

Evaluación reológica de la inclusión de keroseno como diluyente en crudos pesados colombianos

Emilio José Carrillo Cárdenas

Trabajo de Grado para optar al título de ingeniero químico

Director

Arlex Chaves Guerrero

Doctor en ingeniería química

Codirector

María Daniela Contreras Mateus

Magister en ingeniería química

Universidad industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas

Escuela de Ingeniería Química

Bucaramanga

2021

Agradecimientos

A la universidad industrial de Santander por permitirme obtener mi título de ingeniero químico

Al profesor Arlex Chaves Guerrero y a mi codirectora María Daniela Contreras, por su ardua labor guiando en la realización de este proyecto de investigación

Al profesor Ronald Mercado por sus invaluables sugerencias en el proyecto

A mis padres Gabriel de Jesús Carrillo Herrera e Iveth Cardenas Jiménez por apoyarme durante el transcurso de mi vida.

A la universidad industrial de Santander por permitirme obtener mi título profesional

Tabla de contenido

1. Introducción y justificación.....	9
2. Objetivos.....	13
2.1 Objetivo General	13
2.2 Objetivos específicos	13
3. Metodología.....	14
3.1 Ciclo de histéresis	15
3.2 Pruebas rotacionales y oscilatorias en estado transitorio	16
3.4 Pruebas oscilatorias variando el tipo de geometría	16
4. Resultados.....	17
4.1 Caracterización de los crudos	17
4.2 Esfuerzo en función de la velocidad de deformación	17
4.3 Efecto de la temperatura en la viscosidad	20
4.4 Evaluación de los módulos dinámicos en función de la amplitud de deformación	24
4.5 Evaluación de módulos en función de la frecuencia	26
4.6 Evaluación de módulos dinámicos en función de la temperatura	28
4.7 Ensayos para determinar el comportamiento reológico dependiente del tiempo	31
4.8 Ciclo de histéresis	35
5. Conclusiones.....	39
Referencias Bibliográficas	41
Apendices.....	46

Lista de figuras

Figura 1. Representación Esquemática de los diferentes tipos de comportamientos dependientes del tiempo a partir de curvas de histéresis a) Comportamiento tixotrópico; b) Comportamiento de materiales con esfuerzos inducidos por la difusión; c) Reestructuración del material a bajas tasas de velocidad de deformación. 16

Figura 2: a) Curvas de flujo de los crudos pesados b) Ajuste al modelo de Ellis para C5..... 18

Figura 3 Efecto de la adición de keroseno en el parámetro η_0 20

Figura 4 Evaluación de modelos para representar la dependencia de la viscosidad de la temperatura para el C5 (velocidad de deformación 10 s^{-1}). 22

Figura 5: (a) Viscosidad como función de la temperatura (velocidad de deformación 10 s^{-1}). y (b) energía de activación como función de la fracción en peso de keroseno agregado. 24

Figura 6 *Módulos dinámicos como función de la amplitud de deformación para las muestras de crudo.*.. 25

Figura 7: Efecto de la dilución con keroseno sobre los módulos dinámicos: a) C1; b) C5. 26

Figura 8: Módulos de pérdida y almacenamiento: (a) y (b) para los crudos puros. En la figura (c) y (d) se muestran para C4 y C5 diluidos, respectivamente. 27

Figura 9: Evaluación del modelo de maxwell en los datos experimentales de C5. 28

Figura 10: Módulos en función de la temperatura de a) C1 C2 y C3; b) C4 y C5. 29

Figura 11: Crudos G' en función de la temperatura a la izquierda C1 y sus diluciones, a la derecha C5 y sus diluciones. 30

Figura 12 Comportamiento del esfuerzo y la viscosidad en función del tiempo de C1..... 32

Figura 13: a) Velocidad de deformación para cada uno de los intervalos de tiempo, siguiendo un comportamiento de función escalón; b) Comportamiento de la viscosidad y el esfuerzo esperado. 33

Figura 14 Prueba de tres pasos de G' y G'', variando γ dentro y fuera del rango de LVE, para C1 34

Figura 15 Ciclo de histéresis: a) C1, C2 y C3; b) C4 y C5 (símbolos sin rellenar, γ descendente; y símbolos rellenos, γ ascendente)..... 35

Figura 16 Ciclo de histéresis a) C1 25 minutos por ciclo b) C1 50 minutos por ciclo (símbolos sin rellenar ascendente γ y símbolos rellenos descendente γ 37

Figura 17: Comparación de geometrías a) C1 b) C5 37

Lista de tablas

Tabla 1 Grados API y temperatura de transición vitria para cada crudo	17
Tabla 2 Parámetro de la ecuación de Ellis para cada crudo.	18
Tabla 3: Porcentaje de reducción de la viscosidad para los crudos diluidos.....	19
Tabla 4 Comparación de los valores de Tg obtenidos experimentalmente usando DSC y la aproximación de la teoría de la viscosidad a partir del modelo WLF.....	23
Tabla 5 : Parámetros de las ecuaciones de Maxwell	28

Lista de apéndices

Apéndice A. ANÁLISIS CALORIMÉTRICO.....	46
Apéndice B.CURVAS DE FLUJO	50
Apéndice C.VISCOSIDAD EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA	52
Apéndice D.MODULOS EN FUNCION DE LA AMPLITUD.....	55
Apéndice E.MODULOS EN FUNCION DE LA TEMPERATURA.....	58
Apéndice F. COMPORTAMIENTO DEL ESFUERZO EN ESTADO ESTACIONARIO	68
Apéndice G.CICLO DE HISTERESIS	71
Apéndice H.EVALUACION USANDO DISTINTAS GEOMETRIAS	79

Resumen

Título: Evaluación reológica de la inclusión de keroseno como diluyente en crudos pesados colombianos

Autor: Emilio José Carrillo Cardenas

Palabras clave: Viscosidad, esfuerzo, viscoelasticidad, crudo pesado, keroseno

Descripción:

Los crudos pesados presentan problemas relacionados con el transporte, debido a su alta viscosidad y diversas propiedades reológicas. Una alternativa para solucionar este problema consiste en agregar solventes con el fin de disminuir su viscosidad. Sin embargo, las implicaciones de los disolventes sobre otras propiedades reológicas como la viscoelasticidad y la tixotropía no han estudiadas en profundidad. Esta investigación tiene como objetivo evaluar el efecto del keroseno sobre las propiedades reológicas de cinco crudos pesados colombianos en función de su concentración en peso (20%, 30% y 40%). La gravedad API y la temperatura de transición vítrea se determinaron mediante el método del picnómetro (ASTM D70-18a) y la calorimetría diferencial de barrido (DSC), respectivamente. La caracterización reológica se realizó en un reómetro (MCR302 Anton Paar), donde se realizaron pruebas de viscosidad en función de la velocidad del cizallamiento y la temperatura, los módulos dinámicos en función de la frecuencia y temperatura, y las pruebas de ciclos de histéresis. Los resultados mostraron que la viscosidad y la viscoelasticidad disminuyeron al aumentar la concentración de keroseno, se observaron reducciones de alrededor del 90-94% de los valores de viscosidad. En la mayoría de las muestras, la viscoelasticidad desapareció, además el diluyente promovió la aparición del comportamiento newtoniano. Sin embargo, en algunos casos, concentraciones del 40% en peso no fueron suficientes para promover la desaparición de la viscoelasticidad. El comportamiento dependiente del tiempo se caracterizó por medio de ciclos de histéresis en función del tiempo de medición, número de ciclos, velocidad de corte, la intensidad de corte previo y la geometría. Los resultados mostraron un crecimiento en el esfuerzo para cada ciclo, en algunos casos, así como la aparición de un área de bucle de histéresis, los resultados sugieren que los fenómenos reológicos dependientes del tiempo son consecuencia de efectos difusionales en los crudos pesados.

*Trabajo de grado

**Facultad de Ingenieras Físicoquímica. Escuela de ingeniería química.

Director: Arlex Chávez Guerrero PhD

Codirector: Maria Daniela Contreras Mateus M. Sc

Abstract

Title: Effect of kerosene-dilution on the rheological behavior of heavy crude oils

Autor: Emilio José Carrillo Cardenas

Key words: Viscosity, shear stress, viscoelasticity, heavy crude oil, kerosene, anti-thixotropy

Description:

Heavy crude oils typically deal with serious problems related to their transportation processes due to their high-viscosity and complex rheological properties. An alternative to solve this problem consists of adding solvents to the oil matrices in order to decrease their viscosity. However, the implications of the solvents on other rheological properties such as viscoelasticity and thixotropy have not been deeply studied. This research aims at evaluating the effect of kerosene on the rheological properties of five Colombian heavy crude oils as a function of its weight percentage concentration (20%, 30%, and 40%). The API gravity and glass transition temperature were determined by the pycnometer method (ASTM D70-18a) and Differential Scanning Calorimetry (DSC), respectively. The rheological characterization was carried out in a rheometer (MCR302 Anton Paar), it was measured the viscosity as a function of shear rate and temperature, dynamic moduli as a function of frequency and temperature, and hysteresis loop tests. The results showed that the viscosity and viscoelasticity decreased when increasing kerosene concentration, there were observed reductions of around 90-94% of the viscosity values at concentrations of 20 wt.% of kerosene. In most of the samples, the viscoelasticity disappeared, that is, the diluent promoted the appearance of Newtonian behavior. However, in some exceptional cases, concentrations of 40 wt.% were not enough to promote the disappearance of the viscoelasticity. The time-dependent behavior was characterized by means of hysteresis loops as a function of the measured time, the number of cycles, shear rate, pre-shear intensity, and geometry. The results showed significant growth in the shear stress for each cycle in some specific cases, as well as the appearance of a hysteresis loop area, the results suggest that the rheological time-dependence behavior is a consequence of diffusional phenomena.

*Trabajo de grado

**Facultad de Ingenieras Físicoquímica. Escuela de ingeniería química.

Director: Arlex Chávez Guerrero PhD

Codirector: Maria Daniela Contreras Mateus M. Sc

1. Introducción y justificación

La creciente demanda energética mundial, sumado a la disminución de yacimientos de crudos livianos, ha conllevado a una mayor producción de crudos pesados y extrapesados. La importancia en el panorama nacional de este recurso se debe a que representa entre un 50%-60% de las exportaciones (Peñuela-Muñoz, 2017). Estos crudos se caracterizan por su alta viscosidad ($10^2 - 10^6$ mPa·s) y baja gravedad API (22,3-10) (Curtis et al., 2002), lo cual representa importantes retos tecnológicos en el transporte; teniendo en cuenta que para el flujo en tuberías la viscosidad deseada debe ser máximo 400 mPa·s (Hasan, Ghannam, & Esmail, 2010). En consecuencia, los crudos pesados deben ser sometidos a procesos de acondicionamiento para el transporte a partir de la implementación de tecnologías de aseguramiento de flujo.

Entre las técnicas convencionales más utilizadas destacan el calentamiento, la formación de emulsiones y la dilución (Hasan et al., 2010). No obstante, cada una de estas técnicas tienen desventajas desde el punto de vista técnico y económico. Por ejemplo, el calentamiento ofrece una reducción en la viscosidad; sin embargo, la energía que requiere la convierte en una alternativa menos atractiva debido a su alto costo, además de la pérdida de livianos. Las emulsiones agua-crudo disminuyen la viscosidad en los rangos necesarios para su transporte por tubería; no obstante, posterior al transporte, surge el problema de separar la emulsión, lo cual resulta difícil y costoso (Mortazavi-manesh & Shaw, 2016b). En cuanto a la dilución, en Canadá y Venezuela se ha empleado gas natural para reducir de forma significativa la viscosidad del crudo pesado; sin embargo, la mezcla crudo-gas natural presenta poca estabilidad, ya que los asfaltenos tienden a precipitarse (Torrado Jácomea, Lorena, Agustín, 2015). En Colombia, las dificultades asociadas al transporte de crudos pesados por oleoductos han sido enfrentadas principalmente por medio de la dilución con crudos livianos y productos refinados como la nafta (Aranda, 2016).

Adicionalmente, la compleja estructura química de los crudos pesados, la cual se caracteriza por contener concentraciones másicas de asfaltenos que oscilan entre 5-20%; aromáticos entre 15-35% y resinas alrededor 20-45% (Consiglia et al., 2016), induce comportamientos reológicos complejos como la aparición de esfuerzos de fluencia, dependencia del tiempo de la viscosidad y/o comportamiento viscoelástico; los cuales pueden generar problemas de bombeo cuando se realizan reinicios de operación en tuberías (Alexandrou, Constantinou, & Georgiou, 2009). Estudios muestran que existe una correlación entre la viscosidad y el contenido de resinas y asfaltenos, de forma que a mayor concentración de asfaltenos, mayor es la viscosidad del crudo (S. Ilyin et al., 2016). A esta fracción también se le ha atribuido la aparición de comportamientos de flujo no-Newtonianos (Minale, Merola, & Carotenuto, 2018). Actualmente se han desarrollado teorías que explican en gran medida los fenómenos observados en los crudos pesados, una de estas teorías consiste en atribuir un comportamiento coloidal sol-gel al crudo (maltenos-asfaltenos). Sin embargo, la interacción entre las resinas y los asfaltenos continúa siendo materia de debate (Lesueur, 2009). Esta teoría explica gran variedad de los fenómenos observados en los crudos pesados.

Diversos autores han realizado investigaciones sobre la respuesta reológica en función de la composición y organización estructural de los crudos. Abivin y Taylor (Abivin, Taylor, & Freed, 2012) realizaron estudios de la respuesta termo-reológica y viscoelástica de 13 crudos de diferentes orígenes, sobre los que se observaron comportamientos reológicos equivalentes en función del contenido de asfaltenos; particularmente, aquellos crudos que presentaron una relación baja en estos componentes exhibieron un comportamiento más Newtoniano o una menor viscoelasticidad. Además de esto, se encontró semejanza en los parámetros entre polímeros amorfos y crudos pesados cuando fueron evaluados usando el modelo de Williams-Landel-Ferry (WLF). Por otra parte, Mortazavi-Manesh y Shaw (Mortazavi-manesh & Shaw, 2014) estudiaron el comportamiento tixotrópico en el crudo Maya en función de la temperatura y, en consecuencia, la fracción sólida de maltenos. Observaron que, a temperaturas entre 160 y 320 K coexisten tres fases en el crudo; maltenos en fase líquida y sólida, y asfaltenos; a

temperaturas superiores a 320 K, los maltenos sólidos desaparecen, permaneciendo únicamente maltenos líquidos. La caracterización reológica de este crudo mostró comportamientos reo-fluidizantes y tixotrópicos a temperaturas inferiores a 313 K. Las curvas de histéresis de esfuerzo vs velocidad de deformación a diferentes temperaturas mostraron que el efecto tixotrópico tiende a incrementar con la fracción sólida de maltenos y disminuye con el aumento de la temperatura. En efecto, se determinó que a menor temperatura aumentaba el área bajo la curva en el ciclo de histéresis; en el caso de los maltenos, a mayor concentración de fase sólida, mayor área bajo la curva (Mortazavi-manesh & Shaw, 2014). En ambos estudios se evidencia que los fenómenos reológicos tienen una íntima relación con la concentración de los componentes en el crudo y los mecanismos de estructuración dentro del mismo. Estos conocimientos son claves a la hora de buscar el mejor acondicionamiento para el transporte. Hasan *et al.*, (Hasan et al., 2010) realizaron una comparación entre diferentes métodos para reducir la viscosidad en un crudo pesado canadiense para el transporte en tuberías, encontrando que la adición de fracciones livianas de crudo logran hasta un 96% de reducción en la viscosidad, haciendo de este, el método más favorable.

Minale *et al.* (Minale et al., 2018) evaluaron el efecto de la adición de dos diluyentes sobre la organización estructural del crudo. A partir de medidas reológicas concluyeron que la adición de parafinas o diésel a bajas concentraciones inducen el agrupamiento de los asfaltenos en forma agregados de escala nanométrica (de aproximadamente 3 nm (Alomair & Almusallam, 2013)). En el caso de que estos nano-agregados de asfaltenos tuviesen un mayor tamaño ocasionarían problemas en el transporte debido a que estas partículas actúan como sitios de nucleación, promoviendo la precipitación de parafinas (G. Sun, Li, Yang, Yao, & Xiao, 2017). Adicionalmente, Minale *et al.* (Minale et al., 2018) enfatizaron que el tamaño y la composición química de la partícula de asfalteno puede diferir en función del tipo de solvente, la naturaleza del crudo y la condiciones a las cuales se somete la mezcla. Al añadir solventes como xileno o ciclohexano se producen agrupamientos solo de los asfaltenos cercanos entre sí. Cuando se añaden mezclas de los dos solventes se observan comportamientos intermedios en la estructuración del material (Minale et al., 2018).

De lo anteriormente mencionado, es claro que los solventes usados en los procesos de transporte provocan cambios en la organización estructural de los crudos y, por ende, un cambio positivo o negativo en las propiedades reológicas del crudo. Un ejemplo claro de esta situación, lo presentan Mortazavi-Shaw (Mortazavi-manesh & Shaw, 2016a) al analizar el efecto de diluyentes sobre la tixotropía en el crudo maya; en su estudio se encontró que el heptano favorece el comportamiento tixotrópico, contrario a lo observado al usar una mezcla de tolueno/buteno al 50%, esta mezcla disminuyó en gran medida dicho comportamiento.

Teniendo en cuenta lo anterior, en este trabajo de grado se evalúan el efecto de la adición de keroseno como diluyente sobre el comportamiento reológico de cinco crudos pesados colombianos. Se realizó una caracterización reológica de los crudos sin diluir y diluidos en diferentes concentraciones másicas, haciendo énfasis en la viscoelasticidad y comportamientos reológicos dependientes del tiempo.

2. Objetivos

2.1 Objetivo General

- Evaluar el efecto de la inclusión de keroseno como diluyente sobre el comportamiento reológico de crudos pesados colombianos

2.2 Objetivos específicos

- Caracterizar las propiedades reológicas de crudos pesados colombianos
- Caracterizar las propiedades reológicas de crudos pesados colombianos en función de la concentración del keroseno
- Determinar el efecto del keroseno en la inducción de comportamientos reológicos dependientes del tiempo

3. Metodología

La caracterización reológica fue realizada a cinco muestras de crudos pesados colombianos de diferentes yacimientos. Para efectos prácticos se empleó la siguiente notación: C_x donde x hace referencia al crudo que se ha evaluado (1 a 5). Los crudos fueron deshidratados aplicando ultrasonido en un equipo BransonTM serie CPXH durante una semana de forma continua a 55 °C. Posteriormente, se determinó la gravedad API de cada crudo (Método del picnómetro- ASTM D70-18a) y se realizaron pruebas empleando Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), con el objetivo de conocer la existencia de material cristizable y la temperatura de transición vítrea (T_g). Posteriormente, se prepararon diluciones de los crudos al 20, 30 y 40 % p/p de keroseno para las cinco muestras. Para lograrlo, se adicionó keroseno a la concentración deseada en alícuotas de 30 g de crudo. Las muestras se sometieron a ultrasonido durante 6 horas, posteriormente a 12 horas de agitación orbital y finalmente 6 horas en ultrasonido, con el fin de garantizar homogeneidad en las muestras diluidas. Se usó la siguiente notación para caracterizar cada mezcla crudo-keroseno: C_{x-k-i} , donde x hace referencia al crudo evaluado (1-5) y el subíndice i (20, 30 o 40 %p/p) a la concentración de keroseno en la mezcla.

Los ensayos reológicos fueron realizados en un reómetro Anton Paar Physica MCR 302, equipado con un sistema para el control de temperatura tipo Peltier. Todas las pruebas, exceptuando la de los perfiles de temperatura, fueron realizadas a 25 °C. Las curvas de flujo (viscosidad η en función de la velocidad de deformación $\dot{\gamma}$) fueron realizadas empleando rampas logarítmicas de 0,1 hasta 100 s^{-1} (Mezger, 2014). Se efectuó una réplica para cada muestra, tanto de los crudos como de las respectivas mezclas crudo-keroseno. Las pruebas de η vs temperatura (T) se realizaron a una $\dot{\gamma} = 10 s^{-1}$ y un rango de temperatura de 60 a 15,4 °C a una razón de enfriamiento de 1 °C /min; los datos se midieron cada minuto (Mezger, n.d.). Para estos ensayos se utilizó una geometría plato-plato con una distancia entre platos de 1 mm.

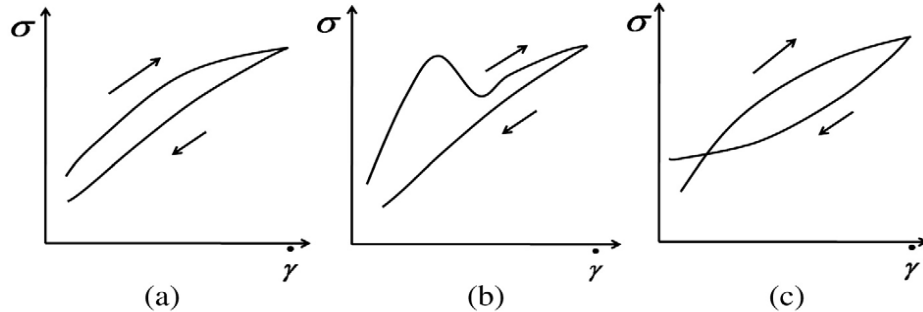
Para determinar la existencia y magnitud del comportamiento viscoelástico lineal, se evaluaron los módulos dinámicos (G' y G'' ; módulo de pérdida y almacenamiento, respectivamente) como función de la amplitud de deformación (γ), y luego en función de la frecuencia (ω) a amplitud constante (dentro de la zona lineal viscoelástica) y finalmente se evaluó los cambios en los módulos dinámicos en función de la temperatura (T) a frecuencia y amplitud constantes. En este ensayo, se genera un movimiento oscilatorio en el plato, cuya amplitud (γ) se incrementa en forma logarítmica de 0.01 a 100%, a una frecuencia (ω) constante de 10 rad/s valor que se suele tomar en la literatura (Mezger, 2014). Una vez hallado el rango de valores de amplitud en el cual los módulos se encontraban en la zona lineal viscoelástica, se mantuvo constante la amplitud dentro del rango y se varió la frecuencia de 100 hasta 1 rad/s (Mezger, n.d.). Para completar la caracterización viscoelástica, se realizaron ensayos para determinar los módulos dinámicos como función de la temperatura (60 a 0°C a 1 °C/min (Mezger, 2014)) a $\omega = 10 rad/s$.

Para la evaluación del comportamiento reológico dependiente del tiempo y el impacto del keroseno, se usaron diferentes tipos de ensayos como curvas de histéresis $\tau(\dot{\gamma})$, pruebas oscilatorias y rotacionales, aplicando diferentes tasas de amplitud y/o velocidades de deformación. Estos ensayos se describen a continuación.

3.1 Ciclo de histéresis

Las pruebas de ciclo de histéresis consisten en variar la velocidad de deformación ($\dot{\gamma}$) contra el esfuerzo (τ), de tal forma que durante un tiempo determinado se aumenta $\dot{\gamma}$ de forma lineal para después disminuirla a la misma tasa hasta llegar al punto de partida (Mortazavi-manesh & Shaw, 2014). En la Figura 1, se ilustra la forma en que se aplica ($\dot{\gamma}$) vs (t) y posibles resultados esperados, de acuerdo con lo propuesto por Mewis-Wagner (Mewis & Wagner, 2009).

Figura 1. Representación Esquemática de los diferentes tipos de comportamientos dependientes del tiempo a partir de curvas de histéresis a) Comportamiento tixotrópico; b) Comportamiento de materiales con esfuerzos inducidos por la difusión; c) Reestructuración del material a bajas tasas de velocidad de deformación.



3.2 Pruebas rotacionales y oscilatorias en estado transitorio

Las pruebas oscilatorias consisten en aplicar una deformación de tal forma que la muestra se encuentre en la zona lineal viscoelástica durante un tiempo determinado para después romper la estructura aplicando una deformación fuera de la zona lineal viscoelástica y posteriormente regresar a la deformación oscilatoria inicial.

En este trabajo, se realizaron variantes en esta prueba, con el propósito de observar diferentes mecanismos de reconstrucción, es decir, aplicar velocidades de deformación en el segundo intervalo que originalmente era oscilatorio (*Joe Flow.nd*).

3.4 Pruebas oscilatorias variando el tipo de geometría

Estas pruebas fueron realizadas con el propósito de conocer si los cambios con respecto al tiempo de diferentes parámetros reológicos son debido a procesos reológicos dependientes del tiempo o atribuirlos a efectos difusionales en el crudo. Para llevar a cabo esta prueba, se realizaron pruebas oscilatorias usando dos geometrías diferentes: plato-plato, en el cual el esfuerzo es función del radio y cono-plato, en el cual el esfuerzo es uniforme. El espacio usado para la geometría de plato-plato fue de 1,0 mm y 0,1 mm para la geometría de cono-plato, usando los mismos intervalos de deformación.

4. Resultados

4.1 Caracterización de los crudos

En la Tabla 1 se muestran la gravedad API de los crudos y la temperatura de transición vítrea (T_g) determinada por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). En el apéndice A se describen los procedimientos usados para determinar ambos resultados.

