

**EVALUACIÓN REOLÓGICA DE FRACCIONES SARA DE FONDOS DE VACÍO**

**JANNER LEONARDO CARRILLO RINCÓN**

**INGRID JOHANA MESA FONSECA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER**

**FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS**

**ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**BUCARAMANGA**

**2018**

**EVALUACIÓN REOLÓGICA DE FRACCIONES SARA DE FONDOS DE VACÍO**

**JANNER LEONARDO CARRILLO RINCÓN**

**INGRID JOHANA MESA FONSECA**

Trabajo de Grado para optar al título de

**INGENIERO QUÍMICO**

**Director**

**Arlex Chaves Guerrero, Ph.D.**

**Codirectores**

**María Daniela Contreras Mateus, M.Sc.**

**Adan Yovani León Bermúdez, Ph.D.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER**

**FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS**

**ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**BUCARAMANGA**

**2018**

*A Dios, por ser mi guía, por las infinitas bendiciones que me regala y por proveerme de las herramientas necesarias para afrontar los retos del día a día.*

*A mis padres y hermana, con quienes he compartido mis ilusiones y quienes, sin reproche alguno, han estado ahí en todas mis circunstancias brindándome su confianza y apoyo incondicional.*

*A mis compañeros de universidad, pasantía y de la vida, por enseñarme el valor de la amistad y el trabajo en equipo.*

*A mi querida Universidad, donde recibí de cada uno de mis docentes, el conocimiento y sobre todo el amor por la investigación.*

*Janner Carrillo*

*Gracias*

*Le agradezco a Dios por haberme acompañado y guiado a lo largo de mi carrera, por ser mi fortaleza en los momentos de debilidad y por brindarme una vida llena de aprendizajes, experiencias y sobre todo de felicidad.*

*A mis padres Sieruo y Marleny por apoyarme en todo momento, por los valores que me han inculcado, y por haberme dado la oportunidad de tener una excelente educación Enel transcurso de mi vida, y sobre todo por ser un gran ejemplo de vida a seguir.*

*A mis hermanos Anderson y Jhon por ser parte importante de mi vida y representar la unidad familiar y el amor incondicional.*

*A mis amigos y compañeros por confiar y creer en mí y haber hecho de mi etapa universitaria un trayecto de vivencias que nunca olvidare.*

*Uno de los mayores méritos del hombre es esforzarse y luchar para recoger los frutos de su victoria.*

*Ingrid Mesa Fonseca*

*Gracias*

## **AGRADECIMIENTOS**

A nuestro director Arlex Chaves Guerrero y codirectores M.Sc. Daniela Contreras Mateus y Ph.D Adan Yovani León Bermúdez, quienes con su sabiduría nos apoyaron y orientaron durante el desarrollo de esta investigación.

A la Universidad Industrial de Santander y al laboratorio FIRST de la Universidad, por permitirnos avanzar en esta investigación propuesta en el área de reología de fondos de vacío y fracciones SARA.

De igual forma, al profesor Watson Loh y Ph.D Lia Beraldo da Silveira Balestrin por su orientación y apoyo en nuestra estancia en la UNICAMP, Brasil.

A la Universidad Estadual de Campinas e Instituto de Química por acogernos y permitirnos enriquecernos de conocimiento en esta experiencia en Brasil.

## CONTENIDO

	<i>Pág.</i>
INTRODUCCIÓN .....	14
1 MARCO TEÓRICO.....	18
1.1 GENERALIDADES DE FONDOS DE VACÍO .....	18
1.2 FRACCIONES SARA.....	18
1.3 PROPIEDADES REOLÓGICAS DE FLUIDOS COMPLEJOS.....	19
1.3.1 CARACTERIZACIÓN DE FLUIDOS VISCOELÁSTICOS .....	20
1.4 ESTABILIDAD DE MEDIOS DISPERSOS (LUMISIZER) .....	20
2 METODOLOGÍA.....	21
2.1 MATERIALES .....	21
2.2 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS PARA ENSAYOS REOLÓGICOS	
23	
2.3 MEDICIONES REOLÓGICAS .....	23
2.3.1 Ensayos rotacionales .....	24
2.3.2 Ensayos oscilatorios (SAOS). .....	25
2.1 MODELACIÓN REOLÓGICA .....	25
2.2 TIXOTROPÍA .....	26
2.3 PREPARACIÓN DE MUESTRAS PARA LUMiSizer.....	26
3 ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....	27

3.1	ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DE LOS FONDOS DE VACÍO Y SUS FRACCIONES SARA.....	27
3.2	MODELACIÓN REOLÓGICA .....	32
3.3	EFFECTO DE LA TIXOTROPÍA EN FRACCIONES SARA DE LOS FONDOS DE VACÍO .....	35
3.4	ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO VISCOELÁSTICO .....	37
3.5	ANÁLISIS DE ESTABILIDAD MEDIANTE LUMiSizer.....	43
4	CONCLUSIONES.....	45
5	RECOMENDACIONES .....	46
	CITAS BIBLIOGRÁFICAS.....	47
	BIBLIOGRAFÍA.....	52
	ANEXOS.....	61

## LISTA DE FIGURAS

	<i>Pág.</i>
<b>FIGURA 1.</b> METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	21
<b>FIGURA 2.</b> COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS FONDOS DE VACÍO.....	22
<b>FIGURA 3.</b> CURVAS DE FLUJO. A) FONDOS DE VACÍO A 80°C Y B) DILUCIONES DE LOS FONDOS DE VACÍO A 20°C.....	28
<b>FIGURA 4.</b> CURVAS DE FLUJO FRACCIONES SARA DEL FV1. A) SATURADOS, B) AROMÁTICOS, C) RESINAS Y D) ASFALTENOS.....	29
<b>FIGURA 5.</b> CURVAS DE FLUJO FRACCIONES SARA DEL FV2. A) SATURADOS, B) AROMÁTICOS, C) RESINAS Y D) ASFALTENOS.....	30
<b>FIGURA 6.</b> CURVAS DE FLUJOS DE LAS MEZCLAS DE LAS FRACCIONES SARA FV2. A) RESINAS (25%)-ASFALTENOS (11,1%), B) AROMÁTICOS (46,3%)-ASFALTENOS (11,1%) Y C) AROMÁTICOS (46,3%)-RESINAS (25%)-ASFALTENOS (11,1%).....	31
<b>FIGURA 7.</b> AJUSTE DEL MODELO SK A LA CURVA DE FLUJO EXPERIMENTAL DE LAS FRACCIONES (SARA).....	33
<b>FIGURA 8 .</b> CURVAS DE FLUJO DE LAS FRACCIONES SARA PARA EL FV1 OBTENIDAS UTILIZANDO EL CICLO DE HISTÉRESIS. A) SATURADOS, B) AROMÁTICOS, C) RESINAS Y D) ASFALTENOS.....	35

<b>FIGURA 9 .</b> CURVAS DE FLUJO DE LAS FRACCIONES SARA PARA EL FV2 OBTENIDAS UTILIZANDO LA TÉCNICA DE HISTÉRESIS. A) SATURADOS, B) AROMÁTICOS, C) RESINAS Y D) ASFALTENOS. ....	36
<b>FIGURA 10 .</b> ENSAYOS REOLÓGICOS DE BARRIDO DE AMPLITUD DE LAS FRACCIONES SARA PARA EL FV1 Y FV2 A FRECUENCIA CONSTANTE. ....	37
<b>FIGURA 11.</b> ENSAYOS REOLÓGICOS DE BARRIDO DE FRECUENCIA. CURVAS DE LOS MÓDULOS $G'$ Y $G''$ PARA LAS FRACCIONES SARA DEL FV1. ....	39
<b>FIGURA 12.</b> ENSAYOS REOLÓGICOS DE BARRIDO DE FRECUENCIA. CURVAS DE LOS MÓDULOS $G'$ Y $G''$ PARA LAS FRACCIONES SARA DEL FV2. ....	39
<b>FIGURA 13.</b> ENSAYOS REOLÓGICOS DE BARRIDO DE AMPLITUD. CURVAS DE LOS MÓDULOS $G'$ Y $G''$ PARA LAS MEZCLAS DEL FV2. A) RESINAS-ASFALTENOS, B) AROMÁTICOS-ASFALTENOS, C) AROMÁTICOS-RESINAS-ASFALTENOS. ....	41
<b>FIGURA 14.</b> ENSAYOS REOLÓGICOS DE BARRIDO DE FRECUENCIA. CURVAS DE LOS MÓDULOS $G'$ Y $G''$ PARA LAS MEZCLAS DEL FV2. A) RESINAS-ASFALTENOS, B) AROMÁTICOS-ASFALTENOS, C) AROMÁTICOS-RESINAS-ASFALTENOS. ....	42
<b>FIGURA 15.</b> CURVA CINÉTICA DE SEPARACIÓN PARA LAS MEZCLAS DE LAS FRACCIONES SARA DEL FV4. ....	43
<b>FIGURA 16.</b> CURVA CINÉTICA DE SEPARACIÓN PARA LAS MEZCLAS DE LAS FRACCIONES SARA DEL FV4 VARIANDO LA CONCENTRACIÓN DE RESINAS. ....	44

## LISTA DE TABLAS

*Pág.*

<b>TABLA 1.</b> ANÁLISIS SARA, GRAVEDAD API, METALES Y DENSIDAD DE LAS MUESTRAS DE FONDOS DE VACÍO.....	22
<b>TABLA 2.</b> PARÁMETROS OPTIMIZADOS DE LAS CURVAS DE FLUJO PARA EL FV1 Y SUS FRACCIONES SARA TRAS AJUSTAR EL MODELO SKM. ....	34
<b>TABLA 3 .</b> PARÁMETROS VISCOELÁSTICOS PARA Fv1. ....	40
<b>TABLA 4 .</b> PARÁMETROS VISCOELÁSTICOS PARA Fv2. ....	40
<b>TABLA 5.</b> DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PARTÍCULA PARA LAS MEZCLAS DE LAS FRACCIONES SARA DEL FV4 VARIANDO LA CONCENTRACIÓN DE RESINAS Y AROMÁTICOS. ....	44

## LISTA DE ANEXOS

	<i>Pag.</i>
<b>ANEXO A.</b> CLASIFICACIÓN DE LOS FLUIDOS SEGÚN SU COMPORTAMIENTO REOLÓGICO. .61	
<b>ANEXO B.</b> ENSAYOS ROTACIONALES .....61	
<b>ANEXO C.</b> PRUEBAS PRELIMINARES .....63	
<b>ANEXO D.</b> DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE TRABAJO.....64	
<b>ANEXO E.</b> MONTAJE PARA LA PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.....65	
<b>ANEXO F.</b> PRUEBAS DSC .....66	
<b>ANEXO G.</b> DETERMINACIÓN DE LA TEMPERATURA DE TRABAJO .....67	
<b>ANEXO H.</b> RESULTADOS DE LA TÉCNICA LUMiSizer .....68	

## RESUMEN

**TÍTULO:** EVALUACIÓN REOLÓGICA DE LAS FRACCIONES SARA DE FONDOS DE VACÍO\*

**AUTORES:** JANNER LEONARDO CARRILLO RINCÓN, INGRID JOHANA MESA FONSECA\*\*.

**PALABRAS CLAVES:** Fondos de Vacío, Fracciones SARA, Reología, viscosidad, LUMiSizer, estabilidad.

### DESCRIPCIÓN:

Las propiedades reológicas de los fondos de vacío dependen de las proporciones en que están presentes sus componentes, las cuales varían de acuerdo con el origen de los crudos. En este trabajo de investigación, se presentan los resultados experimentales de la evaluación reológica de cuatro fondos de vacío provenientes de crudos colombianos y sus fracciones SARA. Se realizaron pruebas rotacionales y oscilatorias, además de un análisis de estabilidad mediante LUMiSizer. Los resultados reológicos mostraron que tanto las fracciones SARA como los fondos de vacío presentan un comportamiento pseudoplástico. También se evaluó el efecto de la concentración y la naturaleza de las fracciones, demostrando que las resinas y aromáticos pueden disociar agregados de asfaltenos y estabilizarlos; dando lugar a una disminución de la viscosidad. Además, mediante la técnica de LUMiSizer se encontró que, con el aumento de la concentración de las resinas, la estabilidad de la mezcla (asfaltenos, resinas) aumenta, adicional al análisis de inestabilidad se determinaron tamaños de aglomerados, al realizar las mezclas se aprecia una reducción de tamaño de los agregados aproximadamente del 40% para el caso de la mezcla Asfaltenos-(50%) Resinas.

---

\* Trabajo de grado

\*\* Facultad de ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director PhD. Arlex Chaves Guerrero. Co-directora M.Sc. María Daniela Contreras Mateus. Co-director Dr. Adan Yovani León Bermúdez.

## ABSTRACT

**TITLE:** RHEOLOGICAL EVALUATION OF SARA FRACTIONS OF VACUUM RESIDUES\*

**AUTHORS:** JANNER LEONARDO CARRILLO RINCÓN, INGRID JOHANA MESA FONSECA\*\*

**KEYWORDS:** vacuum residues, SARA fractions, rheology, viscosity, LUMiSizer, stability.

### DESCRIPTION:

The rheological properties of the vacuum residue depend on the proportion of their components, their proportions change according to the oil origin. This research presents experimental results of the rheological evaluation of four vacuum residues from Colombian oils and their SARA fractions. Was realized as well as oscillatory and rotational tests, in addition, a stabilization analysis using LUMiSizer. Rheological results show that SARA fractions and vacuum residue present pseudoplastic behavior, furthermore, the concentration effect and nature of fractions was evaluated. Both exhibited that resins and aromatic could dissociate and stabilize aggregates of asphaltenes. Such behavior generates a decreasing in viscosity. Moreover, LUMiSizer technique showed when resins concentration increases, the stability of the mixture (asphaltene, resins) becomes higher. Additional to the instability analysis, size of agglomerates was determined. A reduction of about 40% in the size of the aggregates was observed for the mixture of Asphaltenes- (50%) Resins.

---

\* Bachelor thesis

\*\* Physic-chemist Engineering Faculty. Chemical Engineering School. Director PhD. Arlex Chaves Guerrero. Co-directora M.Sc. María Daniela Contreras Mateus. Co-director Dr. Adan Yovani León Bermúdez.

## INTRODUCCIÓN

Debido a la disminución de las reservas de petróleo convencional en las últimas dos décadas y al incremento en la demanda de energía, la industria del petróleo ha mostrado un gran interés por el desarrollo de crudos no convencionales (pesados y extra pesados). Éstos representan el 70% de las reservas mundiales de petróleo, de los cuales, el 25 % corresponde a crudos pesados y el restante a crudos extra pesados [1]. En Colombia se ha evidenciado un incremento dinámico en la producción de crudos pesados, pronosticándose que llegará a ser el 60% del total de la producción en el 2018 [1]. No obstante, debido a su alta viscosidad y baja gravedad API en relación con crudos livianos, los procesos de extracción, transporte y refinación que usan este tipo de crudo, necesitan ser rediseñados con el fin de hacerlos más eficientes. Uno de los subproductos del proceso de refinación de crudos no convencionales son los fondos de vacío (Fv), los cuales proyectan rendimientos entre 35 a 60% con base en el crudo procesado [2][3][4]. Por consiguiente, las refinerías se han visto en la necesidad de modificar y/o desarrollar nuevos procesos que permitan procesar y transportar de manera eficiente estas cargas complejas.

Según estadísticas de la Agencia Internacional de Energía (AIE) y la Agencia Nacional de Hidrocarburos (ANH), los fondos de vacío provenientes de crudos no convencionales se pueden tratar en procesos alternos, como el desasfaltado y procesos de conversión (craqueo) para lograr un mayor aprovechamiento. Por tanto, con las mejoras en estos procesos es posible obtener mayores beneficios de los fondos de vacío y sus subproductos, los cuales han sido desaprovechados en la preparación de combustóleos y asfaltos [5][6][7].

Operacionalmente, los fondos de vacío se definen como la fracción del petróleo no destilable a presiones de vacío para temperaturas equivalentes atmosféricas superiores a 525°C; asimismo, su naturaleza depende de la composición y contenido de sus constituyentes, los cuales varían en un amplio rango de pesos moleculares desde hidrocarburos parafínicos y nafténicos hasta hidrocarburos aromáticos [5]. En forma general, la clasificación y comparación de los fondos de vacío se ha realizado con base en su composición fraccional SARA teniendo en cuenta la solubilidad y polaridad. Este método separa todos los componentes del fondo de vacío en cuatro familias de compuestos orgánicos bien definidos: saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos.

Los saturados se definen como hidrocarburos no polares, constituidos por algunos *n*-alcanos con muy pocos átomos polares o anillos aromáticos. Esta fracción representa entre un 5% y un 20% en peso del fondo de vacío [8]. Los aromáticos son los componentes más abundantes en el fondo de vacío junto con las resinas en una proporción aproximada de 30-45% en peso; están constituidos por cadenas alifáticas con anillos aromáticos ligeramente condensados y presentan polaridad intermedia [8]. Por otra parte, las resinas también llamadas aromáticos polares se pueden definir como una fracción del crudo intermedia entre la parte más pesada y polar (asfaltenos) y las fracciones relativamente no polares (maltenos) [9]. Por lo general, las resinas contienen anillos aromáticos fusionados, con una estructura más probable correspondiente a 2-4 anillos [8]. Finalmente, los asfaltenos, considerados los compuestos más pesados del crudo son hidrocarburos polares formados por series de moléculas que contienen regiones aromáticas, varios anillos heteroaromáticos y nafténicos, y ramas relativamente parafínicas [10]. Esta fracción es considerada la más problemática debido a su tendencia a agregarse y precipitarse durante la producción y transporte del crudo. Razón por la cual ha sido objeto de numerosas investigaciones dentro de las que se destacan; el efecto de

los asfaltenos en la cristalización y precipitación de ceras parafínicas en el petróleo crudo [11] [12].

En las últimas décadas, algunos autores (Sheu, Storm, shenghua, Ali Ghaffari) se han enfocado en el estudio de la naturaleza y reología de las fracciones pesadas (asfaltenos y resinas) de fondos de vacío. Sheu *et al.* [13], se centraron en investigar las propiedades reológicas de las fracciones de fondos de vacío en solventes orgánicos, con el fin de determinar la estructura coloidal y la interacción entre partículas y disolventes. Asimismo, estudiaron el efecto de la temperatura sobre la viscosidad de los asfaltenos en tolueno. Reportando que, las fracciones tanto ligeras como pesadas forman partículas coloidales en estos solventes, y las mezclas muestran un comportamiento newtoniano. En 1997 Li. *et al.* [14] estudiaron las estructuras coloidales de fondos de vacío y su estabilidad térmica en términos de las fracciones SARA, mediante microscopía electrónica de transmisión de replicación por criofractura (FFRTEM). Ellos concluyeron que los compuestos aromáticos hacen la mayor contribución a la estabilidad coloidal del fondo de vacío; que las resinas ayudan a mantener la estabilidad coloidal, proporcionando a los asfaltenos una peptizabilidad crítica; y que los saturados siempre agravan la estabilidad de las estructuras coloidales de los fondos de vacío. En 2017 Ghaffari *et al.* [15] investigaron el efecto de la temperatura y el contenido de asfaltenos sobre el comportamiento reológico de fondos de vacío, encontrando un comportamiento antagónico, es decir, el incremento del contenido de asfaltenos aumenta el punto de fluencia y la viscosidad.

