

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

Evaluación magneto-reológica de crudos pesados colombianos sin modificar y con contenido de nanopartículas magnéticas para aplicaciones de transporte por oleoductos

María Daniela Contreras Mateus

**Trabajo de investigación presentado como requisito parcial para optar al título de
Magíster en Ingeniería Química**

Director

Arlex Chaves Guerrero

Ph.D. en Ingeniería Química

Codirector

Emiliano Ariza León

Doctor en Ingeniería Química

Asesor Internacional

Modesto Torcuado López López

Ph.D. en Física

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería Química

Maestría en Ingeniería Química

Bucaramanga

2018

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

A los amores de mi vida...

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

*En memoria de Rosadela Mateus Rodríguez (1962-2017),
mi otra madre y amor de mi vida.*

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

Agradecimientos

A Dios, mi motor y mi fortaleza.

Al profesor Arlex Chaves Guerrero por todas las oportunidades brindadas, por sus enseñanzas, paciencia, sabiduría y apoyo constante. A él y al profesor Emiliano Ariza León, gracias por su valiosa asesoría en el desarrollo de mi trabajo de investigación.

Al profesor Modesto Torcuado López López de la Universidad de Granada-UGR, por su apoyo en mi estancia de investigación y sus importantes aportes a mi trabajo de investigación.

A los ingenieros Carolina Ortiz, Paula Mosquera, Ingrid Mesa y Janner Carrilo por sus contribuciones en el desarrollo de mi trabajo de investigación y su apoyo moral e intelectual incondicional.

A la Escuela de Ingeniería Química, por el crédito condonable otorgado durante el desarrollo de mi maestría.

Al laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear de la Universidad Industrial de Santander por el servicio suministrado para la adquisición de los espectros presentados.

A mi familia por ser siempre el pilar de mi vida. Por sus sacrificios y entrega, por su inmenso amor y constante apoyo.

A Diana Cañas, por contribuir tan positivamente a mi crecimiento personal e intelectual, por su dedicación y apoyo en el transcurso de mi maestría. Mil gracias por su incondicionalidad en los momentos más difíciles.

A Lina Peña, mi amiga de siempre y parte importante de mi vida.

A todos aquellos que con sus aportes me han ayudado a avanzar en mi camino.

Tabla de Contenido

1.	Generalidades de los crudos pesados y el bitumen	19
1.1.	Propiedades fisicoquímicas de los crudos pesados y el bitumen	22
1.1.1.	Saturados	23
1.1.2.	Aromáticos	23
1.1.3.	Resinas	23
1.1.4.	Asfaltenos	24
2.	Reología del bitumen y los crudos pesados: Modelo Termodinámico Coloidal	25
2.1.	Modelos de Maxwell y Viscoelástico Lineal Generalizado (GLVE)	35
2.1.1.	Limitaciones del Modelo GLVE	37
2.1.2.	Funciones materiales: Módulo de pérdida ($G''(\omega)$) y almacenamiento ($G'(\omega)$) a partir de los Modelos GLVE y Maxwell Generalizado en ensayos SAOS	38
2.2.	Metodología	40
2.2.1.	Materiales	40
2.2.2.	Caracterización espectroscópica: Resonancia Magnética Nuclear de ^1H (RMN- ^1H)	40
2.2.3.	Caracterización térmica: Calorimetría Diferencial de Barrido – DSC	41
2.2.4.	Caracterización reológica	42
2.2.5.	Separación de asfaltenos	48
2.3.	Resultados y discusión	50

	8
EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS	
2.3.1. Caracterización espectroscópica: Resonancia Magnética Nuclear de ^1H (RMN- ^1H)	50
2.3.2. Caracterización térmica: Calorimetría Diferencial de Barrido – DSC	52
2.3.3. Caracterización reológica	57
2.3.4. Caracterización reológica y espectroscópica por RMN- ^1H de maltenos	74
2.4. Conclusiones del capítulo	79
3. Evaluación magneto-reológica de crudos pesados sin modificar y con contenido de nanopartículas	79
3.1. Metodología	90
3.1.1. Materiales	90
3.1.2. Preparación de las muestras diluidas (crudo-ferrofluido)	90
3.1.3. Caracterización magnética: curvas de magnetización	91
3.1.4. Evaluación magneto-reológica	91
3.1.5. Diseño de un sistema de flujo con campos magnéticos uniformes	95
3.2. Resultados y discusión	97
3.2.1. Caracterización magnética: curvas de magnetización	97
3.2.2. Análisis de estabilidad térmica en la celda magneto-reológica	100
3.2.3. Análisis en flujo transitorio	105
3.2.4. Efecto magneto-viscoso a diferentes velocidades de deformación	116
3.2.5. Efecto magneto-viscoso en un sistema de flujo con campo magnético estático uniforme	117
3.3. Conclusiones del capítulo	120

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

4.	Conclusiones Generales	121
5.	Recomendaciones	122
	Referencias Bibliográficas	124
	Apéndices	145

Lista de Tablas

Tabla 1 Parámetros instrumentales utilizados en RMN- ¹ H.	40
Tabla 2 Regiones de desplazamiento químico del espectro RMN- ¹ H de crudos.	41
Tabla 3 Temperaturas de transición vítrea de las muestras de crudos pesados, calculadas por DSC.	53
Tabla 4 Asfaltenos extraídos de C6 , C1 y C3 .	74

Lista de Figuras

- Figura 1** Modelo de agregación de asfaltenos. A) Molécula de asfalteno. B) Micela de asfaltenos (3–4 nm)- C) Agregados asfalténicos. (12-15 nm) y dimensión fractal aparente entre 2-2.5. Adaptado de (Gawrys & Kilpatrick, 2004). 26
- Figura 2** Imágenes AFM típicas de asfaltos: (a) topográfica 2D, (b) 3D, (c) perfil de línea a lo largo de la microestructura 'en forma de abeja' y (d) rigidez relativa, que indica evidencia de microestructuras. Adaptado de (Das et al., 2016). 27
- Figura 3** Vista simplificada de la estructura coloidal del bitumen: Micelas de asfaltenos rodeadas por una capa de solvatación de resinas en un medio de dispersión constituido por maltenos. Adaptado de (Lesueur, 2009). 29
- Figura 4** Modelos mecánicos elementales usados para describir el comportamiento viscoelástico lineal del bitumen. A) M. Huet, B) M. Huet–Sayegh, C) M. Di Benedetto y Neifar (DBN), D) M. 2S2P1D. Adaptado de (Yusoff et al., 2011). 31
- Figura 5** Una deformación sinusoidal produce un esfuerzo sinusoidal desfasado un ángulo δ . La figura indica que el esfuerzo puede ser dividido en dos contribuciones: τ' en fase con la deformación y τ'' en fase con la velocidad de deformación. Adaptado de (Macosko, 1994). 38
- Figura 6** Ciclo térmico-DSC. 42
- Figura 7** Secuencia de la evaluación visco-elástica de las muestras en SAOS. El subíndice k indica un valor específico de temperatura, es decir, se realizaron pruebas a ocho valores diferentes de temperatura entre 30 y -5°C (desde 60° para **C1** y **C2**). 44
- Figura 8** Proceso de ajuste de curvas adyacentes del módulo de almacenamiento (G') de **C1**. 45

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

- Figura 9** Representación esquemática del proceso de separación de los asfaltenos, siguiendo la norma ASTM D6560-12 (ASTM International, 2012b). 50
- Figura 10** Regiones de desplazamiento químico del espectro RMN-¹H de los crudos pesados y el crudo parafínico COL-33. 52
- Figura 11** Termo-gramas DSC de A) **C1**, B) **C2**, C) **C3**, D) **C4**, E) **C5**, F) **C6** (rampa de temperatura de 3°C/min) 56
- Figura 12** Curvas de flujo de A) **C1**, B) **C2**, C) **C3**, D) **C4**, E) **C5**, F) **C6** (velocidad de cizallamiento entre **0,01-100 s⁻¹** y **0,1-100 s⁻¹** para **C5** y **C6**). 60
- Figura 13** Módulos de A) Almacenamiento- $G'(\omega)$ y B) Pérdida- $G''(\omega)$ de **C1** en función de la frecuencia, a diferentes temperaturas. 62
- Figura 14** Curvas maestras de los módulos dinámicos (almacenamiento y pérdida) de A) **C1**, B) **C2**, C) **C3**, D) **C4**, E) **C5**, a la temperatura de referencia 30°C. Las líneas continuas describen el ajuste al Modelo Generalizado de Maxwell. 67
- Figura 15** Valores del factor de cambio a_T en función de la temperatura, obtenidos de las curvas maestras de A) **C1**, B) **C2**, C) **C3**, D) **C4**, E) **C5**, a la temperatura de referencia 30°C. 69
- Figura 16** Desviación estándar (O) en función del número de modos de Maxwell (N) de **C1**. 71
- Figura 17** Espectro discreto de relajación de las muestras de crudos pesados a 30°C, obtenidos por el Modelo Generalizado de Maxwell. 73
- Figura 18** Curvas de flujo de los maltenos de A) **C1**, B) **C3**, C) **C6** (velocidad de cizallamiento entre 1-100s⁻¹) a 30°C. 76
- Figura 19** Barridos de amplitud en ensayos dinámicos de A) **CM – 1** y B) **CM – 3**. 77
- Figura 20** Representación esquemática de las estructura molecular característica de la región H6 (2,4-3,5 ppm). Adaptado de (Ariza León, 2016). 78

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

- Figura 21** Regiones de desplazamiento químico del espectro RMN-1H de **C1**, **C3** y **C6**, con sus respectivos maltenos. 78
- Figura 22** A) Viscosidad versus fracción volumétrica y distribución de tamaño de partícula para suspensiones binarias. La razón de tamaño es 5:1. Adaptado de (Tao & Xu, 2006) y B) Patrones obtenidos por dispersión inelástica de neutrones y campo eléctrico de 15000 V/cm en una muestra de crudo parafínico (API 34). Adaptado de (Tao et al., 2014). 81
- Figura 23** Teorías sobre la interacción campo-crudo. 84
- Figura 24** Esquema de la celda magneto-reológica (MRD). 85
- Figura 25** Curva de calibración de la densidad de Flujo magnético en función de la intensidad de corriente. 92
- Figura 26** Representación esquemática del análisis del comportamiento térmico del sistema, bajo la acción de un campo magnético externo sobre la muestra de crudo pesado **C3**. Los puntos rojos indican el tiempo en el que se tomó cada fotografía 94
- Figura 27** Montaje experimental con campo magnético uniforme. 97
- Figura 28** Curvas de magnetización de **C1** y sus asfaltenos. 97
- Figura 29** Criterio mínimo de levitación diamagnética en función de χ para diferentes materiales. 100
- Figura 30** Fotografías térmicas del plato inferior de la celda magneto-reológica estática con crudo **C3** y 5 A de corriente con duración de A) 1 min B) 5 min y C) 10 min 102
- Figura 31** Comparación de la viscosidad a cizalla cero ($0,5 \text{ s}^{-1}$) aproximada a los modelos de Arrhenius y WLF del crudo **C3**. 103

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

Figura 32 Fotografías térmicas del plato inferior de la celda magneto-reológica en ensayos rotacionales (tasa de cizallamiento de 25 s^{-1}) con crudo **C3** y 5 A de corriente con duración de A) 1 min B) 5 min y C) 10 min. 104

Figura 33 Modificaciones en la viscosidad de **C4** por efecto de la acción de un pulso magnético externo uniforme de 0,6473 T y 5 minutos en la celda magneto-reológica con sistema de control (puntos rellenos) y en ausencia de éste (puntos vacíos). El perfil de temperatura corresponde a la muestra evaluada con el sistema de control. 105

Figura 34 Curvas de flujo transitorio en I ausencia de campo, II con un pulso magnético de 0,6473 T y 5 minutos (región entre las líneas punteadas) y III en ausencia de campo de las muestras deshidratadas, maltenos y muestras cabeza de pozo: A) **C4**, B) **C2**, C) **C1**, D) **C3**, E) **C3 – cabeza de pozo**, F) **C5**, G) **C5 – cabeza de pozo**, H) **C6**, I) **CM – 6**, J) **CM – 3** y K) **CM – 1**. 108

Figura 35 Representación esquemática de nano-plaquetas de grafeno suspendidas en N-metilpirrolidona en ausencia y presencia de campo magnético. La imagen de la izquierda muestra nano-plaquetas gobernadas por mecanismos de rotación browniana en ausencia de campo, mientras que a la derecha se observa una alineación magnética provocada por el diamagnetismo de Landau. Adapato de (Tian et al., 2018) 109

Figura 36 Distribución de tamaños de partículas de un ferrofluido comercial APG513A. Adaptado de (Odenbach, 2002). 112

Figura 37 Curvas de flujo transitorio de las muestras diluidas en I ausencia de campo, II con un pulso magnético de 0,6473 T y 5 minutos (región entre las líneas punteadas) y III en ausencia de campo. 114

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

- Figura 38** Comparación de los perfiles de temperatura de $C_{k-5,0}$ y $C_{k-0,0}$ empleando el sistema de control en la celda magneto-reológica. 116
- Figura 39** Efecto magneto-viscoso de $C_{k-5,0}$ para tasas de cizallamiento de 1, 25 y 70 s^{-1} . 117
- Figura 40** Curva de flujo transitorio de **Ck – 2, 5 (30 %p/p** de disolvente) en I ausencia de campo, II con un pulso magnético de 0,6473 T y 5 minutos (región entre las líneas punteadas) y III en ausencia de campo. 118
- Figura 41** Comparación del flujo volumétrico en un sistema de flujo, empleando la muestra **Ck – 2, 5** ante la presencia y ausencia de un campo magnético estático uniforme de 1 T generado por un cilindro Halbach. 119

Lista de Apéndices

Apéndice A. Código de optimización en Matlab de C_1 .	145
Apéndice B. Modificaciones reológicas por efecto de la inclusión del ferrofluido.	145
Apéndice C Especificaciones técnicas del cilindro Halbach.	146

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

RESUMEN

TÍTULO: EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS COLOMBIANOS SIN MODIFICAR Y CON CONTENIDO DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS PARA APLICACIONES DE TRANSPORTE POR OLEODUCTOS*

AUTOR: MARÍA DANIELA CONTRERAS MATEUS**

PALABRAS CLAVE: CRUDOS PESADOS, REOLOGÍA, MAGNETO-REOLOGÍA, ASEGURAMIENTO DE FLUJO, FERROHIDRODINÁMICA.

Los crudos pesados son materiales viscoelásticos multifásicos constituidos por microestructuras coloidales elásticas. Generalmente, la fase elástica es atribuida a mecanismos de agregación de asfaltenos sobre una matriz viscoelástica semicontinua formada por maltenos. Dependiendo de las condiciones termo-mecánicas, estos componentes forman estructuras, dando lugar a aumentos drásticos en la viscosidad y un comportamiento reológico no-Newtoniano, que dificultan su movilidad vía oleoducto. Dentro de los métodos propuestos para minimizar estos problemas, se ha comprobado que la tecnología magnética modifica positivamente las propiedades de flujo, optimizando los requerimientos energéticos y económicos. Sin embargo, algunos autores han demostrado la elevada selectividad de este tratamiento sobre la naturaleza de los crudos, y en algunos casos, la no-funcionalidad de este. Teniendo en cuenta las falencias experimentales de esta técnica, se evaluaron las propiedades reológicas y su relación con la organización micro-estructural con el objetivo de desarrollar una tecnología magnética mejorada. De la caracterización reológica se comprobó la aplicabilidad del Principio de superposición Tiempo-Temperatura en un amplio rango de temperaturas ($-5-60^{\circ}\text{C}$) y se modeló empleando la Ecuación Generalizada de Maxwell, con la que se observó un buen ajuste a los datos experimentales ($R^2 \sim 0,990$). A partir del espectro de relajación, se comprobó que la organización microestructural del material está coordinada por agregados asfálticos ($> 10\% p/p$), responsables del 95-99% del aumento de la viscosidad, así como del carácter elástico del material. Con base en estos resultados, los crudos se diluyeron en ferrofluidos, logrando reducciones de la viscosidad ($\sim 94\%$) y los módulos dinámicos. Asimismo, se diseñó una metodología de caracterización empleando un campo magnético estático uniforme en dos configuraciones: 1) un magneto-reómetro y 2) un sistema de flujo a escala de laboratorio. En el magneto-reómetro se observó un efecto magneto-viscoso positivo. Sin embargo, en el sistema de flujo se observó un aumento en la tasa del caudal del 35%.

*Trabajo de Investigación de Maestría.

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director. Ph.D. Arlex Chaves Guerrero. Co-Director: Dr. Emiliano Ariza León.

ABSTRACT

TITLE: MAGNETO-RHEOLOGICAL EVALUATION OF UNMODIFIED COLOMBIAN HEAVY CRUDE OILS AND CONTAINING MAGNETIC NANOPARTICLES FOR PIPELINE TRANSPORT APPLICATIONS*

AUTHOR: MARÍA DANIELA CONTRERAS MATEUS**

KEYWORDS: HEAVY CRUDE OILS, RHEOLOGY, MAGNETO-RHEOLOGY, FLOW ASSURANCE, FERROHYDRODYNAMIC.

Heavy crude oils are viscoelastic multiphase materials with colloidal elastic microstructures. Typically, the dispersed elastic phase is attributed to asphaltene aggregation mechanisms over a semi-continuous viscoelastic matrix of maltenes. Depending on the thermo-mechanical conditions, these components form structures, resulting in dramatic increases in viscosity and non-Newtonian rheological behavior, which hinder their mobility through pipelines. Among the methods proposed for minimizing these problems, it has been proved that the magnetic technology may change flow properties positively, optimizing economic and energetic investments. Nevertheless, some authors have shown the high selectivity of this treatment over the nature of crude oils, and in some cases, the non-functionality of this. Considering the experimental shortcomings of the magnetic technique, in this research the rheological properties of heavy crude oils were evaluated as well as their micro-structural organization to develop an improved magnetic technology. From the rheological characterization, the applicability of the Time-Temperature Superposition Principle was proved in wide ranges of temperature (-5 °C-60 °C) and its behavior was modeled employing the Generalized Maxwell Equation, which fitted the experimental data ($R^2 \sim 0,990$). From the relaxation spectrum, it was verified that the microstructural organization of the material is coordinated by asphaltene aggregates (>10 % p/p), which are responsible for the 95-99% increasing viscosity, as well as the elastic character of the material. Based on these results, the crudes were diluted in ferrofluids achieving viscosity (~94%) and dynamic modulus reductions. Additionally, it was designed a characterization methodology using a uniform static magnetic field in two configurations: 1) a magneto-rheometer and 2) a flowline system in laboratory scale. In the magneto-rheometer it was observed a positive magneto-viscous effect. However, in the flowline system with uniform diametral magnetic field device, an increase in the volumetric flow rate of 35% was observed.

* Master's Thesis.

** Faculty of Physicochemical Engineerings. School of Chemical Engineering.
Director: Ph.D. Arlex Chaves Guerrero. Co-Director: Ph.D. Emiliano Ariza León.

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

1. Generalidades de los crudos pesados y el bitumen

De acuerdo con lo establecido en el International Energy Outlook 2016 (IEO-2016), en el período entre 2012 y 2040 se prevé un incremento del 48% en la demanda energética mundial (S. W. Hasan, Ghannam, & Esmail, 2010; Rodrigues & Batzle, 2015). A pesar de que en los últimos años han aumentado significativamente las investigaciones enfocadas en la búsqueda de fuentes de energía renovables (energía eólica, solar o los biocombustibles) y la obtención de energía limpia a partir de procesos verdes, los desarrollos tecnológicos logrados no son suficientes para hacer de éstas, alternativas de energía económicamente competitivas respecto a los combustibles fósiles tradicionales, por lo que, en la actualidad los requerimientos energéticos son suplidos en su mayoría (cerca del 80%) por petróleo, gas natural y carbón (Countries, 2014).

Por tal razón, en los últimos años se ha impulsado la producción de crudos no-conventionales¹ (como los crudos pesados² y extra-pesados³), los cuales se han convertido en recursos estratégicos ante la posibilidad, cada vez menor, de encontrar yacimientos de crudos livianos. De acuerdo con la Agencia Internacional de Energía (IEA, por sus siglas en inglés), estos crudos representan más de la mitad de los recursos de petróleo recuperables del mundo; Canadá y Venezuela concentran el mayor porcentaje de estos depósitos entre el 55-65% del total (Hinkle, Shin, Liberatore, Herring, & Batzle, 2008). De forma que su disponibilidad los convierte en una alternativa potencial para el

¹ Que no cumplen los requisitos para producción convencional. Dependen de las características de los recursos, las tecnologías disponibles de exploración y producción, el entorno económico, la escala, la frecuencia y la duración de la producción del recurso. En la actualidad, el término se utiliza en referencia a recursos de petróleo y gas cuya porosidad, permeabilidad, mecanismo de trampas de fluido u otras características difieren de la arenisca convencional y de los yacimientos de carbonato (Hinkle et al., 2008; Merola et al., 2016).

² Crudos con gravedad API entre 10-20,3 y viscosidad inferior a 10.000 cP (Lesueur, 2009).

³ Crudos con gravedad API menor a 10 y viscosidad entre 10.000 y 1.000.000 cP (Rodríguez, 2006).

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

desarrollo de un mercado que supla las necesidades de la creciente demanda energética global. En el contexto colombiano el panorama es favorecedor, cerca del 55% de la producción de petróleo actual corresponde a crudo pesado (Campetrol) y de acuerdo con la revista *Colombia Energía* se estima que en el 2018 este porcentaje incrementará al menos un 5%. Sin embargo, por sus propiedades fisicoquímicas, los crudos pesados presentan grandes retos en términos de desarrollo tecnológico y de inversión en infraestructura. Su elevada viscosidad ($10^3 - 10^6$ cP) y baja gravedad API (< 20.3 °AP) dificulta su movilidad vía oleoducto, siendo necesaria la implementación de técnicas de mejoramiento de flujo, que pueden ser clasificadas en: reductoras de viscosidad, reductoras de fricción e in-situ (Martínez-Palou et al., 2011; Rana, Sámano, & Diaz, 2007).

Dentro de las técnicas reductoras de viscosidad se encuentran; 1) la dilución con productos refinados como la nafta o con crudos más ligeros; 2) el calentamiento de tuberías ya sea con combustibles fósiles o eléctricamente; 3) la formación de emulsiones aceite-agua (Orimulsión®: 70% crudo y 30% de agua) y 4) los depresores de punto de fluidez; mientras que dentro de las tecnologías clasificadas como reductoras de fricción están los supresores de punto de fluidez y el flujo anular. Sin embargo, cada una de estas técnicas lleva de forma inherente desventajas de orden económico y técnico. Por ejemplo, altos costos asociados al consumo de diluyentes como la nafta y la desestabilización de asfaltenos por mezclas con crudos más livianos “no compatibles” que generan problemas de ensuciamiento en equipos de refinería. Por otro lado, el calentamiento origina costos asociados al combustible y conduce al desprendimiento de volátiles que pueden generar riesgos de explosión y aumento de viscosidad. En el caso de las emulsiones es notable la dificultad de producir mezclas estables, así como su posterior desintegración. El flujo anular, que consiste en introducir una película de agua entre la pared del tubo y el crudo, puede disminuir la

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

caída de presión en el transporte hasta en un 90%, pero tiene problemas para mantener una película de agua estable hidrodinámicamente, sobre todo en secciones curvas y en el arranque de bombas (Martínez-Palou et al., 2011). Debido a estos efectos adversos, la investigación en torno a nuevos métodos para mejorar la movilidad de este tipo de crudos continúa siendo una prioridad.

En los últimos años, los estudios enfocados en el tema han visualizado en la nanotecnología y la aplicación de campos electro-magnéticos técnicas con gran potencial, demostrando que con éstas pueden lograrse modificaciones significativas en las propiedades de flujo (i.e. viscosidad (Aristizábal-Fontal, Cortés, & Franco, 2017; Gonçalves et al., 2011; Loskutova, Yudina, & Pisareva, 2008; N. Rocha, González, Marques, & Vaitsman, 2000; Taborda, Franco, Lopera, Alvarado, & Cortés, 2016; Taborda, Franco, Ruiz, Alvarado, & Cortés, 2017; Tao & Xu, 2006) y eliminación del flujo turbulento (Tao, 2016; Tao & Gu, 2015) empleando campos eléctricos) y el comportamiento reológico (i.e. componentes viscoelásticas (Gonçalves et al., 2011; Taborda, Alvarado, Franco, & Cortés, 2017)), además de requerir la menor inversión energética y económica.

Con el electro-magnetismo se han patentado tecnologías de campo que han mostrado altas eficiencias experimentales (Tao, 2016; Tao & Gu, 2015), aunque es un tema que ha desatado discusiones controversiales; tanto en torno a la explicación fenomenológica del efecto del campo (Evdokimov & Kornishin, 2009; Jiang et al., 2014) como por su estricta especificidad (Gonçalves et al., 2011). Tanto así, que a la fecha no hay certeza de los mecanismos de interacción campo-crudo que modifican su comportamiento reológico, posiblemente debido a su compleja composición química (descrita con mayor detalle en la sección 1.1). Este trabajo de investigación englobó una caracterización reológica y magneto-reológica de seis crudos pesados colombianos, teniendo como precedente las falencias teóricas y experimentales de esta técnica. De la primera

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

caracterización, se identificó qué propiedades son fundamentales en el comportamiento mecánico de estos fluidos y qué fracciones desempeñan un rol importante, con el objetivo de establecer las mejores estrategias para la implementación de técnicas de mejoramiento de flujo. En cuanto a la caracterización magneto-reológica, se optimizaron los procedimientos experimentales y se implementó por primera vez una tecnología que combina la nanotecnología y el magnetismo, empleando nanopartículas magnéticas para favorecer el efecto del campo sobre el comportamiento reológico de estos fluidos.

1.1. Propiedades fisicoquímicas de los crudos pesados y el bitumen

El Instituto de las Naciones Unidas para la Formación y la Investigación (UNITAR, por sus siglas en inglés) (Lanier, 1998) clasifica los *crudos pesados* como aquellos con densidades entre 0,934 y $1 \frac{g}{cm^3}$ ($10 < \text{°API} < 20$) y viscosidad inferior a 10.000 cP a 15,6°C; los *crudos extra-pesados* como aquellos con densidades superiores a $1 \frac{g}{cm^3}$ a 15,6 °C ($\text{°API} < 10$) y viscosidad inferior a 10.000 cP y el *bitumen* como aquellos con densidades superiores a $1 \frac{g}{cm^3}$, pero viscosidad superior a 10.000 cP. No obstante, es común que se empleen definiciones ambiguas para los crudos extra-pesados y el bitumen; R. Martínez-Palou *et al.* (Martínez-Palou *et al.*, 2011) sugieren agruparlos bajo el mismo término como crudos extra-pesados.

La composición elemental de los crudos no-convencionales varía con la fuente y posición geográfica y consiste principalmente en carbono (80 – 88 %p/p) e hidrógeno (8 – 12 %p/p). Adicionalmente, heteroátomos como azufre (0 – 9 %p/p), nitrógeno (0 – 2 %p/p) y oxígeno (0 – 2 %p/p) (Lesueur, 2009; Merola *et al.*, 2016), así como trazas de metales naturales o agregados durante el proceso de refinación; los más abundantes son el vanadio ($\leq 2000 \text{ ppm}$) y el níquel ($\leq 200 \text{ ppm}$) (Lesueur, 2009).

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

Los crudos no convencionales tienen composiciones químicas extremadamente complejas, se han identificado más de 100.000 componentes, aunque es un tema ampliamente debatido en la literatura (Klein, Angström, Rodgers, & Marshall, 2006; Lababidi, Panda, Andersson, & Schrader, 2013; Merola et al., 2016). Un método de caracterización basado en el fraccionamiento por solubilidad en solventes de diferente polaridad ampliamente usado es el análisis SARA⁴, que consiste en una división del crudo en cuatro fracciones: Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos (Hinkle et al., 2008; Lesueur, 2009; Merola et al., 2016). Una descripción detallada de cada fracción se cita a continuación:

1.1.1. Saturados. Constituyen entre el 5-20 % *p/p* de un crudo pesado (5-15 % *p/p* en el bitumen (Lesueur, 2009)) y son principalmente hidrocarburos alifáticos acíclicos con pesos moleculares entre $470 - 880 \frac{g}{mol}$ (Lesueur, 2009; Merola et al., 2016). En algunos casos agrupan en sus estructuras átomos polares y anillos aromáticos (Lesueur, 2009).

1.1.2. Aromáticos. Son los más abundantes junto con las resinas, con concentraciones másicas entre el 15-35 % *p/p* (30-45 % *p/p* en el bitumen (Lesueur, 2009)) y ligeramente más viscosos que los saturados, debido a su mayor temperatura de transición vítrea ($-20^{\circ}C$) (Lesueur, 2009). Están constituidos por anillos aromáticos condensados, sustituidos por cadenas alifáticas y tienen pesos moleculares entre $570-890 \frac{g}{mol}$ (Lesueur, 2009; Merola et al., 2016).

1.1.3. Resinas. Constituyen entre el 20-45 % *p/p* de un crudo pesado (30-45 % *p/p* en bitumen (Lesueur, 2009)). Típicamente contienen anillos aromáticos fusionados, la estructura más probable corresponde a 2-4 anillos (Lesueur, 2009). Koots y Speight (Koots & Speight, 1975)

⁴ Aunque se ha demostrado que este método presenta numerosos problemas en crudos no-convencionales (Michon et al., 1999).

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

demonstraron que su composición es similar a la de los asfaltenos, excepto porque su peso molecular es inferior, entre $780 - 1400 \frac{g}{mol}$ y tienen una relación H/C ligeramente mayor, entre 1,38 y 1,69; asimismo presentan una estructura aromática menos compleja.

Juegan un papel crucial como agentes estabilizadores de los asfaltenos, una descripción más detallada puede consultarse en el capítulo 2.

1.1.4. Asfaltenos. Están presentes en el crudo pesado en concentraciones máxicas entre el 5 – 20 % p/p , en algunos casos se han reportado concentraciones de hasta un 43% (Uvalde, Texas) (Hinkle et al., 2008). Son la fracción más estudiada, debido a su importante rol en la viscosidad, además de estar asociados con diversos problemas de restricción de flujo causados por mecanismos de agregación y depositación (Balestrin, Cardoso, & Loh, 2017; Lesueur, 2009). Contienen anillos aromáticos fusionados (la estructura más probable es de 4-10 anillos (Lesueur, 2009)) con cadenas alifáticas. Como resultado de su naturaleza química, se definen como la fracción insoluble en n-heptano, pero soluble⁵ en tolueno (ASTM D3279 (ASTM International, 2012a)). Su peso molecular oscila entre $750 - 3500 \frac{g}{mol}$ (Lesueur, 2009) (siendo $750 \frac{g}{mol}$ el peso más probable (Mullins et al., 2012)). Por lo general, concentran en sus estructuras trazas de metales de transición (Ni, Va y Fe) en forma de complejos denominados metaloporfirinas (Lesueur, 2009).

Debido a que contienen la mayor cantidad de anillos aromáticos y grupos polares en el crudo, forman moléculas casi planas que pueden asociarse a través de enlaces $\pi-\pi$ para formar pilas similares al grafito (Lesueur, 2009). También se han identificado otros tipos de interacciones moleculares como interacciones ácido-base Brønsted, puentes de hidrógeno, interacciones polares

⁵ De acuerdo con D. Lesueur (Iruin & Fernandez-Berridi, 1996), en este contexto, la solubilidad debe entenderse como "que no genera un precipitado" y no como solubilidad molecular, ya que los asfaltenos forman micelas en tolueno.