Tabla 1 Grados API y temperatura de transición vitria para cada crudo

Muestra	API	%Error	Tg[K]
Crudo 1	11,46	0,75	215,88
Crudo 2	12,43	1,78	210,81
Crudo 3	12,35	1,76	209,81
Crudo 4	14,72	1,19	195,17
Crudo 5	14,10	0,56	199,29

Los resultados de DSC también permiten determinar la presencia de material cristizable que pudieran inducir cambios estructurales que afecten la caracterización termo-reológica de las muestras. Los valores de gravedad API obtenidos son menores a 20°, por lo que se pueden clasificar estos crudos como pesados (Aranda, 2016). En cuanto a los valores de T_g , se presentan valores similares a los reportados en otros estudios (Abivin et al., 2012), donde evalúan crudos pesados de diferentes regiones del mundo.

4.2 Esfuerzo en función de la velocidad de deformación

En la Figura 2 se presentan las curvas de τ contra $\dot{\gamma}$ para las cinco muestras de crudo. Allí se observa una disminución en τ cuando lo valores de $\dot{\gamma}$ se aproximan a 100 s^{-1} , siendo drástico el cambio para C_5 . Este comportamiento reológico se clasifica como reofludizante y suele presentarse con frecuencia en crudos pesados,

(Alomair, O. A., & Almusallam, A. S. 2013)(Aranda, 2016) . Con el propósito de identificar el grado de reo-fluidización de cada uno de estos crudos de manera más precisa, se optó por ajustar estos datos a una versión modificada del Modelo de Ellis (Mezger, 2014.), la cual es dada por la expresión $\sigma(\dot{\gamma}) = \eta_0\dot{\gamma} + c\dot{\gamma}^p$; dónde el parámetro p está relacionado con el parámetro de índice de flujo del modelo de Ostwald–de Waele de la siguiente forma $n = \frac{1}{p}$, donde n hace referencia al índice de flujo. La razón de usar este modelo frente a otros es la ausencia de un valor de η_∞ en el rango de $\dot{\gamma}$ evaluado, además de presentar un comportamiento newtoniano a $\dot{\gamma}$ bajas; este modelo ofrece un satisfactorio ajuste como se muestra en la Figura 2. En la tabla 2 se presentan los parámetros hallados para los crudos y en el Apéndice C se presentan los valores obtenidos para las diluciones.

Figura 2: a) Curvas de flujo de los crudos pesados b) Ajuste al modelo de Ellis para C5.

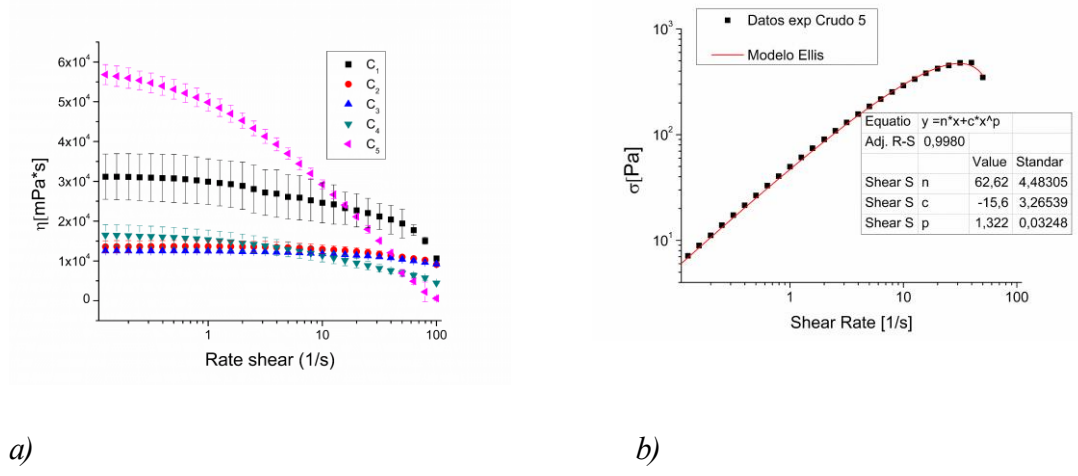


Tabla 2 Parámetro de la ecuación de Ellis para cada crudo.

Parámetro	Crudo 1	Crudo 2	Crudo 3	Crudo 4	Crudo 5
η_0	23,58	13,01	12,99	17,49	62,63
c	-0,01	-0,03	-0,3	-3,18	-15,67
p	2,68	2,04	1,55	1,3	1,32

Al añadir keroseno en los crudos, se observa que el parámetro c tiende a cero (ver Apéndice C), con excepción de C_5 , en el cual solo desaparece a concentraciones mayores al 20% p/p de keroseno. La ausencia del parámetro c trae como consecuencia un comportamiento Newtoniano en las diluciones.

Con el fin de determinar el grado de dilución de cada uno de los crudos evaluados, a partir del parámetro η_0 , se evaluó la reducción en los valores de viscosidad en función de la concentración de solvente, de acuerdo con la ecuación (5); donde η_{0-c} hace referencia a la viscosidad aparente del crudo sin solvente y $\eta_{0-\%k}$ corresponde a la viscosidad aparente incluyendo el solvente.

$$Reduccion \% = \frac{\eta_{0-c} - \eta_{0-\%k}}{\eta_{0-c}} * 100 \quad (5)$$

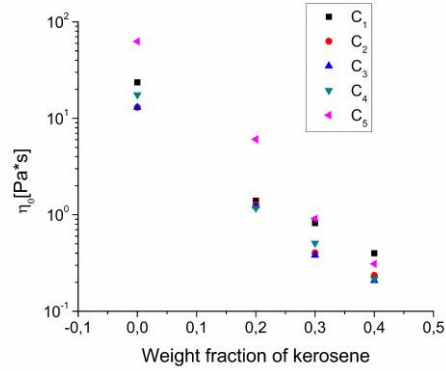
Los resultados son mostrados en la Tabla 3.

Tabla 3: Porcentaje de reducción de la viscosidad para los crudos diluidos.

%p/p keroseno	Crudo 1	Crudo 2	Crudo 3	Crudo 4	Crudo 5
20	94,1	90,2	90,5	93,3	90,3
30	96,5	96,9	97,1	97,1	98,5
40	98,3	98,2	98,8	98,8	99,5

En la Figura 3, se grafican los cambios en el parámetro h_0 en función de la concentración de solvente para cada crudo. Se resalta que, a partir de la concentración del 30% p/p de keroseno, C_1 y C_5 alcanzan valores de η_0 cercanos, a pesar de la diferencia en los valores η_0 cuando no se encuentran diluidos. Asimismo, se muestra un comportamiento diferencial en C_1 con respecto a los demás crudos. Se han propuesto varias teorías sobre lo que ocurre en el seno del crudo. Una de estas teorías confiere a los crudos pesados el comportamiento coloidal (Mahdi & Hasan, 2020), según la teoría el gel lo constituyen los asfaltenos, el sol está conformado por maltenos y las resinas ayudan a estabilizar los asfaltenos en los maltenos.

Figura 3 Efecto de la adición de keroseno en el parámetro η_0



Teniendo en cuenta lo anterior, al agregar un solvente se perturba el equilibrio termodinámico del crudo, debido a que el keroseno es una mezcla parafínica, que contribuye al decrecimiento en la fase dispersa. De esta forma, la interacción del diluyente con los asfaltenos provoca un cambio en el comportamiento reológico, que trae como consecuencia una significativa reducción de la viscosidad de la mezcla. La reducción alcanzó valores por encima de 90% para concentraciones del 20% p/p de keroseno; Hasan y colaboradores alcanzaron porcentajes de reducción similares a los presentados en este trabajo (Hasan et al., 2010). En el estudio realizado por Mortazavi y Shaw al crudo Maya, sobre el que añadieron tres tipos de diluyentes; observaron una disminución en el comportamiento no-Newtoniano al añadir n-heptano en concentraciones inferiores al 20% p/p (Mortazavi-manesh & Shaw, 2016a).

4.3 Efecto de la temperatura en la viscosidad

En la evaluación de los efectos de la temperatura sobre la viscosidad de los crudos y sus respectivas diluciones se emplearon los modelos de Williams-Landel-Ferry (WLF) (Abivin, P., Taylor, S. D., & Freed, D. 2012), (Minale et al., 2018), Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse (VFTH) (Luis, Nascimento, & Aparicio, 2007) y el

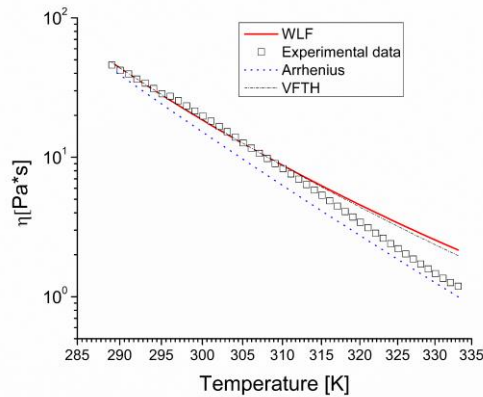
modelo de Arrhenius (Lesueur, 2009); los cuales son mostrados en la Ecn. (6), en el mismo orden en que fueron nombrados.

$$\log_{10} \left(\frac{\eta(T)}{\eta_R} \right) = -\frac{C_1(T-T_R)}{C_2+T-T_R}; \log_{10} \eta(T) = A + \frac{B}{T-T_0}; \ln \eta(T) = \frac{E_a}{T R} \quad (6)$$

Donde, para el modelo WLF, T_R se define como la temperatura de referencia, de igual forma η_R es la viscosidad de referencia; C_1 es un parámetro de ajuste, en polímeros se emplea el valor universal de 17,4; y C_2 se considera un referente de la fragilidad de una sustancia. No obstante, para efectos de esta evaluación reológica, se tomaron como parámetros ajustables del modelo. Para el modelo VFTH T_0 representa la temperatura a la cual la configuración de la entropía desaparece, B esta relacionado con la fragilidad. En el caso del modelo propuesto por Arrhenius, E_a es la energía de activación y R es la constante de los gases. Cabe aclarar que en el modelo WLF se asumió que $\frac{T_R \cdot \rho_R}{T \cdot \rho} \approx 1$, esta suposición es posible debido a que el cambio en la relación de los productos de temperatura y densidad suele ser pequeño, como es mencionado por Contreras y Abivin (Contreras,2021) , (Abivin, 2012) .Para el modelo VFTH se asumió que $A = -5$, como sugiere Ferreira y Aparicio (Luis et al., 2007); este valor es ideal para situaciones donde el intervalo de temperatura evaluado se encuentra alejado de la T_g . Los datos experimentales de η vs T para C_5 y las predicciones de los modelos antes mencionados son presentados en la Figura 4 (Apéndice D para las demás muestras). Como se puede observar, a temperaturas altas el modelo de Arrhenius logra una mejor representación de los datos, pero se aparta en los valores bajos de temperatura. En contraste, los modelos WLF y VFTH representan los datos experimentales de una manera más precisa que el de Arrhenius en el rango de temperaturas de 270 a 320 K, pero falla en predecir los datos a mayores temperaturas; lo que se atribuye a la existencia de mecanismos de relajación viscoelástica causada por la organización microestructural de los asfaltenos (Mahdi & Hasan, 2020). Con base en lo anterior, varios investigadores apoyan la teoría de dos regiones de temperaturas que se diferencian en los mecanismos de

relajación; la primera zona, cercana a la T_g , que se caracteriza por procesos de vitrificación; y la segunda zona, asociada a mecanismos de relajación viscoelásticos en los crudos (Lesueur, 2009).

Figura 4 Evaluación de modelos para representar la dependencia de la viscosidad de la temperatura para el C_5 (velocidad de deformación 10 s^{-1}).



Los crudos presentaron energías de activación entre $[68,2-71,9] \text{ KJ/mol}$, estos valores son ligeramente inferiores a los reportados por Lesueur $[125-258] \text{ KJ/mol}$ en bitúmenes (Lesueur, 2009) y significativamente más altos que los reportados por Boitsova $[37,84-57,92] \text{ KJ/mol}$. (Boitsova, & Kondrasheva, 2018)

A partir de los parámetros obtenidos en los modelos VFTH y WLF presentados en las Anexo E, se determinó la fragilidad de los crudos y de las muestras diluidas, a través de las formulas $D = \frac{B}{T_0}$ y $D = 1 - \frac{C_2}{T_R}$ para los modelos VFTH y WLF, respectivamente. Para el modelo VFTH se obtuvieron valores $D < 30$ para todas las muestras evaluadas, por lo que los crudos y sus diluciones pueden ser clasificados como frágiles, de acuerdo a la clasificación de Angell (Luis et al., 2007). Sin embargo, los valores de fragilidad obtenidos por el modelo WLF (ver tabla 8), clasifican los mismos crudos entre frágil y fuerte, de acuerdo con Abivin y Taylor (Abivin et al., 2012), donde $D < 0,9$ para sustancias frágiles y $D > 0,35$ para sustancias fuertes. El comportamiento expuesto anteriormente se resume en desviaciones en el modelo de Arrhenius, debido a la existencia de diferentes mecanismos de relajación en el crudo.

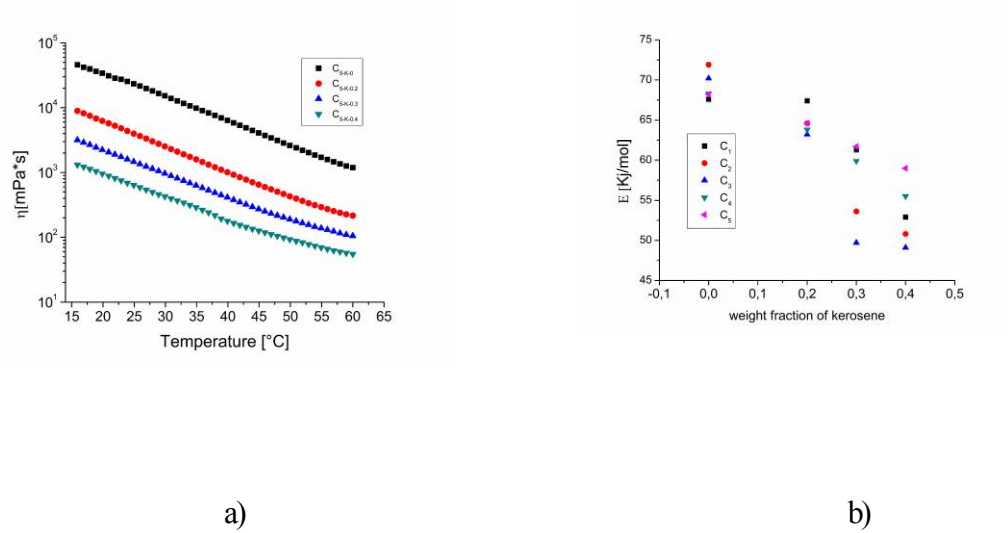
A partir de los parámetros hallados previamente, se realizó una estimación de la temperatura de transición vítrea usando el modelo WLF a partir de la aproximación de la teoría de la viscosidad a esta temperatura $\eta_{Tg} = 10^{12} [Pa \cdot s]$ (Luis et al., 2007). Los resultados se presentan en la Tabla 4, el error fue calculado al comparar los valores T_g con los obtenidos en DSC. Pese a que el modelo sobrestimó los valores de T_g , puede concluirse que describe de forma aceptable la viscosidad de los crudos en función de la temperatura.

Tabla 4 *Comparación de los valores de T_g obtenidos experimentalmente usando DSC y la aproximación de la teoría de la viscosidad a partir del modelo WLF.*

WLF	Crudo 1	Crudo 2	Crudo 3	Crudo 4	Crudo 5
Tg	229,66	231,76	225,82	215,70	203,33
%Error	6,38	9,94	7,63	10,52	2,03

En la Figura 5 se evidencia el impacto de la adición de keroseno sobre la dependencia de la viscosidad de la temperatura para C_5 . Cabe destacar que con un 20% p/p de keroseno en la matriz del crudo se observó una disminución en la viscosidad en cerca de un orden de magnitud. Por otra parte, en la Figura 5-b, se muestran los valores de energía de activación obtenidas del modelo de Arrhenius contra la fracción másica de keroseno; se observa una disminución de la energía de activación en los crudos en función de la concentración de keroseno. Este comportamiento indica una reestructuración de la red de asfaltenos, resultado que es sustentado por Minale y colaboradores, quienes concluyeron que la adición de solventes parafínicos promueve la aglomeración de asfaltenos, minimizando la energía libre del sistema (Minale et al., 2018)

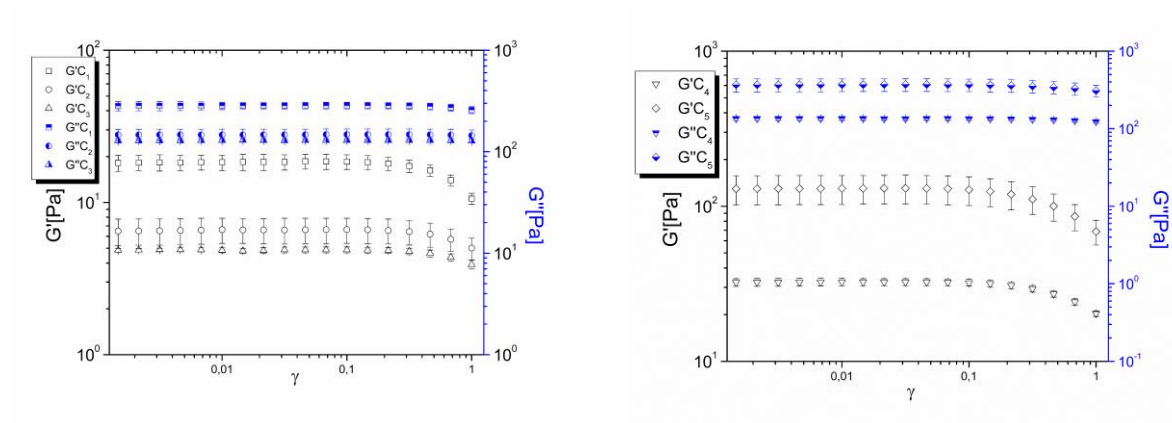
Figura 5: (a) Viscosidad como función de la temperatura (velocidad de deformación 10 s^{-1}). y (b) energía de activación como función de la fracción en peso de keroseno agregado.



4.4 Evaluación de los módulos dinámicos en función de la amplitud de deformación

El objetivo de esta prueba es determinar la existencia de viscoelasticidad, el límite de la zona lineal viscoelástica (LVE) y el efecto de la adición de keroseno sobre el comportamiento viscoelástico de los crudos. Los resultados muestran que todos los crudos poseen un comportamiento viscoelástico, lo cual se evidencia en las magnitudes de $G'(\gamma)$ y $G''(\gamma)$. De acuerdo con lo reportado en la literatura, uno de los factores asociados a la viscoelasticidad del crudo es el peso molecular de los asfaltenos, crudos pesados con asfaltenos de alto peso molecular presentan un comportamiento más elástico (Consiglia et al., 2016). Esta relación fue sustentada por Ilyin (S. O. Ilyin & Strelets, 2018) al evaluar las propiedades viscoelásticas de crudos de diferentes orígenes. En estudios realizados por Abivin y Taylor (Abivin et al., 2012) se encontró que el comportamiento reofludizante y viscoelástico aumenta en función de la proporción asfaltenos y resinas con respecto a la concentración de maltenos.

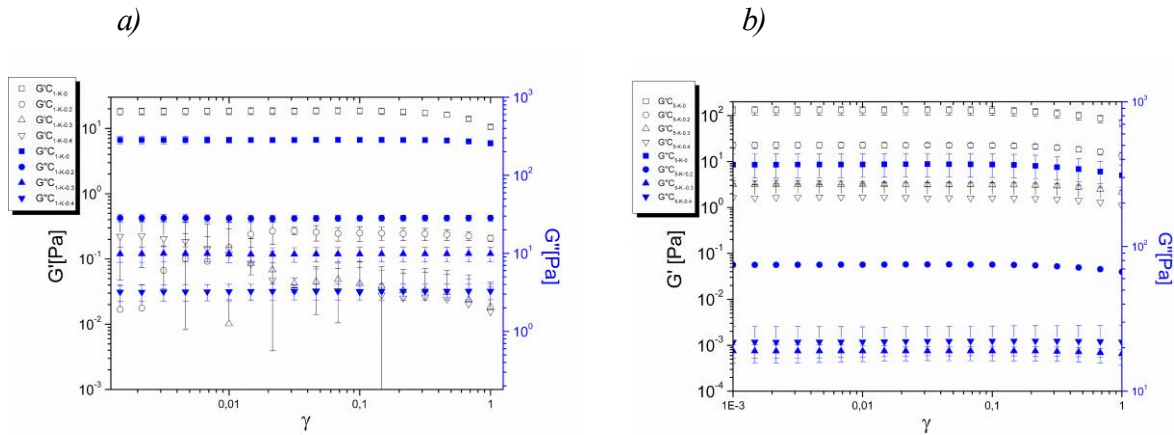
Figura 6 Módulos dinámicos como función de la amplitud de deformación para las muestras de crudo.



Los resultados de la Figura 6 sugieren que C_5 , posiblemente presenta una relación mayor en el contenido de asfaltenos y/o asfaltenos de mayor peso molecular, ya que presenta altos valores de $G'(\gamma)$ con respecto a los otros crudos evaluados.

En la Figura 7 se observa que la proporción de keroseno agregado al crudo tiene un efecto directo sobre los valores de $G'(\gamma)$ y $G''(\gamma)$; a mayor concentración del solvente disminuye la magnitud de los módulos. Para C_1 (ver Figura 7), el módulo de almacenamiento disminuye en gran medida al agregar 20% p/p de keroseno, lo que implica una pérdida en el comportamiento viscoelástico; este patrón de comportamiento se repite para C_2 y C_3 . Sin embargo, para C_5 (figura 7), se aprecia que a concentraciones del 40% el comportamiento viscoelástico persiste. En el Apéndice E se presentan los resultados del efecto del keroseno en los módulos dinámicos para los crudos restantes.

Figura 7: Efecto de la dilución con keroseno sobre los módulos dinámicos: a) C_1 ; b) C_5 .



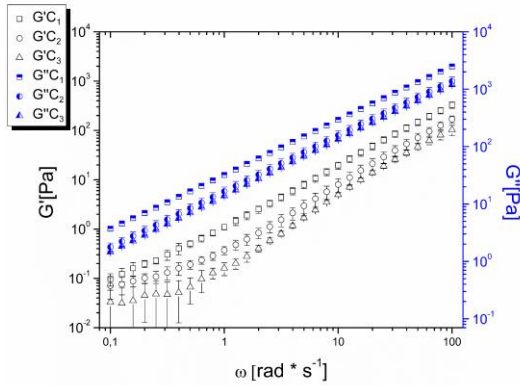
4.5 Evaluación de módulos en función de la frecuencia

La Figura 8, presenta los resultados de los módulos dinámicos como función de la frecuencia (ω) en la zona de viscoelasticidad lineal. Los resultados muestran que $G'(\omega) < G''(\omega)$ en todo el rango de frecuencia evaluado para todas las muestras, lo que sugiere un mayor comportamiento viscoso que elástico. Los datos experimentales de G' y G'' como función de la frecuencia (ω) se ajustaron el modelo de viscoelasticidad de Maxwell (Mezger, 2014.), el cual describe los módulos dinámicos por la siguientes expresiones:

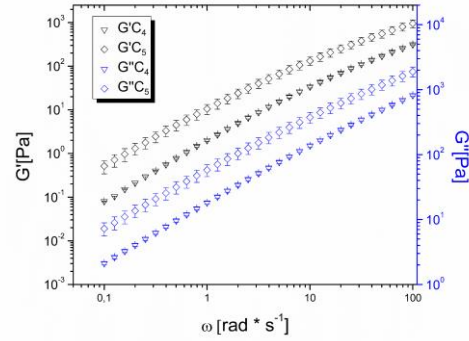
$$G'(\omega) = G_p \frac{\omega^2 \lambda^2}{1 + \omega^2 \lambda^2}; \quad G''(\omega) = G_p \frac{\omega \lambda}{1 + \omega^2 \lambda^2}$$

donde G_p hace referencia al módulo de rigidez, el cual correspondería al valor máximo teórico de los módulos. Este parámetro es descrito por Watanabe y Inoue en polímeros con cadenas de gran variedad de compuestos donde el valor de G_p alcanzado se atribuye al entrelazamiento molecular, el cual es independiente de la composición química del polímero (Watanabe & Inoue, 2006). Por otra parte, λ , describe el tiempo de relajación del material.

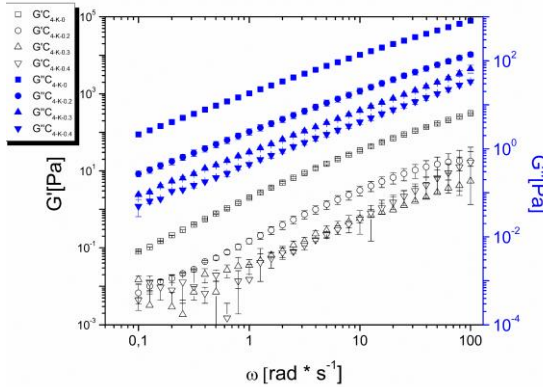
Figura 8: Módulos de pérdida y almacenamiento: (a) y (b) para los crudos puros. En la figura (c) y (d) se muestran para C_4 y C_5 diluidos, respectivamente.



