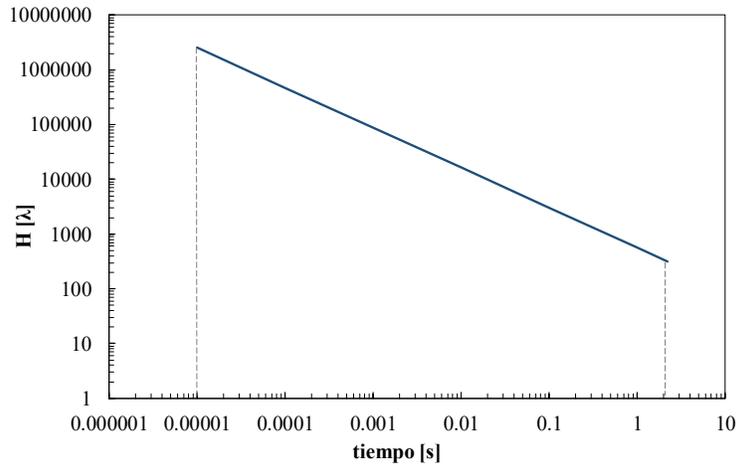


Figura 24. Espectro tipo cuña.

La Figura 25 muestra las predicciones del espectro tipo cuña para el módulo elástico y viscoso, de acuerdo a las ecuaciones 3.16 y 3.17.

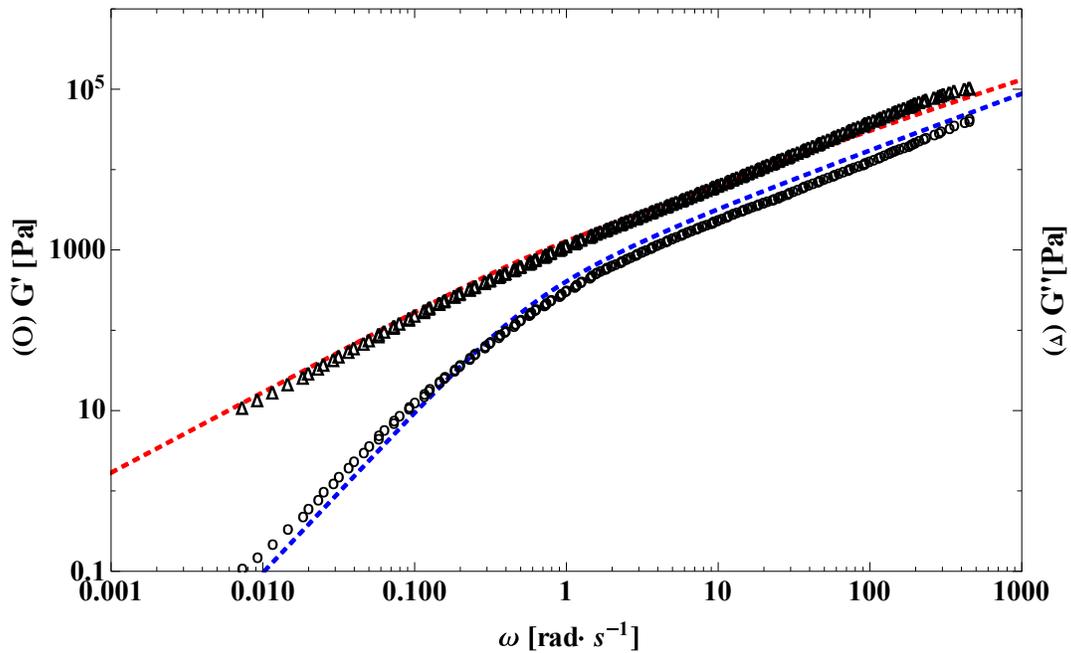


Figura 25. Predicciones de $G'(\omega)$ y $G''(\omega)$ del espectro tipo cuña. El ajuste presenta un error cuadrático²¹ de 35.7, considerando el error relativo entre cada dato medido y su correspondiente predicción de acuerdo al espectro tipo cuña.