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

(entre grupos funcionales que contienen oxígeno (Lesueur, 2009)) , coordinación de metales, interacciones entre grupos ciclo-alquilo y alquilo formando bolsas hidrofóbicas, e interacciones con resinas (Balestrin et al., 2017). Estos agregados se han caracterizado empleando difracción de rayos X y se han observado estructuras semi-cristalinas (Balestrin et al., 2017; Lesueur, 2009) y desarrollado modelos jerárquicos como el de Yen-Mullins (Mullins et al., 2012). Estos procesos de agregación constituyen la base del **modelo termodinámico coloidal del bitumen y los crudos pesados** (descrito en detalle en el capítulo 2).

2. Reología del bitumen y los crudos pesados: Modelo Termodinámico Coloidal

La primera descripción del bitumen como sistema termodinámico coloidal es atribuida a Nellensteyn, sobre el año 1923 (Nellensteyn, 1924). Este investigador estableció que los asfaltenos presentaban una estructura molecular similar al carbono libre y formaban suspensiones coloidales en maltenos (saturados, aromáticos y resinas). Su planteamiento se apoyó en la observación de un efecto Tyndall en soluciones asfálticas, además de la existencia de movimiento browniano y la ausencia de difusión a través de membranas⁶.

Años más tarde Pfeiffer, Saal y Labout (Pfeiffer & Saal, 1940; Saal, 1950; Saal & Labout, 1940) sugirieron una organización micelar con núcleos asfálticos “*peptizados*” por resinas e incorporaron el concepto “*sol-gel*” para diferenciar el comportamiento reológico del bitumen. Un bitumen tipo “sol” exhibía un comportamiento reológico Newtoniano y se pensaba que las micelas de asfaltenos estaban muy dispersas, sin ningún tipo de interacción, mientras que un bitumen tipo

⁶ La palabra *coloide* fue acuñada por Graham en 1861 y se deriva de la palabra griega *cola* (κολλα): untuoso, debido a que dispersiones de este tipo de sustancias no pasan filtros habituales (Abivin et al., 2012; Morrison, 2001).

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

“gel” presentaba flujos dependientes del tiempo con efectos elásticos significativos y este comportamiento se originaba como resultado de una estructura gelificada de micelas de asfaltenos completamente interconectadas. Este concepto, pese a que ha sido refutado por algunos investigadores (por citar un caso, Modelo de Fluido Polar Disperso-DPF (Christensen & Anderson, 1992)), continúa siendo el más importante en el enfoque moderno. Hay varios estudios experimentales que soportan este planteamiento. Para ilustrar, mediante Dispersión de Rayos X y de Neutrones a Pequeños Ángulos (SAXS/ SANS) se ha demostrado que los asfaltenos forman micelas en: solventes orgánicos (Bardon et al., 1996; Dwiggins Jr, 1965; Morante, Poveda, Montiel, & Henao, 2017; Overfield, Sheu, Sinha, & Liang, 1989; Ravey, Ducouret, & Espinat, 1988), crudos (Dwiggins Jr, 1965; Henaut, Argillier, Pierre, & Moan, 2003; Henaut, Barre, Argillier, Brucy, & Bouchard, 2001; Mason & Lin, 2003; Padula et al., 2016) y bitumen (Bodan, 1982; Espinat et al., 1998; Yen, 1992); mientras que en los maltenos dichos patrones de difusión desaparecen. Los espectros también sugieren que el estado de agregación de los asfaltenos en bitumen es consistente con el de agregados fractales de dimensión fractal 2. Un posible esquema se muestra en la Figura 1.

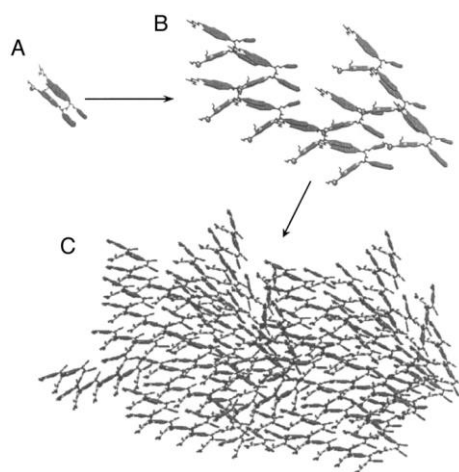


Figura 1 Modelo de agregación de asfaltenos. A) Molécula de asfalto. B) Micela de asfaltenos (3–4 nm)- C) Agregados asfálticos. (12-15 nm) y dimensión fractal aparente entre 2-2.5. Adaptado de (Gawrys & Kilpatrick, 2004).

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

Sobre su organización a macro-escala, otras técnicas como Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) revelan la presencia de estructuras peculiares, conocidas como tipo “abeja” (Figura 2). Algunos autores establecen que dichas estructuras están asociadas principalmente a los asfaltenos (Jäger, Lackner, Eisenmenger-Sittner, & Blab, 2004; Nahar et al., 2013; Pauli, Branthaver, Robertson, Grimes, & Eggleston, 2001), otros, a la presencia de vanadio y níquel (J. Masson, Leblond, & Margeson, 2006), y recientemente se han atribuido a cristales de ceras parafínicas (De Moraes, Pereira, Simão, & Leite, 2010; Soenen et al., 2014; H. L. Zhang, Wang, & Yu, 2011). Lo cierto es que no se ha logrado una interpretación convergente y no existe claridad de la relación entre estas características superficiales y la estructura del bitumen (Figura 1) (Das, Baaj, Tighe, & Kringos, 2016).

Como afirma D. Lesueur (Lesueur, 2009), la combinación de estas técnicas podría conducir a resultados que permitan una descripción completa de la estructura del bitumen en todas las escalas. Sin embargo, las evidencias experimentales son suficientes para demostrar la naturaleza heterogénea del bitumen y los crudos pesados.

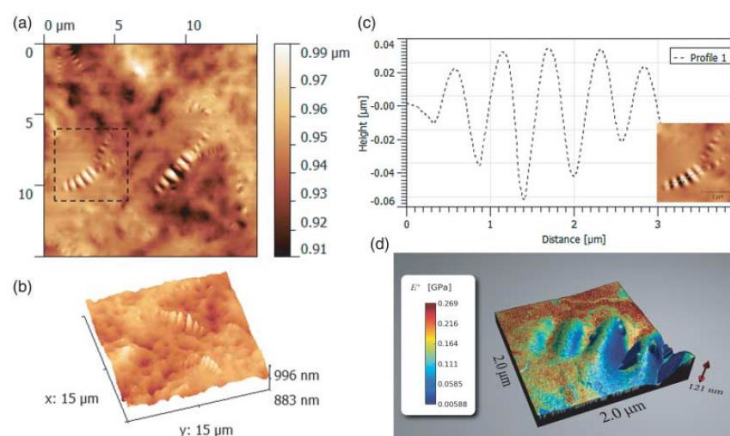


Figura 2 Imágenes AFM típicas de asfaltos: (a) topográfica 2D, (b) 3D, (c) perfil de línea a lo largo de la microestructura 'en forma de abeja' y (d) rigidez relativa, que indica evidencia de microestructuras. Adaptado de (Das et al., 2016).

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

Es esta organización coloidal la que define el comportamiento reológico de estos fluidos, de ahí las propiedades visco-elásticas (intermedio sol-gel), tixotrópicas y la evidencia de reo-fluidización, que sugiere mecanismos de desagregación temporal de estructuras físicas o agregados por efecto de las altas tasas de cizalla (Abivin, Taylor, & Freed, 2012; Behzadfar & Hatzikiriakos, 2013; Dion & Engineering, 2011; S. Ilyin et al., 2016; Lesueur, 2009; Mortazavi-Manesh & Shaw, 2014; Mouhamad Mouazen, Poulesquen, & Vergnes, 2011; Pierre, Barré, Pina, & Moan, 2004; Soto-Castruita, Ramírez-González, Martínez-Cortés, & Quiñones-Cisneros, 2015; Yusoff, Shaw, & Airey, 2011). Como se mencionó previamente, es común que se establezca que dicho comportamiento mecánico esté gobernado por los asfaltenos (Abivin et al., 2012; Henaut et al., 2003, 2001; Pierre et al., 2004; Soto-Castruita et al., 2015). Por ejemplo, Hénaut *et al.* (Henaut et al., 2003, 2001; Pierre et al., 2004) comprobaron la existencia de un umbral de concentración (alrededor del 10% p/p), a partir del cual la viscosidad y la componente elástica aumentan significativamente (dominio semi-diluido o concentrado) y sugieren que sobre esta concentración ocurre una superposición de agregados asfálticos. Padula *et al.* (Padula et al., 2016), incluso evidenciaron un crecimiento exponencial en la viscosidad de muestras de crudo-maltesos con concentraciones inferiores de asfaltenos (entre 2.5-18% p/p).

Hay otras fracciones que también desempeñan un rol importante, el cual suele estar ligado al comportamiento de fase de estos fluidos (Bazyleva, Fulem, Becerra, Zhao, & Shaw, 2011; Lesueur, 2009; Mouhamad Mouazen et al., 2011). En principio, los asfaltenos son los constituyentes principales de la fase sólida (5-30% del contenido másico del bitumen (Mouhamad Mouazen et al., 2011)), éstos presentan temperaturas de fusión que oscilan sobre los $\sim 67^{\circ}\text{C}$ (Behzadfar & Hatzikiriakos, 2013). En el caso de los maltesos, las temperaturas de fusión pueden

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

variar entre $\sim(-50)^{\circ}\text{C}$ y $\sim(30)^{\circ}\text{C}$ (M. A. Hasan, Fulem, Bazyleva, & Shaw, 2009; J. F. Masson & Polomark, 2001). Por ejemplo, a 27°C , un bitumen como Athabasca y un crudo pesado como Maya comprenden un mínimo de tres fases: asfaltenos sólidos, maltenos líquidos y maltenos sólidos (M. A. Hasan et al., 2009). Esto da lugar a que la concentración coloidal sea constantemente modificada por la transferencia de maltenos desde la fase continua a la fase sólida a medida que la temperatura disminuye (Figura 3). Desde Pfeiffer, Saal y Labout (Lesueur et al., 1996; Pfeiffer & Saal, 1940; Saal, 1950; Saal & Labout, 1940), se ha argumentado que las estructuras coloidales de asfaltenos están rodeados por una *capa de solvatación* de resinas, que actúan como agentes estabilizantes; de acuerdo con Koots y Speight (Koots & Speight, 1975), un 75% del total de resinas son necesarias para estabilizar los asfaltenos. Dado que éstas representan cerca del 50% del contenido másico (Lesueur, 2009) (en bitúmenes) y, teniendo en cuenta los procesos cristalización de ceras parafínicas reportados por Claudy *et al.* (Claudy, Letoffe, King, & Plancke, 1992), puede establecerse que el porcentaje de la fase sólida difiere de la concentración másica exclusiva de asfaltenos. Este comportamiento da lugar a que el análisis de las propiedades reológicas de estos fluidos desde la perspectiva de suspensiones coloidales sea muy complejo.

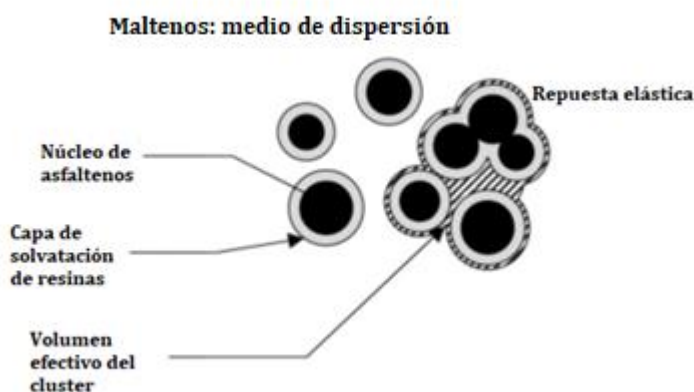


Figura 3 Vista simplificada de la estructura coloidal del bitumen: Micelas de asfaltenos rodeadas por una capa de solvatación de resinas en un medio de dispersión constituido por maltenos. Adaptado de (Lesueur, 2009).

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

Debido a esta estructuración, en el contexto reológico, el bitumen y los crudos pesados no responden instantáneamente a una velocidad de cizallamiento impuesta, la fase sólida actúa como puente en el fluido (Lesueur, 2009), dando lugar a una respuesta predominantemente visco-elástica. Esta propiedad, en particular, es ampliamente investigada, sobre todo en la búsqueda de estrategias para mejorar los procesos de extracción, transporte y producción.

La literatura reporta diversos estudios experimentales que abarcan desde interpretaciones puramente físicas, que relacionan dicho comportamiento con su composición (Abivin et al., 2012; S. Ilyin et al., 2016) hasta su modelamiento (Behzadfar & Hatzikiriakos, 2013; Dion & Engineering, 2011; Yusoff et al., 2011). Yusoff *et al.* (Yusoff et al., 2011) publicaron una revisión del estado del arte sobre el desarrollo de modelos reológicos que describen las propiedades viscoelásticas lineales del bitumen. Iniciando por los métodos multivariados no-lineales de los años 50, que fueron reemplazados por ecuaciones algebraicas empíricas. Estas ecuaciones se basan en una formulación matemática ajustada a una curva experimental y sus parámetros carecen en su mayoría de significado físico. Hasta la aproximación a modelos mecánicos por la combinación de elementos como resortes y amortiguadores (una descripción gráfica de los modelos se muestra en la Figura 4). La mayoría de estos modelos hace necesaria la implementación de principios empíricos como el Principio de Superposición Tiempo-Temperatura (PSTT).

Sobre el modelamiento de la visco-elasticidad en las dos regiones: lineal y no lineal, Behzadfar y Hatzikiriakos (Behzadfar & Hatzikiriakos, 2013) han sido los pioneros. Estos investigadores extrapolaron la ecuación constitutiva simplificada del modelo K-BKZ (Ec. 1) muy usado en polímeros a una muestra de bitumen.

$$\sigma_{ij} = \int_{-\infty}^t m(t-t')h(I_{C^{-1}}, II_{C^{-1}})C_{ij}^{-1}(t-t')dt' \quad (\text{Ec. 1})$$

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

Donde $m(t)$, $h(I_{C^{-1}}, II_{C^{-1}})$, $C_{ij}^{-1}(t)$ son la función de memoria, la función de pérdida y el tensor deformación Finger, respectivamente. $I_{C^{-1}}, II_{C^{-1}}$ son invariantes del tensor deformación y dependen de ésta (Yusoff et al., 2011).

En la zona lineal ($m(t - t') = \frac{dG(t-t')}{dt}$), utilizaron el Modelo Generalizado de Maxwell, el cual mostró un excelente ajuste a los datos experimentales en un amplio intervalo de temperaturas ($-30^{\circ}\text{C} - 90^{\circ}\text{C}$). Con base en su desarrollo metodológico, este modelo (descrito en detalle en la sección 2.1.) fue abordado para ajustar el comportamiento viscoelástico lineal de las muestras de crudos pesados colombianos de esta investigación.

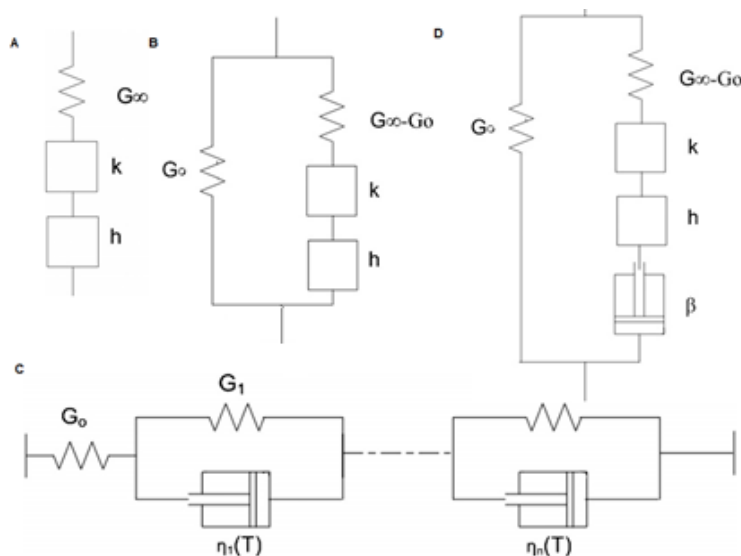


Figura 4 Modelos mecánicos elementales usados para describir el comportamiento viscoelástico lineal del bitumen. A) M. Huet, B) M. Huet–Sayegh, C) M. Di Benedetto y Neifar (DBN), D) M. 2S2P1D. Adaptado de (Yusoff et al., 2011).

Para la aplicación de la Ecuación Constitutiva Generalizada de Maxwell o cualquier modelo mecánico elemental, como se mencionó previamente, es necesaria la implementación del PSTT. Este principio de equivalencia empírico se fundamenta en que, para la mayoría de los materiales, todos los fenómenos de relajación involucrados en el comportamiento mecánico tienen una

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

dependencia funcional similar con la temperatura, es decir, cualquier modificación en la temperatura tendrá el mismo efecto que una modificación en el eje de tiempo o frecuencia. En ese sentido, las curvas de medición de las propiedades visco-elásticas sobre un rango dinámico de frecuencias ($\log \omega$) a diferentes temperaturas, pueden ser desplazadas horizontalmente ($\log a_T$) hasta una temperatura de referencia y producir una *curva maestra* sobre un rango dinámico de órdenes de magnitud mayor ($\log a_T \omega$ - que no pueden ser alcanzados en ningún equipo de medición) (Hermida, 1991; Morrison, 2001). En efecto, la función $a_T(T)$ puede ser calculada midiendo el desplazamiento en el rango de frecuencias de $\log f(T)$ vs $\log \omega$ hasta la superposición con $\log f(T_{ref})$ vs $\log \omega$, de forma tal que:

$$\log f(T) \text{ vs } \log(a_T \omega) = \log f(T) \text{ vs } [\log a_T + \log \omega] \text{ (Ec. 2)}$$

Han sido varios los investigadores que han buscado establecer la dependencia funcional de $\log a_T$ a partir de modelos que permitan obtener parámetros moleculares. Una relación empírica ampliamente utilizada es la de William, Landel y Ferry (ecuación WLF) (Williams, Landel, & Ferry, 1955) :

$$\log \left(\frac{\eta T_r \rho_r}{\eta_r T \rho} \right) = \log a_T = - \frac{C_1 (T - T_r)}{[C_2 + (T - T_r)]} \text{ (Ec. 3)}$$

Donde η , T y ρ son la viscosidad [$Pa \cdot s$], temperatura [K] y densidad [$kg \cdot m^{-3}$]. C_1 y C_2 son constantes características del material, que varían con la temperatura de referencia (T_r). El fundamento de este modelo propone al material como un conjunto de esferas inmersas en un líquido viscoso y emplea la teoría del volumen libre y la dependencia de la viscosidad de un líquido con la temperatura (Ferry, 1980).

El PSTT aplica para fluidos que no experimenten cambios de fase (ausencia de fracciones cristalizables), modificaciones estructurales y segregación, es decir, fluidos termo-reológicos

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

simples (Abivin et al., 2012; Lesueur, 2009; Lesueur et al., 1996; Soto-Castruita et al., 2015). Sobre su aplicabilidad en crudos pesados y bitumen, varios autores (Abivin et al., 2012; Behzadfar & Hatzikiriakos, 2013; Merola et al., 2016; Pierre et al., 2004) han reportado el éxito del principio, resaltando que, concentraciones elevadas de ceras parafínicas (fracción cristalizable) y asfaltenos invalidan el mismo. Para el caso específico de concentraciones elevadas de asfaltenos en bitumen ($\sim 24\%$ p/p), Mouazen *et al.* (Mouhamad Mouazen et al., 2011) demostraron que el PSTT no cumple estrictamente en todos los rangos de temperatura y que a bajas temperaturas ocurren modificaciones micro-estructurales, es decir, la viscosidad es una propiedad altamente termo-sensible. Para soportar lo anterior, es común que se evalúe el comportamiento de fase por alguna técnica termo-analítica como Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC, por sus siglas en inglés) para detectar o descartar la presencia de fracciones cristalizables (Abivin et al., 2012; Henaut et al., 2003; J.-F. Masson, Polomark, Bundalo-Perc, & Collins, 2006).

Como es un principio empírico, no hay un acuerdo en la literatura que establezca su completa validez. Sin embargo, Ferry (Ferry, 1980) en su libro sugiere algunos criterios de aplicabilidad, citados a continuación:

- i. El empalme total de curvas adyacentes.
- ii. El mismo factor de cambio a_T debe superponer todas las funciones visco-elásticas.
- iii. La función $a_T(T)$ debe tener una forma razonable, es decir, que pueda ser ajustada a una relación empírica, como la ecuación WLF.

Otros autores (Lesueur, 2009; Lesueur et al., 1996; Mouhamad Mouazen et al., 2011) establecen que el diagrama Van Gorp–Palmen o diagrama negro (δ vs $|G^*|$ - módulo complejo) es el mejor indicador, debido a que la superposición ocurre sin la inclusión de un factor de cambio; asumiendo que la relación $\frac{T_r \rho_r}{T \rho} \approx 1$, por lo tanto $|G^*|$ no se modifica. Lo cierto es que, el principio implica

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

comprobación experimental y a la fecha no ha sido posible alcanzar frecuencias del orden de las predichas por el mismo.

En síntesis, la curva maestra construída a partir del PSTT abarca la evolución completa de una propiedad mecánica (en la mayoría de los casos desde la zona vítrea hasta la zona de fluencia), además provee información sobre la estructura molecular (distribución del peso molecular, ramificación, formación de redes), apoyándose en el cálculo del espectro de relajación (λ_i, g_i) (Abivin et al., 2012). Dado que dicho espectro no se puede medir directamente, de ahí la importancia de modelar el comportamiento viscoelástico a partir de ecuaciones mecánicas elementales. La construcción del mismo, permite predecir las respuestas mecánicas del material, y eventualmente diseñar estrategias para mejorar procesos como el transporte de estos fluidos en amplios rangos de temperatura.

Con base en lo anterior, este capítulo tiene como objetivo caracterizar el comportamiento reológico de muestras de crudos pesados colombianos en el contexto de sistemas termodinámicos coloidales y correlacionar dichas propiedades macroscópicas con dos pilares fundamentales: **composición y estructura molecular**, en particular, el rol de complejos **asfaltenos-resinas** y la formación de **redes** dentro del material. Iniciando con un análisis de la dependencia del esfuerzo con la tasa de cizalla ($\dot{\gamma}$) en curvas de flujo y continuando con una evaluación visco-elástica. Esta última, tendrá como punto de partida un análisis de aplicabilidad del PSTT en ensayos oscilatorios de baja amplitud-SAOS -hasta el modelamiento de su comportamiento visco-elástico lineal con la Ecuación Generalizada de Maxwell. Este ajuste servirá para demostrar el efecto de dichos complejos (asfaltenos-resinas), dada la clara evidencia experimental de su influencia en las propiedades reológicas de crudos pesados y bitumen. Asimismo, la forma de las curvas y el espectro de relajación, indicarán la presencia de estructuras de largo alcance (aglomerados), lo que

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

serviría como explicación de la contribución elástica y el comportamiento reo-fluidizante previamente observado en estos fluidos.

Al finalizar el capítulo, esta evaluación permitirá identificar qué tipo de propiedades reológicas están coordinadas por estos complejos, de manera que, con la exposición de los crudos al campo magnético, podrá comprobarse la forma en como dichas propiedades son modificadas y por ende, la existencia de interacción entre estos componentes y el campo.

2.1. Modelos de Maxwell y Viscoelástico Lineal Generalizado (GLVE)

El modelo de Maxwell combina las ecuaciones de Newton y Hooke en el límite de estado estacionario y tiempos cortos, siendo interpretable en términos de resortes y amortiguadores (Morrison, 2001). Concretamente representa un elemento elástico dispuesto en serie con un amortiguador. La ecuación viene dada por:

$$\tau_{21} + \frac{\mu}{G} \frac{\partial \tau_{21}}{\partial t} = -\mu \dot{\gamma}_{21} \quad (\text{Ec. 4})^7$$

- En estado estacionario $\frac{\partial \tau_{21}}{\partial t} \rightarrow 0$ (se reduce a la *Ley de Newton*)

$$\tau_{21} = -\mu \dot{\gamma}_{21}$$

- Para movimientos rápidos en tiempos cortos $t \rightarrow 0$ (se reduce a *Ley de Hooke*)

$$\frac{\partial \tau_{21}}{\partial t} \gg \tau_{21}$$

$$\frac{\partial \tau_{21}}{\partial t} = -G \dot{\gamma}_{21}$$

$\tau_{21}(t) = -G \int_{t_{ref}}^t \dot{\gamma}_{21}(t') dt' = -G \dot{\gamma}_{21}(t_{ref}, t) \Leftrightarrow$ En el límite de deformaciones diferenciales (sólido ideal).

⁷ Las cantidades γ_{21} y $\dot{\gamma}_{21}$ son componentes del tensor infinitesimal de deformación y tensor velocidad de deformación, respectivamente; además $\dot{\gamma}_{21} = \frac{\partial \gamma_{21}}{\partial t}$.

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

Este modelo es de carácter empírico y su validez depende exclusivamente de qué tan bien predice las propiedades mecánicas del material. Morrison (Morrison, 2001) en su libro lo generalizó a su forma tensorial para desarrollar una *ecuación constitutiva* de dos parámetros (η_0, λ) , mostrada a continuación:

$$\underline{\underline{\tau}} + \lambda \frac{\partial \underline{\underline{\tau}}}{\partial t} = -\eta_0 \underline{\underline{\dot{\gamma}}} \quad \text{Modelo de Maxwell – Diferencial (Ec. 5)}$$

$$\underline{\underline{\tau}}(t) = - \int_{-\infty}^t \frac{\eta_0}{\lambda} e^{-\frac{(t-t')}{\lambda}} \underline{\underline{\dot{\gamma}}}(t') dt' \quad \text{Modelo de Maxwell – Integral (Ec. 6)}$$

Reemplazó μ con η_0 , debido a que el modelo se limita al análisis de velocidades de cizallamiento bajas, de manera que la viscosidad a cizalla cero (η_0) juega el rol más importante. También substituyó $\frac{\mu}{G}$ con λ , que tiene unidades de tiempo y se denomina tiempo de relajación del material. Esta ecuación tensorial tiene el mismo comportamiento asintótico que la ecuación escalar de Maxwell, es decir, en estado estacionario se convierte en la ecuación constitutiva de Newton, y en tiempos cortos se convierte en la ecuación constitutiva de la ley de Hooke (Una descripción más detalla, puede consultarse en (Morrison, 2001)).

Otro aspecto relevante es que, en la mayoría de materiales, el empleo de un solo elemento de Maxwell no es suficiente para modelar su comportamiento. En efecto, la ecuación constitutiva puede modificarse si se asume que el esfuerzo total ($\underline{\underline{\tau}}$) exhibido por un material es la suma de los esfuerzos individuales ($\underline{\underline{\tau}}_{(k)}$) debidos a cada tiempo de relajación (λ_k) para dar lugar al *Modelo Generalizado de Maxwell*:

$$\underline{\underline{\tau}}(t) = \sum_{k=1}^N \underline{\underline{\tau}}_{(k)}$$

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

$$\underline{\underline{\tau}}(t) = - \int_{-\infty}^t \sum_{k=1}^N \frac{\eta_k}{\lambda_k} e^{-\frac{(t-t')}{\lambda_k}} \underline{\underline{\dot{\gamma}}}(t') dt' \quad \text{Modelo Generalizado de Maxwell (Ec. 7)}$$

Este modelo tiene $2N$ parámetros, λ_k y η_k con $k = 1:N$ y suficiente flexibilidad para adaptarse a cualquier curva experimental de relajación y esfuerzo.

Debido a que los modelo de Maxwell (Ec. 6) y Generalizado de Maxwell (Ec. 7) tienen la misma estructura, pueden acoplarse para definir el **Modelo Viscoelástico Lineal Generalizado (GLVE, por sus siglas en inglés)** de la siguiente manera (Macosko, 1994; Morrison, 2001):

$$\underline{\underline{\tau}}(t) = - \int_{-\infty}^t G(t-t') \underline{\underline{\dot{\gamma}}}(t') dt' \quad \text{Modelo GLVE (Ec. 8)}$$

Donde, $G(t)$ es el módulo de relajación que cambia su definición de acuerdo a:

- Modelo de Maxwell $G(t-t') = \frac{\eta_0}{\lambda} e^{-\frac{(t-t')}{\lambda}}$ (Ec. 9)
- Modelo Generalizado de Maxwell $G(t-t') = \sum_{k=1}^N \frac{\eta_k}{\lambda_k} e^{-\frac{(t-t')}{\lambda_k}}$ (Ec. 10)

2.1.1. Limitaciones del Modelo GLVE. El modelo GLVE describe con precisión las propiedades mecánicas de la mayoría de los materiales en el límite de velocidad de cizallamiento baja. A continuación se citan algunas limitaciones del modelo (una descripción más detallada, puede consultarse en (Morrison, 2001)):

- i. Predice una viscosidad constante (no reo-fluidizante), que es inconsistente con las evidencias experimentales de fluidos visco-elásticos. Está condicionado a velocidades de cizallamiento bajas en el que $\eta = \eta_0$.
- ii. Asume que la deformación es aditiva $\left(\dot{\gamma}_{pk}(t_{ref}, t) = \int_{t_{ref}}^t \dot{\gamma}_{pk}(\dot{t}') dt' \right)$. Está limitado a velocidades de deformación bajas.

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

- iii. Es proporcional al tensor de velocidad de cizallamiento ($\underline{\dot{\gamma}}$), similar al Modelo Generalizado de Newton, por lo que no predice esfuerzos normales.
- iv. No describe flujos con una rotación rígida superpuesta.

2.1.2. Funciones materiales: Módulo de pérdida ($G''(\omega)$) y almacenamiento ($G'(\omega)$) a partir de los Modelos GLVE y Maxwell Generalizado en ensayos SAOS. En SAOS el tensor de velocidad de cizallamiento ($\underline{\dot{\gamma}}$) se define como (Morrison, 2001):

$$\underline{\dot{\gamma}} = \begin{pmatrix} 0 & \dot{\zeta}(t) & 0 \\ \dot{\zeta}(t) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}_{123} \quad (\text{Ec. 11})$$

Y la tasa de deformación está dada por (Figura 5):

$$\dot{\zeta}(t) = \dot{\gamma}_{21}(t) = \dot{\gamma}_0 \cos(\omega t) \quad (\text{Ec. 12})$$

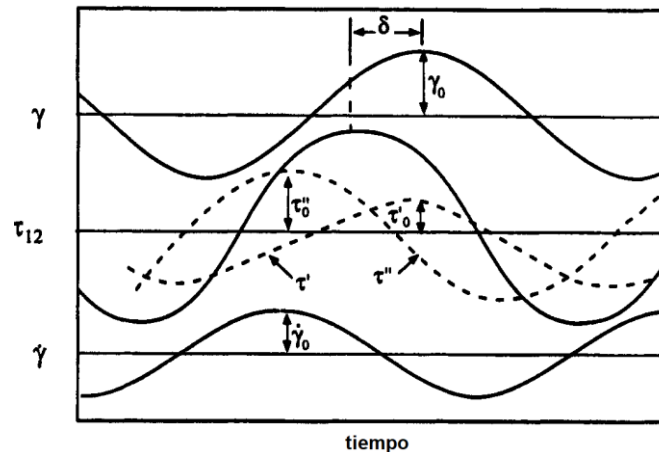


Figura 5 Una deformación sinusoidal produce un esfuerzo sinusoidal desfasado un ángulo δ . La figura indica que el esfuerzo puede ser dividido en dos contribuciones: τ' en fase con la deformación y τ'' en fase con la velocidad de deformación. Adaptado de (Macosko, 1994).