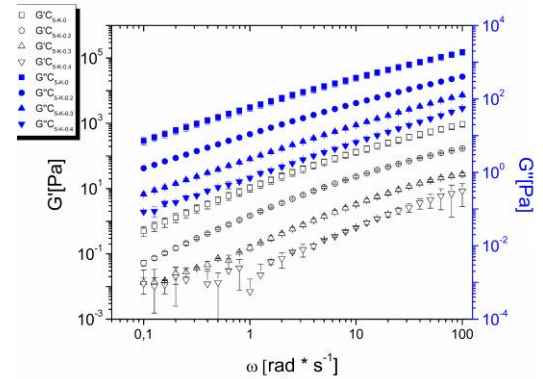
a)



b)



c)



d)

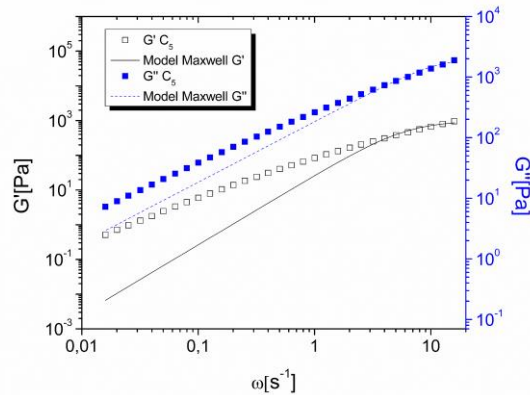
En la Tabla 5, se muestran los valores de los parámetros obtenidos empleando el modelo de Maxwell, donde R^2 hace referencia al coeficiente de determinación; cabe resaltar que los tiempos de relajación más altos fueron obtenidos por C_4 y C_5 , lo cual coincide con un mayor comportamiento viscoelástico en comparación con los otros crudos. En la Figura 9 se observa que a bajas frecuencias existe mecanismos de relajación distintos al descrito por Maxwell, este comportamiento se observó en todos los crudos evaluados y es debido a que en la

ecuación de Maxwell solo se contempla un mecanismo de relajación. Ilyin (S. O. Ilyin & Strelets, 2018) obtuvo resultados similares a los presentados en esta investigación al evaluar crudos con API (Ilyin et al,2016) , (Alexandrou et al, 2009)

Tabla 5 : Parámetros de las ecuaciones de Maxwell

Muestra	Crudo 1	Crudo 2	Crudo 3	Crudo 4	Crudo 5
Gp'	475,033	272,86	153,068	352,358	994,019
λ'	0,088	0,77	0,086	0,134	0,163
R	0,992	0,994	0,996	0,983	0,975
Gp''	8317,509	4926,205	4519,462	1724,373	3693,752
λ''	0,021	0,019	0,018	0,041	0,05
R	1	1	1	0,995	0,989

Figura 9: Evaluación del modelo de maxwell en los datos experimentales de C_5 .



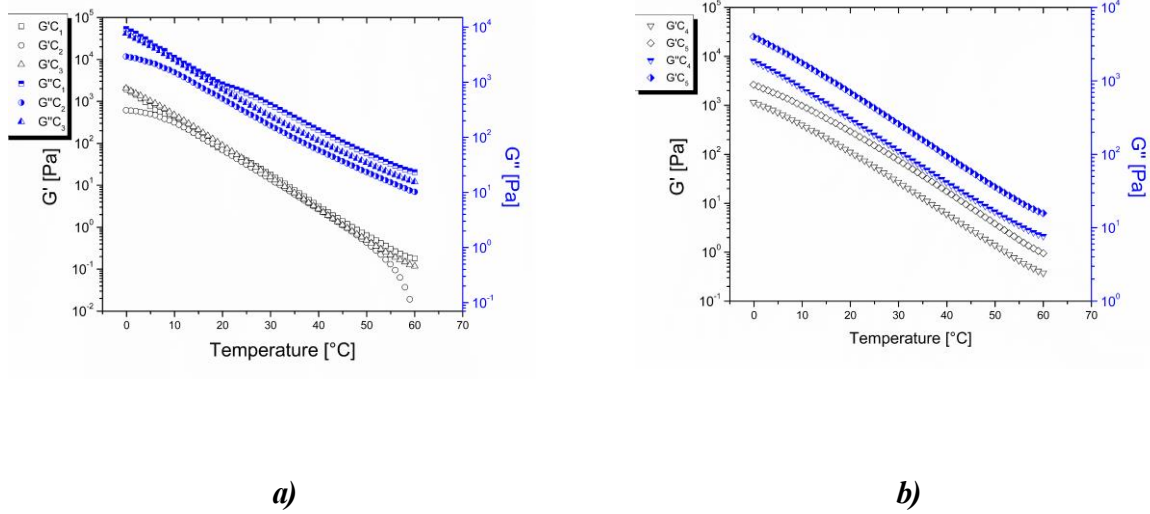
Es interesante notar que C_4 y C_5 presentaron un comportamiento similar cuando se realizaron las curvas de flujo, mostrando una menor disminución del comportamiento no-Newtoniano.

4.6 Evaluación de módulos dinámicos en función de la temperatura

En la Figura 10 se muestran los resultados de la evaluación de los módulos como función de la temperatura para los crudos. En las pruebas realizadas a los crudos sin diluir, se observó que en el intervalo de temperatura

$G'(T) < G''(T)$, lo que implica que tanto los crudos como sus diluciones muestran un comportamiento viscoso en mayor medida.

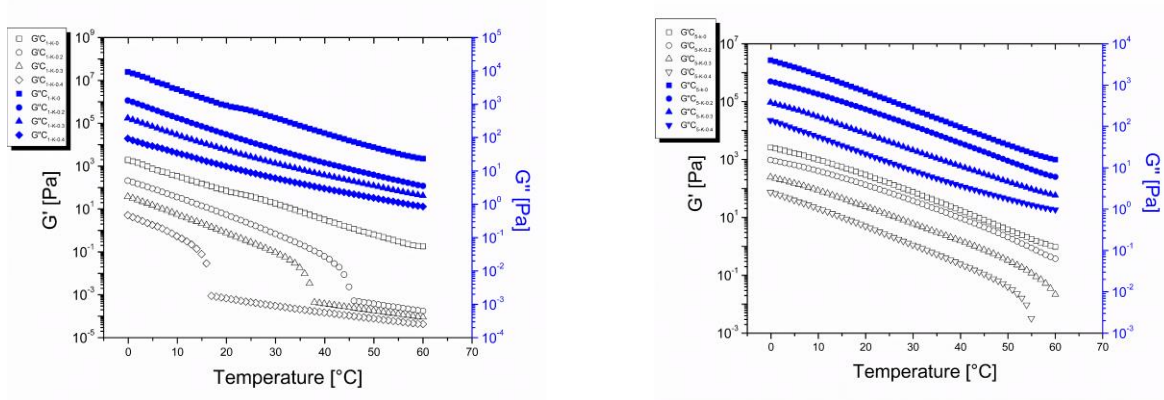
Figura 10: Módulos en función de la temperatura de a) C_1 , C_2 y C_3 ; b) C_4 y C_5 .



Esto contrasta con el estudio presentado por Zhang (Lei & Jin-jun, 2007) en crudos parafínicos, donde $G'(T) > G''(T)$ a bajas temperaturas y a medida que aumenta la temperatura $G'(T)$ tiende a aproximarse a los valores de $G''(T)$. La razón de la observación de Zhang (Lei & Jin-jun, 2007), es la presencia de parafinas, las cuales a baja temperatura cristalizan formando un gel que otorga al crudo un comportamiento viscoelástico. Sin embargo, para los crudos evaluados en esta investigación el contenido de parafinas es significativamente bajo, como es probado a través de los ensayos de DSC por la ausencia de picos de cristalización (ver Apéndice A). Por otra parte, puede observarse que el crudo C_2 presenta una concavidad demarcada en la curva de $G'(T)$ (ver Apéndice H), lo cual sugiere la existencia de un máximo en $G'(T)$. Este fenómeno es observado de igual forma en polímeros, según Mezger (Mezger, 2014.), es posible extrapolar el comportamiento a crudos debido a que ambos presentan comportamientos similares a altas frecuencias $\omega = 10 \frac{1}{s}$; el cambio en la tangencia $G'(T)$ indica el inicio del proceso de endurecimiento de la muestra, teniendo en cuenta que T_g suele cubrir un rango entre $\Delta T = 30 - 60 [K]$. De esta forma, se puede concluir que el fenómeno observado en la Figura 10 corresponde

a un proceso de endurecimiento de la muestra. En esta misma Figura (10-b) se muestra el comportamiento para C_4 y C_5 , donde se observa un acercamiento entre $G'(T)$ y $G''(T)$ a medida que disminuye la temperatura, indicando que el módulo de almacenamiento toma mayor importancia.

Figura 11: *Crudos G' en función de la temperatura a la izquierda C_1 y sus diluciones, a la derecha C_5 y sus diluciones.*



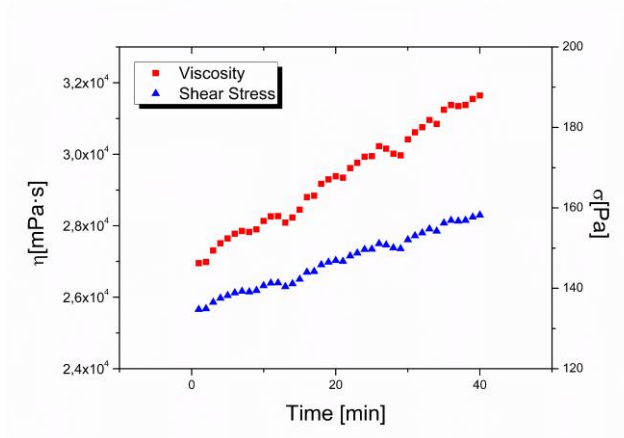
En la Figura 11, se presentan las curvas de $G'(T)$ para C_1 , C_5 y sus respectivas diluciones en el rango de temperatura establecido. Solo se muestra $G'(T)$, debido a que presenta variaciones de mayor relevancia sobre el comportamiento de las diluciones. Sin embargo, la evaluación de $G''(T)$ se presenta en el Apéndice F.

Se observa una marcada diferencia en el comportamiento de los módulos del crudo y sus diluciones que consiste en que, las diluciones tienen un rango de temperatura donde se presenta un incremento sustancial del valor del módulo de almacenamiento. En efecto, al disminuir la temperatura hasta el punto de transición ocurre un crecimiento exponencial de $G'(T)$ con tasas de crecimiento significativamente mayores a las observadas a temperaturas altas o moderadas. Este comportamiento fue observado en C_1 , C_2 , y C_3 ; que corresponden a aquellos en los que se observó la aparición de un comportamiento reológico Newtoniano por la adición del diluyente. En Apéndice H se reportan las temperaturas a las cuales se produce un cambio en $G'(T)$. En el caso particular de C_2 y C_3 (ver Apéndice G), a concentraciones del 40% p/p de keroseno no se reporta temperatura de

transición, debido a que, en el rango de temperaturas evaluadas, los valores de $G'(T)$ no son significativos a temperaturas de alrededor de 0 °C, lo que confiere un carácter Newtoniano a la mezcla. Sin embargo, esta transición podría existir en rangos inferiores de temperaturas a los evaluados en este estudio. Para el caso de C_4 , no se observa a ninguna concentración temperaturas de transición, los valores $G'(T)$ son significativos en contraste con los otros crudos; por tal motivo se concluye que, no existe un cambio en el comportamiento viscoelástico diferente a la disminución del módulo por efecto del solvente en el rango de temperaturas evaluado. Esta situación es similar a la sucedida en C_5 , sin embargo, a concentraciones del 40% p/p de keroseno se evidencia la transición a comportamiento viscoelástico; asimismo, al 30% p/p de keroseno se observan indicios a temperaturas por el orden de los 60°C de un crecimiento exponencial en $G'(T)$, lo que podría atribuirse a la existencia de la temperatura de transición en un rango mayor de temperatura (ver Figura 11).

4.7 Ensayos para determinar el comportamiento reológico dependiente del tiempo

Con el objetivo de determinar la existencia de fenómenos reológicos dependientes del tiempo y evaluar el efecto de la adición de keroseno sobre este, se realizaron medidas de viscosidad vs tiempo a $\dot{\gamma}$ constante para todos los crudos, obteniendo resultados similares al mostrado en la Figura 12. En esta Figura, es notorio el incremento de la viscosidad en el tiempo sin dar señales de alcanzar una estabilización de la viscosidad después de 40 minutos. En efecto, se observaron cambios en el valor inicial de la viscosidad de hasta el 17,4% para C_1 y 6,7% para C_2 ; para los demás crudos el porcentaje de cambio se encuentra dentro del rango de los valores mencionados. Este comportamiento se observó en todas las muestras de crudo como se puede ver en el Apéndice G.

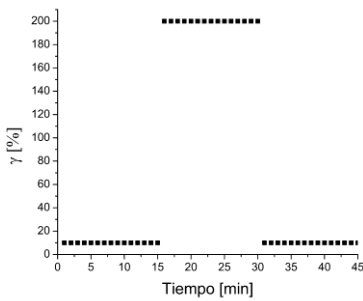
Figura 12 *Comportamiento del esfuerzo y la viscosidad en función del tiempo de C_1*


Un resultado similar al de la Figura 12, fue reportado por Yudin y Anisimov para uno de tres crudos (el (Yudin I.K., Anisimov M.A ,2007) donde se evaluaba la cinética de agregación de asfaltenos usando una adaptación de la técnica de Dynamics Light Scattering que permite estudiar sistemas de partículas dispersas en sustancias oscuras. A diferencia de los otros dos crudos evaluados (Swanson River crude y el Europe SkyBlue), para el Mars A12 no fue posible medir el coeficiente de difusión Browniano de los asfaltenos, indicando la ausencia de una estructura coloidal, así como como grandes tamaños de los agregados de asfaltenos. Yudin y Anisimov concluyeron entonces que la dependencia del tiempo de la viscosidad puede ser atribuida a la formación de una “estructura supra-molecular” inducida por el corte. Para soportar esta afirmación midieron la viscosidad usando ensayos rotacionales y oscilatorios, encontrando que en este último caso la viscosidad es más baja. De otro lado, Mezger afirma que la polidispersidad de partículas o agregados o la longitud de cadenas, pueden depender de condiciones tales como la concentración de surfactantes, pH, temperatura, pero también, de las condiciones bajo las cuales se realiza el cizallamiento, lo que genera sistemas dinámicos alternantes con comportamientos reológicos complejos. Uno de estos comportamientos es la formación de estructuras inducidas por el cizallamiento que puede generar reofluidización y reopexia. Según Mezger, el término inducción por cizallamiento es amplio e incluye la formación, orientación, alargamiento o producción de estructuras por un corto o largo tiempo (varias horas); e incluso pueden ser de carácter reversible o irreversible. Como puede notarse de esta revisión, los resultados de

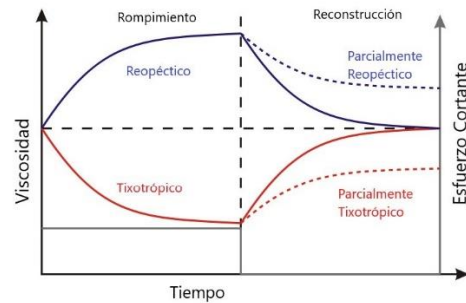
viscosidad dependiente del tiempo tienen gran similitud con las características distintivas del fenómeno de estructuras inducidas por cizallamiento que podrían ser generadas en crudos con agregados de asfaltenos del orden de micrómetros (dispersiones no brownianas).

No obstante, con el fin de establecer diferencias más claras sobre el comportamiento observado en la Figura 12, es decir, si este corresponde a un comportamiento reopéctico y no un Shear-Induced-Structure; se realizaron pruebas de tres pasos, las cuales consisten en usar tres intervalos de tiempo con velocidades de deformación constante pero diferentes: baja-alta-baja; como se muestra en la Figura 13.

Figura 13: a) Velocidad de deformación para cada uno de los intervalos de tiempo, siguiendo un comportamiento de función escalón; b) Comportamiento de la viscosidad y el esfuerzo esperado.



a)

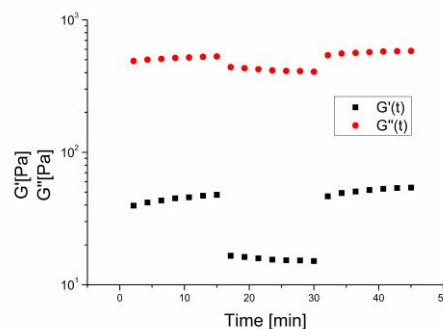


b)

En el primer intervalo de tiempo, con un valor bajo de $\gamma = 10 \%$, se pretende alcanzar un estado estable de la viscosidad o el esfuerzo estructural del material; el segundo intervalo de tiempo se caracteriza por un incremento o decrecimiento en la viscosidad o el esfuerzo estructural para comportamientos tixotrópico y reopéctico; respectivamente. En el tercer intervalo se debe recuperar el valor de la viscosidad o el esfuerzo obtenido en el primer intervalo de tiempo caracterizado por el estado estable. Se enfatiza que, el comportamiento

mencionado anteriormente corresponde a comportamientos tixotrópicos o reopéctico puros, es decir, que el material no presenta comportamiento viscoelástico u otro tipo de comportamiento reológico. En el caso de que en el tercer intervalo el material no muestre una tendencia a recuperar el valor de la viscosidad o el esfuerzo, este no se clasifica como tixotrópico o reopéctico. Los resultados del ensayo de tres pasos realizado a C_1 se muestran en la Figura 14. Es importante mencionar que, no fue posible obtener un valor estacionario para los módulos en el primer intervalo de tiempo, situación que también ha sido observada por Dullaert, y Mewis (Dullaert & Mewis, 2016); estos investigadores mencionan que la condición de estado estacionario no siempre puede ser satisfecha. No obstante, Mendes (Mendes, 2015) afirma que al alcanzar una estabilidad en los valores de viscosidad es posible realizar pruebas escalón con el fin evidenciar estructuración en los crudos. A pesar de lo anterior, se procedió con el ensayo, teniendo en cuenta lo mencionado por Dullaert y Mewis. En los resultados mostrados en la Figura 14, no se observa transición entre intervalos, es decir, los módulos cambian súbitamente. Este fenómeno podría estar ligado al coeficiente de reconstrucción, es decir, cuando el coeficiente es muy grande en comparación con el de rompimiento, los intervalos de tiempo donde es posible apreciar el fenómeno de transición se hacen pequeños. Esto es soportado por Alexandrou- Constantinou (Alexandrou et al., 2009). Por tal razón se opta por realizar otro tipo de pruebas, con el fin de determinar el comportamiento reológico dependiente del tiempo.

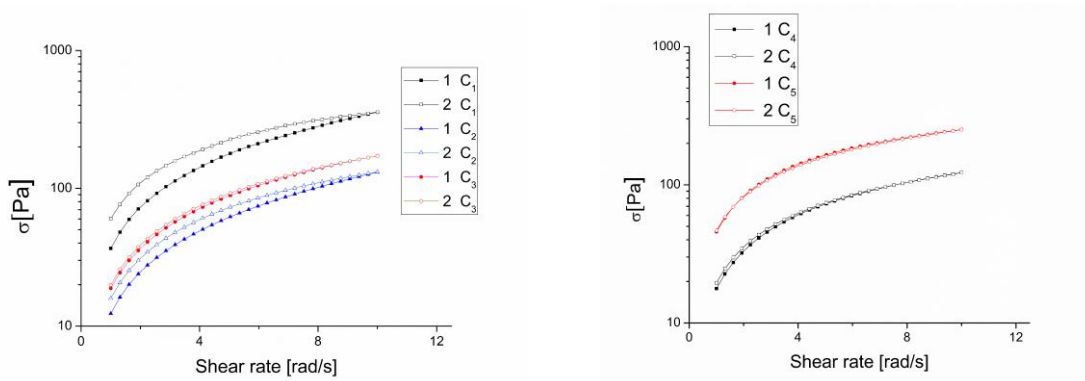
Figura 14 Prueba de tres pasos de G' y G'' , variando γ dentro y fuera del rango de LVE, para C_1



4.8 Ciclo de histéresis

Los ciclos de histéresis son una alternativa para caracterizar los efectos reológicos dependientes del tiempo. Sin embargo, presentan una dificultad adicional, debido $\dot{\gamma}$ no es constante y por lo tanto no es posible determinar los parámetros asociados a la estructuración del material. No obstante, el ciclo de histéresis permite estimar el grado de dependencia con respecto al tiempo del comportamiento reológico del material a partir de variaciones en el área de histéresis. Debido a lo anterior, en este trabajo se analizó el comportamiento reológico de las muestras en ciclo de histéresis. Debido a lo anterior, en este trabajo se analizó el comportamiento reológico de las muestras en ciclo de histéresis, aplicando la metodología propuesta por Mortazavi y Shaw (Mortazavi-manesh & Shaw, 2014), la cual consiste en aplicar una rampa lineal creciente de velocidad de deformación ($\dot{\gamma}$) seguida de una rampa lineal decreciente hasta el valor de $\dot{\gamma}$ con el que se inició el ensayo. En la Figura 15 se observan las diferencias entre el esfuerzo $\sigma(\dot{\gamma})$ del camino creciente (símbolos rellenos) y decreciente (símbolos vacíos) para C_1 ; lo cual sugiere la inducción de macroestructuras, debido al incremento en el esfuerzo cuando $\dot{\gamma}$ decrece. Según lo estipulado por Mezger (Mezger, 2014), este comportamiento presenta características similares al fenómeno conocido como reopexia o anti-tixotropía.

Figura 15 *Ciclo de histéresis: a) C_1 , C_2 y C_3 ; b) C_4 y C_5 (símbolos sin rellenar, $\dot{\gamma}$ descendente; y símbolos rellenos, $\dot{\gamma}$ ascendente)*



En contraste, C_5 (ver Figura 15-b) no presentó diferencias significativas en σ al final del ensayo. Asimismo, C_2 , C_3 y C_4 no se mostraron diferencias significativas en σ al inicio y final del experimento. Larson argumenta que en algunos materiales el esfuerzo no retorna a su valor inicial, debido a que las modificaciones en $\dot{\gamma}$ provocan cambios irreversibles en la estructura, los cuales solo pueden ser anulados por medio de calentamiento (Larson & Wei, 2019). Dimitriou y Dullaert afirman que la tixotropía tiene una fuerte dependencia del historial de deformación al cual se someta la sustancia (Dimitriou and G. H. Mckinley.n.d) , Dullaert,2009) , no obstante, es importante mencionar que Dimitriou evaluó la tixotropía de crudos parafínicos.

Por otra parte, con el fin de evitar el efecto del historial de deformación, Divoux sugiere realizar un precizamiento a la velocidad más alta a la cual se realiza el ciclo de histéresis, de esta forma se eliminan los efectos de memoria (Divoux, Grenard, & Supe, 2013). A partir de lo anterior, se realizaron los ensayos cambiando el precizamiento y el tiempo de duración de cada intervalo, con el propósito de observar cambios en el área comprendida en el ciclo de histéresis. Por otra parte, también se realizaron ensayos cambiando la geometría de plato-plato a cono-plato. El cambio en la geometría tuvo como objetivo diferenciar la posible presencia de comportamientos reológicos dependientes del tiempo por la inducción de fenómenos difusionales en el seno del crudo. Cuando se usa una geometría cono-plato se garantiza que la velocidad de deformación no sea función del radio de la geometría, de manera opuesta a la geometría plato-plato (Mezger,2014). Con el fin de analizar dichos efectos difusionales, se evaluaron los módulos dinámicos en el tiempo al aplicar saltos súbitos en la amplitud de deformación (ver Figura 17 y Apéndice I), empleando las dos geometrías. En general, no se observaron cambios significativos en los módulos dinámicos G' y G'' ; el comportamiento creciente se mantuvo en la geometría cono-plato, una posible explicación de este fenómeno podría estar asociado a la aparición de efectos de borde por el diámetro de la geometría, que impidieron tener una perspectiva más clara. Sin embargo, trabajar con la geometría

cono-plato evita en mayor medida el deslizamiento provocado por esfuerzos normales, consecuencia de la viscoelasticidad de cada crudo.

En efecto, en la Figura 16 se muestran los 3 ciclos de histéresis con la finalidad de evidenciar la existencia de un estado de reposo o cambios estructurales irreversibles, al final de cada ciclo. Los resultados muestran un crecimiento de σ para C_1 a medida que incrementa el número de ciclos, además de un aumento en el área de histéresis proporcional al tiempo del ensayo; este resultado es contrario a los ciclos característicos de materiales tixotrópicos donde el área de histéresis tiende a disminuir con el número de ciclos hasta llegar a un valor fijo del área (Nijenhuis K. et al. (2007)). Sin embargo, para C_2 y C_3 , no se observó un área bajo la curva ni aumentos apreciables de σ entre ciclos, a pesar de incrementar el tiempo para la toma de medidas en el loop de histéresis. Para C_4 y C_5 se observó la formación de un área de histéresis, la cual se mantiene constante entre ciclos (ver Anexo H), a pesar del aumento en el tiempo de cada ciclo. Estos resultados son similares a los presentados por Rangarajan (Radhakrishnan, 2017) en cuanto el crecimiento de σ al disminuir $\dot{\gamma}$.

