



---

---

---

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**ESTUDIO DE LA REOLOGÍA DEL PETRÓLEO**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**INGENIERA QUÍMICA**

**PRESENTA**

**ERIKA LETICIA GARCÍA ROMERO**



**CDMX**

**AÑO 2023**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

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

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

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

## **JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:**           **Profesor: VIVALDO LIMA EDUARDO**

**VOCAL:**               **Profesor: CASTELLANOS CAMPILLO ALBERTO**

**SECRETARIO:**       **Profesor: AGUAYO VALLEJO JUAN PABLO**

**1er. SUPLENTE:**     **Profesor: LÓPEZ AGUILAR JOSÉ ESTEBAN**

**2° SUPLENTE:**       **Profesor: ASCANIO GASCA GABRIEL**

## **SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO, CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO, DEPARTAMENTO DE INSTRUMENTACIÓN Y MEDICIÓN, GRUPO DE INGENIERÍA DE PROCESO.**

## **ASESOR DEL TEMA:**

**DR. JUAN PABLO AGUAYO VALLEJO**

## **SUSTENTANTE:**

**ERIKA LETICIA GARCÍA ROMERO**

## AGRADECIMIENTOS

A mi asesor, el Dr. Juan Pablo Aguayo Vallejo, por haberme brindado la oportunidad de trabajar con usted, por el apoyo en el desarrollo de esta tesis y parte de la carrera, por la paciencia en todo momento y por sus enseñanzas.

Al Dr. Eduardo Vivaldo Lima y Dr. Alberto Castellanos Campillo, por los comentarios realizados para mejorar este trabajo.

A mis padres, Nino y Senorina, por su amor incondicional, por todo el apoyo que me han dado, los ánimos y ayuda para cumplir mis metas. Así como, sus regaños y críticas para que fuese una mejor persona, hija y hermana.

A mis hermanos, Lorena y Omar, por ser mis compañeros del alma, haber estado siempre conmigo, dándome todo su apoyo, ayuda y cariño. Los quiero.

A mi tía Aure, por apoyo, cariño y amor incondicional.

A Ale, Lupita, Norma, Vale y Diana por su cariño, consejos, apoyo y estar siempre presentes.

A mis amigas Caro, Edna, Fer, Alna y Pao, por su apoyo, amistad, ánimos y por ser mi mejor equipo a lo largo de la carrera.

A mis amigos, Alexa y Óscar por su amistad, cariño y apoyo brindado en la realización este trabajo.

A la universidad, por todo lo que me ha otorgado desde la preparatoria hasta ahora.

Al ICAT, por los recursos proporcionados y la beca otorgada para a la realización de esta tesis.

# CONTENIDO

ÍNDICE DE TABLAS.....	V
ÍNDICE DE FIGURAS.....	VI
<b>CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>6</b>
1.1 OBJETIVO GENERAL.....	8
1.2 OBJETIVOS PARTICULARES.....	8
<b>CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO.....</b>	<b>9</b>
2.1 VISCOSIDAD CORTANTE.....	9
2.2 MEDICIONES VISCOELÁSTICAS.....	10
2.2.1 PRUEBAS OSCILATORIAS.....	10
2.3 CLASIFICACIÓN DE FLUIDOS.....	11
2.3.1 FLUIDOS NEWTONIANOS.....	11
2.3.2 FLUIDOS NO NEWTONIANOS.....	12
2.4 FENÓMENOS REOLÓGICOS.....	13
2.4.1 TIXOTROPÍA.....	13
2.4.2 ESFUERZO DE CEDENCIA.....	13
2.4.3 FENÓMENOS VISCOELÁSTICOS.....	14
2.2.4.1 TIEMPO DE RELAJACIÓN.....	14
2.2.4.3 PRIMERA Y SEGUNDA DIFERENCIA DE ESFUERZOS NORMALES.....	14
2.2.4.4 EFECTOS VISCOELÁSTICOS NOTABLES.....	15
<b>CAPÍTULO III. PETRÓLEO.....</b>	<b>16</b>
3.1 COMPOSICIÓN.....	16
3.2 GRAVEDAD API.....	17
3.3 COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DEL PETRÓLEO.....	17
<b>CAPÍTULO IV. VISCOSIDAD CORTANTE.....</b>	<b>19</b>
4.2 MODELOS NO NEWTONIANOS INDEPENDIENTES DEL TIEMPO.....	19
4.2.1 MODELO DE LA LEY DE POTENCIA O ECUACIÓN DE OSTWALD DE WAELE.....	20
4.2.2 MODELO DE CROSS.....	20
4.2.3 MODELO DE CARREAU.....	20
4.2.4 MODELO DE CARREAU-YASUDA.....	20
4.2.6 MODELO DE BINGHAM.....	21
4.2.7 MODELO DE HERSCHEL-BULKLEY.....	21
<b>CAPÍTULO V. MODELOS TIXOTRÓPICOS.....</b>	<b>22</b>
5.1 DESCRIPCIÓN DEL FENÓMENO TIXOTRÓPICO.....	22
5.4 VISCOELASTICIDAD Y TIXOTROPÍA.....	22
5.5. PRUEBAS DE DETERMINA EL COMPORTAMIENTO TIXOTRÓPICO.....	23
5.6 MODELOS TIXOTRÓPICOS MICROESTRUCTURALES.....	25
5.6.1 MODELO DE TIU Y BOGER.....	26
5.5.2 MODELO DE BARAVIAN-QUEMADA-PARKER.....	27
<b>CAPÍTULO VI. VISCOELASTICIDAD LINEAL.....</b>	<b>29</b>
6.1 REGIÓN VISCOELÁSTICA LINEAL EN PRUEBAS SAOS.....	29
6.1.1 BARRIDO DE AMPLITUD.....	29
6.1.3 BARRIDO DE FRECUENCIA.....	30
6.2 MODELO DE MAXWELL.....	31

6.3 MODELO DE MAXWELL GENERALIZADO.....	31
6.4. REGLA DE COX-MERZ.....	32
6.5 REGLA DE LAUN .....	32
<b>CAPÍTULO VIII. AJUSTES A LOS MODELOS REOLÓGICOS .....</b>	<b>33</b>
7.1 MODELOS DE FLUIDOS ADELGAZANTE AL CORTE.....	33
7.2. DETERMINACIÓN DE TIXOTROPIA .....	35
7.3. AJUSTES DE LOS MODELOS TIXOTRÓPICOS .....	37
7.3.1 <i>MODELO DE TIU Y BOGER</i> .....	38
7.3.2 <i>MODELO DE BARAVIAN, QUEMADA Y PARKER</i> .....	40
7.4 COMPORTAMIENTO VISCOELÁSTICO .....	43
7.4.1 <i>ZONA LINEAL VISCOELÁSTICA</i> .....	43
7.4.2 <i>BARRIDO DE FRECUENCIA</i> .....	44
7.4.3 <i>AJUSTES AL MODELO DE MAXWELL GENERALIZADO</i> .....	45
7.5 AJUSTES A LAS REGLAS DE COX-MERZ Y LAUN .....	48
7.2. ESFUERZO DE CEDENCIA .....	49
<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>51</b>
<b>REFERENCIAS .....</b>	<b>54</b>

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>TABLA 1. COMPOSICIÓN PORCENTUAL DE LOS ELEMENTOS QUE CONFORMAN AL PETRÓLEO .....</b>	<b>16</b>
<b>TABLA 2. CLASIFICACIÓN DEL PETRÓLEO CRUDO DE ACUERDO CON LA GRAVEDAD API .....</b>	<b>17</b>
<b>TABLA 3. PRIMER, SEGUNDO Y TERCER INVARIANTE .....</b>	<b>19</b>
<b>TABLA 4. PARÁMETROS DE LOS MODELOS DE CROSS, CARREAU Y CARREAU-YASUDA .....</b>	<b>35</b>
<b>TABLA 5. PARÁMETROS DEL AJUSTE A LAS ECUACIONES CUADRÁTICAS .....</b>	<b>39</b>
<b>TABLA 6. PARÁMETROS DE AJUSTE A LOS DATOS DE VISCOSIDAD AL EQUILIBRIO .....</b>	<b>40</b>
<b>TABLA 7. PARÁMETROS OBTENIDOS DEL AJUSTE A LA ECUACIÓN CINÉTICA .....</b>	<b>42</b>
<b>TABLA 8. PARÁMETROS <math>\lambda</math> DADOS EN EL AJUSTE DEL MODELO DE MAXWELL GENERALIZADO .....</b>	<b>47</b>
<b>TABLA 9. PARÁMETROS <math>g</math> OBTENIDOS DEL AJUSTE DEL MODELO DE MAXWELL GENERALIZADO .....</b>	<b>48</b>
<b>TABLA 10. PARÁMETROS DE AJUSTE DE LOS MODELOS DE BINGHAM Y HERSCHEL-BULKLEY .....</b>	<b>49</b>

# ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. COMPORTAMIENTO ADELGAZANTE AL CORTE.....	10
FIGURA 2. ONDAS DE LA DEFORMACIÓN $\gamma$ Y ESFUERZO $\tau$ . .....	11
FIGURA 3. CLASIFICACIÓN DE LOS COMPONENTES REOLÓGICOS. ....	13
FIGURA 4. EJEMPLIFICACIONES DE LOS FENÓMENOS VISCOELÁSTICOS. ....	15
FIGURA 5. CURVA DE FLUJO DE LOS DIFERENTES TIPOS DE FLUIDOS. ....	21
FIGURA 6. PRUEBAS DE CAMBIO ESCALONADO DE RAPIDEZ DE CORTE Y ESFUERZO CORTANTE. ....	24
FIGURA 7. RESPUESTAS PARA UNA REDUCCIÓN EN LA VELOCIDAD DE CORTE.....	24
FIGURA 8. CARACTERIZACIÓN DE UN FLUIDO POR UNA PRUEBA DE BARRIDO DE AMPLITUD .....	30
FIGURA 9. COMPORTAMIENTO TÍPICO DE MAXWELL EN LAS PRUEBAS OSCILATORIAS .....	31
FIGURA 10. CURVAS DE VISCOSIDAD DE LA MUESTRA DE 10.3°API.....	33
FIGURA 11. AJUSTES A LOS MODELOS DE CROSS, CARREAU, CARREAU-YASUDA.....	34
FIGURA 12. PRUEBA ESCALONADA PARA LA MUESTRA DE 10.3°API A 25 Y 55°C.....	36
FIGURA 13. PRUEBA ESCALONADA DE LA MUESTRA DE 7°API A 10, 20, 40 Y 60°C .....	37
FIGURA 14. AJUSTE AL MODELO DE TIU BOGER .....	39
FIGURA 15. AJUSTE DE LOS DATOS DE VISCOSIDAD AL EQUILIBRIO A LA ECUACIÓN 29 .....	41
FIGURA 16. DETERMINACIÓN DE GRADO DE LA ECUACIÓN CINÉTICA.....	41
FIGURA 17. AJUSTE DE LA ECUACIÓN (41) A LOS DATOS EXPERIMENTALES .....	42
FIGURA 18. DETERMINACIÓN DE LA ZONA VISCOELÁSTICA LINEAL DE LA MUESTRA 10.3°API .....	44
FIGURA 19. BARRIDO DE FRECUENCIA EN EL RANGO VISCOELÁSTICO LINEAL.....	45
FIGURA 20. AJUSTE AL MODELO DE MAXWELL GENERALIZADO.....	47
FIGURA 21. AJUSTE A LAS REGLAS DE COX-MERZ Y LAUN .....	49
FIGURA 22. AJUSTES A LOS MODELOS DE BINGHAM Y HERSCHEL-BULKLEY .....	50

## CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

En el presente trabajo de tesis se aborda el estudio reológico del petróleo que analiza las propiedades reológicas las cuales gobiernan la forma específica en que se produce determinadas deformaciones o comportamientos de flujo, por lo que, se deben considerar para realizar una buena caracterización. Las propiedades reológicas que se consideran en este trabajo son la viscosidad cortante, tixotropía y viscoelasticidad.

Las propiedades reológicas de los diferentes crudos son relevantes para todos los procesos en los cuales los fluidos se transfieren de un lugar a otro, por ejemplo, la salida de crudo dentro de los depósitos petroleros dependerá de gran medida de la viscosidad. Además, existen modelos que explican el comportamiento de estas propiedades, y consisten en ecuaciones constitutivas con diferentes parámetros que pueden ser considerandos para predecir cómo se comportará el fluido en un proceso.

Los aspectos reológicos que se consideran en el presente trabajo son las variaciones de viscosidad cortante, tixotropía y viscoelasticidad lineal. La viscosidad cortante se define como la resistencia a fluir de ciertos fluidos en movimiento. Por otro lado, la tixotropía es el comportamiento dependiente del tiempo en que se registra un descenso en la viscosidad bajo una rapidez de deformación o un esfuerzo constate y es seguido de una recuperación gradual cuando la rapidez o el esfuerzo se remueven. Por último, la viscoelasticidad lineal se define como la relación lineal entre el esfuerzo y la deformación de un fluido bajo condiciones de deformaciones pequeñas. Asimismo, se analizan las reglas de Cox-Merz y Laun que relacionan la viscosidad cortante y la primera diferencia de esfuerzos, respectivamente, con experimentos dinámicos oscilatorios.

La investigación sobre las propiedades reológicas se realizó por el interés de conocer y cuantificar el comportamiento reológico que puede presentar el petróleo, en especial el crudo pesado y extrapesado. Además, es posible comprender como son las variaciones de este comportamiento a diferentes condiciones de temperatura. Esto permitirá obtener una mejor identificación y descripción de propiedades reológicas presentes en el petróleo. Por otro lado, es un tema muy útil,



ya que no solo aplica en los diferentes crudos, sino que se puede extender a otros tipos de fluidos que muestren propiedades viscoelásticas o tixotrópicas.

Durante los últimos años, la demanda del petróleo crudo ha crecido, ya sea para consumo de combustible o como materia prima para la elaboración de diversos artículos. En informes de la Agencia Internacional de Energía (IEA) [1] del 2010 han predicho que, en las próximas dos décadas, por lo menos el 80% de la demanda de energía alrededor del mundo sería tomada de recurso del petróleo, como es el gas natural y aceites. Por lo que, es importante tener conocimiento de su comportamiento y características para tener un mejor manejo del petróleo. No obstante, el petróleo se conforma por diferentes hidrocarburos como parafinas, naftenos, aromáticos, así como compuestos más complejos como los asfáltenos.

Debido a los diferentes compuestos que conforman al petróleo, se muestra una amplia variación en el comportamiento de su viscosidad que es relevante considerar, ya que esta propiedad tiene un gran impacto en la producción, en la recuperación de reservas y además hay que tomar en cuenta que puede ser newtoniano, pero también no newtoniano [2].

Por otro lado, la tixotropía que puede estar presente en muestras de crudo pesado representa un rol determinante porque tiene una gran influencia en el diseño de los sistemas de redes de tuberías y las operaciones de reinicio de flujo [3]. En consecuencia, la tixotropía se debe detectar las muestras de crudo, así como cuantificarla por medio de modelos.

El rango de temperatura en el que el petróleo y sus derivados pueden ser transportados está determinado por sus propiedades reológicas y es importante considerarlo para su manipulación. Por lo tanto, se requiere tener una amplia variedad de enfoques experimentales y de modelado para realizar una descripción y caracterización reológica del petróleo [2].

Sin embargo, llevar a cabo una caracterización del comportamiento no newtoniano de los diferentes fluidos puede ser variado y más para materiales multicomponentes, por ello, puede volverse complicado generalizar un esquema que una los mecanismos de su comportamiento, por ejemplo, aglutinantes, petróleo, entre otros [4].

## 1.1 OBJETIVO GENERAL

Determinar el comportamiento reológico de muestras de petróleo pesado y extrapesado a diferentes temperaturas, así como caracterizar y modelar las propiedades reológicas mostradas.

## 1.2 OBJETIVOS PARTICULARES

1. Realizar ajustes matemáticos de diversos modelos propuestos para explicar el comportamiento y variaciones de la viscosidad y curvas de flujo.
2. Determinar si se encuentra comportamiento tixotrópico, y cuantificarlo por medio de un modelo cinético y parámetro estructural.
3. Delimitar la zona viscoelástica lineal, determinar un nivel de viscoelasticidad del petróleo, así como llevar a cabo ajuste al modelo de Maxwell generalizado.
4. Comprobar la aplicación de las reglas de Cox-Merz y Laun para las muestras de crudo pesado y extrapesado.

En el presente trabajo se contempló datos experimentales de muestras de petróleo pesado de 7, 10.3 y 11°API. Asimismo, se consideraron datos experimentales de Mortazavi-Manesh y Shaw [5] para realizar una comparación de parámetros tixotrópicos y los datos experimentales de Ghannam et al.[6] para llevar a cabo ajustes a los modelos de Bingham y Herschel-Bulkley.

## CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO

La reología es la ciencia de la deformación y el flujo [7], ya que se encarga del estudiar y analizar la manera en que los fluidos fluyen o se deforman debido a las diferentes fuerzas o esfuerzos aplicados al material o fluido [8].

En este capítulo se analizan la viscosidad cortante y las mediciones de viscoelasticidad. Asimismo, se aborda la clasificación de fluidos y los fenómenos reológicos como el esfuerzo de cedencia, tixotropía y viscoelásticos.

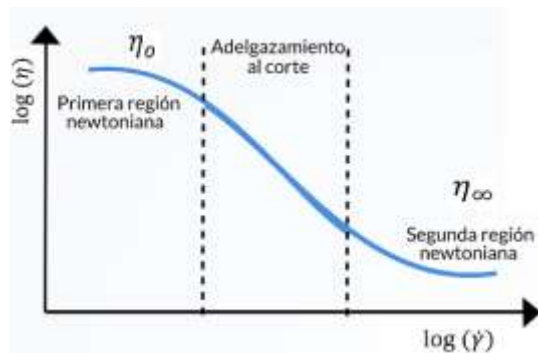
### 2.1 VISCOSIDAD CORTANTE

La viscosidad cortante  $\eta$  es el coeficiente de proporcionalidad entre el esfuerzo cortante ( $\tau$ ) y la rapidez de corte ( $\dot{\gamma}$ ) [9]. Las dimensiones de la viscosidad  $\eta$  es masa entre el producto de longitud-tiempo, y se manejan las unidades de pascal-segundo ( $Pa \cdot s$ ) en el SI. La viscosidad cortante se expresa por la siguiente ecuación:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (1)$$

Del mismo modo, la viscosidad cortante se puede manifestarse de diferente manera cuando se alcanza el estado estacionario, es decir, puede presentar un comportamiento constante, adelgazante y engrosante al corte. Sin embargo, estos comportamientos no son aislados, ya que pueden presentarse en combinaciones, dependiendo del valor de rapidez de deformación.

Particularmente, el comportamiento adelgazante al corte se presenta en fluidos cuya viscosidad cortante disminuye al aumentar la rapidez de corte [10]. Este comportamiento puede exhibir tres regiones diferentes [11] que se observan en la Figura 1. La primera región newtoniana presenta la viscosidad de corte cero ( $\eta_0$ ), la cual es prácticamente constante con respecto a los cambios de la rapidez de corte. La región media o de ley de potencia muestra el descenso de la viscosidad de corte con respecto a la rapidez de corte. La segunda región newtoniana presenta la viscosidad de corte infinita ( $\eta_\infty$ ), la cual es constante a los cambios de rapidez de corte.