Debido a la poca disponibilidad de estudios enfocados en las propiedades reológicas de los fondos de vacío, esta revisión se complementó con investigaciones sobre el comportamiento reológico de las fracciones pesadas en fluidos de la misma naturaleza como los crudos pesados. Por ejemplo, Argillier *et*

*al.* [16] estudiaron el comportamiento reológico de un crudo pesado en relación con su estructura interna, considerando simultáneamente asfaltenos y resinas. Ellos concluyeron que el origen de la alta viscosidad de este crudo proviene del enredo de partículas de asfaltenos solvatadas y estabilizadas por moléculas de resina. Además, evidenciaron una fuerte influencia de la temperatura en la reología de los crudos pesados. Pierre *et al.* [17] estudiaron la influencia de los dos componentes más pesados y polares del crudo: asfaltenos y resinas, mediante experimentos reológicos y estructurales (“SAXS” de dispersión de rayos X a bajos ángulos) con el objetivo de relacionar las propiedades macroscópicas y microscópicas de los crudos. Ellos encontraron que las resinas disocian y estabilizan los asfaltenos, reduciendo la viscosidad de las soluciones. Además, demostraron la existencia de una concentración crítica, por encima de la cual los asfaltenos ya no son partículas independientes, sino, que están superpuestos. Hinkle *et al.* [18] realizaron ensayos reológicos de asfaltenos a diferentes concentraciones de resinas, reportando, que la variación de la viscosidad en el crudo no depende sólo del contenido de asfaltenos sino de la sinergia generada entre resinas y asfaltenos.

La revisión del estado del arte evidencia que no hay estudios donde se evalúe el papel de cada una de las fracciones SARA en las propiedades reológicas y estructura del fondo de vacío, pues se han enfocado a estudiar el efecto de los asfaltenos y resinas. Sin embargo, aromáticos y saturados pueden tener un impacto importante en la reología de fondos de vacío. Teniendo en cuenta lo anterior, esta investigación se enfocó en la evaluación reológica de los fondos de vacío y sus respectivas fracciones SARA, con el propósito de aportar evidencia experimental que permita comprender la relación entre la composición del fondo de vacío y sus propiedades reológicas (viscosidad, esfuerzo de corte, tixotropía y viscoelasticidad).

# 1 MARCO TEÓRICO

## 1.1 GENERALIDADES DE FONDOS DE VACÍO

Los fondos de vacío provienen del proceso de destilación del petróleo, es la fracción con mayor punto de ebullición del crudo. Sus dos principales componentes son los asfaltenos y maltenos; estos últimos a su vez se componen de aromáticos, saturados y resinas. Paliukaitė *et al.* [19] los describe como un sistema coloidal que consiste en micelas de asfaltenos de alto peso molecular dispersas en maltenos de bajo peso molecular. Las propiedades de los fondos de vacío dependen en gran medida del tipo de crudo procesado y la tecnología de producción.

## 1.2 FRACCIONES SARA

La caracterización de fondos de vacío (considerando que es un sistema complejo compuesto por hidrocarburos y heteroátomos), generalmente se hace mediante un proceso de fraccionamiento por solventes, de la que se obtienen cuatro familias (Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos) de naturaleza química diferente [19] [8]. Las cuatro fracciones obtenidas se pueden definir de la siguiente manera:

**Saturados:** Es un líquido transparente cuando está aislado, presenta el peso molecular más bajo de los cuatro componentes del fondo de vacío, alrededor de 600 Daltons y consiste en estructuras de cadena lineal y ramificada, su parámetro de solubilidad se encuentra entre 15 y 17 (MPa)<sup>0.5</sup> [19] [8].

**Aromáticos:** Son líquidos de color variable entre amarillo y rojo; contienen uno o más núcleos aromáticos como, los sistemas de anillos de benceno, naftaleno y fenantreno que pueden estar enlazados con anillos de naftaleno (sustituidos) o cadenas laterales de parafina [20]. Esta fracción constituye la mayor parte del fondo de vacío junto con las resinas; su peso molecular está por el orden de 800 Daltons y su parámetro de solubilidad está entre 17 y 18.5 (MPa)<sup>0.5</sup> [19].

**Resinas:** También llamadas aromáticas polares son sólidos duros de color negro brillante y pueden estar entre un 30-45% en peso. Su peso molecular oscila entre 300 y 2000 Daltons y el parámetro de solubilidad entre 18.5 y 20 (MPa)<sup>0.5</sup> [19]. Desempeñan un papel crucial en la estabilidad, ya que actúan como un estabilizador para los asfaltenos [8], además de ser importantes para las propiedades adhesivas del fondo de vacío.

**Asfaltenos:** Son sólidos amorfos, constituidos por compuestos poli-ciclo-aromáticos [21]. Es considerada la fracción más pesada y polar del fondo de vacío. De las cuatro fracciones, es la que contiene la mayor concentración de heteroátomos (N, O, S) y de metales como níquel, hierro y vanadio [2]. Ostentan un alto peso molecular, entre 800-3500 Daltons y su parámetro de solubilidad se encuentra entre 17.6 y 21.7 (MPa)<sup>0.5</sup> [19].

### 1.3 PROPIEDADES REOLÓGICAS DE FLUIDOS COMPLEJOS

La reología es la ciencia que estudia el flujo y la deformación de la materia por medio del análisis de las respuestas de un material a la aplicación de una tensión o esfuerzo cortante [22]. Los fluidos pueden clasificarse en dos grandes grupos: Newtonianos y no-Newtonianos. Los Newtonianos se caracterizan por seguir una relación lineal entre el esfuerzo de corte ( $\tau$ ) y la velocidad de deformación ( $\dot{\gamma}$ ); Por otro lado, los fluidos no-Newtonianos además de que ( $\tau = \eta\dot{\gamma}^n$ ), pueden depender del tiempo (viscoplasticos), e incluso de la historia de la deformación como es el caso de los fluidos tixotrópicos y reopécticos [23]. En la Figura 1a del Anexo A se muestra la clasificación de los fluidos según su comportamiento reológico.

**1.3.1 Caracterización de fluidos viscoelásticos**, existen al menos tres tipos de ensayos para caracterizar el comportamiento de materiales viscoelásticos que se describen a continuación. I) Ensayos estáticos, cuyo objetivo es observar el comportamiento del material por largos periodos de carga [24][25][26]; II) Ensayos de transición, aplicados comúnmente en periodos de carga cortos y III) oscilatorios. Éstos últimos se describirán detalladamente en el Anexo B, pues son los que se emplearon en este trabajo de investigación.

#### **1.4 ESTABILIDAD DE MEDIOS DISPERSOS (LUMISIZER)**

Esta técnica permite caracterizar de forma rápida los posibles fenómenos de flotación, coalescencia, floculación y sedimentación de sistemas, tras ser sometidos a centrifugación. LUMiSizer consta de un sistema óptico que trabaja en conjunto con un transmisor y un receptor de infrarrojo próximo (NIR) capaz de registrar los espectros de trasmisión de NIR a lo largo de una cubeta, en función del tiempo. El sistema óptico está acoplado a una centrifuga que posibilita el aumento de la fuerza gravitacional durante el registro de los espectros de transmisión de NIR. [29] Además, se puede obtener datos predictivos de las alteraciones físicas a diferentes valores de tiempo y temperatura.

## 2 METODOLOGÍA

Para el proceso de experimentación se seleccionaron cuatro fondos de vacío con sus fracciones SARA. En la Figura 2 se presenta de forma esquemática la metodología experimental realizada en este trabajo.

**Figura 1.** Metodología experimental.



*Fuente: Autores*

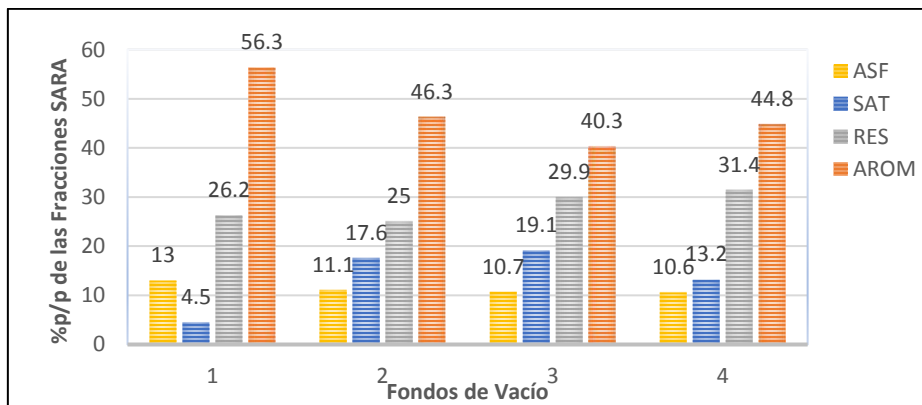
### 2.1 MATERIALES

Se emplearon cuatro fondos de vacío y sus respectivas fracciones SARA, obtenidos a partir de crudos pesados colombianos. La caracterización física como densidad y gravedad API (*ASTM D 4052*, *API-ASTM D 70*) y el análisis SARA de los fondos de vacío se obtuvieron por las *Normas ASTM D2007-03*, *D2549-02*, *D3279*, *D-4052/70*, *D-1250* y la *IP-143* expuestos en la Tabla 1 y Figura 3. Esta caracterización y fraccionamiento SARA fue realizado en un estudio previo por el Dr. Adán León.

**Tabla 1.** Análisis SARA, Gravedad API, Metales y Densidad de las muestras de fondos de vacío.

<b>Análisis</b>	<b>FV 1</b> <b>172067</b>	<b>FV 2</b> <b>166973</b>	<b>FV 3</b> <b>152682</b>	<b>FV 4</b> <b>168831</b>
Densidad a 15°C- ASTM D 4052, (g/ml)	1,0181	1,0159	0,9875	1,013
Gravedad API-ASTM D 70	7,4	7,7	11,7	8,1
<b>Análisis SARA</b>				
Saturados (%w)	4,5	17,6	19,1	13,2
Aromáticos (%w)	56,3	46,3	40,3	44,8
Resinas (%w)	26,2	25	29,9	31,4
Asfaltenos (%w)	13	11,1	10,7	10,6
<b>Metales</b>				
Calcio por A.A, (mg/kg).	37,1	31,8	44,94	72,5
Vanadio por A.A, (mg/kg).	167,36	189,81	247,18	260,2
Níquel por AA, (mg/kg).	67,15	123,81	109,61	130,59

**Figura 2.** Composición química de los fondos de vacío.



Fuente: Autores

## **2.2 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS PARA ENSAYOS REOLÓGICOS**

Debido a la naturaleza sólida de los asfaltenos y resinas, fue necesario diluir estas fracciones en un solvente orgánico. El procedimiento inicial consistió en la preparación de soluciones 70 % en peso del fondo de vacío en tolueno [30] [31] de acuerdo con el procedimiento mostrado en el Anexo C. Para el caso de las fracciones SARA se realizaron mezclas teniendo en cuenta la proporción de éstas en el fondo de vacío y se mantuvo la concentración de 30% p/p de tolueno. La determinación de esta concentración se reporta en el Anexo D.

Las soluciones se prepararon en un montaje compuesto por un balón de tres bocas, un condensador y una placa magnética con calentamiento para el control de la temperatura como se muestra en el Anexo E. Las mezclas se agitaron a 700 rpm y 80°C durante 24 horas con el objetivo de fundir completamente las parafinas y que los asfaltenos pudieran entrar en la estructura [11]. Finalmente, las muestras fueron almacenadas en recipientes sellados a temperatura ambiente.

El comportamiento térmico de los fondos de vacío fue estudiado mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) buscando determinar posibles fracciones cristalizables, que afectan el comportamiento reológico del material. El detalle de las pruebas DSC pueden consultarse en el Anexo F.

Se prepararon diferentes muestras a 80°C bajo agitación por 24h, de las tres fracciones siguientes: mezclas de compuestos aromáticos, resinas y asfaltenos en la proporción correspondiente al Fv2 original, es decir, 46,3%, 25%, 11,1% en peso respectivamente.

## **2.3 MEDICIONES REOLÓGICAS**

Las mediciones reológicas de las muestras se realizaron en un reómetro Anton Paar MCR-302 con geometría de platos paralelos de 20 mm de diámetro, equipado con un baño térmico (Julabo F-32) para el control de la temperatura, y un software

RheoPlus V3.62. situado en las instalaciones del laboratorio FIRST en UIS-Guatiguará.

Para cada ensayo se depositó aproximadamente 0,3 ml de muestra sobre la placa fija del reómetro y se estableció una brecha operativa entre platos de 0,5 mm para los fondos de vacío y 0,3 mm para las fracciones SARA. Para cada medición, se fijó un período de acondicionamiento estático durante 25 min, seguido de una aplicación de velocidad de deformación constante durante 5 min, para asegurar la homogenización térmica. Las pruebas reológicas usadas fueron rotacionales y oscilatorias.

### **2.3.1 Ensayos rotacionales**

**Curvas de flujo (viscosidad en función de la velocidad de deformación):** Se impusieron rampas logarítmicas de velocidad de deformación en un rango de 0,01 a 1000 s<sup>-1</sup> y se midió el esfuerzo cortante. Los experimentos se realizaron isotérmicamente a temperaturas que varían de 278 a 298 K.

**Curvas de viscosidad en función de la temperatura:** Se realizaron pruebas de viscosidad versus temperatura, con una velocidad de deformación constante de 1 s<sup>-1</sup> y una tasa de enfriamiento de 0,25 °C min<sup>-1</sup>. Para el caso de los fondos de vacío se definió el intervalo de 80 a 40 °C, temperatura en la cual fue posible realizar los ensayos reológicos debido a su estado sólido a temperaturas inferiores. Para las fracciones SARA, se evaluaron en un rango de 20 a 10 °C, con el fin de encontrar la temperatura a la cual se alcanzaba la viscosidad del fondo de vacío a 80°C, ver Anexo G.

**2.3.2 Ensayos oscilatorios (SAOS)**, en las pruebas oscilatorias se realizó inicialmente un barrido de amplitud, en un rango de 0,01 a 100 % a frecuencia de oscilación de 10 rad/s, con el fin de cuantificar las componentes viscosa y elástica, y determinar la deformación porcentual en la que el material se encuentra en la región de viscoelasticidad lineal. De esta forma, queda asegurado que en toda la banda de frecuencia que se está realizando el estudio, el módulo complejo ( $G^*$ ) es independiente de la deformación.

Después de determinada la tensión de cizallamiento se realizó un barrido de frecuencia. Para ello, se aplicó a la muestra una deformación en el rango de frecuencias de 0,1-1000 Hz bajo un esfuerzo oscilatorio constante seleccionado en el ensayo de amplitud.

Complementario a las gráficas, se determinaron algunos parámetros viscoelásticos como  $G^*$  que puede ser relacionado con la resistencia del material a diferentes velocidades y el ángulo de fase ( $\delta$ ) que proporciona información sobre la razón entre la respuesta elástica y viscosa, que ayudan a establecer el comportamiento viscoelástico de las muestras mediante la relación  $G''$  y  $G'$ , la cual expresa el grado en el que el material se aparta del comportamiento elástico ideal.

## **2.1 MODELACIÓN REOLÓGICA**

Las propiedades reológicas del fondo de vacío dependen de las proporciones en que están presentes sus componentes, las cuales varían principalmente de acuerdo con el origen de los crudos. Para describir el comportamiento reológico se emplean ecuaciones predictivas que permiten relacionar el esfuerzo o la viscosidad en función de la velocidad de deformación. El modelo que se utilizó en este trabajo para ajustar las curvas reológicas de los fondos de vacío y sus fracciones SARA fue el modelo *Structural Kinetics Model* (SK-Model), el cual fue ajustado a los datos experimentales por medio de un ajuste de mínimos cuadrados; procedimiento que implica inicialmente suponer los valores de los parámetros del modelo que luego se van optimizando hasta lograr el ajuste deseado de los datos experimentales [32]. El

modelo SK-Model ha sido utilizado para modelar el comportamiento mecánico de los fluidos viscoelásticos y tixotrópicos en fluidos complejos; y es dado por la siguiente ecuación:

$$n(\dot{\gamma}) = [1 - e^{(-m_0\dot{\gamma})}] \left[ \frac{(\sigma_0 - \sigma_{OD}) \cdot e^{(-m_1\dot{\gamma})} + \sigma_{OD}}{\dot{\gamma}} + k\dot{\gamma}^{(n-1)} \right] + n_{vis} \quad (1)$$

Este modelo SK consta de seis parámetros  $(\eta_{fs}, k, \eta_{us}, \sigma_{OD}, \sigma_0, \eta)$ , donde  $\eta$ ,  $k$  son el índice de consistencia y la constante de ley de potencia,  $\sigma_{OD}$ ,  $\sigma_0$  representan la tensión de fluencia dinámica y estática respectivamente, y  $\eta_{us}$ ,  $\eta_{fs}$  son la viscosidad límite inferior y superior, los cuales se obtienen gráficamente de los reogramas.

## 2.2 TIXOTROPÍA

Para verificar la posible existencia del comportamiento tixotrópico de las muestras, se empleó la técnica del ciclo de histéresis, La prueba consiste básicamente en determinar si los esfuerzos que el material experimenta al aplicar una deformación es el mismo cuando la velocidad de deformación incrementa que cuando disminuye a una velocidad constante. En caso de que el esfuerzo obtenido no sea el mismo, significa que el comportamiento reológico del material es dependiente del tiempo [33] [34].

## 2.3 PREPARACIÓN DE MUESTRAS PARA LUMiSizer

Con el fin de establecer relación entre la morfología de las fracciones SARA y el comportamiento reológico de las mismas, se realizó un estudio de estabilidad mediante la técnica LUMiSizer. Para ello, se prepararon mezclas de asfaltenos, resinas y aromáticos en tolueno y heptano con el fin de analizar el papel de estas en la estabilidad y tamaño de los agregados de asfaltenos ver Anexo H.