Figura 16 Ciclo de histéresis a) C_1 25 minutos por ciclo b) C_1 50 minutos por ciclo (símbolos sin rellenar ascendente $\dot{\gamma}$ y símbolos rellenos descendente $\dot{\gamma}$)

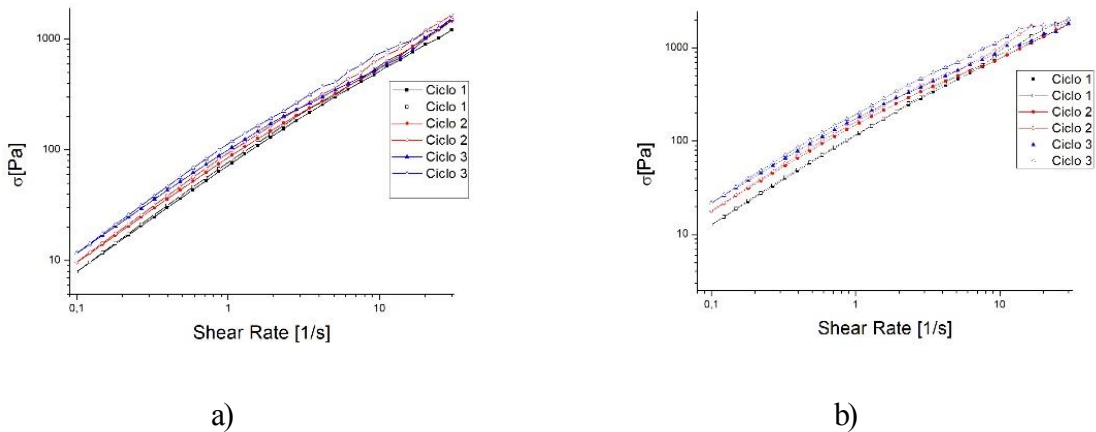
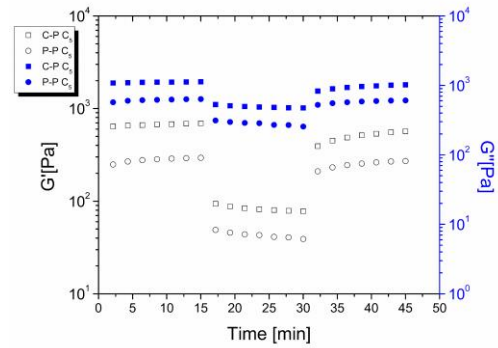
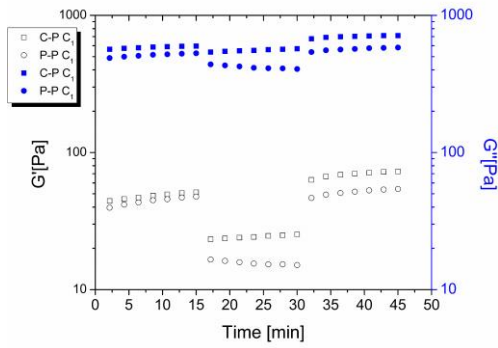


Figura 17: Comparación de geometrías a) C_1 b) C_5



Los comportamientos observados en los ensayos realizados llevando a cabo las consideraciones de Divoux, sugieren que la respuesta reológica en función del tiempo obedece a la combinación de fenómenos viscoelásticos e inducción de estructuras como consecuencia del cizallamiento, los cuales varían en función de la naturaleza de cada crudo, las razones que llevan este razonamiento se evidencian en las características reológicas de cada muestra. Para los C_2 , C_3 , C_4 y C_5 el fenómeno observado puede atribuirse a la viscoelasticidad, de forma que el área bajo la curva y el esfuerzo en cada ciclo crece en función de la viscoelasticidad independientemente del tiempo al que se someta el crudo. Sin embargo, en el caso particular del C_1 , a pesar de no ser el más viscoelástico, se observó un área bajo la curva y un crecimiento del esfuerzo mucho mayor que el de otros crudos. El área de histéresis también se modificó cuando se incrementó el tiempo de cizallamiento, por lo puede concluirse que existe otro fenómeno diferente a la viscoelasticidad que causa cambios reológicos en el tiempo, posiblemente la inducción de estructuras como consecuencia del cizallamiento.

5. Conclusiones

La caracterización reológica de los crudos mostró un comportamiento reofluidizante para todas las muestras, el cual se ajusta al modelo generalizado de Ellis. Se observó una disminución significativa de la viscosidad aparente entre 90-94% al agregar 20% p/p keroseno en los crudos, además de una reducción considerable del comportamiento reo-fluidizante para gran parte de los crudos analizados. La dependencia de la viscosidad con la temperatura fue evaluada empleando los modelos de Williams-Landel-Ferry (WLF), Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse (VFTH) y Arrhenius, evidenciándose el impacto de la adición de keroseno en parámetros como la energía de activación y la fragilidad; asimismo, se logró probar la eficacia del modelo WLF para estimar la temperatura de transición vítrea. La caracterización viscoelástica mostró que todos los crudos presentan algún grado de viscoelasticidad. Con el modelo de viscoelasticidad de Maxwell se comprobó que estos presentan múltiples mecanismos/tiempos de relajación, los cuales tienen una influencia significativa en flujo dinámico a frecuencias bajas. Al adicionar keroseno a los crudos C_1 , C_2 y C_3 se observó una disminución del comportamiento viscoelástico; en contraste, los crudos C_4 y C_5 conservaron sus propiedades viscoelásticas, incluso a concentraciones del 40%p/p de keroseno. Se evidenció una relación directa entre la viscoelasticidad y el comportamiento reofluidizante de las muestras, es decir, aquellas con viscoelasticidad y flujo no-Newtoniano (reofluidización) dominante (C_4 y C_5) conservaron su comportamiento, incluso con las concentraciones más altas de diluyente. Estos resultados fueron soportados al evaluar los módulos dinámicos en función de la temperatura, observándose la aparición de temperaturas de transición, por debajo de las cuales prevalecieron los efectos viscoelásticos y cuyo punto de transición se desplazaba a valores más altos, al aumentar el contenido de diluyente.

Uno de los principales resultados de este trabajo, es la evidencia de un esfuerzo/viscosidad incremental en el tiempo en los cinco crudos evaluados, que no mostró señales de estabilización dentro de los 45 minutos de prueba. A la fecha, se logró encontrar únicamente el trabajo reportado por Yudin y Anisimov (Yudin I.K., Anisimov M.A., 2007) para uno de tres crudos evaluados, aunque este fenómeno ya ha sido reportado para

suspensiones de partículas microscópicas. Con el fin de determinar si este efecto puede ser atribuido a un comportamiento reopéctico, se realizaron pruebas de tres pasos de tipo oscilatorio y rotacional, encontrando que el material no presentó fase de reconstrucción de la microestructura, por lo que estrictamente hablando no se puede clasificar como un fenómeno de reopexia pura. Al recurrir a los ciclos de histéresis, se evidenció un aumento en el esfuerzo en función del número de ciclos en algunos crudos, lo cual también resulta contrario a los ciclos de histéresis de materiales reopécticos y tixotrópicos, en los cuales el área de los ciclos tiende a disminuir hasta alcanzar un valor estable conforme incrementa el número de ciclos. No obstante, y siendo conscientes de que se requiere de una cantidad mayor de experimentación para explicar de manera rigurosa la dependencia del tiempo del comportamiento reológico observado, sí podemos especular sobre la presencia de efectos de formación de estructuras inducidas por cizallamiento (observado en suspensiones con partículas micrométricas) combinado con efectos viscoelásticos y reopexia parcial. Se logró observar también que, el keroseno disminuye estos efectos dependientes del tiempo.

Referencias Bibliográficas

- Abivin, P., Taylor, S. D., & Freed, D. (2012). *Thermal Behavior and Viscoelasticity of Heavy Oils*.
<https://doi.org/10.1021/ef300065h>
- Alexandrou, A. N., Constantinou, N., & Georgiou, G. (2009). *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics Shear rejuvenation , aging and shear banding in yield stress fluids*. 158, 6–17.
<https://doi.org/10.1016/j.jnnfm.2009.01.005>
- Alomair, O. A., & Almusallam, A. S. (2013). *Heavy Crude Oil Viscosity Reduction and the Impact of Asphaltene Precipitation*. <https://doi.org/10.1021/ef4015636>
- Aranda, R. (2016). *Métodos para el transporte de aceites pesados y extra-pesados*. 99. Retrieved from
www.ptolomeo.unam.mx:8080/xmlui/bitstream/handle/132.248.52.100/14847/Tesis.pdf?sequence=1%0D
- Boitsova, A.A., Kondrasheva, N.K. Rheological Properties of Hydrocarbon Systems with a High Content of Resins and Asphaltenes. *J Eng Phys Thermophy* **91**, 1038–1046 (2018).
<https://doi.org/10.1007/s10891-018-1829-5>
- Consiglia, M., Carotenuto, C., Gargiulo, V., Stanzione, F., Ciajolo, A., & Minale, M. (2016). Chemical – physical analysis of rheologically different samples of a heavy crude oil. *Fuel Processing Technology*, 148, 236–247. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.03.001>
- Curtis, C., Guzmán-garcía, A., Huggins, C., Knauer, L., Minner, M., & Rough, H. (2002). *Yacimientos de petróleo pesado*.
- Contreras–Mateus, M. D., López–López, M. T., Ariza-León, E., & Chaves–Guerrero, A.

- (2021). *Rheological implications of the inclusion of ferrofluids and the presence of uniform magnetic field on heavy and extra-heavy crude oils*. *Fuel*, 285, 119184. doi:10.1016/j.fuel.2020.119184
- Dimitriou, C. J., & McKinley, G. H. (2014). *A comprehensive constitutive law for waxy crude oil: a thixotropic yield stress fluid*. 10(35). <https://doi.org/10.1039/c4sm00578c>
- Divoux, T., Grenard, V., & Supe, N. (2013). *Rheological Hysteresis in Soft Glassy Materials*. 018304(January), 1–5. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.110.018304>
- Dimitriou, C. J., & McKinley, G. H. (2014). *A comprehensive constitutive law for waxy crude oil: a thixotropic yield stress fluid*. *Soft Matter*, 10(35), 6619–6644. doi:10.1039/c4sm00578c
- Dullaert, K., & Mewis, J. (2016).
- Dullaert, K., & Mewis, J. (2005). *Thixotropy: Build-up and breakdown curves during flow*. *Journal of Rheology*, 49(6), 1213–1230. doi:10.1122/1.2039868
- Hasan, S. W., Ghannam, M. T., & Esmail, N. (2010). Heavy crude oil viscosity reduction and rheology for pipeline transportation. *Fuel*, 89(5), 1095–1100. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.12.021>
- Ilyin, S., Arinina, M., Polyakova, M., Bondarenko, G., Konstantinov, I., Kulichikhin, V., & Malkin, A. (2016). Journal of Petroleum Science and Engineering Asphaltene in heavy crude oil: Designation, precipitation, solutions, and effects on viscosity. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 147, 211–217. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2016.06.020>
- Ilyin, S. O., & Strelets, L. A. (2018). *Basic Fundamentals of Petroleum Rheology and Their Application for the Investigation of Crude Oils of Different Natures*.

<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b03058>

Joe Flow .Tips and Tricks from Joe Flow – RheoCompass™: A new path for your applications: Thixotropy.

<https://www.antonpaar.com/?eID=documentsDownload&download=23db679795320f19256e688a43ee44fd32ecb98f>

Larson, R. G., & Wei, Y. (2019). *A review of thixotropy and its rheological modeling.* 477. <https://doi.org/10.1122/1.5055031>

Lei, H. O. U., & Jin-jun, Z. (2007). *Viscoelasticity of gelled waxy crude oil.* 414–417. <https://doi.org/10.1007/s11771>

Lesueur, D. (2009). The colloidal structure of bitumen : Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification. *Advances in Colloid and Interface Science*, 145(1–2), 42–82. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.08.011>

Luis, M., Nascimento, F., & Aparicio, C. (2007). *Data classification with the Vogel – Fulcher – Tammann – Hesse viscosity equation using correspondence analysis.* 398, 71–77. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2007.04.074>

Mahdi, M., & Hasan, M. (2020). Developing a novel colloidal model for predicting asphaltene precipitation from crude oil by alkane dilution. *Journal of Molecular Liquids*, 318, 113879. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113879>

Mendes 2015 Rheological behavior and modeling of waxy crude oils in transient flows

Mezger, T. G. *THE RHEOLOGY* (4th ed.). 2014.

Minale, M., Merola, M. C., & Carotenuto, C. (2018). Effect of solvents on the microstructure

aggregation of a heavy crude oil. *Fuel Processing Technology*, 177(April), 299–308.

<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.05.016>

Mortazavi-manesh, S., & Shaw, J. M. (2014). *Thixotropic Rheological Behavior of Maya Crude Oil*.

Mortazavi-manesh, S., & Shaw, J. M. (2016). *Effect of Diluents on the Rheological Properties of Maya Crude Oil*. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02367>

Mortazavi-manesh, S., & Shaw, J. M. (2016b). *Effect of Pressure on the Rheological Properties of Maya Crude Oil*. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02366>

Nijenhuis K. et al. (2007) Non-Newtonian Flows. In: Tropea C., Yarin A.L., Foss J.F. (eds) Springer Handbook of Experimental Fluid Mechanics. Springer Handbooks. Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-540-30299-5_9

Peñuela-Muñoz, J. H. (2017). *Crudos pesados Crudos pesados: la realidad del sector hidrocarburos de Colombia*. (184), 3. Retrieved from <https://www.revistavirtualpro.com/editoriales/20170501-ed.pdf>

Radhakrishnan, R., Divoux, T., Manneville, S., & Fielding, S. M. (2017). *Understanding rheological hysteresis in soft glassy materials*. *Soft Matter*, 13(9), 1834–1852. doi:10.1039/c6sm02581a Mewis, J., & Wagner, N. J. (2009). *Thixotropy*. 148, 214–227. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.09.005>

Sun, G., Li, C., Yang, F., Yao, B., & Xiao, Z. (2017). *Experimental Investigation on the Gelation Process and Gel Structure of Water-in-Waxy Crude Oil Emulsion*. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02253>

- Sun, H., Lei, X., Shen, B., Zhang, H., Liu, J., & Li, G. (2018). *Rheological properties and viscosity reduction of South China Sea crude oil*. 27, 1198–1207. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2017.07.023>
- Torrado Jácomea , Lorena, Agustín, Y. (2015). *Tecnología para Incrementar la Capacidad de Transporte de Crudos Extra Pesados*. 1–10.
- Yudin I.K., Anisimov M.A. (2007) Dynamic Light Scattering Monitoring of Asphaltene Aggregation in Crude Oils and Hydrocarbon Solutions. In: Mullins O.C., Sheu E.Y., Hammami A., Marshall A.G. (eds) *Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics*. Springer, New York, NY. https://doi.org/10.1007/0-387-68903-6_1
- Watanabe, H., & Inoue, T. (2006). *Role of chain connectivity in viscoelastic properties of polymeric liquids : A review*. 442, 361–366. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.11.072>

Apéndice

Apéndice A. ANÁLISIS CALORIMÉTRICO

Análisis de calorimetría usando DSC

Termogramas para cada crudo usando, este procedimiento fue realizado con el fin de determinar cambios de fase.

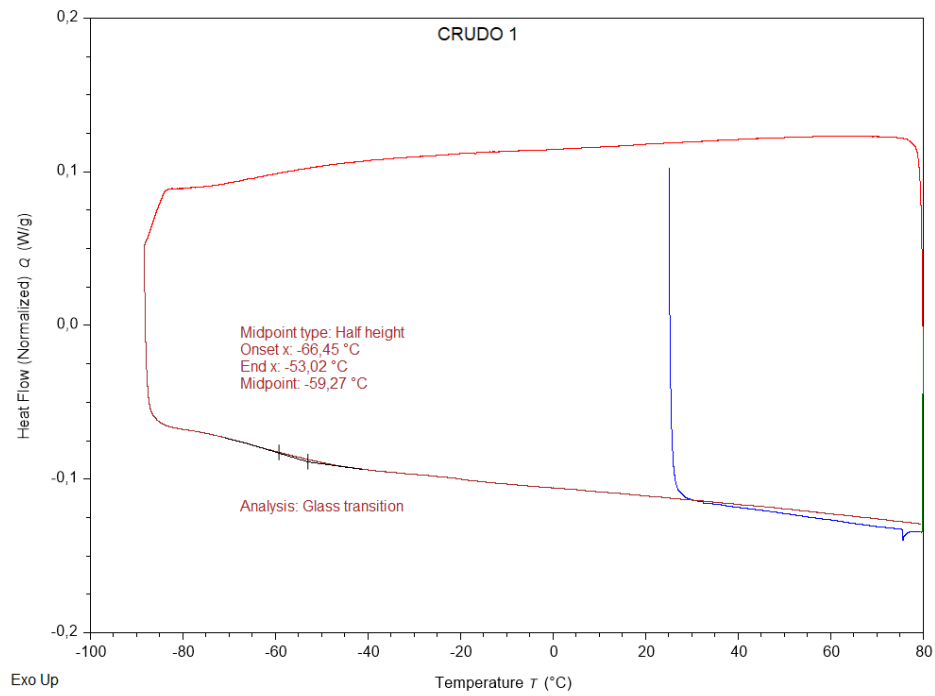


Figura 1: Análisis DSC para el crudo 1

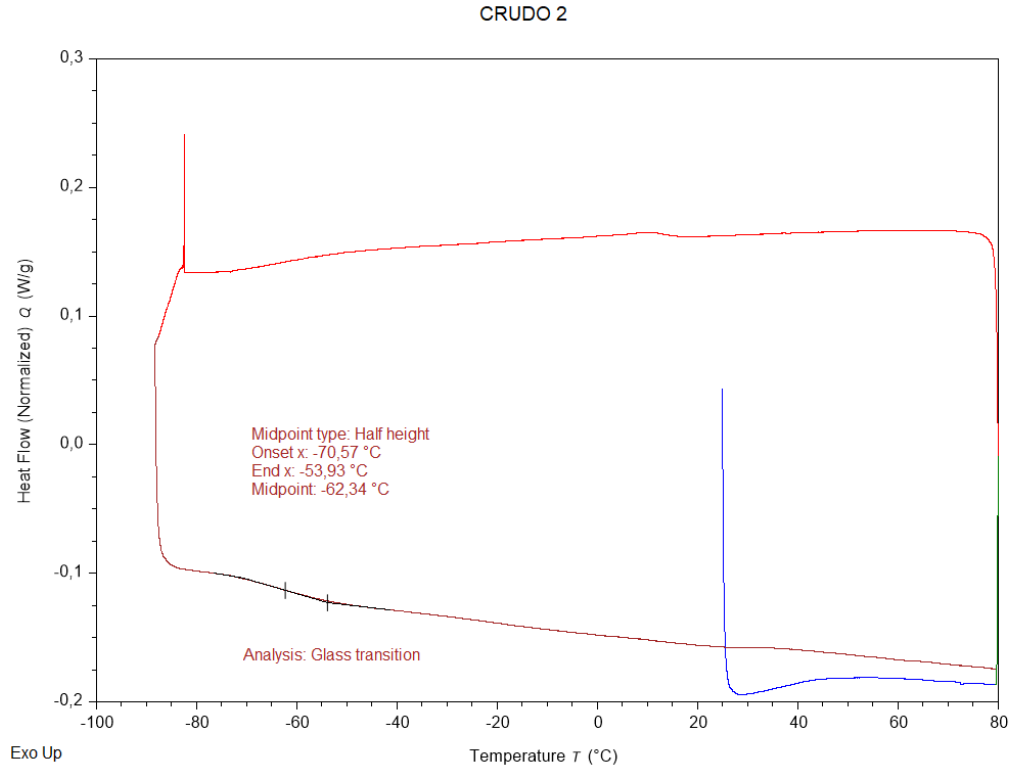


Figura 2: Análisis DSC para el crudo 2

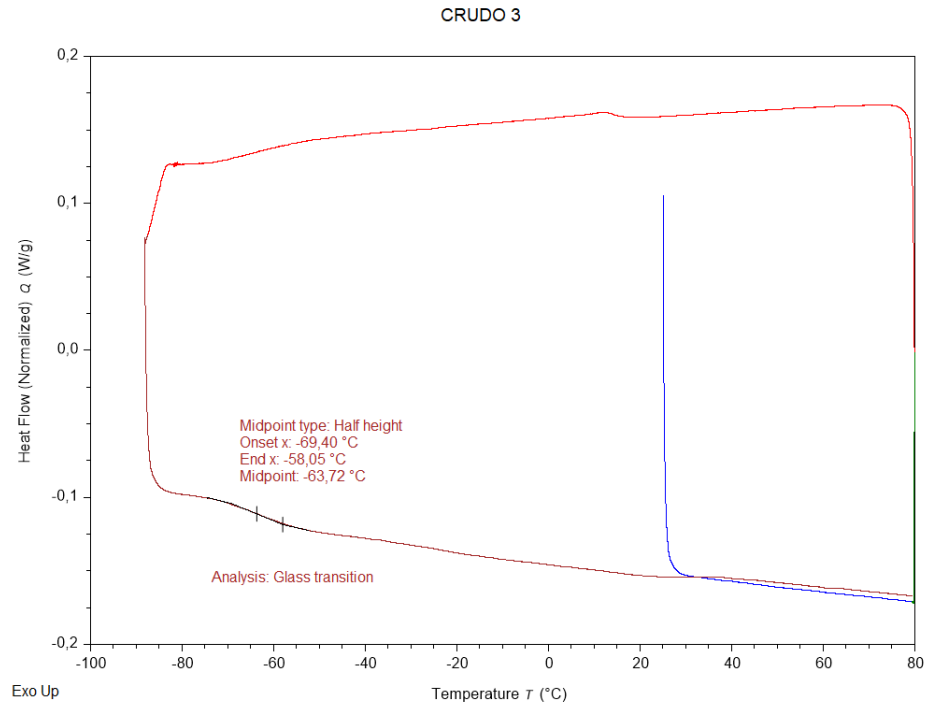


Figura 3: Análisis DSC para el crudo 3

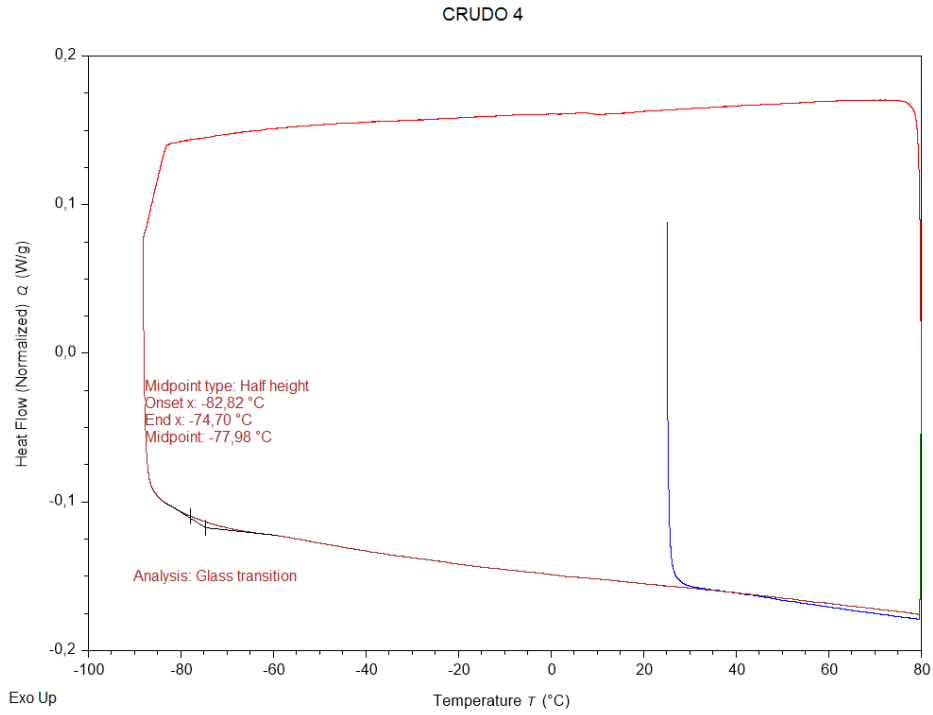


Figura 4: Análisis DSC para el crudo 4

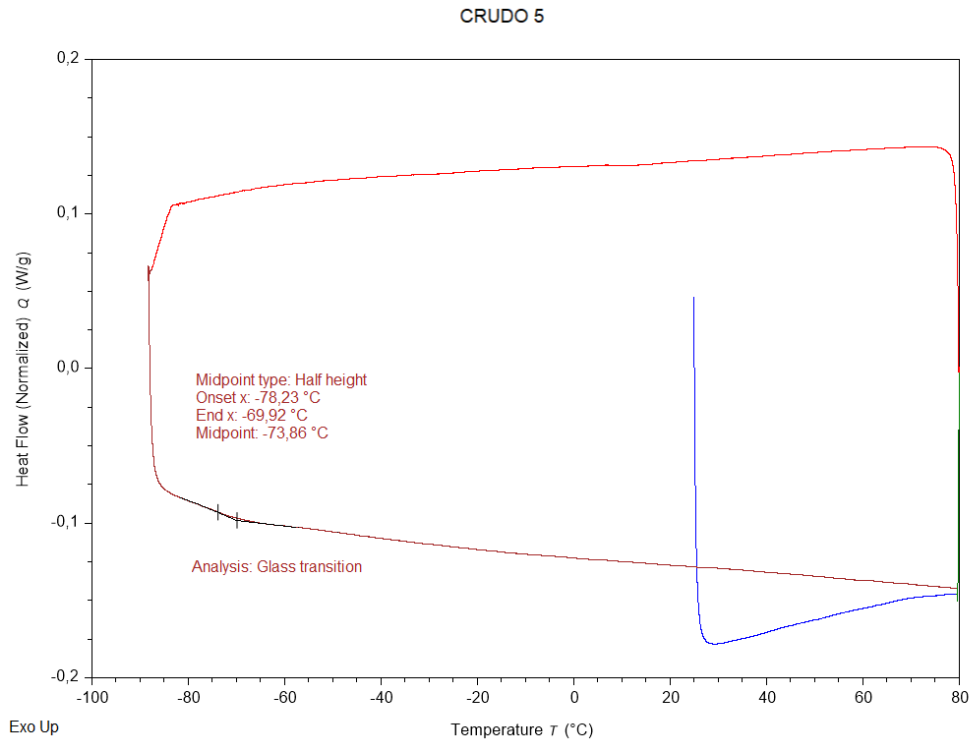


Figura 5: *Análisis DSC para el crudo 5*

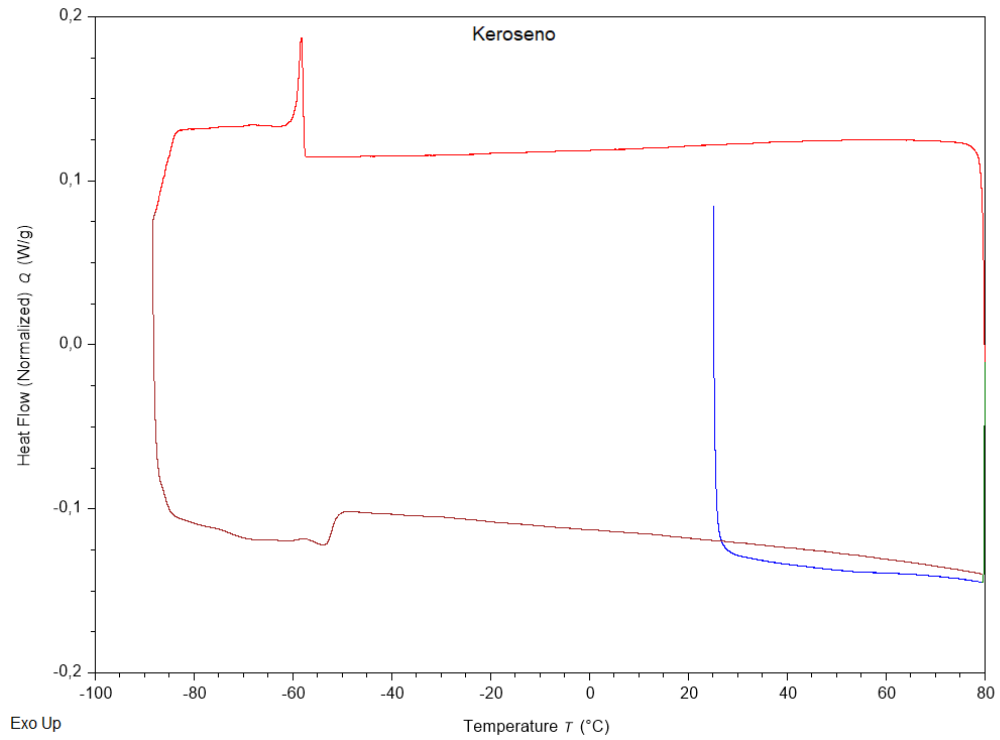


Figura 6: *Análisis DSC para el keroseno*

Apéndice B.CURVAS DE FLUJO

A continuación, se presentan las curvas de flujo $\eta(\dot{\gamma})$ para los crudos y sus respectivas diluciones