**Figura 1.** Comportamiento adelgazante al corte.

## 2.2 MEDICIONES VISCOELÁSTICAS

Un fluido viscoelástico presenta propiedades viscosas y elásticas que conllevan una dependencia del tiempo cuando se deforman [7] [12].

Se emplean los métodos estático y dinámico para determinar el comportamiento viscoelástico [7]. Este trabajo se enfoca en el método dinámico que consiste en la aplicación de una deformación que varía armónicamente, como puede ser la prueba dinámica oscilatoria.

### 2.2.1 PRUEBAS OSCILATORIAS.

Las pruebas oscilatorias se emplean para estudiar toda clase de materiales viscoelásticos, de líquidos de baja viscosidad hasta soluciones y polímeros fundidos [13]. Existen las pruebas de pequeña y larga amplitud para medir la viscoelasticidad.

Específicamente, las mediciones oscilatorias de pequeña amplitud (SAOS, *small amplitude oscillatory shear*) consisten en que la geometría del reómetro gira una fracción pequeña y luego retrocede al aplicar un esfuerzo o deformación que, al repetirse de forma continua, se obtiene un movimiento oscilatorio a una determinada frecuencia  $\omega$  [13]. La deformación o esfuerzo impuestos a la muestra son suficientemente pequeños para mantener una relación lineal entre el esfuerzo y la deformación, por lo que, las pruebas SAOS se desarrollan en la región viscoelástica lineal y son adecuadas para el estudio y caracterización de materiales sin destruir la muestra [14]. En caso de que se imponga la deformación  $\gamma$ , se expresa como:

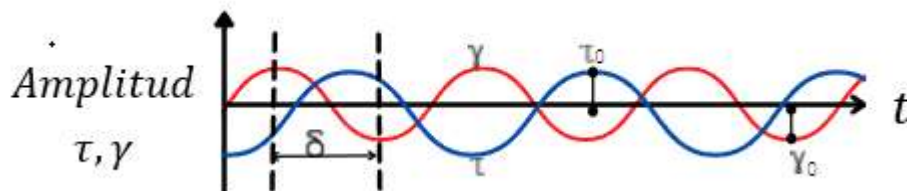
$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (2)$$

Donde  $\gamma_0$  es la amplitud de la deformación,  $\omega$  es la frecuencia del movimiento y  $t$  es el tiempo. La respuesta del esfuerzo  $\tau$  se expresa como:

$$\tau(t) = \tau_0 \sin(\omega t) \cos \delta + \tau_0 \cos(\omega t) \sin \delta \quad (3)$$

Donde  $\tau_0$  corresponde a la amplitud de la onda del esfuerzo medida y  $\delta$  es el ángulo de desplazamiento, ya que el esfuerzo cortante resultante  $\tau$  presentará la misma frecuencia, pero generalmente está desfasado (ver la Figura 2). Se considera un fluido viscoelástico si el ángulo de fase  $\delta$  comprende valores entre  $0^\circ$  y  $90^\circ$ . Los materiales viscoelásticos sólidos y líquidos muestran un ángulo de fase menor a  $45^\circ$  y mayor a  $45^\circ$ , respectivamente.

Por otro lado, las mediciones oscilatorias de larga amplitud (LAOS, *large amplitude oscillatory shear*) se llevan a cabo en la región viscoelástica no lineal.



**Figura 2.** Ondas de la deformación  $\gamma$  y esfuerzo  $\tau$ .

## 2.3 CLASIFICACIÓN DE FLUIDOS

En general, el comportamiento de los fluidos y materiales se dividen en fluidos newtonianos, no newtonianos y sólidos elásticos [7]. En este trabajo únicamente se considerarán los comportamientos newtonianos y no newtonianos.

### 2.3.1 FLUIDOS NEWTONIANOS.

Los fluidos newtonianos se caracterizan por presentar una viscosidad constante que depende de la temperatura, presión y composición química de fluido [7], no de la rapidez de deformación. En consecuencia, sus respuestas se caracterizan por ser una relación lineal entre el esfuerzo cortante y la rapidez de corte [15]. Este tipo de fluidos se rigen por *la ley de viscosidad de Newton*, la cual se expresa como:

$$\tau_{yx} = \mu \frac{dv_x}{dy} \quad (4)$$

Establece que el esfuerzo cortante  $\tau_{yx}$  es proporcional al gradiente de velocidades o rapidez de deformación  $\frac{dv_x}{dy}$ , y la viscosidad  $\mu$  es la constante de proporcionalidad.

Por otro lado, la ecuación constitutiva de la ley de Newton para un fluido con densidad constante en tres dimensiones se define con la siguiente expresión [16] [17]:

$$\underline{\underline{\tau}} = \mu \left[ \nabla \underline{v} + (\nabla \underline{v})^T \right] = 2\mu D = \mu \underline{\underline{\dot{\gamma}}} \quad (5)$$

Donde  $\underline{\underline{\tau}}$  es el esfuerzo cortante que es una cantidad tensorial de segundo orden,  $\underline{\underline{\dot{\gamma}}}$  es el tensor de rapidez de deformación,  $\mu$  es la viscosidad la cual es un escalar,  $\nabla \underline{v}$  es el gradiente de velocidad que corresponde a un tensor de segundo orden, el superíndice  $T$  indica la transposición del gradiente de velocidad, y  $D$  es el tensor de rapidez de deformación y es igual a  $\frac{1}{2} \left[ \nabla \underline{v} + (\nabla \underline{v})^T \right]$ . Los tensores de esfuerzo cortante y rapidez de deformación en coordenadas cartesianas se conforman por:

$$\underline{\underline{\tau}} = \begin{pmatrix} \tau_{xx} & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{yx} & \tau_{yy} & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & \tau_{zz} \end{pmatrix} \quad \underline{\underline{\dot{\gamma}}} = \begin{pmatrix} \dot{\gamma}_{xx} & \dot{\gamma}_{xy} & \dot{\gamma}_{xz} \\ \dot{\gamma}_{yx} & \dot{\gamma}_{yy} & \dot{\gamma}_{yz} \\ \dot{\gamma}_{zx} & \dot{\gamma}_{zy} & \dot{\gamma}_{zz} \end{pmatrix} \quad (6)$$

Donde las componentes  $\tau_{ij}$  y  $\dot{\gamma}_{ij}$  son iguales a las  $\tau_{ji}$  y  $\dot{\gamma}_{ji}$ , respectivamente, por lo que, estos tensores son simétricos entre sí.

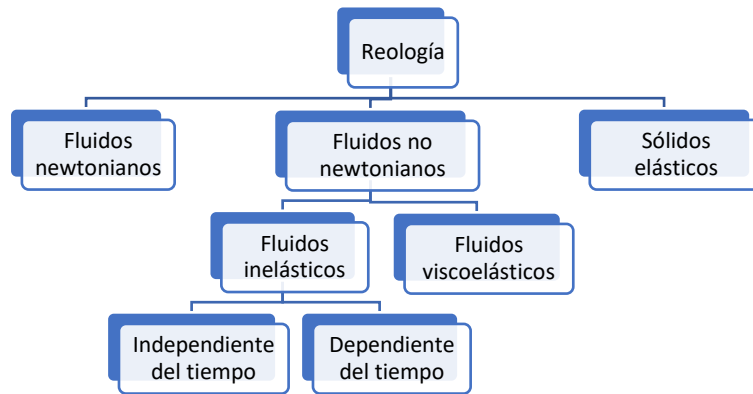
### 2.3.2 FLUIDOS NO NEWTONIANOS.

Los fluidos no newtonianos son aquellos que presentan una relación no lineal entre el esfuerzo cortante y la rapidez de corte, por lo tanto, la viscosidad varía con la geometría, rapidez de corte, y puede ser una propiedad que depende de la historia cinemática de flujo. Además, los fluidos no newtonianos exhiben esfuerzos normales y cortantes.

El comportamiento no newtoniano se puede clasificar en viscoelásticos e inelásticos, y estos últimos a la vez se dividen en independientes y dependientes del tiempo, como se puede ver en la Figura 3.

Los fluidos inelásticos independientes del tiempo son conocidos como viscosos o newtonianos generalizados, presenta propiedades viscosas y se caracterizan por el hecho de que el valor actual de la rapidez de corte en un punto del fluido está determinado únicamente por el valor actual correspondiente del esfuerzo cortante y viceversa [15]. Dentro de esta clasificación se encuentran los fluidos dilatantes o engrosante al corte, pseudoplástico o adelgazante al corte, y viscoplásticos [18].

Por otro lado, los fluidos inelásticos dependientes del tiempo muestran una relación entre la rapidez de corte y el esfuerzo cortante que se relacionan fuertemente con la duración de corte o la historia cinemática [15], como pueden ser los fluidos tixotrópicos y reopéticos. Por último, los fluidos viscoelásticos muestran dependencia del esfuerzo cortante y la historia de deformación.



**Figura 3.** Clasificación de los componentes reológicos.

## 2.4 FENÓMENOS REOLÓGICOS.

Los fenómenos reológicos que se revisan a continuación son tixotropía, esfuerzo de cedencia y los fenómenos viscoelásticos.

### 2.4.1 TIXOTROPÍA.

La palabra tixotropía proviene de las raíces griegas thíxis “contacto”, trópos “cambio” [19]. Este fenómeno consiste en la disminución continua de la viscosidad aparente con respecto al tiempo debido a la aplicación de la deformación cortante, y la posterior recuperación de la viscosidad cuando se interrumpe el flujo [7][20]. La viscosidad no solo depende de la velocidad de corte, sino también del tiempo de corte y del historial de corte previo conocido como precorte [21].

### 2.4.2 ESFUERZO DE CEDENCIA

Los fluidos viscoplásticos, de cedencia o de Bingham presentan un comportamiento de sólido y líquido dependiendo del esfuerzo impuesto. Es decir, los fluidos muestran poca o ninguna deformación, como un sólido, hasta que alcanza un valor determinado del esfuerzo, conocido como esfuerzo de cedencia  $\tau_y$  [16]. Se deben de mantener los valores del esfuerzo por encima del esfuerzo de cedencia  $\tau_y$  para

que el fluido o material siga fluyendo [18]. Algunos ejemplos de estos fluidos son la pintura, la salsa de tomate (cátsup) y mayonesa [16].

### **2.4.3 FENÓMENOS VISCOELÁSTICOS**

Los fenómenos viscoelásticos que se analizan en esta sección son el tiempo de relajación y la primera y segunda diferencia de esfuerzos normales. Además, se abordan los efectos de Weissenberg, sifón abierto, y Barus.

#### **2.2.4.1 TIEMPO DE RELAJACIÓN**

Los fluidos viscoelásticos se pueden caracterizar utilizando el tiempo de relajación  $\lambda$  o un espectro de relajamiento, ya que es una medida de la duración de la memoria de desvanecimiento [15] que consiste en someter al fluido a una deformación instantánea continua que posteriormente se retira. Una parte de la deformación se recupera instantáneamente con el tiempo, pero otra parte de la recuperación ocurre en tiempos posteriores sin que dicha recuperación sea total [18].

Por otro lado, el tiempo de relajación es una propiedad característica de cada material. Tales como los materiales líquidos exhiben tiempos muy pequeños, mientras que los materiales poco fluidos presentan tiempos muy largos [22].

#### **2.2.4.3 PRIMERA Y SEGUNDA DIFERENCIA DE ESFUERZOS NORMALES.**

Cuando un fluido viscoelástico se somete a pruebas constantes de flujo cortante, se pueden presentar dos propiedades reológicas, la cuales si se manifiestan, indica sin lugar a dudas de que se trata de un fluido viscoelástico: la primera y segunda diferencia de esfuerzos normales [16][23], las cuales originan la compresión y estiramiento del fluido [23].

La primera diferencia de esfuerzos normales  $N_1$  puede ser medida con un reómetro rotacional de cono y plato o de placas paralelas. Por otro lado, la segunda diferencia de esfuerzos normales  $N_2$  es muy difícil de determinar [23] y suele presentar valores negativos y de mucho menor magnitud que  $N_1$  [7][16]. Por lo que es común asumir que  $N_2$  es igual a cero [11].

$N_1$  y  $N_2$  se denotan por las siguientes expresiones[11]:

$$N_1 = \tau_{11} - \tau_{22} \quad (7)$$



$$N_2 = \tau_{22} - \tau_{33} \quad (8)$$

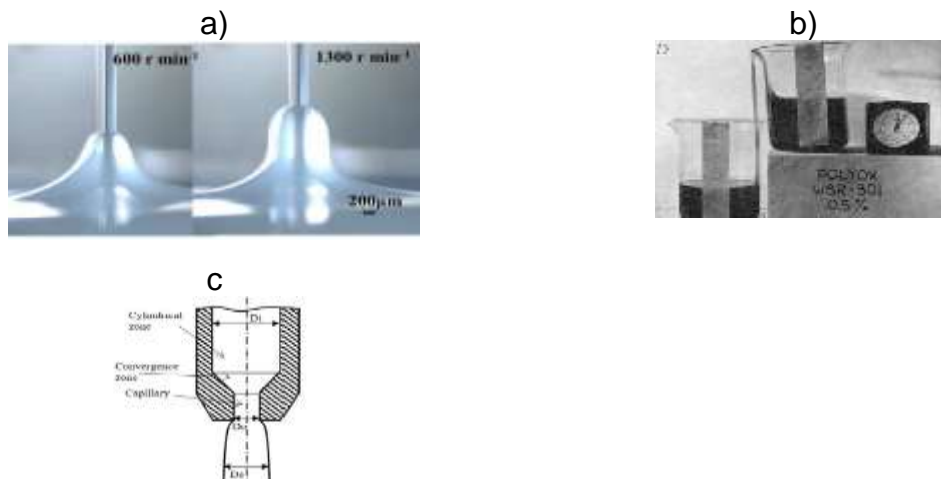
Donde  $\tau_{11}$ ,  $\tau_{22}$  y  $\tau_{33}$  son esfuerzos normales.

La primera y segunda diferencia de esfuerzos normales son independientes, y junto con la viscosidad son funciones de la rapidez de corte, las cuales son conocidas como funciones viscosimétricas [23].

#### 2.2.4.4 EFECTOS VISCOELÁSTICOS NOTABLES.

Algunos efectos notables que presentan los fluidos viscoelásticos son:

- Efecto de Weissenberg: Se debe a que los fluidos viscoelásticos producen esfuerzos normales en un plano perpendicular al que se produce el corte [24]. Las moléculas que están siendo estiradas se alinean a lo largo de la línea de corriente, y tienden a migrar hacia el eje de rotación [12] (Ver Figura 4a).
- Sifón abierto: Se debe a los esfuerzos normales ejercidos sobre las partículas del fluido, ya que cuando cambian la deformación dada por compresión a tensión, se incrementa la viscosidad extensional [25] (Ver Figura 4b).
- Efecto de Barus: Se debe a que las moléculas del fluido viscoelástico se deforman y tienen una orientación hacia la dirección de corte. Al salir de los canales, las moléculas del material viscoelástico retroceden, se produce una reformación en la dirección del corte, y para compensar esto, se expanden en otras direcciones [26] (Ver Figura 4c).



**Figura 4.** Ejemplificaciones de los fenómenos viscoelásticos. a **Efecto de Weissenberg**, utilizado con el permiso de Royal Society of Chemistry, de [27] ; permiso transmitido a través de Copyright Clearance Center, Inc., b **Efecto de sifón abierto** [28] Reproducido con permiso de Springer Nature, c **Efectos de Barus o die swell en la salida de una boquilla** [29] Reproducido con permiso de Springer Nature.

## CAPÍTULO III. PETRÓLEO

En este capítulo, se analizan los principales componentes elementales del petróleo, así como los hidrocarburos que lo conforman. También, estudia el comportamiento reológico presente en el crudo pesado y ligero, al igual que sus variaciones con respecto a la temperatura.

La palabra “petróleo” proviene del latín *petroleum* que significa aceite de roca. Este compuesto está constituido por una diversa mezcla de hidrocarburos y otros compuestos [30]. Es relevante conocer cuáles son estos componentes principales del petróleo, ya que se obtendrá una mejor caracterización para explicar su comportamiento reológico y de flujo a diferentes condiciones.

### 3.1 COMPOSICIÓN

De acuerdo con el Servicio Geológico Mexicano (SGM), el petróleo es un líquido natural, oleaginoso e inflamable, constituido por una mezcla de hidrocarburos que se presentan en la naturaleza, ya sea en lechos geológicos continentales o marítimos.

El petróleo está compuesto por carbono; hidrogeno; heteroátomos como son azufre, nitrógeno, oxígeno, y algunos metales como el cobre, hierro, níquel y vanadio. La composición elemental en porcentaje se indica en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Composición porcentual de los elementos que conforman al petróleo [31].

Elementos	Composición (% peso)
Carbón	83 a 87 %
Hidrogeno	10 a 14%
Nitrógeno	0.1 a 2%
Oxígeno	0.05 a 1.5%
Azufre	0.05 a 6%
Metales	Menor de 0.1%

La composición elemental del petróleo presenta una ligera variación con respecto a diferentes fuentes de petróleo [32]. Sin embargo, la composición de hidrocarburos del petróleo varía de un lugar a otro, al igual que dentro de un mismo pozo.

Los hidrocarburos que conforman al petróleo son las parafinas, que son alcanos lineales y ramificados; naftenos, que son cicloalcanos; hidrocarburos aromáticos;

olefinas, que son alquenos, y sustancias más complejas como los compuestos asfálticos y resinas [31].

### 3.2 GRAVEDAD API

Se utiliza la gravedad API (American Petroleum Institute) para especificar la gravedad específica (SG) del petróleo crudo, y se calcula con la siguiente ecuación:

$$API = \frac{141.5}{SG} - 131.5 \quad (9)$$

Donde *SG* es la gravedad específica definida como la relación entre la densidad del petróleo crudo y la densidad del agua, ambas reportadas a 15.6°C (60°F).

La gravedad API se mide en grados, indica que tan ligero o pesado es el crudo y varía de forma inversa a la densidad, es decir, cuando el crudo es ligero, mayor es su gravedad API. Por lo que, el petróleo crudo puede ser clasificado como ligero, medio, pesado y extrapesado según la gravedad API medida, de acuerdo con la Agencia Nacional del Petróleo de Brasil (ANP) [33]. Los límites de la gravedad API y densidad específica para el crudo ligero, medio, pesado y extrapesado se muestran en la Tabla 2.

**Tabla 2.** Clasificación del petróleo crudo de acuerdo con la gravedad API.

Tipo de petróleo	° API	Densidad específica
Ligero	Mayor e igual a 31°	Menor 870 kg/m <sup>3</sup>
Medio	Mayor e igual a 22° y menor a 31°	Entre 870 y 920 kg/m <sup>3</sup>
Pesado	Mayor e igual a 10° y menor a 22°	Entre 920 y 1000 kg/m <sup>3</sup>
Extrapesado	Menores e igual a 10°	Mayor a 1000 kg/m <sup>3</sup>

### 3.3 COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DEL PETRÓLEO

La identificación del comportamiento y propiedades reológicas del petróleo crudo son importantes y necesarias en el dimensionamiento y diseño de redes de tuberías, y en la industria petrolera, tanto en la perforación como en la producción. El estudio de la caracterización reológica y de flujo del petróleo se centran en los siguientes aspectos [34]:

Composición química. Se muestra un comportamiento newtoniano en crudos conformados por hidrocarburos simples y en muestras de petróleo que estén en los

yacimientos [2]. Mientras que, el comportamiento no newtoniano se presenta en crudos que contienen ceras parafínicas, agua dispersa y alto contenido de resinas y asfáltenos [35].