²¹ Error cuadrático = $\sum_{i=1}^n \left(\frac{G'_{\text{calculado}}}{G'_{\text{experimental}}} - 1 \right)^2 + \left(\frac{G''_{\text{calculado}}}{G''_{\text{experimental}}} - 1 \right)^2$

Tabla 6. Valores empleados en la Figura 25.

Parámetro	Valor
λ_{\min}	0.00001
λ_{\max}	2.4
n	0.7
G_g	1800000

El ajuste se realizó tomando como base el espectro tipo ley de potencia propuesto inicialmente. Es decir, se tomó $n = 0.73$ y se consideró el valor de la constante experimental $H_0 \lambda_0^n$ para aproximar G_g ; luego, se ajustaron los valores reportados en la Tabla 6. A diferencia del espectro tipo ley de potencia, el espectro tipo cuña predice bastante bien los datos experimentales en prácticamente todo el intervalo de frecuencia. El primero, involucraba un único tiempo de relajación característico, λ_0 ; en cambio, el espectro tipo cuña incluye dos tiempos característicos, λ_{\min} y λ_{\max} . Esto tiene un efecto directo en las predicciones del módulo elástico y el módulo viscoso; ambos módulos ahora dependen del valor de estos parámetros y de su relación (ecuaciones 3.16 y 3.17). El tiempo mínimo podría relacionarse con los asfaltenos, la fase elástica del crudo; en tanto, el tiempo máximo a los maltenos, que representan la fase viscosa.

5.3 Conclusiones

En esta investigación se caracterizó y modelo la viscoelasticidad lineal de una muestra de crudo pesado. En la caracterización se emplearon técnicas reométricas; los resultados fueron modelados con la ecuación de Maxwell generalizada, un espectro de tiempos de relajación tipo ley de potencia, y uno tipo cuña, propuestos con base en la evidencia experimental. Al contrastar los objetivos planteados y la hipótesis de trabajo se concluye lo siguiente:

- En flujo cortante simple se encontró comportamiento newtoniano a alta temperatura, y adelgazante a temperaturas menores. Se comprobó que la regla de Cox-Merz no es aplicable para este sistema.

-
- Se confirmó la validez del principio de superposición tiempo-temperatura para la construcción de curvas maestras en flujo cortante simple y flujo oscilatorio para el sistema estudiado.
 - Se determinó que el comportamiento térmico del crudo estudiado es del tipo Williams-Landel-Ferry.
 - Se determinó que el modelo de Maxwell generalizado puede ser empleado para modelar e interpretar reológicamente el sistema de crudo pesado.
 - El espectro tipo ley de potencia propuesto genera una buena predicción del módulo elástico y viscoso del crudo pesado en la zona de alta frecuencia. El espectro tipo cuña, en cambio, es válido para todo el intervalo de frecuencia.
 - Este trabajo es importante ya que provee una descripción reológica del sistema de crudo pesado con el empleo de modelos matemáticos simples.
 - Adicionalmente, este trabajo incluye curvas maestras de crudo pesado en flujo cortante simple y flujo oscilatorio. Estas mediciones pueden emplearse en trabajos relacionados que busquen ahondar en el tema de reología de crudo.

Finalmente, este trabajo representa un acercamiento a la búsqueda constante en la descripción de sistemas complejos que permitan dilucidar la dinámica lineal del sistema utilizando como herramienta de caracterización el modelado, simulación computacional y experimentación a través de ecuaciones constitutivas que surgen de los fenómenos de transporte y reología como fuente de inspiración.

5.4 Trabajo futuro

Algunos puntos que se sugieren para continuar esta investigación incluyen:

- Construir curvas maestras de relajación para mejorar las predicciones de los modelos a altas frecuencias.

-
- Ampliar la caracterización reométrica empleando temperaturas menores.
 - Comparar el espectro de tiempos de relajación tipo cuña con el espectro de tiempos de relajación obtenido mediante alguna de las técnicas computacionales robustas reportadas en la literatura.
 - Validar, para el sistema de crudo pesado, algún modelo teórico que relacione el espectro de tiempos de relajación con el espectro de pesos moleculares. Ya que el petróleo es una mezcla compleja de miles de componentes, en este punto, se podrían generar pseudocomponentes que faciliten la tarea.
 - Caracterizar y modelar reológicamente la viscosidad no lineal del crudo pesado.