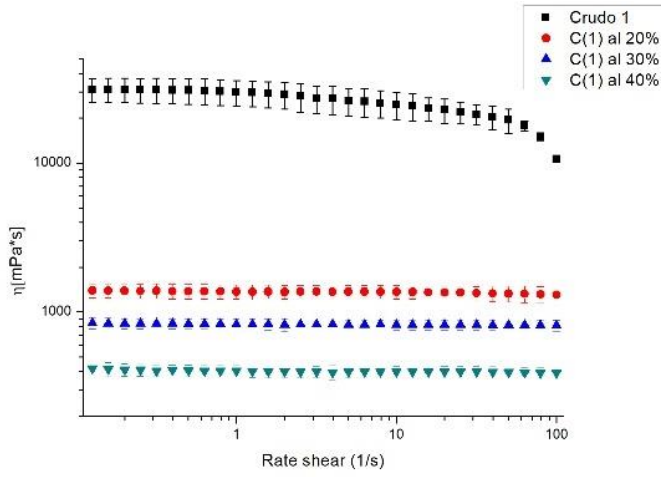


Figura 7: Crudo 1

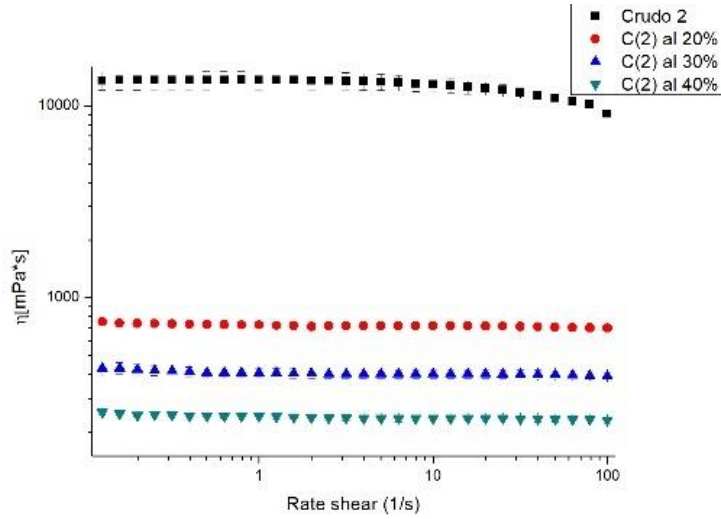


Figura 8: Crudo 2

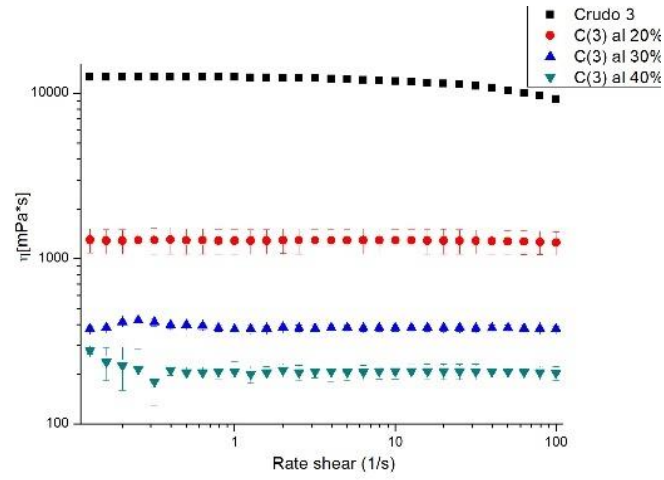


Figura 9: Crudo 3

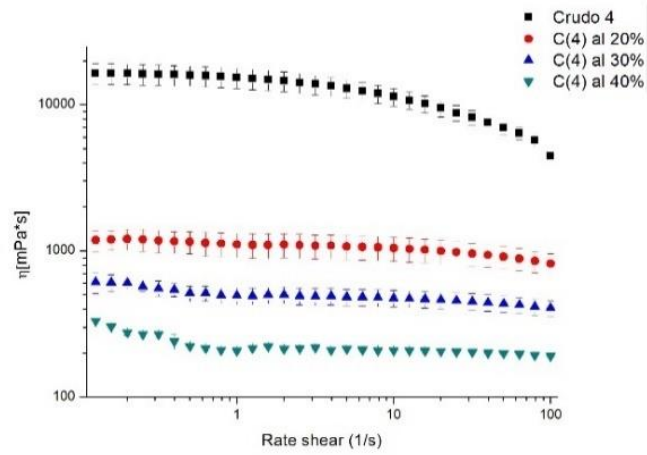


Figura 10: Crudo 4

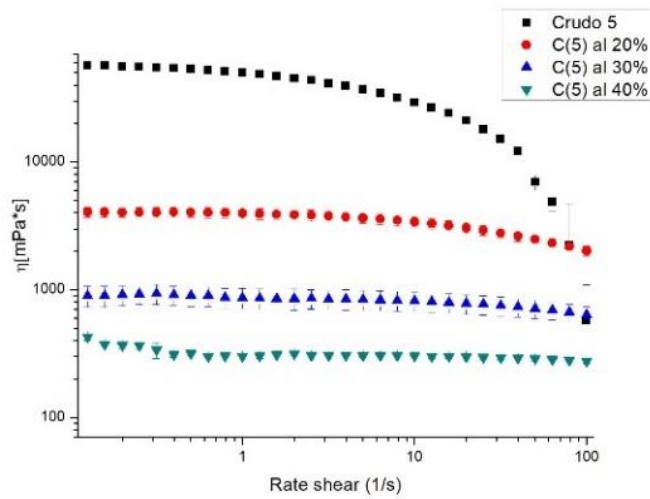


Figura 11: Crudo 5

MODELO DE ELLIS

Regresión realizada a los crudos y sus respectivas muestras usando la herramienta computacional Excel

Tabla 1: Parámetros de la ecuación de Ellis para cada muestra

% p/p keroseno	Ellis	Crudo 1	Crudo 2	Crudo 3	Crudo 4	Crudo 5
0	n	23,580	13,009	12,986	17,487	62,627
	c	-0,006	-0,032	-0,300	-3,179	-15,670
	p	2,679	2,039	1,549	1,304	1,322
20	n	1,399	1,274	1,230	1,172	6,060
	c	-0,014	-0,040	-0,001	-0,046	-1,773
	p	1,404	1,142	1,819	1,441	1,179
30	n	0,822	0,403	0,381	0,508	0,913
	c	0,000	0,000	0,000	-0,010	-0,035
	p	3,217	2,148	2,365	1,497	1,445
40	n	0,399	0,235	0,208	0,216	0,310
	c	0,000	0,000	0,000	-0,002	-0,002
	p	2,115	2,752	3,114	1,563	1,667

Apéndice C. VISCOSIDAD EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA

Parámetros a partir de la ecuación Arrhenius

$$\ln \eta(T) = \frac{E_a}{T R}$$

Tabla 2: Regresión de los datos viscosidad vs temperatura usando la ecuación de Arrhenius

Muestra	Perfiles de temperatura	R ²	E/R	Energía de activación [KJ/mol]
Crudo 1	$\eta(T) = 5E-11 \cdot \exp(8129,4 \cdot (1/T))$	0,998	8129,4	67,6
Crudo 1 al 20% p/p keroseno	$\eta(T) = 2E-11 \cdot \exp(8103,6 \cdot (1/T))$	0,998	8103,6	67,4
Crudo 1 al 30% p/p keroseno	$\eta(T) = 5E-11 \cdot \exp(7375,1 \cdot (1/T))$	0,998	7375,1	61,3
Crudo 1 al 40% p/p keroseno	$\eta(T) = 6E-10 \cdot \exp(6360,3 \cdot (1/T))$	0,996	6360,3	52,9
Crudo 2	$\eta(T) = 8E-12 \cdot \exp(8642,3 \cdot (1/T))$	0,998	8642,3	71,9
Crudo 2 al 20% p/p keroseno	$\eta(T) = 2E-11 \cdot \exp(7772,7 \cdot (1/T))$	0,999	7772,7	64,6
Crudo 2 al 30% p/p keroseno	$\eta(T) = 4E-10 \cdot \exp(6451,9 \cdot (1/T))$	0,998	6451,9	53,6
Crudo 2 al 40% p/p keroseno	$\eta(T) = 7E-10 \cdot \exp(6114,2 \cdot (1/T))$	0,996	6114,2	50,8
Crudo 3	$\eta(T) = 6E-12 \cdot \exp(8439,4 \cdot (1/T))$	0,999	8439,4	70,2
Crudo 3 al 20% p/p keroseno	$\eta(T) = 3E-11 \cdot \exp(7604,4 \cdot (1/T))$	1,000	7604,4	63,2
Crudo 3 al 30% p/p keroseno	$\eta(T) = 1E-9 \cdot \exp(5979,2 \cdot (1/T))$	0,997	5979,2	49,7
Crudo 3 al 40% p/p keroseno	$\eta(T) = 1E-9 \cdot \exp(5903,7 \cdot (1/T))$	0,997	5903,7	49,1
Crudo 4	$\eta(T) = 1E-11 \cdot \exp(8209,4 \cdot (1/T))$	0,999	8209,4	68,3
Crudo 4 al 20% p/p keroseno	$\eta(T) = 1E-11 \cdot \exp(7669,3 \cdot (1/T))$	0,998	7669,3	63,8
Crudo 4 al 30% p/p keroseno	$\eta(T) = 3E-11 \cdot \exp(7199,2 \cdot (1/T))$	0,999	7199,2	59,9
Crudo 4 al 40% p/p keroseno	$\eta(T) = 8E-11 \cdot \exp(8207 \cdot (1/T))$	0,997	6672,8	55,5
Crudo 5	$\eta(T) = 2E-11 \cdot \exp(8207 \cdot (1/T))$	0,997	8207	68,2
Crudo 5 al 20% p/p keroseno	$\eta(T) = 2E-11 \cdot \exp(7768,9 \cdot (1/T))$	0,994	7768,9	64,6
Crudo 5 al 30% p/p keroseno	$\eta(T) = 2E-11 \cdot \exp(7426,7 \cdot (1/T))$	0,999	7426,7	61,7
Crudo 5 al 40% p/p keroseno	$\eta(T) = 3E-11 \cdot \exp(7098,2 \cdot (1/T))$	0,999	7098,2	59,0

Parámetros de la ecuación de Williams-Landel-Ferry (WLF)

$$\log_{10}\left(\frac{\eta(T)}{\eta_R}\right) = -\frac{C1(T - T_R)}{C2 + T - T_R}$$

Tabla 3: Regresión de los datos viscosidad vs temperatura usando la ecuación de Williams-Landel-Ferry

% p/p keroseno	WLF	Crudo 1	Crudo 2	Crudo 3	Crudo 4	Crudo 5
0	C1	3,842	4,067	4,269	4,471	5,157
	C2	94,529	81,244	91,444	106,631	133,494
	Tr	298,955	289,812	291,104	290,928	292,764
	Nr	28,134	66,904	22,160	19,490	34,098
	R	0,997	0,991	0,994	0,989	0,993
20	C1	5,888	5,543	5,017	3,751	4,406
	C2	168,626	145,539	151,380	115,583	166,703
	Tr	298,955	289,812	289,812	290,928	292,764
	Nr	11,436	8,079	7,324	3,715	7,509
	R	0,980	0,986	0,994	0,990	0,972
30	C1	5,353	4,893	5,019	3,762	4,443
	C2	146,206	155,627	144,017	115,228	165,180
	Tr	298,955	289,812	289,812	290,928	292,764
	Nr	2,114	1,110	0,940	1,480	2,672
	R	0,997	0,991	0,994	0,993	0,975
40	C1	3,798	4,983	5,052	3,728	4,466
	C2	89,931	152,506	142,842	116,361	164,296
	Tr	283,607	289,812	289,812	290,928	292,764
	Nr	2,974	0,902	0,624	0,752	1,133
	R	0,997	0,991	0,994	0,993	0,980

Parámetros del modelo propuesto por Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse (VFTH)

$$\log_{10} \eta(T) = A + \frac{B}{T - T_0}$$

Tabla 4: Regresión de los datos viscosidad vs temperatura usando la ecuación de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse

% p/p keroseno	VFTH	Crudo 1	Crudo 2	Crudo 3	Crudo 4	Crudo 5
0	A	-5,0	-5,0	-5,0	-5,0	-5,0
	B	1176,5	1076,5	1157,1	1198,4	1126,5
	To	117,4	131,9	109,6	99,0	120,4
20	A	-5,0	-5,0	-5,0	-5,0	-5,0
	B	1210,7	1005,7	906,0	951,5	1141,3
	To	102,5	120,8	136,5	120,4	96,5
30	A	-5,0	-5,0	-5,0	-5,0	-5,0
	B	1088,6	732,8	765,0	792,1	899,4
	To	102,9	152,1	137,4	138,1	125,3
40	A	-5,0	-5,0	-5,0	-5,0	-5,0
	B	746,0	726,3	714,0	716,4	778,9
	To	147,8	143,6	142,4	144,4	136,7

Tabla 5: Fragilidad modelo VFTH

Modelo	VFTH				
% p/p keroseno	Crudo 1	Crudo 2	Crudo 3	Crudo 4	Crudo 5
0	10,0	8,2	10,6	12,1	9,4
20	11,8	8,3	6,6	7,9	11,8
30	10,6	4,8	5,6	5,7	7,2
40	5,0	5,1	5,0	5,0	5,7

Tabla 6: Fragilidad modelo WLF

Modelo	WLF				
% p/p keroseno	Crudo 1	Crudo 2	Crudo 3	Crudo 4	Crudo 5
0	0,68	0,72	0,69	0,63	0,54
20	0,44	0,50	0,48	0,60	0,43
30	0,51	0,46	0,50	0,60	0,44
40	0,68	0,47	0,51	0,60	0,44

Tabla 7: Coeficiente de correlación de cada modelo

Modelo	Crudo 1	Crudo 2	Crude 3	Crudo 4	Crudo 5
VFTH	0,984	0,996	0,980	0,989	0,995
WLF	0,997	0,991	0,994	0,989	0,993
Arrhenius	0,998	0,998	0,999	0,999	0,997

Apéndice D. MODULOS EN FUNCION DE LA AMPLITUD

Comparación entre los módulos de pérdida y almacenamiento en el ensayo variando la amplitud. El primer subíndice hacer referencia al crudo evaluado y el segundo a la concentración de keroseno en la muestra siendo 1 al 20%, 2 al 30% y 3 al 40%; la ausencia en el segundo subíndice da a entender que la muestra no fue diluida

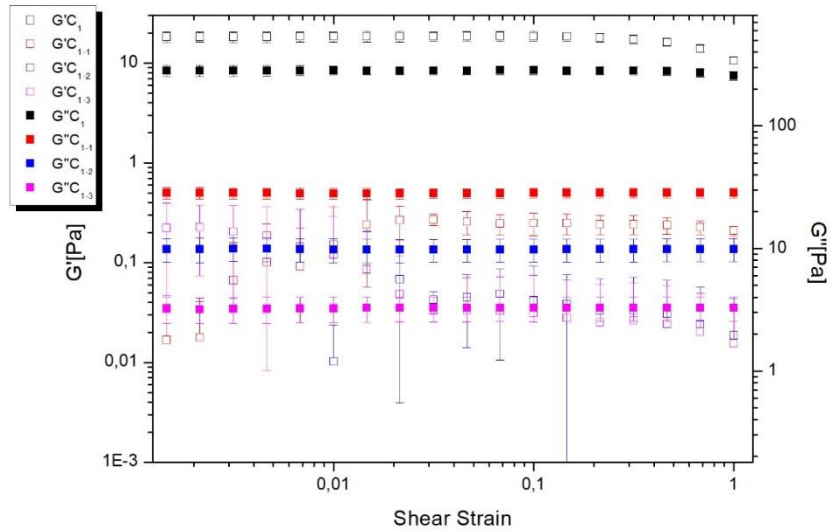


Figura 12: Crudo 1 y diluciones módulos en función de la amplitud

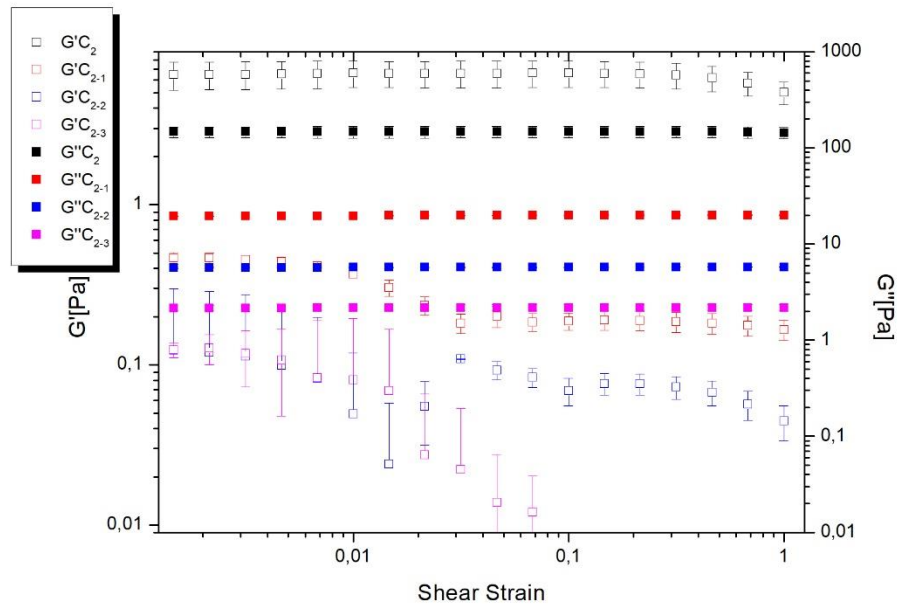


Figura 13: Crudo 2 y diluciones módulos en función de la amplitud

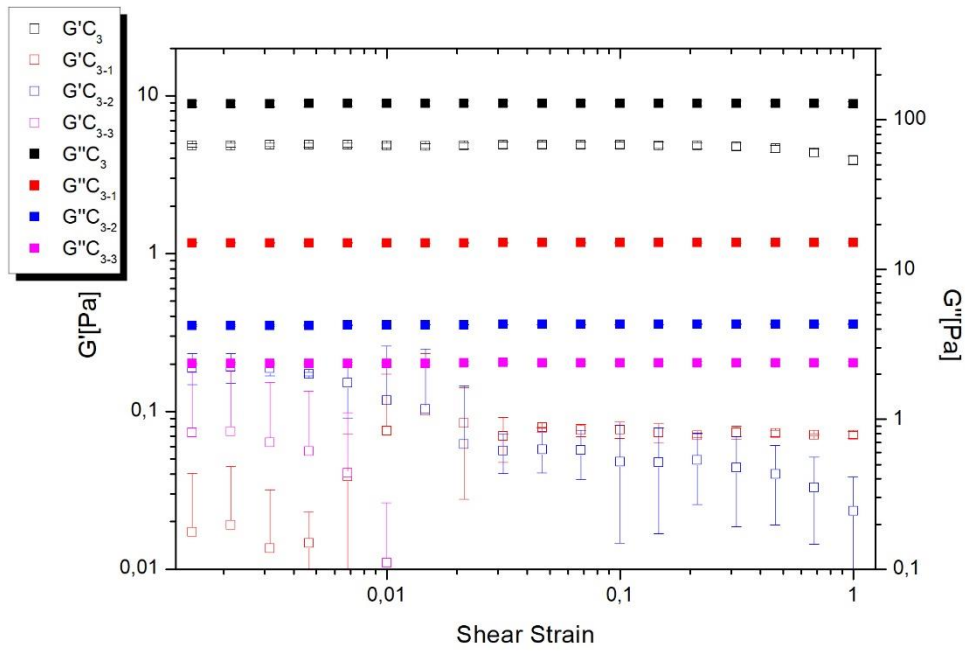


Figura 14: Crudo 3 y diluciones módulos en función de la amplitud

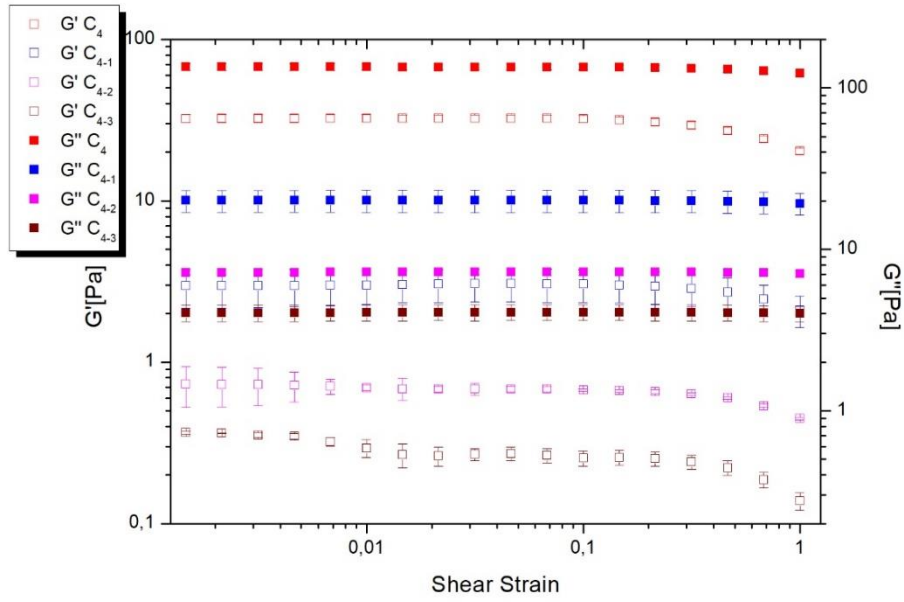


Figura 15: Crudo 4 y diluciones módulos en función de la amplitud

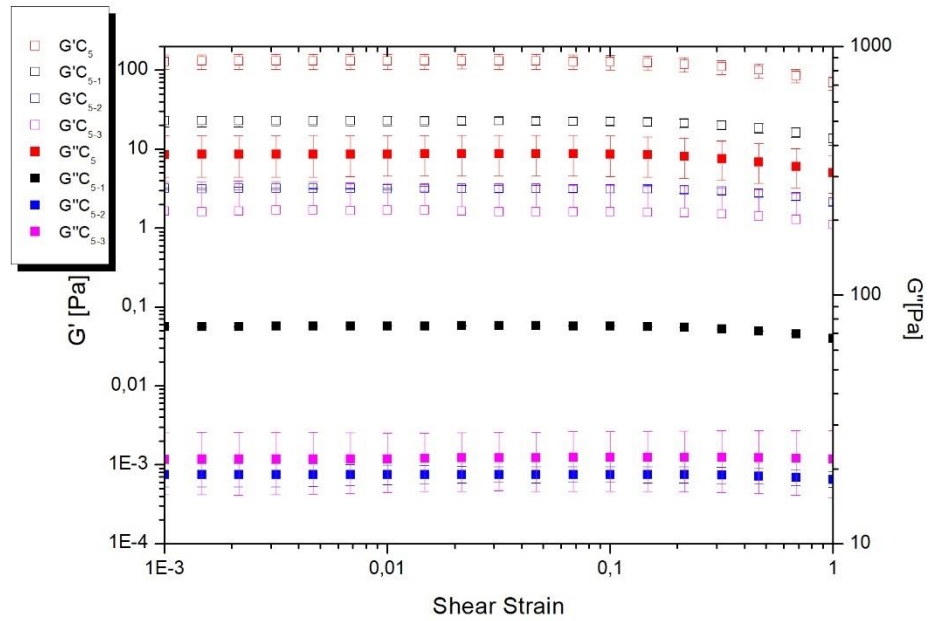


Figura 16: Crudo 5 y diluciones módulos en función de la amplitud

Apéndice E. MODULOS EN FUNCION DE LA TEMPERATURA

Análisis individual de los módulos de almacenamiento y pérdida de cada una de las muestras variando la temperatura