La estructura de las moléculas que conforman los crudos. La viscosidad alta de los crudos es provocada por las moléculas largas y de alto peso molecular como asfáltenos, resinas y ceras parafínicas que se entrelazan y se agregan a bajas temperatura, lo que resulta una alta fricción interna [36].

El efecto de la temperatura. El comportamiento reológico de una muestra de petróleo puede variar del comportamiento newtoniano exhibido en altas temperaturas a un comportamiento no newtoniano manifestado en bajas temperaturas debido a la presencia de compuestos parafínicos, asfálticos, entre otros [37].

En el caso del crudo ligero, se conforma principalmente por hidrocarburos simples por lo que, el petróleo crudo ligero tiende a exhibir un comportamiento newtoniano o cercano a este [38]. Sin embargo, este tipo de crudo puede presentar una transición del comportamiento newtoniano a no newtoniano de altas a bajas temperaturas [36], respectivamente, ya que cuando los crudos con alto contenido de ceras parafínicas se calientan, provocan que el crudo se vuelva más liviano, en consecuencia, se observa un comportamiento newtoniano. Mientras que, cuando el crudo ligero se encuentra a temperaturas bajas, las ceras parafínicas se cristalizan y se manifiesta el comportamiento no newtoniano [38].

Por otro lado, el crudo pesado y extrapesado se conforma por moléculas grandes que se encuentran ausentes de moléculas de hidrógeno comparados con el crudo ligero, por lo que, se puede manifestar el comportamiento no newtoniano y una alta viscosidad [34]. El comportamiento no newtoniano exhibido por estos tipos de crudos puede mostrar una conducta tixotrópica, viscoelástica y adelgazante al corte con esfuerzo de cedencia [35]. Sin embargo, el comportamiento reológico de los crudos pesados y extrapesado pueden variar según las condiciones, es decir, presentan una conducta no newtoniana a temperaturas bajas y rapideces de corte muy altas [35], mientras que adquieren un comportamiento newtoniano a altas temperaturas.

## CAPÍTULO IV. VISCOSIDAD CORTANTE

En este capítulo, se describe el procedimiento para obtener ecuaciones constitutivas para explicar el comportamiento no newtoniano. Al igual que, se analizan los diferentes modelos que explican los fluidos independientes del tiempo.

### 4.2 MODELOS NO NEWTONIANOS INDEPENDIENTES DEL TIEMPO

Para iniciar este análisis, se estudiará la cinemática de flujo por medio del tensor de rapidez de corte, el cual presenta tres cantidades escalares conocidas como primer, segundo y tercer invariante [16], las cuales se presentan en la tabla 3.

**Tabla 3.** Primer, segundo y tercer invariante [18]:

Primer invariante $I_{\underline{\dot{\gamma}}}$	Segundo invariante $II_{\underline{\dot{\gamma}}}$	Tercer invariante $III_{\underline{\dot{\gamma}}}$
$I_{\underline{\dot{\gamma}}} = \sum_{i=1}^3 \dot{\gamma}_{ii}$	$II_{\underline{\dot{\gamma}}} = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \dot{\gamma}_{ij} \dot{\gamma}_{ji}$	$III_{\underline{\dot{\gamma}}} = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 \dot{\gamma}_{ij} \dot{\gamma}_{jk} \dot{\gamma}_{ki}$

En particular, el segundo invariante del tensor de rapidez de deformación se relaciona con la magnitud de este tensor  $|\underline{\dot{\gamma}}|$ , como se puede ver en la siguiente expresión:

$$|\underline{\dot{\gamma}}| = \sqrt{\frac{1}{2} II_{\underline{\dot{\gamma}}}} = \sqrt{\frac{1}{2} (\dot{\gamma}_{11}^2 + \dot{\gamma}_{22}^2 + \dot{\gamma}_{33}^2 + 2\dot{\gamma}_{12}^2 + 2\dot{\gamma}_{13}^2 + 2\dot{\gamma}_{23}^2)} \quad (10)$$

El eje  $x$  corresponde al número 1 que indica la dirección del flujo, eje  $y$  al número 2 que indica la dirección del gradiente y eje  $z$  al número 3 que corresponde a la dirección del eje neutral. La magnitud del tensor de rapidez de corte en coordenadas cartesianas se obtiene con la Ecuación 10, considerando que la componente  $\dot{\gamma}_{1,2}$  presenta al gradiente  $\frac{dV_x}{dy}$  y las restantes son cero.

$$\dot{\gamma} = \sqrt{\frac{1}{2} (2\dot{\gamma}_{xy}^2)} = \left| \frac{dV_x}{dy} \right| \quad (11)$$

El modelo de fluido newtoniano generalizado (GNF) incomprensible resulta cuando se sustituye la viscosidad no newtoniana  $\eta$  [9] en la Ecuación (1).

$$\underline{\tau} = \eta(\dot{\gamma}) \underline{\dot{\gamma}} \quad (12)$$

Donde  $\eta(\dot{\gamma})$  es una función escalar y  $\underline{\dot{\gamma}}$  es la magnitud del tensor. Este modelo tiene una estructura muy general porque no se ha especificado la función de la viscosidad

$\eta(\dot{\gamma})$ . Existen diferentes ecuaciones constitutivas que pueden ser utilizadas para explicar el comportamiento no newtoniano, los cuales se describen a continuación.

#### 4.2.1 MODELO DE LA LEY DE POTENCIA O ECUACIÓN DE OSTWALD DE WAELE

El modelo de la ley de potencia presenta la dependencia de la viscosidad de forma potencial a la rapidez de corte como se puede ver a continuación:

$$\eta(\dot{\gamma}) = K\dot{\gamma}^{n-1} \quad (13)$$

Donde  $K$  y  $n$  son los parámetros de consistencia e índice, respectivamente. Ahora bien, este modelo permite explicar tres tipos de fluidos [10]:

- Para  $n = 1$ , el fluido es newtoniano
- Para  $n < 1$ , el fluido es adelgazante al corte o pseudoplástico.
- Para  $n > 1$ , el fluido es engrosante al corte o dilatante.

#### 4.2.2 MODELO DE CROSS

El modelo de Cross reproduce la forma de la curva de flujo general (ver Figura 1). Viene dado por la siguiente ecuación [11].

$$\frac{\eta - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = \frac{1}{1 + (\lambda \dot{\gamma})^m} \quad (14)$$

Donde  $\eta_0$  y  $\eta_{\infty}$  son las viscosidades de la primera y segunda región newtoniana;  $\lambda$  es un parámetro que se relaciona con el recíproco de la rapidez de deformación donde empieza la zona de la ley de potencia [39], y  $m$  es un parámetro adimensional que se relaciona con la pendiente de la región de la ley de potencia.

#### 4.2.3 MODELO DE CARREAU

El modelo de Carreau es un modelo popular y alternativo de Cross, ya que también contempla las mesetas newtonianas. Se rige por la siguiente expresión [11] [16].

$$\frac{\eta - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = [1 + (\lambda \dot{\gamma})^2]^{\frac{n-1}{2}} = \frac{1}{[1 + (\lambda \dot{\gamma})^2]^{\frac{1-n}{2}}} \quad (15)$$

Donde  $\eta_0$ ,  $\eta_{\infty}$ ,  $\lambda$  y  $n$  tienen el mismo significado que en el modelo de Cross [40].

#### 4.2.4 MODELO DE CARREAU-YASUDA

La Ecuación de Carreau-Yasuda es un modelo de cinco parámetros; por ende, cuenta con una suficiente flexibilidad para ajustar a una diversa variedad de curvas de viscosidad que dependa de la rapidez de corte [41] [16].

$$\frac{\eta - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = [1 + (\lambda \dot{\gamma})^a]^{\frac{n-1}{a}} = \frac{1}{[1 + (\lambda \dot{\gamma})^a]^{\frac{1-n}{a}}} \quad (16)$$

Donde  $\eta_0$ ,  $\eta_{\infty}$ ,  $\lambda$  y  $n$  tienen el mismo significado que en el modelo de Cross [40], sin embargo, se agrega el parámetro adimensional  $a$  que describe la región de transición entre la zona newtoniana a bajas rapidezces y la región de la ley de potencia [41].

#### 4.2.6 MODELO DE BINGHAM

El modelo de Bingham describe el comportamiento de fluidos viscoplásticos de acuerdo con la siguiente expresión[42]:

$$\tau = \tau_y + \eta_p \dot{\gamma} \quad (17)$$

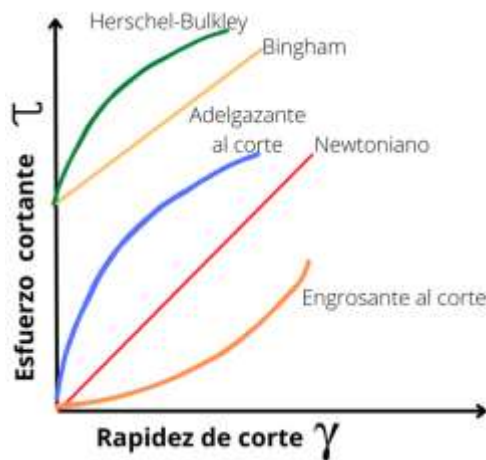
Donde  $\tau_y$  es el esfuerzo de cedencia y  $\eta_p$  es la viscosidad del fluido a altas rapidezces de deformación.

#### 4.2.7 MODELO DE HERSCHEL-BULKLEY

El modelo de Herschel-Bulkley es otro modelo que explica a los fluidos viscoplásticos y viene dado por la siguiente expresión [43]:

$$\tau = \tau_y + K \dot{\gamma}^n \quad (18)$$

Donde  $\tau_y$  es el esfuerzo de cedencia,  $K$  es la consistencia y  $n$  es el índice de la potencia. En la Figura 5, se observa un ejemplo de las curvas de flujo para cada tipo fluido estudiado.



**Figura 5.** Curva de flujo de los diferentes tipos de fluidos.

## **CAPÍTULO V. MODELOS TIXOTRÓPICOS**

En este capítulo, se estudian el fenómeno tixotrópico, las diferencias entre tixotropía y viscoelasticidad, pruebas experimentales para determinar la tixotropía, así como algunos modelos cinéticos para cuantificar la tixotropía presente en los fluidos.

### **5.1 DESCRIPCIÓN DEL FENÓMENO TIXOTRÓPICO**

El comportamiento tixotrópico es complejo por el cambio reversible en la microestructura que tarda en trasladarse de un determinado estado de microestructura a otro o regresar al estado inicial, ya sea desde diferentes estados de flujos o del reposo [44] [19]. La microestructura se define como la alineación de fibras o distribución espacial que sean favorable entre partículas o la densidad de entrelazamiento moleculares en soluciones poliméricas [44].

En consecuencia, un fluido se le considera tixotrópico si presenta una disminución de viscosidad con respecto al tiempo y una recuperación del valor de viscosidad original, después de un cierto tiempo, al eliminar el corte. Sin embargo, algunos fluidos pueden ser clasificados erróneamente como tixotrópicos, ya que exhiben una dependencia temporal y son adelgazantes al corte, pero no se verifica reversibilidad de la viscosidad.

Este comportamiento se fundamenta en los cambios microestructurales que son generados por la competencia entre la ruptura y la acumulación de la microestructura, estos cambios son reflejados con la variación de la viscosidad [19]. Particularmente, la ruptura viene dada por las fuerzas cortantes que desintegra la red de partículas en los flóculos o fibras, por lo que, se reduce la resistencia a la deformación y el flujo. En tanto que, la acumulación viene dada por las fuerzas del movimiento browniano y de colisión que describen la recuperación de una parte de la microestructura.

### **5.4 VISCOELASTICIDAD Y TIXOTROPÍA**

Tanto el fenómeno tixotrópico como el viscoelástico no son aislados entre sí [45] por esa razón es un reto determinar su caracterización experimental precisa y su descripción teórica de forma adecuada [19].



Particularmente, la viscoelasticidad lineal es un comportamiento dependiente del tiempo e involucra el estado de la microestructura, y puede llegar a ser comparada con la tixotropía. Sin embargo, la diferencia entre estos dos términos radica en la respuesta de la microestructura, ya que la microestructura responde y permanece sin cambio alguno en el régimen viscoelástico lineal [19]. En tanto que, la microestructura exhibe cambios reversibles cuando se manifiesta la tixotropía.

Ahora bien, el régimen viscoelástico no lineal igualmente depende del tiempo y, la microestructura cambia de forma reversible en respuesta al esfuerzo o deformación impuesta [19]. En consecuencia, la tixotropía se manifiesta en la región viscoelástica no lineal. No obstante, la tixotropía se caracteriza por partir de cualquier mecanismo adelgazante al corte [19] y puede presentar esfuerzo de cedencia [45]. Por otro lado, la viscoelasticidad no lineal puede presentar adelgazamiento al corte, diferencia de esfuerzos normales y engrosamiento extensional [16].

Por otro lado, la microestructura requiere tiempo para construirse y romperse, por lo tanto, la reología del fluido requiere de una escala de tiempo [44]. Las escalas de tiempo tixotrópicas son más largas que las viscoelásticas, ya que los procesos de ruptura y acumulación toman más tiempo [19], siendo las escalas de acumulación más grandes que las de ruptura [19].

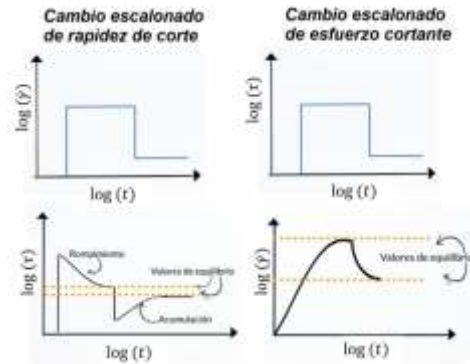
## **5.5. PRUEBAS DE DETERMINA EL COMPORTAMIENTO TIXOTRÓPICO**

El comportamiento tixotrópico pueden determinarse en las pruebas de cambios escalonados en la rapidez de corte o esfuerzo cortante, experimentos en puesta en marcha y pruebas de histéresis [20]. En este trabajo, solo se consideran las pruebas de cambios escalonados.

Las pruebas de cambio escalonado de rapidez de corte consisten en reducir la rapidez a un valor más bajo, el esfuerzo cortante medido cae instantáneamente, pero aumenta gradualmente hacia un nuevo equilibrio [44] como se observa en la Figura 6. Además, estas pruebas son recomendadas para identificar la tixotropía, ya que reflejan los cambios en la microestructura bajo condiciones de flujo definidas y comprueba la reversibilidad al repetir la prueba en orden inverso [20].

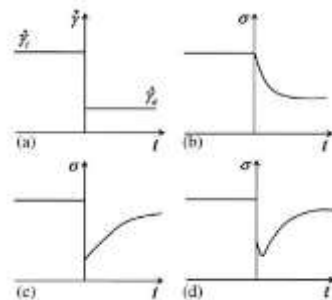
En comparación, al llevar a cabo pruebas de cambio escalonado de esfuerzo cortante, la rapidez de corte incrementará a medida que la estructura se

descompone, y cuando el esfuerzo cortante se reduce a un valor menor, habrá una disminución repentina en la rapidez de corte seguida de una caída adicional [44] (ver Figura 6). Estas pruebas permiten estudiar materiales que muestran esfuerzo de cedencia aparente, pero pueden llegar a presentar efectos de inercia [20].



**Figura 6.** Pruebas de cambio escalonado de rapidez de corte y esfuerzo cortante.

Para ejemplificar el grado de viscoelasticidad y tixotropía exhibido en una muestra, Mewis y Wagner [20] afirman que se deben registrar los datos de viscosidad y esfuerzo cortante en una reducción repentina de rapidez de corte. Las posibles respuestas se muestran en la Figura 7. La reducción repentina de la velocidad de corte de un valor de rapidez de corte inicial  $\dot{\gamma}_i$  a otro valor determinado  $\dot{\gamma}_e$  se muestra en la Figura 7a.



**Figura 7.** Respuestas para una reducción en la velocidad de corte (a) una variación repentina en la velocidad de corte, (b) viscoelástica, (c) puramente tixotrópica y (d) elástica y tixotrópica. Reimpreso de [20] con permiso de Elsevier.

En contraste, la respuesta viscoelástica se muestra en la Figura 7b y exhibe una disminución del esfuerzo cortante hacia un nuevo valor estable del esfuerzo. Esto se debe a que los fluidos viscoelásticos presentan un relajamiento del esfuerzo, el cual consiste en un reajuste de la microestructura que utiliza la energía remanente de aquella que se suministró durante la etapa de deformación [46]. En

consecuencia, se visualiza con el descenso del valor del esfuerzo cortante que trata de encontrar un valor estable al equilibrio. Sin embargo, si se observará la viscosidad, se presentaría un descenso gradual, es decir, la caída del valor de la viscosidad no es drástica, ya que no hay un rompimiento de una estructura “rígida”.

Ahora bien, la Figura 7c muestra una respuesta tixotrópica pura en la cual sufre una caída repentina del esfuerzo a un valor más bajo para luego aumentar su valor hasta un nuevo estado estacionario. Esto sucede porque la estructura del fluido se “rompe” a medida que el valor del esfuerzo cortante decrece rápidamente. No obstante, el cambio de la microestructura es reversible, por lo que, la estructura del fluido se va reconstruyendo y se puede ilustrar con el incremento del esfuerzo cortante hacia un valor constante. Asimismo, esto mismo ocurre con la viscosidad, ya que se presentaría una reducción rápida y excesiva de los valores de viscosidad que posteriormente crecerían hacia un nuevo equilibrio, lo cual proporciona la indicación más clara de tixotropía [20].

Por último, la respuesta más común es la combinación del comportamiento tixotrópico y elástico, como se observa en la Figura 7d. Se presenta una caída instantánea del esfuerzo, que ilustra el efecto tixotrópico, seguida de una relajación relativamente rápida, que ejemplifica fenómeno viscoelástico. Posteriormente, el valor del esfuerzo aumentará a un nuevo valor de estado estacionario debido a que la microestructura se está reconstruyendo.

## **5.6 MODELOS TIXOTRÓPICOS MICROESTRUCTURALES**

Se han propuesto diferentes enfoques para incorporar la tixotropía en los modelos reológicos como son el micromecánico, fenomenológico y microestructural: directo e indirecto. En el presente trabajo, se abordarán los modelos microestructurales indirectos que consiste en estimar la evolución estructural empleando un parámetro adimensional relativo [47] que se basa en una medida escalar numérica de la estructura designada como  $\lambda$  [19].

El parámetro estructural  $\lambda$  considera los efectos dependientes del tiempo [21] y su valor se encuentra en el intervalo de cero a uno. Cuando  $\lambda = 1$ , la estructura está completamente construida y suele ejemplificarse con la viscosidad en la primera región  $\eta_0$  en un fluido típico, inelástico y no newtoniano [19][44]. Por otro lado, si

$\lambda = 0$ , la estructura está destruida y corresponde a la viscosidad en la segunda región  $\eta_\infty$  [19][44].