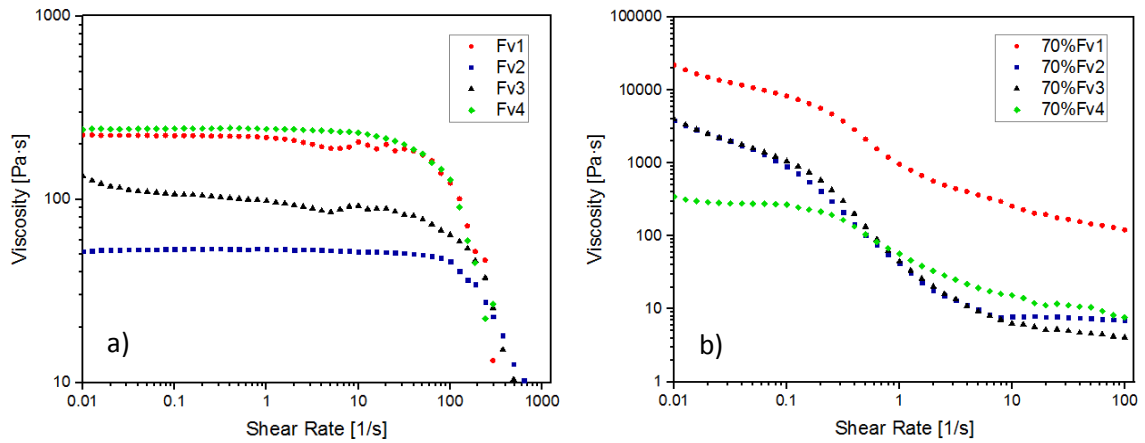
### 3 ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En esta sección se presenta el análisis de los resultados obtenidos siguiendo la metodología planteada en el capítulo anterior.

#### 3.1 ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DE LOS FONDOS DE VACÍO Y SUS FRACCIONES SARA.

Como se evidencia en las curvas de flujo de la Figura 3, los fondos de vacío y sus diluciones exhiben un comportamiento pseudoplástico, sin embargo, los fondos de vacío presentan un comportamiento Newtoniano en una zona más amplia de velocidad de deformación ( $0,01 \leq \dot{\gamma} \leq 10 \text{ s}^{-1}$ ) que, la de los respectivos fondos de vacío diluidos. El comportamiento a bajas tasas de deformación de los fondos de vacío y sus diluciones puede ser atribuido a que, el movimiento Browniano de las partículas dispersas que contrarresta los efectos de orientación producidos por la deformación cortante [25]. Sin embargo, a partir de una tasa de deformación de  $10 \text{ s}^{-1}$  sufre un adelgazamiento por cizalla, lo que indica que el efecto de orientación de las moléculas por causa del flujo es más pronunciado lo que hace que haya una caída drástica de la viscosidad.

**Figura 3.** Curvas de flujo. a) Fondos de vacío a 80°C y b) diluciones de los fondos de vacío a 20°C.



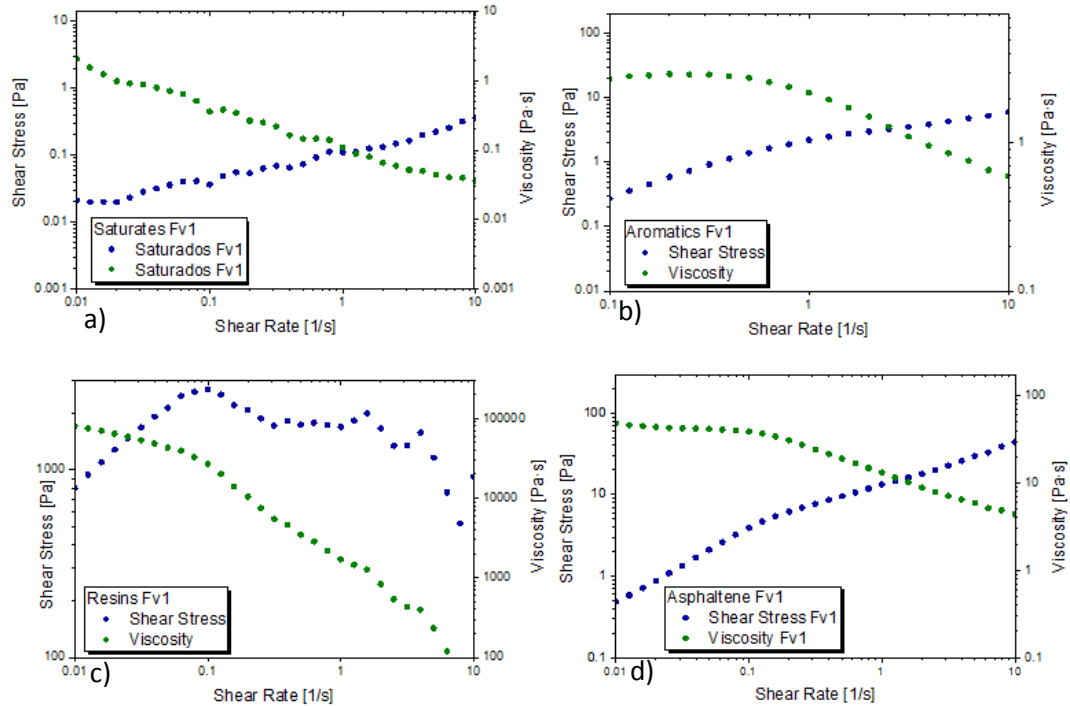
En la Figura 3b, se observa que las propiedades de flujo de las diluciones de los fondos de vacío son sensibles a la temperatura y a la cantidad del solvente. Según Behzadfar *et al.* [35] esta sensibilidad puede atribuirse a la heterogeneidad en la estructura del fondo de vacío a bajas temperaturas. Asimismo, Padula [27] reporta que el aumento de temperatura lleva a la solubilización de las capas y el aumento del movimiento Browniano de las partículas, dando lugar a un comportamiento reológico Newtoniano. Igualmente, investigaciones reportadas por Vargas [36] en asfaltos, muestran un comportamiento similar al observado en la Figura 3. Vargas afirma que este comportamiento puede atribuirse a la ruptura de los agregados moleculares de los asfaltos y a la orientación de partículas de asfaltos en capas que pueden fluir más fácilmente a medida que se incrementa la velocidad de corte, causando un descenso de la viscosidad aparente.

Sin embargo, se aprecia que la dilución del Fv1 exhibe la mayor viscosidad aparente respecto de las demás diluciones, esto puede deberse a que presentan el mayor contenido de asfaltos, dando lugar, como reporta Abdolhossein *et al.* [37], a un ligero crecimiento en el tamaño de agregados de asfaltos y, en consecuencia, en

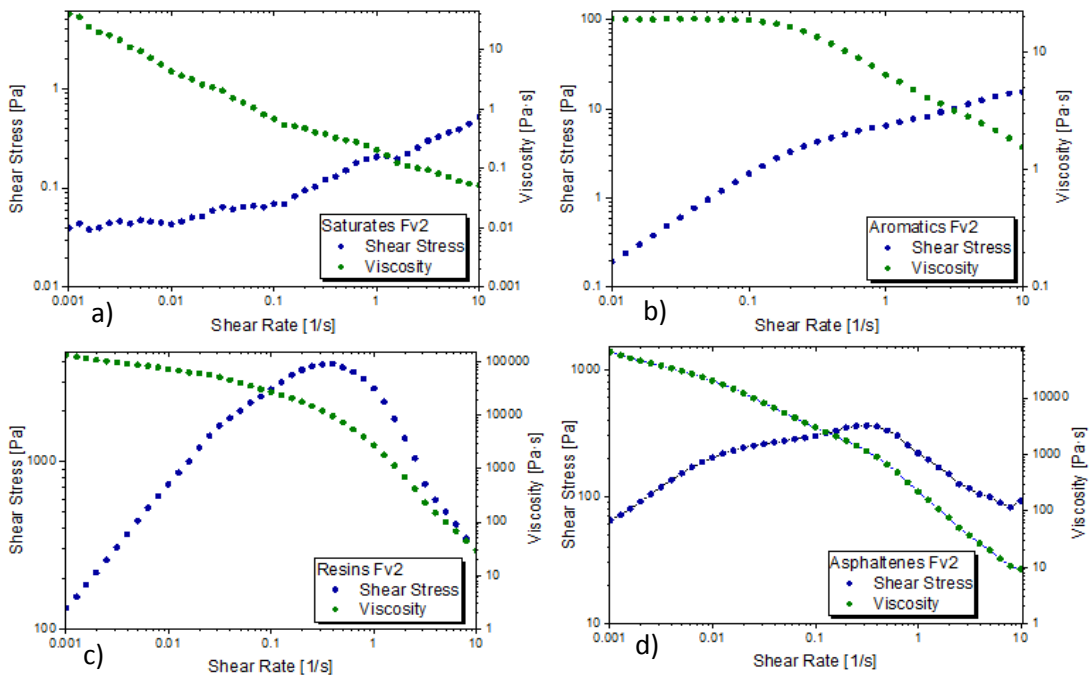
un incremento en la viscosidad aparente de la dilución, como se observa en la Figura 3b.

Para evidenciar la influencia de la concentración de cada una de las fracciones (SARA) en las propiedades reológicas de los fondos de vacío, se evaluaron las curvas de flujo de cada fracción por separado, así como de su mezcla en una proporción similar a la del fondo de vacío, como se ilustra en las Figuras 4 y 5.

**Figura 4.** Curvas de flujo fracciones SARA del Fv1. a) Saturados, b) aromáticos, c) resinas y d) asfaltenos (en verde la viscosidad y en azul el esfuerzo).



**Figura 5.** Curvas de flujo fracciones SARA del Fv2. a) Saturados, b) aromáticos, c) resinas y d) asfaltenos.

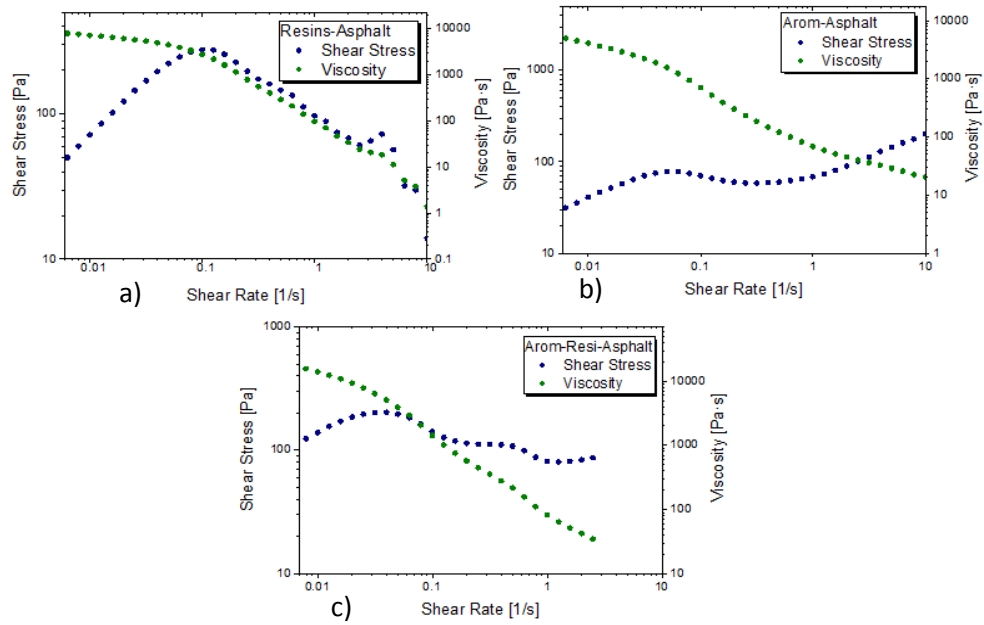


En la Figura 4 y 5, se observa el comportamiento reológico de las fracciones SARA. Los saturados de los Fv1 y Fv2, asfaltenos del Fv2, resinas Fv1 y Fv2, muestran una caída constante de su viscosidad aparente bajo todo el rango de velocidad de deformación estudiado, tal comportamiento no-Newtoniano puede ser el resultado de la orientación o alineación de la microestructura en orientación al flujo [38]. Además, estas fracciones son más sensibles a altos valores de velocidad de cizallamiento porque puede modificar su morfología y, en consecuencia, la respuesta reológica.

En cuanto a los aromáticos, presentan dos regiones diferentes; a bajas velocidades de deformación, exhiben un comportamiento newtoniano y la segunda región a altas tasas de deformación, muestran un comportamiento reofluidizante.

Adicionalmente, las grandes diferencias en el valor de la viscosidad indican el rol de estas fracciones sobre la viscosidad del fondo de vacío, como es el caso de los asfaltenos y resinas que ostentan la mayor viscosidad.

**Figura 6.** Curvas de flujos de las mezclas de las fracciones SARA Fv2. a) Resinas (25%)-asfaltenos (11,1%), b) aromáticos (46,3%)-asfaltenos (11,1%) y c) aromáticos (46,3%)-resinas (25%)-asfaltenos (11,1%).



En la Figura 6a se observa una reducción aproximadamente del 64% en la viscosidad de los asfaltenos y resinas respecto a la viscosidad de los asfaltenos solos, cuando estos se mezclan en una proporción similar a la que tiene originalmente en el fondo de vacío. Según Argillier *et al.* [18] puede estar relacionada, con la capacidad que poseen para disociar agregados de asfaltenos y en efecto, causar una disminución de la viscosidad aparente. Asimismo, Lian *et al.* [39] demostró que esta fracción actúa como un agente peptizante en los sistemas coloidales de asfalto debido a su alto contenido molecular y de grupos nafténicos e hidroxilo. Por otra parte, en la Figura 6b se aprecia una reducción del 79% en la

viscosidad de solución de asfaltenos cuando se combinan con aromáticos, esta caída está asociada según Li *et al.* [14], a que los aromáticos son la fracción que desempeñan el papel más importante en la estabilidad del fondo de vacío. Tales estudios fueron reportados para crudos y asfaltos, sin embargo, no se reportan investigaciones sobre la interacción de las fracciones para fondos de vacío.

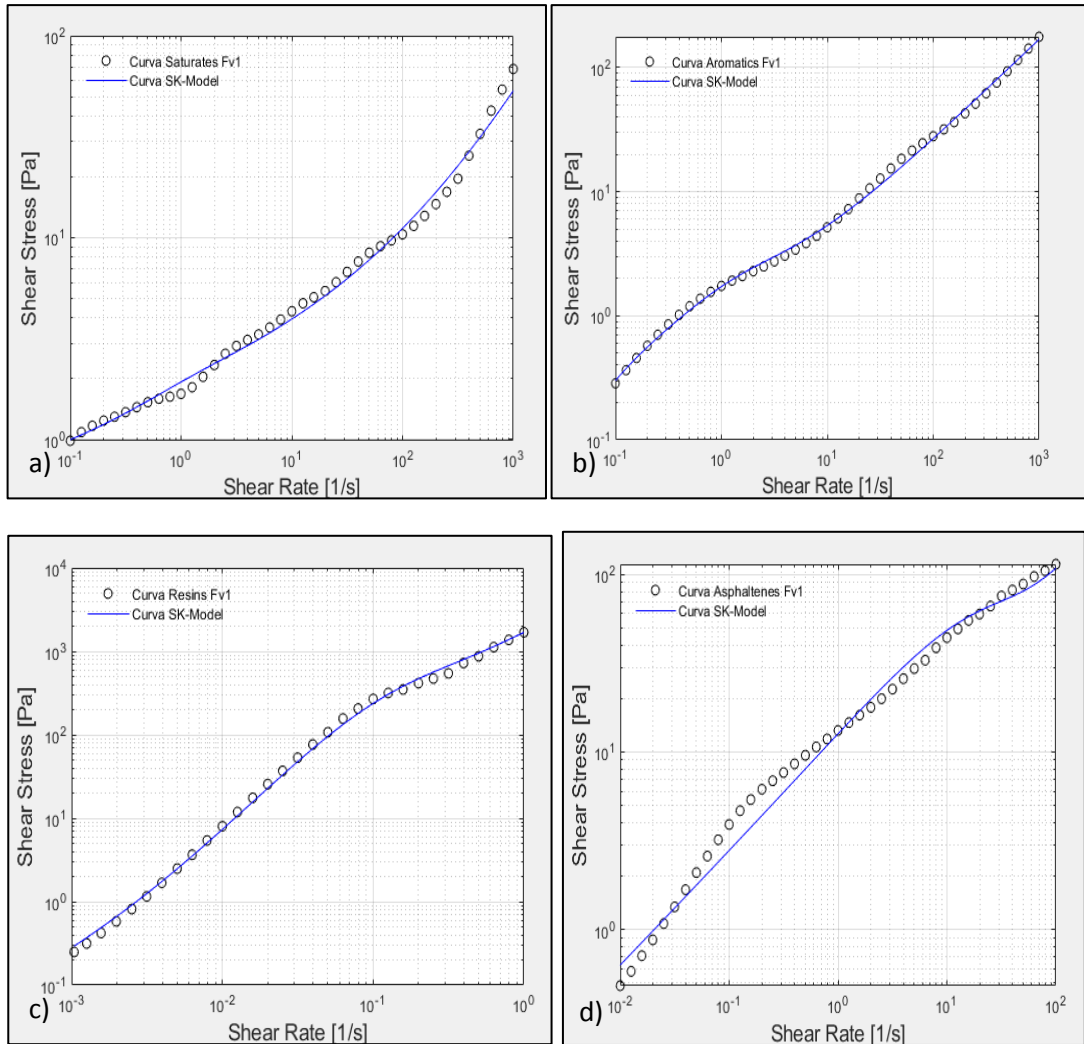
No obstante, en la Figura 6c para la mezcla de asfaltenos-resinas-aromáticos, la disminución no es tan significativa respecto a las otras mezclas, logrando una reducción del 32% de la viscosidad con respecto a los asfaltenos de la Figura 5d, posiblemente este comportamiento se debe al efecto sinérgico de las resinas con los aromáticos y asfaltenos.

### 3.2 MODELACIÓN REOLÓGICA

A partir de las curvas experimentales de flujo en estado estacionario, se estimaron gráficamente los parámetros ( $\eta_{fs}, K, \eta_{us}, \sigma_{OD}, \sigma_O, \eta$ ) del modelo SK como se ilustra en la Figura 1 del Anexo I. Estos parámetros son valores iniciales para el optimizador Levenberg-Marquardt [32] implementado en MATLAB, que se usó con el fin de reducir las incertidumbres asociadas con las estimaciones gráficas.

Como se puede observar en la Figura 4 y 5, los fluidos presentan un comportamiento mecánico no-Newtoniano en niveles de estrés pequeños, debido a que su microestructura a menudo les confiere un comportamiento elástico como se comprueba de las curvas de módulos de pérdida y almacenamiento en las Figuras 11 y 12. Cuando se produce un colapso importante de su microestructura se observa caídas en la viscosidad. Por esta razón una de las suposiciones para usar este modelo es la existencia de una microestructura cuyo estado puede describirse mediante un solo parámetro escalar ( $\lambda$ ) que varía entre 0 y 1; donde 0 corresponde a un estado completamente desestructurado y 1 corresponde a un estado completamente estructurado [40].

**Figura 7.** Ajuste del modelo SK a la curva de flujo experimental de las fracciones (SARA).



Las Figuras 7 a-d ilustran que el modelo SK se ajusta de forma consistente con los datos experimentales de las curvas de flujo, dado que el comportamiento del modelo a lo largo de todo el rango de velocidad de corte es el mismo que el de los datos experimentales, con un coeficiente de determinación ( $R^2$ ) mayor a 0,9. Este mismo comportamiento se puede observar en los demás Fv y fracciones SARA. No obstante, en el comportamiento de los asfaltenos del (Fv2), saturados y resinas del (Fv3), se observa que la curva de ajuste presenta desviación respecto a la curva de

flujo, debido a la transición de las tensiones de fluencia estáticas (máximos locales) y a las tensiones de fluencia dinámicas (mínimas locales).