Las funciones materiales ($G''(\omega)$ y $G'(\omega)$) están relacionadas con el esfuerzo como:

$$-\tau_{21}(t) = G'\gamma_0 \sin(\omega t) + G''\gamma_0 \cos(\omega t) \quad (\text{Ec. 13})$$

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

$$G'(\omega) \equiv \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos \delta \text{ **Módulo de almacenamiento**}$$

$$G''(\omega) \equiv \frac{\tau_0}{\gamma_0} \sen \delta \text{ **Módulo de Pérdida**}$$

$\tau_{21}(t)$ en el Modelo GLVE se define como:

$$\underline{\underline{\tau}} = - \int_{-\infty}^t G(t-t') \begin{pmatrix} 0 & \dot{\zeta}(t) & 0 \\ \dot{\zeta}(t) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}_{123} dt' \text{ (Ec. 14)}$$

$$\tau_{21}(t) = - \int_{-\infty}^t G(t-t') \dot{\zeta}(t') dt' \text{ (Ec. 15)}$$

Reemplazando $\dot{\zeta}(t')$ por la (Ec. 12):

$$\tau_{21}(t) = - \int_{-\infty}^t G(t-t') \dot{\gamma}_0 \cos(\omega t') dt' \text{ (Ec. 16)}$$

Definiendo $s = t - t'$ y reemplazando en (Ec. 16):

$$\tau_{21}(t) = \int_0^{\infty} G(s) \dot{\gamma}_0 \cos(\omega t - \omega s) ds \text{ (Ec. 17)}$$

Expandiendo la función $\cos(\omega t - \omega s)$ y sabiendo que $\dot{\gamma}_0 = \gamma_0 \omega$:

$$-\tau_{21}(t) = \left[\int_0^{\infty} G(s) \cos(\omega s) ds \right] \gamma_0 \omega \cos(\omega t) + \left[\int_0^{\infty} G(s) \sen(\omega s) ds \right] \gamma_0 \omega \sen(\omega t) \text{ (Ec. 18)}$$

Comparando (Ec. 18) con (Ec. 13):

$$G''(\omega) = \omega \left[\int_0^{\infty} G(s) \cos(\omega s) ds \right] \text{ (Ec. 19)}$$

$$G'(\omega) = \omega \left[\int_0^{\infty} G(s) \sen(\omega s) ds \right] \text{ (Ec. 20)}$$

Estas integrales pueden resolverse usando la notación compleja de funciones trigonométricas, de forma tal que:

$$G''(\omega) = \sum_{k=1}^N \frac{g_k \lambda_k \omega}{1 + \lambda_k^2 \omega^2} \text{ (Ec. 21)}$$

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

$$G'(\omega) = \sum_{k=1}^N \frac{g_k \lambda_k^2 \omega^2}{1 + \lambda_k^2 \omega^2} \text{ (Ec. 22); } g_k = \frac{\eta_k}{\lambda_k}$$

Funciones materiales en ensayos SAOS del Modelo Generalizado de Maxwell**2.2. Metodología**

2.2.1. Materiales. Para esta investigación se evaluaron seis muestras características de crudos pesados colombianos, previamente deshidratados*. El proceso de deshidratación consistió en un tratamiento de sonicación con calentamiento por períodos consecutivos de 12 horas o hasta observar la diferenciación de dos fases (agua en el fondo), en cada ciclo se retiró el agua y se reinició el proceso hasta percibir una única fase.

*En el presente capítulo se empleó la notación C_i para identificar los seis crudos, esto es, i varía de 1 a 6.

2.2.2. Caracterización espectroscópica: Resonancia Magnética Nuclear de ^1H (RMN- ^1H). Se empleó un espectrómetro de RMN Bruker Avance III de 9,4 T. Las muestras se disolvieron en cloroformo deuterado CDCl_3 (Merck, 99,8% de D) a una concentración aproximada de 4% p/p y se adicionó TMS (tetrametilsilano) como una referencia para la asignación de la escala, siguiendo el procedimiento propuesto por Ariza-León (Ariza León, 2016). Las condiciones instrumentales para la toma de los espectros se reportan en la Tabla 1.

Tabla 1
Parámetros instrumentales utilizados en RMN- ^1H .

Parámetro	RMN-^1H
Frecuencia (MHz)	400,16
Ancho espectral (Hz)	4900,0
Tiempo entre barridos (s)	2
Número de barridas	16
Concentración de la muestra (% p/p)	4,0
Concentración del relajante (M)	0,0
Desacoplamiento de banda ancha(^1H)	OFF
Temperatura (K)	300,0

Nota: Adaptado de (Ariza León, 2016).

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

2.2.2.1. Procesamiento de la información de RMN-¹H. Para el procesamiento de los espectros se utilizó el programa MestReNova v6.0.2-5475. A cada espectro se le ajustó manualmente la fase, la línea base y la escala. Las áreas de integración se reportan en la Tabla 2. Éstas fueron normalizadas. Para cada muestra se repitió el procesamiento de espectros cinco veces para obtener finalmente un promedio de las áreas de cada uno de los rangos espectrales.

Tabla 2
Regiones de desplazamiento químico del espectro RMN-¹H de crudos.

Desplazamiento químico (ppm)	Nomenclatura	Descripción Tipo de Hidrógeno
0,5-1,0	H ₁	CH ₃ de n e iso-parafinas. Hidrógenos γ de cadenas alifáticas unidas a sistemas aromáticos.
1,0-1,7	H ₂	CH ₂ de n e iso-parafinas. CH de iso-parafinas. CH y CH ₂ de naftenos. Hidrógenos β de cadenas alifáticas unidas a sistemas aromáticos.
1,7-1,9	H ₃	CH y CH ₂ de naftenos. β-CH y β-CH ₂ a sistemas aromáticos.
1,9-2,1	H ₄	α-CH ₂ a olefinas. CH ₃ -C=O
2,1-2,4	H ₅	α-CH ₃ a aromáticos.
2,4-3 5	H ₆	α-CH y α-CH ₂ a aromáticos.
3,5-4,5	H ₇	Puente CH ₂ o CH.
4,5-6,0	H ₈	CH y CH ₂ olefinas.
6,0-7,2	H ₉	CH de anillos mono-aromáticos.
7,2-8,3	H ₁₀	CH de anillos di-aromáticos de alguno tri y tetra-aromáticos.
8,3-8,9	H ₁₁	CH de anillos tri y tetra-aromáticos
8,9-9,3	H ₁₂	CH de anillos tetra-aromáticos.

Nota: Adaptado de (Molina V, Uribe, & Murgich, 2010).

2.2.3. Caracterización térmica: Calorimetría Diferencial de Barrido – DSC. Para el análisis térmico por DSC, se empleó un equipo TA Instruments Inc. Durante la prueba, éste fue continuamente purgado con un flujo de nitrógeno de $40 \frac{ml}{min}$. La muestra se cargó a temperatura ambiente ($\sim 27^{\circ}C$) y se sometió a un ciclo de calentamiento-enfriamiento-calentamiento en un

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

intervalo de $(-90)^{\circ}\text{C} - (80)^{\circ}\text{C}$ y a una tasa de $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (con un reposo de 5 minutos en la temperatura máxima). Un esquema del proceso se ilustra en la Figura 6.

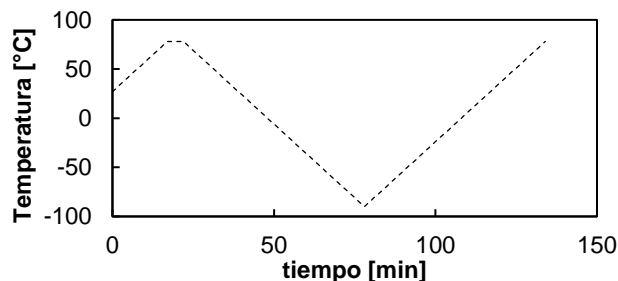


Figura 6 Ciclo térmico-DSC.

2.2.4. Caracterización reológica. Las propiedades reológicas y magneto-reológicas de las muestras se determinaron con un reómetro MCR-302 de Anton Paar con geometría de platos paralelos de 20 mm de diámetro, el cual está provisto con una celda magneto-reológica (MRD 170/1T) con densidad de flujo magnético máximo de 1 T. El control de temperatura se lleva a cabo por la combinación de un sistema de circulación de fluido y temperatura Peltier que opera en un intervalo de -10°C a 170°C . La celda permite mediciones en línea de la densidad de flujo magnético, la temperatura y las propiedades reológicas.

Todas las pruebas isotérmicas se llevaron a cabo a 30°C , considerada la temperatura de referencia de transporte de crudo en Colombia (García et al., 2010; Oleoducto Central S.A., 2011), a excepción de las muestras C_1 y C_2 (evaluados a 60°C), que sobre esta temperatura presentaban viscosidades del orden de 10^6 cP que dificultó su medición en el equipo. Debido a la sensibilidad térmica de las muestras (Abivin et al., 2012; Soto-Castruita et al., 2015), previo a cada ensayo reológico, éstas se mantuvieron a la temperatura de evaluación durante 30 minutos. Las pruebas se corrieron con una distancia entre platos (gap) de 1 mm y se siguió un protocolo de calibración inicial por ajuste de motor y momento de inercia (reómetro e instrumento de medición).

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

2.2.4.1. Ensayos rotacionales. Las curvas de flujo permiten evaluar la dependencia de la viscosidad (η) y el esfuerzo (τ) con la razón de cizallamiento ($\dot{\gamma}$) y proporcionan información sobre el modelo reológico que describe el comportamiento del fluido (Newtoniano o no-Newtoniano dependiente de la velocidad de cizalla: *reo-fluidizante o reo-espesante*). Estas propiedades se evaluaron a partir de la aplicación de una rampa logarítmica de velocidad de cizallamiento entre $0,01-100 \text{ s}^{-1}$ para las muestras más viscosas y $0,1-100 \text{ s}^{-1}$ para las de viscosidades menores, a temperatura constante (30°C y 60°C para C_1 y C_2) y teniendo en cuenta que la condición de flujo homogéneo no se satisface con velocidades de cizallamiento altas. En este caso, la mayoría de las mediciones se detuvieron a 100 s^{-1} . De acuerdo con Barnes (Barnes, 2000), para materiales viscosos, los efectos inerciales y elásticos pueden hacer que el fluido salga del espacio geométrico de medición o comience a deslizarse en la superficie de contacto.

2.2.4.2. Ensayos Oscilatorios. En los ensayos oscilatorios de baja amplitud (SAOS) el fluido es sometido a una deformación oscilatoria sobre un rango de frecuencias para caracterizar las propiedades visco-elásticas. La tensión de respuesta del material a una deformación oscilatoria puede ser dividida en dos contribuciones: una componente elástica en fase y una viscosa fuera de fase (Figura 5), que son cuantificadas por los módulos de almacenamiento (G') y pérdida (G''), respectivamente (Ferry, 1980; Morrison, 2001). El ángulo de fase (δ), definido como $\tan^{-1} \left(\frac{G''}{G'} \right)$ es un indicador de la tendencia del material a comportarse como un líquido o sólido (fluido Newtoniano $\delta = 90^\circ$ - sólido Hookeano $\delta = 0^\circ$). Los experimentos se llevaron a cabo a temperatura constante con barridos de frecuencia de $10^{-1}-10 \text{ Hz}$. Pruebas similares se realizaron a diferentes temperaturas a una deformación porcentual constante dentro del límite de visco-elasticidad lineal-LVE. Se registraron los valores de G' y G'' siguiendo la metodología propuesta por Abivin et al. (Abivin et al., 2012). La elección del rango de temperatura se hizo

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

teniendo en cuenta las condiciones de operación del equipo. La secuencia del proceso (con una única muestra para cada crudo) consistió en:

- i. Un período de acondicionamiento térmico de 30 minutos en reposo para cada temperatura. Luego se realizaron los ensayos a diferentes temperaturas iniciando en 30°C y finalizando en -5°C con un tamaño de paso de $\Delta T = -5^{\circ}\text{C}$ por corrida. Para C_1 y C_2 , se usaron dos valores de ΔT : un $\Delta T = -10^{\circ}\text{C}$ en el intervalo de $60 - 30^{\circ}\text{C}$ y otro $\Delta T = -5^{\circ}\text{C}$ de 30 a $(-5)^{\circ}\text{C}$.
- ii. Un barrido de amplitud isotérmico para identificar la zona viscoelástica lineal (LVE) con frecuencia angular constante de $10 \frac{\text{rad}}{\text{s}}$ y deformación porcentual entre $(0,01\% - 100\%)$, dependiendo de la temperatura de evaluación.
- iii. Un barrido de frecuencia isotérmico para cada temperatura a la deformación porcentual dentro de la zona LVE (un esquema del proceso se muestra en la Figura 7).

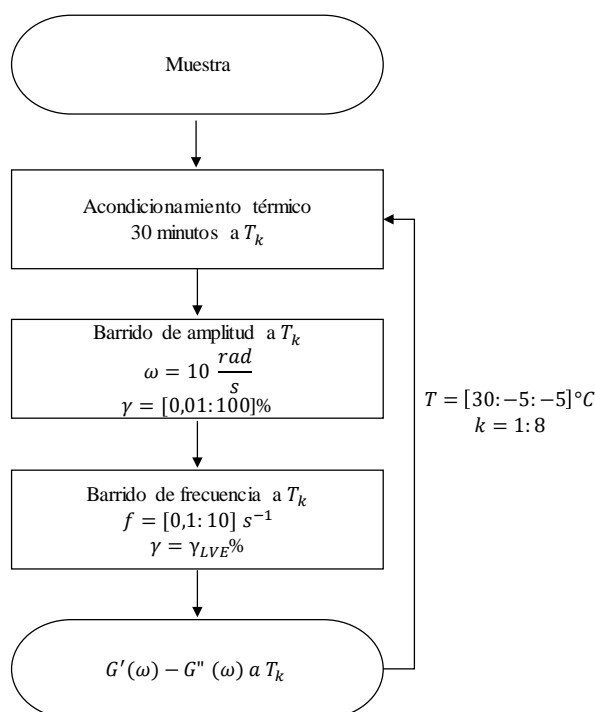


Figura 7 Secuencia de la evaluación visco-elástica de las muestras en SAOS. El subíndice k indica un valor específico de temperatura, es decir, se realizaron pruebas a ocho valores diferentes de temperatura entre 30 y -5°C (desde 60°C para C_1 y C_2).

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

2.2.4.2.1. *Ajuste de la curva maestra.* En el proceso de construcción de la curva maestra se siguió la metodología propuesta por Alwis y Burgoyne (Alwis & Burgoyne, 2006), tomando como temperatura de referencia 30°C para todas las muestras. El procedimiento en detalle se describe a continuación:

- i. Empalme de curvas adyacentes (a T_k y T_{k+1} con $T_{k+1} < T_k$), modificando el factor de cambio ($\log(a_{T-k})$) hasta minimizar la suma de cuadrados residuales $-\sum(y_{experimental} - y_{polinomio})^2$ de los valores experimentales ajustados a un polinomio de orden 4 para cada función material ($G'(\omega)$ y $G''(\omega)$). Se continuó la secuencia ($\log(a_{T-k+1})$) hasta la temperatura mínima, teniendo en cuenta el ajuste en el dominio de frecuencia anterior ($\log a_{T-k} + \log \omega$). Un ejemplo del proceso se muestra en la Figura 8.

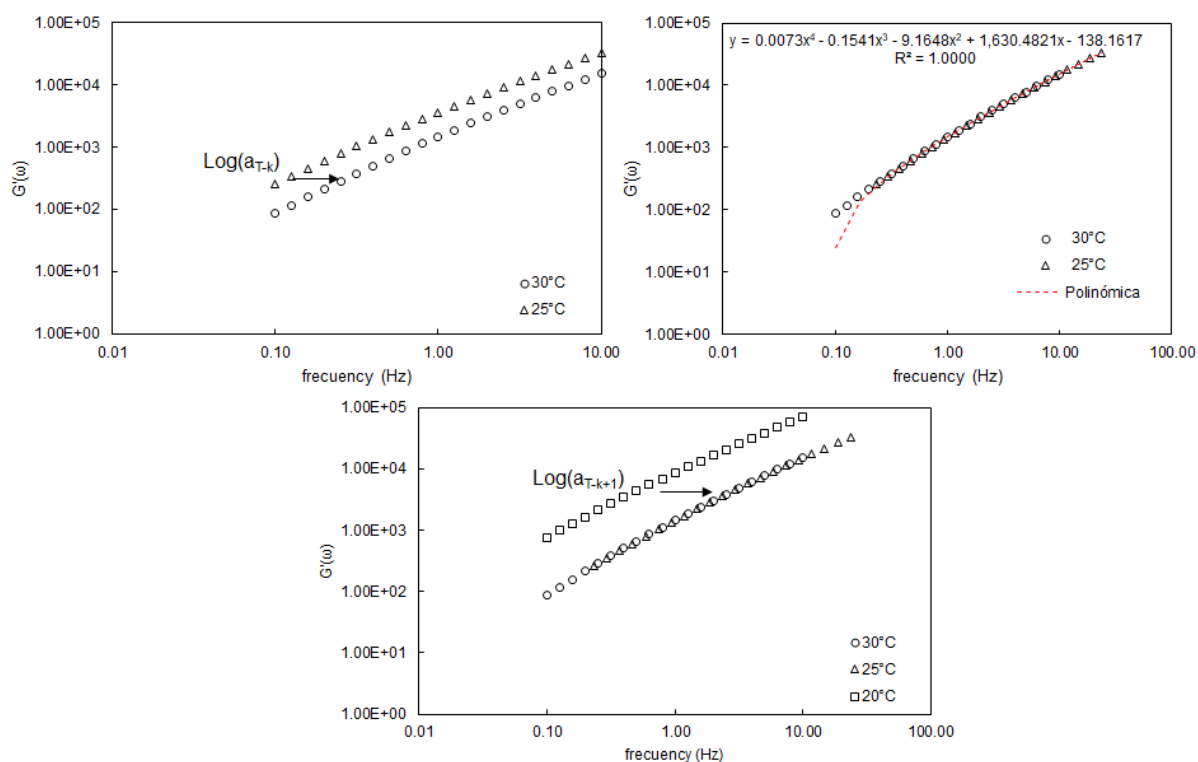


Figura 8 Proceso de ajuste de curvas adyacentes del módulo de almacenamiento (G') de C_1 .

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

- i. Una vez calculado el factor de cambio para cada función, se halló un valor promedio $\left(a_T = \frac{a_{T-G'} + a_{T-G''}}{2}\right)$, teniendo en cuenta que Ferry (Ferry, 1980) establece como criterio de aplicabilidad que el mismo factor de cambio debe superponer todas las funciones visco-elásticas.
- ii. Se ajustó la función $a_T(T)$ a la ecuación WLF (Ec. 3).

2.2.4.2.2. *Ajuste de las funciones materiales al Modelo Generalizado de Maxwell.*

Se desarrolló un algoritmo de cálculo del espectro de relajación (λ_i, g_i) usando el software Matlab® para ajustar las funciones materiales experimentales $(G'(\omega), G''(\omega))$ al Modelo Generalizado de Maxwell (Ec. 21 y 22). Para esto, se empleó una rutina de optimización para problemas no-lineales sin restricciones que minimiza la función objetivo (Ec. 23), usando como método numérico de descenso el Cuasi-Newton de Broyden, Fletcher, Goldfarb y Shanno (BFGS-Ec. 24) (Beers, 2006).

$$O = \sum_{j=1}^m \left\{ \frac{[G'(\omega_j) - G'_{Maxwell}(\omega_j)]^2}{[G'(\omega_j)]^2} + \frac{[G''(\omega_j) - G''_{Maxwell}(\omega_j)]^2}{[G''(\omega_j)]^2} \right\} \quad (\text{Ec. 23})$$

$$H_{k+1} = H_k + \frac{q_k q_k^T}{q_k^T s_k} - \frac{H_k s_k s_k^T H_k^T}{s_k^T H_k s_k} \quad (\text{Ec. 24})$$

Donde, H es la matriz Hessiana.

$$s_k = x_{k+1} - x_k, q_k = \nabla O(x_{k+1}) - \nabla O(x_k)$$

x : es una matriz de tamaño $[N * 2]$ que contiene los módulos y tiempos de relajación.

$$x = \begin{bmatrix} g_1 & \lambda_1 \\ \vdots & \vdots \\ g_N & \lambda_N \end{bmatrix}$$

En relación al método usado para calcular el espectro de relajación, se debe resaltar que, pese a que el método de Newton tiene la ventaja de convergencia rápida, en el caso particular del módulo

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

de relajamiento, se ha encontrado que es difícil obtener convergencia (Macosko, 1994). Asimismo, Macosko (Macosko, 1994) recomienda los métodos de búsqueda de Levenburg-Marquardt y Davidson-Fletcher-Powell (DFP); no obstante, el BFGS registró tiempos de ejecución computacional significativamente menores (el código de optimización puede consultarse en el Anexo A1).

La construcción del algoritmo tuvo en cuenta las sugerencias de Baumgaertel, Winter y Macosko (Baumgaertel & Winter, 1989; Macosko, 1994) enumeradas a continuación:

- i. Un cambio de variables para garantizar la eficiencia de la rutina de optimización, haciendo que todos los parámetros tengan el mismo orden de magnitud (λ_i, g_i):

$$a_i = \ln g_i$$

$$t_i = \ln \lambda_i$$

Reemplazando en las **Ec. 21** y **22**

$$G'_{Maxwell}(\omega) = \sum_{i=1}^N \frac{\omega^2 e^{(a_i+2t_i)}}{1 + \omega^2 e^{(2t_i)}} \quad (\text{Ec. 25})$$

$$G''_{Maxwell}(\omega) = \sum_{i=1}^N \frac{\omega^2 e^{(a_i+t_i)}}{1 + \omega^2 e^{(2t_i)}} \quad (\text{Ec. 26})$$

- ii. Los módulos, tiempos y modos de relajación (a_i, t_i, N – Ec. 10) son parámetros ajustables.
- iii. La elección del número de modos de relajación (N) es crucial para el éxito del algoritmo. Si es muy pequeño, la desviación promedio es grande (Ec. 23). Sin embargo, al aumentar N , ésta decae rápidamente hasta que, sobre cierto límite, el residuo comienza a tener convergencia sobre un mínimo y no se justifica un aumento adicional de N , que además puede dar lugar a la aparición de valores negativos de g_i .

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

iv. Empíricamente N oscila entre 1 o 2 por década en el dominio de frecuencia.

2.2.5. Separación de asfaltenos. Pese a que, hasta el momento, los resultados experimentales han provisto evidencia suficiente para asociar los asfaltenos con las propiedades viscoelásticas de los crudos (Henaut et al., 2003, 2001; Padula et al., 2016; Pierre et al., 2004), se procedió a extraer los mismos en tres de las muestras que presentaron comportamientos extremos e intermedio en la caracterización reológica lineal:

- i. C_6 , la única muestra que no satisfizo el PSTT.
- ii. C_3 , que satisfizo parcialmente el PSTT.
- iii. C_1 , que satisfizo el PSTT.

Además de comprobar dicho planteamiento, se buscó establecer qué tipo de estructuras moleculares gobiernan estas propiedades. La primera, evaluando la respuesta visco-elástica de los maltenos (G' y G'') y la segunda por RMN- ^1H , comparando los espectros de los crudos con sus respectivos maltenos*.

*Para los maltenos de las muestras se empleó la notación C_{M-i} , donde i indica el número de muestra empleado en la notación C_i para cada crudo. Por ejemplo, los maltenos del crudo C_1 corresponden a C_{M-1} .

En efecto, la extracción de los asfaltenos se realizó bajo la norma ASTM D6560-12 (ASTM International, 2012b); las etapas del proceso se citan a continuación:

- i. **Precipitación:** se adicionó n-heptano en una relación masa/volumen de 1:40 (dos muestras independientes de cada crudo de 10 g y 400 ml de solvente para cada una). Esta mezcla se calentó en un sistema de reflujo durante 3 h y se dejó en reposo por 24 h para la precipitación de los asfaltenos.

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

ii. **Filtración:** Se usó filtración al vacío para separar los asfaltenos de la mezcla (maltenos + n-heptano), empleando un embudo Büchner acoplado a un matraz Kitasato. La torta filtrante se secó en un horno a 70°C durante 8 horas para evaporar el n-heptano. Posteriormente, esta torta se introdujo a un dedal y se lavó en un extractor Soxhlet con n-heptano para eliminar contaminantes como material inorgánico o resinas, hasta que el disolvente quedara limpio. Por otra parte, el filtrado de la primera etapa (n-heptano + maltenos) se mezcló con el complejo disolvente + extraído recolectado del Soxhlet y, se roto-evaporó para remover el disolvente y almacenar los maltenos.

iii. **Lavado:** El dedal con el material sólido (asfaltenos), se llevó nuevamente al horno

a 70°C durante 8 horas, para remover el n-heptano. Posteriormente, se reintrodujo al extractor Soxhlet con tolueno, hasta que el disolvente quedó transparente. La mezcla resultante (tolueno + asfaltenos) se roto-evaporó para remover el tolueno y recuperar los asfaltenos. Éstos se secaron a 70°C en el horno por 8 h y eliminar las trazas del solvente. Finalmente se pesaron y se calculó la concentración másica (un esquema del proceso se ilustra en la Figura 9).

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

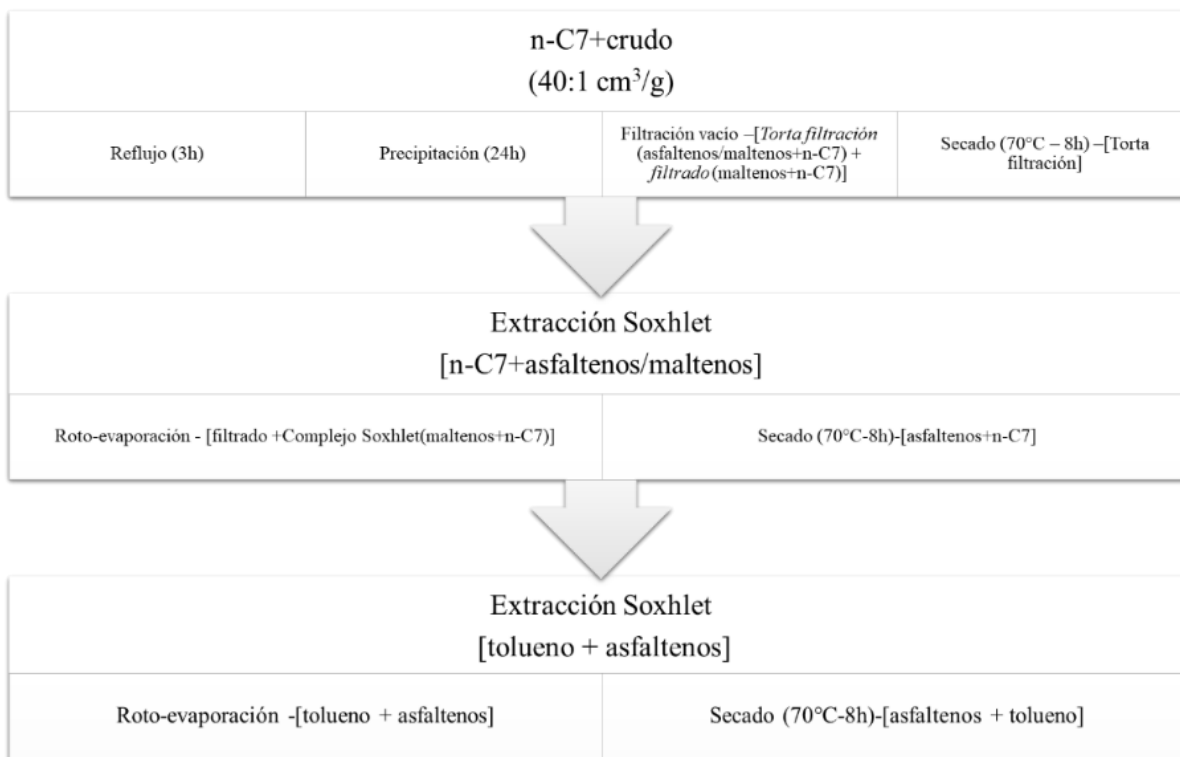


Figura 9 Representación esquemática del proceso de separación de los asfaltenos, siguiendo la norma ASTM D6560-12 (ASTM International, 2012b).

2.3. Resultados y discusión

2.3.1. Caracterización espectroscópica: Resonancia Magnética Nuclear de ¹H (RMN-¹H). La Figura 10 muestra las regiones de desplazamiento químico del espectro RMN-¹H de los crudos pesados y del crudo parafínico COL-33. Se observa que donde se concentra el mayor porcentaje de hidrógeno en todas las muestras son las regiones H1 y H2 (más del 70%) a las que pertenecen principalmente protones tipo metino (-CH), metileno (-CH₂) y metilo (-CH₃) de sistemas alifáticos (Molina V., Angulo, Dueñez, & Guzmán, 2014; Molina V et al., 2010), así como, protones de parafinas tipo CH₃ en posiciones β y γ a sistemas aromáticos (Delpuech, Nicole, Daubenfeld, & Boubel, 1985; Gupta, Dogra, Kuchhal, & Kumar, 1986; Morgan, Alvarez-Rodriguez, George, Herod, & Kandiyoti, 2010; Rousseau & Fuchs, 1989; Winschel, Robbins, & Burke, 1986). Estas áreas son fundamentalmente dominantes en el crudo parafínico (85% de

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

hidrógeno) y es consistente con lo reportado por Akmaz *et al.* (Akmaz, Iscan, Gurkaynak, & Yasar, 2011) con la fracción de saturados del crudo pesado Batiraman, en el que se demostró que la mayor concentración de hidrógenos de esta fracción son tipo metileno y metilo (70,22% y 28,66%, respectivamente), además de presentar concentraciones muy bajas de hidrógenos aromáticos. Morgan *et al.* (Morgan et al., 2010) también observaron picos considerables en maltenos del crudo pesado Maya en los rangos de desplazamiento químico de 0.5-1.6 ppm (~75.5%), de acuerdo con los autores por efecto de hidrógenos alifáticos β y γ a sistemas aromáticos.

El área H6, muestra las diferencias composicionales entre el crudo más liviano (COL-33) y los pesados (en especial, C_1 y C_2). Se evidencia una concentración mayor de protones tipo α CH y α CH₂ a aromáticos; estructuras típicamente asociadas a complejos asfaltenos-resinas (Akmaz et al., 2011; Molina V. et al., 2014; Molina V et al., 2010; Morgan et al., 2010; Silva et al., 2011). Molina *et al.* (Molina V. et al., 2014) reportaron que las áreas H2, H3, H4 y H6 presentan una tendencia proporcional con la concentración de asfaltenos y Akmaz *et al.* (Akmaz et al., 2011) también mostraron que las resinas y los asfaltenos son los componentes de mayor concentración de H- α a aromáticos -2.05–4.5 ppm (Silva et al., 2011) (15.75% y 23,43%, respectivamente). Consistente con lo observado en la Figura 10.