Anexo: cálculo de ecuaciones

i) Espectro de tiempos de relajación tipo ley de potencia

$$H(\lambda) = H_0 \left(\frac{\lambda}{\lambda_0} \right)^{-n} \quad (\text{A.1})$$

a) Módulo de relajación

$$G(t) = \int_{-\infty}^{\infty} H(\lambda) \exp\left[\frac{-t}{\lambda}\right] d \ln \lambda \quad (\text{A.2})$$

Sustituir (A.1) en (A.2):

$$G_p(t) = \int_0^{\infty} \frac{H_0}{\lambda} \left(\frac{\lambda}{\lambda_0} \right)^{-n} \exp\left[\frac{-t}{\lambda}\right] d\lambda \quad (\text{A.3})$$

Cambio de variable:

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{t}{u} \\ d\lambda &= -tu^{-2} du \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

Sustituir (A.4) en (A.3):

$$G_p(t) = \int_0^{\infty} H_0 \left(\frac{u}{t} \right) \left(\frac{t}{u\lambda_0} \right)^{-n} \exp[-u] (tu^{-2}) du \quad (\text{A.5})$$

$$G_p(t) = H_0 \left(\frac{t}{\lambda_0} \right)^{-n} \int_0^{\infty} u^{n-1} \exp[-u] du \quad (\text{A.6})$$

$$G_p(t) = H_0 \left(\frac{t}{\lambda_0} \right)^{-n} \Gamma[n] \quad (\text{A.7})$$

b) Módulo elástico

$$G'(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} H(\lambda) \frac{\omega^2 \lambda^2}{1 + \omega^2 \lambda^2} d \ln \lambda \quad (\text{A.8})$$

Sustituir (A.1) en (A.8):

$$G'(\omega) = \int_0^\infty \frac{H_0}{\lambda} \left(\frac{\lambda}{\lambda_0} \right)^{-n} \frac{\omega^2 \lambda^2}{1 + \omega^2 \lambda^2} d\lambda \quad (\text{A.9})$$

Cambio de variable:

$$\begin{aligned} \omega\lambda &= u^{1/2} \\ d\lambda &= \frac{1}{2} \frac{u^{-1/2}}{\omega} du \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

Sustituir (A.10) en (A.9):

$$G'(\omega) = \int_0^\infty \frac{H_0}{\lambda_0^{-n}} \left(\frac{u^{1/2}}{\omega} \right)^{-n-1} \frac{(u^{1/2})^2}{1 + (u^{1/2})^2} \left(\frac{1}{2} \frac{u^{-1/2}}{\omega} \right) du \quad (\text{A.11})$$

$$G'(\omega) = \frac{H_0 (\lambda_0 \omega)^n}{2} \int_0^\infty \frac{u^{-n/2}}{1+u} du \quad (\text{A.12})$$

Cambio de variable:

$$-n/2 = m - 1 \quad (\text{A.13})$$

Sustituir (A.13) en (A.12):

$$G'(\omega) = \frac{H_0 (\lambda_0 \omega)^n}{2} \int_0^\infty \frac{u^{m-1}}{1+u} du \quad (\text{A.14})$$

$$G'(\omega) = \frac{H_0 (\lambda_0 \omega)^n}{2} \frac{\pi}{\sin[m\pi]}, \quad 0 < m < 1 \quad (\text{A.15})$$

$$G'(\omega) = H_0 (\lambda_0 \omega)^n \frac{\pi/2}{\sin[n\pi/2]}, \quad (\text{A.16})$$

c) Módulo viscoso

$$G''(\omega) = \int_{-\infty}^\infty H(\lambda) \frac{\omega\lambda}{1 + \omega^2 \lambda^2} d \ln \lambda \quad (\text{A.17})$$