En la Tabla 2, se presentan los valores de los parámetros del modelo SK obtenidos, así como el coeficiente de correlación resultante tras ajustar la ecuación del modelo SK a los datos de esfuerzo en función de la velocidad de deformación en estado estacionario.

**Tabla 2.** Parámetros optimizados de las curvas de flujo para el Fv1 y sus fracciones SARA tras ajustar el modelo SK.

Material	Power law indexes		Yield stresses		Limiting viscositie			Coe. Determination
	$\eta$	K	$\sigma_o$	$\sigma_{oD}$		$\eta_{us}$	$m_o$	
<b>Saturated</b>	0,325	1,123	0,478	0,854	0,049	170	1,41	0,998
<b>Aromatic</b>	0,6	0,690	0,203	1,572	0,13	19,9	1,27	0,999
<b>Resin</b>	0,9	1.212	0,1	237,9	235,7	15,9	10,6	0,997
<b>Asfaltene</b>	0,01	125,5	29,0	20,96	0,683	0,91	8,98	0,996

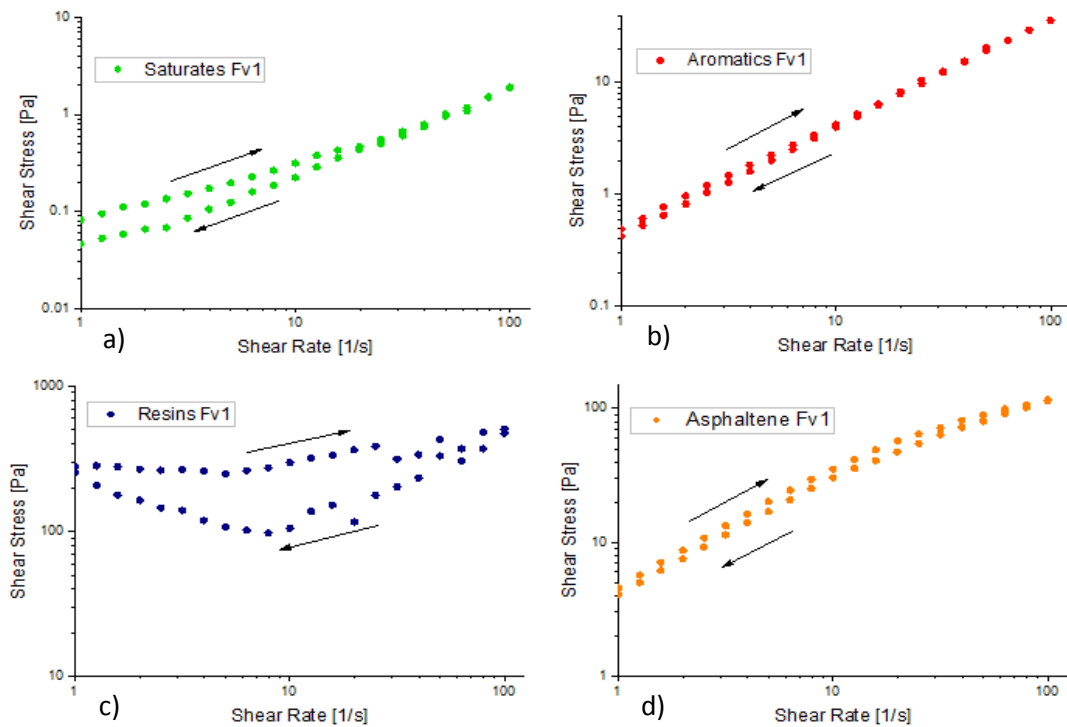
Adicionalmente, para  $\dot{\gamma} > 1$  se aprecia el inicio de la región de ley de potencia, que esta descrita por los parámetros  $\eta$  y  $k$ , como se observa en la Tabla 2. Todas las fracciones presentaron un valor de  $\eta < 1$  lo que ratifica que los fluidos presentan un comportamiento pseudoplástico o reofluidizante.

Además, se observa mediante los parámetros de tensión de fluencia estático y dinámico ( $\sigma_o, \sigma_{oD}$ ) que estos materiales pseudoplásticos presentan transiciones que pueden deberse a que el material sufre un rompimiento de su estructura, o a la alineación de las moléculas por causa del flujo. El parámetro de tensión de fluencia estática ( $\sigma_o$ ) se alcanza en regímenes de velocidad de deformación menores que diez garantizando el proceso de estructuración/desestructuración típica de materiales tixotrópicos [40].

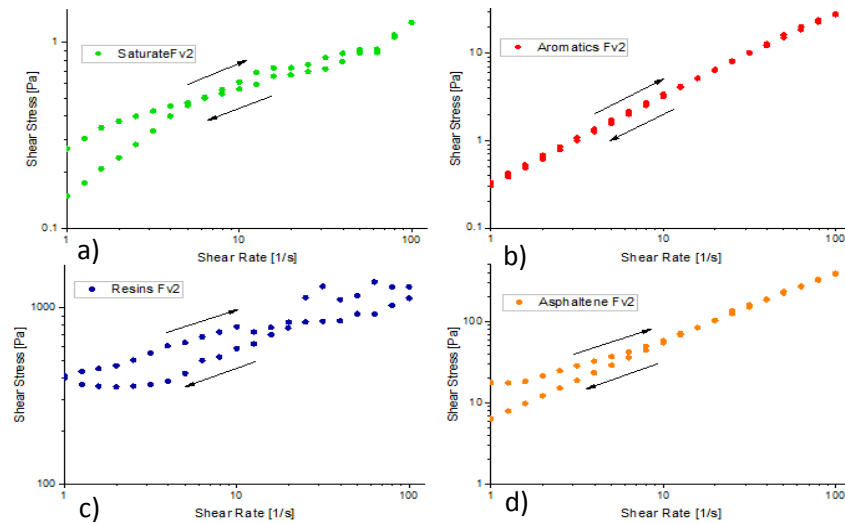
### 3.3 EFECTO DE LA TIXOTROPÍA EN FRACCIONES SARA DE LOS FONDOS DE VACÍO

En la Figura 8 y 9, se puede observar que las resinas del Fv1 y Fv2 presentan ciclos de histéresis, es decir, los esfuerzos que experimenta el material no siguen el mismo camino en la descomposición y recuperación de la estructura al ser sometido a un aumento y posterior disminución de la velocidad de deformación.

**Figura 8** . Curvas de flujo de las Fracciones SARA para el Fv1 obtenidas utilizando el ciclo de histéresis. a) Saturados, b) aromáticos, c) resinas y d) asfaltenos.



**Figura 9** . Curvas de flujo de las Fracciones SARA para el Fv2 obtenidas utilizando la técnica de histéresis. a) Saturados, b) aromáticos, c) resinas y d) asfaltenos.



El área entre las curvas es una medida del grado de tixotropía de la muestra y representa la energía consumida en la estructura, según Sabadini [41] la magnitud de la variación del esfuerzo en la ida y vuelta dependerá de las tasas a la que las estructuras que componen el material quiebran en relación a las tasas con que ellas se reforman. Asimismo, Garriga [42] afirma que estos cambios estructurales consisten en formación o destrucción de estructura tridimensional, formación o destrucción de uniones físicas o de entrecruzamientos entre las moléculas o simplemente cambio de orientación de las moléculas en el seno del fluido.

Caso contrario ocurre con las curvas de los aromáticos del Fv1, Fv2 y asfaltenos del Fv1, en la cual el área encerrada entre las curvas es cero, lo que indica que la viscosidad sigue el mismo camino en la descomposición y recuperación.

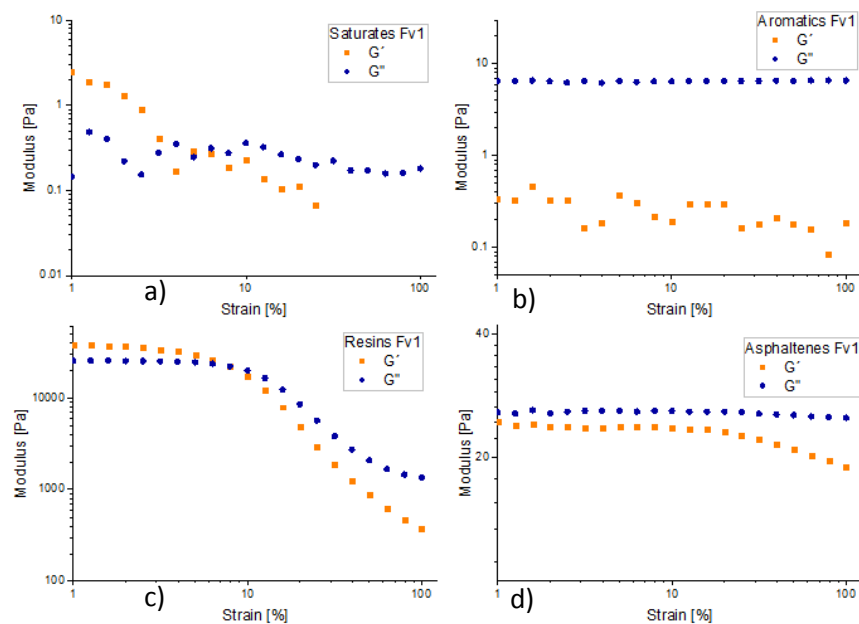
Por otra parte, en la curva de los saturados de los Fv1, Fv2 y asfaltenos del Fv2, la trayectoria de esfuerzo se retrasa en el final de la prueba, que se traducen en un punto más bajo que el esfuerzo de cizalla inicial, presentando un poco histéresis al final de prueba.

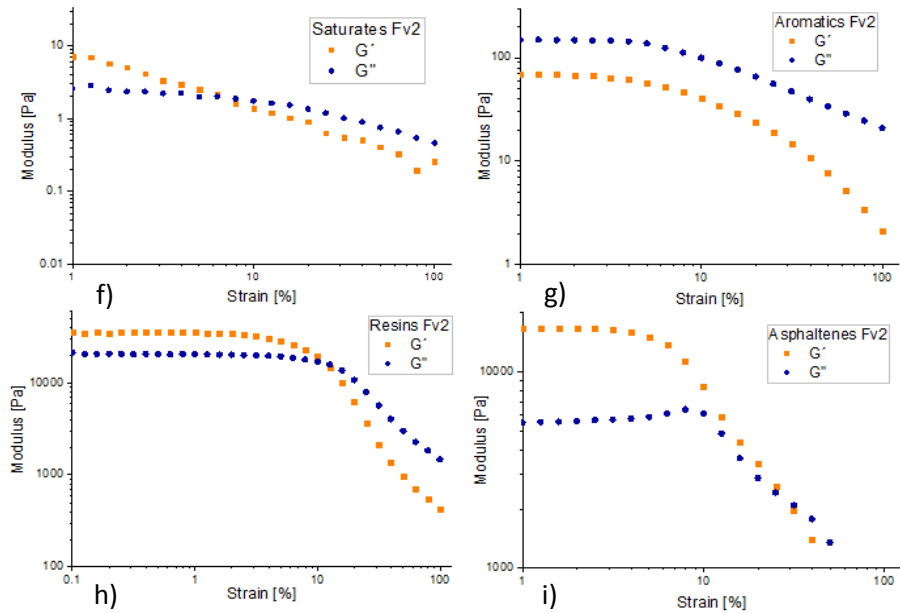
Esta histéresis observada en la respuesta reológica de estas fracciones refleja cómo la historia de corte afecta las mediciones reológicas. Para visualizar las curvas de tixotropía de los Fv, diluciones y fracciones del Fv 3 y Fv4 ver Anexo J.

### 3.4 ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO VISCOELÁSTICO

Las curvas de amplitud de las fracciones ilustradas en la Figura 10, exhiben una región de viscoelasticidad lineal, en la cual los módulos elásticos y viscosos del material son constantes e independiente de la amplitud de la deformación. Los valores de amplitud máxima seleccionados para el Fv1 son: aromáticos 7%, resinas 2%, asfaltenos 5%, y para el Fv2: saturados 2%, aromáticos 2%, resinas 1%, asfaltenos 2%. para el caso de los saturados del Fv1 no exhibe zona viscoelástica lineal, ya que no presenta módulo elástico, lo que indica que es un material puramente viscoso.

**Figura 10** . Ensayos reológicos de barrido de amplitud de las fracciones SARA para el Fv1 y Fv2 a frecuencia constante.

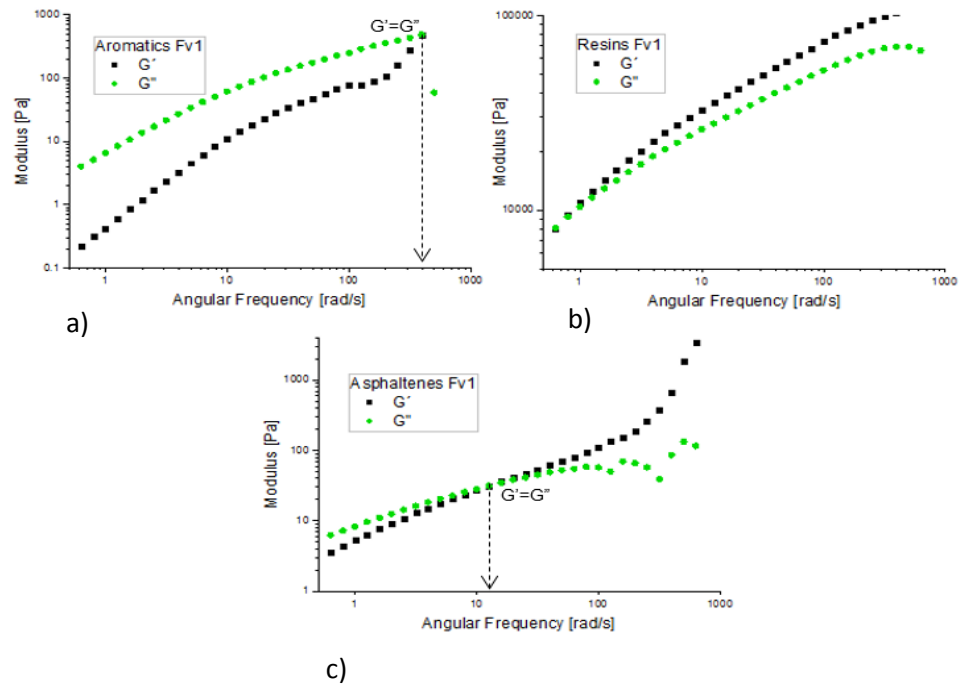




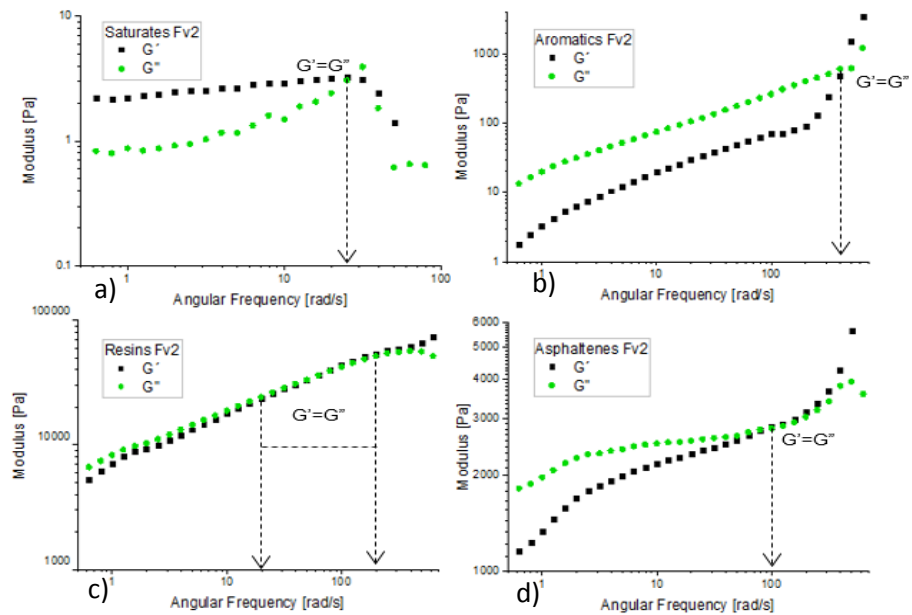
En las Figuras 11 y 12, se muestra el comportamiento de los módulos elástico  $G'$  y viscoso  $G''$  en función de la frecuencia para las fracciones SARA de los fondos Fv1 y Fv2.

En la curva de los asfaltenos de los Fv1, Fv2 y aromáticos del Fv2, se aprecia que el módulo de almacenamiento  $G'$  a tasas de frecuencia mayores a 100 rad/s es mayor, mientras que  $G''$  es mayor a bajas frecuencias. En estos resultados el punto de cruce señala una transición, a partir de la cual el comportamiento sólido domina sobre el comportamiento viscoso.

**Figura 11.** Ensayos reológicos de barrido de frecuencia. Curvas de los módulos  $G'$  y  $G''$  para las fracciones SARA del Fv1.



**Figura 12.** Ensayos reológicos de barrido de frecuencia. Curvas de los módulos  $G'$  y  $G''$  para las fracciones SARA del Fv2.



Además, se observa que para los asfaltenos del Fv1 el punto de cruce se produce a una frecuencia de 10 rad/s y para el caso de los asfaltenos del Fv2 este cruce se da aproximadamente en 100 rad/s.

Por otro lado, se aprecia que el módulo de pérdida  $G''$  para los aromáticos del Fv1, predomina sobre todo el rango de frecuencia, exhibiendo un comportamiento líquido-viscoso. Caso contrario ocurre con las resinas del Fv1 y saturados del Fv2, los cuales presentan comportamiento sólido-elástico debido a que el módulo de almacenamiento excede el módulo de pérdida ( $G' > G''$ ).

Por último, las resinas presentan un comportamiento diferente a las demás fracciones, en el cual, tanto el módulo de pérdida como el viscoso se superponen, es decir, la energía que se almacena es igual a la energía que se disipa.