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

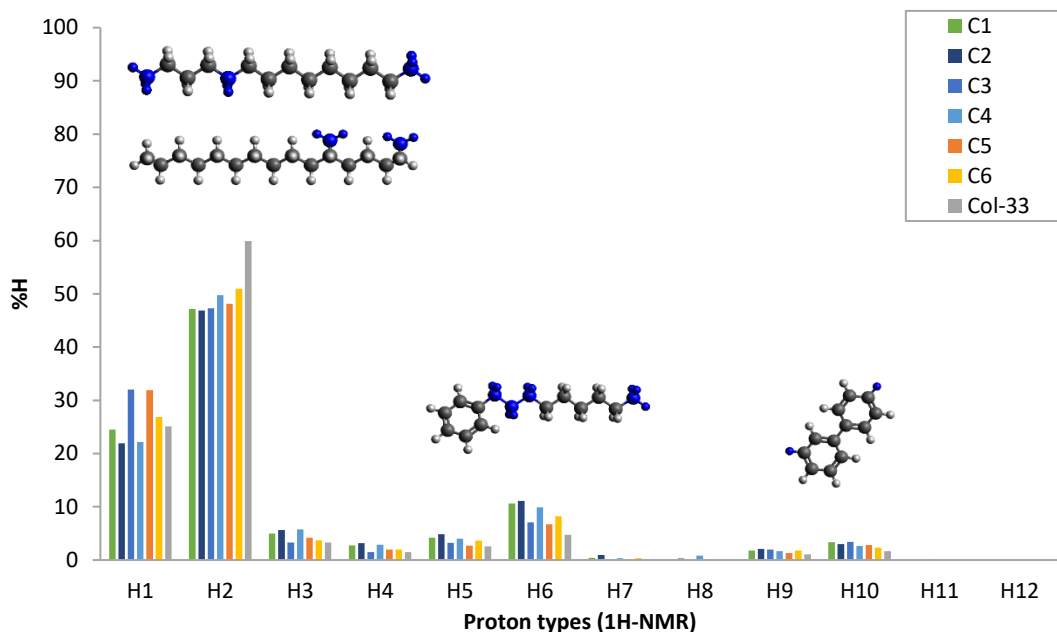


Figura 10 Regiones de desplazamiento químico del espectro RMN-¹H de los crudos pesados y el crudo parafínico COL-33.

2.3.2. Caracterización térmica: Calorimetría Diferencial de Barrido – DSC. La Figura 11 muestra la evolución del flujo de calor (muestra-calorímetro) en función de la temperatura para las muestras de crudos pesados. Se observa una temperatura de transición vítrea (T_g) sobre el intervalo de $\sim(-65)^\circ\text{C}$ a $\sim(-39)^\circ\text{C}$ (la Tabla 3 resume los valores). Como señalan los termo-gramas, la transición vítrea ocurre en varios grados o decenas de grados, de manera que ésta se definió como un valor promedio (Abivin et al., 2012). También se observan varios picos endotérmicos y exotérmicos; algunos por cristalización en frío⁸ (Michon, Netzel, Turner, Martin, & Planche, 1999) ($21,51^\circ\text{C}$ en C_1 y $33,15^\circ\text{C}$ C_4). Estos picos se deben a la presencia de elementos cristalizables y la fusión de compuestos saturados (Mouhamad Mouazen et al., 2011). Por su parte, el crudo C_6 presenta una transición vítrea inferior al intervalo de temperatura evaluado, por lo que

⁸ Parte del material parafínico solidifica en estado amorfo durante el ciclo de enfriamiento y, subsecuentemente durante el ciclo de calentamiento cristaliza a temperaturas superiores a la T_g . Cuando la temperatura de calentamiento alcanza la T_g , los segmentos de metileno tienen suficiente movilidad para reordenarse a una conformación *all-trans*, que es una condición necesaria para el inicio de la cristalización (Schlumberger Limited, 2017).

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

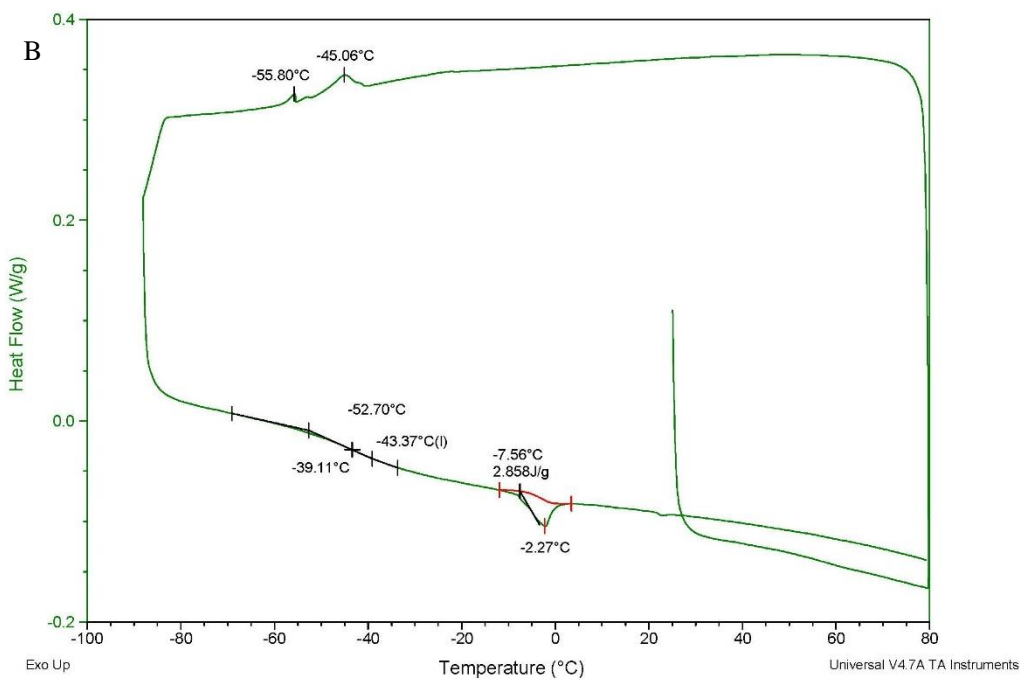
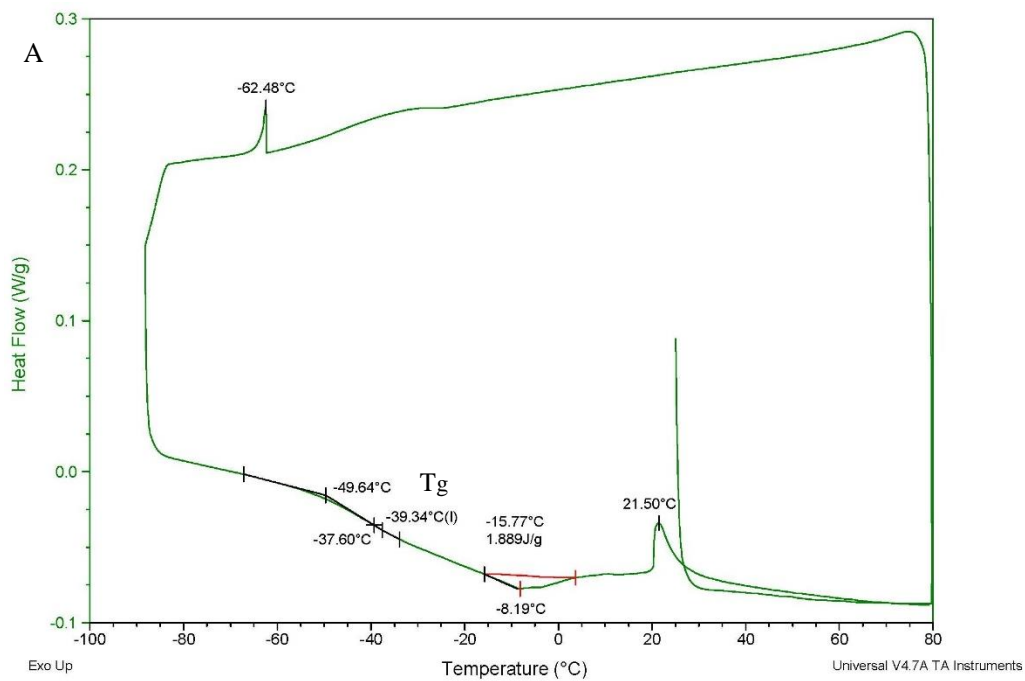
ésta no pudo ser determinada. Este resultado podría estar vinculado con la teoría de proporcionalidad de T_g con el peso molecular de componentes asfálticos (Turner & Branthaver, 1997) y la teoría de Rouse⁹ en polímeros (Irwin & Fernandez-Berridi, 1996), sabiendo que esta muestra es la de menor viscosidad ($\sim 1,36 Pa \cdot s$ sección 2.3.3.1). Por otro lado, exhibe una región endotérmica considerable, cuya área es proporcional al contenido de ceras parafínicas (Michon et al., 1999) y puede establecerse que presenta un comportamiento termo-reológico complejo, por lo que sería de esperar que no cumpla el PSTT. De los restantes, los termo-gramas sugieren concentraciones bajas de ceras parafínicas que posiblemente no tienen influencia en el comportamiento termo-reológico. Lesueur *et al.* (Lesueur et al., 1996) también establecen que el PSTT tiene validez en muestras que experimenten transiciones térmicas, como la transición vítrea. De manera que la ausencia de T_g en C_6 podría soportar lo anterior.

Tabla 3*Temperaturas de transición vítrea de las muestras de crudos pesados, calculadas por DSC.*

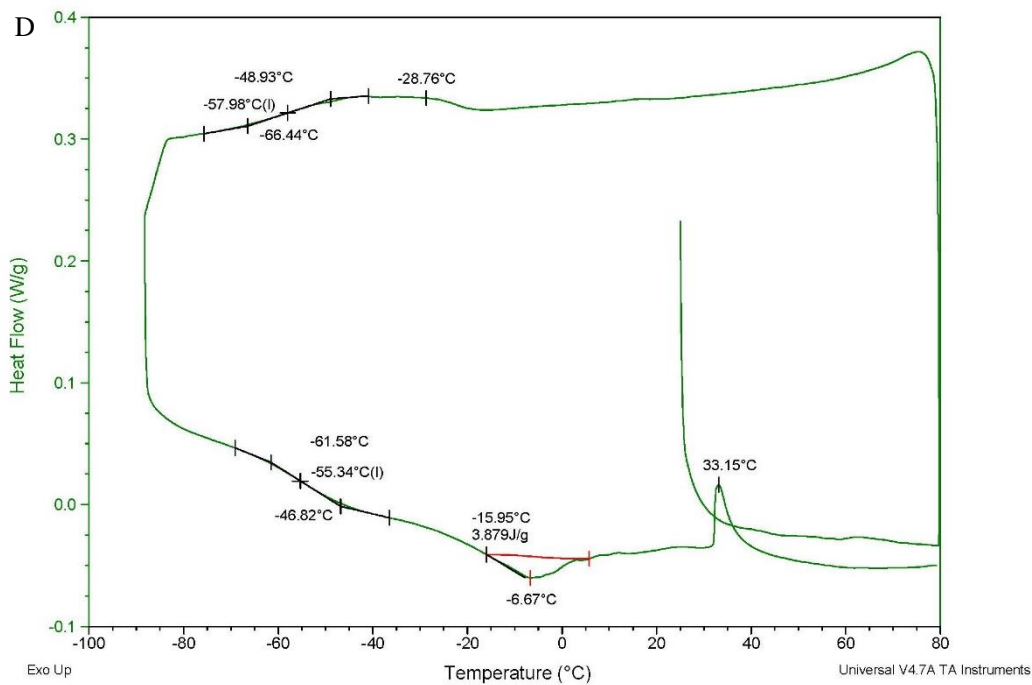
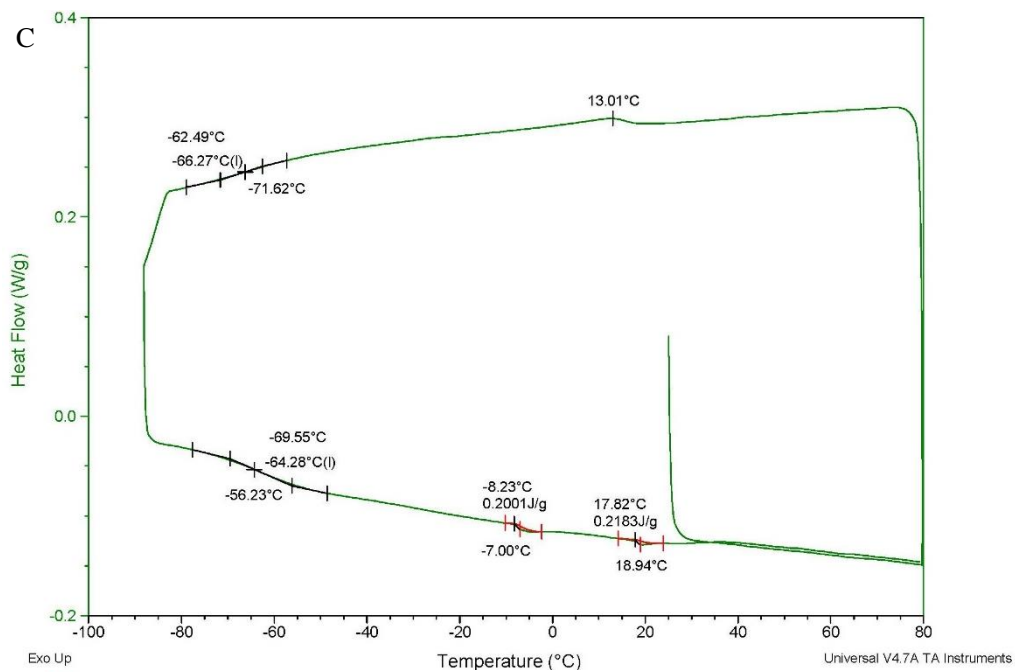
	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6
T_g (°C)	-39,34	-43,37	-64,28	-55,34	-64,60	...

⁹ Predice que la viscosidad debe ser directamente proporcional al peso molecular (Schlumberger Limited, 2017).

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS



EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS



EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

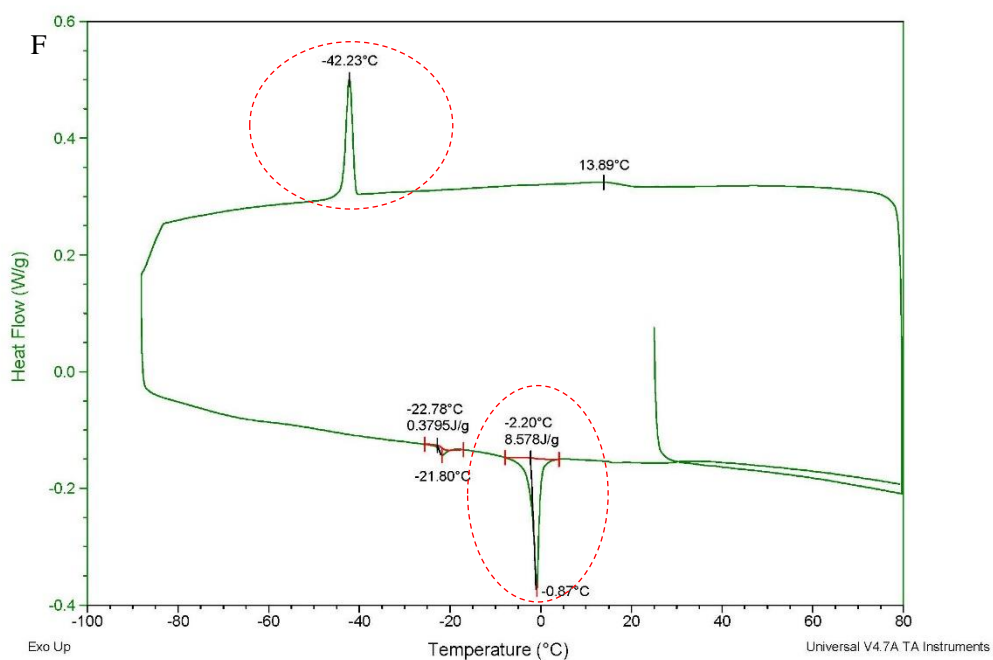
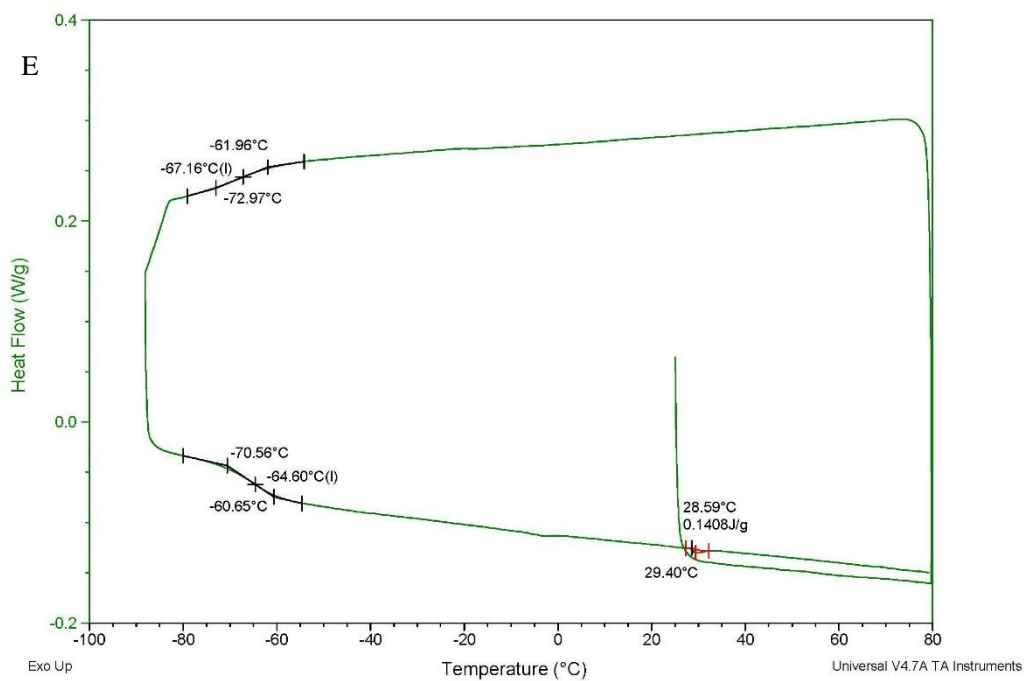


Figura 11 Termo-gramas DSC de A) C₁, B) C₂, C) C₃, D) C₄, E) C₅, F) C₆ (rampa de temperatura de 3°C/min)

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

2.3.3. Caracterización reológica.

2.3.3.1. Ensayos rotacionales. La Figura 12 muestra las curvas de flujo de cada uno de los crudos, evaluados a 30 °C (60 °C para C_1 y C_2). Se observa que la viscosidad es aproximadamente constante (η_0) a bajas velocidades de cizalla ($\dot{\gamma}$) y disminuye sobre las $\dot{\gamma}$ más altas. La relación $\eta(\dot{\gamma})$ se ajustó al Modelo de Cross¹⁰, que ha sido empleado en crudos pesados (Aristizábal-Fontal et al., 2017; Taborda, Alvarado, et al., 2017) y suele usarse en soluciones poliméricas con comportamientos reológicos similares¹¹ (Macosko, 1994). Se observa que, los coeficientes de determinación en algunos casos no son cercanos a la unidad debido a que η_∞ (A_2) no pudo ser calculado en ese intervalo de cizallamiento; sin embargo, éste fue el modelo empírico que logró el mayor ajuste y se adapta a la naturaleza de los fluidos empleados en esta investigación. En general, se evidencia que las muestras obedecen un comportamiento reológico **no-Newtoniano reo-fluidizante (shear thinning)**. Varios autores (Abivin et al., 2012; Larson, 1999; Morrison, 2001) establecen que el flujo de un material reo-fluidizante normalmente ocurre cuando la velocidad de cizallamiento es lo suficientemente alta para perturbar el equilibrio de cualquier disposición u organización física, esto es, distribución de espacios inter-particulares. De manera que, este comportamiento en las muestras es un indicador de la presencia de estructuras físicas,

¹⁰ Este modelo empírico fue propuesto por Cross en 1965 y propone dos regiones Newtonianas a velocidades de cizalla baja y alta (Macosko, 1994):

$$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \frac{1}{1 + (K^2 |II_{\dot{\gamma}}|)^{(1-n)/2}}$$

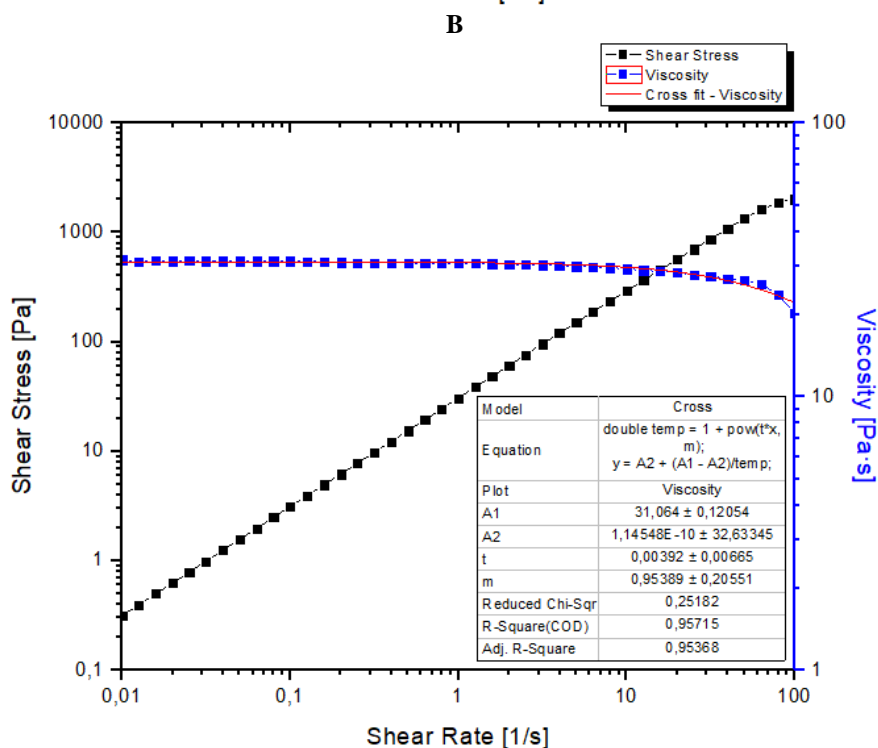
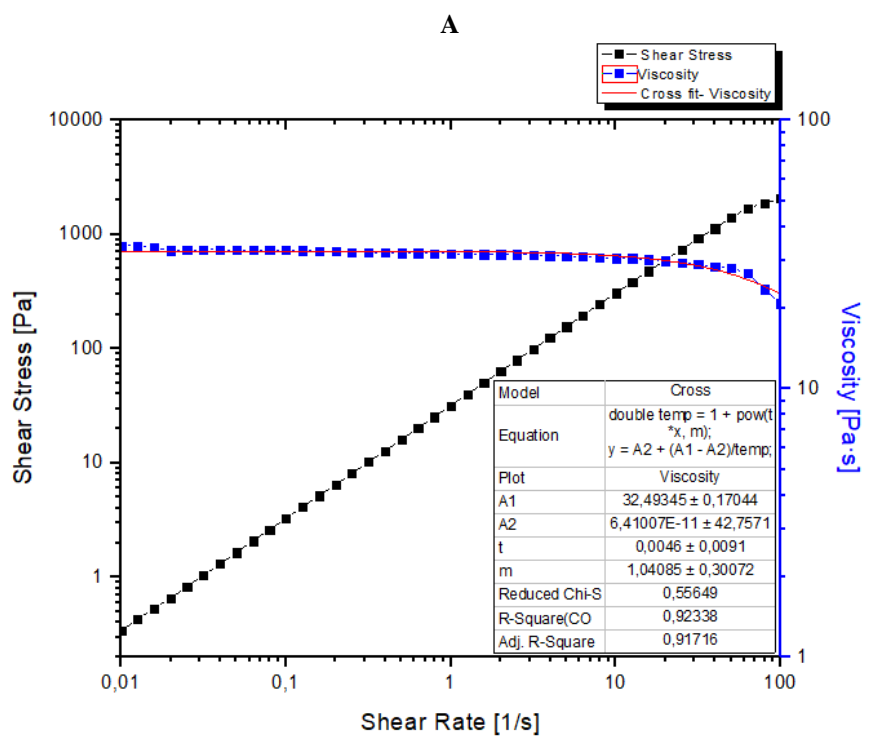
$II_{\dot{\gamma}}$: Invariante del tensor tasa de deformación (Consulte A3 (Macosko, 1994))

- Típicamente $\eta_0 \gg \eta_\infty$, entonces, cuando $II_{\dot{\gamma}}^{\frac{1}{2}} = \dot{\gamma}$ es muy pequeño $\rightarrow \eta \cong \eta_0$
- A $\dot{\gamma}$ intermedias el modelo tiene una región de Ley de Potencias: $(\eta - \eta_\infty) \cong (\eta_0 - \eta_\infty)m\dot{\gamma}^{n-1}$, donde: $m = K^{1-n}$ o para $\eta \gg \eta_\infty \rightarrow \eta \cong \eta_0 m \dot{\gamma}^{n-1}$
- Para velocidades de cizalla altas, $\eta \cong \eta_\infty$

¹¹ Es importante mencionar que, estos modelos empíricos de viscosidad no describen esfuerzos normales, fenómenos dependientes del tiempo asociados a la visco-elasticidad o flujos diferentes a la cizalladura constante (i.e. flujo elongacional, flujo de compresión) (Bird, Armstrong, & Hassager, 1987).

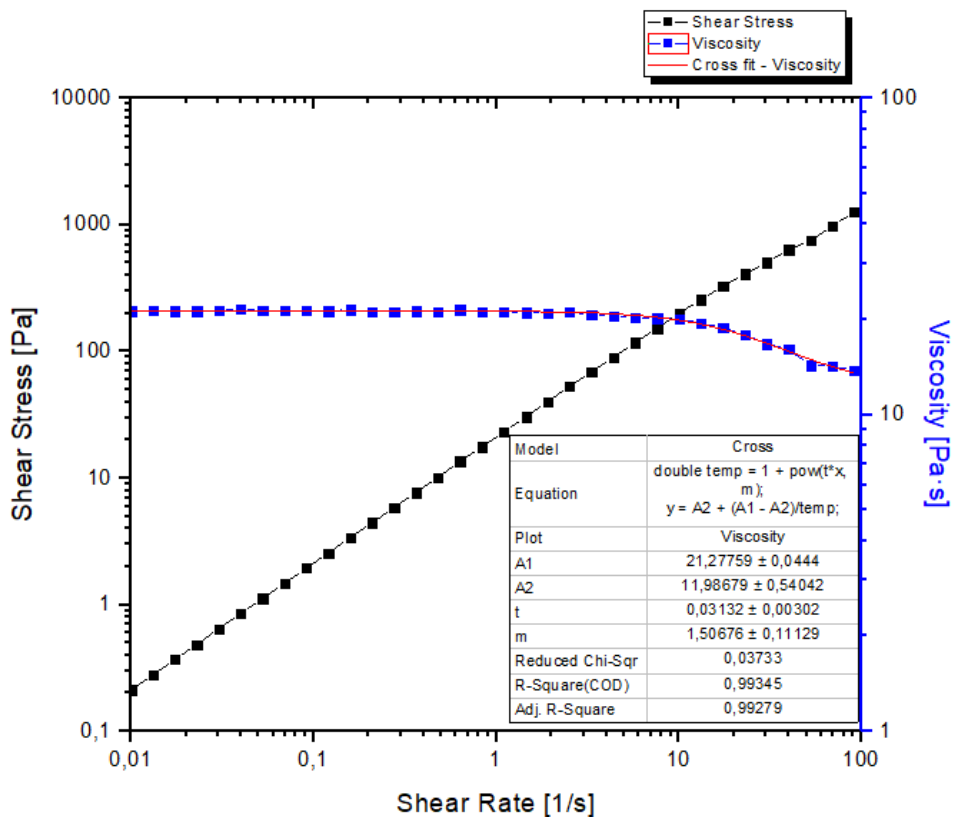
EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

producto de la agregación (o solapamiento) de asfaltenos y/o ceras parafínicas en el caso de C_6 (como se demostró previamente en la sección 2.3.2.), y cuyo equilibrio es perturbado con las altas tasas de deformación (Abivin et al., 2012; S. W. Hasan et al., 2010; Pierre et al., 2004).