Generalmente, la tixotropía se introduce a través de la derivada temporal del parámetro estructural  $d\lambda/dt$ , la cual viene dada por la suma de los términos de acumulación y ruptura. De acuerdo con Tropea et al. [44], la descripción general de la rapidez de ruptura debida al corte se expresa por:

$$\frac{d\lambda}{dt} = a(1 - \lambda)^b - c\lambda\dot{\gamma}^d \quad (19)$$

Los términos  $a(1 - \lambda)^b$  y  $c\lambda\dot{\gamma}^d$  representan la acumulación y la ruptura, respectivamente. Los coeficientes  $a, b, c, d$  son constantes para cualquier sistema y pueden variar según las condiciones de flujo.

El modelado de la tixotropía requiere adicionalmente ecuaciones que relacionen la evolución de propiedades como la viscosidad o el esfuerzo cortante con respecto al tiempo y una forma de cuantificar el parámetro estructural en condiciones locales de flujo. Sin embargo, no existe un modelo exacto y específico de este fenómeno.

### **5.6.1 MODELO DE TIU Y BOGER**

El modelo tixotrópico propuesto por Tiu y Boger [21] se aplicó en muestras de mayonesas que exhiben un esfuerzo de cedencia, y presentan características dependientes del tiempo. Debido a esto, el modelo contempla la ecuación de Herschel-Bulkley para explicar la variación del esfuerzo, y el parámetro estructural ( $\lambda$ ) que considera los efectos del tiempo:

$$\tau = \lambda[\tau_y + K\dot{\gamma}^n] \quad (20)$$

Donde  $\tau$  es el esfuerzo cortante,  $\lambda$  es el parámetro estructural,  $\tau_y$  es el esfuerzo de cedencia,  $K$  la consistencia del fluido,  $\dot{\gamma}$  es la rapidez de corte y  $n$  es el índice de potencia. Por otro lado, el modelo se acopla a una ecuación cinética de segundo orden del decaimiento del parámetro estructural.

$$\frac{d\lambda}{dt} = -k_1(\lambda - \lambda_e)^2 \text{ para } \lambda > \lambda_e \quad (21)$$

Donde  $k_1$  es una función de la rapidez de corte.

El parámetro estructural  $\lambda$  varía desde un valor inicial de la unidad para un tiempo de corte cero hasta un valor de equilibrio  $\lambda_e$ , que es menor a la unidad.

Debido a que no se puede medir directamente el parámetro estructural  $\lambda$ , los autores deducen que la viscosidad cortante  $\eta$  y el parámetro  $\lambda$  son proporcionales; por lo que, los parámetros estructurales  $\lambda$  y  $\lambda_e$  son expresados en términos de la viscosidad cortante. Se sustituye  $\tau = \eta\dot{\gamma}$  en la Ecuación (20) y se obtiene:

$$\lambda = \frac{\eta\dot{\gamma}}{\tau_y + K\dot{\gamma}^n} \quad (22)$$

La Ecuación (21) se reescribe de la siguiente manera:

$$\frac{d\eta}{dt} = -a_1(\eta - \eta_e)^2 \quad (23)$$

Donde  $\eta$  es la viscosidad cortante que depende del tiempo,  $a_1$  es una función de la rapidez de corte y  $\eta_e$  es la viscosidad al equilibrio. Al resolver la Ecuación (23) con condiciones de  $\eta = \eta_o$  a  $t = 0$  y  $\eta = \eta_e$  a  $t = \infty$  se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{1}{\eta - \eta_e} = \frac{1}{\eta_o - \eta_e} + a_1 t \quad (24)$$

Al realizar la gráfica de la Ecuación (24), el valor de la pendiente determina el valor de  $a_1$ , la cual viene dada por la siguiente expresión:

$$a_1(\dot{\gamma}) = \frac{k_1\dot{\gamma}}{\tau_y + K\dot{\gamma}^n} \quad (25)$$

Para determinar las funciones  $a_1$  y  $k_1$ , se realizan el procedimiento anterior a diferentes rapidezces de corte y se ajusta a una función potencial.

### **5.5.2 MODELO DE BARAVIAN-QUEMADA-PARKER**

El modelo propuesto por Baravian et al. [48] se aplicó en pruebas de saltos controlados de esfuerzo cortante a una solución de iota carragenina que no presentó esfuerzo de cedencia. De acuerdo con los autores, se puede relacionar al parámetro  $\lambda$  con la variación de la viscosidad y el esfuerzo cortante a partir de:

$$\eta(\lambda) = \frac{\eta_\infty}{(1 - K\lambda)^2} \quad (26)$$

Donde  $\eta$  es la viscosidad cortante en función del parámetro estructural  $\lambda$ ,  $\eta_\infty$  es la viscosidad en la segunda región newtoniana y  $K$  es una constante que se define por:

$$K = 1 - \left(\frac{\eta_{\infty}}{\eta_o}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (27)$$

La variación del parámetro estructural en el equilibrio  $\lambda_e$  en función del esfuerzo cortante es dada por la siguiente ecuación:

$$\lambda_{eq}(\tau) = \left(1 + \left(\frac{\tau}{\tau_c}\right)^p\right)^{-1} \quad (28)$$

Donde  $\tau$  es el esfuerzo cortante,  $\tau_c$  es el esfuerzo cortante crítico y  $p$  es un exponente. Para desarrollar el ajuste a este modelo, se sustituye la Ecuación (28) en la (26) para obtener la expresión de la viscosidad en función del esfuerzo cortante.

$$\eta = \frac{\eta_{\infty}}{\left(1 - K \left(1 + \left(\frac{\tau}{\tau_c}\right)^p\right)^{-1}\right)^2} \quad (29)$$

Por otro lado, se emplea la siguiente expresión para obtener el valor de  $\lambda$ .

$$\lambda = \left[1 - \left(\frac{\eta_{\infty}}{\eta(\lambda)}\right)^{\frac{1}{2}}\right] / \left[1 - \left(\frac{\eta_{\infty}}{\eta_o}\right)^{\frac{1}{2}}\right] \quad (30)$$

Se realiza la gráfica de la derivada temporal del parámetro estructural  $d\lambda/dt$  denotada como  $\dot{\lambda}$  con respecto a  $\lambda$ , y la tendencia obtenida determina el grado de la ecuación cinética. A continuación, se presentan las ecuaciones de primer y segundo orden que asume en el modelo:

$$\lambda = \frac{1}{t_a} \left(1 - \frac{\lambda}{\lambda_{eq}}\right) \quad (31)$$

$$\lambda = K_a \left(1 - \frac{\lambda}{\lambda_{eq}}\right)^2 \quad (32)$$

Donde  $K_a$  y  $1/t_a$  son tiempos de reestructuración. Al diferenciar las ecuaciones (31) y (32) y resolverlas, se obtiene las ecuaciones que modelan la variación del parámetro estructural con respecto al tiempo. En el caso de la solución de iota carragenina descrita en el artículo [48], se obtuvo una variación de primer orden:

$$\lambda(t) = \lambda_{eq} + (\lambda_{in} - \lambda_{eq})e^{-t/\lambda_{eq} t_a} \quad (33)$$

Donde parámetro estructural inicial  $\lambda_{in}$  y al equilibrio  $\lambda_{eq}$  así como el tiempo de reestructuración  $t_a$ .

## CAPÍTULO VI. VISCOELASTICIDAD LINEAL

En este capítulo se analizan la región viscoelástica lineal, los modelos de Maxwell y Maxwell generalizado, y cumplimiento de las reglas de Cox-Merz y Laun.

### 6.1 REGIÓN VISCOELÁSTICA LINEAL EN PRUEBAS SAOS

Se conoce como la “región viscoelástica lineal” (LVE) a la región en que las propiedades reológicas medidas son independientes de la magnitud de la deformación o esfuerzo aplicado [26][49]. Existen dos pruebas conocidas que determinan el comportamiento viscoelástico lineal en pruebas oscilatorias SAOS: barrido de amplitud y de frecuencia

#### 6.1.1 BARRIDO DE AMPLITUD

El barrido de amplitud consiste en variar la amplitud de deformación o esfuerzo cortante a un valor constante de frecuencia angular  $\omega$ . Esta prueba se debe llevar a cabo en primer lugar debido a que se determina los límites de la región LVE.

Para visualizar y analizar este método, se grafica en escala logarítmica los módulos elástico y viscoso ( $G'$  y  $G''$ ) con respecto al esfuerzo cortante y el porcentaje de amplitud de deformación ( $\tau$  o  $\% \gamma$ ). El módulo de almacenamiento o elástico  $G'$  representa el comportamiento elástico de un material, mientras que el módulo de pérdida o viscoso  $G''$  representa el comportamiento viscoso de un material.

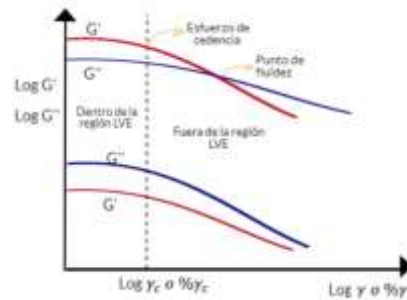
La región viscoelástica lineal se determina por medio del intervalo de deformación ( $\gamma$ ) o porcentaje de deformación ( $\% \gamma$ ) en que los módulos  $G'$  y  $G''$  permanecen aproximadamente constantes. Cuando se identifica el valor límite de deformación  $\gamma_c$  de la región LVE, los módulos  $G'$  y  $G''$  decrecen al aumentar la deformación, por lo que, se presenta comportamiento viscoelástico no lineal.

Por otro lado, el análisis de barrido de amplitud permite determinar y describir el comportamiento que exhibe un material viscoelástico [26] como es el gel, sólido viscoelástico y líquido viscoelástico, como se puede observar en la Figura 8.

El comportamiento de sólido viscoelástico se rige por la condición de  $G' > G''$  e indica que el comportamiento elástico domina al viscoso, por lo que, el fluido puede mostrar una cierta firmeza y estabilidad, aunque presentará solamente una

estructura de gel débil (ver parte superior de la Figura 8). En caso de presentarse el esfuerzo de cedencia, se visualiza por medio del punto en que la curva de  $G'$  se empieza a desviar, y el cruce de las curvas de los módulos es el punto de fluidez.

Por el contrario, el comportamiento de un líquido viscoelástico se rige por la condición de  $G'' > G'$  la cual indica que el comportamiento viscoso domina al elástico. Esa conducta se caracteriza por no presentar una estructura definida para inducir a una respuesta de tipo sólido o gel (ver parte inferior de la Figura 8).



**Figura 8.** Caracterización de un fluido por una prueba de barrido de amplitud.

Ahora bien, el reómetro debe identificar valores suficientemente altos del módulo elástico  $G'$  para que sean registrados al menos en cierta medida a fin de que a un material se le considere como viscoelástico [50] debido a que estos tipos de materiales exhiben diferentes niveles de elasticidad dependiendo si se comportan como líquidos o sólidos viscoelásticos. En cambio, existen algunos fluidos no newtonianos que no registran valores de  $G'$  y son considerados inelásticos, ya que exhiben un nivel de elasticidad relativamente bajo.

### 6.1.3 BARRIDO DE FRECUENCIA

El barrido de frecuencia u oscilación dinámica es otro método oscilatorio que consiste en variar la frecuencia de la deformación o esfuerzo cortante, pero manteniendo la amplitud en un valor constante [26]. Este método se realiza después de haber determinado la región LVE. Para visualizar y analizar el barrido de frecuencia, se grafican los módulos elástico y viscoso  $G'$  y  $G''$  con respecto a la frecuencia angular  $\omega$  en escala logarítmica.

Este método proporciona información del comportamiento y caracterización de un material viscoelástico [11]. Cuando se presenta la condición  $G'' > G'$  y el módulo elástico  $G'$  sea dependiente de la frecuencia, el comportamiento viscoso prevalece



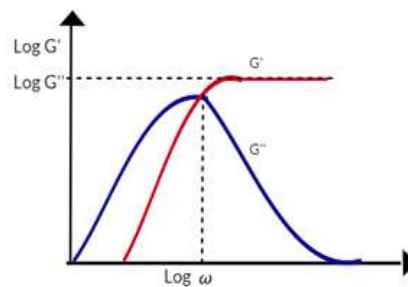
y el material es “más” líquido. En tanto que, la condición de  $G' > G''$  y el módulo  $G'$  suele ser casi independiente de la frecuencia, lo cual significa que el comportamiento elástico domina y se espera que el material sea estructurado o sólido. Por otro lado, se conoce como la frecuencia de cruce cuando se presenta la condición  $G'' = G'$  y simboliza que los materiales viscoelásticos se encuentran en equilibrio entre el comportamiento viscoso y elástico. Por lo general, la frecuencia de cruce suele considerarse como la medida del tiempo de relajación más largo [42].

## 6.2 MODELO DE MAXWELL

El modelo de Maxwell resulta de la combinación directa del comportamiento viscoso y elástico. Viene dado por la siguiente ecuación diferencial constitutiva:

$$\underline{\tau} + \lambda \frac{\partial \underline{\tau}}{\partial t} = -\eta_o \underline{\dot{\gamma}} \quad (34)$$

Donde  $\tau$  es el esfuerzo cortante,  $t$  es el tiempo,  $\dot{\gamma}$  es la rapidez de corte y  $\lambda$  es el tiempo de relajación que se define como el cociente de la viscosidad  $\eta_o$  y el módulo elástico  $G$ , correspondiente de la ley de Hook. La representación del modelo se observa en la Figura 9.



**Figura 9.** Comportamiento típico de Maxwell en las pruebas oscilatorias (el punto de cruce está indicado)

Las magnitudes de los módulos elástico y viscoso vienen expresadas por las siguientes ecuaciones:

$$G'(\omega) = \frac{g_1 \omega^2 \lambda_1^2}{1 + \omega^2 \lambda_1^2} \quad G''(\omega) = \frac{g_1 \omega \lambda_1}{1 + \omega^2 \lambda_1^2} \quad (35)$$

Donde  $\lambda_1$  corresponde al tiempo de relajación,  $\omega$  es la frecuencia y  $g_1$  corresponde al valor constante de la meseta de la curva del módulo de almacenamiento  $G'(\omega)$ .

## 6.3 MODELO DE MAXWELL GENERALIZADO

El modelo de Maxwell Generalizado surge de la necesidad de caracterizar fluidos que no se ajustan a un solo tiempo de relajación  $\lambda$ . Este modelo postula que un

fluido tiene  $k$  tiempos de relajación  $\lambda_k$  y se escribe un modelo de Maxwell para cada tiempo de relajación  $\lambda_k$ . Para cada  $\lambda_k$  y  $k$  viscosidades  $\eta_k$ , hay una contribución al tensor de esfuerzos extra  $\underline{\underline{\tau}}_{(k)}$  que viene dado por la siguiente ecuación.

$$\underline{\underline{\tau}}_{(k)} + \lambda_k \frac{\partial \underline{\underline{\tau}}_{(k)}}{\partial t} = -\eta_k \dot{\underline{\underline{\gamma}}} \quad (36)$$

Las magnitudes de los módulos de almacenamiento y pérdida ( $G'$  y  $G''$ ) a cualquier frecuencia ( $\omega$ ) son la suma de  $k$  contribuciones de  $k$  elementos de Maxwell, y vienen dados por las siguientes expresiones:

$$G'(\omega) = \sum_{k=1}^N \frac{g_k \omega^2 \lambda_k^2}{1 + \omega^2 \lambda_k^2} \quad G''(\omega) = \sum_{k=1}^N \frac{g_k \omega \lambda_k}{1 + \omega^2 \lambda_k^2} \quad (37)$$

Donde el parámetro de ajuste  $g_k = \eta_k / \lambda_k$  es el cociente entre la viscosidad cortante y el tiempo de relajación.

#### 6.4. REGLA DE COX-MERZ

La regla empírica de Cox-Merz establece la relación entre la magnitud de la viscosidad compleja  $|\eta^*(\omega)|$  medida a través de un barrido de frecuencia  $\omega$  y la viscosidad de corte  $\eta(\dot{\gamma}) = \tau / \dot{\gamma}$ . Se expresa de la siguiente manera:

$$\eta(\dot{\gamma}) = |\eta^*(\omega)|; \text{ con } \dot{\gamma} = \omega \quad (38)$$

Esta relación permite abarcar un rango más amplio de velocidad de corte en pruebas estacionarias y evaluar la viscosidad a través de pruebas oscilatorias.

#### 6.5 REGLA DE LAUN

La regla empírica de Laun establece la relación de la primera diferencia de esfuerzos normales  $N_1$  medido en un flujo de corte constante y los módulos elástico y viscoso ( $G'$  y  $G''$ ) medidos en corte oscilatorio. Se expresa de la siguiente manera:

$$N_{1,Laun} = 2G' \left[ 1 + \left( \frac{G'}{G''} \right)^2 \right]^{0.7} = \frac{2G^*}{\tan \delta} \left( \frac{G^*}{G''} \right)^{0.4} \quad (39)$$

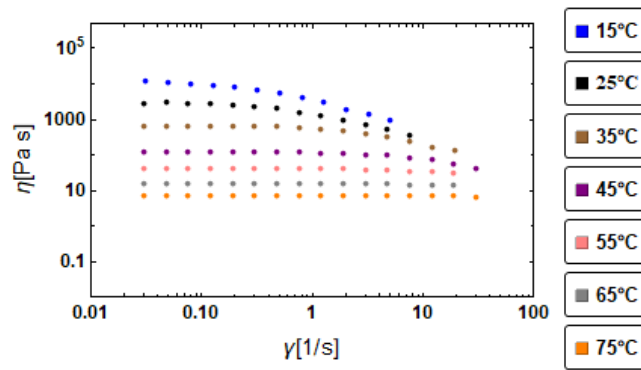
Donde  $\delta$  es el ángulo de pérdida,  $G'$  es el módulo elástico y  $G''$  es el módulo viscoso. Ambos módulos son medidos en función de la frecuencia ( $\omega$ ).

## CAPÍTULO VIII. AJUSTES A LOS MODELOS REOLÓGICOS

En el presente capítulo, se analizan los ajustes elaborados en MATHEMATICA® a los modelos newtonianos generalizados e independientes del tiempo que corresponden a los fluidos analizados, modelos tixotrópicos y el modelo de Maxwell generalizado correspondientes a los fluidos viscoelásticos. Estos ajustes se realizaron con datos experimentales obtenidos en el ICAT de muestras de petróleo pesado de 7, 10.3 y 11.5°API que presentan adelgazamiento al corte, tixotropía y viscoelasticidad. Estos datos fueron publicados en el libro *Thermophysical Properties of Heavy Petroleum Fluids* [51]. Asimismo, se tomaron datos experimentales de artículos para llevar a cabo comparaciones.

### 7.1 MODELOS DE FLUIDOS ADELGAZANTE AL CORTE

Para determinar el comportamiento reológico se tomaron los datos experimentales de las muestras de petróleo pesado de 10.3°API a temperaturas de 15, 25, 45, 65 y 75°C como se observa en la Figura 10.