Tabla 8: Temperatura de transición en función de la concentración de cada crudo

Temperatura de transición					
% p/p keroseno	Crudo 1	Crudo 2	Crudo 3	Crudo 4	Crudo 5
20	44,93	32,93	39,93	N	N
30	36,93	19,92	27,92	N	N
40	15,92	N	N	N	54,94

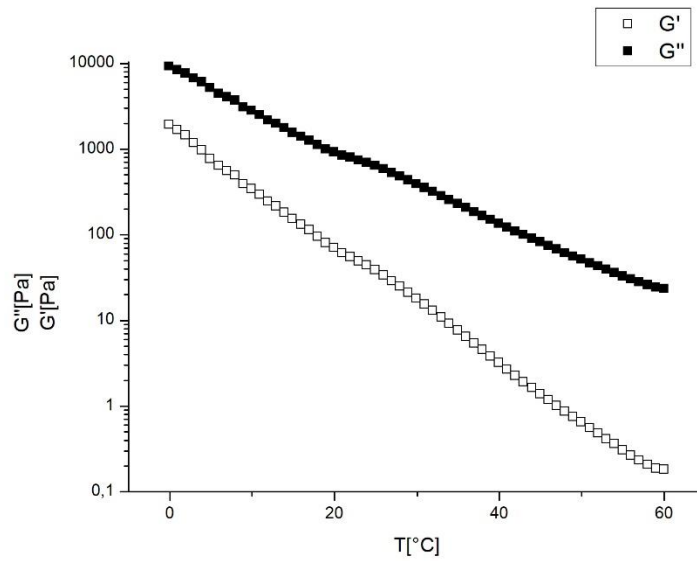


Figura 17: Crudo 1 módulos en función de la temperatura

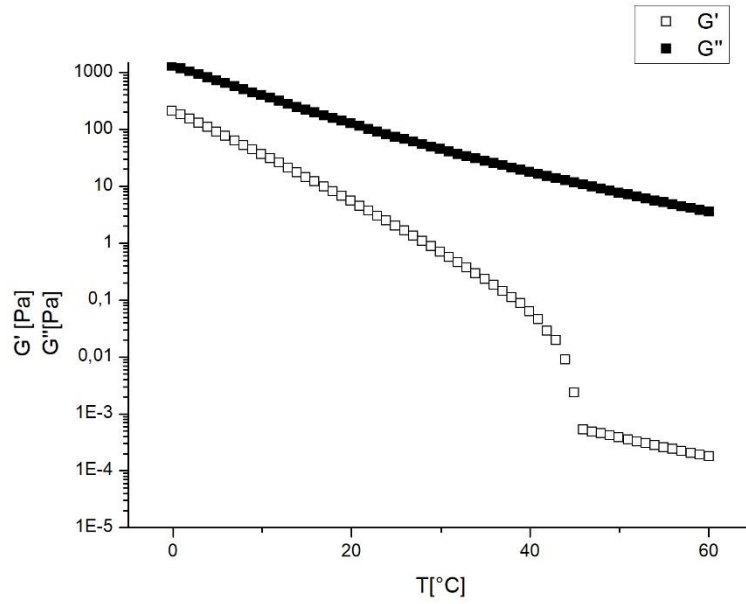


Figura 18: Crudo 1 al 20% de keroseno módulos en función de la temperatura

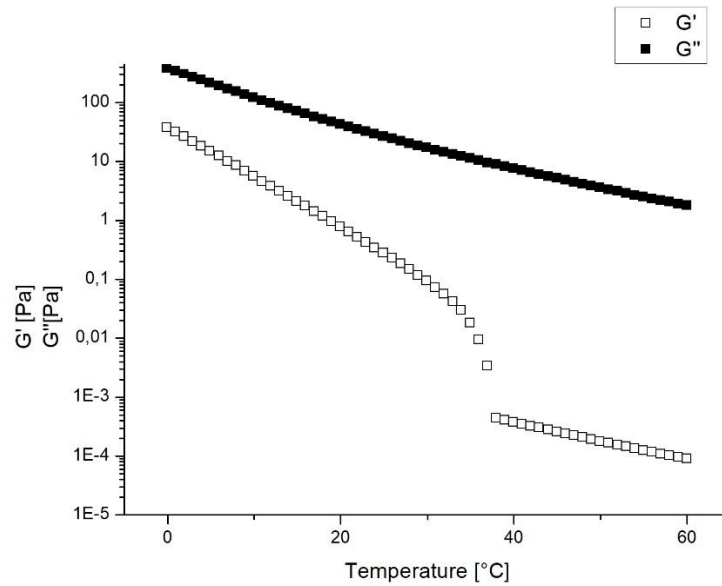


Figura 19: Crudo 1 al 30% de keroseno módulos en función de la temperatura

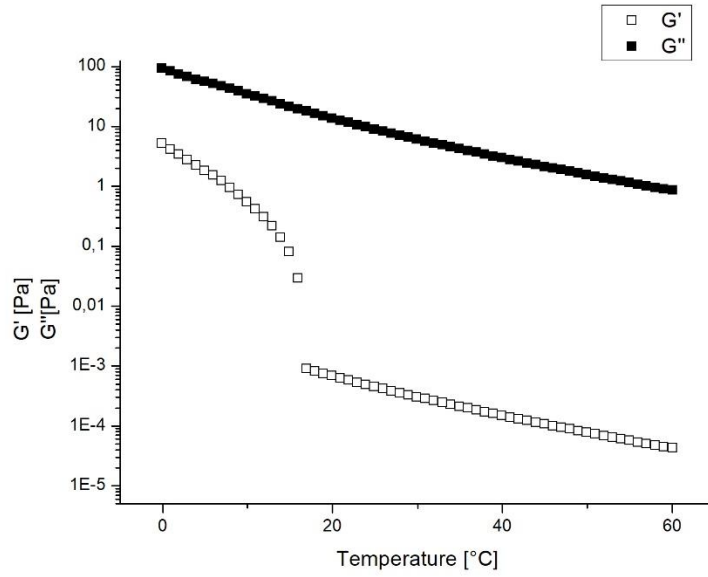


Figura 20: Crudo 1 al 40% de keroseno módulos en función de la temperatura

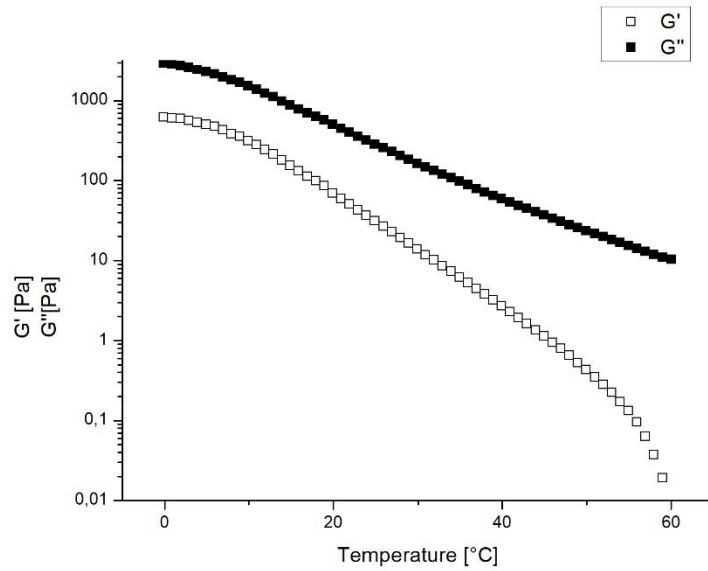


Figura 21: Crudo 2 módulos en función de la temperatura

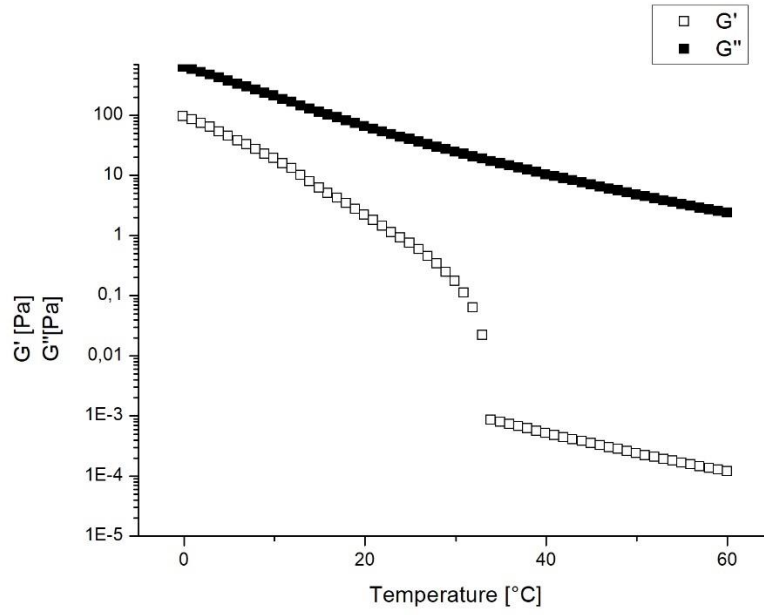


Figura 21: Crudo 2 al 20% de keroseno módulos en función de la temperatura

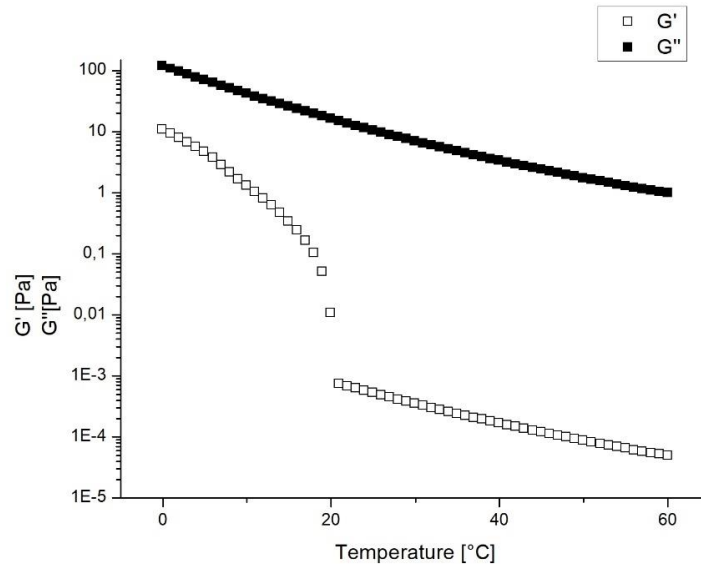


Figura 22: Crudo 2 al 30% de keroseno módulos en función de la temperatura

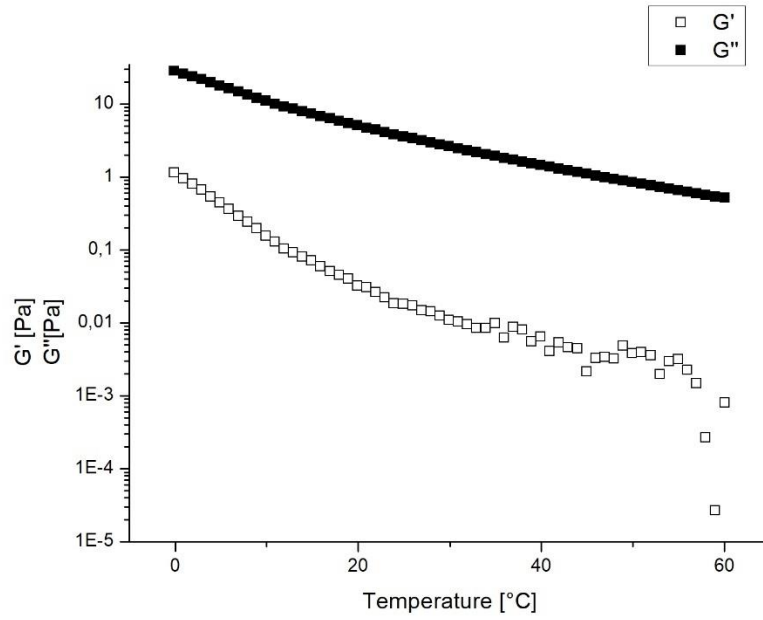


Figura 23: Crudo 2 al 40% de keroseno módulos en función de la temperatura

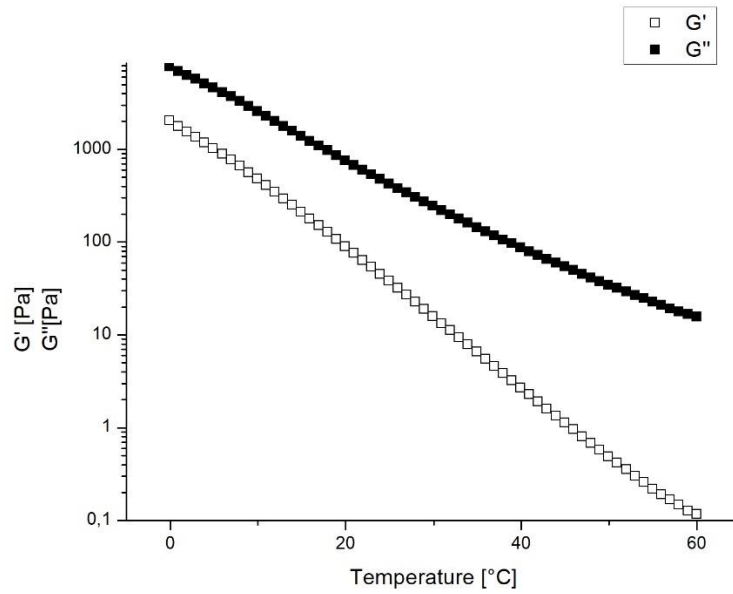


Figura 24: Crudo 3 módulos en función de la temperatura

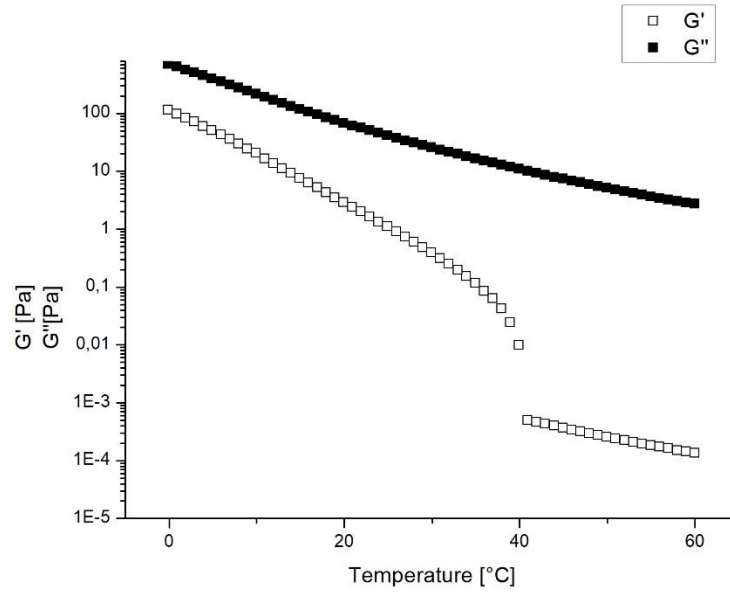


Figura 25: Crudo 3 al 20% de keroseno módulos en función de la temperatura

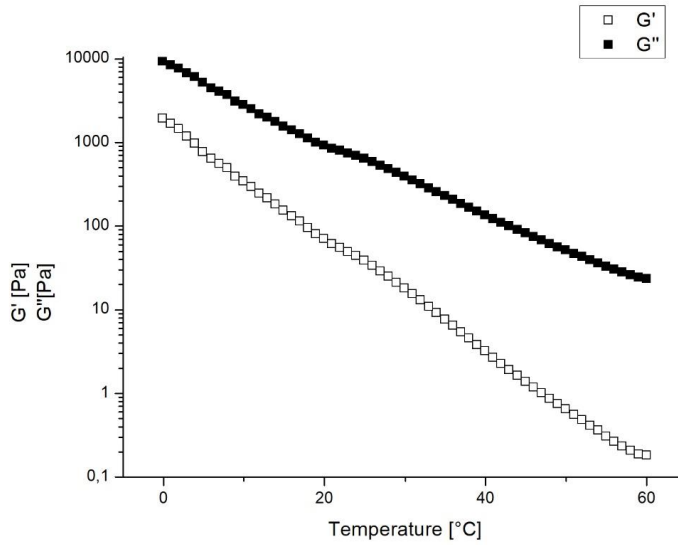


Figura 26: Crudo 3 al 30% de keroseno módulos en función de la temperatura

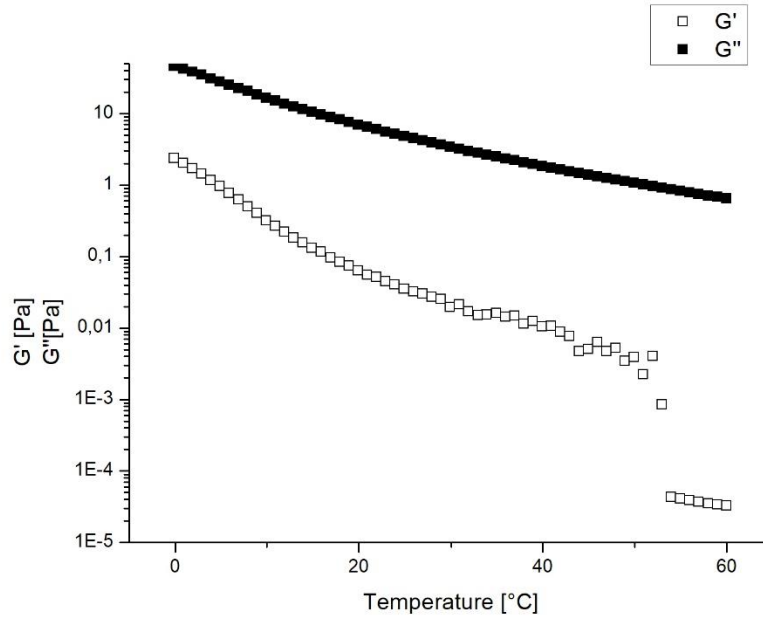


Figura 27: Crudo 3 al 40% de keroseno módulos en función de la temperatura

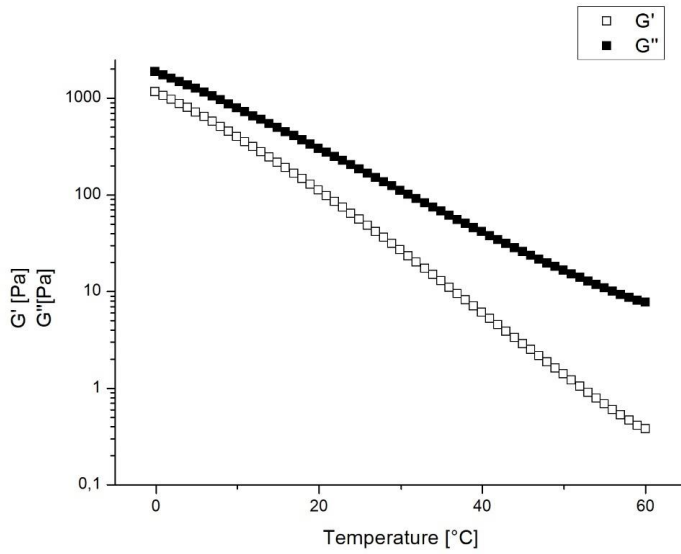


Figura 28: Crudo 4 módulos en función de la temperatura

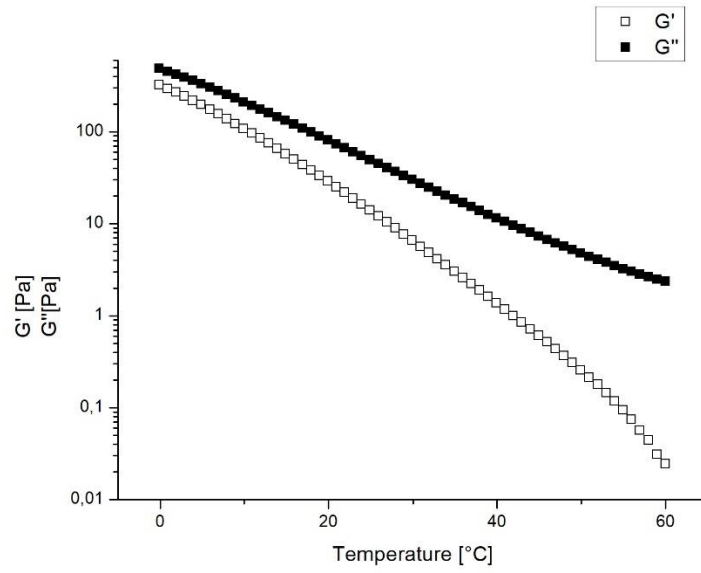


Figura 29: Crudo 4 al 20% módulos en función de la temperatura

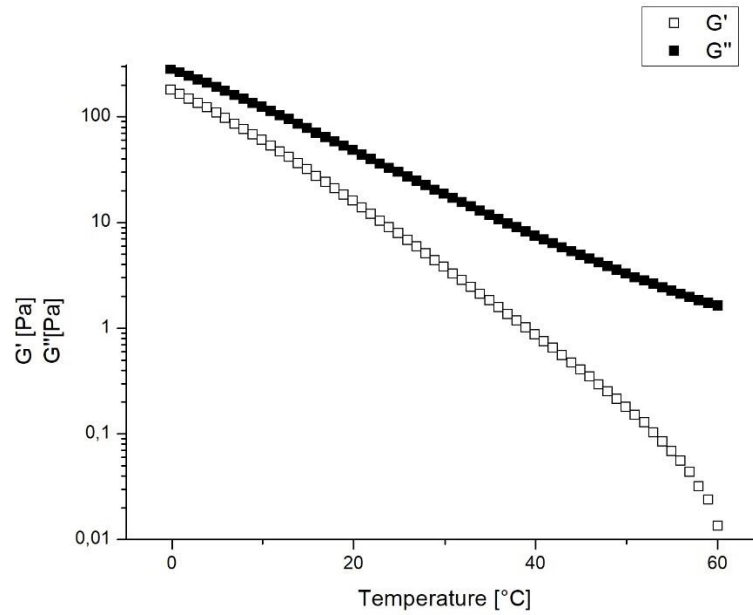