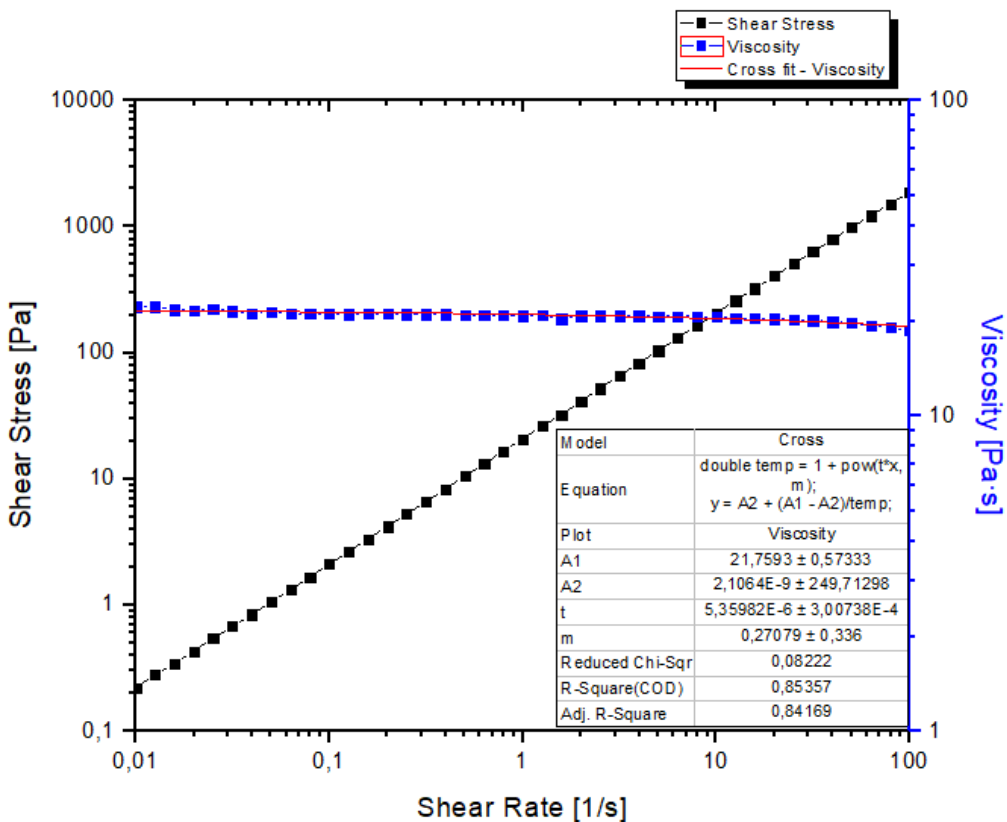


EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

C



D



EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

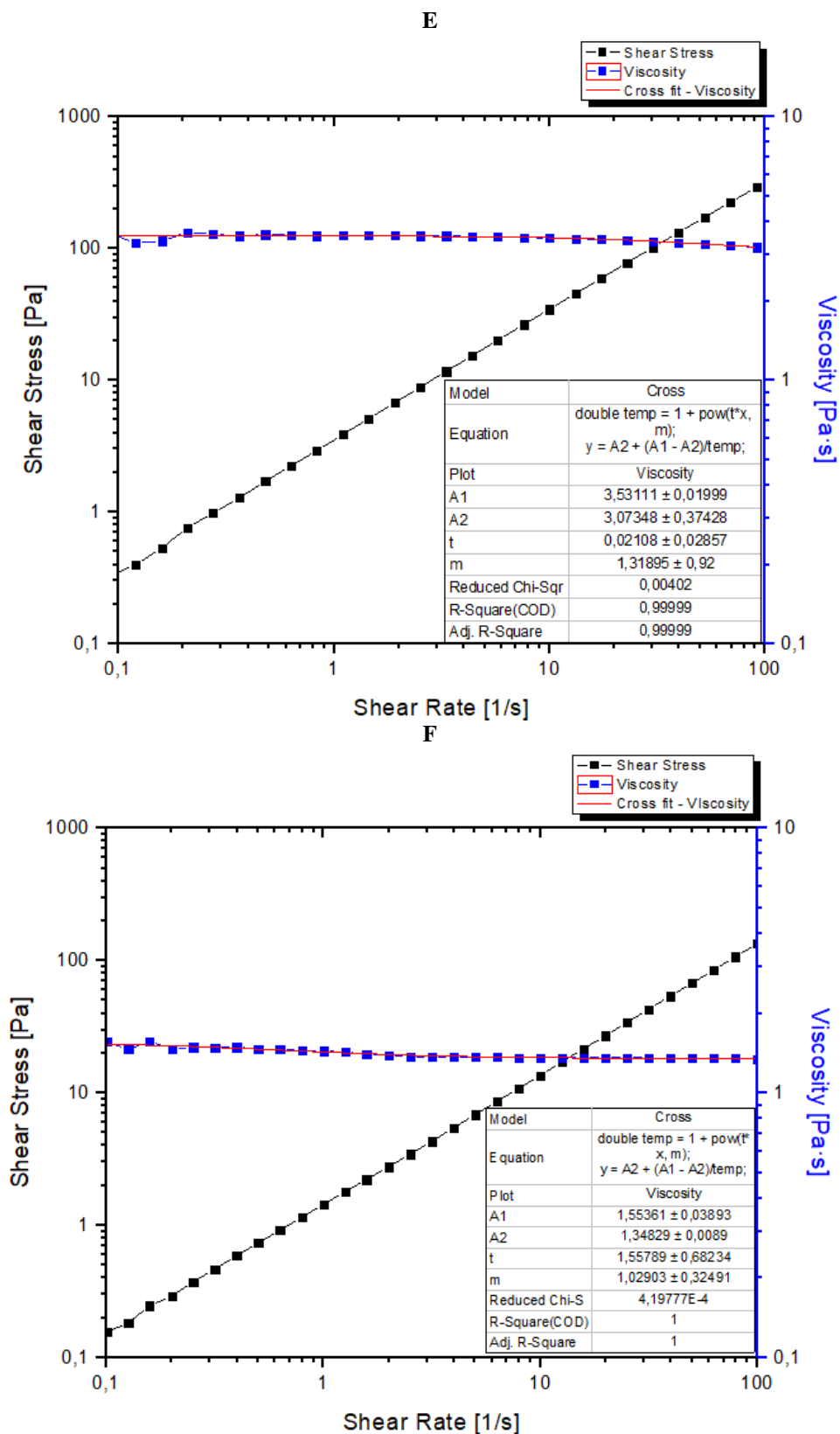


Figura 12 Curvas de flujo de A) C_1 , B) C_2 , C) C_3 , D) C_4 , E) C_5 , F) C_6 (velocidad de cizallamiento entre $0,01-100 \text{ s}^{-1}$ y $0,1-100 \text{ s}^{-1}$ para C_5 y C_6).

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

2.3.3.2. *Ensayos oscilatorios.* Los módulos de almacenamiento y pérdida (G' y G'') de C_1 en función de la frecuencia a diferentes temperaturas, se ilustran en la Figura 13. Se observa que G'' es dominante sobre las temperaturas más altas y esta diferencia disminuye sobre las menores; este comportamiento es característico de un líquido visco-elástico (Luces & Alejandra, 2010). Sobre los 0°C , los módulos interceptan, indicando que sobre este punto ocurre una transición líquido-sólido y la componente elástica predomina sobre la respuesta mecánica del material. La Figura 13-B muestra que G'' sobre todas las temperaturas se ajusta a una función potencial con exponentes ligeramente menores a 1, revalidando el comportamiento reo-fluidizante¹² de las muestras (Figura 12) (S. O. Ilyin, Arinina, Polyakova, Kulichikhin, & Malkin, 2016). Asimismo, se puede observar que, al incrementar la temperatura, la razón de decrecimiento de G' es aproximadamente el doble de G'' ($b_{G'} = 1,47 - b_{G''} = 0,98$) y esto demuestra el predominio de la componente viscosa. De acuerdo con Behzadfar y Hatzikiriakos (Behzadfar & Hatzikiriakos, 2013), los maltenos migran de la fase sólida a la fase líquida, otorgándole mayor movilidad a las partículas y favoreciendo la disipación energética. Este comportamiento fue similar en todas las muestras.

¹²En este caso es posible extrapolar el comportamiento reológico de una curva de flujo al módulo de pérdida, debido a que el material es termo-reológico simple y sigue la regla de Corx-Merz (Soto-Castruita et al., 2015).

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

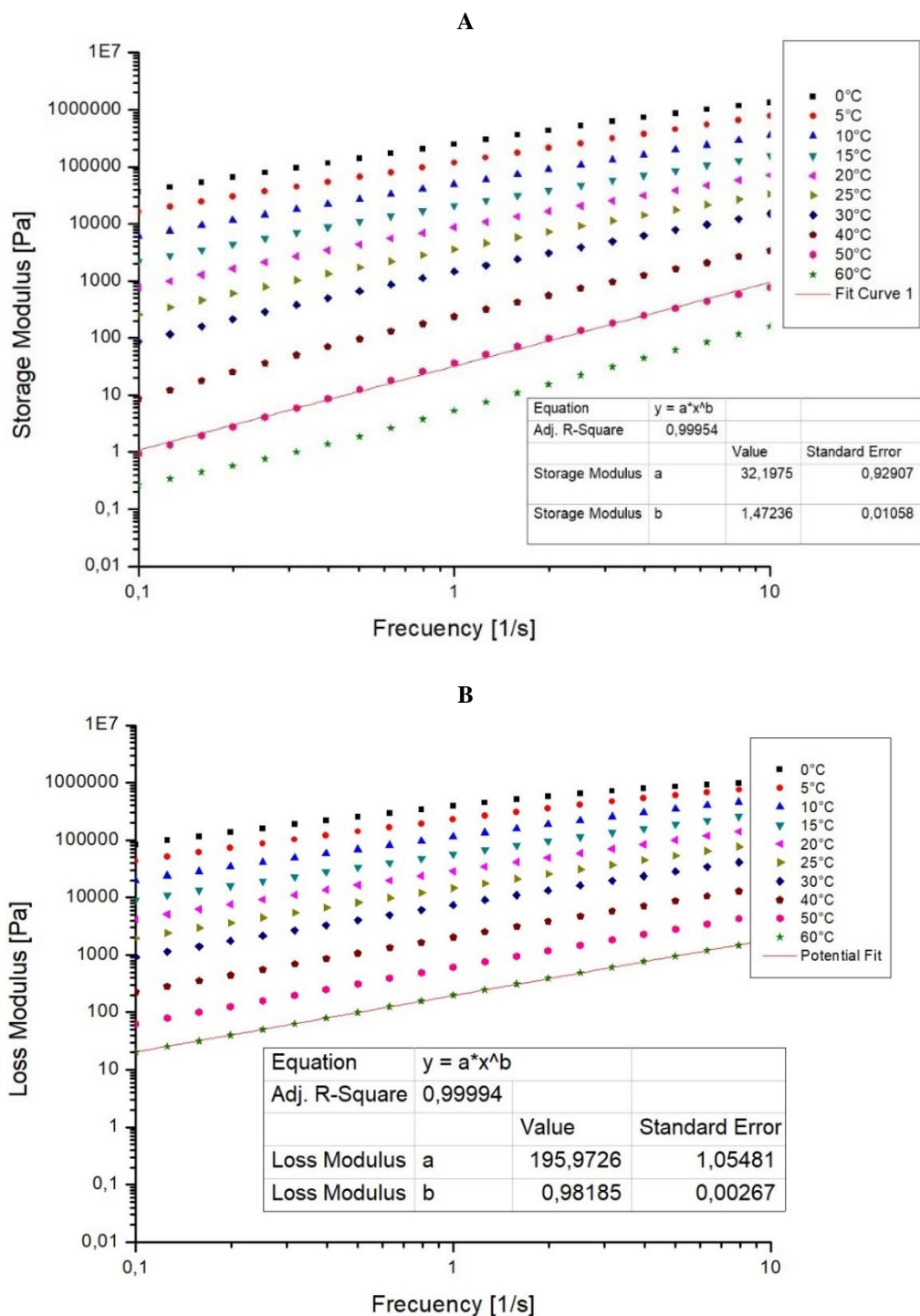


Figura 13 Módulos de A) Almacenamiento- $G'(\omega)$ y B) Pérdida- $G''(\omega)$ de C_1 en función de la frecuencia, a diferentes temperaturas.

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

Por otra parte, se evaluó la validez del PSTT mediante la construcción de curvas maestras a la temperatura de referencia (30°C). Este procedimiento se ilustra en la Figura 14. Como se mencionó previamente, se asumió que la relación $\frac{T_r \rho_r}{T \rho} \approx 1$ (Abivin et al., 2012; Behzadfar & Hatzikiriakos, 2013), por lo que la curva final fue el resultado de desplazamientos horizontales; además de seguir los criterios de aplicabilidad sugeridos por Ferry (Ferry, 1980). Se encontró que el crudo C_6 fue el único que no satisfizo el PSTT debido a su contenido de ceras parafínicas.

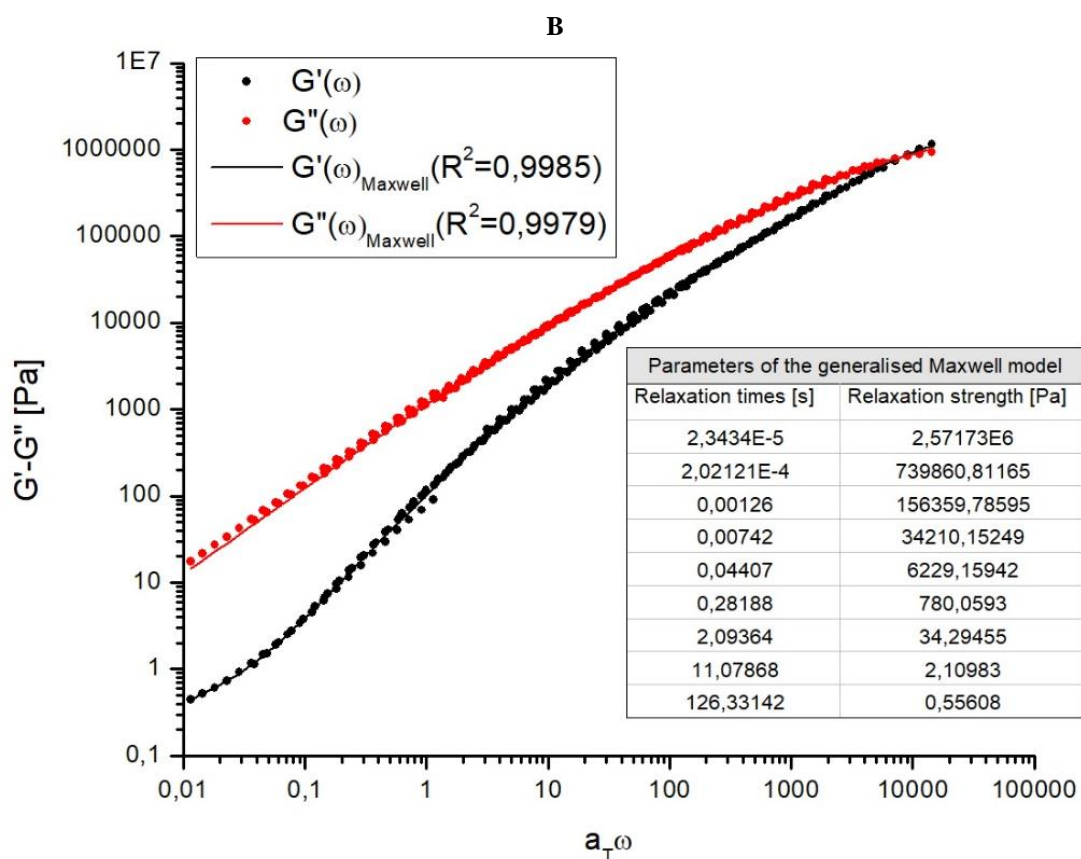
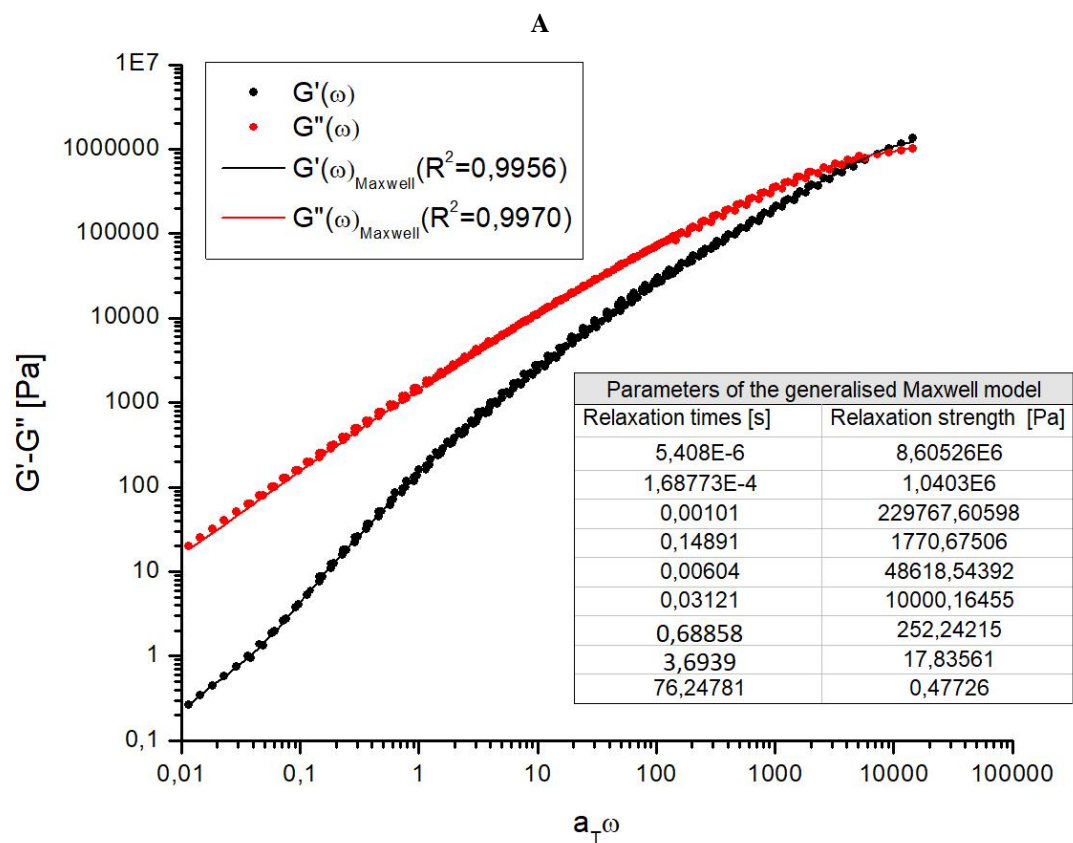
Para el caso de C_1 , C_2 y C_4 , se observa que cumplen todos los criterios de aplicabilidad; G' y G'' presentan superposición total en el rango dinámico de frecuencias y a_T satisface la ecuación WLF (Figura 15-A, B y D) con $C_1 = 13,1283$ y $C_2 = 196,6938$ ($R^2 = 0,9996$) para el crudo C_1 , y $C_1 = 13,2548$ y $C_2 = 198,6061$ ($R^2 = 0,9996$) para el crudo C_2 . Estas constantes son razonablemente cercanas a las reportadas por Behzadfar y Hatzikiriakos (Behzadfar & Hatzikiriakos, 2013) en un bitumen ($T_R = 10^\circ C$, $C_1 = 17,57$ y $C_2 = 184,82 T$). El crudo C_4 también tuvo un buen ajuste a la ecuación WLF con $C_1 = 5,7171$ y $C_2 = 137,1126$ ($R^2 = 0,9998$), así como en el modelo de Arrhenius con $E_a = 91,790 \frac{kJ}{mol}$. Igualmente, las energías de activación de los crudos C_1 y C_2 ($E_a = 112,234 \frac{kJ}{mol}$ y $E_a = 121,700 \frac{kJ}{mol}$) están dentro del intervalo de valores reportado en la literatura para bitúmenes (117- 145 $\frac{kJ}{mol}$) (M. Mouazen et al., 2013; Vargas, Afanasjeva, Álvarez, Marchal, & Choplin, 2008).

Por otro lado, C_3 y C_5 muestran una superposición parcial de las curvas (G' y G''), como indica la Figura 14-C y-E. Sin embargo, a_T satisface la ecuación WLF en los dos casos (Figura 15-C y E) con $C_1 = 11,8741$ y $C_2 = 199,0250$ ($R^2 = 0,9964$) para el crudo C_3 , y $C_1 = 1,7313$ y $C_2 = 70$ ($R^2 = 0,9958$) para el crudo C_5 . Asimismo, se obtuvieron energías de activación en el modelo de Arrhenius de $E_a = 113,598 \frac{kJ}{mol}$ para C_3 y $E_a = 104,726 \frac{kJ}{mol}$ para C_5 (moderadamente

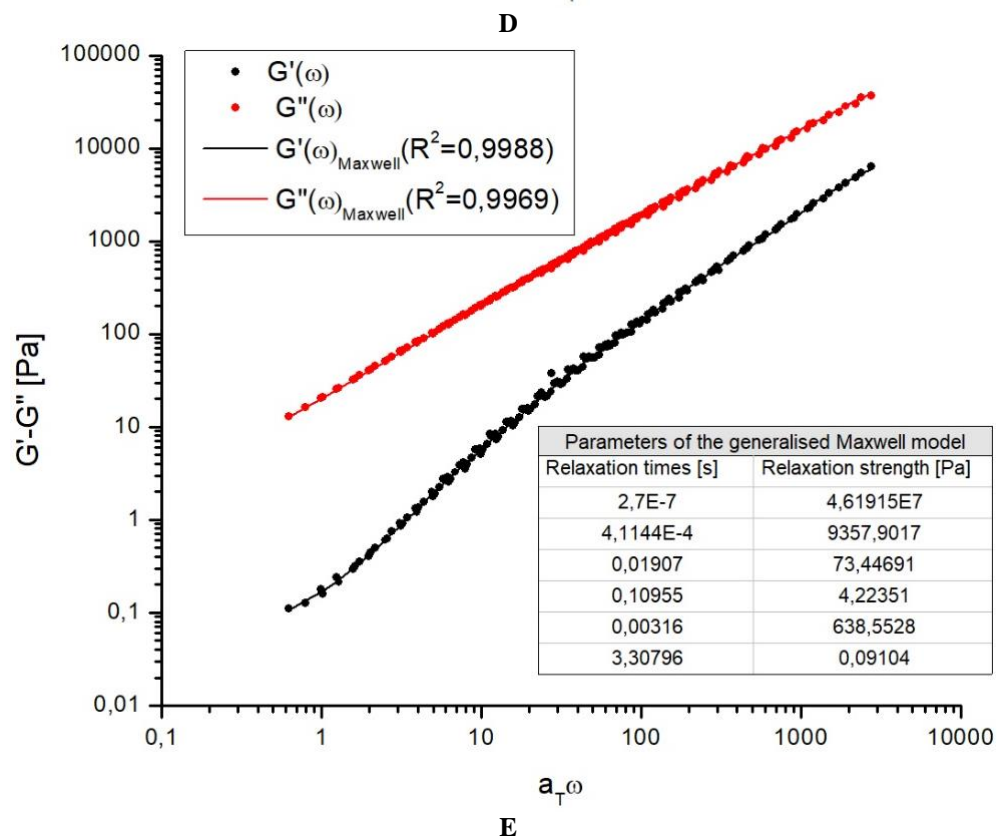
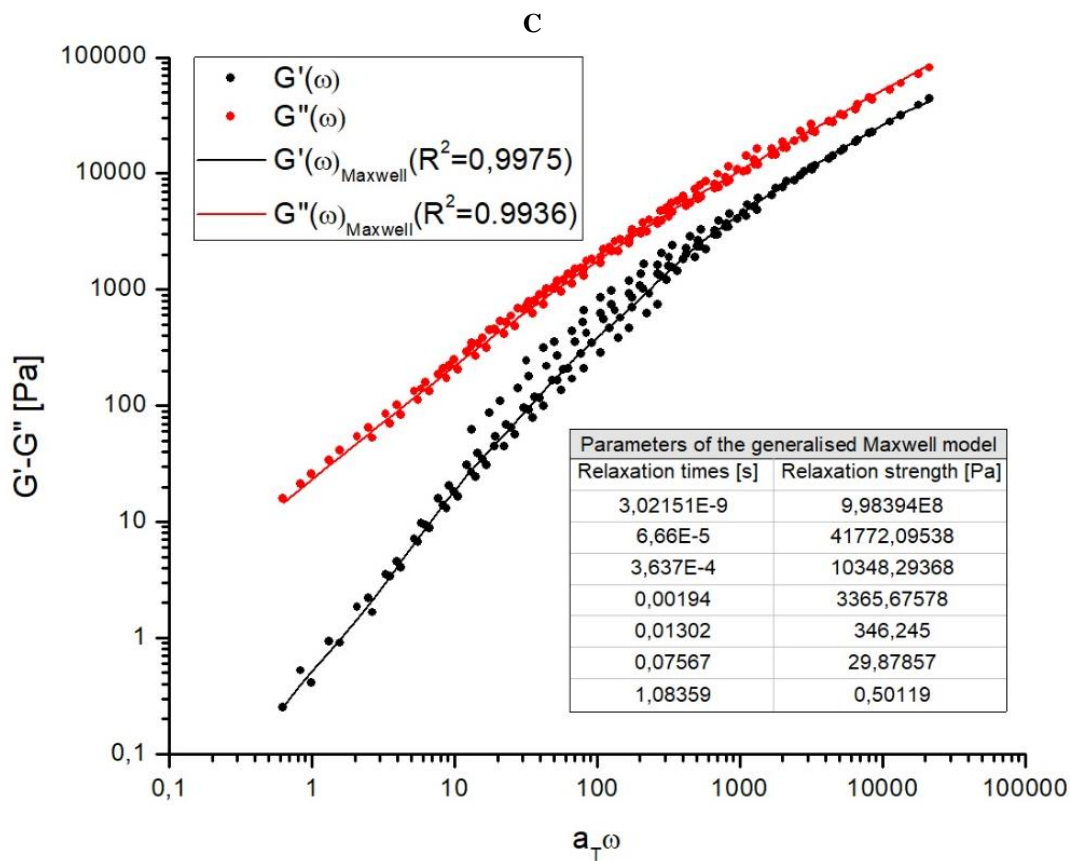
EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

cercanos a los valores reportados en la literatura (Vargas et al., 2008)). Estos resultados indican que el PSTT no es rigurosamente válido para estas dos muestras. Particularmente en C_3 , se observa dispersión de datos de G' sobre un intervalo de frecuencias, que podría estar relacionado con dificultades de medición del reómetro dada su baja magnitud y/o ligeras modificaciones de la viscosidad con la temperatura, como reporta Mouazen *et al.* (Mouhamad Mouazen et al., 2011). Ferry (Ferry, 1980) también hizo mención de estas anomalías en curvas maestras de la parte real (J' - almacenamiento) de ensayos de adaptabilidad dinámica del poli(n-butil metacrilato) y dicha dispersión fue explicada en términos de la contribución de dos mecanismos moleculares con distinta dependencia con la temperatura, es decir, la curva maestra original es el resultado de movimientos estructurales, mientras que la dispersión es causada por movimientos de cadenas laterales. Esta segunda contribución, también se ajusta a la ecuación WLF, pero con otras constantes. Debido a la poca claridad de la validez del PSTT, Plazek *et al.* (Plazek, 1980, 1982) corroboraron estos ensayos con poliacetato de vinilo (Plazek, 1980), poliestireno y polipropileno (Plazek, 1982), obteniendo los mismos resultados, es decir, dos dependencias distintas de $\log a_T$ lo que indica dos mecanismos con distinta energía de activación, cada uno de los cuales determinaba la evolución mecánica del sistema en un cierto intervalo de temperatura (Hermida, 1991). De manera que el PSTT no puede ser rechazado o invalidado para estas dos muestras.

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS



EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS



EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

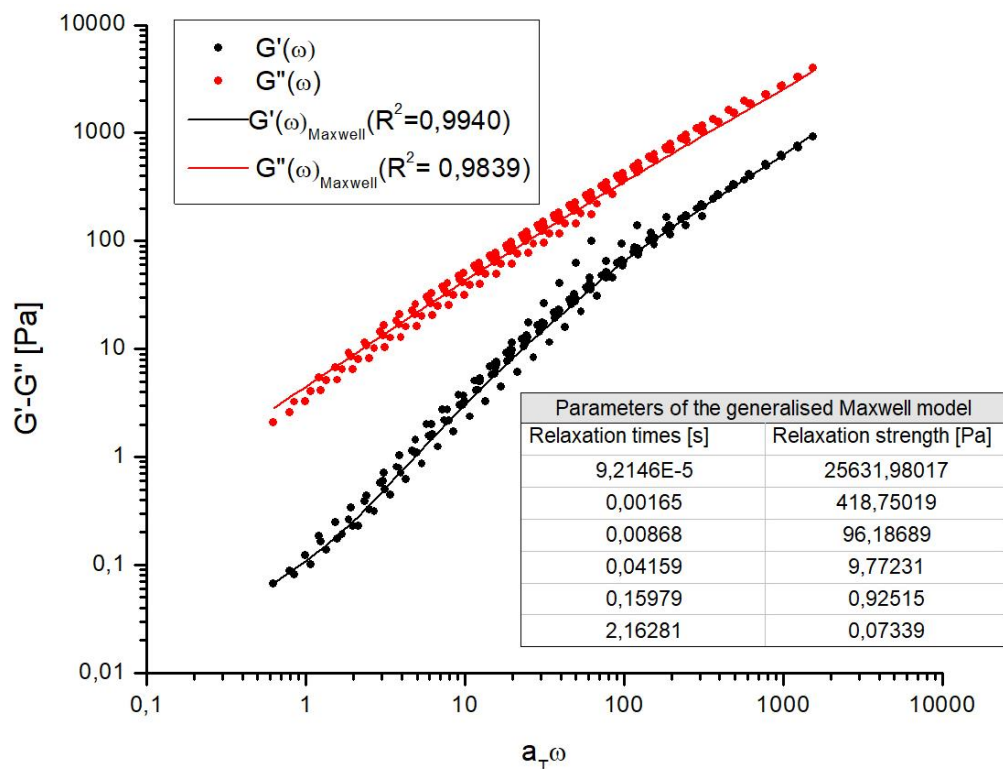
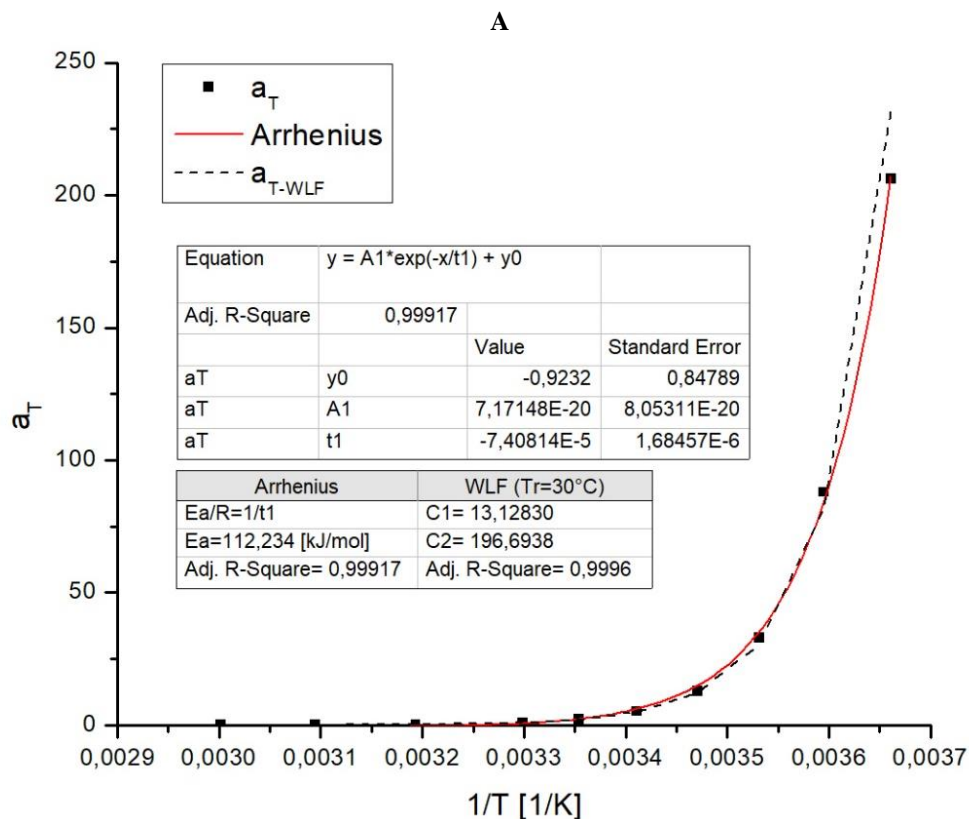
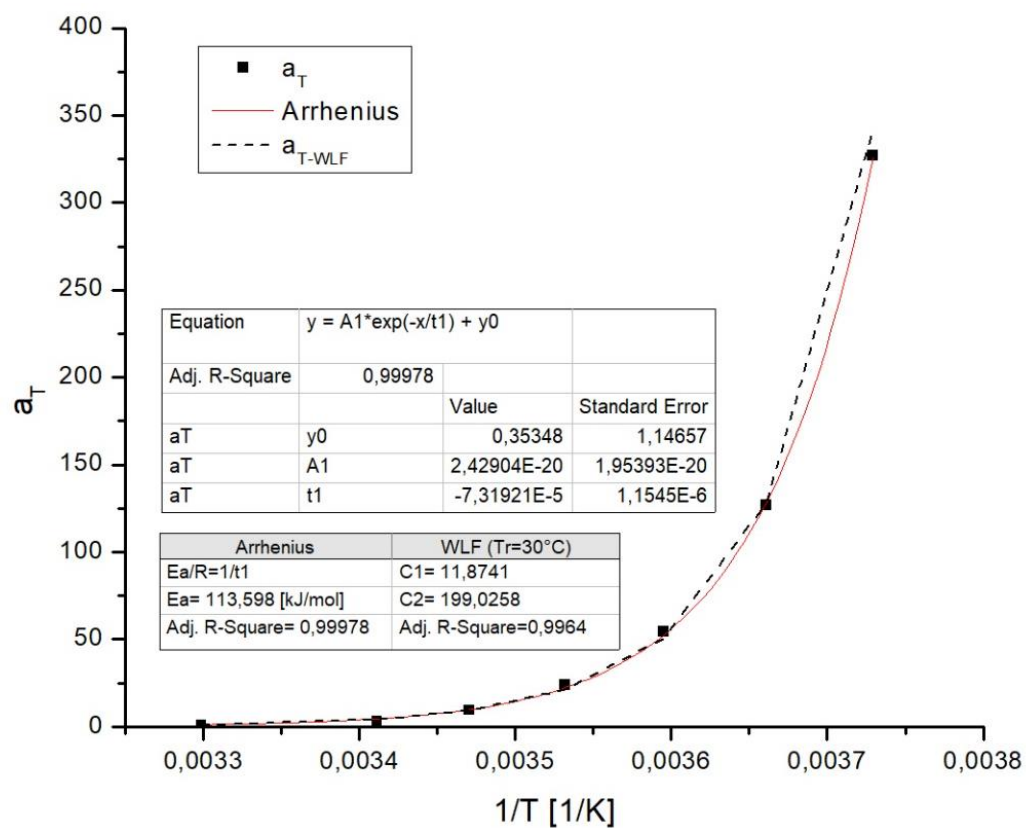
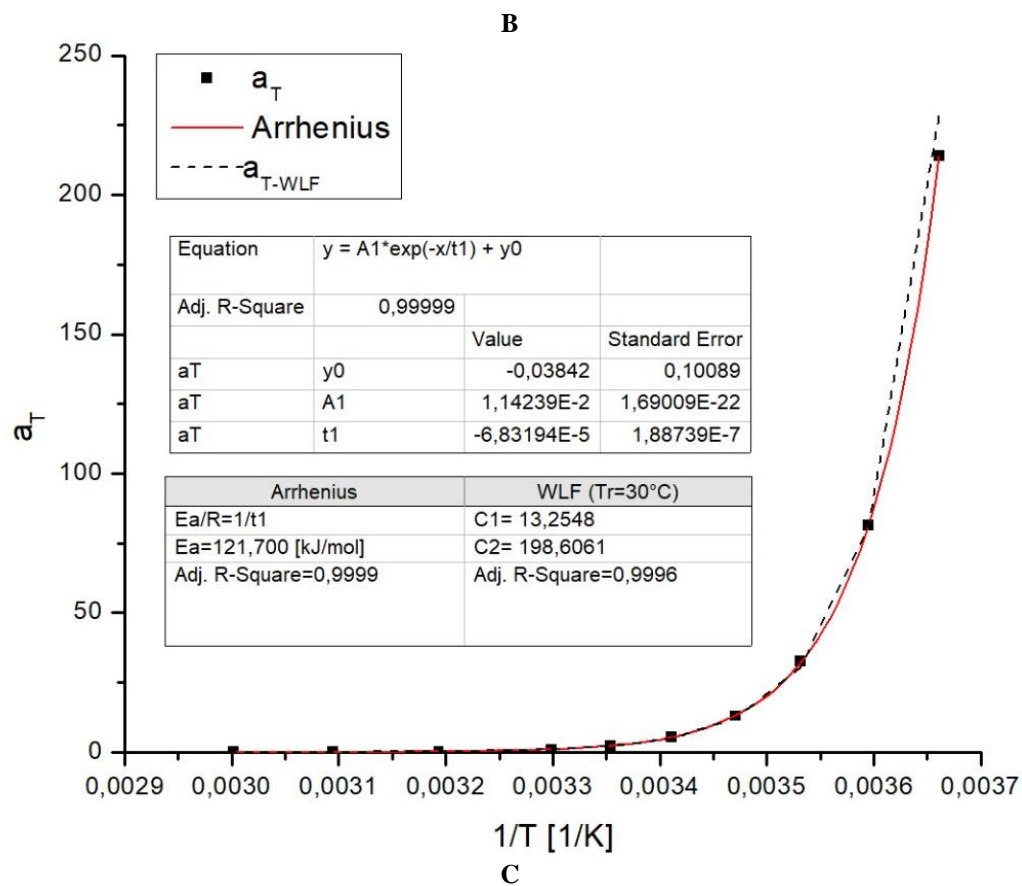