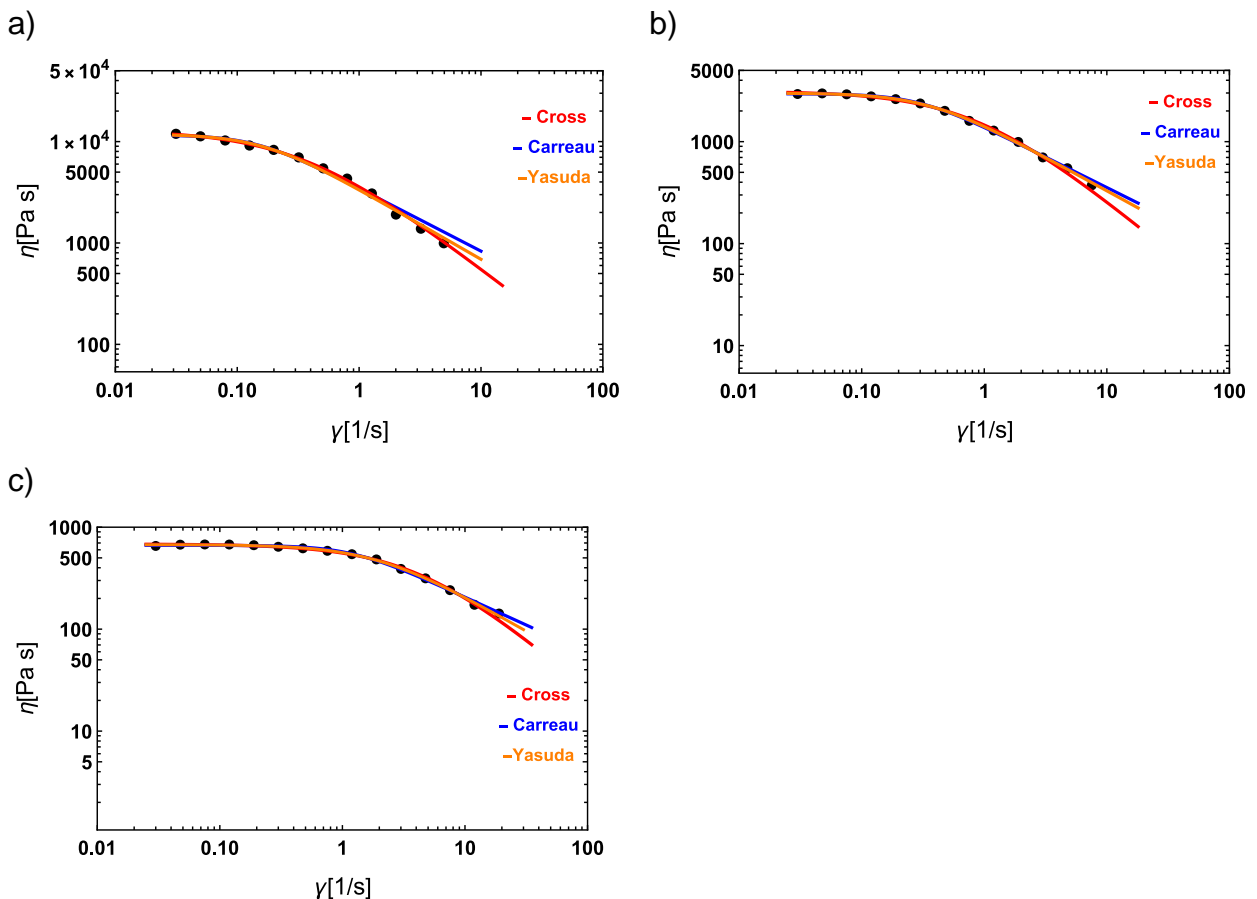


**Figura 10.** Curvas de viscosidad de la muestra de 10.3°API.

A temperaturas de 15, 25 y 35°C, se observa un comportamiento no newtoniano; se observa la primera región newtoniana y la otra zona asociada al comportamiento descrito por la ley de potencia. En cambio, la tendencia de la viscosidad de las muestras a 55, 65 y 75°C presenta un comportamiento constante con respecto a la rapidez de corte, por lo que, se puede hablar de un comportamiento newtoniano. La conducta reológica del crudo de 10.3°API estudiada a bajas y altas temperaturas concuerda con el comportamiento esperado de los crudos pesados, es decir, exhibe un comportamiento newtoniano a altas temperaturas y no newtoniano a bajas temperaturas. Ahora bien, la variación de la viscosidad con respecto a la rapidez de

corte indica que se tiene un comportamiento adelgazante al corte sin esfuerzo de cedencia, ya que los fluidos estudiados presentan la primera región newtoniana.

Se llevaron a cabo ajustes a datos experimentales con los modelos de Cross, Carreau y Carreau-Yasuda para la muestra a 10.3°API a 15, 25 y 35°C. Los resultados se muestran en la Figura 11 y los parámetros obtenidos en la Tabla 4. Sin embargo, se supuso que la viscosidad de la segunda región newtoniana  $\eta_{\infty}$  es cero, ya que los datos registrados por el reómetro no llegan a tomar mediciones en esta región.



**Figura 11.** Ajustes a los modelos de Cross, Carreau, Carreau-Yasuda a) 15°C, b) 25°C y c) 35°C.

Los modelos presentan un buen ajuste a bajas rapidezces de corte, pero exhiben desviaciones a altas rapidezces. Particularmente, el modelo de Carreau-Yasuda muestra desviaciones a partir de la zona de transición en la temperatura de 15°C, como se observa en la Figura 11a.

Al comparar los parámetros de ajuste de los tres modelos de la Tabla 4, se puede observar que  $\eta_o$  y  $\lambda$  disminuyen conforme la temperatura aumenta. Para el índice

de potencia, el parámetro  $m$  de Cross aumenta con la temperatura, el parámetro  $n$  de Carreau también aumenta con la temperatura y tiene un valor menor a uno, de modo que se puede justificar el adelgazamiento al corte; el parámetro  $n$  de Carreau-Yasuda no parece mostrar una tendencia definida.

Por otro lado, el inverso de  $\lambda$  describe los puntos en que ocurre la transición de la primera región newtoniana a la zona de potencia, y los modelos de Cross, Carreau y Carreau-Yasuda describieron de forma adecuada la zona de transición; el parámetro  $\lambda$  tiende a aumentar con la temperatura, aunque presentaron valores ligeramente diferentes entre los modelos.

Ahora bien, en el caso del parámetro  $\alpha$  del modelo de Carreau-Yasuda, se tienen transiciones más abruptas a bajas temperaturas, por lo que  $\alpha$  presentará valores grandes como es el caso a 15°C, mientras que cuando las transiciones son más suaves, se obtiene un valor menor de  $\alpha$  como sucede a 35°C.

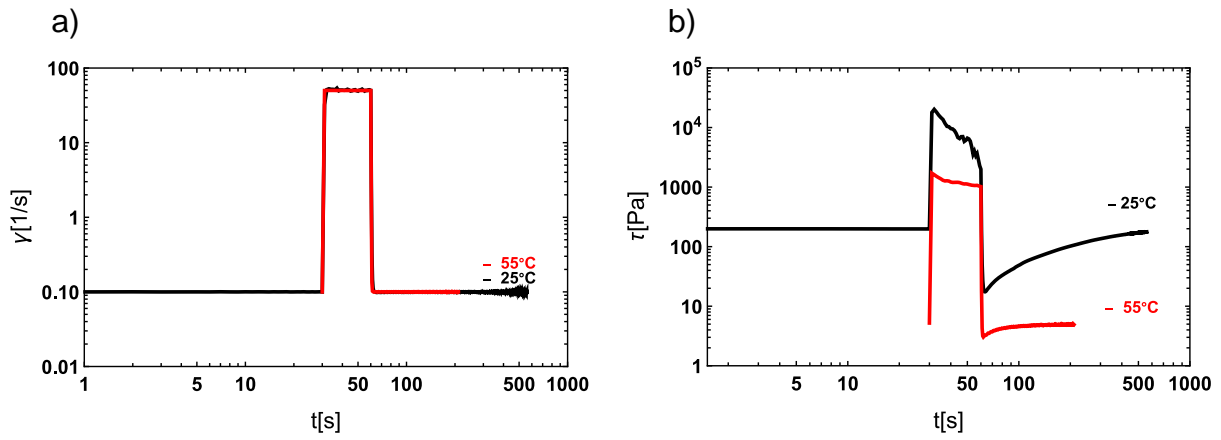
**Tabla 4.** Parámetros de los modelos de Cross, Carreau y Carreau-Yasuda.

Modelo de Cross			
	15°C	25°C	35°C
$\eta_o$	13001	3131	683
$\lambda$	2.814	1.150	0.234
$m$	0.936	0.994	1.028
Modelo de Carreau			
	15°C	25°C	35°C
$\eta_o$	11613	2950	664
$\lambda$	6.999	3.430	0.837
$n$	0.379	0.401	0.451
Modelo de Carreau-Yasuda			
	15°C	25°C	35°C
$\eta_o$	11829	2995	673
$\lambda$	6.066	2.818	0.525
$n$	0.308	0.340	0.309
$\alpha$	1.680	1.572	1.354

## 7.2. DETERMINACIÓN DE TIXOTROPIA

Para conocer y determinar el comportamiento tixotrópico de los fluidos estudiados, la Figura 12a muestra la prueba escalonada que consiste en tres intervalos de

rapidez de corte de  $0.1s^{-1}$  durante 60 s, luego la rapidez incrementa a  $50 s^{-1}$  durante 30 s y, por último, la rapidez de corte desciende de nuevo a  $0.1 s^{-1}$  por un tiempo de 5 min. En esta prueba, se registra la rapidez de corte de entrada y el esfuerzo resultante para el crudo de  $10.3^{\circ}API$  a las temperaturas de 25 y  $55^{\circ}C$ .



**Figura 12.** Prueba escalonada para la muestra de  $10.3^{\circ}API$  a 25 y  $55^{\circ}C$ : a) velocidad de corte impuesta, b) esfuerzo cortante resultante.

Al comparar las muestras de la Figura 12b con los casos reportados por Mewis y Wagner [20] en la Figura 7, se puede observar que las muestras exhiben una respuesta tixotrópica y ligeramente elástica, ya que las mediciones reológicas del fluido muestran un descenso drástico del valor del esfuerzo, un relajamiento rápido y aumento del valor del esfuerzo hacia un valor al equilibrio, por lo que se deben considerar las contribuciones elástica y tixotrópica.

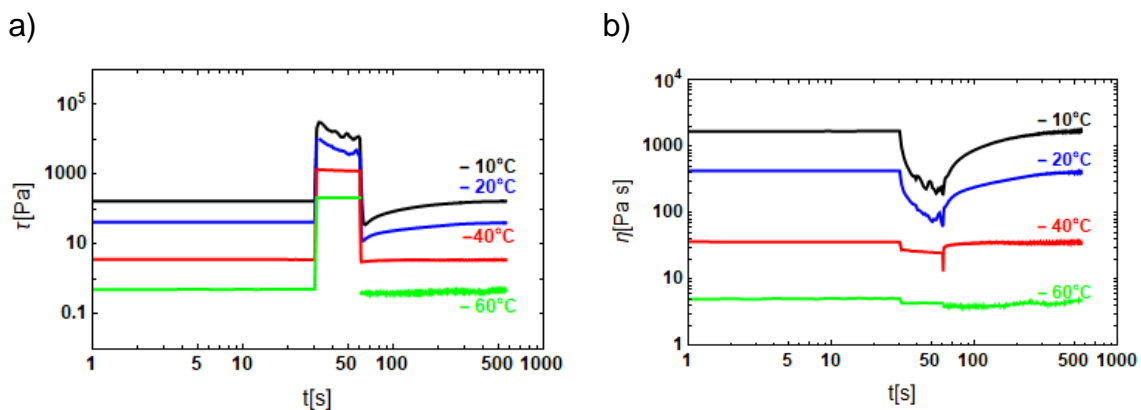
Se observa que la respuesta del esfuerzo cortante de la muestra de  $25^{\circ}C$  no ha alcanzado el valor anterior del salto después de 10 min, pero tiene una tendencia creciente y se va aproximando hacia ese valor. Por esta razón, se puede considerar a la muestra más tixotrópica, ya que el valor de la respuesta del esfuerzo cortante debe alcanzar el mismo valor anterior al salto en un tiempo mayor a los 10 min, es decir, se presenta una escala de tiempo larga ya que, si se compara con el efecto viscoelástico que se exhibe en 3 s, la escala de tiempo es pequeña comparada con el tiempo de 30 s del intervalo de la mayor velocidad de corte y la escala tixotrópica mayor a 10 min.

Sin embargo, los efectos tixotrópico y viscoelástico disminuyen a  $55^{\circ}C$ , ya que se exhibe un relajamiento más atenuado y no se observan caídas drásticas en los valores del esfuerzo cortante y viscosidad. Considerando lo anterior, se puede

hablar de que no hay un rompimiento de una estructura “rígida”, comparada con el caso de la temperatura de 25°C.

Para comparar las respuestas tixotrópicas con el aumento de temperatura, la Figura 13a presenta el comportamiento tixotrópico exhibido a 10, 20, 40 y 60°C para la muestra de 7°API. A la temperatura de 10°C, se observa un comportamiento tixotrópico con una pequeña relajación elástica, y se recupera el valor del esfuerzo inicial anterior al salto. En cambio, se observan únicamente efectos tixotrópicos a 20°C, mientras que no se presentan manifestaciones tixotrópica ni elástica a 40 y 60°C. Por lo tanto, la escala de tiempo es más corta a temperaturas altas mientras que, a temperaturas bajas, la escala de tiempo es más larga.

Para visualizar el comportamiento de la viscosidad, la Figura 13b muestra las variaciones de viscosidad a diferentes temperaturas. La caída de viscosidad es drástica y rápida a temperaturas de 10 y 20°C cuando domina la tixotropía. En contraste, la caída de viscosidad es gradual, pero menos pronunciada a 40 y 60°C cuando los efectos tixotrópicos ya no se presentan. Particularmente, esta muestra de crudo extrapesado exhibe un bajo nivel tixotrópico debido a que tarda 10 *min* en recuperarse de la deformación, en tanto que hay fluidos que tardan más tiempo en recuperarse, como el crudo 10.7°API.



**Figura 13.** Prueba escalonada de la muestra de 7°API a 10, 20, 40 y 60°C: a) esfuerzo cortante resultante, b) respuesta de la viscosidad.

### 7.3. AJUSTES DE LOS MODELOS TIXOTRÓPICOS

De acuerdo con el análisis anterior, se trabajó con la muestra 10.7°API a 25°C para ajustar los parámetros de los modelos tixotrópicos a los datos experimentales. Se

revisaron a fondo los modelos propuestos de Tiu y Boger [21], y Baravian, Quemada y Parker [48].

### 7.3.1 MODELO DE TIU Y BOGER

Para iniciar con el modelo, es necesario determinar el grado de la ecuación cinética, de modo que se grafica la derivada temporal de la diferencia de viscosidades cortante y al equilibrio con respecto a la diferencia de viscosidades como se puede ver en la Figura 15a.

Los resultados plasmados en la Figura 14a sugieren una expresión de segundo orden, como se muestra en la Ecuación (40):

$$-\frac{d(\eta - \eta_e)}{dt} = a_0 + a_1(\eta - \eta_e) + a_2(\eta - \eta_e)^2 \quad (40)$$

Donde  $\frac{d(\eta - \eta_e)}{dt}$  es derivada temporal,  $(\eta - \eta_e)$  es la diferencia de viscosidad cortante  $\eta$  y de equilibrio  $\eta_e$ , y  $a_0, a_1, a_2$  son los coeficientes de los términos independiente, lineal y segundo orden, respectivamente.

Sin embargo, los autores referidos anteriormente propusieron una ecuación de segundo orden sin término independiente. Por este motivo, se llevaron a cabo ajustes a la Ecuación (40) y a esta misma ecuación sin término independiente con el fin de analizar los parámetros. Se puede visualizar en la figura 14b que hay un mejor ajuste con la Ecuación (40) que, con la ecuación sin término independiente, ya que los fluidos estudiados son diferentes. La muestra de crudo exhibe una consistencia fluida y sin esfuerzo de cedencia, mientras que la mayonesa, que es el fluido empleado en el artículo del modelo, presenta una estructura más viscosa y esfuerzo de cedencia.

Ahora bien, la Tabla 5 muestra los valores de los parámetros  $a_0$ ,  $a_1$  y  $a_2$  de los ajustes con la Ecuación (40) y,  $a_1$  y  $a_2$  del ajuste de Tiu-Boger. De acuerdo con los resultados de la muestra de mayonesa en el modelo, el parámetro cuadrático  $a_2$  es mayor y se elimina el coeficiente lineal  $a_1$  para obtener un único parámetro. Los resultados obtenidos en este trabajo no coinciden porque  $a_2$  es menor que  $a_1$  en ambos ajustes. Por lo tanto, se podría suponer que el coeficiente  $a_2$  se relaciona con la estructura del fluido debido a que la muestra de crudo es fluida comparada con la mayonesa que tiene una estructura definida. Sin embargo,  $a_1$  es negativo en

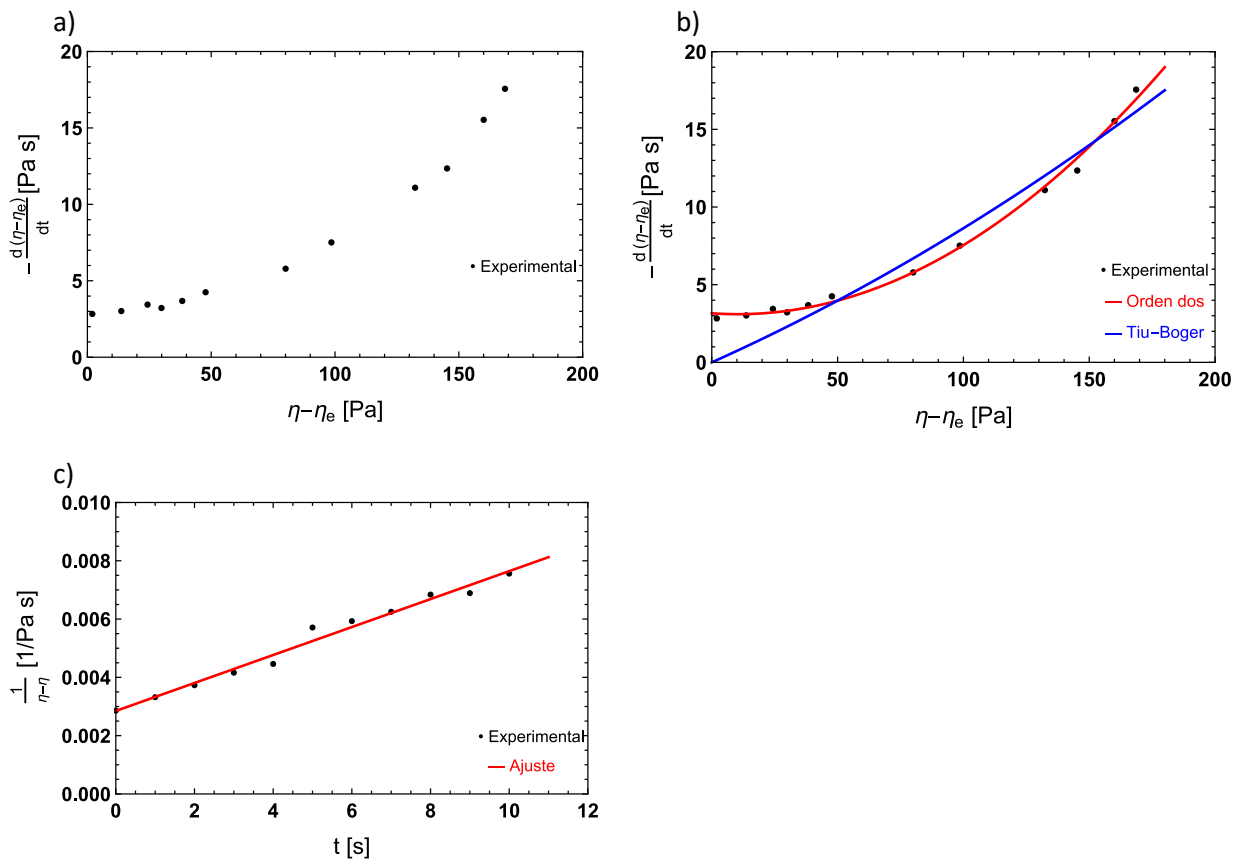


el ajuste con la Ecuación (40); por consiguiente, se respalda que se elimine  $a_1$  y se trabaje con la Ecuación (23), con el fin de apegarse al modelo reportado.