Figura 30: Crudo 4 al 30% módulos en función de la temperatura

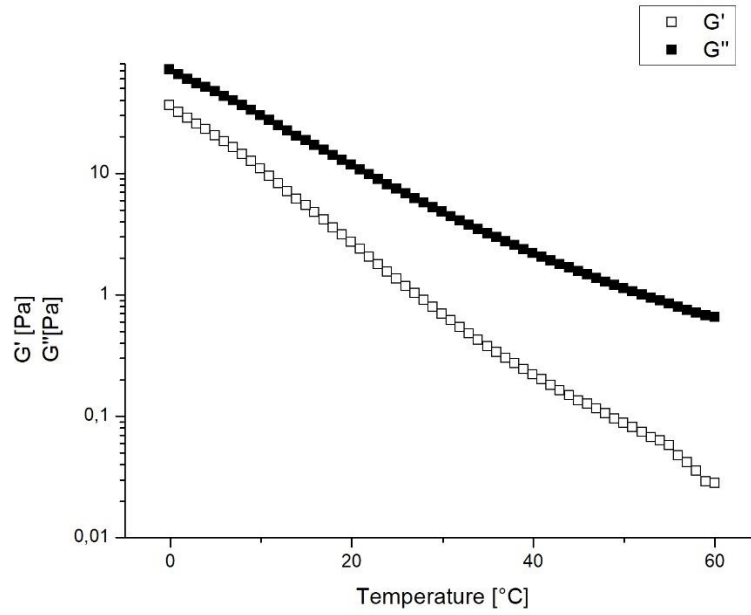


Figura 31: Crudo 4 al 40% módulos en función de la temperatura

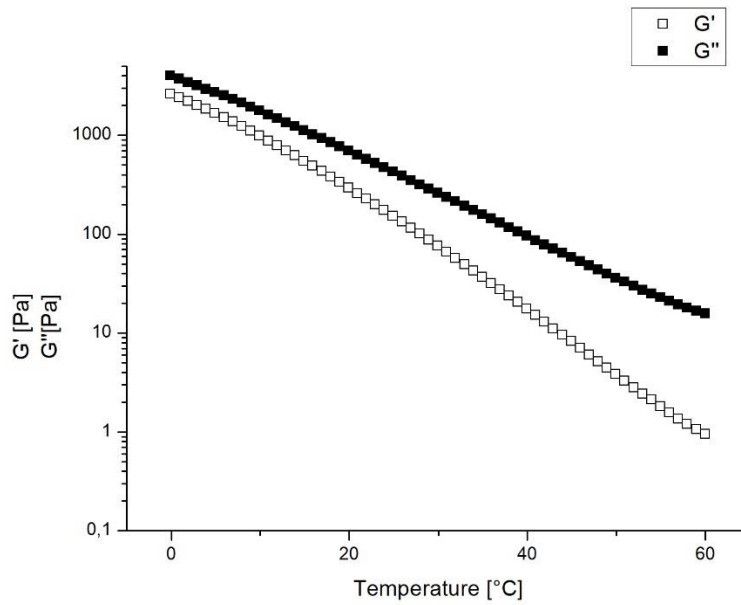


Figura 32: Crudo 5 módulos en función de la temperatura

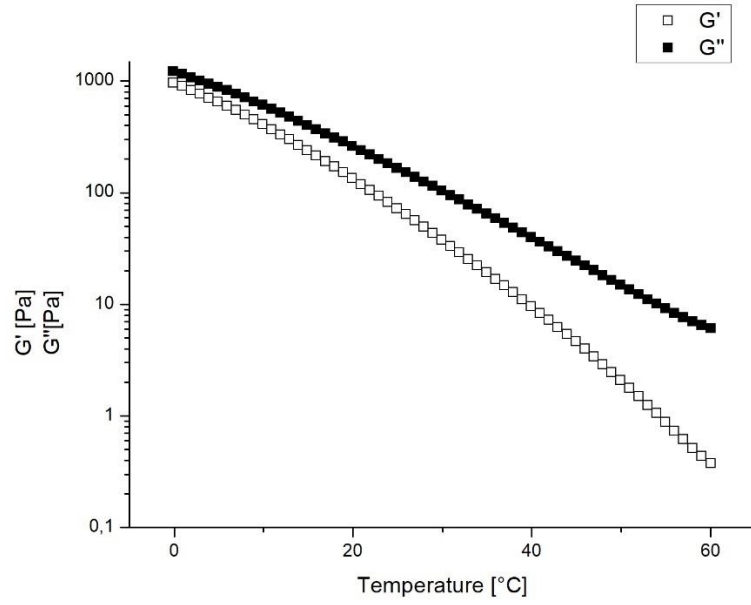


Figura 33: Crudo 5 al 20% módulos en función de la temperatura

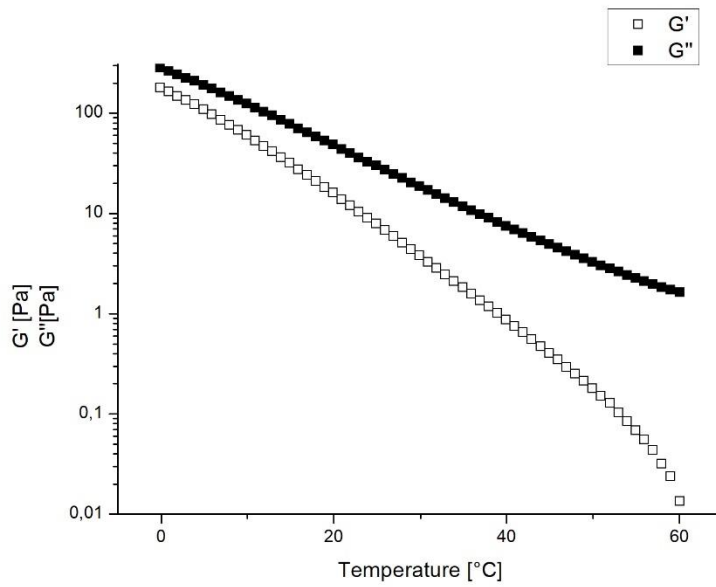


Figura 34: Crudo 5 al 30% módulos en función de la temperatura

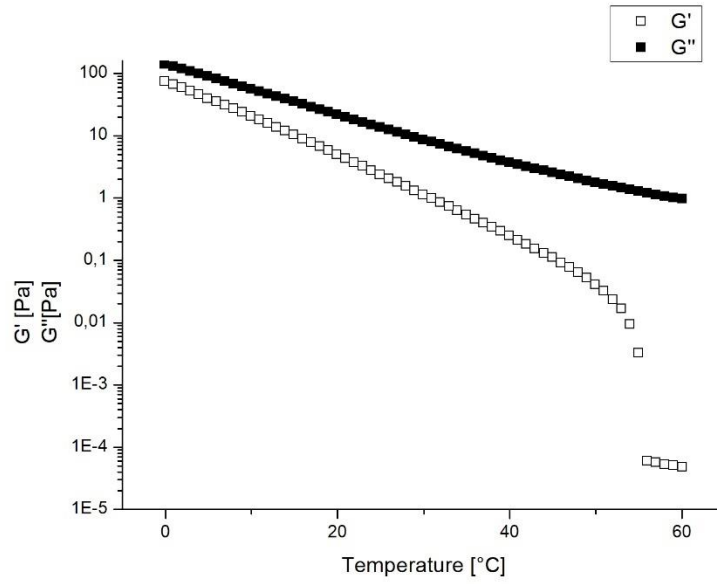


Figura 35: Crudo 5 al 40% módulos en función de la temperatura

Apéndice F. COMPORTAMIENTO DEL ESFUERZO EN ESTADO ESTACIONARIO

Graficas de viscosidad y esfuerzo en función del tiempo para cada crudo

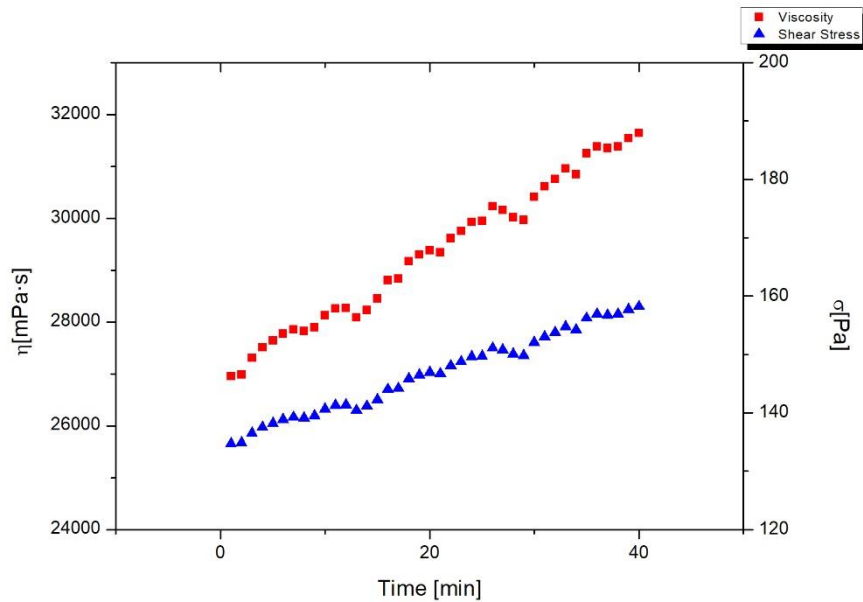


Figura 36: Crudo 1

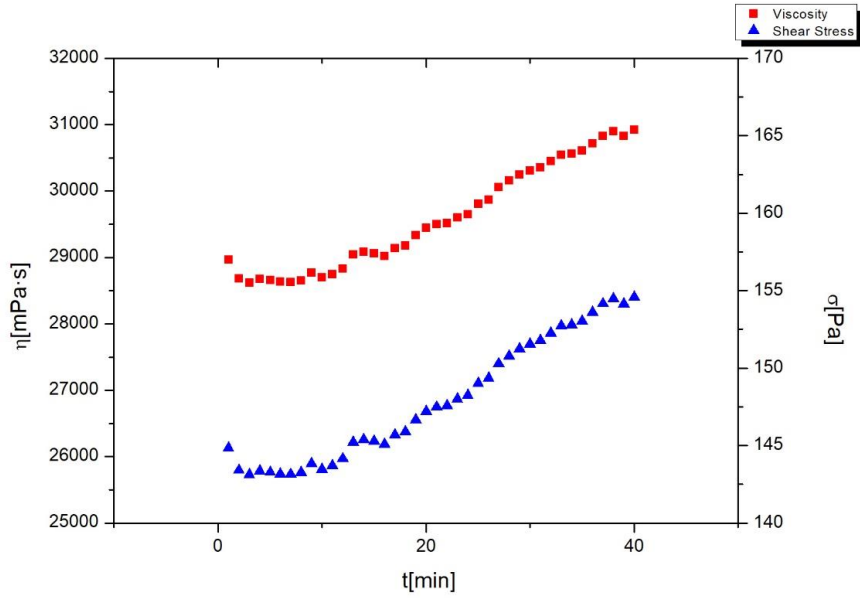


Figura 37: Crudo 2

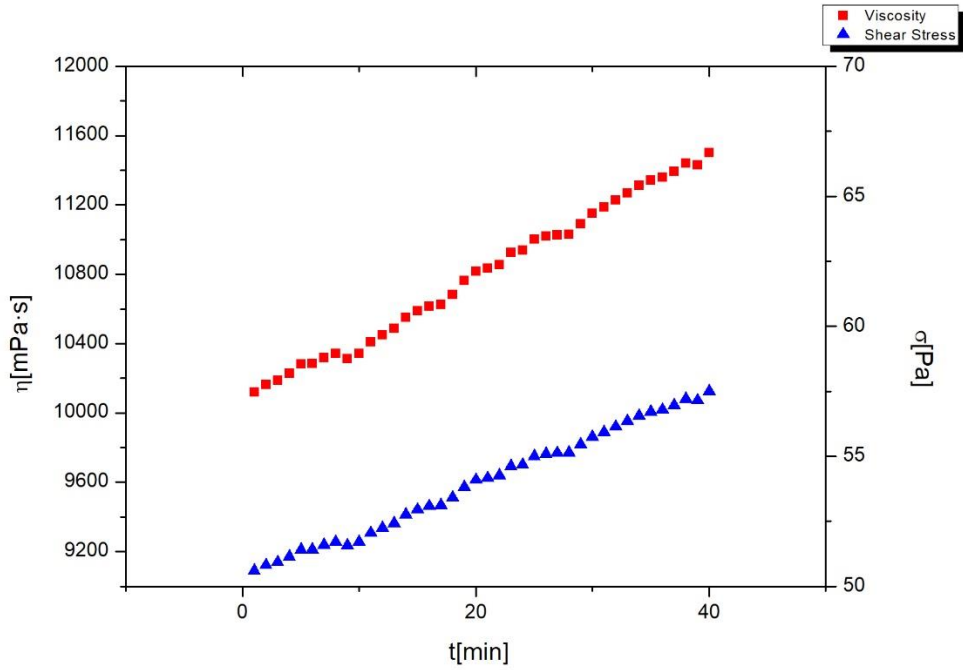


Figura 38: Crudo 3

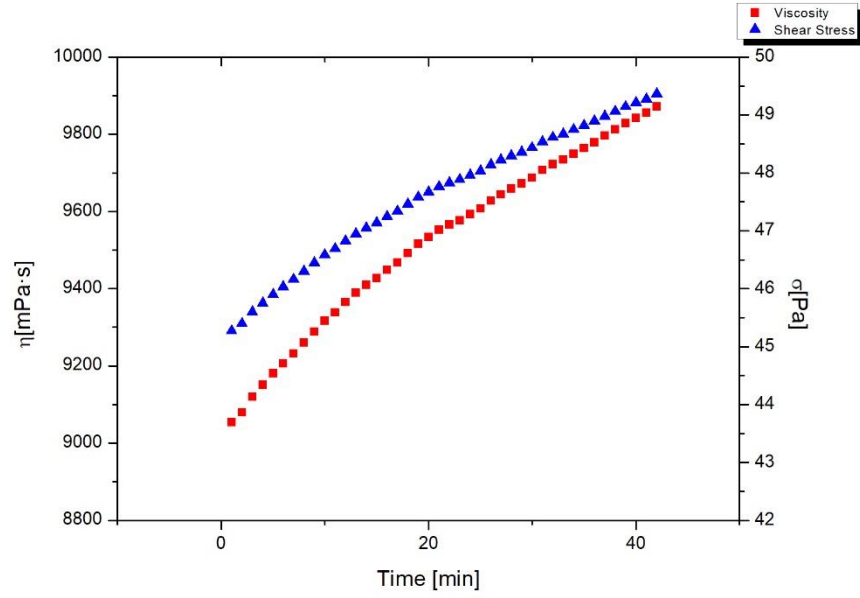


Figura 39: Crudo 4

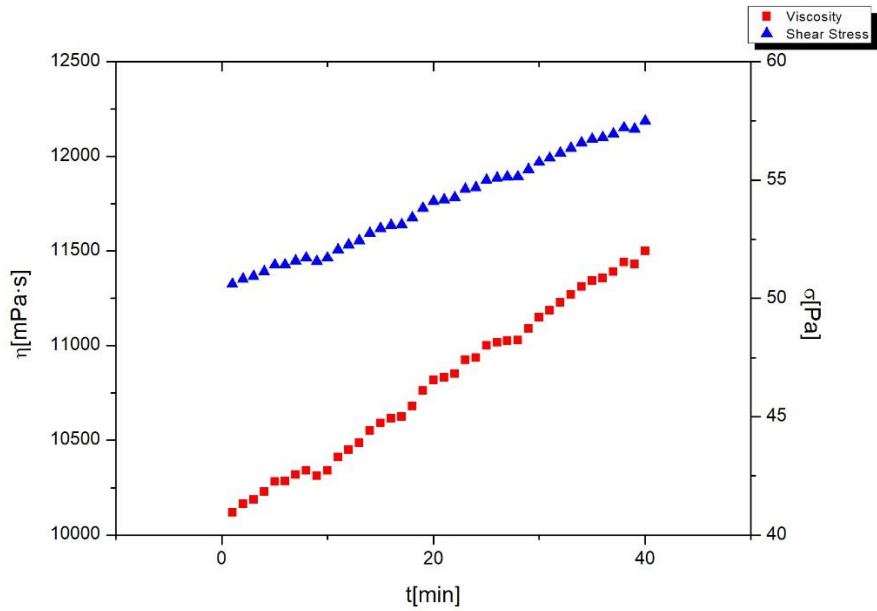


Figura 40: Crudo 5

Apéndice G.CICLO DE HISTERESIS

Curvas de histéresis

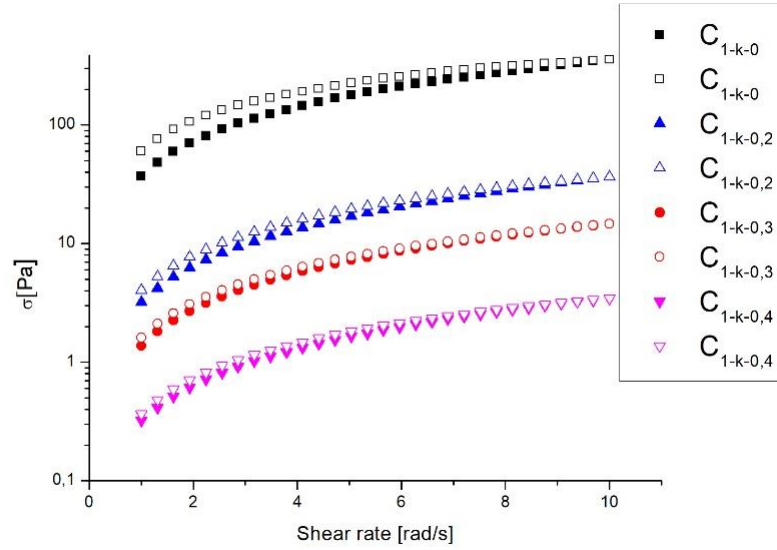


Figura 41: Crudo 1

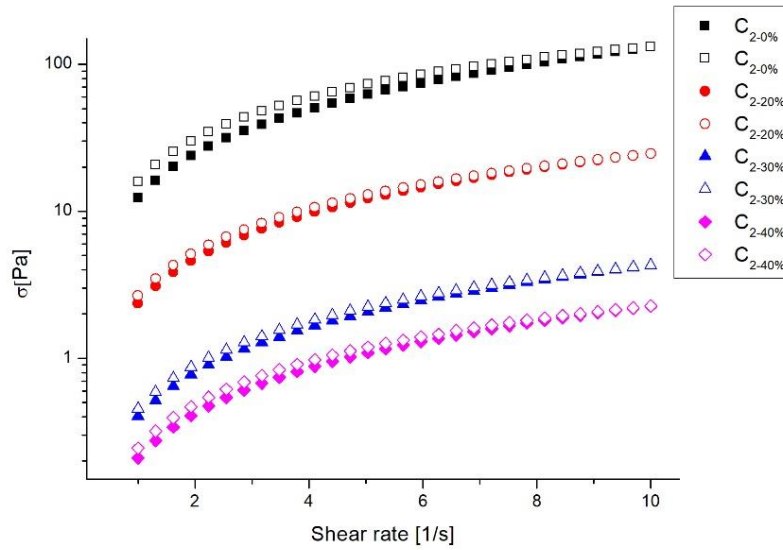


Figura 42: Crudo 2

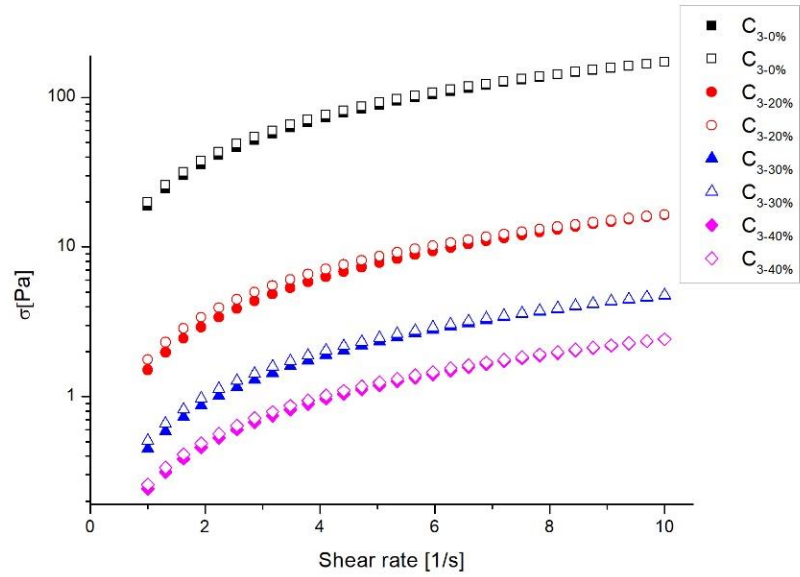


Figura 43: Crudo 3

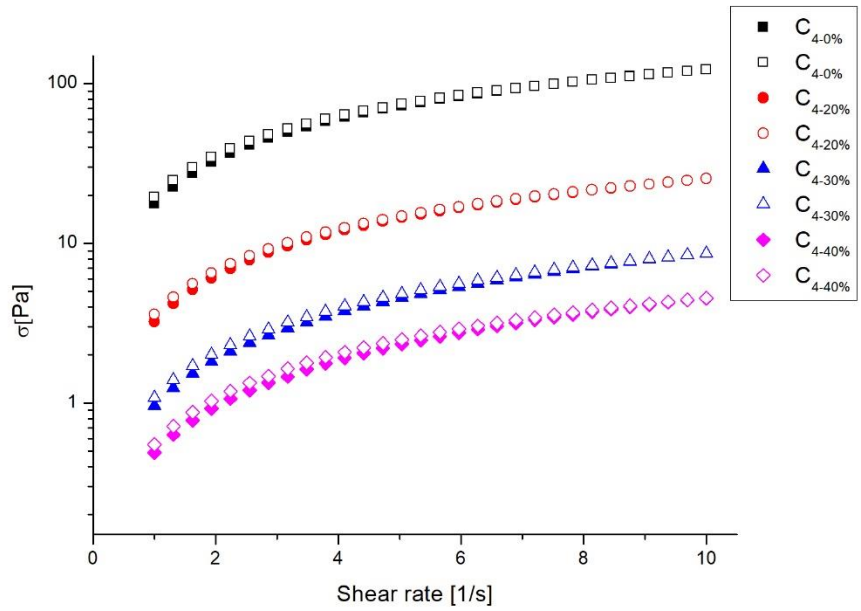


Figura 44: Crudo 4

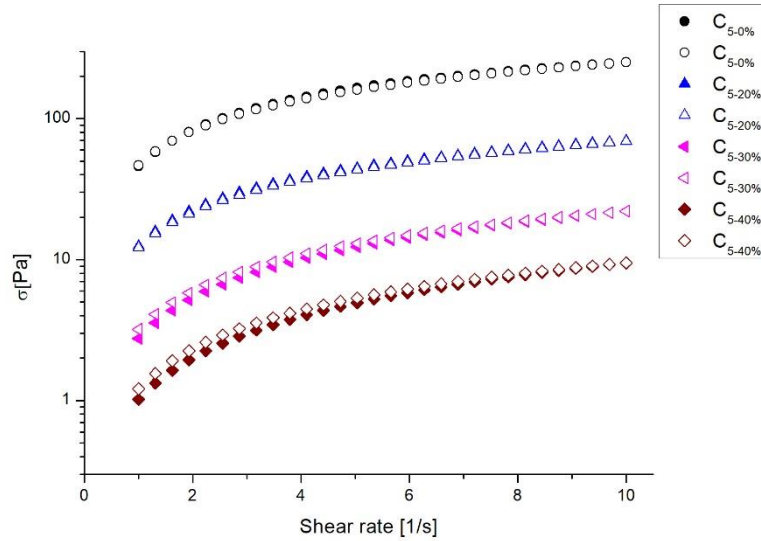


Figura 45: Crudo 4

Regresiones en las curvas de ciclo de histéresis (Esfuerzo [Pa] vs Velocidad de deformación [rad/s])

El área normalizada para cada muestra fue calculada a partir de la siguiente operación:

$$A = \int_{\dot{\gamma}_{min}}^{\dot{\gamma}_{max}} f(ascendente) - f(descendente) * d\dot{\gamma}$$

$$\bar{A} = \frac{A}{\Delta\dot{\gamma}}$$

Entiéndase como función creciente a la curva formada cuando la velocidad de deformación está aumentando.