Figura 14 Curvas maestras de los módulos dinámicos (almacenamiento y pérdida) de A) C_1 , B) C_2 , C) C_3 , D) C_4 , E) C_5 , a la temperatura de referencia 30°C. Las líneas continuas describen el ajuste al Modelo Generalizado de Maxwell.



EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS



EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

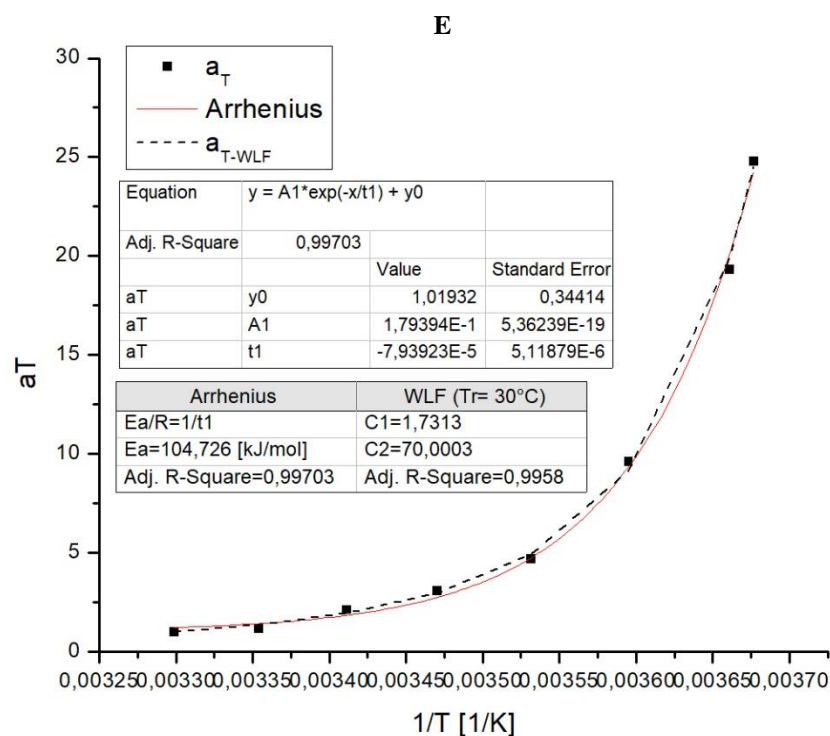
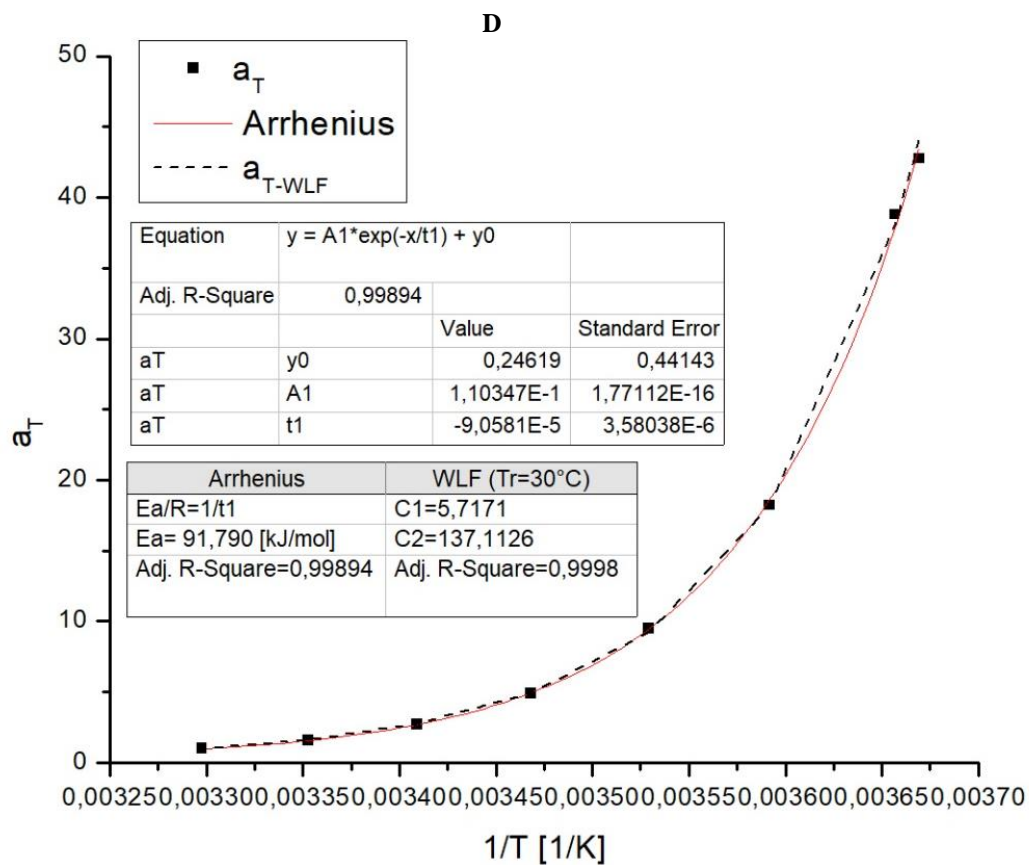


Figura 15 Valores del factor de cambio a_T en función de la temperatura, obtenidos de las curvas maestras de A) C_1 , B) C_2 , C) C_3 , D) C_4 , E) C_5 , a la temperatura de referencia 30°C.

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

Pese a que no se cumple de manera estricta dicho principio en las muestras C_3 y C_5 , los resultados indican que los crudos no presentan concentraciones considerables de ceras parafínicas (como se demostró en la sección 2.3.2) que modifiquen el comportamiento de fase y en su defecto, invaliden por completo el PSTT. De existir redes elásticas dentro del material que estén perturbando la respuesta mecánica, éstas son seguramente el resultado de estructuras formadas por agregados asfálticos.

Por otra parte, en algunas muestras (C_1 , C_2 y C_4 , Figura 14) se observa un punto de inflexión inferior (plateau a bajas frecuencias), al que suele atribuirse la existencia de redes estructurales de asfaltenos con tiempos prolongados de relajación (Behzadfar & Hatzikiriakos, 2013; Mouhamad Mouazen et al., 2011). Abivin *et al.* (Abivin et al., 2012) también sugiere que las pendientes de G' y G'' en la zona de transición¹³, proporcionan información sobre la estructura física, debido a que las curvas maestras son el resultado de la superposición de procesos de relajación. De acuerdo con estos autores, si las pendientes son paralelas, el material es viscoso con una ligera estructura elástica de largo alcance.

En ese sentido, el comportamiento reológico lineal de las muestras se modeló con la Ecuación Generalizada de Maxwell (Ec. 25 – y 26), a partir de un espectro discreto de tiempos de relajación denominado espectro parsimonia (PM), que representa el espectro continuo con la menor cantidad posible de modos discretos. (Baumgaertel & Winter, 1989, 1992; Baurngaertel, De Rosa, Machado, Masse, & Winter, 1992; Winter, 1997). Como se mencionó previamente, se ajustaron

¹³ Por lo general, la ley de potencias se aplica al ajuste de los datos experimentales ($G' \propto \omega^\alpha$ y $G'' \propto \omega^\beta$), α y β son las variables que dependen de algunas propiedades físicas del fluido y de acuerdo a su orden de magnitud, las curvas maestras pueden ser divididas en tres zonas (Schlumberger Limited, 2017):

- i. Zona terminal, α y β están por el orden de 2 y 1, respectivamente. Estos son valores típicos de fluidos de Maxwell.
- ii. Zona de transición, se modifica el fenómeno de relajación del material y éste se desvía del modelo de Maxwell.
- iii. Transición sólido-líquido (Punto de corte), inicio del dominio de la componente elástica sobre la respuesta mecánica.

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

los módulos, tiempos y modos de relajación ($a_i, t_i, N - Ec. 10$), así como el número de modos (N) para que oscilen entre 1 o 2 por década en el dominio de frecuencia (Baumgaertel & Winter, 1989). La Figura 16 muestra la minimización de la función objetivo (Ec. 23) de C_1 , empleando el método PM. Se observan dos regiones: una de decrecimiento, que describe la desviación de los parámetros con las funciones materiales (G' y G'') y otra asintótica, para el ajuste del ruido. En el punto de intersección entre estas dos regiones se sitúa N , de acuerdo con lo establecido en el método PM. En esta muestra, aumentar N más allá de 9 modos no mejora significativamente el ajuste, como se demuestra en la Figura 14-A.

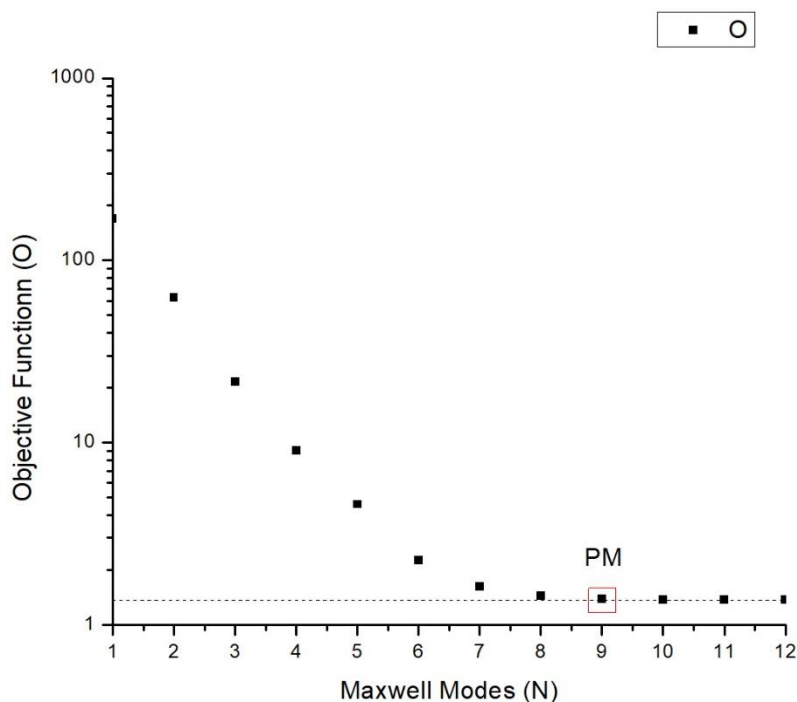


Figura 16 Desviación estándar (O) en función del número de modos de Maxwell (N) de C_1 .

Todos los espectros de las muestras se modelaron empleando el método PM. Se logró buen ajuste de los datos experimentales, como indican los coeficientes de determinación (R^2) en la Figura 14.

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

Ahora bien, los espectros de relajación de las muestras se ilustran en la Figura 17. La forma de estos espectros se suele correlacionar con arquitecturas moleculares específicas (Ferry, 1980; Hermida, 1991; Winter, 1997). En polímeros (Winter, 1997), por ejemplo, se han encontrado patrones sistemáticos que son útiles para desarrollar nuevas arquitecturas moleculares o para adaptarlos a aplicaciones específicas. La sensibilidad de estos espectros a pequeños cambios en la conectividad molecular, los convierten en herramientas poderosas para distinguir diferencias microestructurales en materiales, que de otro modo serían indistinguibles. Hermida (Hermida, 1991) hace alusión a los factores independientes que afectan el comportamiento mecánico en el caso de polímeros, dentro de los que destaca:

- i. Distribución del peso molecular de las cadenas y de su microestructura.
- ii. La existencia de ramificaciones y sus características.
- iii. La presencia de enlaces entrecruzados, su polifuncionalidad y la distribución de las longitudes de los segmentos de cadenas entre enlaces consecutivos.
- iv. Las cadenas pendientes constituidas por extremos de cadenas libres.
- v. La presencia de especies moleculares que no se unen a ningún punto de la red y de cadenas con entrecruzamientos que no pueden deshacerse debido a los enlaces químicos y que constituyen nuevas ligaduras.

De acuerdo con esta investigadora, cada estructura molecular que constituye un mecanismo caracterizado por un tiempo de respuesta, λ , dependerá de cada uno de los agentes que modifican la evolución mecánica del sistema. No obstante, todos los agentes actúan simultáneamente y se puede suponer que cada factor contribuye a aumentar en $\delta\lambda$ el tiempo que requiere esa estructura para llegar al estado de equilibrio. En ese sentido, además de la forma, la extensión en el dominio de tiempo también determina la complejidad del material. Para las muestras C_1 y C_2 se evidencia

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

que los tiempos de relajación (λ_i) comprenden cerca de 8 décadas en la escala logarítmica, en efecto, son las muestras que presentan las estructuras más complejas. Asimismo, la magnitud de los módulos de relajación (g_i), de acuerdo con Ferry (Ferry, 1980) representa la rigidez del material y ésta, a su vez, es equivalente con la presencia de estructuras de largo alcance (redes) que muy seguramente están relacionados con el punto de inflexión inferior mencionado anteriormente. En soluciones poliméricas diluidas y geles, se ha encontrado que la pendiente de la función de relajación ($H(\lambda)$) en la zona de transición es $\sim -\frac{1}{2}$ (Teoría de Rouse (Ferry, 1980)). Si la concentración aumenta, el espectro es desplazado varias décadas logarítmicas a la derecha en la escala de tiempo, la pendiente no sigue la Teoría de Rouse y el módulo de almacenamiento ($G'(\omega)$) crece a una tasa moderadamente menor (Ferry, 1980). Este planteamiento es semejante a lo observado en las muestras de crudos pesados de esta investigación ($G' \propto \omega^\alpha$, $\alpha < 2$).

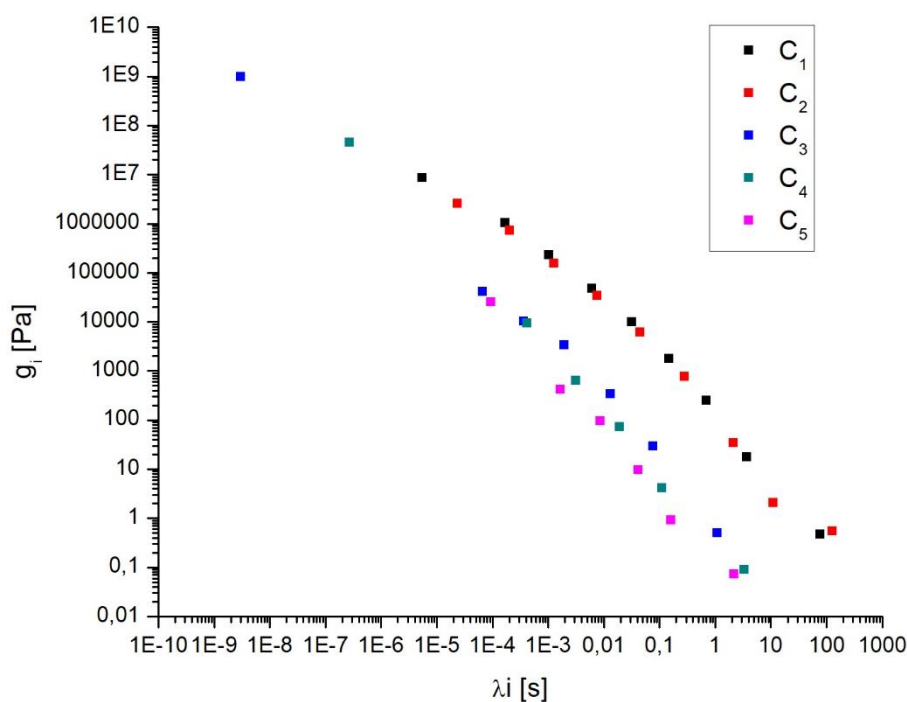


Figura 17 Espectro discreto de relajación de las muestras de crudos pesados a 30°C, obtenidos por el Modelo Generalizado de Maxwell.

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

En virtud de lo anterior, puede establecerse que todas las muestras (a excepción de C_6) presentan estructuras con propiedades elásticas, producto de la agregación (o solapamiento) de asfaltenos, sin embargo, las diferencias en los espectros de relajación indican que el tipo de estructuras formadas – de largo (redes) y de corto alcance (clústeres) - difiere para cada crudo y esto podría estar relacionado con la naturaleza de los asfaltenos, el dominio de concentración del crudo y el tipo de interacción que existe entre estos componentes y el medio (maltenos) (M. Liang et al., 2015; Pierre et al., 2004). Por ejemplo, Pierre *et al.* (Pierre et al., 2004) demostraron que las resinas en concentraciones altas, disocian y reducen las interacciones entre asfaltenos, lo que podría explicar la diferencia en la respuesta reológica de C_1 y C_2 con los demás crudos.

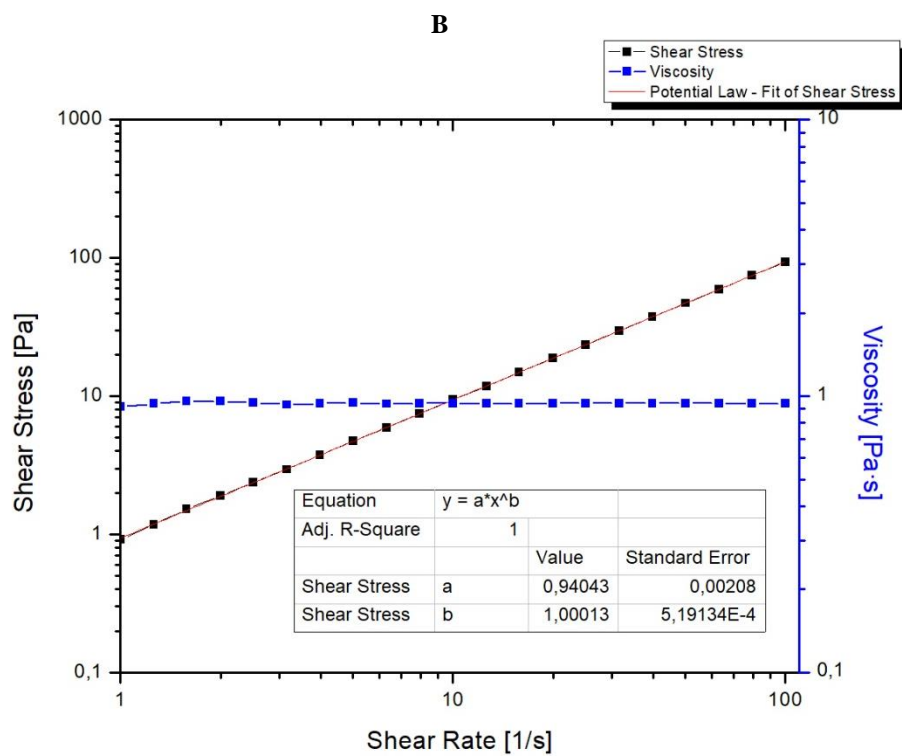
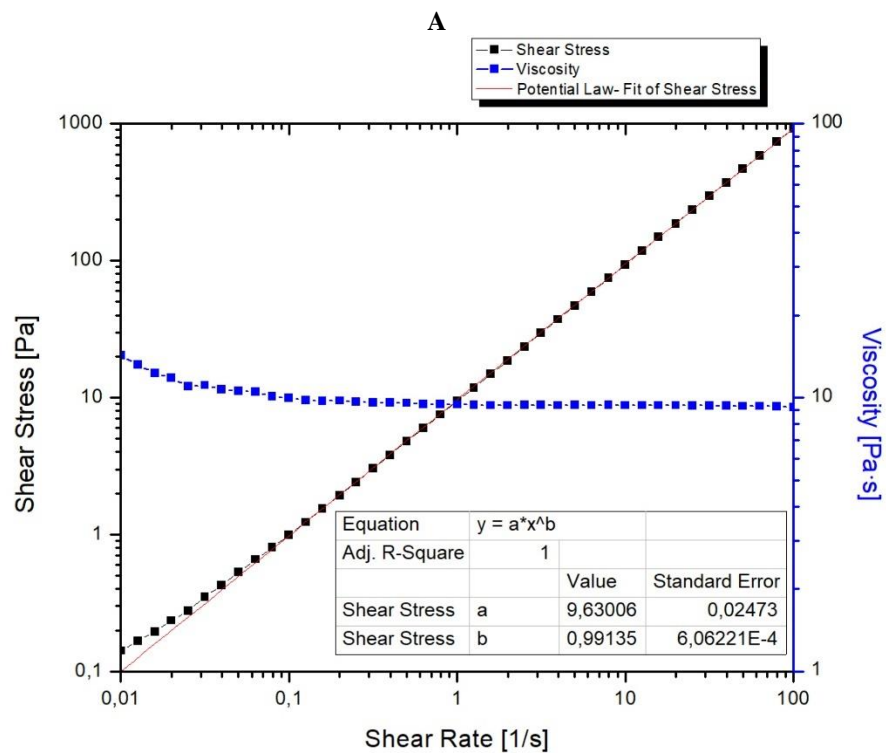
2.3.4. Caracterización reológica y espectroscópica por RMN- ^1H de maltenos. Con el objetivo de comprobar el efecto de los asfaltenos sobre las propiedades viscoelásticas de los crudos, se desarrolló un protocolo de extracción siguiendo la norma ASTM-D6560-12 (ASTM International, 2012b) en las tres muestras más representativas. Su concentración másica se ilustra en la Tabla 4.

Tabla 4
Asfaltenos extraídos de C_6 , C_1 y C_3 .

Muestra	Asfaltenos (%p/p)
C_6	$9,28 \pm 3,05$
C_1	$21,93 \pm 4,689$
C_3	$21,55 \pm 4,688$

En la caracterización reológica, se evaluó la modificación en la viscosidad aparente, la dependencia con la tasa de cizallamiento y la magnitud de la componente elástica a 30°C de los maltenos. En estos ensayos, se emplearon las mismas condiciones reológicas y termodinámicas de la sección 2.2.4. Las curvas de flujo se muestran en la Figura 18.

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS



EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

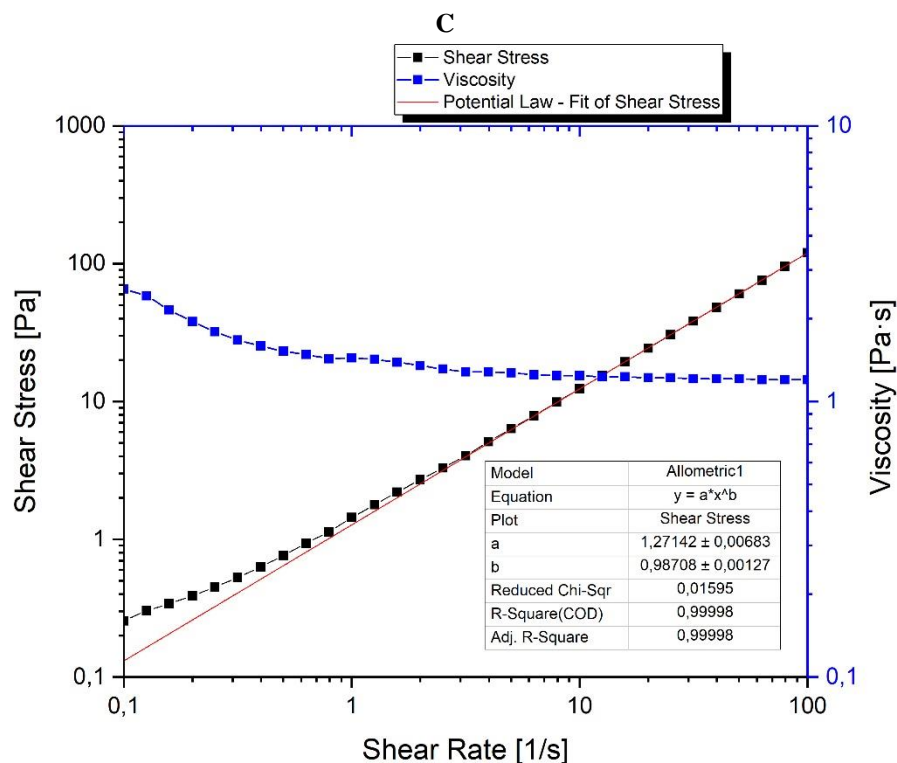


Figura 18 Curvas de flujo de los maltenos de A) C_1 , B) C_3 , C) C_6 (velocidad de cizallamiento entre $1-100s^{-1}$) a $30^\circ C$.

Dentro de las evidencias más importantes, se encontró que la extracción de los asfaltenos reduce entre el 95-99% la viscosidad de C_3 y C_1 . En particular, la viscosidad de los maltenos C_{M-1} es cercana a $9 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, que es menos del 1% de la viscosidad aparente del crudo C_1 a $30^\circ C$. Asimismo, los maltenos presentan un comportamiento reológico Newtoniano. La Figura 19 muestra un barrido de amplitud en función de G' y G'' a $30^\circ C$ y se observa que, la componente elástica es despreciable. Estos resultados confirman lo observado en el modelamiento reológico lineal de las muestras. En efecto, los mecanismos de relajación están gobernados por complejos asfaltenos-resinas de largo y corto alcance; su estructuración y extensión, como se estableció anteriormente, está ligada al comportamiento de fase del material, así como a su naturaleza y dominio de concentración (M. Liang et al., 2015; Pierre et al., 2004). En el caso de C_6 , se evidencia que la separación de los asfaltenos no modifica significativamente la viscosidad. De acuerdo con

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

lo establecido por Hénaut et. (Henaut et al., 2001), la concentración de estos componentes se sitúa dentro del dominio de concentración diluido (inferior al 10% p/p), en consecuencia, esta propiedad es ligeramente perturbada.

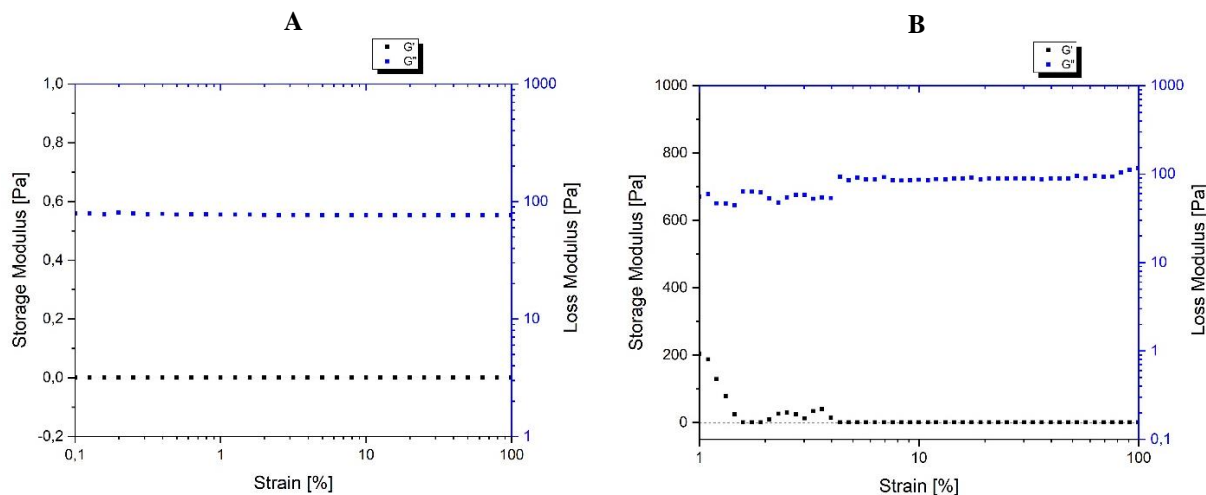


Figura 19 Barridos de amplitud en ensayos dinámicos de A) C_{M-1} y B) C_{M-3} .