**Tabla 5.** Parámetros del ajuste a las ecuaciones cuadráticas.

Ecuación	$a_0$	$a_1$	$a_2$
Tiu y Boger	-	0.073	0.00014
Segundo orden	3.160	-0.011	0.00055

La Ecuación (23) considera únicamente la descomposición de la estructura, puesto que contiene el término de ruptura elevado a la segunda potencia de acuerdo con la Ecuación (19) donde el término  $a_2$  es función de la rapidez de corte. La Ecuación (23) ejemplifica el comportamiento de la mayonesa que consiste en no recuperar su estructura por completo después de la deformación; en consecuencia, este fluido no es considerado como tixotrópico. Posteriormente, se ajustan los datos del inverso de la diferencia de viscosidades en función del tiempo (ver Figura 14c) y se obtiene que  $a_2$  es igual a  $4.80 \times 10^{-4} \frac{1}{Pa s^2}$  y  $\frac{1}{\eta - \eta_e}$  es igual a  $2.85 \times 10^{-3} \frac{1}{Pa s}$ .



**Figura 14.** Ajuste al modelo de Tiu Boger a)  $-\frac{d(\eta - \eta_e)}{dt}$  vs.  $(\eta - \eta_e)$ . b) Ajustes de  $-\frac{d(\eta - \eta_e)}{dt}$  vs.  $(\eta - \eta_e)$  y c) ajuste de la Ecuación (24)

El parámetro  $a_2$  esta en función de la rapidez de corte y se puede determinar la forma de esta función cuando se presentan más pruebas a diferentes rapidezces de corte. En este trabajo, sólo se ocupó la rapidez de  $50 \text{ s}^{-1}$ ; por lo que, no se pudo continuar con la parte final del modelo que es conocer la función que describe  $a_2$  en función de la rapidez de corte.

### 7.3.2 MODELO DE BARAVIAN, QUEMADA Y PARKER

El modelo de Baravian, Quemada y Parker [48] relaciona al parámetro estructural  $\lambda$  con la variación de viscosidad y el esfuerzo cortante a partir de las Ecuaciones (26), (27), (28) y (29).

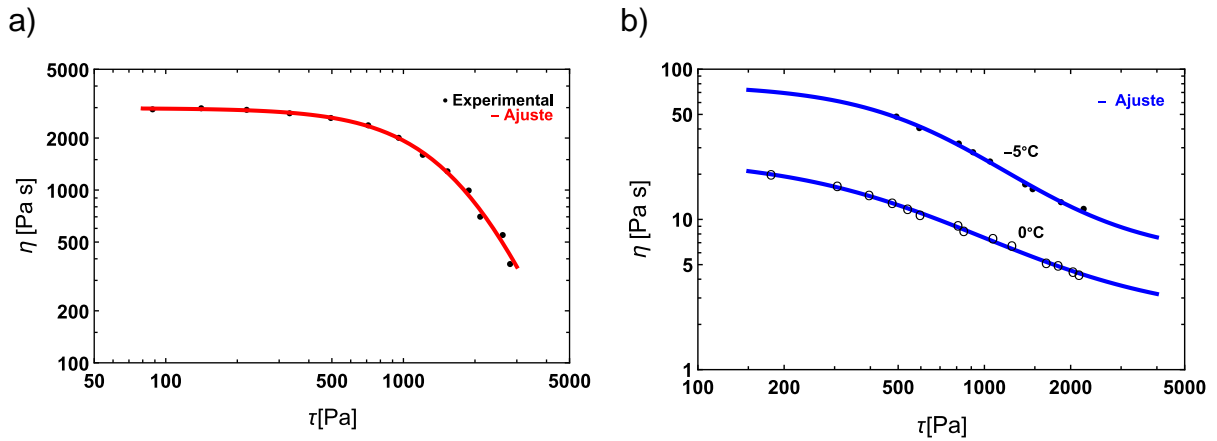
Para implementar el modelo se contemplaron los datos experimentales de la muestra 10.7°API y los datos experimentales de Mortazavi-Manesh y Shaw [5] correspondientes a las temperaturas de 0 y -5°C de crudo pesado para realizar una comparación de los parámetros obtenidos. Es importante aclarar que se utilizaron las pruebas de salto de rapidez de corte en el presente trabajo, mientras que el artículo del modelo emplea muestras de salto de esfuerzo cortante. Sin embargo, se pudo llevar a cabo la implementación del modelo a pesar de la diferencia de las pruebas.

Inicialmente, se llevó a cabo el ajuste de los parámetros de la Ecuación (29). Se determinaron los parámetros  $\eta_0$ ,  $K$ ,  $\sigma_c$  y  $p$  en estado estacionario. Los resultados se muestran en la Tabla 6.

**Tabla 6.** Parámetros de ajuste a los datos de viscosidad al equilibrio.

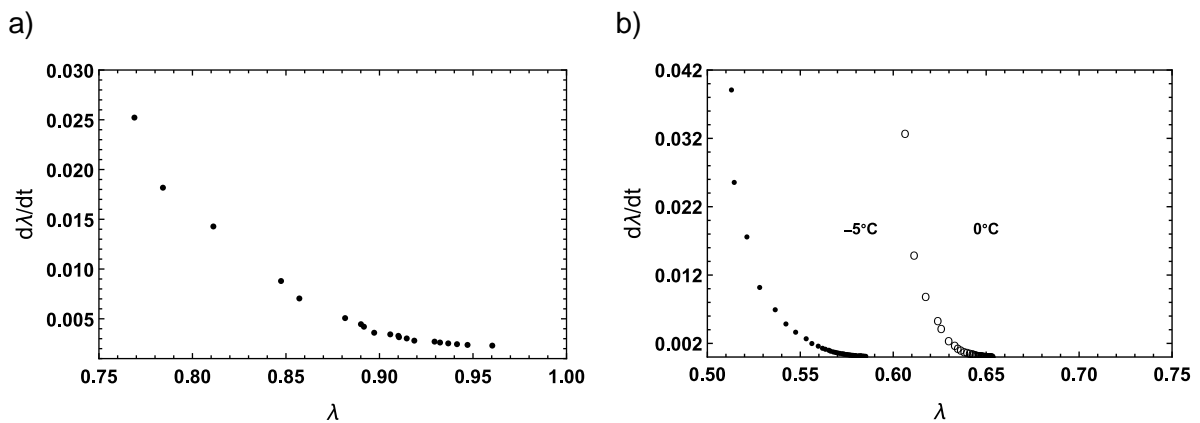
Procedencia	Temperatura (°C)	$\eta_\infty$	$k$	$\tau_c$	$p$	$\eta_0$
Experimental	25	2.56	0.97	13225.93	1.90	2973.64
Artículo	0	2.22	0.71	1607.06	1.29	25.71
	-5	5.63	0.73	1726.89	1.72	78.79

Tal como se muestra en la Figura 15, no fue posible determinar la viscosidad de la segunda región newtoniana ( $\eta_\infty$ ) de la prueba experimental y del artículo [5], por lo que se determinó este valor por medio del ajuste a la Ecuación (29). Por otro lado,  $\eta_0$  se determinó por medio la Ecuación (27) y los parámetros  $K$  y  $\eta_\infty$ .



**Figura 15.** Ajuste de los datos de viscosidad al equilibrio a la Ecuación 29. a) muestra experimental y b) muestra del artículo [5].

Ahora bien, la Figura 16 muestra el ajuste de la variación de la derivada temporal del parámetro estructural  $d\lambda/dt$  con respecto al parámetro estructural  $\lambda$  de las muestras experimental y del artículo. De acuerdo con la Figura 16, las muestras exhiben una tendencia parabólica y se explican por medio de una ecuación de segundo orden. Por otro lado, la muestra experimental presenta una variación de  $\lambda$  cercana a uno, mientras que la muestra del artículo exhibe una variación entre 0.5 y 0.6



**Figura 16.** Determinación de grado de la Ecuación cinética a) muestra experimental y b) muestra del artículo [5].

Los autores proponen la Ecuación (32) como la variación de segundo orden del parámetro estructural con respecto al tiempo. Sin embargo, tanto la Ecuación (32) como la (31) consideran efectos de acumulación, ya que ambas ecuaciones consideran únicamente el término de acumulación elevado a la segunda o primera potencia, de acuerdo con la Ecuación (19). Posteriormente, la Ecuación (32) se diferencia con respecto al tiempo, se resuelve y se obtiene la siguiente expresión:

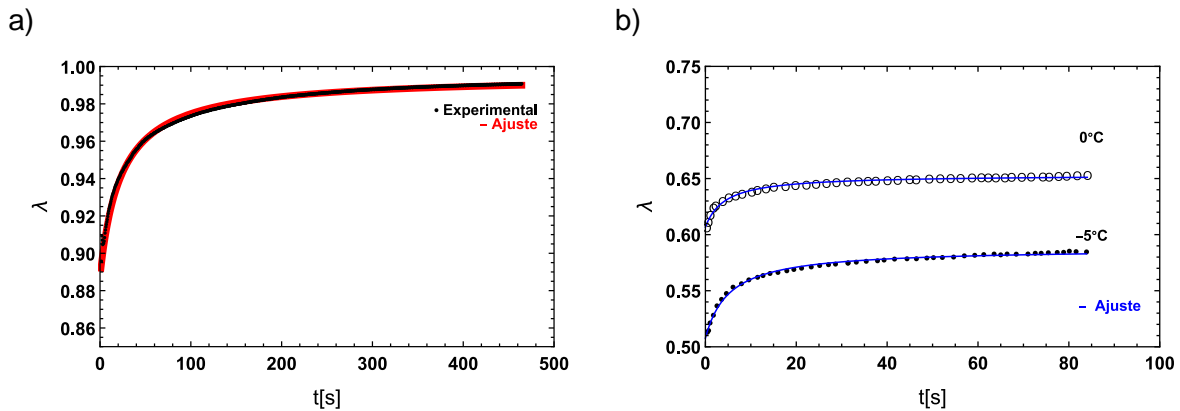
$$\frac{1}{1 - \frac{\lambda}{\lambda_e}} = \frac{\lambda_e}{\lambda_{in} - \lambda_e} + k_a t \quad (41)$$

Donde los parámetros  $\lambda_{in}$  y  $\lambda_e$  son los parámetros estructurales inicial y equilibrio, respectivamente, y a  $k_a$  se le considera como un tiempo característico de reestructuración. Los ajustes de las muestras experimentales y del artículo, así como los parámetros obtenidos se resumen en la Figura 17 y en la Tabla 7.

**Tabla 7.** Parámetros obtenidos del ajuste a la Ecuación cinética.

Procedencia	Temperatura (°C)	$\lambda_e$	$\lambda_{in}$	$k_a$ (s)
Experimental	25	0.995	0.89	0.20
Artículo	0	0.65	0.61	2.15
	-5	0.59	0.51	0.83

De acuerdo con las Figuras 17a y 17b, la tendencia de los datos experimentales y de los ajustes son ascendentes y van tendiendo hacia un valor constante,  $\lambda_e$ .



**Figura 17.** Ajuste de la Ecuación (41) a los datos experimentales: a) muestra experimental y b) muestra del artículo [5]: símbolos vacíos es de la temperatura de -0°C y símbolos rellenos datos a -5°C.

Se obtuvieron valores de parámetros estructurales cercanos a 1 para la muestra experimental, lo que significa que la estructura del fluido está definida y estructurada, por lo que, la muestra experimental exhibe un nivel tixotrópico bajo. En cambio, los valores de los parámetros estructurales de las muestras del artículo [5] están entre 0.50 y 0.65, siendo la muestra a -5°C la que presenta los parámetros menores y tiempos de reestructuración un poco más grandes. La variación del parámetro  $k_a$  también determina el valor tixotrópico, ya que cuando un material recupera el valor de su viscosidad en un menor tiempo, tiene un menor nivel tixotrópico. Particularmente, la muestra experimental presenta un tiempo de 0.2 s, mientras que la muestra del artículo [48] exhibe tiempos mayores como la muestra

a 0°C con 2.15 s. Estos valores prueban que las muestras del artículo tienen un nivel tixotrópico mayor que la muestra experimental.

## 7.4 COMPORTAMIENTO VISCOELÁSTICO

Para comenzar con esta sección, se identifica el intervalo de la región viscoelástica lineal (LVE) para la muestra 10.3°API. Posteriormente, se determina el comportamiento que presenta la muestra y se comprueba con el barrido de frecuencia. Además, se llevan a cabo los ajustes al modelo de Maxwell generalizado para las muestras de 7 y 10.3°API. Por último, se efectúa la comprobación de las reglas de *Cox-Merz* y *Laun* para la muestra 10.3°API a diferentes temperaturas.

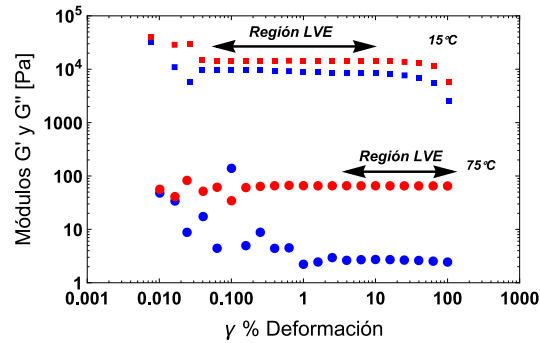
### 7.4.1 ZONA LINEAL VISCOELÁSTICA

Se determina la región viscoelástica por medio de las mediciones de los módulos elástico  $G'$  y viscoso  $G''$  con respecto al porcentaje de la deformación,  $\% \gamma$ , a temperaturas de 15 y 75°C, como se observa en la Figura 18. Para llevar a cabo esto, se llevó a cabo un barrido de amplitud con una frecuencia fija de  $10 \text{ rad/s}$ .

Al analizar el comportamiento de la muestra en el rango LVE, se puede decir que la muestra 10.3°API exhibe un comportamiento de fluido viscoelástico, es decir, responde como si fuera un líquido, ya que el módulo viscoso  $G''$  se encuentra por arriba del módulo elástico  $G'$  para ambas temperaturas. Asimismo, se puede destacar que las curvas de  $G'$  y  $G''$  se acercan entre sí a bajas temperaturas, en comparación con la separación de los módulos que aumenta a altas temperaturas. Este hecho se debe a que el crudo se torna “más” newtoniano a altas temperaturas y se caracteriza por la desaparición del módulo elástico  $G'$ , por lo que, se presenta una mayor separación entre los módulos. Particularmente, el rango viscoelástico lineal comienza alrededor de los valores de  $\% \gamma \sim 0.07$  y el nivel máximo es aproximadamente de  $\% \gamma \sim 10$  a 15°C mientras que, el rango LVE empieza alrededor de  $\% \gamma \sim 1$  y termina en el valor máximo de  $\% \gamma \sim 100$  a 75°C.

Debido a lo anterior, se deben fijar los valores de deformación que estén dentro de los intervalos  $\% \gamma \in [0.07, 10]$  para 15°C y  $\% \gamma \in [1, 100]$  para 75°C para las mediciones SAOS posteriores. Los valores del porcentaje de deformación menores a 0.07 y 1 para ambas temperaturas exhiben una dispersión que indican que a esos

valores están por debajo de la capacidad del reómetro y no representan características del fluido.



**Figura 18.** Determinación de la zona viscoelástica lineal de la muestra 10.3°API. Los datos en rojo corresponden a  $G''$  y los datos en azul al  $G'$ .

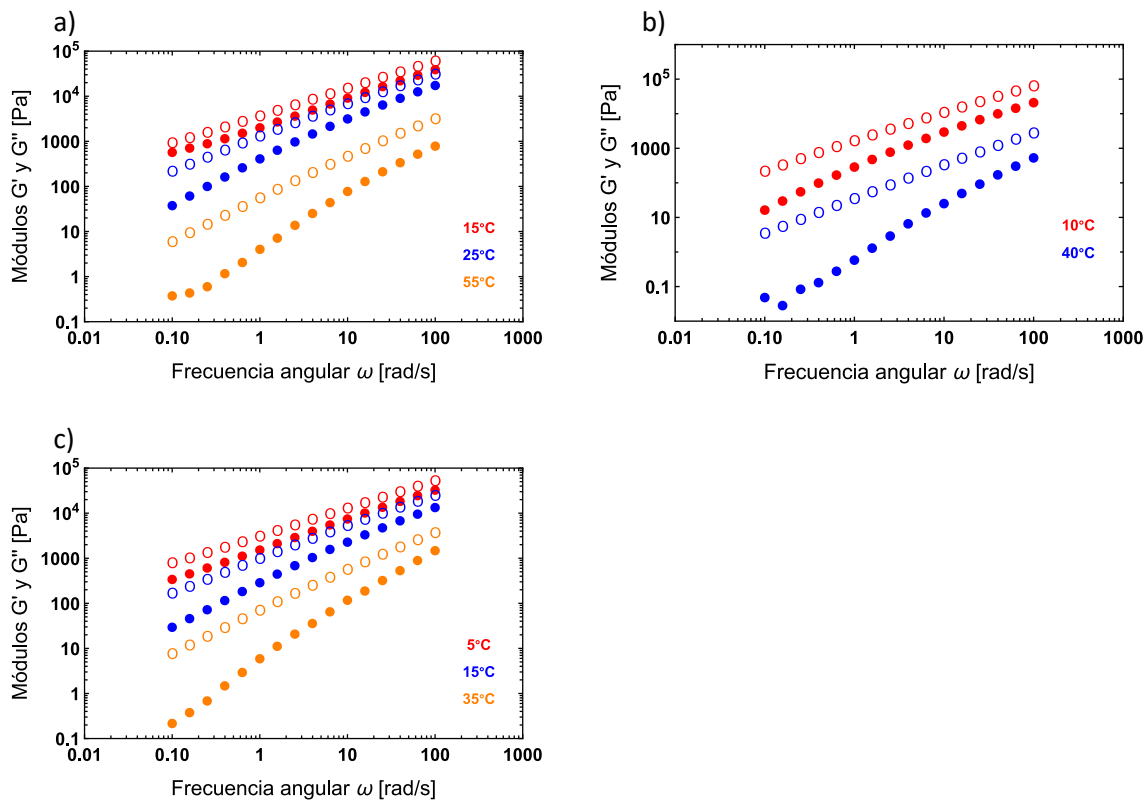
Es importante destacar el nivel de viscoelasticidad en las muestras. El fluido se presenta casi inelástico a 75°C, puesto que los valores de  $G'$  son pequeños comparados con  $G''$ , pero logran ser detectados por el reómetro. En cambio, la muestra a 15°C presenta un mayor nivel de elasticidad comparada con la muestra de 75°C, ya que se cumple la condición de ( $G'' > G'$ ), por lo que se considera como un fluido viscoelástico, y los valores de  $G'$  son los suficientemente grandes para ser detectados por el reómetro. Por otro lado, se puede ver y comprobar que la muestra de petróleo de 10.3°API no presenta un esfuerzo de cedencia, ya que no se presenta un cruce de las curvas  $G'$  y  $G''$  y el  $G'$  no es mayor que el viscoso.