Sustituir (A.1) en (A.17):

$$G''(\omega) = \int_0^\infty \frac{H_0}{\lambda} \left(\frac{\lambda}{\lambda_0} \right)^{-n} \frac{\omega \lambda}{1 + \omega^2 \lambda^2} d\lambda \quad (\text{A.18})$$

Cambio de variable:

$$\begin{aligned} \omega \lambda &= u^{1/2} \\ d\lambda &= \frac{1}{2} \frac{u^{-1/2}}{\omega} du \end{aligned} \quad (\text{A.19})$$

Sustituir (A.19) en (A.18):

$$G''(\omega) = \int_0^\infty \frac{H_0}{\lambda_0^{-n}} \left(\frac{u^{1/2}}{\omega} \right)^{-n-1} \frac{u^{1/2}}{1 + (u^{1/2})^2} \left(\frac{1}{2} \frac{u^{1/2}}{\omega} \right) du \quad (\text{A.20})$$

$$G''(\omega) = \int_0^\infty \frac{H_0}{2(\lambda_0 \omega)^{-n}} \frac{u^{\frac{(n+1)}{2}}}{1+u} du \quad (\text{A.21})$$

Cambio de variable:

$$\frac{-(n+1)}{2} = m - 1 \quad (\text{A.22})$$

Sustituir (A.22) en (A.21):

$$G''(\omega) = \frac{H_0}{2} (\lambda_0 \omega)^n \int_0^\infty \frac{u^{m-1}}{1+u} du \quad (\text{A.23})$$

$$G''(\omega) = \frac{H_0}{2} (\lambda_0 \omega)^n \frac{\pi}{\sin[m\pi]} \quad (\text{A.24})$$

$$G''(\omega) = H_0 (\lambda_0 \omega)^n \frac{\pi/2}{\cos\left[\frac{n\pi}{2}\right]} \quad (\text{A.25})$$

ii) Espectro de tiempos de relajación tipo cuña

$$H(\lambda) = \begin{cases} H_0 \left(\frac{\lambda}{\lambda_{\max}} \right)^n, & \lambda_{\min} \leq \lambda \leq \lambda_{\max} \text{ (con } n < 0) \\ 0, & \lambda < \lambda_{\min}, \quad \lambda > \lambda_{\max} \end{cases} \quad (\text{A.26})$$

a) Determinación de H_0

$$(G_g - G_N^0) = \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} H(\lambda) d \ln \lambda \quad (\text{A.27})$$

$$(G_g - G_N^0) = \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \frac{H(\lambda)}{\lambda} d\lambda \quad (\text{A.28})$$

Sustituir (A.26) en (A.28):

$$(G_g - G_N^0) = \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \frac{H_0}{\lambda} \left(\frac{\lambda}{\lambda_{\max}} \right)^n d\lambda \quad (\text{A.29})$$

$$(G_g - G_N^0) = \frac{H_0}{\lambda_{\max}^n} \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \lambda^{n-1} d\lambda \quad (\text{A.30})$$

$$(G_g - G_N^0) = \frac{H_0}{\lambda_{\max}^n} \left[\frac{\lambda_{\max}^n - \lambda_{\min}^n}{n} \right] \quad (\text{A.31})$$

$$H_0 = \frac{n(G_g - G_N^0) \lambda_{\max}^n}{\lambda_{\max}^n - \lambda_{\min}^n} \quad (\text{A.32})$$

$$H_0 = \frac{n(G_g - G_N^0)}{\left[\left(\frac{\lambda_{\max}}{\lambda_{\min}} \right)^n - 1 \right]} \left(\frac{\lambda_{\max}}{\lambda_{\min}} \right)^n \quad (\text{A.33})$$

Sustituir (A.33) en (A.26):

$$H(\lambda) = \frac{n(G_g - G_N^0)}{\left[\left(\frac{\lambda_{\max}}{\lambda_{\min}} \right)^n - 1 \right]} \left(\frac{\lambda_{\max}}{\lambda_{\min}} \right)^n \left(\frac{\lambda}{\lambda_{\max}} \right)^n \quad (\text{A.34})$$

$$H(\lambda) = \frac{n(G_g - G_N^0) \left(\frac{\lambda}{\lambda_{\min}}\right)^n}{\left[\left(\frac{\lambda_{\max}}{\lambda_{\min}}\right)^n - 1\right]} \quad (\text{A.35})$$

b) Módulo complejo

$$G^*(\omega) = \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \frac{H(\lambda)}{\lambda} \frac{i\omega\lambda}{1+i\omega\lambda} d\lambda \quad (\text{A.36})$$