**Tabla 3 .** Parámetros viscoelásticos para Fv1.

<b>Fv1</b>	<b>G' (Pa)</b>	<b>G'' (Pa)</b>	<b><math>\delta</math></b>	<b><math>\omega</math> (Hz)</b>	<b><math>n^*</math> (Pa·s)</b>	<b>G*(Pa)</b>
<b>S</b>	0,0668	0,0692	46,01	3,96	0,024	0,095
<b>A</b>	3,25	27,0	83,13	3,96	0,687	2,72
<b>R</b>	22.500	18.900	40,03	3,96	7.400	29.300
<b>A</b>	15,0	18,2	50,5	3,96	595,0	23,6

**Tabla 4 .** Parámetros viscoelásticos para Fv2.

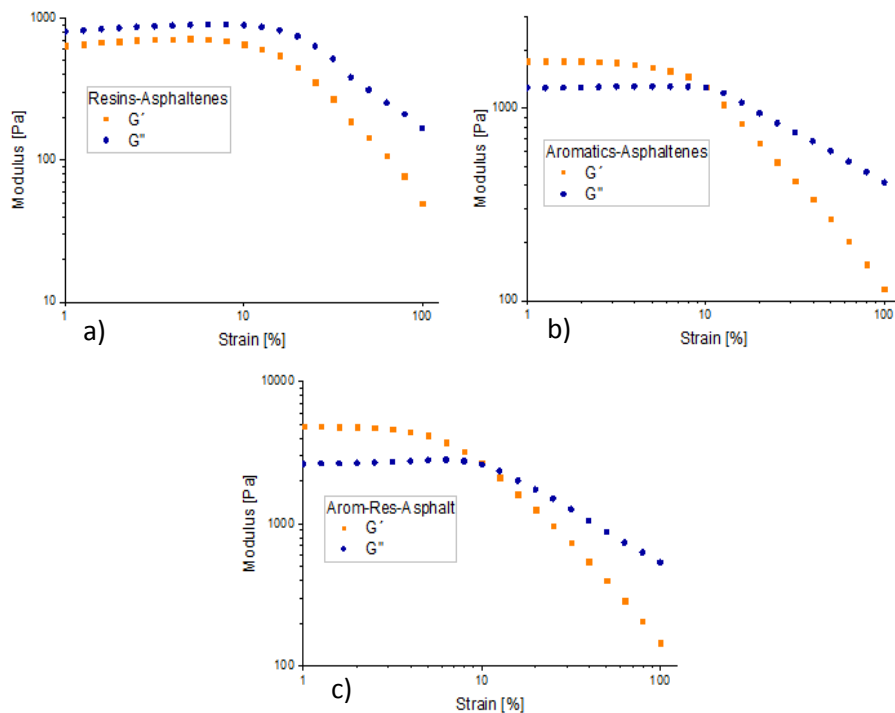
<b>Fv2</b>	<b>G' (Pa)</b>	<b>G'' (Pa)</b>	<b><math>\delta</math></b>	<b><math>\omega</math> (Hz)</b>	<b><math>n^*</math> (Pa·s)</b>	<b>G*(Pa)</b>
<b>S</b>	2,66	1,16	23,55	3,96	0,732	2,89
<b>A</b>	10,5	45,8	77,08	3,96	11,8	46,72
<b>R</b>	11.900	13.200	47,95	3,96	4.480	17.740
<b>A</b>	1.920	2.380	51,09	3,96	771,0	3.053

Como se observa en la Tabla 3, las muestras tienen un comportamiento intermedio entre estos dos extremos, sólido o líquido, de modo que, parte de la energía de deformación la disipan al fluir, mientras que almacenan otra parte, que se utiliza en

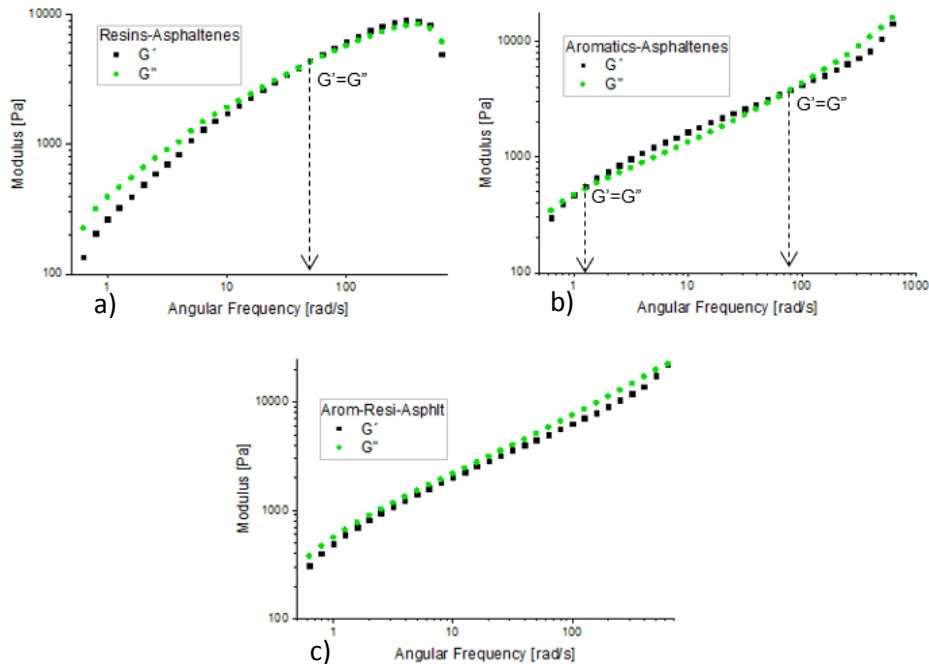
recuperar parcialmente la forma original al desaparecer la fuerza externa [42]. Esto se confirmó mediante los valores de ángulo de fase que oscilan entre 23 y 83° ratificando su carácter viscoelástico para todas las muestras.

Para determinar si el comportamiento de los Fv está dado por las interacciones entre las fracciones o, por el contrario, ese carácter viscoelástico se debe al aporte individual de las fracciones, se realizaron ensayos oscilatorios para las mezclas (Resinas-Asfaltenos, Aromáticos-Asfaltenos, Aromáticos-Resinas-Asfaltenos).

**Figura 13.** Ensayos reológicos de barrido de amplitud. Curvas de los módulos  $G'$  y  $G''$  para las mezclas del Fv2. a) resinas-asfaltenos, b) aromáticos-asfaltenos c) aromáticos-resinas-asfaltenos.



**Figura 14.** Ensayos reológicos de barrido de frecuencia. Curvas de los módulos  $G'$  y  $G''$  para las mezclas del Fv2. a) resinas-asfaltenos, b) aromáticos-asfaltenos y c) aromáticos-resinas-asfaltenos.



En la Figura 14. se observa que la mezcla de resinas-asfaltenos, presenta un comportamiento similar al de las resinas de la Figura 12, es decir, a bajas frecuencias el material disipa más energía de la que almacena ( $G'' > G'$ ), además se aprecia un punto de cruce ( $G'' = G'$ ) o superposición de los módulos a frecuencias cercanas a 100 rad/s, lo que indica, que la energía que disipa el material es igual a la que almacena. Sin embargo, la interacción de estas dos fracciones retarda el punto de intercepción.

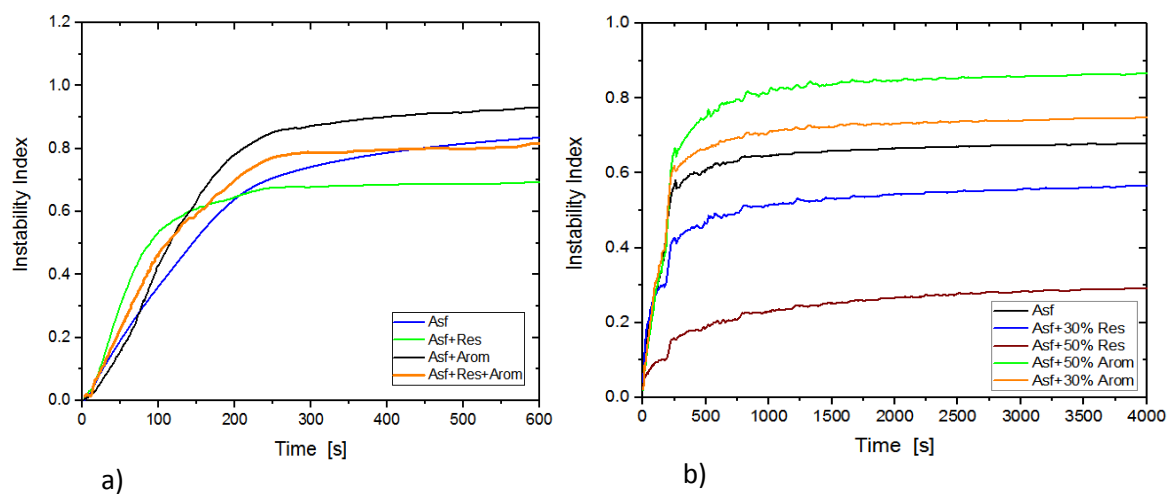
Por otra parte, para las mezclas aromáticos-asfaltenos y aromáticos-resinas-asfaltenos, no se observa un claro dominio de alguno de los módulos, ya que presentan una misma tendencia donde el carácter disipativo se mantiene próximo al carácter de almacenamiento en todo el rango de frecuencia. Para visualizar las curvas oscilatorias de las fracciones SARA del Fv 3 y Fv4 ver Anexo K.

### 3.5 ANÁLISIS DE ESTABILIDAD MEDIANTE LUMiSizer

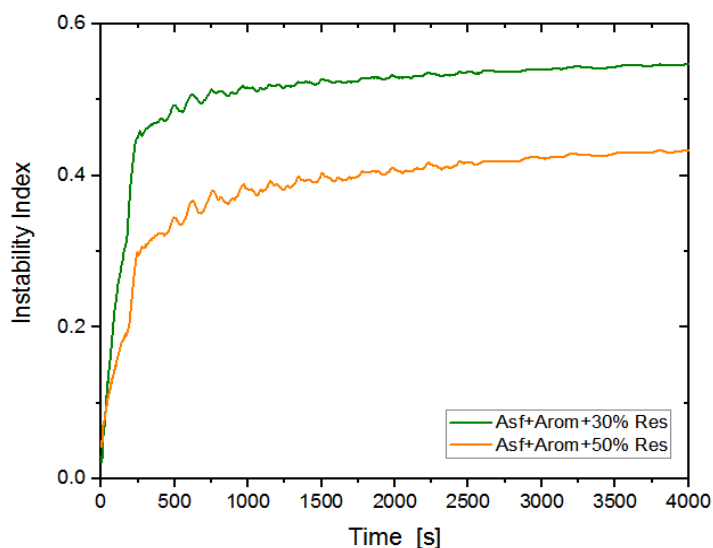
Para evaluar el tiempo y el grado de estabilidad de los asfaltenos a la modificación en la concentración de resinas y aromáticos, se prepararon muestras de asfaltenos, tolueno y heptano (70:30), a una velocidad de 700 rpm, durante 24 horas. Posteriormente se realizaron mezclas de resinas y aromáticos en diferentes proporciones (30% y 50%), manteniendo fija la fracción de asfaltenos. Como se evidencia en la figura 15b y 16, las resinas actúan como agentes peptizantes, reduciendo el grado de inestabilidad de los asfaltenos como se observó en las pruebas reológicas. Por otro parte, no fue posible evidenciar efecto de los aromáticos mediante LUMiSizer, ya que, al estar en contacto con un solvente alifático como el heptano, tienden a precipitar.

Los resultados muestran que, con el aumento en la concentración de resinas, la estabilidad de la mezcla (asfaltenos, resinas) aumenta.

**Figura 15.** Curva cinética de separación para las mezclas de las fracciones SARA del Fv4.



**Figura 16.** Curva cinética de separación para las mezclas de las fracciones SARA del Fv4 variando la concentración de resinas.



Adicional al análisis de inestabilidad, esta técnica permite estimar la distribución de tamaños de partículas de las mezclas como se aprecia en la Tabla 5. Donde se determinaron tamaños de aglomerados ligeramente más altos para asfaltenos que esta entre 1.386 nm, al realizar las mezclas se aprecia una reducción de tamaño de los agregados aproximadamente del 40% para el caso de la mezcla Asf-(50%)Res.

**Tabla 5.** Distribución de tamaño de partícula para las mezclas de las fracciones SARA del Fv4 variando la concentración de resinas y aromáticos.

	<b>Tamaño de partícula Medio en nm</b>
<b>Asfaltenos</b>	1.386
<b>Asf+(30%)Res</b>	1.240
<b>Asf+(50%)Res</b>	827,7
<b>Asf+(30%)Aro</b>	1.314
<b>Asf+(50%)Aro</b>	1.257
<b>Asf+Aro+(30%)Res</b>	1.339
<b>Asf+Aro+(50%)Res</b>	1.154

## 4 CONCLUSIONES

En este estudio se evaluaron cuatro fondos de vacío con sus respectivas fracciones SARA. Se desarrolló una metodología que permitió establecer las condiciones de concentración y temperatura adecuadas para caracterizar las muestras, observando que un 30% en peso de tolueno era conveniente para no alterar drásticamente su comportamiento reológico, además de trabajar con temperaturas por debajo de 20°C debido a la volatilidad del solvente.

Los ensayos reológicos permitieron caracterizar las fracciones SARA y los fondos de vacío, los cuales presentaron un comportamiento pseudoplástico. Por otra parte, a partir de los ensayos oscilatorios, se observó que todas las fracciones a excepción de los saturados de Fv1, Fv4, aromáticos del Fv3, Fv4; presentaron un comportamiento visco-elástico. Sin embargo, entre ellas se aprecian diferencias significativas en la magnitud y dominio de sus módulos. Esta caracterización, puede contribuir al entendimiento de los fenómenos físicos implícitos en la reología de los fondos de vacío.

Se evaluó el efecto de la concentración y la naturaleza de las fracciones, demostrando que las resinas pueden disociar los agregados de asfaltenos y estabilizarlos; dando lugar a una disminución de la viscosidad. Además, se evidenció que el carácter viscoso presente en los fondos de vacío es causado principalmente por los aromáticos, ya que predomina el módulo de pérdida ( $G''$ ) en toda la región de frecuencia estudiada.

## 5 RECOMENDACIONES

Estos resultados sugieren que es importante tener en cuenta la geometría del reómetro a utilizar para evitar efectos de volatilidad del solvente, Además, es importante tener una cantidad suficiente de muestra para garantizar reproducibilidad.

Una evaluación macroscópica (reológica) de un material va precedida de una evaluación microestructural mediante técnicas como SAXS y SANS con el fin de estudiar efectos en la estructura de las muestras debido al cizallamiento.

## CITAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] PEÑUELA MUÑOZ , Johann Humberto. Crudos pesados : la realidad del sector hidrocarburos de Colombia.En: *Virtualpro*, (184), 2017.p. 1–3.
- [2] BEHRENBRUCH, Peter y DEDIGAMA, Thivanka. Classification and characterisation of crude oils based on distillation properties. En:*Journal of Petroleum Science and Engineering*. Mayo, 2007. vol.57,1, p.166–180.
- [3] STRATIEV, Dicho, *et al.* Evaluation of crude oil quality. En: *Petroleum & Coal*. Enero, 2010. vol. 52, 1, p. 35–43.
- [4] RANA, Mohan,*et al.* A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua. En: *Fuel*. Junio, 2007. vol. 86, 9, p. 1216–1231.
- [5] CABRERA, Edna R, *et al.* Conversión de fondos de vacío de petróleo a semicoque. En: *Revista Energética* 37,Julio, 2007. p. 39-52.
- [6] ALLAWZI, Mamdouh, *et al.* CO<sub>2</sub> supercritical fluid extraction of Jordanian oil shale utilizing different co-solvents. En: *Fuel Processing Technology*. Octubre, 2011. vol. 92,10, p. 2016–2023.
- [7] CASTAÑEDA, L. C; MUÑOZ, J. A. y ANCHEYTA, J. Combined process schemes for upgrading of heavy petroleum.En: *Fuel*. Octubre, 2012. vol. 100, p. 110–127.
- [8] LESUEUR, Didier. The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification. En: *Advances in Colloid and Interface Science*. Enero, 2009. vol. 145, 1, p. 42–82.
- [9] CONTRERAS MATEUS, Maria Daniela y CARREÑO MOYANO, Diana Catherine. Evaluación del efecto de la concentración de asfaltenos en el comportamiento reológico y la precipitación de parafinas del crudo colorado 33.Tesis de grado en Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander.

Facultad fisicoquímica. 2015.pp.1-73.

**[10]** MURGICH, Juan. Intermolecular forces in aggregates of asphaltenes and resins. En: *Petroleum Science and Technology*. Octubre, 2001. vol. 20,9–10, p.983–997.

**[11]** PAVEL, Kriz y SIMON, Andersen. Effect of asphaltenes on crude oil wax crystallization. En: *Energy and Fuels*. Abril, 2005. vol. 19, 3, p. 948–953.

**[12]** RAMACHANDRAN, Venkatesan, *et al.* The effect of Asphaltenes on the Gelation of Waxy Oils. En: *Energy and Fuels*. Octubre, 2003. vol. 17, 6, p. 1630–1640.

**[13]** SHEU, E. Y; DE TAR, M. M. y STORM, D. A. Rheological properties of vacuum residue fractions in organic solvents. En: *Fuel*. Octubre, 1991. vol. 70,10, p. 1151-1156.

**[14]** LI, Shenghua, *et al.* Colloidal structures of vacuum residua and their thermal stability in terms of saturate, aromatic, resin and asphaltene composition. En: *Journal of Petroleum Science and Engineering*. Enero, 1999. vol. 22,1–3, p. 37–45.

**[15]** GHAFARI, Ali; SHARIFI, Khashayar y IVAKPOUR, Javad. An experimental study on the effects of temperature and asphaltene content on the rheological behavior of vacuum residues. *Petroleum Science and Technology*. Julio, 2017. vol. 35,8, p. 768–774.

**[16]** ARGILLIER, Jean-François; COUSTET, C & HÉNAUT, I. Heavy Oil Rheology as a Function of Asphaltene and Resin Content and Temperature. En: *SPE International Thermal Operations and Heavy Oil Symposium Proceedings*, 2002. p. 1–6.

**[17]** PIERRE, C. *et al.* Composition and heavy oil rheology. En: *Oil and Gas Science and Technology*, 2004. vol. 59, 5, p.489–501.