#### 7.4.2 BARRIDO DE FRECUENCIA

Una vez que se ha determinado la región LVE, se realizan pruebas de barrido de frecuencia para una mejor caracterización de la muestra. La Figura 19a muestra las variaciones de los módulos con respecto a la frecuencia de la muestra de 10.3°API a 15, 25 y 55°C. Se observa que la condición de  $G'' > G'$  se cumple en todas las temperaturas, por lo que se confirma que hay un comportamiento viscoelástico líquido. Además, no se observa ningún cruce de las curvas, por lo que no hay presencia de esfuerzo de cedencia. Por otro lado, las curvas de los módulos muestran una separación que se incrementa con el aumento de la temperatura, pero en el caso de la muestra a 15°C los módulos están más cercanos entre sí, pero no muestra ningún cruce. Si se extrapola la tendencia de los módulos  $G''$  y  $G'$  a frecuencias más altas, se presentaría un cruce en  $\omega > 100 \text{ s}^{-1}$  y el tiempo de relajación máximo vinculado a esta temperatura sería de  $\lambda_{max} < 0.01 \text{ s}$ . La variación

del tiempo de relajación,  $\lambda$ , es inversamente proporcional a la temperatura; la frecuencia de cruce sería más grande con el aumento de la temperatura y  $\lambda$  tendría un valor mucho menor.

Los barridos de frecuencia para las muestras de 7°API y 11.5°API se muestran en la Figura 19b y 19c. Como en el caso de la muestra de 10.3°API, se observa un comportamiento viscoelástico líquido y no se presenta ningún cruce, por lo que, se puede señalar que no se presenta un esfuerzo de cedencia. En caso de que se mostrará un cruce en las muestras a bajas temperaturas, habría un tiempo de relajación con una magnitud similar a la muestra de 10.3°API a 15°C.



**Figura 19.** Barrido de frecuencia en el rango viscoelástico lineal.  $G''$  símbolos abiertos,  $G'$  símbolos llenos, a) 10.3°API, b) 7°API y c) 11.5°API.

#### 7.4.3 AJUSTES AL MODELO DE MAXWELL GENERALIZADO

Se llevaron a cabo los ajustes correspondientes al modelo de Maxwell generalizado para las muestras de 10.3 y 7°API a diferentes temperaturas dentro de la región LVE. Los resultados se muestran en la Figura 20, Tabla 8 y Tabla 9.

Se consideró la Ecuación (37) para realizar los ajustes. La magnitud de los tiempos  $\lambda$  es definida, mientras que el ajuste devuelve los parámetros  $g's$ . Como se utilizó un programa de ajuste no lineal, se considera la Ecuación (42) como la función

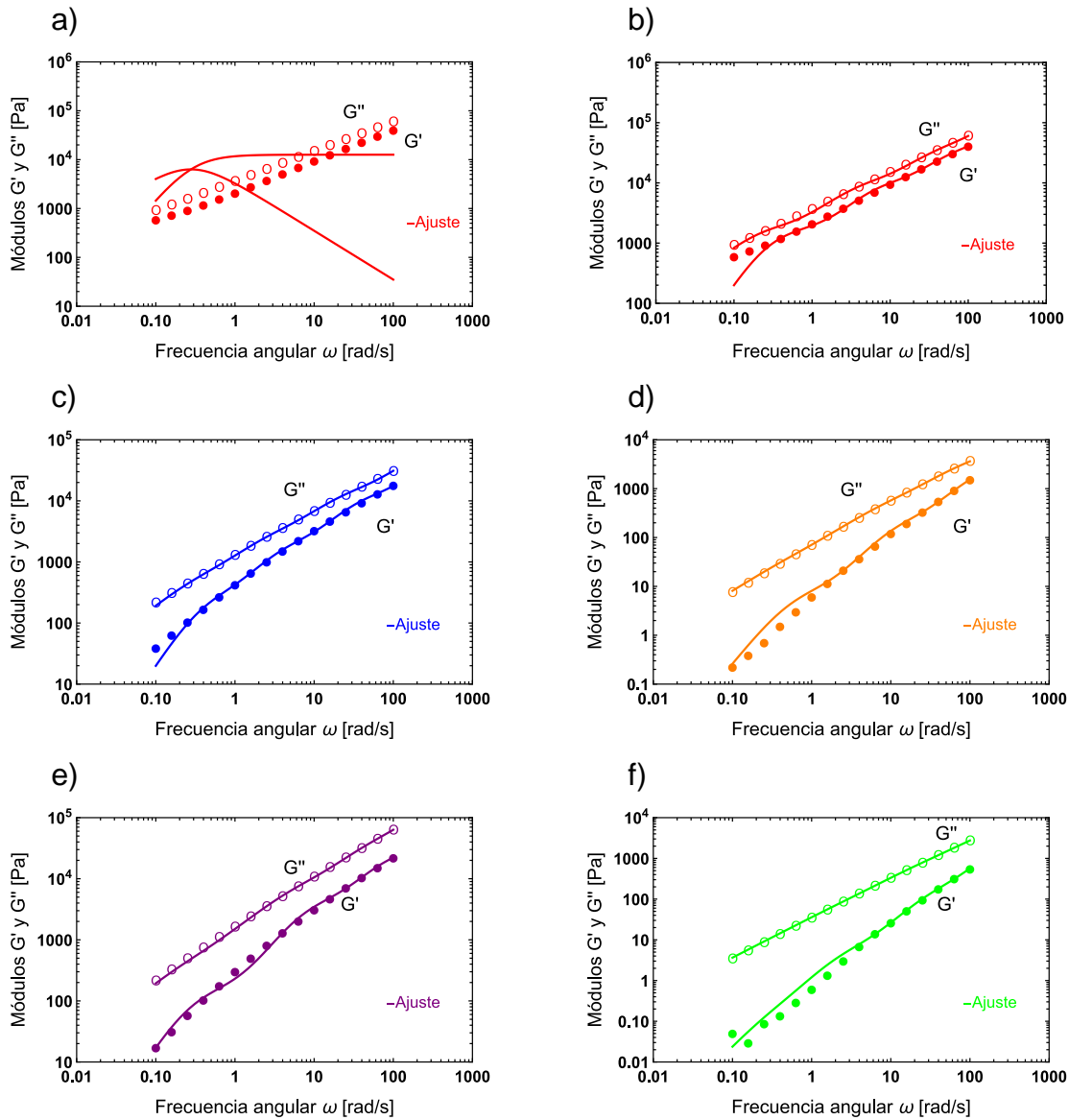
objetivo con la que se minimizan los datos de los módulos  $G'$  y  $G''$  para obtener un mejor ajuste.

$$O = \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{[G'(\omega_i) - G'_{model}(\omega_i)]^2}{[G'(\omega_i)]^2} + \frac{[G''(\omega_i) - G''_{model}(\omega_i)]^2}{[G''(\omega_i)]^2} \right\} \quad (42)$$

$N$  en la Ecuación (42) es el número de tiempos de relajación,  $G'$  es el módulo elástico,  $G''$  es el módulo viscoso y  $\omega$  es la frecuencia. Con un número apropiado de  $N$ , se podrá ajustar el conjunto de datos de los módulos. Por otro lado, se considera que los datos no muestran un comportamiento terminal, es decir, no cumple con la condición de  $G'' \propto \omega$  y  $G' \propto \omega^2$  a bajas frecuencias, y tampoco los módulos alcanzan una meseta a altas frecuencia, como se aprecia en la Figura 9. En consecuencia, no se puede determinar el valor del tiempo de relajación,  $\lambda$ , más largo, el cual reflejará la frecuencia más baja disponible de los datos experimentales ( $\omega_{min}$ ). Lo afirmado anteriormente se puede fundamentar en la Figura 20a, lo cual aplica a las demás muestras, debido a que tienen la misma forma. De acuerdo con Morrison[18], la cantidad y magnitud de los tiempos de relajación empleados ( $\lambda$ ) son arbitrarios y se recomienda utilizar el menor número de elementos de relajación necesarios y que varíen cada década en su valor para obtener un ajuste razonable. Como se vio en la Figura 20a, es claro que se necesita más de un tiempo de relación.

Se pueden visualizar los ajustes a las temperaturas de 15, 25 y 55°C del crudo 10.3°API en las Figuras 20b, 20c y 20d. Es importante mencionar que el número de tiempos  $\lambda$  es el número de parámetros  $g$  requeridos. Se requirieron cinco tiempos de relajación  $\lambda$  en el caso de la temperatura de 15°C mientras que, se necesitaron 4 tiempos de relajación ( $\lambda$ ) para las temperaturas 25 y 55°C, como se puede observar en la Tabla 8. No se presenta un buen ajuste a bajas frecuencias para el módulo elástico, siendo la temperatura de 55°C la que presenta desviaciones más pronunciadas. Para finalizar, se obtienen los ajustes para la muestra de 7°API correspondiente al crudo extrapesado (ver la Figura 20e y 20f). Se consideraron 5 tiempos de relajación para realizar el ajuste a las temperaturas de 10 y 40°C. Los módulos se ajustan bien a bajas frecuencias, a 10°C, mientras que el modelo presenta un sobreajuste en la curva del módulo elástico a 40°C y bajas frecuencias. En las muestras a 7 y 10.3°API, los parámetros  $g$ 's varían cada década aproximadamente de acuerdo con la tabla 9.





**Figura 20.** Ajuste al modelo de Maxwell generalizado.  $G''$  símbolos abiertos,  $G'$  símbolos llenos. Muestra 10.3°API a) determinación de  $\lambda$  más largo, b) 15°C, c) 25°C, d) 55°C. Muestra de 7°API, e) 10°C y f) 40°C

**Tabla 8.** Parámetros  $\lambda$  dados en el ajuste del modelo de Maxwell generalizado.

Muestra 10.3°API					
Temperatura (°C)	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$	$\lambda_4$	$\lambda_5$
15	$3.6 \times 10^0$	$2.1 \times 10^{-1}$	$2.1 \times 10^{-2}$	$2.1 \times 10^{-3}$	$2.1 \times 10^{-4}$
25	$2.6 \times 10^0$	$3.2 \times 10^{-1}$	$3.5 \times 10^{-2}$	$2.0 \times 10^{-3}$	-
55	$2.3 \times 10^{-1}$	$3.4 \times 10^{-2}$	$3.4 \times 10^{-3}$	$3.4 \times 10^{-4}$	-
Muestra 7°API					
Temperatura (°C)	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$	$\lambda_4$	$\lambda_5$
10	$3.5 \times 10^0$	$1.5 \times 10^{-1}$	$1.5 \times 10^{-2}$	$1.5 \times 10^{-3}$	$1.5 \times 10^{-4}$
40	$3.4 \times 10^0$	$4.4 \times 10^{-1}$	$3.4 \times 10^{-2}$	$3.4 \times 10^{-3}$	$3.4 \times 10^{-4}$

**Tabla 9.** Parámetros  $g$  obtenidos del ajuste del modelo de Maxwell generalizado.

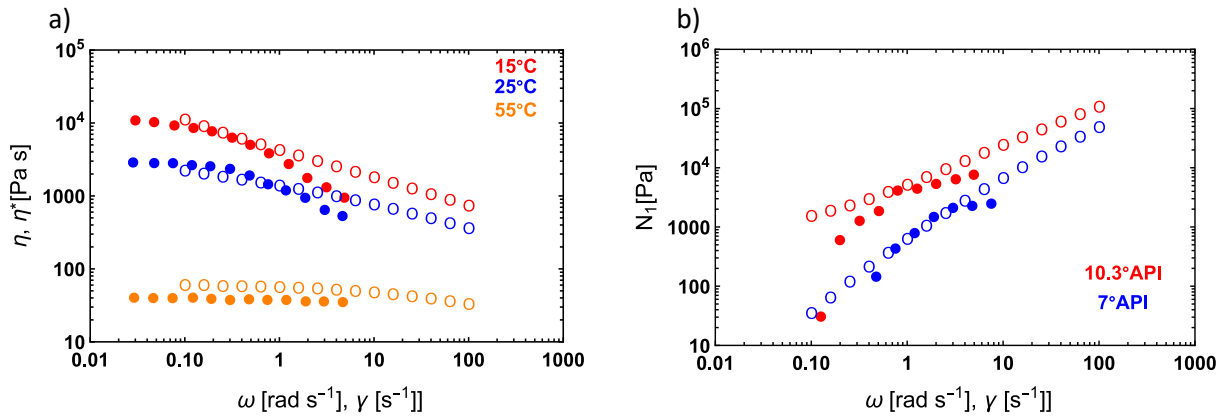
Muestra 10.3°API					
Temperatura (°C)	$g_1$	$g_2$	$g_3$	$g_4$	$g_5$
15	$1.71 \times 10^3$	$8.53 \times 10^3$	$2.92 \times 10^4$	$1.46 \times 10^5$	$9.00 \times 10^5$
25	$2.84 \times 10^2$	$1.76 \times 10^3$	$1.07 \times 10^4$	$1.47 \times 10^5$	-
55	$2.37 \times 10^1$	$4.37 \times 10^2$	$3.17 \times 10^3$	$6.19 \times 10^4$	-
Muestra 7°API					
Temperatura (°C)	$g_1$	$g_2$	$g_3$	$g_4$	$g_5$
10	$1.48 \times 10^2$	$4.03 \times 10^3$	$2.33 \times 10^4$	$5.20 \times 10^4$	$2.98 \times 10^0$
40	$1.07 \times 10^{-1}$	$5.37 \times 10^0$	$1.61 \times 10^2$	$3.46 \times 10^3$	$4.87 \times 10^4$

## 7.5 AJUSTES A LAS REGLAS DE COX-MERZ Y LAUN

En la figura 21a se presentan los ajustes de la comprobación de la regla de Cox-Merz para la muestra 10.3°API, a diferentes temperaturas. Al analizar la variación en cada temperatura, se puede ver que la regla de Cox-Merz puede reproducir adecuadamente los datos de viscosidad y su tendencia a rapidezces de corte o frecuencias bajas, pero esto no aplica a altas rapidezces de corte o frecuencia debido a que la regla sobre predice la viscosidad de forma significativa. Por otro lado, se presenta una desviación más grande a bajas temperaturas, como es el caso de 15°C, mientras que la desviación es pequeña a 55°C.

En el caso de la comprobación de la regla de Laun, se consideraron los datos de las muestras correspondientes a 10.3 y 7°API, a las temperaturas a 15 y 10°C, respectivamente, como se aprecia en la Figura 21b. Para la muestra correspondiente a 10.3°API, se presenta una desviación notoria a pequeñas rapidezces de corte o frecuencias, en tanto que la regla de Laun sobre estima los valores de la primera diferencia de esfuerzos normales a altas rapidezces de corte o frecuencias, por lo que sólo se presenta un punto que predice de forma correcta la variación de los datos experimentales.

Ahora bien, se observa que la regla de Laun aplica bastante bien para la muestra correspondiente a 7°API, mientras que las desviaciones más notorias se manifiestan en el primer y último puntos descritos por la regla, y se muestran más puntos que predicen de forma correcta la tendencia de los datos experimentales. Se muestra que la regla de Laun aplica bastante bien en rapidezces de corte o frecuencias intermedias.



**Figura 21.** Ajuste a las reglas de Cox-Merz y Laun a) ajuste a regla de Cox-Merz para la muestra de 10.3°API,  $\eta$  símbolos rellenos y  $|\eta^*|$  símbolos abiertos, b) ajuste a regla Laun para las muestras de 10.3°API y 7°API, datos experimentales símbolos rellenos y regla símbolos abiertos.

## 7.2. ESFUERZO DE CEDENCIA

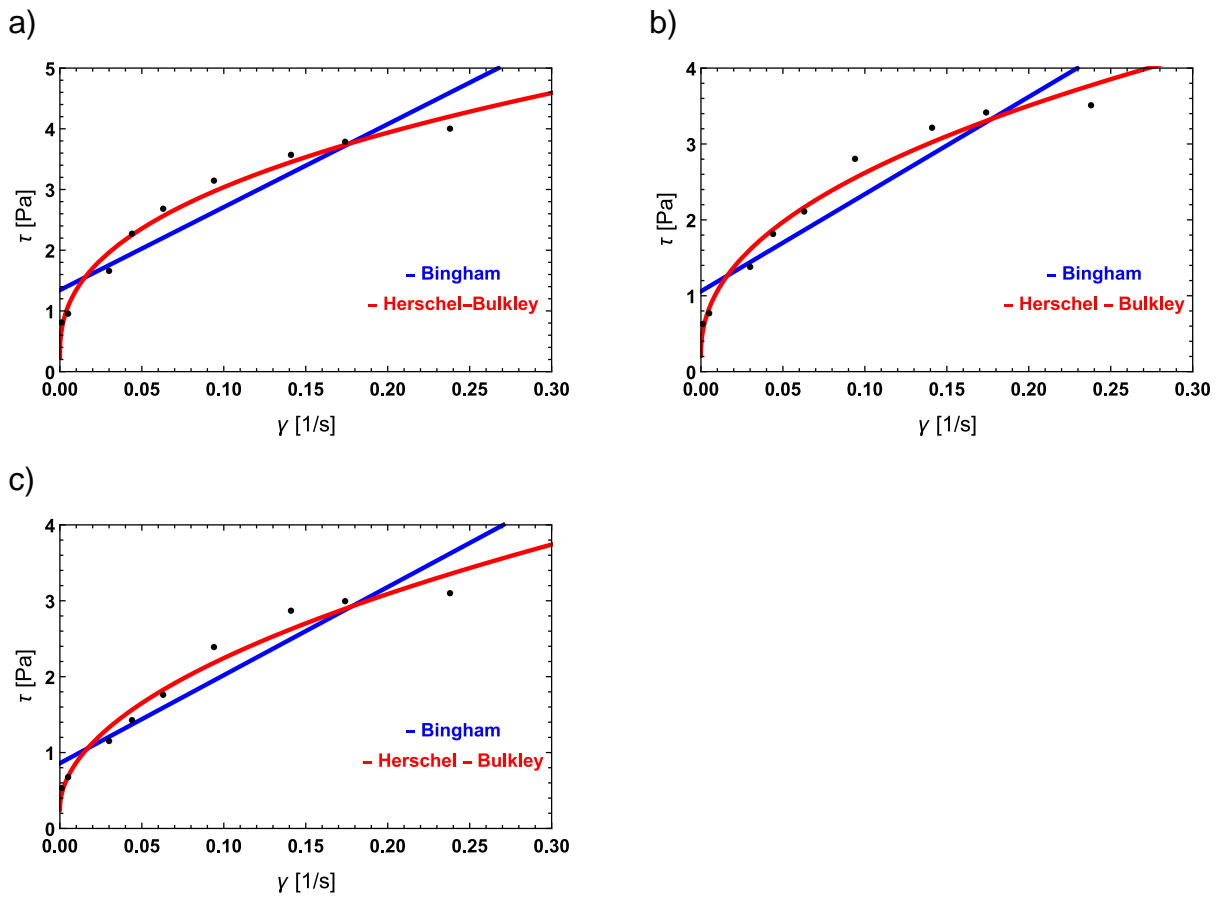
Para conocer y determinar los parámetros de ajustes de los modelos de Bingham y Herschel-Bulkley, la Figura 22 muestra los ajustes a los datos experimentales reportados por Ghannam et al. [6] correspondientes a las temperaturas de 25,45 y 65°C de crudo pesado.