Sustituir (A.35) en (A.36):

$$G^*(\omega) = \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \frac{1}{\lambda} \frac{n(G_g - G_N^0)}{\left[\left(\frac{\lambda_{\max}}{\lambda_{\min}}\right)^n - 1\right]} \left(\frac{\lambda}{\lambda_{\min}}\right)^n \frac{i\omega\lambda}{1+i\omega\lambda} d\lambda \quad (\text{A.37})$$

Cambio de variable:

$$\begin{aligned} u &= \omega\lambda \\ du &= \omega d\lambda \end{aligned} \quad (\text{A.38})$$

Sustituir (A.38) en (A.37):

$$G^*(\omega) = \int_{\omega\lambda_{\min}}^{\omega\lambda_{\max}} \frac{1}{\omega\lambda} \frac{n(G_g - G_N^0)}{\left[\left(\frac{\lambda_{\max}}{\lambda_{\min}}\right)^n - 1\right]} \left(\frac{\omega\lambda}{\omega\lambda_{\min}}\right)^n \frac{i\omega\lambda}{1+i\omega\lambda} d\omega\lambda \quad (\text{A.39})$$

$$G^*(\omega) = \frac{n(G_g - G_N^0)}{\left[\left(\frac{\lambda_{\max}}{\lambda_{\min}}\right)^n - 1\right]} \frac{1}{(\omega\lambda_{\min})^n} \int_{\omega\lambda_{\min}}^{\omega\lambda_{\max}} \omega\lambda^{n-1} \frac{i\omega\lambda}{1+i\omega\lambda} d\omega\lambda \quad (\text{A.40})$$

$$G^*(\omega) = \frac{n(G_g - G_N^0)}{\left[\left(\frac{\lambda_{\max}}{\lambda_{\min}}\right)^n - 1\right]} \frac{1}{(\omega\lambda_{\min})^n} \int_{\omega\lambda_{\min}}^{\omega\lambda_{\max}} u^{n-1} \frac{i u}{1+i u} du \quad (\text{A.41})$$

$$G^*(\omega) = \frac{n(G_g - G_N^0)}{\left[\left(\frac{\lambda_{\max}}{\lambda_{\min}}\right)^n - 1\right]} \frac{1}{(\omega\lambda_{\min})^n} \int_{\omega\lambda_{\min}}^{\omega\lambda_{\max}} u^{n-1} \frac{i u}{1+i u} \frac{1-i u}{1-i u} du \quad (\text{A.42})$$

$$G^*(\omega) = \frac{n(G_g - G_N^0)}{\left[\left(\frac{\lambda_{\max}}{\lambda_{\min}}\right)^n - 1\right]} \frac{1}{(\omega\lambda_{\min})^n} \int_{\omega\lambda_{\min}}^{\omega\lambda_{\max}} \left(\frac{u^n i}{1+u^2} + \frac{u^{n+1}}{1+u^2} \right) du \quad (\text{A.43})$$

$$G^*(\omega) = \frac{n(G_g - G_N^0)}{\left[\left(\frac{\lambda_{\max}}{\lambda_{\min}}\right)^n - 1\right]} \frac{1}{(\omega\lambda_{\min})^n} \left[\int_0^{\omega\lambda_{\max}} \left(\frac{u^n i}{1+u^2} + \frac{u^{n+1}}{1+u^2} \right) du - \int_0^{\omega\lambda_{\min}} \left(\frac{u^n i}{1+u^2} + \frac{u^{n+1}}{1+u^2} \right) du \right] \quad (\text{A.44})$$