- [18] HINKLE, Amy. *et al.* Correlating the chemical and physical properties of a set of heavy oils from around the world. En: *Fuel*, Octubre, 2008. vol. 87,13–14, p. 3065–3070.
- [19] PALIUKAITĖ, Miglė; VAITKUS, Audrius y ZOFKA, Adam. Evaluation of bitumen fractional composition depending on the crude oil type and production technology. En: ENVIRONMENTAL ENGINEERING. Viena, Lituania. 2014. p.1-7.
- [20] SPEIGHT, James G. The Chemistry and Technology of Petroleum. 5rd. Ed. New-York: Marcel Dekker; 1999. p. 70. p. 1-954.
- [21] SCHULER, Bruno. *et al.* Unraveling the Molecular Structures of Asphaltenes by Atomic Force Microscopy. En: *Journal of the American Chemical Society*, 2015. vol. 137, 31, p. 9870–9876.
- [22] BRINGEL, Raquel Moraes. Estudo Químico e Reológico de Ligantes Asfálticos Modificados por Polímeros e Aditivos. *Construction and Building Materials*. universidade federal do Ceará. 2007. p. 36. p.1-174.
- [23] ROJAS, G. Orlando; BRICEÑO, Isabel y AVENDAÑO, Jorge. Fundamentos de reología. Mérida, 2012. p.1-24.
- [24] ROJAS GALLARDO, Joana. Reología de una emulsión de aceite en agua. Tesis de grado en Ingeniería Mecánica. México. Universidad Nacional Autónoma de Mexico, 2012. p. 1-77.
- [25] MAESTRO GARRIGA, Alicia. Reología de espesantes celulósicos para pinturas al agua: modelización y mecanismo de espesamiento asociativo. Tesis Doctoral. Barcelona. Universidad de Barcelona, Facultad de química, 2002.p.1-76.
- [26] PADULA, Lilian. Modificaciones reologicas de oleos pesados. Tesis de Doctorado. Universidad estadual de campinas, Instituto de Química, 2013. p. 1-180.
- [27] MÚNERA, J. C., & OSSA, E. A. Analysis of binary Bitumen – Polymer mixtures. *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia*, 70, 2014.p. 18–33

- [28] CANNONE FALCHETTO, Augusto *et al.* Identification of structural changes in bitumen due to aging and fatigue, Universidad Técnica de Braunschweig, Departamento de ingeniería civil. 2016. p. 1–10.
- [29] COSTA de MELO, Klismeryane. Avaliação e modelagem reológica de fluidos de perfuração base água. Dissertação de Mestrado, UFRN, 2008. p. 1-100.
- [30] MIADONYE, Adango y EVANS, L. The solubility of asphaltenes in different hydrocarbon liquids. En: *Petroleum Science and Technology*, 2010. vol. 28,14, p. 1407–1414.
- [31] DEHAGHANI, A. H. S. y BADIZAD, M. H. Experimental study of Iranian heavy crude oil viscosity reduction by diluting with heptane, methanol, toluene, gas condensate and naphtha. En: *Petroleum*, 2016. vol. 2,4, p. 415–424.
- [32] DION, Moïse. MODELLING THE RHEOLOGY OF COMPLEX FLUIDS : Cases of Bitumen and Heavy Oils at low temperatures. Master of Science in Chemical Engineering. University of Alberta. 2011. p.1-173.
- [33] MORTAZAVI-MANESH, Sepideh y SHAW, John. M. Thixotropic rheological behavior of maya crude oil. En: *Energy and Fuels*, 2014. vol. 28, 2, p. 972–979.
- [34] AKEREDOLU, Babajide. Rheological Characterization of Alaska Heavy Oils. En *Dspace*. 2014. p. 17.
- [35] BEHZADFAR, E., & HATZIKIRIAKOS, S. G. Viscoelastic properties and constitutive modelling of bitumen. En *Fuel*, Junio, 2013, vol. 108,. p. 391–399.
- [36] VARGAS, X. A. La formación de asfaltenos y su contribución a las propiedades reológicas de las fracciones pesadas les petróleo sometidas a termo-oxidación natural, Tesis de maestría en Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías físico-químicas. 2004. p.37
- [37] HEMMATI-SARAPARDEH, Abdolhossein, *et al.* Toward mechanistic understanding of asphaltene aggregation behavior in toluene: The roles of

asphaltene structure, aging time, temperature, and ultrasonic radiation. En *Journal of Molecular Liquids*, Abril, 2018, vol. 264, no. 410. p.410–424.

**[38]** HYUN AHN, Kyung, *et al.* Large amplitude oscillatory shear as a way to classify the complex fluids. En *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, Diciembre, 2002, vol. 107, no. 1, p. 51–65.

**[39]** LIAN, H., LIN, J. R., & YEN, T. F. Peptization studies of asphaltene and solubility parameter spectra. En *Fuel*, 1994, vol. 73, no. 3, p. 423–428.

**[40]** DE SOUZA MENDES, Paulo R. Modeling the thixotropic behavior of structured fluids. En *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 2009, vol. 164, no. 1, p. 66–75.

**[41]** SABADINI, Edvaldo. Reología de coloides, 2018. p.129.

**[42]** GARRIGA, A. M. Reología de espesantes celulósicos para pinturas al agua : modelización y mecanismo de espesamiento asociativo. Tesis doctoral en Química. Universidad de Barcelona. Facultad de Química. 2002. p.32.

**[44]** GIL REDONDO, Santiago. Estudio de ligantes modificados con ceras mediante técnicas reológicas y calorimétricas. En *Carreteras*. Marzo-Abril, 2011, vol.176 no.4, p. 6–27.

**[45]** MEWIS, Jan., & WAGNER, Norman. Thixotropy. en *Colloid and Interface Science*. Octubre, 2009, vol. 147–148, p. 214–227.

## BIBLIOGRAFÍA

AKEREDOLU, B.. Rheological Characterization of Alaska Heavy Oils. Dspace. 2014.

ALLAWZI, M., AL-OTOOM, A., ALLABOUN, H., AJLOUNI, A., & AI NSEIRAT, F.. CO<sub>2</sub> supercritical fluid extraction of Jordanian oil shale utilizing different co-solvents. Fuel Processing Technology, 92(10), 2011. 2016–2023. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.06.001>

ANGLE, C. W., HAMZA, H. A., & DABROS, T.. Size distributions and stability of toluene diluted heavy oil emulsions. AIChE Journal, 52(3), 2006. 1257–1266. <https://doi.org/10.1002/aic.10707>

ARGILLIER, J. J.-F., COUSTET, C., & HÉNAUT, I. Heavy Oil Rheology as a Function of Asphaltene and Resin Content and Temperature. SPE International Thermal Operations and Heavy Oil Symposium Proceedings, 2002. 1–6. <https://doi.org/10.2118/79496-MS>

ASHOORI, S., SHARIFI, M., MASOUMI, M., & MOHAMMAD SALEHI, M.. The relationship between SARA fractions and crude oil stability. Egyptian Journal of Petroleum, 26(1), 2017.209–213. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2016.04.002>

BALESTRIN, L. B. D. S., CARDOSO, M. B., & LOH, W.. Using Atomic Force Microscopy To Detect Asphaltene Colloidal Particles in Crude Oils. Energy and

Fuels, 31(4), 2017.3738–3746. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b03333>

BEHRENBRUCH, P., & DEDIGAMA, T.. Classification and characterisation of crude oils based on distillation properties. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 57(1), 2007. 166–180. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.petrol.2005.10.016>

CABRERA, E. R., FRANCO, J. F., MONDRAGÓN, F., & FERNÁNDEZ, J. J. Conversión de fondos de vacío de petróleo a semicoque. *Revista Energética* 37, 2007. 14. Retrieved from <https://revistas.unal.edu.co/index.php/energetica/article/view/9666/10236>

CASTAÑEDA, L. C., MUÑOZ, J. A. D., & ANCHEYTA, J. Combined process schemes for upgrading of heavy petroleum. *Fuel*, 100, 2012.110–127. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.02.022>

CRUZ, D. M.. ESTUDIO TEÓRICO-EXPERIMENTAL DEL COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DE CRUDOS PESADOS, 2010.1-94. Retrieved from <http://www.cchazc.unam.mx/wp-content/uploads/2013/03/GuiaIngles2.pdf>

DE SOUZA MENDES, P. R.. Modeling the thixotropic behavior of structured fluids. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 164(1–3), 2009. 66–75. <https://doi.org/10.1016/j.jnnfm.2009.08.005>

DEHAGHANI, A. H. S., & BADIZAD, M. H.. Experimental study of Iranian heavy crude oil viscosity reduction by diluting with heptane, methanol, toluene, gas

condensate and naphtha. *Petroleum*, 2(4), 2016. 415–424.  
<https://doi.org/10.1016/j.petlm.2016.08.012>

GÓMEZ SALAZAR, L. Caracterización fisicoquímica de asfaltenos y su relación con la estabilidad de crudos venezolanos.2015

DELGADO, J. G. Asfaltenos composición, agregación, precipitación. laboratorio de formulación, interfases, reología y procesos. Cuadernps FIRP, 1, 2006. 38.

DION, M.. MODELLING THE RHEOLOGY OF COMPLEX FLUIDS: Cases of Bitumen and Heavy Oils at low temperatures. University of Alberta. 2011

FANG, L., ZHANG, X., MA, J., & ZHANG, B.. Investigation into a pour point depressant for shengli crude oil. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 51(36), 2012. 11605–11612. <https://doi.org/10.1021/ie301018r>

GHAFFARI, A., SHARIFI, K., & IVAKPOUR, J.. An experimental study on the effects of temperature and asphaltene content on the rheological behavior of vacuum residues. *Petroleum Science and Technology*, 35(8), 2017. 768–774.  
<https://doi.org/10.1080/10916466.2016.1276591>

GIL REDONDO, S.. Estudio de ligantes modificados con ceras mediante técnicas reológicas y calorimétricas. *Carreteras*, 4(176), 2011. 6–27.

GOMEZ, C. D. C.. “Diseño, validación e implementación de un sistema experimental de alta presión y temperatura para medición de viscosidad de aceites crudos con precisión de referencia. UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO, 2014. Retrieved from [http://www.ptolomeo.unam.mx:8080/xmlui/bitstream/handle/132.248.52.100/3547/ TESIS Viscosidad %28Bibliotecas UNAM%29.pdf?sequence=2](http://www.ptolomeo.unam.mx:8080/xmlui/bitstream/handle/132.248.52.100/3547/TESIS%20Viscosidad%20Bibliotecas%20UNAM.pdf?sequence=2)

HEMMATI-SARAPARDEH, A., DABIR, B., AHMADI, M., MOHAMMADI, A. H., & HUSEIN, M. M. Toward mechanistic understanding of asphaltene aggregation behavior in toluene: The roles of asphaltene structure, aging time, temperature, and ultrasonic radiation. *Journal of Molecular Liquids*, 264, 2018.410–424. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.04.061>

HENAUT, I., ARGILLIER, J.-F., PIERRE, C., & MOAN, M.. Thermal Flow Properties of Heavy Oils. *Offshore Technology Conference*. 2003.

HÉNAUT, I., BARRÉ, L., ARGILLIER, J., BRUCY, F., & BOUCHARD, R. Rheological and Structural Properties of Heavy Crude Oils in Relation With Their Asphaltenes Content. *SPE Annual Technical Conference*, 2001.1–6. <https://doi.org/10.2523/65020-MS>

HINKLE, A., SHIN, E. J., LIBERATORE, M. W., HERRING, A. M., & BATZLE, M. Correlating the chemical and physical properties of a set of heavy oils from around the world. *Fuel*, 87(13–14), 2008. 3065–3070. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.04.018>

HOEPFNER, M. P., VILAS BOÍAS FÁVERO, C., HAJI-AKBARI, N., & FOGLER, H. S.. The fractal aggregation of asphaltenes. *Langmuir*, 29(28), 2013. 8799–8808. <https://doi.org/10.1021/la401406k>

ILYIN, S. O., & STRELETS, L. A.. Basic Fundamentals of Petroleum Rheology and Their Application for the Investigation of Crude Oils of Different Natures. *Energy and Fuels*, 32(1), 2018. 268–278. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b03058>

KRIZ, P., & ANDERSEN, S. I. Effect of asphaltenes on crude oil wax crystallization. *Energy and Fuels*, 19(3), 2005.948–953. <https://doi.org/10.1021/ef049819e>

LESUEUR, D.. 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), 2009.42–82. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.08.011>

LI, S., LIU, C., QUE, G., & LIANG, W. Colloidal structures of vacuum residua and their thermal stability in terms of saturate, aromatic, resin and asphaltene composition. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 22(1–3), 1999.37–45. [https://doi.org/10.1016/S0920-4105\(98\)00055-2](https://doi.org/10.1016/S0920-4105(98)00055-2)

LIAN, H., LIN, J. R., & YEN, T. F. Peptization studies of asphaltene and solubility parameter spectra. *Fuel*, 73(3), 1994.423–428. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(94\)90097-3](https://doi.org/10.1016/0016-2361(94)90097-3)

LUO, P., & GU, Y. Effects of asphaltene content on the heavy oil viscosity at different temperatures. *Fuel*, 86(7–8), 2007.1069–1078. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.10.017>

MATEUS, M. D. C., & MOYANO, D. C. C. evaluación del efecto de la concentración de asfaltenos en el comportamiento reológico y la precipitación de parafinas del crudo colorado 33. UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER. 2015.

MEWIS, J., & WAGNER, N. J. Thixotropy. *Advances in Colloid and Interface Science*, 147–148(C), 2009. 214–227. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.09.005>

MIADONYE, A., & EVANS, L.. The solubility of asphaltenes in different hydrocarbon liquids. *Petroleum Science and Technology*, 28(14), 2010.1407–1414. <https://doi.org/10.1080/10916460902936960>

ALVAREZ CABALLERO, M. A. Criterios para la aplicación de tecnologías en el Transporte de Aceite Pesado y Extrapesado basados en Mejoradores de Flujo. UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO. 2014.

MORTAZAVI-MANESH, S., & SHAW, J. M. Thixotropic rheological behavior of maya crude oil. *Energy and Fuels*, 28(2), 2014. 972–979. <https://doi.org/10.1021/ef4022637>

MOZAFFARI, S., TCHOUKOV, P., ATIAS, J., CZARNECKI, J., & NAZEMIFARD, N. (2015). Effect of Asphaltene Aggregation on Rheological Properties of Diluted

Athabasca Bitumen. *Energy and Fuels*, 29(9), 5595–5599.  
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b00918>

MÚNERA, J. C., & OSSA, E. A. Analysis of binary Bitumen – Polymer mixtures. *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia*, 70, 2014.18–33.

MURGICH, J. Intermolecular forces in aggregates of asphaltenes and resins. *Petroleum Science and Technology*, 20(9–10), 2002. 983–997.  
<https://doi.org/10.1081/LFT-120003692>

MURGICH, J., & STRAUZ, O. P. MOLECULAR MECHANICS OF AGGREGATES OF ASPHALTENES AND RESINS OF THE ATHABASCA OIL. *Petroleum Science and Technology*, 19(1–2), 2001.231–243. <https://doi.org/10.1081/LFT-100001237>

PADULA, L. Modificaciones reológicas de oleos pesados. Universidad estadual de campinas. 2013. Retrieved from [http://repositorio.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/249602/1/Padula\\_Lilian\\_D.pdf](http://repositorio.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/249602/1/Padula_Lilian_D.pdf)

PALIUKAITĖ, M., VAITKUS, A., & ZOFKA, A. Evaluation of bitumen fractional composition depending on the crude oil type and production technology. The 9th International Conference Environmental Engineering, (May), 7. 2014.<https://doi.org/10.3846/enviro.2014.162>

PEÑUELA MUÑOZ, J. H. Crudos pesados : la realidad del sector hidrocarburos de Colombia. *Virtualpro*, (184), 2017. 1–3.

PIERRE, C., BARRÉ, L., PINA, A., & MOAN, M. Composition and heavy oil rheology. *Oil and Gas Science and Technology*, 59(5), 2004.489–501. <https://doi.org/10.2516/ogst:2004034>

RANA, M. S., SÁMANO, V., ANCHEYTA, J., & DIAZ, J. A. I. A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua. *Fuel*, 86(9), 2007.1216–1231. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.08.004>

SILVA, F. B., GUIMARÃES, M. J. O. C., SEIDL, P. R., & GARCIA, M. E. F. Extraction and Characterization (Compositional and Thermal) of Asphaltenes From Brazilian Vacuum Residues. *Brazilian Journal of Petroleum and Gas*, 7(3), 2013.107–118. <https://doi.org/10.5419/bjpg2013-0009>

SPEIGHT G J. *The Chemistry and Technology of Petroleum*. 2006. <https://doi.org/10.1002/0471980579>

STORM, D. A., BARESSI, R. J., & SHEU, E. Y. Rheological Study of Ratawi Vacuum Residue in the 298-673 K Temperature Range. *Energy & Fuels*, 9(1), 1995. 168–176. <https://doi.org/10.1021/ef00049a025>

STRATIEV, D., DINKOV, R., PETKOV, K., & STANULOV, K. Evaluation of crude oil quality. *Petroleum & Coal*, 52(1), 2010.35–43. Retrieved from [http://www.vurup.sk/sites/vurup.sk/archivedsite/www.vurup.sk/pc/vol52\\_2010/issue1/pdf/pc\\_1\\_2010\\_stratiev\\_051.pdf](http://www.vurup.sk/sites/vurup.sk/archivedsite/www.vurup.sk/pc/vol52_2010/issue1/pdf/pc_1_2010_stratiev_051.pdf)

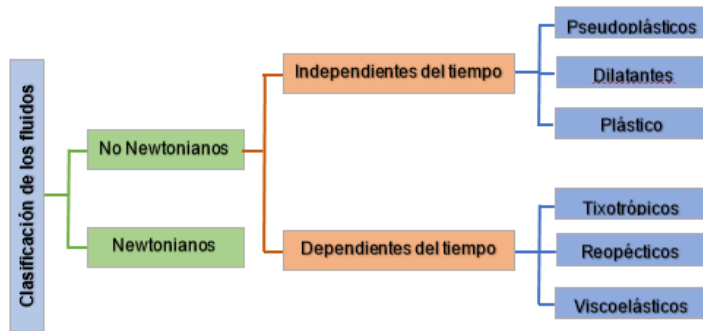
SULTANA, S., & BHASIN, A.. Effect of chemical composition on rheology and mechanical properties of asphalt binder. *Construction and Building Materials*, 72, 2014.293–300. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.09.022>

## ANEXOS

### Anexo A. Clasificación de los fluidos según su comportamiento reológico.

Los fluidos que se comportan de acuerdo con la ley de Newton se denominan newtonianos y se caracterizan porque la viscosidad no depende del esfuerzo ni de la velocidad de deformación. Para el caso de los fluidos no newtonianos, se puede definir una “viscosidad aparente”  $\eta$  a partir de una ecuación análoga a la ley de Newton de la viscosidad.

Figura 1a. clasificación de los fluidos según su comportamiento reológico.



Fuente: Autores

### Anexo B. Ensayos rotacionales

Los ensayos rotacionales se caracterizan por que la deformación ( $\gamma$ , "strain") aplicada al material es sinusoidal con una amplitud de deformación constante  $\gamma_0$ , y una frecuencia angular  $\omega$ , representada por la ecuación (1).

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (1)$$

mientras que la velocidad de deformación ( $\dot{\gamma}$ , Strain rate o "Shear rate") está dada por la ecuación (2).

$$\dot{\gamma}(t) = \frac{d\gamma}{dt} = \gamma_o \omega \cos(\omega t) \quad (2)$$

Donde  $\dot{\gamma}_o = \gamma_o \omega t$ . Sin embargo, cuando se garantiza un valor bajo de deformación  $\gamma_o$  o altas viscosidades, el esfuerzo generado sobre el material será una onda sinusoidal de igual frecuencia a la deformación aplicada, pero por lo general desfasada por un ángulo.