Por otra parte, la Figura 21 muestra una comparación de las regiones de desplazamiento químico del espectro RMN- ^1H de C_1 , C_3 y C_6 con sus respectivos maltenos. Se observa que las principales diferencias se concentran en las regiones H5 y H6 (que corresponden a protones tipo $\alpha\text{-CH}$, $\alpha\text{-CH}_2$ y $\alpha\text{-CH}_3$ a aromáticos), siendo mayores en las muestras de crudo. Esta proporcionalidad también se observa en la región H9 (CH de anillos mono-aromáticos), con un porcentaje ligeramente superior en todas las muestras de crudo. Los resultados son comparables con lo reportado por Morgan *et al.* (Morgan et al., 2010), quienes evidenciaron que la concentración de hidrógenos tipo α a anillos aromáticos de los asfaltenos ($\sim 15\%$) es mayor a los maltenos ($\sim 9.5\%$) del crudo Maya, así como los protones tipo β a dos grupos aromáticos ($\sim 10\%$ y $\sim 7.8\%$, respectivamente). Como se reportó en la sección 2.3.1; Molina *et al.* (Molina V. et al., 2014) también demostraron que las áreas H2, H3, H4 y H6 presentan una tendencia proporcional con la concentración de asfaltenos y Akmaz *et al.* (Akmaz et al., 2011) que las resinas y los asfaltenos son los componentes de mayor

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

concentración de H- α a aromáticos (2.05-4.5 ppm) (Silva et al., 2011). En contraste, las regiones H1 y H2, revelan que los asfaltenos de las muestras son estructuralmente diferentes; los de C_3 tienen un mayor contenido de carbonos alifáticos. Pese a que los resultados no muestran diferencias claras entre C_6 (que no satisfizo el PSTT) y C_1 , una posible explicación a la carencia de elasticidad de C_6 a 30°C podría estar relacionada con la concentración de asfaltenos de este crudo (~9% comparado con ~22% en C_1), como se mencionó previamente. La Figura 20 muestra una representación esquemática de una estructura molecular que probablemente tenga influencia sobre el carácter elástico en las muestras de crudos pesados.

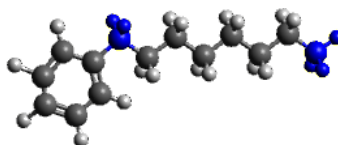


Figura 20 Representación esquemática de las estructura molecular característica de la región H6 (2,4-3,5 ppm). Adaptado de (Ariza León, 2016).

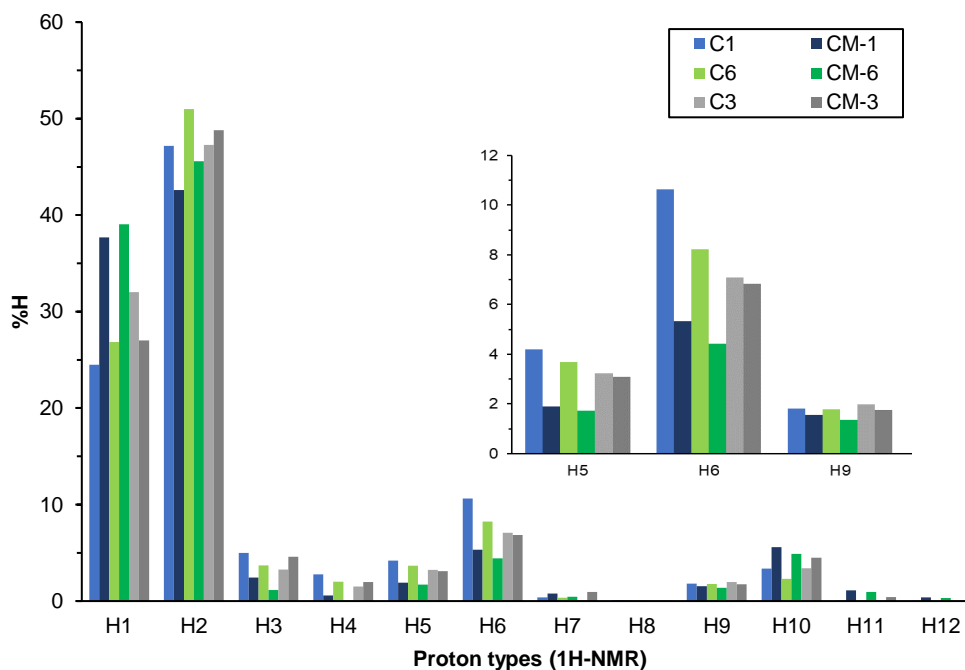


Figura 21 Regiones de desplazamiento químico del espectro RMN-1H de C_1 , C_3 y C_6 , con sus respectivos maltenos.

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

2.4. Conclusiones del capítulo

En la caracterización reológica se encontró que los asfaltenos son los responsables del comportamiento reológico no-Newtoniano (flujo reo-fluidizante y visco-elástico), así como de la elevada viscosidad en 5 de las 6 muestras. El crudo C_6 , no mostró modificaciones significativas por efecto de los asfaltenos. Se demostró que los crudos tienen un comportamiento termo-reológico simple, a excepción de C_6 que presentó una concentración considerable de ceras parafínicas y ausencia de T_g en los termo-gramas DSC. El PSTT tiene aplicabilidad en un amplio rango de temperaturas que cubren esencialmente la mayoría de entornos prácticos, con ligeras restricciones para algunas muestras. En efecto, fue posible modelar el comportamiento reológico lineal; la Ecuación Generalizada de Maxwell mostró un excelente ajuste en flujo dinámico (SAOS) y como se mencionó previamente, los mecanismos de relajación están gobernados por complejos asfaltenos-resinas. Su estructuración y extensión (corto y largo alcance) depende del dominio de concentración, naturaleza, y el tipo de interacción que existe entre estos componentes y el medio (M. Liang et al., 2015; Pierre et al., 2004). En virtud de lo anterior, cualquier modificación de la componente elástica por efecto de campos magnéticos externos demostraría la interacción entre estos complejos y el campo. Sumado a que en la literatura se ha discutido sobre el paramagnetismo de los mismos (Ben Tayeb et al., 2015; Loskutova et al., 2008; Mamin et al., 2016).

3. Evaluación magneto-reológica de crudos pesados sin modificar y con contenido de nanopartículas

Dados los problemas de transporte inherentes a la naturaleza de los crudos pesados y las dificultades operacionales de los métodos convencionales de mejoramiento de flujo (Martínez-

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

Palou et al., 2011; Rana et al., 2007), se ha demostrado que la nanotecnología (Aristizábal-Fontal et al., 2017; Hamedí Shokrlu & Babadagli, 2010, 2013; Negin, Ali, & Xie, 2016; Shokrlu & Babadagli, 2014; Taborda, Alvarado, et al., 2017; Taborda et al., 2016; Taborda, Franco, et al., 2017) y la aplicación de campos electro-magnéticos (Evdokimov & Kornishin, 2009; Gonçalves et al., 2011; Gonçalves, Bombard, Soares, & Alcantara, 2010; Loskutov & Yudina, 2006; Loskutova & Yudina, 2003; Loskutova et al., 2008; Marques et al., 1997; N. Rocha et al., 2000; Tao, 2016; Tao, Du, Tang, & Xu, 2014; Tao & Gu, 2015; Tao & Tang, 2014; Tao & Xu, 2006) podrían ser alternativas potenciales. Estos tratamientos se destacan por su bajo costo e impacto sobre el medio ambiente, así como por su eficiencia experimental.

En particular, de los campos electro-magnéticos, Tao et al. (Tao, 2016; Tao & Gu, 2015) han establecido que además de disminuir la viscosidad, contribuyen a eliminar el flujo turbulento. Con este argumento, patentaron una tecnología de campo que emplea pulsos eléctricos, conocida como AOT™ (Applied Oil Technology) y ha sido probada de manera exitosa en varias instalaciones; el oleoducto Keystone II (Wichita, Kansas) es uno de los más destacados. En éste, se observaron reducciones de hasta un 75% de la potencia consumida por la bomba, así como tiempos de permanencia del efecto sobre la viscosidad y turbulencia por períodos de 11 horas (Tao, 2016; Tao & Gu, 2015). Este hardware es actualmente comercializado por la compañía QS Energy, inc. (QS Energy, 2017). Los fundamentos físicos del fenómeno de interacción campo-crudo han venido siendo evaluados por estos investigadores desde el año 2006 (Tao, 2007, 2016; Tao & Tang, 2014; Tao & Xu, 2006) y establecen que dicha interacción da lugar a mecanismos de agregación lineal de fracciones sólidas (asfaltenos y parafinas) que modifican el régimen de flujo y la viscosidad. Este planteamiento está basado en la aproximación del crudo a un sistema termodinámico coloidal y su respuesta en principios magneto y electro-reológicos (Teoría Heurística (Wen, Huang, &

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

Sheng, 2008)): *los campos generan fuerzas de interacción dipolares superiores a la energía térmica entre partículas y la reducción de la viscosidad se da por efecto de aumentos del tamaño de partícula y la poli-dispersidad.* Experimentalmente comprobaron que la aplicación de un campo eléctrico axial sobre un sistema de flujo reduce cerca del 50% la viscosidad en el eje longitudinal con respecto al eje perpendicular. Esta anisotropía da lugar a un flujo laminar ordenado y en consecuencia, un proceso energéticamente más eficiente (Tao & Gu, 2015) La Figura 22 ilustra lo anterior.

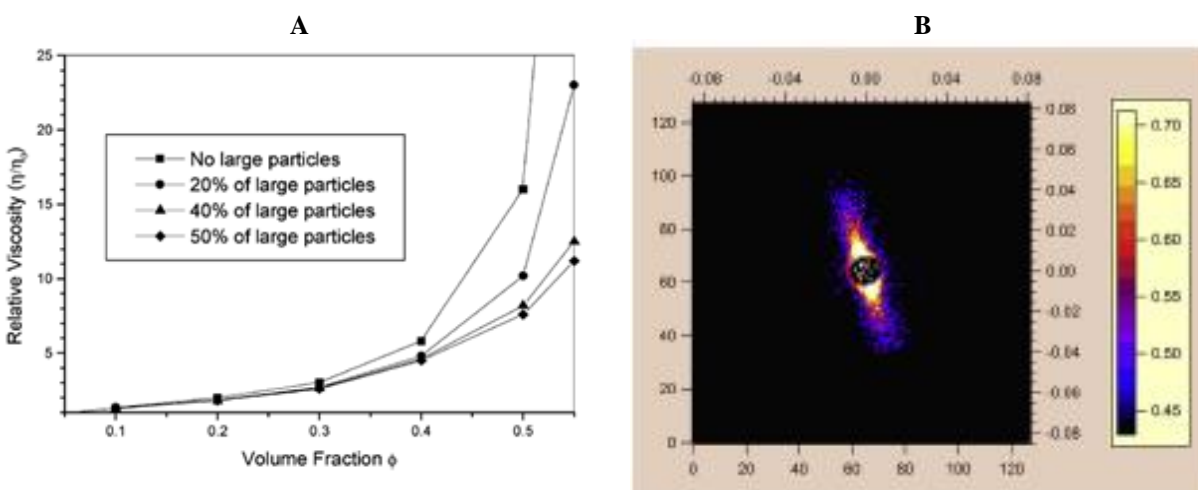


Figura 22 A) Viscosidad versus fracción volumétrica y distribución de tamaño de partícula para suspensiones binarias. La razón de tamaño es 5:1. Adaptado de (Tao & Xu, 2006) y B) Patrones obtenidos por dispersión inelástica de neutrones y campo eléctrico de 15000 V/cm en una muestra de crudo parafínico (API 34). Adaptado de (Tao et al., 2014).

Pese al éxito de la técnica, otras investigaciones con campos magnéticos han demostrado que el efecto no se evidencia en todos los crudos (Gonçalves et al., 2011, 2010), resaltando que el campo presenta una elevada especificidad sobre la naturaleza y composición de los mismos. Los esfuerzos por explicar estos fenómenos han dado lugar al planteamiento de varias teorías que han desencadenado discusiones controversiales en los últimos años. Como argumento a esta controversia, varios investigadores (Evdokimov & Kornishin, 2009; Jiang et al., 2014; Lesin, Koksharov, & Khomutov, 2011; Loskutova et al., 2008; W. Zhang, Duan, Wang, & Zhang, 2015)

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

aseguran que en lugar de agregación, las fuerzas magnéticas rompen, reorientan o cambian la morfología de los agregados. Evdokimov y Kornishin (Evdokimov & Kornishin, 2009) han sido los investigadores más enfáticos en refutar la teoría de agregación lineal, manifestando que, en el caso particular de crudos pesados, se ha comprobado que un aumento en la concentración másica de asfaltenos incrementa significativamente la viscosidad por efecto de la agregación de estos componentes. Experimentalmente, observaron por Espectroscopía UV-Vis una reducción en el coeficiente de extinción que sirvió como indicador cualitativo de la disminución del tamaño de partícula. Plantearon que el campo magnético podría romper los enlaces de hidrógeno de los asfaltenos y, en consecuencia, desagregarlos. En el 2015, estos resultados también fueron probados empleando Espectroscopía de Terahertz de Tiempo-Dominado (THz-TDS) (Jiang et al., 2014). Loskutova *et al.* (Loskutov & Yudina, 2006; Loskutova & Yudina, 2003; Loskutova et al., 2008), por otra parte, evaluaron el paramagnetismo, la viscosidad y las propiedades antioxidantes de crudos parafínicos y pesados, empleando un sistema de flujo con un arreglo de anillos de Fe-Nd-B que generaban campos radiales en direcciones alternas y densidades de flujo magnético entre 0,6-0,8 T. Con este sistema se lograron modificaciones de la viscosidad cercanas al 50%, la concentración de radicales en un 100% y la actividad antioxidante entre un 10 y 25%. Para estos investigadores, los crudos son sistemas dispersos constituidos por Unidades Estructurales Complejas (CSU, por sus siglas en inglés). Estas CSU poseen un núcleo asfáltico rodeado por una capa de solvatación de resinas y concentran en sus estructuras complejos de vanadio y radicales libres, responsables del paramagnetismo. En efecto, el campo magnético reorienta los espines electrónicos de estas especies, perturbando los CSU y, en consecuencia, las propiedades reológicas, paramagnéticas y antioxidantes. Gonçalves *et al.* (Gonçalves et al., 2011, 2010), también evaluaron el comportamiento reológico de crudos parafínicos en presencia de un campo

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

magnético uniforme de $1,3 T$, sobre uno de los crudos se logró una reducción del 39% de la viscosidad y modificaciones de los módulos de almacenamiento y pérdida (G' y G''). Dentro de los resultados, atribuyeron una posible interacción del campo con iones paramagnéticos de Mn^{2+} presentes en la fase acuosa que dio lugar a un estado pseudo-ordenado en la muestra.

Aunque desde el 2006 esta tecnología tomó fuerza, ya había sido abordada hacía varias décadas e inició como un método de prevención en la formación de depósitos de asfaltenos, resinas y parafinas (DARP, por sus siglas en inglés) (de Oliveira Rocha, González, & Vaitsman, 1998; Karpov, Vorob'ev, & Persiyantsev, 1997; Kurbanov, Sultanov, & Mamedkulieva, 1973; Lesin, Vasilenko, & Zotikov, 1997; N. O. Rocha, 1997; Von Flatern, 1997). Su popularidad creció a tal punto que en 1995 más de 14000 pozos en Asia contaban con herramientas magnéticas (N. Rocha et al., 2000) y compañías como Deepstar invirtieron cerca de USD \$135000 en investigación (Furlow, 1998). Sin embargo, se centraron en el desarrollo de herramientas de campo que en muchos casos resultaron siendo improductivas. Solo hasta inicios del año 2000, el Grupo de Investigación en Química de Campos Petroleros del Centro de Investigaciones de Petrobras tuvo el primer acercamiento a una explicación física del fenómeno (de Oliveira Rocha et al., 1998; Marques et al., 1997; N. Rocha et al., 2000). Emplearon mezclas de parafinas y crudos parafínicos en un sistema de flujo. Sobre un tramo acoplaron imanes rectangulares permanentes de Nd-Fe-B con densidades de flujo magnético de 0,23; 0,60 y 0,83 ($\pm 2\%$) T. En las muestras tratadas observaron cambios en la razón de crecimiento de la viscosidad en función de la temperatura y modificaciones morfológicas (partículas desordenadas y de menor tamaño) en micrografías SEM de mezclas de Octacosano ($C_{28}H_{56}$) y n-heptano, pese a que en los espectros de Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR, por sus siglas en inglés) las mezclas mostraron un comportamiento diamagnético. Estos autores sostienen que el campo magnético modifica los

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

patrones de traslación y rotación de los electrones, y que el efecto magnético puede verse potenciado por la coexistencia de un gran número de moléculas asociadas (v.g. cerca de la temperatura de cristalización). La Figura 23 resume las teorías de interacción.

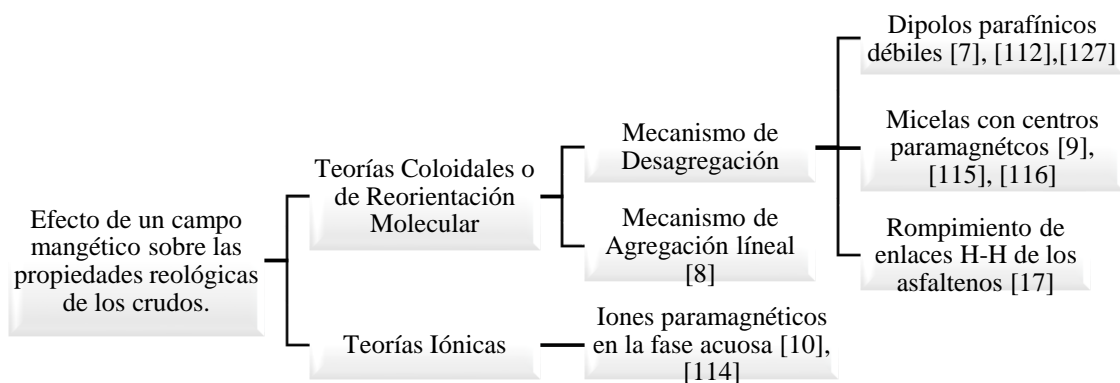


Figura 23 Teorías sobre la interacción campo-crudo.

Es importante resaltar que gran parte de estas investigaciones han sido desarrolladas empleando crudos parafínicos y como se mencionó previamente, se han enfocado en la fabricación de dispositivos de campo sin llevar a cabo ningún tipo de caracterización reológica y magneto-reológica previa, lo que ha dado lugar a la creación de herramientas no funcionales y el fracaso comercial de varias compañías como Mag-Well, Paramag, Deepstar y Halliburton con los denominados “acondicionadores magnéticos de flujo” (MFC) (Furlow, 1998), incluso es posible que suceda algo similar a lo ocurrido en los años 90 y el sistema hardware AOT de QS Energy no logre las mismas eficiencias en todos los crudos.

Solo unos pocos autores (Gonçalves et al., 2011; Loskutova et al., 2008; N. Rocha et al., 2000; Tao & Xu, 2006) han buscado evaluar el comportamiento reológico de los crudos cuando éstos son expuestos a un campo magnético, sin embargo, los procedimientos experimentales generalmente están sujetos a imprecisiones, debido a que el campo es aplicado previo a las mediciones reológicas. Esta situación involucra variaciones de parámetros externos no

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

controlables (v.g. temperatura) que no permiten observar el efecto instantáneo del campo magnético sobre la dinámica de reducción de la viscosidad. En virtud de lo anterior, este trabajo de investigación propone un protocolo experimental, empleando una celda magneto-reológica que genera campos magnéticos uniformes perpendiculares a la dirección del flujo (Figura 24) y mide simultáneamente las propiedades reológicas de las muestras, descartando cualquier perturbación de sus propiedades por modificaciones externas.

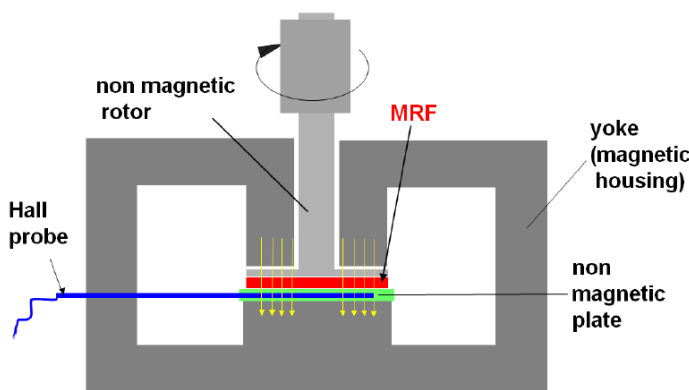


Figura 24 Esquema de la celda magneto-reológica (MRD).

Por otra parte, la nanotecnología ha venido siendo extensivamente explorada desde los años 80 en diversos campos y se ha consolidado como una de las categorías de investigación con mayor impacto mundial (Fakoya & Shah, 2017; Negin et al., 2016). La Iniciativa Nacional de Nanotecnología (NNI, por sus siglas en inglés), la define como la manipulación de la materia con al menos una dimensión del tamaño de entre 1-100 nm. Las nanopartículas agrupan efectos mecano-cuánticos y clásicos, que les otorgan propiedades físicas excepcionales (ópticas, electrónicas, térmicas, magnéticas, catalíticas, etc. (Khalil, Jan, Tong, & Berawi, 2017; Zanella, 2012)) cuando se les compara con sistemas macroscópicos (Negin et al., 2016). Esta tecnología comprende disciplinas como catálisis, electrónica, fotónica, magnetismo, así como sensado químico y biológico (Khalil et al., 2017; Zanella, 2012). La industria del petróleo y gas no es la

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

excepción, dentro de sus áreas de investigación más importantes, se incluyen: perforación y desarrollo de fluidos de fracturación hidráulica, fluidos espaciadores¹⁴, inhibición de la corrosión, registro¹⁵ con el uso de nanorobots, control de la migración de finos¹⁶, Recuperación Mejorada del Petróleo (EOR, por sus siglas en inglés)¹⁷, detección de hidrocarburos, reducción de arrastre en medios porosos, tratamiento de agua por derrame de hidrocarburos y reducción de la viscosidad de crudos pesados (una descripción detallada puede consultarse en las referencias (Fakoya & Shah, 2017; Khalil et al., 2017)). Esta última es de particular interés en esta investigación, ha venido siendo evaluada en procesos de recuperación y transporte. Shokrlu *et al.* (Hamedi Shokrlu & Babadagli, 2010, 2013; Shokrlu & Babadagli, 2014) estudiaron el efecto de la inclusión de nanopartículas metálicas (Ni, Cu, Fe y sus óxidos) en métodos de recuperación térmica (v.g. inyección de vapor); éstas mejoraron los mecanismos de transferencia de calor y aumentaron las tasas de reducción de viscosidad. Negin *et al.* (Negin et al., 2016) en su revisión del estado del arte sobre la aplicación de nanotecnología en EOR, destacan que nanopartículas de óxido de Aluminio (Al_2O_3), Cobre (II), óxido de Cobre (CuO), óxidos de hierro (Fe_2O_3/Fe_3O_4), óxido de Níquel

¹⁴ Cualquier líquido utilizado para separar físicamente un líquido con una función especial de otro. Los líquidos con funciones especiales tienden a contaminarse, por lo que entre ellos se utiliza un fluido espaciador compatible con cada uno. Los espaciadores se utilizan cuando se cambian los tipos de lodo y para separar el lodo del cemento durante las operaciones de cementación (Schlumberger Limited, 2017).

¹⁵ Medición de una o más magnitudes físicas existentes en un pozo o alrededor de éste, en función de la profundidad o del tiempo, o de ambos parámetros (Schlumberger Limited, 2017).

¹⁶ El movimiento de las partículas finas de cuarzo y arcilla o materiales similares en la formación prospectiva debido a las fuerzas de arrastre generadas durante la producción. Puede resultar de una formación no consolidada o inherentemente inestable o de la utilización de un fluido de tratamiento incompatible que libera partículas finas. La migración hace que las partículas suspendidas en el fluido producido obturen las gargantas de poros cerca del pozo, reduciendo la productividad de éste (Taborda et al., 2016; Taborda, Franco, et al., 2017).

¹⁷ Método para mejorar la recuperación de petróleo que usa técnicas sofisticadas que alteran sus propiedades originales. Los tres tipos principales de operaciones de EOR son la inundación química (inundación alcalina o inundación con polímeros micelares), el desplazamiento miscible (inyección de dióxido de carbono [CO_2] o inyección de hidrocarburos) y la recuperación térmica (inyección de vapor o combustión en sitio). La aplicación óptima de cada tipo depende de la temperatura, la presión, la profundidad, la zona productiva neta, la permeabilidad, las saturaciones de petróleo residual y agua, la porosidad y las propiedades del fluido del yacimiento (López-López, de Vicente, et al., 2005; López-López, Durán, et al., 2005).

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

(Ni₂O₃), etanol-óxido de Magnesio, así como nanopartículas con recubrimientos poliméricos actúan como agentes reductores de viscosidad. Los Grupos de Investigación en Fenómenos de Superficie-Michael Polanyi y en Yacimientos de Hidrocarburos (Abu Tarboush & Husein, 2012; C. Franco, Patiño, Benjumea, Ruiz, & Cortés, 2013; C A Franco, Cardona, Lopera, Mejía, & Cortés, 2016; Camilo A Franco, Montoya, Nassar, Pereira-Almao, & Cortés, 2013; Camilo A Franco, Nassar, Ruiz, Pereira-Almao, & Cortés, 2013; Nassar, Franco, Montoya, Cortés, & Hassan, 2015; Pereira-Almao & Larter, 2008; Snow, 2011; Taborda et al., 2016) también han hecho investigación extensiva en inyección cíclica de vapor¹⁸ (huff and puff) de crudos pesados y extra-pesados en plantas piloto y en campo (Zabala, Franco, & Cortés, 2016) (con 175 bbl dentro de un radio de penetración de 3 ft; la tasa de movilidad de crudo pesado y extra-pesado puede aumentarse 56% y 64%, respectivamente) empleando nanofluidos. Estos estudios han confirmado que algunos nanofluidos reducen la viscosidad de los crudos y se ha argumentado que las nanopartículas interaccionan estrechamente con los asfaltenos, perturbando los mecanismos de agregación de estos componentes. Estos investigadores señalan que las nanopartículas adsorben los asfaltenos y otras moléculas presentes en estos fluidos, modificando positivamente las propiedades visco-elásticas y reduciendo la viscosidad. En particular, como técnica de mejoramiento de flujo, Taborda *et al.* (Taborda, Alvarado, et al., 2017; Taborda, Franco, et al., 2017) evaluaron el efecto de la inclusión de nanopartículas de sílice (SiO₂), magnetita (Fe₃O₄) y alúmina (Al₂O₃) sobre la viscosidad de un crudo pesado (13°API) y un extra-pesado (6,4°API). Se observó que todas las nanopartículas reducen la viscosidad, en especial las de sílice de menor tamaño (~7 – 8 nm y concentración de 1000 mg/L). De acuerdo con estos autores, aumentar el

¹⁸ Proceso cíclico en el cual un pozo se inyecta con un fluido para mejorar la recuperación y, después de un período de remojo, el pozo se pone de nuevo en producción (Abivin et al., 2012).

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

número nanopartículas individuales aumenta la superficie de contacto y se favorece la fragmentación de estos componentes. Asimismo, que estas nanopartículas son las de mayor superficie específica¹⁹ (S_{BET}) y las más activas químicamente, debido a la formación de grupos silanol (SiOH) con los asfaltenos. En otro estudio también comprobaron que las nanopartículas de sílice modifican las propiedades visco-elásticas con reducciones de aproximadamente el 40% de los módulos elástico y de pérdida (G' y G'') (Taborda, Alvarado, et al., 2017).

En otro contexto, Aristizábal-Fontal *et al.* (Aristizábal-Fontal et al., 2017) han sido los pioneros en la incorporación de ferrofluidos²⁰ como depresores de viscosidad de crudos pesados y extra-pesados, emplearon un ferrofluido compuesto por un lubricante de motor reciclado como medio dispersante y nanopartículas de magnetita. Se observó que las nanopartículas adsorben los asfaltenos y disminuyen el tamaño de los agregados, lo que impidió la formación de una red viscoelástica y redujo la viscosidad y el esfuerzo de corte en 75 y 65%, respectivamente (50% por la inclusión del líquido portador, 20% por las nanopartículas magnéticas y 5% de la sinergia del ferrofluido).

Cabe destacar que, a la fecha no hay reportes de estudios en el que se fusionen la nanotecnología (incorporando ferrofluidos) y los campos magnéticos como técnicas de mejoramiento de flujo de crudos pesados y extra-pesados, aunque en los últimos años han venido siendo potencialmente empleadas en otros campos, dentro de los que se encuentran: procesos de desemulsificación de

¹⁹ Área de superficie real y distribución de tamaño de porosidad determinado con un equipo Quantasorb de Quantachrome Corp. que permite adsorción de gas nitrógeno a temperatura de nitrógeno líquido en un modo de flujo dinámico (Abivin et al., 2012).

²⁰ Dispersión coloidal de nanopartículas ($\sim 10\text{ nm}$) ferro- o ferri-magnéticas en un líquido portador. Las nanopartículas están compuestas por un único dominio magnético y poseen un momento dipolar magnético permanente. Incluso bajo la aplicación de campos magnéticos altos, los ferrofluidos manifiestan una respuesta magneto-viscosa moderada y no desarrollan un esfuerzo de cedencia (yield stress) (Odenbach, 2002).

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

crudos (Ali, Zhang, Zhang, Li, et al., 2015; Ali, Zhang, Zhang, Zaman, et al., 2015; Farrokhi, Jafari Nasr, Rahimpour, Arjmand, & Vaziri, 2018; J. Liang, Du, Song, & Hou, 2015; Xiong, Huang, Liu, Lu, & Peng, 2017), control de derrames (Pavía-Sanders et al., 2013), ingeniería de pavimentos (Santagata, Baglieri, Tsantilis, & Vercelli, 2014) y EOR (Shekhawat, Aggarwal, Agarwal, & Imtiaz, 2016). Este trabajo de investigación propone una evaluación magneto-reológica de estos fluidos diluidos (crudo-ferrofluido), teniendo en cuenta que en ferrofluidos, se han reportado incrementos de viscosidad bajo la influencia de campos magnéticos estáticos (Hall & Busenberg, 1969; McTague, 1969), disminución de la viscosidad bajo campos magnéticos alternantes (Bacri, Perzynsky, & R. Perzynski, 1995; Shliomis & Morozov, 1994); e incluso generación de flujo bajo campos magnéticos rotacionales y de onda viajera (Chaves, Rinaldi, Elborai, He, & Zahn, 2006; Moskowitz & Rosensweig, 1967).