La parte real e imaginaria del módulo complejo definen al módulo elástico y viscoso, respectivamente:

$$G'(\omega) = \frac{n(G_g - G_N^0)}{\left[\left(\frac{\lambda_{\max}}{\lambda_{\min}}\right)^n - 1\right]} \left[\left(\frac{\lambda_{\max}}{\lambda_{\min}}\right)^n (\omega\lambda_{\max})^{-n} \int_0^{\omega\lambda_{\max}} \frac{u^{n+1}}{1+u^2} du - (\omega\lambda_{\min})^{-n} \int_0^{\omega\lambda_{\min}} \frac{u^{n+1}}{1+u^2} du \right] \quad (\text{A.45})$$

$$G''(\omega) = \frac{n(G_g - G_N^0)}{\left[\left(\frac{\lambda_{\max}}{\lambda_{\min}}\right)^n - 1\right]} \left[\left(\frac{\lambda_{\max}}{\lambda_{\min}}\right)^n (\omega\lambda_{\max})^{-n} \int_0^{\omega\lambda_{\max}} \frac{u^n}{1+u^2} du - (\omega\lambda_{\min})^{-n} \int_0^{\omega\lambda_{\min}} \frac{u^n}{1+u^2} du \right] \quad (\text{A.46})$$

c) Cálculo para obtener una aproximación de la constante G_g

Considerar los siguientes resultados experimentales:

$$\begin{aligned} k_{\text{exp}} &= H_0 \lambda_{\max}^{-n} \\ G_N^0 &= 0 \end{aligned} \quad (\text{A.47})$$

Sustituir (A.47) en (A.33):

$$k_{\text{exp}} = H_0 \lambda_{\text{max}}^{-n} = \frac{nG_g}{\left[\left(\frac{\lambda_{\text{max}}}{\lambda_{\text{min}}} \right)^n - 1 \right]} \left(\frac{1}{\lambda_{\text{min}}^n} \right) \quad (\text{A.48})$$

$$G_g = \frac{k_{\text{exp}} \lambda_{\text{min}}^n}{n} \left[\left(\frac{\lambda_{\text{max}}}{\lambda_{\text{min}}} \right)^n - 1 \right] \quad (\text{A.49})$$

Referencias

- [1] Fuentes para la Historia del Petróleo en México, 1900-2008, "Glosario de PEMEX," 2016. [Online]. Available: <http://petroleo.colmex.mx/index.php/glosarios/78>. [Accessed 07 2016].
 - [2] Ronningsen H. P., "Rheology of Petroleum Fluids," *Annual Transactions of the Nordyc Rheology Society*, vol. 20, pp. 11-18, 2012.
 - [3] U. S Energy Information Administration, "Independent Statistics & Analysis: Conuntries," [Online]. Available: <http://www.eia.gov/beta/international/>. [Accessed 07 2016].
 - [4] PEMEX, "Reservas de hidrocarburos de México al 1 de enero de 2015," [Online]. Available: http://www.pemex.com/ri/Publicaciones/Reservas%20de%20Hidrocarburos%20Archivos/20150909%20Reservas%20al%201%20de%20enero%202015_e.pdf. [Accessed 07 2016].
 - [5] Zhang J., Hongying L. and Huang Q., "Advances in rheology and flow assurance studies of waxy crude," *Pet.Sci*, vol. 10, pp. 538-547, 2013.
 - [6] Curtis C., Kopper R., Decoster E., Guzmán-García A., Huggins C., Knauer L., Minner M., Kupsch N., Linares L. M., Rough H. and Waite M., "Yacimientos de petróleo pesado," *Oilfield Review, Slumberger*, 2003.
 - [7] Mack C., "Colloid chemistry of asphalts," *J. Phys.*, vol. 36, pp. 2901-2914, 1932.
 - [8] Laux H., Rahimian I. and Butz T., "Thermodynamics and mechanism of stabilization and precipitation of petroleum colloids," *Fuel Processing Technology*, vol. 53, pp. 69-79, 1997.
 - [9] Altgelt K. H. and Harle O. L., "The Effect of Asphaltenes on Asphalt Viscosity," *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, vol. 14, no. 4, pp. 240-246, 1975.
 - [10] Hirschberg A., de Jong L. N. J., Schipper B. A. and Meijer J. G., "Influence of Temperature and Pressure on Asphaltene Flocculation," *Society of Petroleum Engineers of AIME*, vol. 6, pp. 283-293, 1984.
 - [11] Hénaut I., Barré L., Argillier J.-F., Bruzy F. and Bouchard R., "Rheological and Structural Properties of Heavy Crude Oils in Relation With Their Asphaltenes Content," *SPE 65020 Oild Field Chemistry*, 2001.
 - [12] Argillier J.-F. and Hénaut I., "Heavy Oil Rheology as a Function of Asphaltene and Resin Content and Temperature," *SPE 79 496, International Thermal Operations and Heavy Oil Symposium and International Horizontal Well Technology Conference, Calgary, Canada*, 2002.
 - [13] Pierre C., Barré L., Pina A. and Moan M., "Composition and Heavy Oil Rheology," *Oil & Gas Science and Technology*, vol. 59, no. 5, pp. 489-501, 2004.
-