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

Aplicando una identidad trigonométrica para expandir la ecuación (3) se obtiene:

$$\tau(t) = \tau_o \cos \delta \sin(\omega t) + \tau_o \sin \delta \cos(\omega t) \quad (4)$$

Lo importante de la anterior expresión es que demuestra que el esfuerzo generado en el material está compuesto de dos partes: i) una parte que está en fase con la deformación ( $\gamma$ ) ii) y otra en fase con la razón o velocidad de deformación ( $\dot{\gamma}$ ). Adicionalmente, se conoce que, en un sólido elástico ideal, la tensión resultante es proporcional a la amplitud de la deformación (según la ley de Hooke) y las señales sinusoidales de tensión y deformación están en fase. Si la muestra se comporta como un fluido viscoso ideal, entonces la tensión es proporcional a la velocidad de deformación y las señales se encuentran desfasadas, siendo la diferencia entre los ángulos de fase igual a  $90^\circ$ . Basados en estos conceptos se ha definido las siguientes funciones materiales para esfuerzos oscilatorios de pequeña amplitud (SAOS, por sus siglas en inglés) llamadas módulos de almacenamiento y pérdida los cuales se definen de la siguiente manera:

SAOS material functions	$\frac{-\tau_{21}}{\gamma_o} = G' \sin \omega t + G'' \cos \omega t$	(5)
-------------------------	----------------------------------------------------------------------	-----

Módulo de almacenamiento	$G'(\omega) \equiv \frac{\tau_o}{\gamma_o} \cos \delta$	(6)
--------------------------	---------------------------------------------------------	-----

Módulo de pérdida	$G''(\omega) \equiv \frac{\tau_o}{\gamma_o} \sin \delta$	(7)
-------------------	----------------------------------------------------------	-----

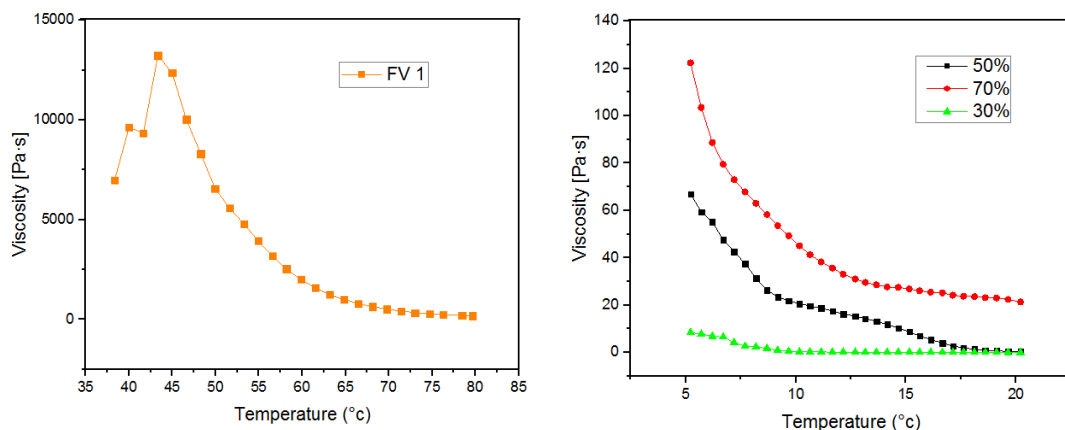
Por lo tanto, para un fluido Newtoniano (viscoso ideal)  $G''=0$ ,  $G''=\mu\omega$  y  $\delta=90^\circ$ , para un sólido elástico ideal (o Hookeano)  $G'=G$ ,  $G''=0$  y  $\delta=0^\circ$ , mientras que para fluidos viscoelásticos bajo una prueba SAOS  $G' \neq 0$ ,  $G'' \neq 0$  y  $0 < \delta < 90$ . En la literatura especializada en reología, se definen otras funciones materiales para SAOS, sin embargo, estos otros no dan información adicional a los módulos de pérdida y almacenamiento.

### Anexo C. Pruebas preliminares

Se realizaron pruebas preliminares de curvas de flujo (viscosidad y esfuerzo) y de viscosidad en función de la temperatura, empleando mezclas de fondo de vacío en tolueno; los factores a estudiar fueron la temperatura y la concentración de trabajo, para ello, se evaluaron rangos de concentración de 30, 50 y 70 %p/p de fondo de vacío en intervalos de temperatura de 20°C a 5°C, con el fin de encontrar las condiciones a las cuales era posible replicar el comportamiento del fondo de vacío a 80°C, sin modificar significativamente sus propiedades visco-elásticas.

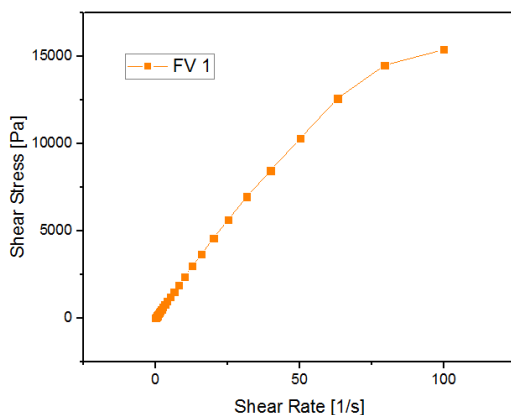
De acuerdo con los resultados presentados en la Figura 1C, la concentración que presentó el mejor comportamiento fue el de 70% p/p de fondo de vacío en tolueno. Razón por la cual, todos los fondos de vacío fueron diluidos a esa concentración.

**Figura 1C.** Curvas de viscosidad vs temperatura y curvas de flujo.

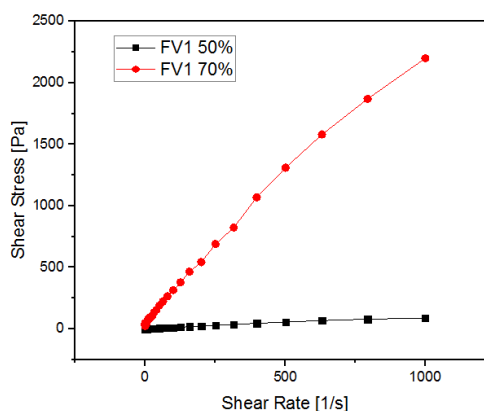


a) Viscosidad versus temperatura para el fondo de vacío.

b) Viscosidad versus temperatura. Diluciones del fondo de vacío en tolueno.



c) Esfuerzo versus velocidad de deformación para el fondo de vacío T= 80°C



d) Esfuerzo versus velocidad de deformación para las muestras diluidas de fondo de vacío con Tolueno T= 20°C

#### Anexo D. Determinación de la concentración de trabajo

Para la preparación de las muestras, se pesó las cantidades necesarias de fondo de vacío o fracción y tolueno, posteriormente la homogenización en el montaje por 24h (ver Anexo E). La temperatura y el tiempo de homogenización fueron factores de incertidumbre ya que según como reporta Kriz P *et al.* [11] si la temperatura es demasiado baja, la red de cera está parcialmente desarrollada y los asfaltenos no pueden incorporarse por completo.

Asimismo, para las fracciones SARA, se mantuvo la concentración del tolueno en 30%p/p, y se modificó las concentraciones de las fracciones SARA de acuerdo con su composición en el fondo de vacío. Las nuevas concentraciones se obtuvieron mediante las ecuaciones 1 y 2 y los valores de reportan en la Tabla 1D. Los cálculos se realizaron para 1g de solución.

Para el caso de los asfaltenos, se prepararon las mezclas en tolueno y se aseguró la dispersión homogénea en el baño ultrasónico.

$$\%x_f = \frac{\% \text{ fracción en el FV} \times 70}{100} \quad (1)$$

$$\frac{x_f}{x_f+x_t} = x_{ft} \quad (2)$$

$x_f$ : Composición de las fracciones SARA  $\left(\% \frac{p}{p}\right)$

$x_t$ : Cantidad de tolueno fija del 30% p/p

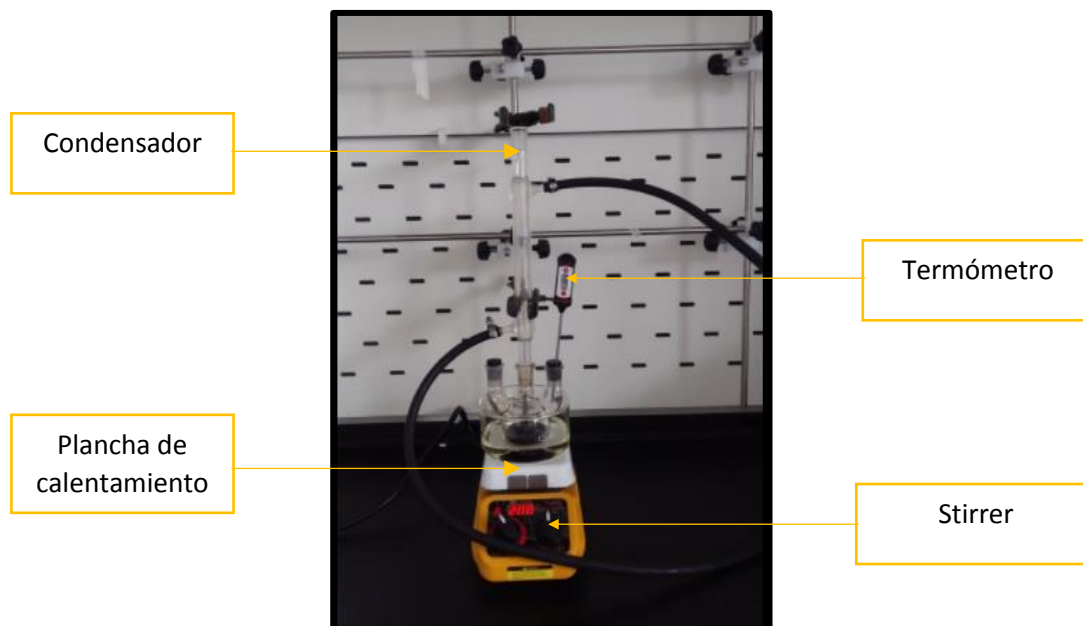
**Tabla 1D.** Nuevo porcentaje de dilución para las fracciones SARA

Fracciones	% fracción en el FV	Nuevo %
SAT	4.5	3.15
AROM	56.3	39.41
RESIN	26.2	18.34
ASF	13	9.1
TOTAL	100	70

### **Anexo E. Montaje para la preparación de las muestras**

Montaje realizado para la preparación de disoluciones de fondos de vacío y sus fracciones SARA en tolueno. Este consta de un condensador para evitar la volatilidad del solvente, plancha de calentamiento para suministrar energía suficiente para la inclusión del fondo de vacío en el tolueno, stirrer para la homogenización de la solución y termómetro para la medición de la temperatura. Como se observa en la Figura 1E.

**Figura 1 E.** Montaje para la preparación de disoluciones de fondos de vacío y fracciones SARA en tolueno.



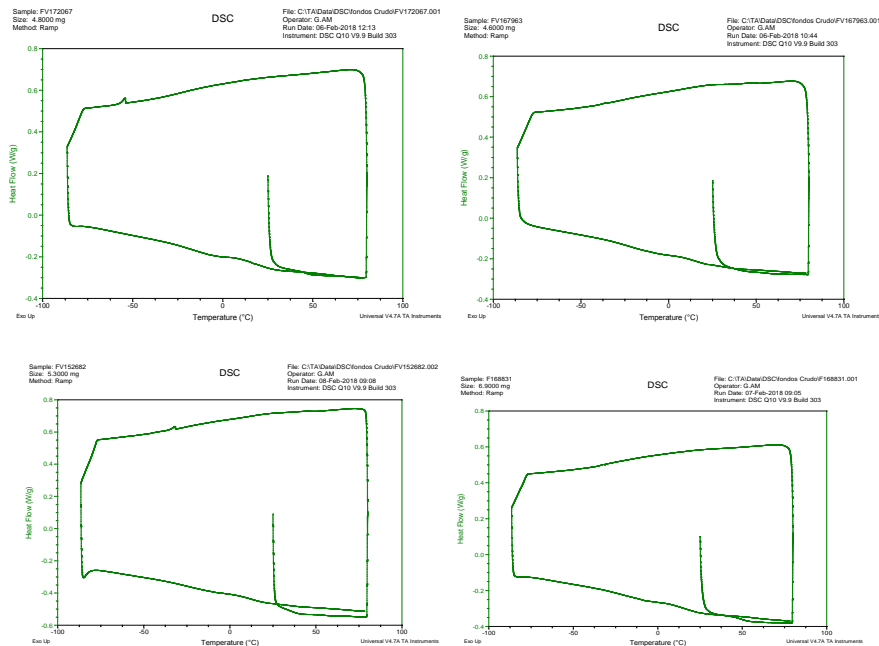
### **Anexo F . Pruebas DSC**

La técnica DSC es un método físico de análisis térmico, basado en el cambio, con la temperatura, de una propiedad física o mecánica del material, frente a una de referencia. Las anomalías en estas curvas indican las distintas transformaciones o procesos físico-químicos en el material, como: fusión, cristalización, transición vítrea, polimerización, descomposición, evaporación, sublimación, etc. [38].

Se realizaron experimento en DSC para los Fondos de vacío con el fin de analizar posibles presencias de fracciones cristalizables.

Para las mediciones, la muestra se fijó a una temperatura inicial de 25°C y se sometió a un ciclo de calentamiento-enfriamiento-calentamiento en un rango de temperatura de -90°C a 90°C con una tasa de enfriamiento de 5°C/min.

**Figura 1F.** DSC para los Fondos de vacío. a) Fv1, b) Fv2, c) Fv3 y d) Fv4

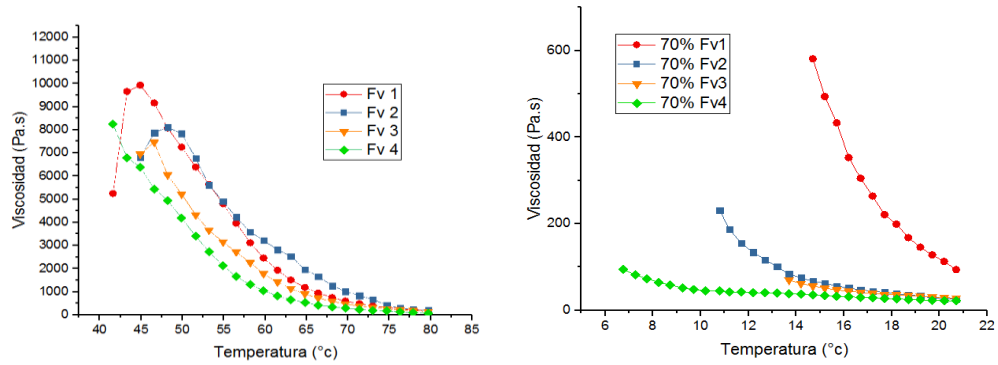


De la Figura 1F, se puede observar que luego del tratamiento térmico no se encontró temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) lo que indica que estos fondos de vacío no contienen fracciones cristalizables, lo cual permitió trabajar a diferentes condiciones de temperatura para los ensayos reológicos.

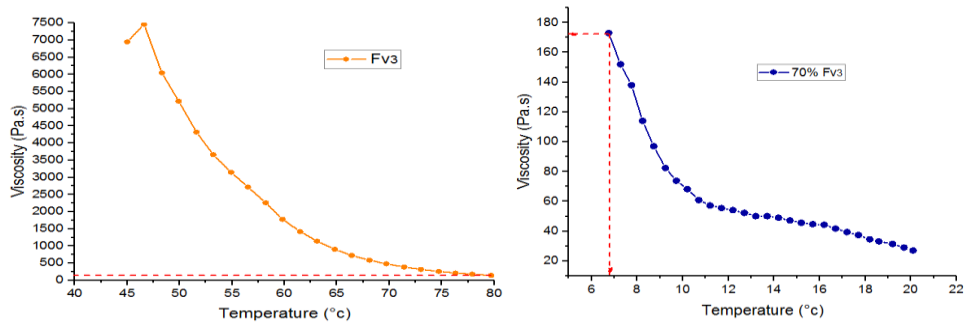
### **Anexo G. Determinación de la temperatura de trabajo**

para ejecutar los ensayos reológicos de las fracciones SARA, primero se realizó un barrido térmico de viscosidad versus temperatura de las diluciones de los fondos de vacío hasta encontrar la viscosidad del fondo de vacío a 80°C, basados en el principio de superposición tiempo temperatura (TTSP), además se tuvo en cuenta la volatilidad del solvente, como se evidencia en la Figura 1G y 2G.

**Figura 1G.** Viscosidad en función de la temperatura del Fv3 para encontrar punto de superposición tiempo temperatura. A) fondos de vacío y B) Diluciones



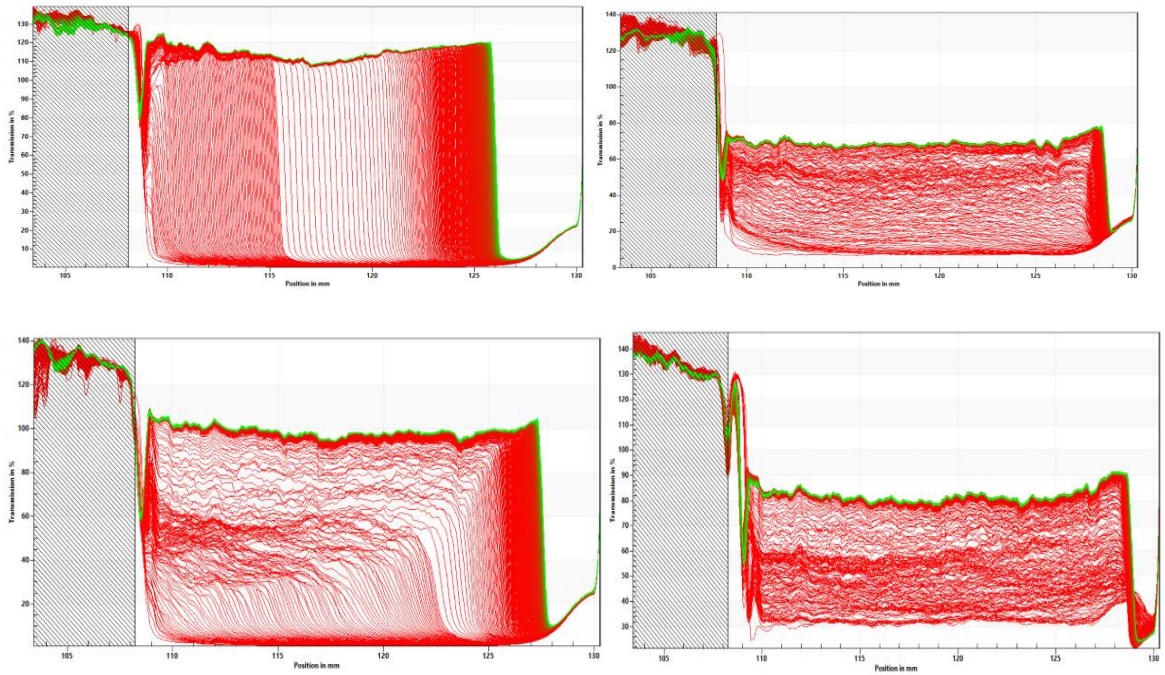
**Figura 2G.** Viscosidad en función de la temperatura del Fv3 forma en que se eligió la temperatura de trabajo.



## Anexo H. Resultados de la técnica LUMiSizer

La programación del tiempo y la temperatura de realización de los ensayos permite obtener datos predictivos de las alteraciones físicas de los mismos a diferentes valores de tiempo, de forma acelerada.