Tabla 9 Calculo de área de histéresis

$\sigma(x)$	Esfuerzo de corte	[Pa]			
x	Velocidad de deformacion	[1/s]			
Muestra	Funcion creciente	Error	Funcion decreciente	Error	Area normalizada
Crudo 1	$\sigma(x) = 35,19x + 1,5622$	0,9998	$\sigma(x) = -1,603x^2 + 50,15x + 14,465$	0,9998	35,8718
Muestra 1 al 20%	$\sigma(x) = 3,6839x - 1,1656$	0,9988	$\sigma(x) = 3,6148x + 0,9771$	0,9991	1,76265
Muestra 1 al 30%	$\sigma(x) = 1,4514x + 0,3506$	0,9995	$\sigma(x) = 1,487x - 0,1962$	0,9999	0,351
Muestra 1 al 40%	$\sigma(x) = 0,3494x - 0,082$	0,9993	$\sigma(x) = 0,3454x + 0,0537$	0,9996	0,1137
Crudo 2	$\sigma(x) = 13,074x - 2,4452$	0,9989	$\sigma(x) = -0,2659x^2 + 15,781x + 0,4568$	1	7,9522
Muestra 2 al 20%	$\sigma(x) = 0,7704x + 1,4839$	1	$\sigma(x) = 0,757x + 2,1919$	0,9996	0,6343
Muestra 2 al 30%	$\sigma(x) = 0,4309x - 0,0795$	0,9996	$\sigma(x) = 0,4263x + 0,0608$	0,9997	0,115
Muestra 2 al 40%	$\sigma(x) = 0,2251x + 0,0436$	0,9996	$\sigma(x) = 0,2281x - 0,0446$	0,9995	0,0175
Crudo 3	$\sigma(x) = 17,005x + 2,8671$	0,9999	$\sigma(x) = 16,799x + 6,1449$	0,9991	2,1448
Muestra 3 al 20%	$\sigma(x) = 1,6598x - 0,3888$	0,9994	$\sigma(x) = 1,6377x + 0,3136$	0,9995	0,58085
Muestra 3 al 30%	$\sigma(x) = 0,4804x - 0,0676$	0,9999	$\sigma(x) = 0,4704x + 0,0769$	0,9998	0,0895
Muestra 3 al 40%	$\sigma(x) = 0,242x - 0,0188$	0,9998	$\sigma(x) = 0,2407x + 0,028$	0,9999	0,03962
Crudo 4	$\sigma(x) = -0,4108x^2 + 15,66x + 5,7383$	0,9996	$\sigma(x) = -0,3995x^2 + 15,89x + 3,0159$	0,9998	1,0393
Muestra 4 al 20%	$\sigma(x) = 2,4406x + 1,7105$	0,996	$\sigma(x) = 2,3824x + 2,3054$	0,9949	0,2748
Muestra 4 al 30%	$\sigma(x) = 0,8527x + 0,2102$	0,9996	$\sigma(x) = 0,8359x + 0,4889$	0,9976	0,1863
Muestra 4 al 40%	$\sigma(x) = 0,4506x + 0,0557$	0,9999	$\sigma(x) = -0,0078x^2 + 0,5285x + 0,0377$	1	0,12185
Crudo 5	$\sigma(x) = -1,2759x^2 + 35,998x + 15,338$	0,9989	$\sigma(x) = -1,0404x^2 + 33,312x + 18,819$	0,9992	-2,5785
Muestra 5 al 20%	$\sigma(x) = -0,3067x^2 + 9,4719x + 4,5446$	0,9992	$\sigma(x) = -0,2619x^2 + 8,9873x + 4,5734$	0,9992	-0,9789
Muestra 5 al 30%	$\sigma(x) = -0,0454x^2 + 2,6387x + 0,2236$	1	$\sigma(x) = 2,0642x + 2,1573$	0,9943	0,45375
Muestra 5 al 40%	$\sigma(x) = -0,0065x^2 + 1,0114x + 0,0139$	1	$\sigma(x) = -0,0206x^2 + 1,1386x + 0,129$	1	0,293

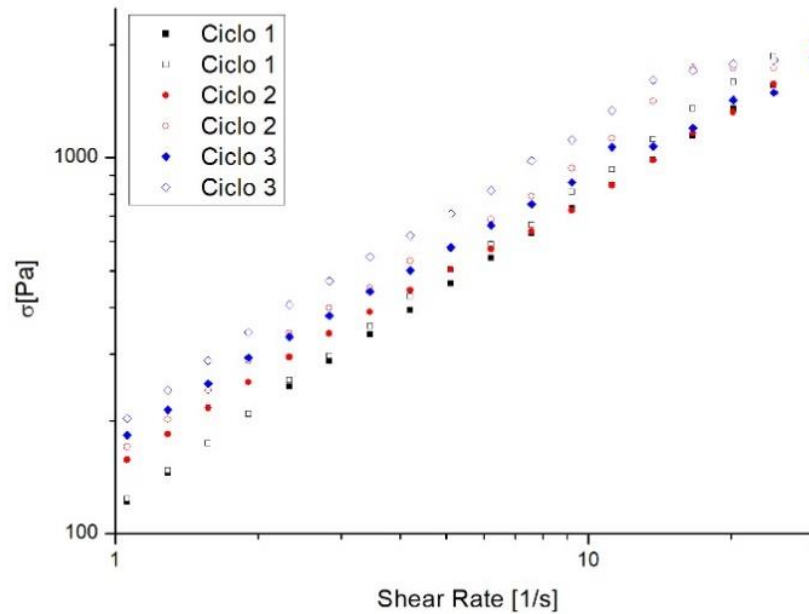


Figura 46: Crudo 1 50 minutos por ciclos

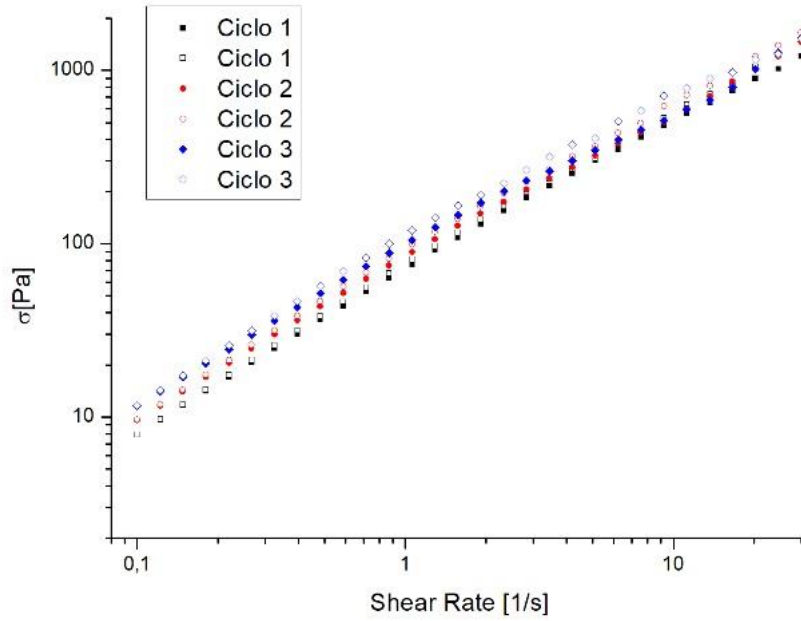


Figura 47: Crudo 1 25 minutos por ciclos

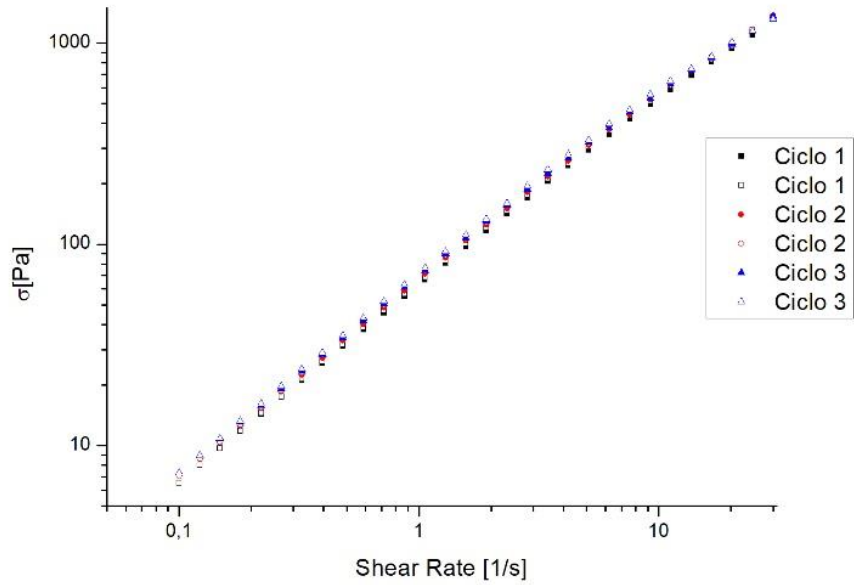


Figura 48: Crudo 2 25 minutos por ciclos

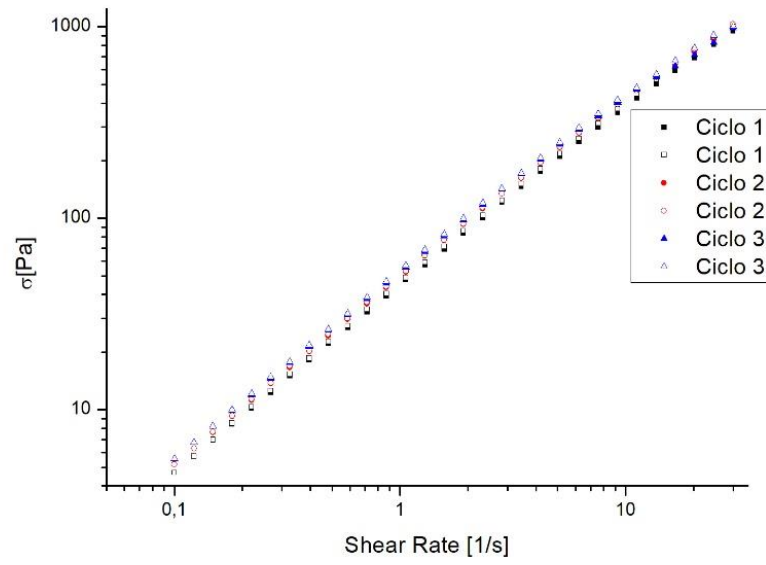


Figura 49: Crudo 2 50 minutos por ciclos

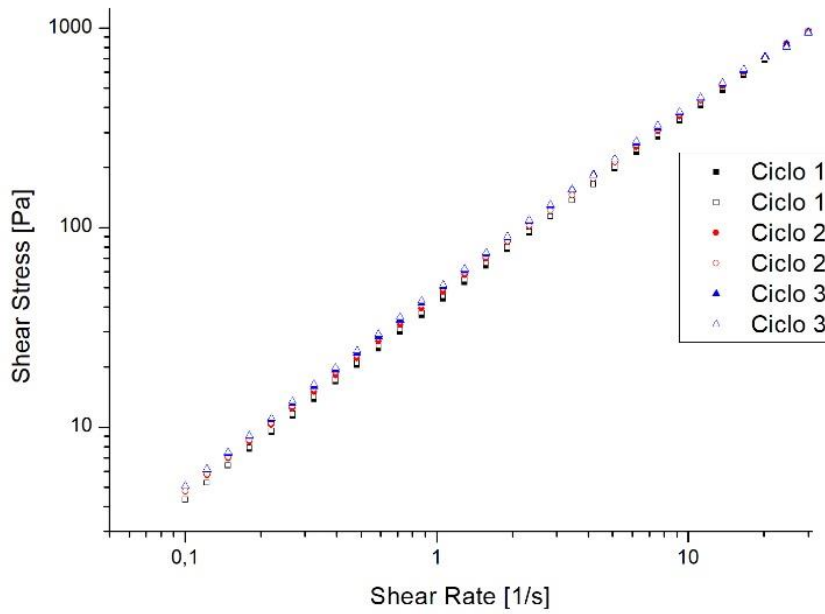


Figura 50: Crudo 3 25 minutos por ciclos

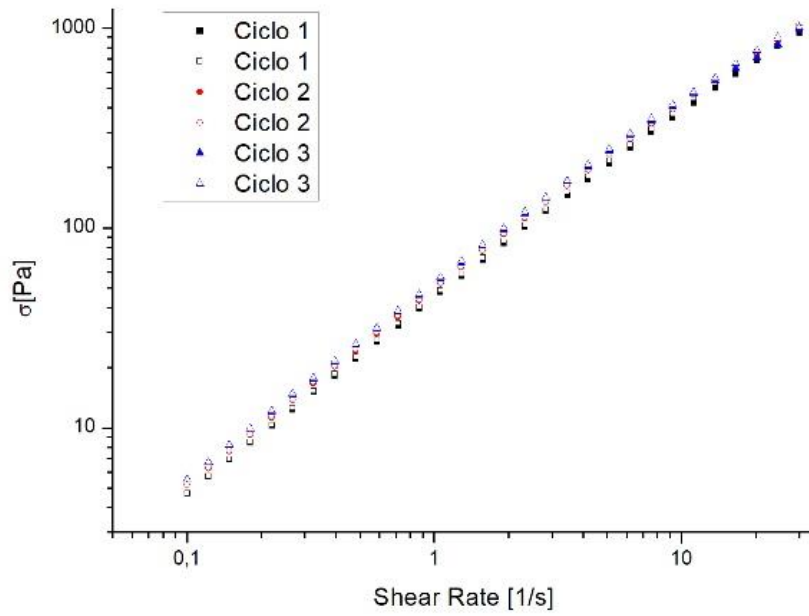


Figura 51: Crudo 3 50 minutos por ciclos

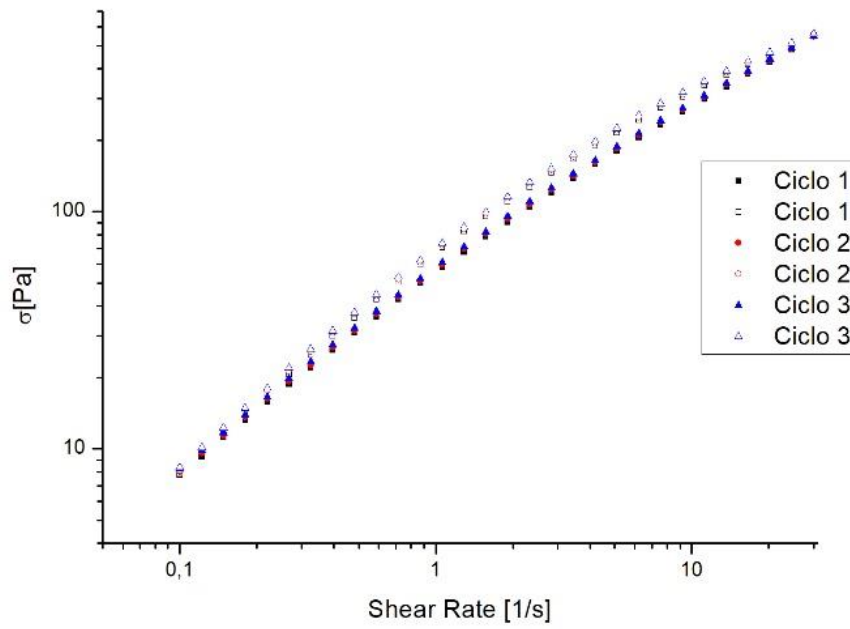


Figura 52: Crudo 4 25 minutos por ciclos

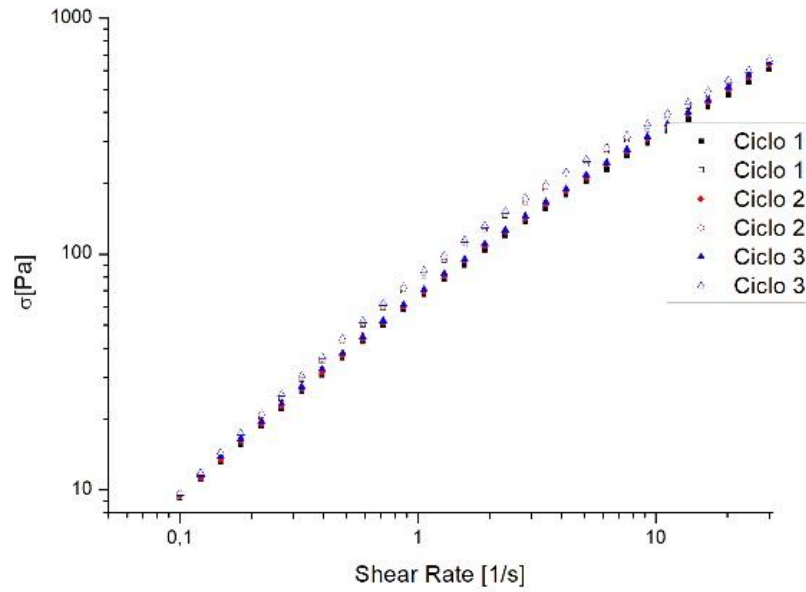


Figura 53: Crudo 4 50 minutos por ciclos

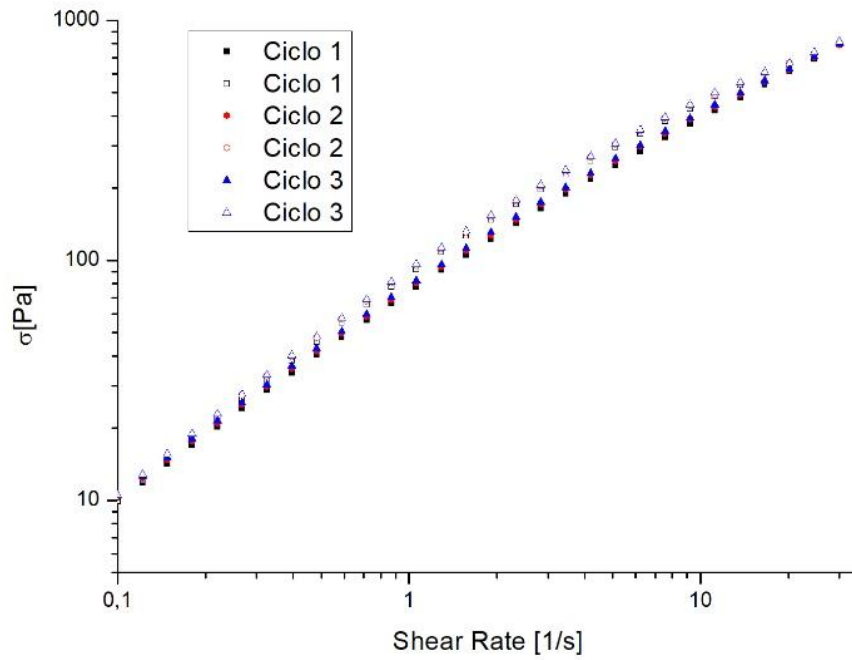


Figura 54: Crudo 5 25 minutos por ciclos

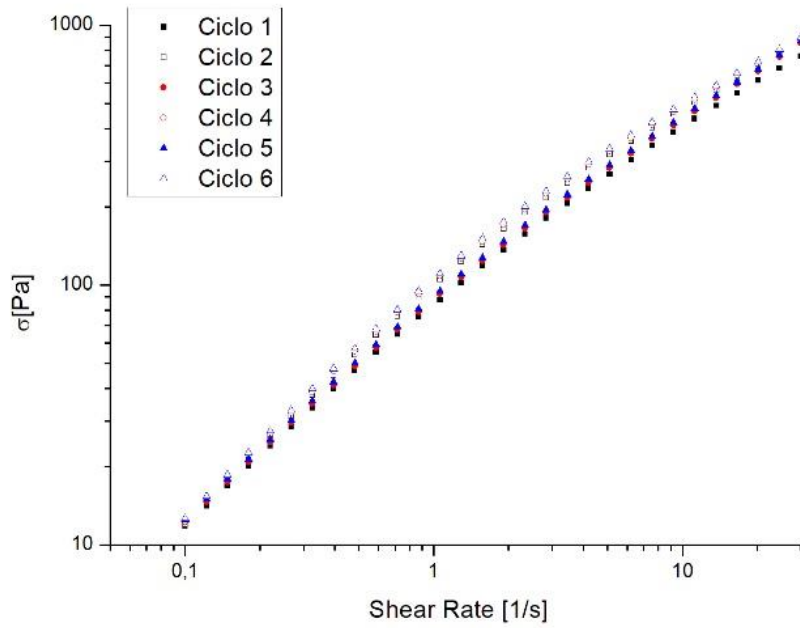


Figura 55: Crudo 5 50 minutos por ciclos

Apéndice H.EVALUACION USANDO DISTINTAS GEOMETRIAS

Respuesta reológica de cada crudo usando dos geometrías

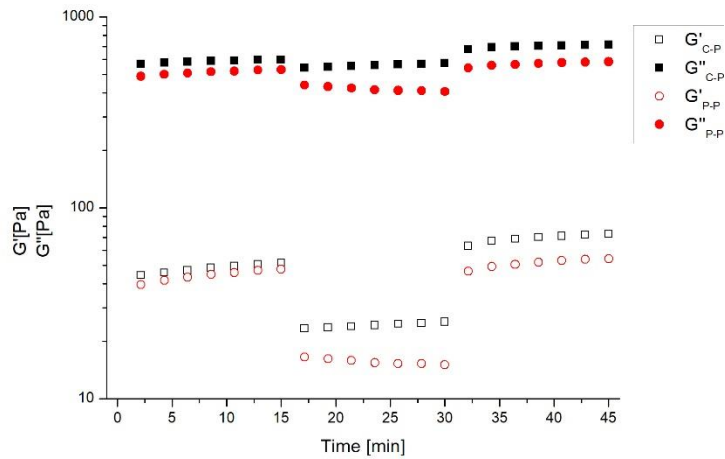


Figura 56: Crudo 1

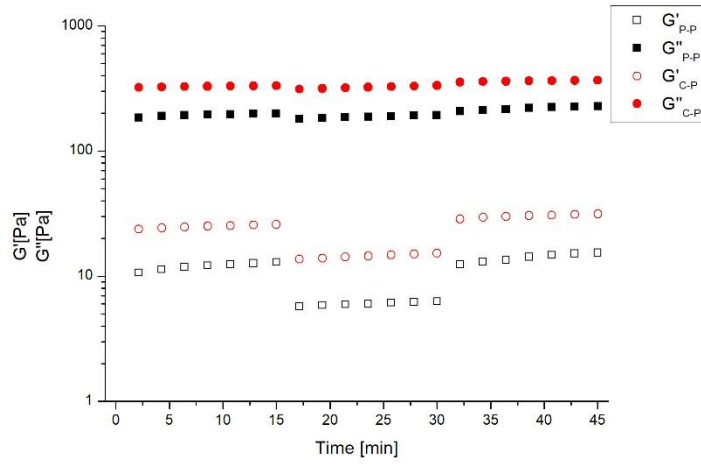


Figura 57: Crudo 2

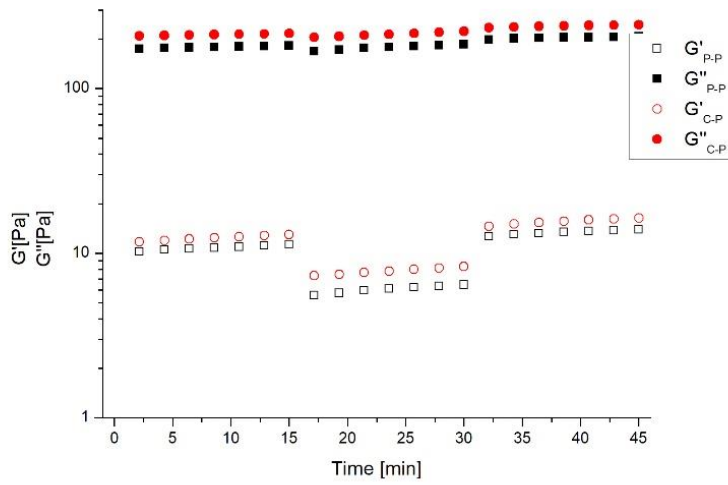


Figura 58: Crudo 3

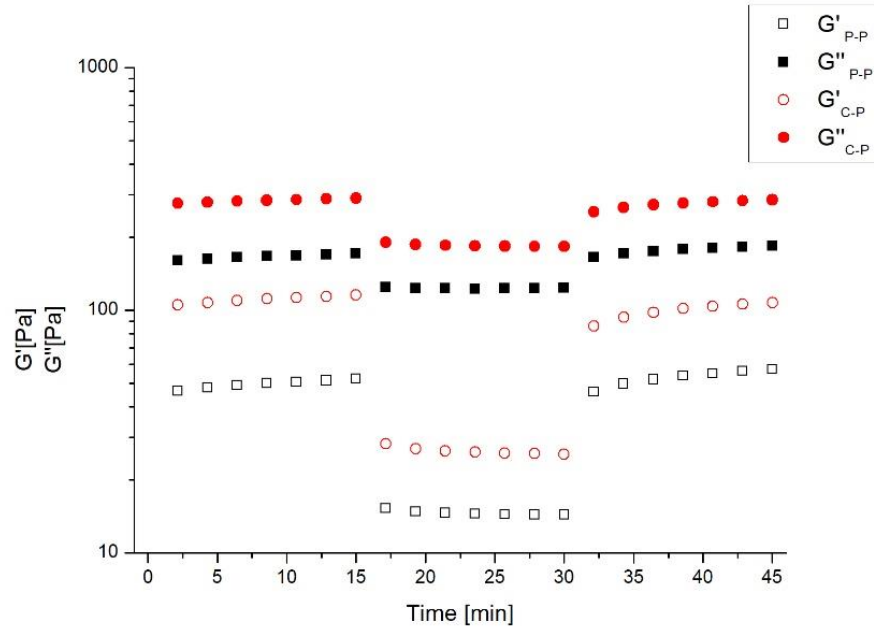


Figura 59: Crudo 4

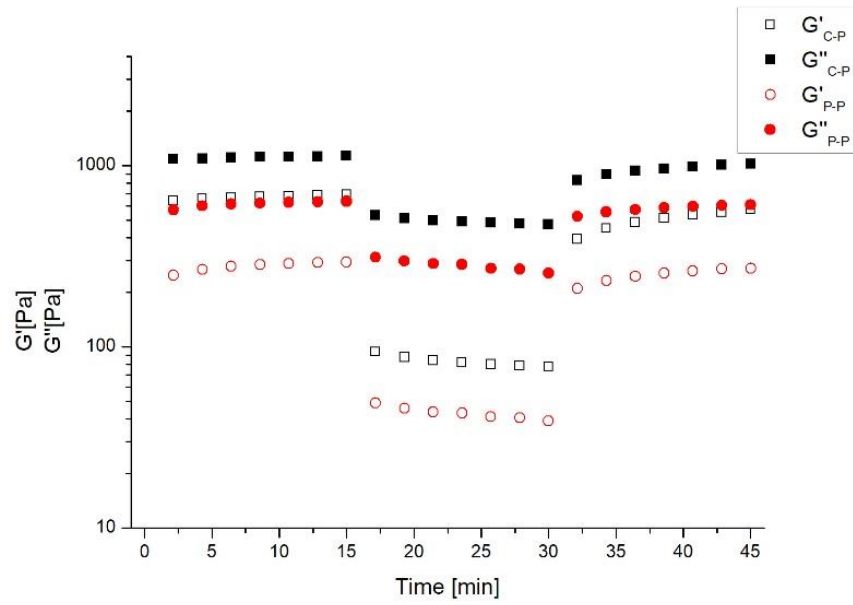


Figura 60: Crudo 5