-
- [14] Abivin P. and Taylor S. D., "Thermal Behavior and Viscoelasticity of Heavy Oils," *Energy & Fuels*, vol. 26, pp. 3448-3461, 2012.
- [15] Dante R. C., Geffroy-Aguilar E. and Chavez A. E., "Viscoelastic models for Mexican heavy crude oil and comparison with a mixture of heptadecane and eicosane. Part I," *Fuel*, vol. 85, pp. 559-568, 2005.
- [16] Al-Zahrani S., "A generalized rheological model for shear thinning fluids.," *J. Petrol Sci. Eng.*, vol. 17, 1997.
- [17] Dante R. C., Geffroy E. and Chavez A. E., "Viscoelastic models for Mexican heavy crude oil and comparison with a mixture of heptadecane and eicosane. Part II.," *Fuel*, vol. 86, pp. 2403-2409, 2007.
- [18] Quiñones-Cisneros S. E., Schmidt K. A. G. and Deiters U. K., "Friction Theory Modeling of the Non-Newtonian Viscosity of Crude Oils," *Energy & Fuels*, vol. 22, pp. 799-804, 2008.
- [19] Zuo J. Y., Mullins O. C., Garcia G., Dong C., Dubost F. X., Zhang D. and Cosan Ayan N. J., "Viscosity and Asphaltene Profiles in Mobile Heavy Oil Reservoirs," *World Heavy Oil Congress*, 2012.
- [20] Houxing T. and Jinjun Z., "Modeling the viscoelasto-plastic behavior of waxy crude," *Pet. Sci.*, vol. 10, pp. 395-401, 2013.
- [21] Behzadfar E. and Hatzikiriakos S. G., "Viscoelastic properties and constitutive modelling of bitumen," *Fuel*, vol. 108, p. 391-399, 2013.
- [22] Djemiat D. E., Safri A., Benmounah A. and Safi B., "Rheological behavior of an Algerian crude oil containing Sodium Dodecyl Benzene Sulfonate (SDBS) as a surfactant: Flow test and study in dynamic mode," *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 133, pp. 184-191, 2015.
- [23] Pedersen K. and Rønningsen H., "Effect of Precipitated Wax on Viscosity-A Model for Predicting Non-Newtonian Viscosity of Crude Oils," *Energy Fuels*, vol. 14, p. 43/51, 2000.
- [24] Ramírez-González P. V., Aguayo J. P., Quiñones-Cisneros S. E. and Deiters U. K., "Non-Newtonian Viscosity Modeling of Crude," *Int J Thermophys*, vol. 30, p. 1089-1105, 2009.
- [25] Barnes H. A., Hutton J. F. and Walters K., *An introduction to rheology*, Amsterdam: Elsevier, 1989.
- [26] Macosko C., *RHEOLOGY: Principles, Measurements and Applications*, New York: Wiley-VCH, 1994.
- [27] Malkin A. Y., *Rheology Fundamentals*, Ontario: ChemTech, 1994.
- [28] Tschoegl N. W., *The Phenomenological Theory of Linear Viscoelastic Behavior -An Introduction*, Berlin: Springer-Verlag, 1989.
- [29] Morrison F. A., *Understanding Rheology*, New York: Oxford University Press, 2001.
-