Figura 1 H. Curva de transmitancia vs posición. A) asfaltenos, B) Asfaltenos-Resinas, C) Asfaltenos-Aromáticos, D) Asfaltenos-Resinas-Aromáticos



## Anexo I. Modelo SK

A partir de las curvas de flujo, los valores estimados de los parámetros ( $\sigma_0$ ,  $\sigma_{OD}$ ,  $\eta_{US}$ ,  $\eta$ ,  $k$ ) se determinan gráficamente utilizando el procedimiento ilustrado en la figura 1H.

**Figura 1I.** metodología para la obtención de los parámetros iniciales del modelo SK.

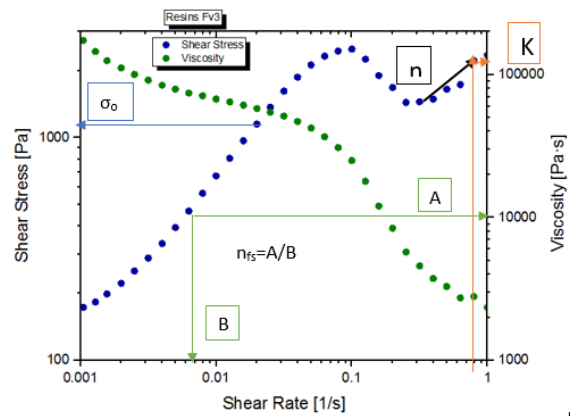
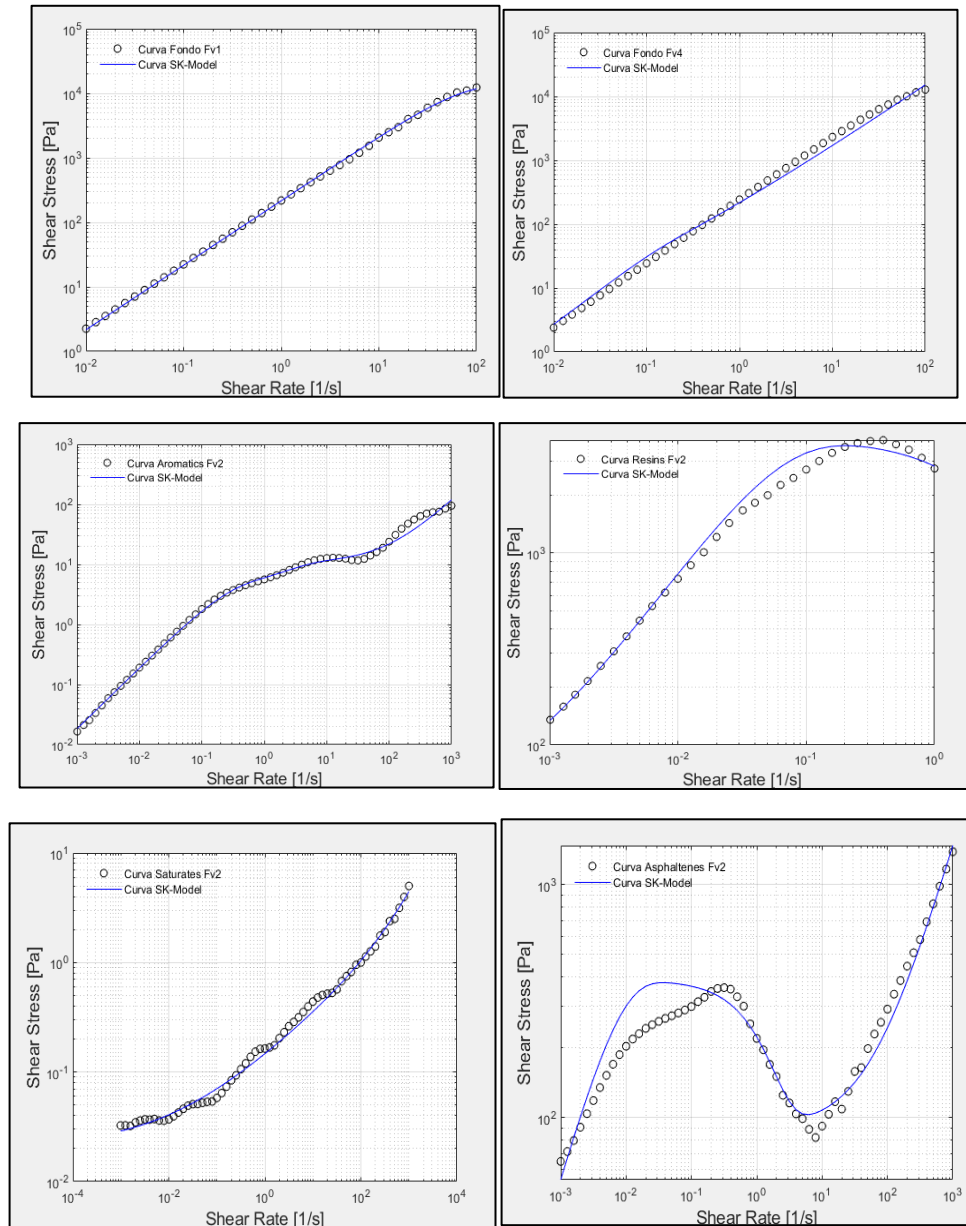
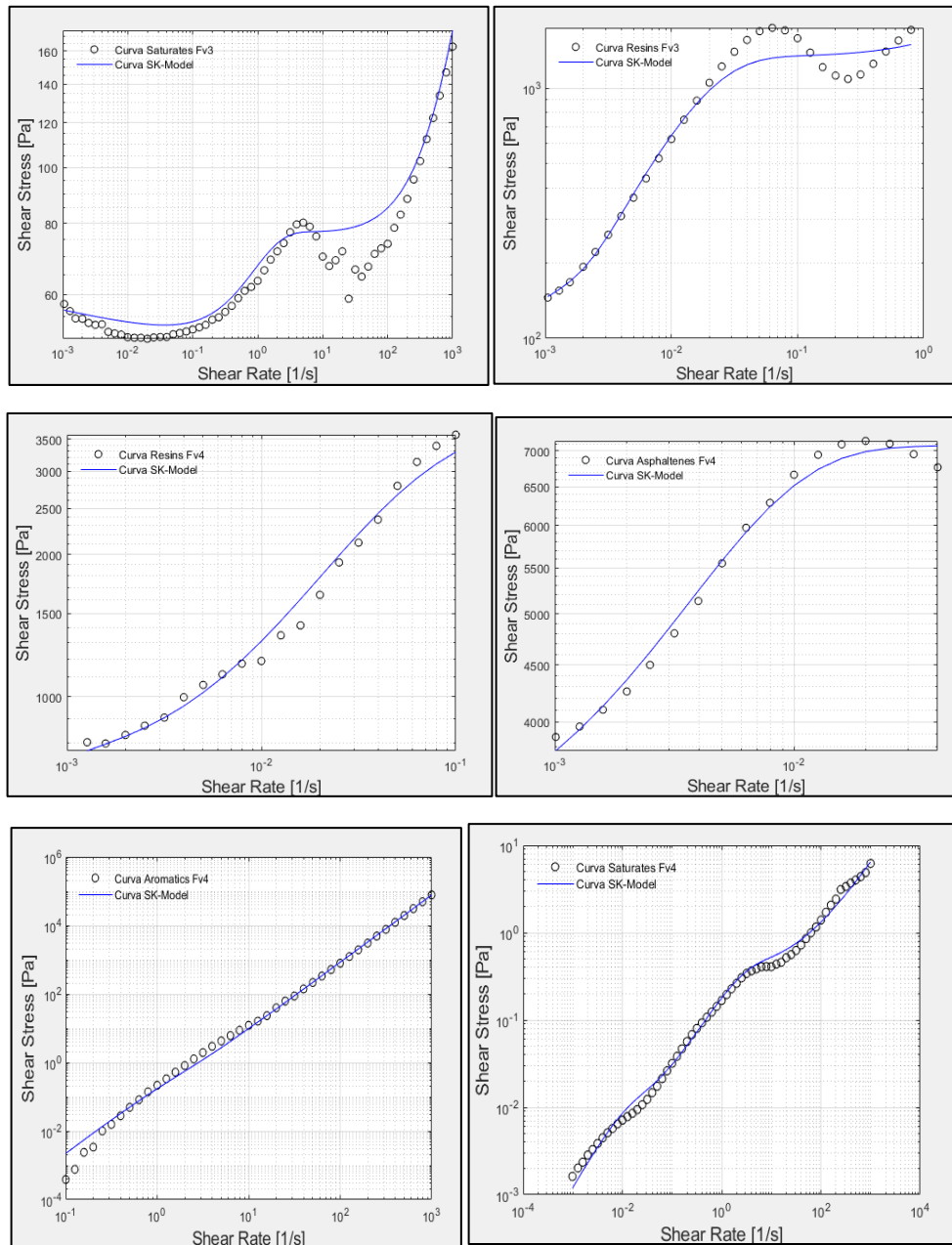


Figura 2I. Ajuste del modelo SK a la curva de flujo experimental de las fracciones (SARA).



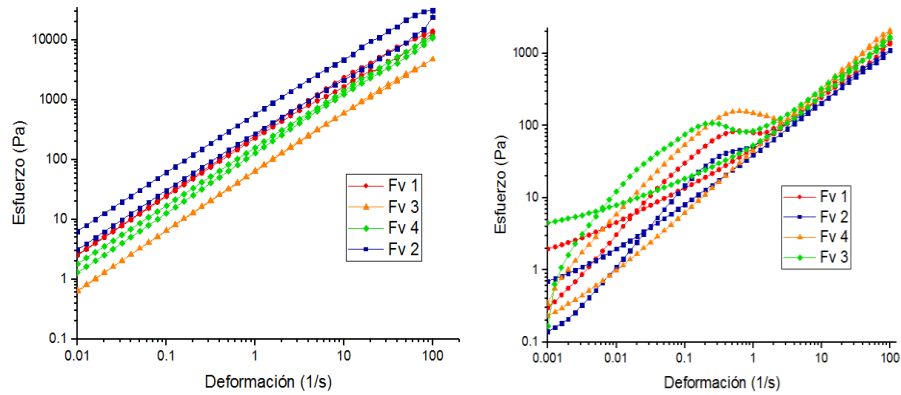


## Anexo J. Curvas de Tixotropía de los Fv, diluciones y Fracciones SARA de los Fv3 y Fv4.

En la Figura 1J se ilustra que los fondos de vacío 1, 3 y 4 no presentan comportamiento tixotrópico, debido a que el área entre las dos curvas es cero. Por

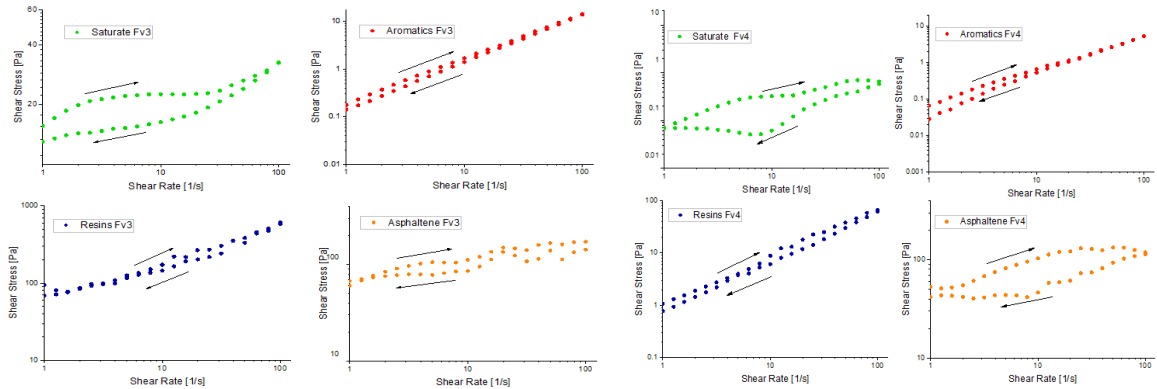
el contrario, el fv2, presenta un ciclo de histéresis característico de fluidos tixotrópicos; este comportamiento puede estar asociado a la desagregación-regeneración del material por acciones de corte.

**Figura 1J.** Curvas de flujo. a) Fondos de vacío y b) diluciones.



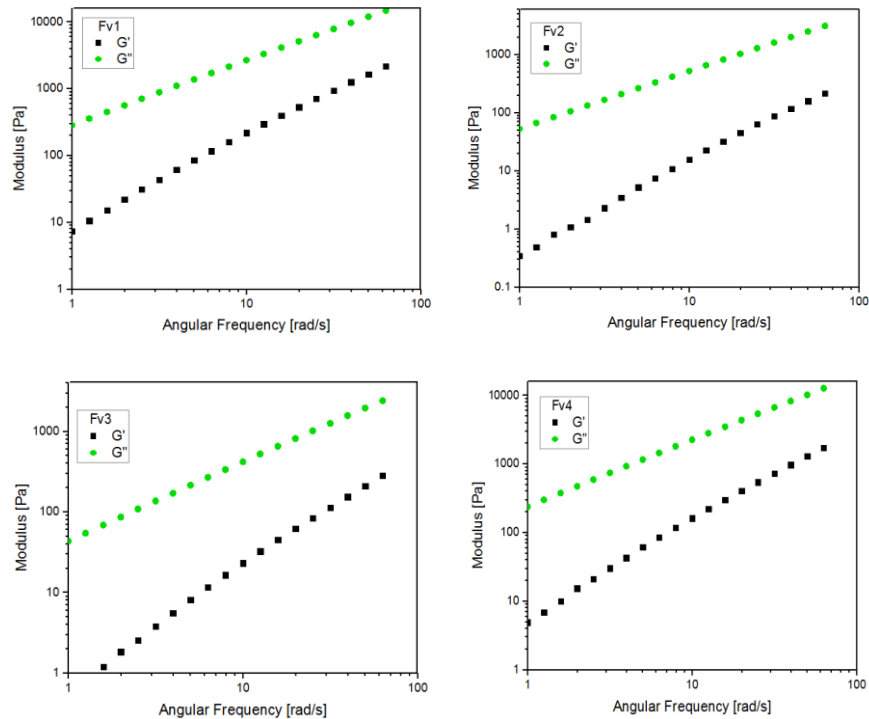
Por otra parte, en la Figura 1Jb, el lazo de histéresis que presentan las diluciones de los fondos de vacío típico de un comportamiento de tixotropía tal como reporta Mewis J. *et al* [44], en el cual, se obtiene un valor de viscosidad con el aumento paulatino de la cizalla y se obtiene otro valor diferente con la disminución de la aplicación de la cizalla.

**Figura 2J.** Curvas de flujo. a) Fracciones SARA Fv3 y b) Fracciones SARA Fv4.



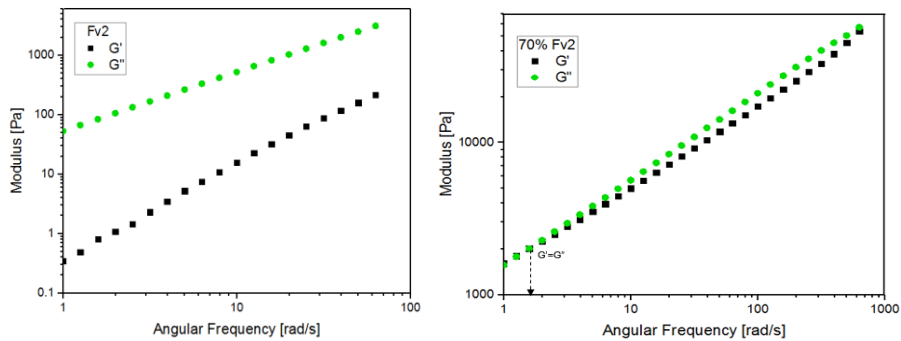
## Anexo K. Curvas de frecuencia de los Fv, diluciones y Fracciones SARA de los Fv3 y Fv4.

**Figura 1K.** Ensayos reológicos de barrido de frecuencia. Curvas de los módulos  $G'$  y  $G''$  para los Fondos de vacío. a) Fv1, b) Fv2, c) Fv3 y d) Fv4.



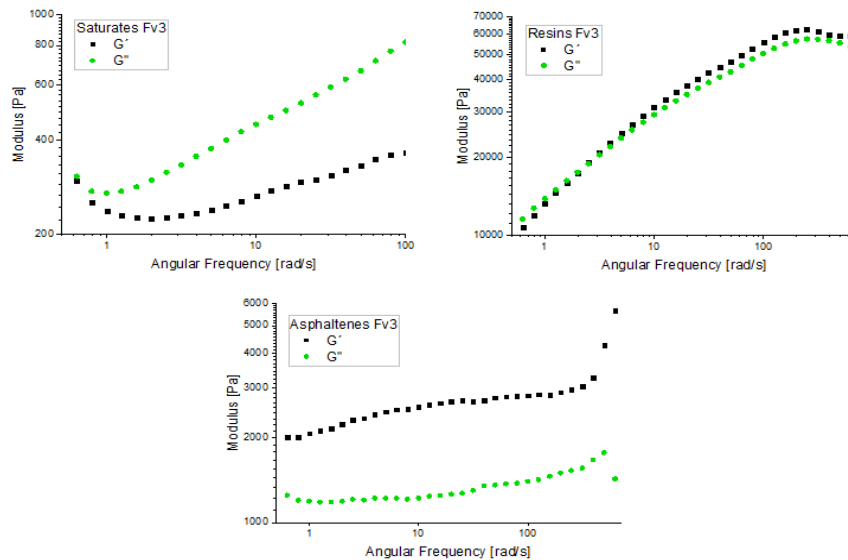
En la Figura 1K se aprecia el comportamiento visco-elásticos de los cuatro fondos de vacío, en el cual se observa que, en todo el rango de frecuencia, el módulo de pérdida ( $G''$ ) predomina sobre el módulo de almacenamiento ( $G'$ ) es decir, se comporta como un líquido viscoso a 80°C.

**Figura 2K.** Ensayos reológicos de barrido de frecuencia. Curvas de los módulos  $G'$  y  $G''$ . a) Fv2 y b) dilución



De la Figura 2K. se observa que tanto el disolvente como la temperatura influyen en el comportamiento viscoelástico de las muestras, puesto que el Fv muestra un dominio del módulo viscoso, en cuanto a la dilución, los módulos se mantienen próximos en todo el rango de frecuencia estudiado. Además se evidencia una variación considerable en los valores de los módulos que se da por las condiciones de temperatura a las que se corrieron las pruebas.

**Figura 3K.** Ensayos reológicos de barrido de frecuencia de las Fracciones SARA del Fv3. Curvas de los módulos  $G'$  y  $G''$ . a) Saturados, b) resinas y c) asfaltenos



**Figura 4K.** Ensayos reológicos de barrido de frecuencia de las Fracciones SARA del Fv4. Curvas de los módulos  $G'$  y  $G''$ . a) Saturados, b) resinas y c) Asfaltenos.