El modelo de Herschel-Bulkley presenta un buen ajuste a 25°C. En tanto que, los ajustes de los datos experimentales a 45 y 65°C predice correctamente la tendencia de los datos con pequeñas desviaciones a valores intermedios de rapidez de corte. Al comparar los valores de los parámetros en la Tabla 10, la consistencia ( $K$ ) y el índice de potencia ( $n$ ) disminuyen con el aumento de la temperatura, mientras que el esfuerzo de cedencia ( $\tau_o$ ) no presenta una tendencia definida.

Por otro lado, el modelo de Bingham presenta desviaciones pronunciadas a las temperaturas de 25,45 y 65°C (ver figura 22). Por lo que, el modelo de Bingham no es el correcto para ajustar los datos experimentales, ya que la tendencia de los datos no es lineal. Los parámetros del esfuerzo de cedencia ( $\tau_o$ ) y la viscosidad plástica ( $\eta$ ) disminuyen con el aumento de la temperatura.

**Tabla 10.** Parámetros de ajuste de los modelos de Bingham y Herschel-Bulkley

Temperatura (°C)	Modelo de Bingham		Modelo de Hershel-Bulkley		
	$\tau_o$ [Pa]	$\eta$ [Pa s]	$\tau_o$ [Pa]	$K$ [Pa s]	$n$
25	1.34	13.67	0.23	7.06	0.40
45	1.06	12.82	0.21	6.81	0.45
65	0.86	11.61	0.25	6.44	0.51



**Figura 22.** Ajustes a los modelos de Bingham y Herschel-Bulkley a) 25°C, b) 45°C y c) 65°C.

## CONCLUSIONES

Se llevó a cabo en el presente trabajo la caracterización de muestras de petróleo extrapesado de 7°API y pesado de 10.3 y 11°API en pruebas de corte simple, pruebas de cambio escalonado de rapidez de corte de tres intervalos y pruebas oscilatorias de baja amplitud (SAOS).

Se determinó que las muestras de crudo presentan variaciones en su comportamiento reológico, ya que tienen una conducta no newtoniana a bajas temperaturas y newtonianas a altas temperaturas.

Considerando la presencia de una primera región newtoniana y una región de ley de potencia se realizaron curvas de flujo y los ajustes a los modelos de Cross, Carreau y Carreau-Yasuda a los datos experimentales. Los tres modelos presentaron un buen ajuste, lograron reproducir la tendencia de los datos experimentales con pequeñas desviaciones a altos valores de rapidez de corte, aunque el modelo de Cross mostró desviaciones ligeras que los demás modelos. En cambio, se ejemplifica el adelgazamiento al corte por medio del parámetro de potencia  $n$  que es menor a uno en los modelos de Carreau y Carreau-Yasuda.

Por otra parte, se determinó que las muestras correspondientes a 10.3 y 7°API presentaron una respuesta tixotrópica y ligeramente elástica a bajas temperaturas, pero esta respuesta disminuye con el aumento de la temperatura. Como resultado, se determinó que la escala de tiempo tixotrópica es larga a bajas temperaturas, que es cuando se manifiesta la tixotropía, mientras que la escala de tiempo tixotrópica es corta a altas temperaturas. Por otro lado, para determinar si el comportamiento tixotrópico domina al viscoelástico o viceversa, se deben considerar las caídas del valor de la viscosidad y esfuerzo cortante, así como las escalas de las muestras.

Asimismo, se cuantificó el comportamiento tixotrópico de la muestra de 10.3°API y de datos experimentales de crudo pesado tomados del artículo de Mortazavi-Manesh y Shaw [5] por medio de los modelos cinéticos de Tiu y Boger [21], y Baravian et al.[48] en los que se define una ecuación cinética de segundo orden. Para el primer modelo, el valor obtenido del coeficiente del término cuadrático  $a_2$  es pequeño comparado con el valor mostrado en el artículo del modelo. De acuerdo con esto, el parámetro  $a_2$  puede estar relacionado con la estructura del fluido, ya

que un valor pequeño de  $a_2$  significaría un comportamiento fluido que no presenta una estructura definida, en tanto que un valor grande de  $a_2$  podría representar un material con una estructura definida. En cambio, los parámetros  $\lambda_{in}$ ,  $\lambda_e$  y  $k_a$  del modelo de Baravian et al.[48] que se evaluó para el crudo de 10.3°API alcanzaron valores muy cercanos a uno, y para los datos del artículo [5] presentaron valores intermedios. Por consiguiente, la muestra experimental es menos tixotrópica que los datos del artículo [5]

Ahora bien, se delimitó la región viscoelástica lineal (LVE) de la muestra 10.3°API en los intervalos de  $\% \gamma \in [0.07, 10]$  para 15°C y  $\% \gamma \in [1, 100]$  para 75°C. De acuerdo con el análisis de esta región y el barrido de frecuencia, se precisó que la muestra se comporta como un líquido viscoelástico, ya que los valores del módulo viscoso están por arriba del módulo elástico ( $G'' > G'$ ) y no presenta ningún cruce entre las curvas de los módulos, por lo que, la muestra no exhibe esfuerzo de cedencia. Además, se ajustaron los parámetros del modelo de Maxwell generalizado a los datos experimentales de las muestras de crudo, requiriendo más de un tiempo de relajación  $\lambda$ .

También, se realizó la comprobación de la regla de Cox-Merz y Laun para determinar su aplicación. La regla de Cox-Merz reprodujo la tendencia de los datos experimentales, pero muestra desviaciones considerables a altas rapidezces de corte o frecuencia. Por otro lado, la regla de Laun presentó un buen ajuste en el crudo de 7°API, mientras que se exhiben desviaciones a 10.3°API. Por estas razones, las reglas aplican parcialmente en las muestras, pero es necesario llevar a cabo una comparación de los datos experimentales con los predichos por las reglas para comprobar y determinar su aplicabilidad.

Por otro lado, se llevaron a cabo los ajustes a los modelos de Bingham y Hershel-Bulkley para datos experimentales tomados del artículo de Ghannam et al. [6]. Estos datos experimentales muestran una tendencia que se ajusta a un modelo de forma potencial, por esa razón, el modelo de Herschel-Bulkley ajusta mejor que el modelo de Bingham, el cual es lineal. Los parámetros obtenidos de cada modelo muestran una dependencia a los cambios de temperatura.

Para finalizar, el petróleo pesado y extrapesado son fluidos que presenta transiciones en su comportamiento reológico debido a la variación de la temperatura. El adelgazamiento al corte, tixotropía y viscoelasticidad pueden ser reproducidos por diferentes modelos.

Se recomienda efectuar pruebas de salto de cambio escalonado a diferentes intervalos de rapidez de corte para corroborar que los parámetros tixotrópicos dependen de la rapidez de corte, así como determinar la función que ajuste a esta variación y comprobar si ajusta a una función potencial como lo indica el modelo de Tiu y Boger [21].

## REFERENCIAS

- [1] IEA, "Oil 2020 – Analysis", 2020. Consultado: nov. 11, 2021. [En línea]. Disponible en: <https://www.iea.org/reports/oil-2020>.
- [2] B. Akeredolu, "Rheological Characterization of Alaska Heavy Oils", Colorado School of Mines, 2014.
- [3] X. Zhang, Y. Ding, G. Zhang, L. Li, y Y. Yan, "Preparation and rheological studies on the solvent based acrylic pressure sensitive adhesives with different crosslinking density", *Int. J. Adhes. Adhes.*, vol. 31, núm. 7, pp. 760–766, 2011, doi: 10.1016/j.ijadhadh.2011.07.004.
- [4] A. Diab, Z. You, X. Li, J. C. Pais, X. Yang, y S. Chen, "Rheological models for non-newtonian viscosity of modified asphalt binders and mastics", *Egyptian Journal of Petroleum*, vol. 29, núm. 2, pp. 105–112, 2020, doi: 10.1016/j.ejpe.2019.12.002.
- [5] S. Mortazavi-Manesh y J. M. Shaw, "Thixotropic rheological behavior of maya crude oil", *Energy and Fuels*, vol. 28, núm. 2, pp. 972–979, feb. 2014, doi: 10.1021/ef4022637.
- [6] M. T. Ghannam, S. W. Hasan, B. Abu-Jdayil, y N. Esmail, "Rheological properties of heavy & light crude oil mixtures for improving flowability", *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 81, pp. 122–128, 2012, doi: 10.1016/j.petrol.2011.12.024.
- [7] W. K. Barnes, H. Hutton J., *An Introduction to Rheology*, First. Amsterdam: Elsevier Science, 1989.
- [8] L. O. Figura y A. A. Teixeira, "Rheological Properties", en *Food Physics*, Berlin, Heidelberg: Springer, Berlin, Heidelberg, 2007, pp. 117–206.
- [9] S. Bair, "An Introduction to the Rheology of Polymeric Liquids", en *High Pressure Rheology for Quantitative Elastohydrodynamics*, Second edi., Elsevier, 2019, pp. 21–43.
- [10] F. J. Galindo-Rosales y F. J. Rubio-Hernández, "Numerical Simulation in Steady Flow of Non-Newtonian Fluids in Pipes with Circular Cross-Section", *Numer. Simulations - Examples Appl. Comput. Fluid Dyn.*, núm. November, 2010, doi: 10.5772/12900.
- [11] J. F. Steffe, *Rheological methods in food process engineering*, Second. Freeman Press, 1996.
- [12] T. Osswald y N. Rudolph, *Polymer Rheology Outline*. Munich: Hanser Publications, 2015.
- [13] H. Dogan y J. L. Kokini, "Rheological properties of foods", en *Handbook of Food Engineering, Second Edition*, Second edi., D. . Heldman y D. . Lund, Eds. New York, NY: CRC Press Inc., 2006, pp. 1–124.
- [14] H. Y. Gan y Y. C. Lam, "Viscoelasticity", *Encycl. Microfluid. Nanofluidics*, núm. 2, pp. 1–12, 2014, doi: 10.1007/978-3-642-27758-0.
- [15] A. P. Deshpande, J. M. Krishnan, y P. B. S. Kumar, *Rheology of complex fluids*. 2010.
- [16] C. Macosko, *Rheology: Principles, Measurements and Applications*, vol. 86, núm. 3. 1994.
- [17] K. Hutter y Y. Wang, "Viscous Fluids", en *Advances in Geophysical and Environmental Mechanics and Mathematics*, vol. 1, Springer Science+Business Media B.V., 2016, pp. 347–421.
- [18] F. A. Morrison, *Understandig Rheology*. 2001.
- [19] H. A. Barnes, "Thixotropy a review", *J. Non-Newtonian Fluids Mech.*, vol. 0257, núm. 97, pp. 4–9, 1997, doi: S0377-0257(97)00004-9.
- [20] J. Mewis y N. J. Wagner, "Thixotropy", *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 147–148, núm. C, pp. 214–227, 2009, doi: 10.1016/j.cis.2008.09.005.
- [21] C. TIU y D. V. BOGER, "Complete Rheological Characterization of Time-Dependent Food



- Products”, *J. Texture Stud.*, vol. 5, núm. 3, pp. 329–338, 1974, doi: 10.1111/j.1745-4603.1974.tb01439.x.
- [22] B. Howard A, *A handbook of elementary rheology*. Aberystwyth, Wales: The University of Wales Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 2000.
- [23] J. M. Dealy y J. Wang, “Viscosity and Normal Stress Differences”, en *Melt Rheology and its Applications in the Plastics Industry*, Second edi., Springer, Dordrecht, 2013, pp. 19–47.
- [24] D. F. JAMES, “Open Channel Siphon with Viscoelastic Fluids”, *Nat.* 1966 2125063, vol. 212, núm. 5063, pp. 754–756, 1966, doi: 10.1038/212754a0.
- [25] J. Wang, R. Bai, y D. D. Joseph, “Nanoparticle-laden tubeless and open siphons”, *J. Fluid Mech.*, vol. 516, pp. 335–348, 2004, doi: 10.1017/S0022112004000758.
- [26] T. Mezger, *The Rheology Handbook*. 2020.
- [27] X. Mei, Q. Chen, S. Wang, W. Wang, D. Wu, y D. Sun, “The microscale Weissenberg effect for high-viscosity solution pumping at the picoliter level”, *Nanoscale*, vol. 10, núm. 15, pp. 7127–7137, 2018, doi: 10.1039/c7nr09315b.
- [28] J. Shi y T. Wang, “The Siphon Effect of Consumption End on Production End in the Value Chain under the Data Factor Flow: Evidence from the Regional Comprehensive Economic Partnership Region”, *Sustainability*, vol. 14, núm. 21, p. 13726, 2022, doi: 10.3390/su142113726.
- [29] M. M. Mbow, P. R. Marin, y F. Pourroy, “Extruded diameter dependence on temperature and velocity in the fused deposition modeling process”, *Prog. Addit. Manuf.*, vol. 5, núm. 2, pp. 139–152, 2020, doi: 10.1007/s40964-019-00107-4.
- [30] J. G. Speight, *The Chemistry and Technology of Petroleum*, Fourth edi. New York: Taylor and Francis Group, LLC, 2006.
- [31] O. P. Gupta, *Elements of chemical process technology*, First. India: Khanna Book Publishing Co. (P) Ltd, 2018.
- [32] C. D. Reese, “Flammable and Combustible Liquids”, *Handb. Saf. Heal. Serv. Ind. - 4 Vol. Set*, pp. 692–703, 2020, doi: 10.1201/b16087-54.
- [33] R. G. Santos, W. Loh, A. C. Bennwart, y O. V. Trevisan, “Brazilian Journal of Chemical Engineering - An overview of heavy oil properties and its recovery and transportation methods”, *Brazilian J. Chem. Eng.*, vol. 31, núm. 03, pp. 571–590, 2014.
- [34] N. A. Sami, D. S. Ibrahim, y A. A. Abdulrazaq, “Investigation of non-Newtonian flow characterization and rheology of heavy crude oil”, *Pet. Sci. Technol.*, vol. 35, núm. 9, pp. 856–862, may 2017, doi: 10.1080/10916466.2017.1280505.
- [35] S. O. Ilyin y L. A. Strelets, “Basic Fundamentals of Petroleum Rheology and Their Application for the Investigation of Crude Oils of Different Natures”, *Energy and Fuels*, vol. 32, núm. 1, pp. 268–278, 2018, doi: 10.1021/acs.energyfuels.7b03058.
- [36] S. O. Ilyin, M. P. Arinina, M. Y. Polyakova, V. G. Kulichikhin, y A. Y. Malkin, “Rheological comparison of light and heavy crude oils”, *Fuel*, vol. 186, pp. 157–167, 2016, doi: 10.1016/j.fuel.2016.08.072.
- [37] P. V. Ramírez-González y S. E. Quiñones-Cisneros, “Rheological Behavior of Heavy and Extra-Heavy Crude Oils at High Pressure”, *Energy and Fuels*, vol. 34, núm. 2, pp. 1268–1275, feb. 2020, doi: 10.1021/acs.energyfuels.9b02867.
- [38] M. Meriem-Benziane, H. Zahloul, y A. S. Preparation, “Rheological Behaviors of Crude Oil in the Presence of Water”, *Int. J. Mech. Mechatronics Eng.*, vol. 7, núm. 3, pp. 521–525, 2013, doi: 10.5281/zenodo.1329577.
- [39] V. Bertola, “Constitutive Models of Complex Fluids”, en *CISM International Centre for*

*Mechanical Sciences, Courses and Lectures*, vol. 598, Springer, Cham, 2020, pp. 27–47.

- [40] E. Brito de la Fuente, M. Turcanu, O. Ekberg, y C. Gallegos, “Rheological Aspects of Swallowing and Dysphagia: Shear and Elongational Flows”, en *Dysphagia: Diagnosis and Treatment*, Second., O. Ekberg, Ed. Springer International Publishing, 2017, pp. 557–561.
- [41] R. . Bird, R. . Armstrong, y O. Hassager, *Dynamics of Polymeric Liquids. Vol 1*, Second edi. New York (USA): John Wiley and Sons Inc, 1987.
- [42] H. A. Barnes, *A handbook of elementary rheology*. Aberystwyth, Wales: The University of Wales Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 2002.
- [43] C. Tao, B. G. Kutchko, E. Rosenbaum, y M. Massoudi, *A review of rheological modeling of cement slurry in oil well applications*, vol. 13, núm. 3. 2020.
- [44] J. Tropea, Cameron; Yarin Alexander; Foss, *Springer Handbook of Experimental Fluid Mechanics*. 2007.
- [45] R. G. Larson y Y. Wei, “A review of thixotropy and its rheological modeling”, *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*, vol. 63, núm. 3, pp. 477–501, may 2019, doi: 10.1122/1.5055031.
- [46] S. Cabello, “Relajación de esfuerzos: definición, mecanismos de actuación y modelos matemáticos aplicables (Parte I)”, *Rev. Ing. UV*, vol. 21, núm. 1, pp. 16–22, 2014.
- [47] D. Wang *et al.*, “Structural kinetics constitutive models for characterizing the time-dependent rheologic behaviors of fresh cement paste”, *Constr. Build. Mater.*, vol. 276, p. 122175, 2021, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.122175.
- [48] C. Baravian, D. Quemada, y A. Parker, “Modelling thixotropy using a novel structural kinetics approach: Basis and application to a solution of iota carrageenan”, *J. Texture Stud.*, vol. 27, núm. 4, pp. 371–390, 1996, doi: 10.1111/j.1745-4603.1996.tb00082.x.
- [49] A. Y. Malkin y A. Isayev, “Viscoelasticity”, en *Rheology Concepts, Methods, and Applications*, A. Y. Malkin y A. B. T.-R. (Third E. Isayev, Eds. Toronto: ChemTec Publishing, 2017, pp. 45–128.
- [50] A. K. Townsend y H. J. Wilson, “Small- and large-amplitude oscillatory rheometry with bead–spring dumbbells in Stokesian Dynamics to mimic viscoelasticity”, *J. Nonnewton. Fluid Mech.*, vol. 261, pp. 136–152, nov. 2018, doi: 10.1016/J.JNNFM.2018.08.010.
- [51] B. Carreón-Calderón, V. Uribe-Vargas, y J. P. Aguayo, *Thermophysical Properties of Heavy Petroleum Fluids*, vol. 36, núm. 1–2. Springer Nature Switzerland AG The, 2020.