-
- [30] Malkin A. Y., *Rheology Fundamentals*, Ontario: ChemTec Publishing, 1994.
- [31] Friedrich C., Loy R. J. and Anderssen R. S., "Relaxation time spectrum molecular weight distribution relationships," *Rheol. Acta*, vol. 48, pp. 151-162, 2009.
- [32] Maier D., Eckstein A., Friedrich C. and Honerkamp J., "Evaluation of models combining rheological data with the molecular weight distribution," *J. Rheol.*, vol. 42, no. 5, pp. 1153-1173, 1998.
- [33] Stadler, F. J. "On the usefulness of rheological spectra -a critical discussion," *Rheol Acta*, vol. 52, pp. 85-89, 2013.
- [34] Guzmán J. D., Schieber J. D. and Pollard R., "A regularization-free method for the calculation of molecular weight distributions from dynamic moduli data," *Rheol. Acta*, vol. 44, pp. 342-351, 2005.
- [35] Thimm W., Friedrich C., Marth M. and Honerkamp J., "An analytical relation between relaxation time spectrum and molecular weight distribution," *J. Rheol.*, vol. 43, no. 6, pp. 1663-1672, 1999.
- [36] Thimm W., Friedrich C. and Marth M., "On the Rouse spectrum and the determination of the molecular weight distribution from rheological data," *J. Rheol.*, vol. 44, no. 2, pp. 429-438, 2000.
- [37] Manero O., Soltero J., Puig J. and Gonzalez-Romero V., "On the application of the modeling of the relaxation spectrum to the prediction of linear viscoelastic properties of surfactant systems," *Colloid Polym Sci*, vol. 275, pp. 979-985, 1997.
- [38] Soto-Castruita E., Ramirez-Gonzalez P. V., Martinez-Cortes U. and Quiñones-Cisneros S. E., "Effect of the Temperature on the Non-Newtonian Behavior of Heavy Oils," *Energy&Fuels*, vol. 29, pp. 2883-2889, 2014.
- [39] Baumgaertel M. and Winter H., "Interrelation between continuous and discrete relaxation time spectra," *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, pp. 15-36, 1992.
- [40] Baumgaertel M. and Winter H., "Determination of discrete relaxation and retardation time spectra," *Rheol Acta* 28:511-519 (1989), vol. 28, pp. 511-519, 1989.
- [41] Pemex Exploración y Producción, "Las reservas de hidrocarburos de México," 2011.
- [42] Securities and Exchange Commission, "SEC Final Rules: modernization of oil and gas reporting," [Online]. Available: <https://www.sec.gov/rules/final/2008/33-8995.pdf>. [Accessed 07 2016].
- [43] Masao D., *Soft Matter Physics*, Nueva York: Oxford University Press, 2013.
- [44] TA-Instruments, "Rheology Advantage Data Analysis Online Help: Standard Error," TA Instruments—Waters LLC, 2001–2004 . [Online]. Available: C:\Program Files (x86)\TA Instruments\Rheology Advantage\Data Analysis\RA_DataAnal.htm. [Accessed 07 2016].
-

-
- [45] R. A. de Ingeniería, "Diccionario Español de Ingeniería," Technosite-Grupo Fundosa, [Online]. Available: <http://diccionario.raing.es>. [Accessed 07 2016].
- [46] mbaskool.com, "mbaskool.com," [Online]. Available: <http://www.mbaskool.com/business-concepts/statistics/8765-parsimonious.html>. [Accessed 08 2016].
- [47] Forster M. R., "Parsimony and Simplicity," University of Wisconsin-Madison, 01 1988. [Online]. Available: <http://philosophy.wisc.edu/forster/220/simplicity.html>. [Accessed 08 2016].
- [48] Polymer Science Learning Center, "The glass transition," 20012-2016. [Online]. Available: <http://pslc.ws/macrog/tg.htm>. [Accessed 08 2016].
-