En virtud de lo expuesto, este capítulo tiene como objetivo evaluar el efecto de la aplicación de campos magnéticos uniformes sobre el comportamiento reológico de muestras de crudos pesados colombianos y diluidos con ferrofluido (consulte Anexo A2), a partir del desarrollo de dos principales etapas: i) empleando una **celda magneto-reológica** y ii) Usando un sistema de flujo con dispositivo magnético a escala de laboratorio con una muestra diluida (crudo-ferrofluido). Las pruebas reológicas con la celda con campo magnético permitieron evaluar el efecto de la densidad de flujo magnético, el tiempo de exposición al campo y el tiempo de permanencia sobre las propiedades reológicas de crudos en ensayos rotacionales y oscilatorios. Teniendo en cuenta que, en estudios previos se estableció que la efectividad del campo está determinada por la acción conjunta intensidad-duración (Gonçalves et al., 2011; Loskutova et al., 2008; N. Rocha et al., 2000; Tao & Xu, 2006).

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

3.1. Metodología

3.1.1. Materiales. Se emplearon muestras de crudo pesado deshidratados por sonicación y muestras cabeza de pozo (de C_3 y C_5), maltenos C_{M-1} , C_{M-3} , C_{M-6} , para comprobar la existencia de interacción campo magnético-asfaltenos, y muestras de C_3 diluidas **crudo-ferrofluido** (sección 3.1.2.). Las muestras cabeza de pozo fueron estudiadas teniendo en cuenta que Gonçalves *et al.* (Gonçalves et al., 2011, 2010) reportan que el campo magnético posiblemente interacciona con iones paramagnéticos presentes en la fase acuosa. Para la preparación del ferrofluido, se empleó kerosene como líquido dispersante en una proporción 20% p/p y nanopartículas de magnetita de la línea EMG 1300 de Ferrotec USA Company con las siguientes especificaciones: contenido de óxido de hierro de 60 – 80 %p/p, diámetro nominal de partícula de 10 nm y surfactante polimérico como recubrimiento. De acuerdo con López-López *et al.* (López-López, Durán, Delgado, & González-Caballero, 2005), los portadores líquidos no polares con constante dieléctrica $\epsilon_r < 5$ como el kerosene son estables termodinámicamente (atracción liófila muy baja²¹).

3.1.2. Preparación de las muestras diluidas (crudo-ferrofluido). Las muestras de C_3 diluidas fueron obtenidas siguiendo el protocolo de preparación establecido en un trabajo previo realizado en el grupo de investigación (Mosquera Gonzales & Ortiz Rojas, 2018) y teniendo en cuenta metodologías empleadas en otros estudios (Chin, Park, Kwon, & Park, 2001; López-López, de Vicente, Bossis, González-Caballero, & Durán, 2005; López-López, Durán, et al., 2005). El procedimiento se cita a continuación:

²¹ Atracciones débiles entre las partículas y el disolvente, que son fácilmente superadas por agitación térmica.

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

- i. Se adicionaron nanopartículas a 4 g de kerosene con concentraciones de 0,1; 0,2; 0,6; 1 y 5 %*p/p*.

*En el presente capítulo se empleó la notación C_{k-XX} , donde *XX* es la concentración de nanopartículas. Por ejemplo, la muestra diluida con 0,2% *p/p* de nanopartículas en kerosene corresponde a $C_{k-0,2}$.

- ii. Las suspensiones se agitaron manualmente y se sonicaron por 10 minutos. Posteriormente, se llevaron a un agitador orbital con control de temperatura a 130 rpm y 40 °C por 1 hora o hasta observar una mezcla coloidal estable (ausencia de partículas sedimentas o aglomeradas por efecto de un campo magnético externo). Esta temperatura fue probada previamente y sugerida por los proveedores, debido a que es óptima para estabilizar por completo las colas del agente tensoactivo en la suspensión.
- iii. Los ferrofluidos se mezclaron con muestras de 20g de crudo C_3 y se llevaron nuevamente al agitador orbital por 24 horas para asegurar la completa estabilidad coloidal de las muestras. Se incluyó una muestra patrón de kerosene y crudo en ausencia de nanopartículas ($C_{k-0,0}$, de acuerdo con la notación).

3.1.3. Caracterización magnética: curvas de magnetización. Se empleó un Magnetómetro tipo SQUID QUANTUM DESIGN MPMS XL equipado con EVERCOOL con una fuerza magnetizante (*H*) de [0: 250: 5000] *Oe* para caracterizar las propiedades magnéticas de C_1 y sus respectivos asfaltenos, teniendo en cuenta que es la muestra con mayor contenido másico y como se mencionó previamente, en la literatura se ha discutido sobre el paramagnetismo de estos componentes (Ben Tayeb et al., 2015; Loskutova et al., 2008; Mamin et al., 2016).

3.1.4. Evaluación magneto-reológica. Como se indicó en el capítulo 2, las propiedades reológicas y magneto-reológicas de las muestras se determinaron con un reómetro MCR 302 de

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

Anton Paar con geometría de platos paralelos de 20 mm de diámetro, provisto con una celda magneto-reológica (MRD 170/1T) con densidad de flujo magnético máximo ideal de 1 T (Figura 24). La celda está conectada a una fuente de alimentación que opera en un rango de 0 – 5 A. La Figura 25 muestra el ajuste de la densidad de flujo magnético (B) en función de la corriente (A).

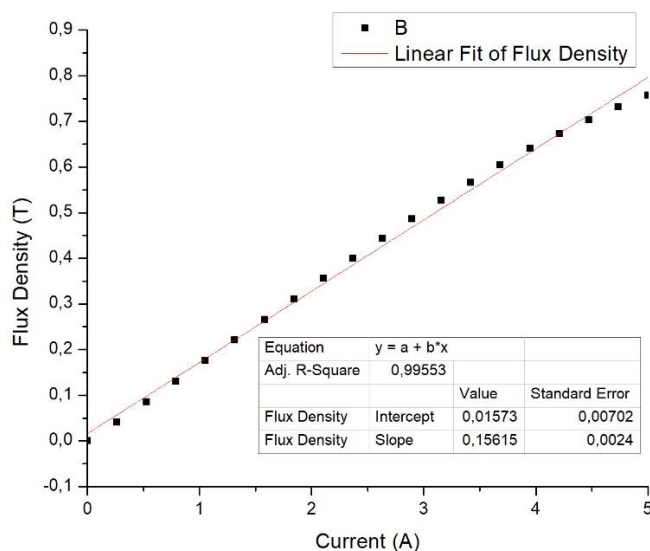


Figura 25 Curva de calibración de la densidad de Flujo magnético en función de la intensidad de corriente.

Toda la evaluación magneto-reológica de las muestras sonicadas, cabeza de pozo y maltenos, se llevaron a cabo a 30 °C, a excepción de C_1 y C_2 , evaluados a 60 °C. Las muestras diluidas se analizaron a 25 °C por efecto de la inclusión del solvente sobre la viscosidad de las muestras. Se siguió el protocolo de iniciación y acondicionamiento de la caracterización reológica: reposo a la temperatura de evaluación durante 30 minutos, distancia entre platos (gap) de 1 mm y ajuste de motor y momento de inercia (reómetro e instrumento de medición), añadiendo una calibración de corriente.

3.1.4.1. Análisis de estabilidad térmica en el sistema. Sobre la estabilidad térmica del sistema se ha dedicado particular interés, considerando que la viscosidad depende significativamente de la temperatura y cualquier modificación de ésta por efecto del flujo de

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

corriente eléctrica (usada en la generación del campo magnético) y/o cizalla pueden dar lugar a mediciones erróneas (Odenbach, 2002). Según Odenbach (Odenbach, 2002), la temperatura debe mantenerse con una precisión de $\pm 0,1 K$. En el caso de crudos pesados y extra-pesados usualmente se emplea el modelo de Arrhenius $\left(\eta(T) = \eta_0 e^{\frac{E_a}{RT}}\right)^{22}$ para describir la dependencia de la viscosidad con la temperatura, sin embargo, se ha encontrado que, en la mayoría de los casos, a temperaturas muy bajas ($\sim -20^\circ C$, sobre la transición vítrea) estos fluidos experimentan modificaciones más drásticas en la viscosidad y se desvían del modelo (Abivin et al., 2012). Alba *et al.* (Alba, Busse, List, & Angell, 1990) caracterizaron varios materiales, incluidos hidrocarburos, a través del concepto “fragilidad” y su relación con la transición vítrea. La ecuación WLF suele emplearse para modelar el comportamiento de materiales que se desvían del modelo de Arrhenius o conocidos en la literatura como materiales vítreos²³ (Abivin et al., 2012). En virtud de lo anterior y conociendo la sensibilidad térmica de estos fluidos, se efectuó un análisis térmico en el sistema con la muestra de crudo pesado C_3 a $30^\circ C$ y un flujo de corriente de 5 A, empleando una cámara termográfica de radiación infrarroja (rango de temperatura de $-20^\circ C$ a $200^\circ C$ y sensibilidad térmica menor a $0,15^\circ C$). El procedimiento se ilustra en la Figura 26 y tuvo en cuenta las sugerencias de Odenbach (Odenbach, 2002): se probó en condiciones estáticas y con cizallamiento, considerando el calentamiento por disipación viscosa- En cizalla, el campo se aplicó a partir del minuto 10 hasta el final del experimento (siguiendo la metodología de la sección 3.1.4.2. de análisis en flujo transitorio). En cada fotografía se cambió la muestra y previo a cada

²² Donde η es la viscosidad (Pa · s), E_a es la energía de activación $\left(\frac{J}{mol}\right)$, T la temperatura (K), η_0 una constante y R la constante universal de los gases $\left(\frac{J}{K \cdot mol}\right)$ (Odenbach, 2002).

²³ Materiales que tienen la estructura microscópicamente desordenada de un líquido y las propiedades mecánicas de los sólidos (consultar (Odenbach, 2002)).

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

prueba, ésta se acondicionó térmicamente durante 30 minutos a 30°C para garantizar un equilibrio termodinámico.

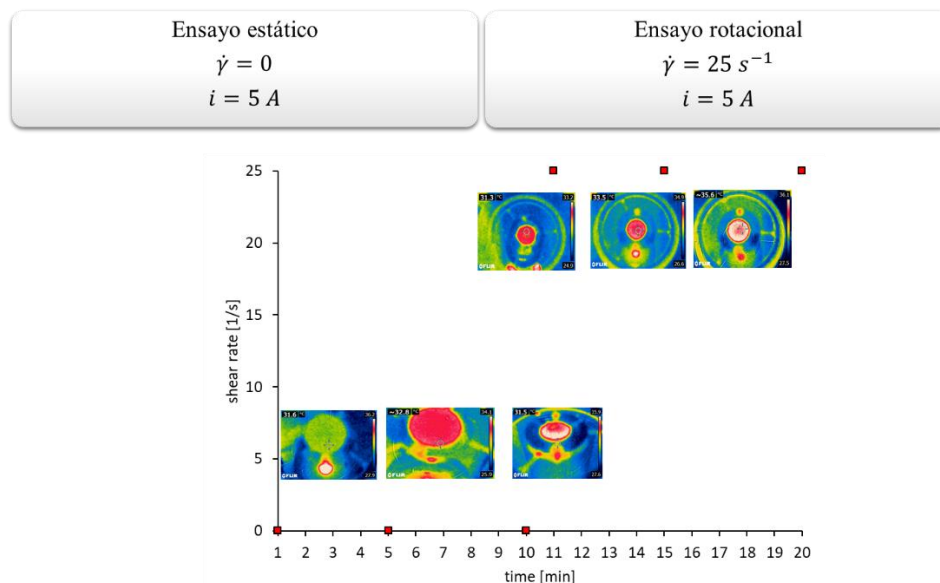


Figura 26 Representación esquemática del análisis del comportamiento térmico del sistema, bajo la acción de un campo magnético externo sobre la muestra de crudo pesado C_3 . Los puntos rojos indican el tiempo en el que se tomó cada fotografía

3.1.4.1.1. Sistema de control de temperatura. Con base en los mapas térmicos obtenidos con la cámara termo-gráfica, se adecuó un sistema de control en línea, empleando una termocupla PT-100. Ésta mide la temperatura de la celda y envía la señal al baño térmico, que ejerce las funciones de controlador detectando las desviaciones y estableciendo las medidas correctivas.

3.1.4.2. Análisis en flujo transitorio. En este ensayo se evaluó el comportamiento de flujo transitorio en curvas de viscosidad en el tiempo (a razón de deformación constante de 25 s^{-1}), aproximando el fenómeno a escenarios de transporte en campo para todas las muestras (sonicadas, cabeza de pozo, maltenos y diluidas). El análisis se dividió en tres zonas:

- i. *Flujo transitorio sin campo:* se registró la viscosidad durante los primeros 10 minutos en ausencia de campo magnético.

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

- ii. *Aplicación del pulso magnético:* la duración del pulso y la intensidad de corriente se fijaron en 5 min. y 4 A, teniendo en cuenta que en pruebas preliminares no hubo modificaciones significativas en la viscosidad a intensidades de corriente y tiempos menores, asimismo se evitó prolongar el tiempo de exposición para prevenir modificaciones significativas de la viscosidad por efectos térmicos. Se construyó una curva para cada muestra.
- iii. *Recuperación:* se registró la viscosidad posterior a la aplicación del pulso para evaluar el tiempo de permanencia del efecto, considerando que en varias investigaciones aseguran que se mantuvo por períodos prolongados posterior al tratamiento (entre 8 y 11 horas) (Homayuni, Hamidi, Vatani, Shaygani, & Faraji Dana, 2011; N. Rocha et al., 2000; Tao & Gu, 2015; Tao & Xu, 2006).

3.1.4.3. Efecto magneto-viscoso a diferentes velocidades de deformación. Con base en los resultados obtenidos del análisis en flujo transitorio, en el que se comprobó la ausencia de un efecto magneto-reológico sobre las muestras no-diluidas (sonicadas, cabeza de pozo y maltenos), además de la respuesta dominante de la muestra $C_{k-5,0}$ al campo; se evaluó el efecto magneto-viscoso sobre esta muestra a tres niveles de velocidad de cizallamiento: 1, 25 y 70 s^{-1} con rampas de densidad de flujo magnético entre 0-0,6473 T.

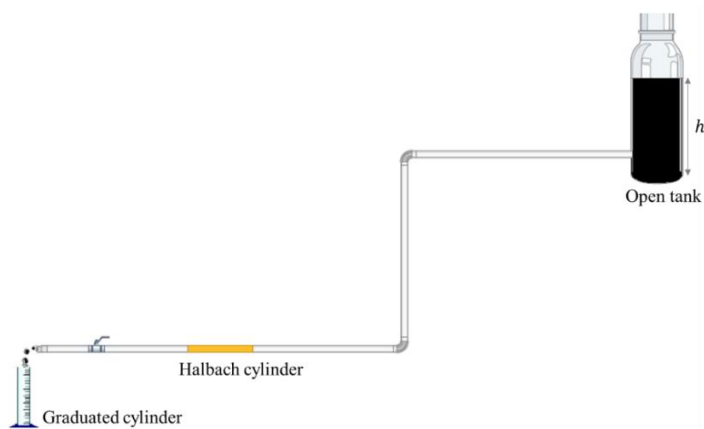
3.1.5. Diseño de un sistema de flujo con campos magnéticos uniformes. Se diseñó un piloto a escala de laboratorio para representar el flujo en tubería de una muestra intermedia $C_{k-2,5}$ (con 30% p/p de disolvente, teniendo en cuenta que en el Manual del Transportador OCENSA se especifica un máximo de viscosidad de 300 cSt (Oleoducto Central S.A., 2011)) bajo la acción de un campo magnético externo uniforme perpendicular a la dirección del flujo, generado por un cilindro Halbach (Figura 27). Este cilindro se construyó a partir de una combinación especial de

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

imanes permanentes de NdFeB (N48H) con un recubrimiento de latón (H62) dispuestos para reforzar el campo magnético en la coordenada axial mientras se elimina por interferencia el campo magnético en el exterior; tiene una longitud de 150 mm, un diámetro interno de 11 mm y externo de 32 mm y genera un campo magnético diametral uniforme con 1 T de densidad de flujo magnético en el centro de la coordenada axial (Consultar Anexo A3).

Se adecuó un sistema de medición de volumen empleando una probeta de $10 \pm 0,1$ ml corriente abajo del cilindro Halbach. El flujo fue generado por efecto de la gravedad usando un frasco abierto de 4082 ml (400 mm de altura) y tubos de 10 mm de diámetro externo (2 mm de calibre). Debido a que la superficie del orificio de salida es mucho menor que la superficie transversal del tanque (nivel), la velocidad del fluido en la sección mayor es despreciable $v_1 \approx 0$ comparada con la velocidad del fluido en la sección menor, esto es, la variación de la altura del fluido es aproximadamente igual a cero ($\Delta h \sim 0$) y puede garantizarse un caudal volumétrico aproximadamente constante.

De esta forma, con el campo magnético estático uniforme, se realizaron pruebas a un único caudal volumétrico, registrando sus variaciones ante la presencia y no presencia del campo. A partir de dichas mediciones, se construyeron curvas de volumen en función del tiempo (V vs t) y se analizó el efecto magneto-viscoso sobre esta muestra.

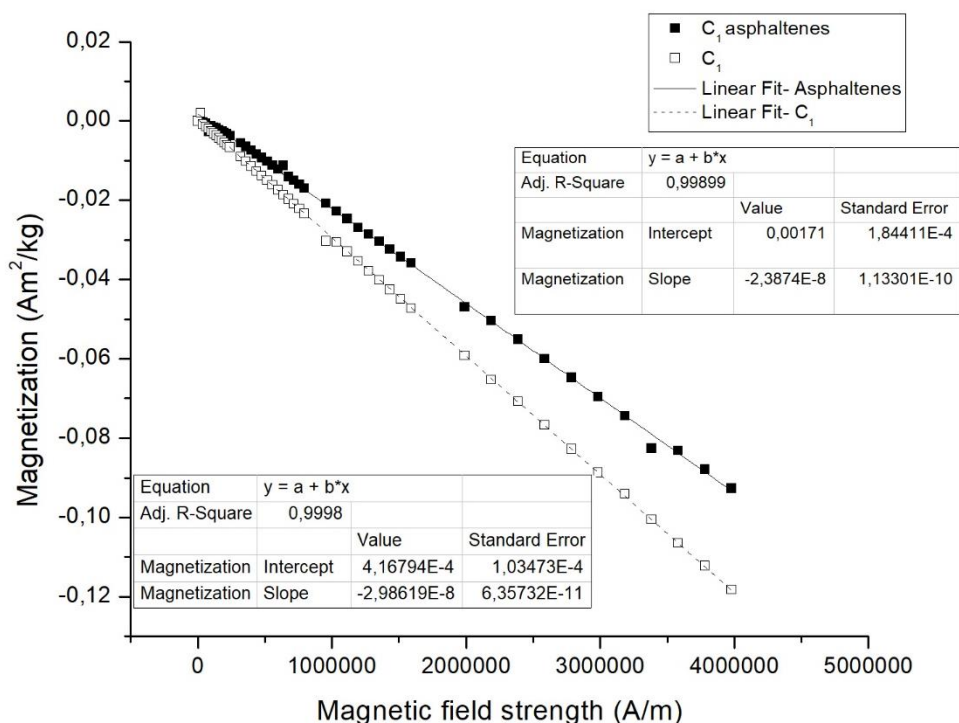


EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

Figura 27 Montaje experimental con campo magnético uniforme.

3.2. Resultados y discusión

3.2.1. Caracterización magnética: curvas de magnetización. La Figura 28 muestra las curvas de magnetización del crudo C_1 y sus respectivos asfaltenos y se observa un comportamiento diamagnético, esto es, la magnetización disminuye con el aumento del campo magnético (Fisher, 2013; Alex A Kaufman, Hansen, & Kleinberg, 2008; Spaldin, 2010).

Figura 28 Curvas de magnetización de C_1 y sus asfaltenos.

De acuerdo con la literatura, un material que sufre un proceso de imanación genera un alineamiento de los momentos magnéticos internos con el campo aplicado, que están asociados al movimiento de cargas en una trayectoria cerrada. Teniendo en cuenta las dimensiones extremadamente pequeñas de los átomos, la corriente asociada con el movimiento de un electrón se puede tratar como un dipolo magnético. En un átomo libre, el momento magnético está asociado a dos efectos (Alex A Kaufman et al., 2008; Spaldin, 2010):

- i. El momento angular orbital del electrón alrededor del núcleo que es análogo a la electro-dinámica clásica.

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

- ii. El spin electrónico, que es una propiedad mecano-cuántica y que, en algunas ocasiones puede ser interpretada desde el punto de vista clásico como la rotación del electrón sobre su propio eje.

Además, hay momentos magnéticos asociados con el movimiento de protones y neutrones dentro del núcleo, sin embargo, son varios órdenes de magnitud menores que los debidos al movimiento de electrones (Alex A Kaufman et al., 2008). En los materiales diamagnéticos los fenómenos de agitación térmica dan lugar a un movimiento aleatorio de estos dipolos, en algunos casos acompañado de colisiones. En efecto, los momentos magnéticos se anulan y la muestra no presenta magnetización neta (Fisher, 2013; Alex A Kaufman et al., 2008; Spaldin, 2010). Si el material es sometido a un campo magnético externo, según la ley de inducción de Faraday, se establecerá un momento magnético en éste, mientras el flujo magnético varíe en el tiempo. Este flujo magnético dependiente del tiempo crea una fuerza electromotriz inducida que circula por todo el material diamagnético, por lo tanto, hay una diferencia de potencial; o, en otras palabras, se establece un campo eléctrico inducido dentro del material. Cualquier partícula cargada colocada dentro de un campo eléctrico experimenta una fuerza eléctrica de atracción o repulsión dependiendo del signo de la carga. En el caso de los materiales diamagnéticos, el punto de interés es establecer qué sucede con los electrones que orbitan el núcleo en direcciones opuestas. Cada uno experimenta la misma fuerza eléctrica y, por lo tanto, están sometidos al mismo torque externo en su movimiento de rotación. Sin embargo, debido a que un electrón se mueve en sentido horario sobre el núcleo y el otro se mueve en sentido anti-horario, la velocidad angular de un electrón y, por lo tanto, el momento angular, aumentan, mientras que la velocidad y el momento angular del otro electrón disminuyen. Dado que el momento magnético del electrón es directamente proporcional a su momento angular total y, que los momentos angulares de los dos electrones no

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

son iguales, cada electrón tiene un valor diferente de momento magnético. Los dos momentos son antiparalelos entre sí y ya no suman vectorialmente cero. Por lo tanto, se induce un momento magnético neto en la sustancia diamagnética. Esta magnetización es proporcional a la intensidad magnética externa (\mathbf{H}), pero opuesta. De esta manera, la relación entre la magnetización (\mathbf{M}) y la intensidad de campo (\mathbf{H}), denominada susceptibilidad magnética (χ) tiene un valor negativo ($-2,3874 * 10^{-8} \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$ para C_1 y $-2,98619 * 10^{-8} \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$ para los asfaltenos de C_1 -Figura 28). Este efecto desaparece cuando el flujo magnético externo deja de depender del tiempo (Fisher, 2013). La derivación clásica de χ es conocida como la teoría de Langenvin, que explica la susceptibilidad negativa en términos del movimiento de electrones, como se mencionó previamente (para una explicación detallada consulte (Alex A Kaufman et al., 2008; Spaldin, 2010)).

Con base en lo anterior, se cuantificó la susceptibilidad magnética másica del crudo C_1 y sus asfaltenos y se comparó con otros estudios (Ivakhnenko & Potter, 2004). Estos resultados indican susceptibilidades magnéticas del orden de la susceptibilidad del bismuto ($-1.7 * 10^{-8} \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$ (Simon & Geim, 2000)), una de las sustancias más fuertemente diamagnéticas y con gran potencial en aplicaciones físicas por fenómenos como levitación diamagnética (Simon & Geim, 2000). En la Figura 29 se ilustra el criterio mínimo de levitación diamagnética en función de χ , definido como (Watanabe, 2002):

$$B \frac{dB}{dZ} = \mu_0 \rho \frac{g}{\chi} \quad (\text{Ec. 27})$$

Donde, B es la densidad de flujo magnético, $\frac{dB}{dZ}$ la tasa de cambio del campo magnético en la coordenada axial, g es la gravedad ($\frac{\text{m}}{\text{s}^2}$), ρ es la densidad ($\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$), μ_0 la permeabilidad magnética del vacío ($\frac{\text{N}}{\text{A}^2}$).

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

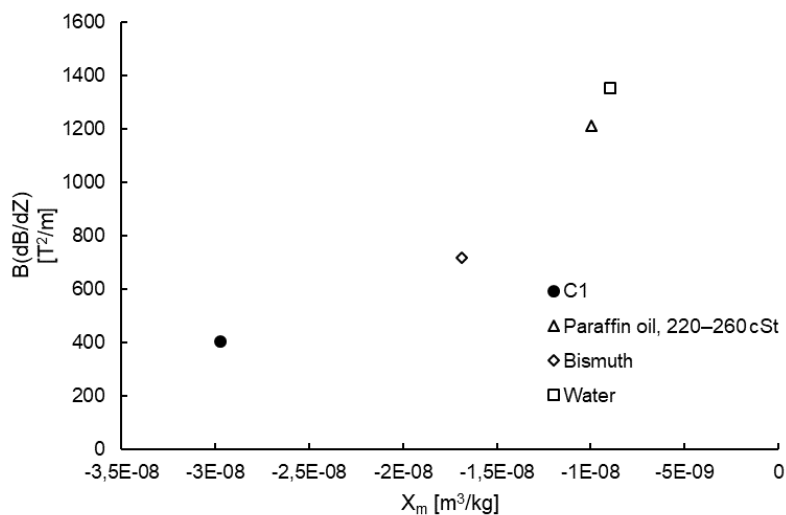


Figura 29 Criterio mínimo de levitación diamagnética en función de χ para diferentes materiales.

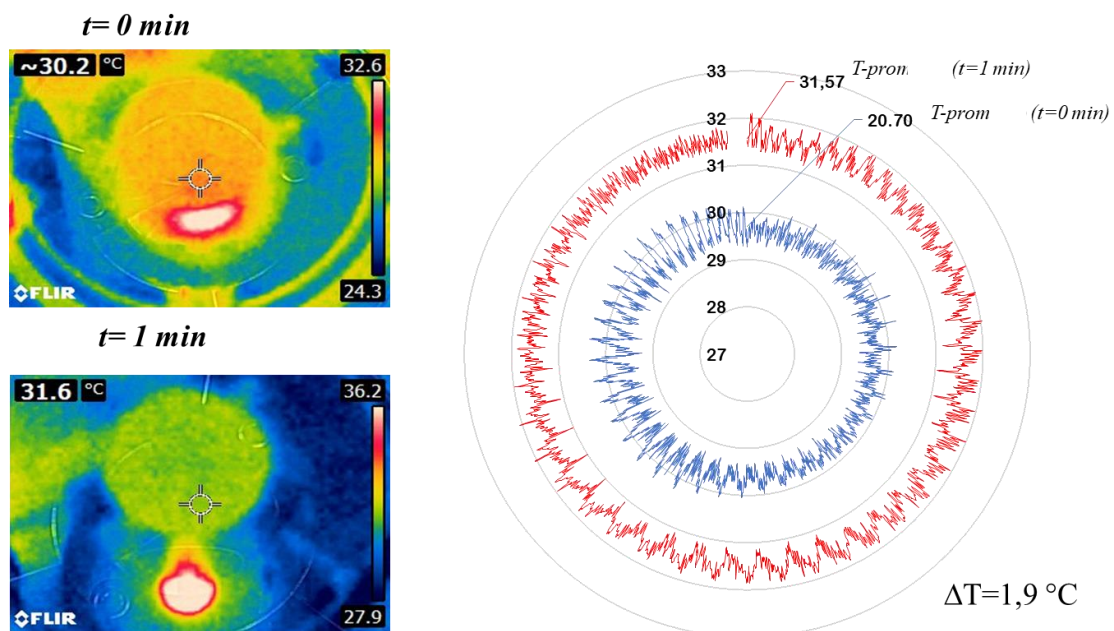
Pese a su comparabilidad con el bismuto, para estos materiales la susceptibilidad magnética es excesivamente baja y no se compara con el paramagnetismo y ferromagnetismo. Esta respuesta diamagnética en crudos ya ha sido comprobada en otros estudios (Gonçalves et al., 2011; Ivakhnenko & Potter, 2004; N. Rocha et al., 2000) y resulta muy poco probable que un campo magnético externo ejerza una influencia sobre las fuerzas de interacción intermoleculares. Rocha et al. (N. Rocha et al., 2000) afirman que estos efectos podrían verse potenciados al aumentar los agregados entre partículas sólidas. Sin embargo, todo parece indicar que las explicaciones físicas del fenómeno continúan carentes de fundamentos.

3.2.2. Análisis de estabilidad térmica en la celda magneto-reológica.

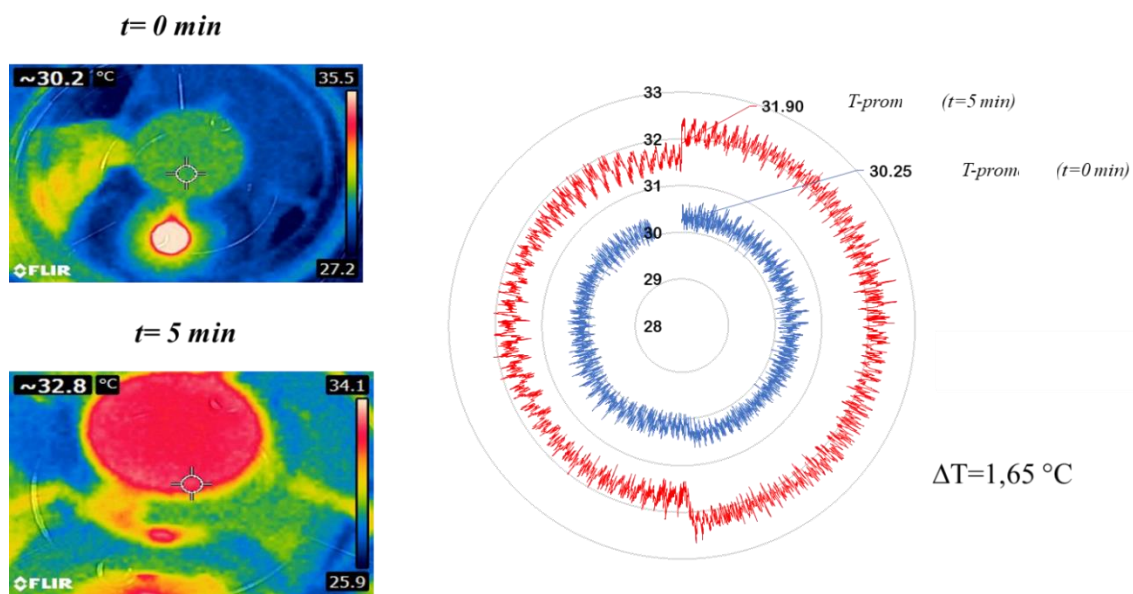
3.2.2.1. Ensayos estáticos. La Figura 30 muestra los mapas térmicos del disco inferior de la celda magneto-reológica con el crudo C_3 , sometido a pulsos de corriente eléctrica de 5 A con duración de 1, 5 y 10 minutos. Los gráficos radiales muestran valores aleatorios de temperatura en la región del crudo calculados con el Software FLIR tools de la cámara y el promedio de éstas.

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

A



B



EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

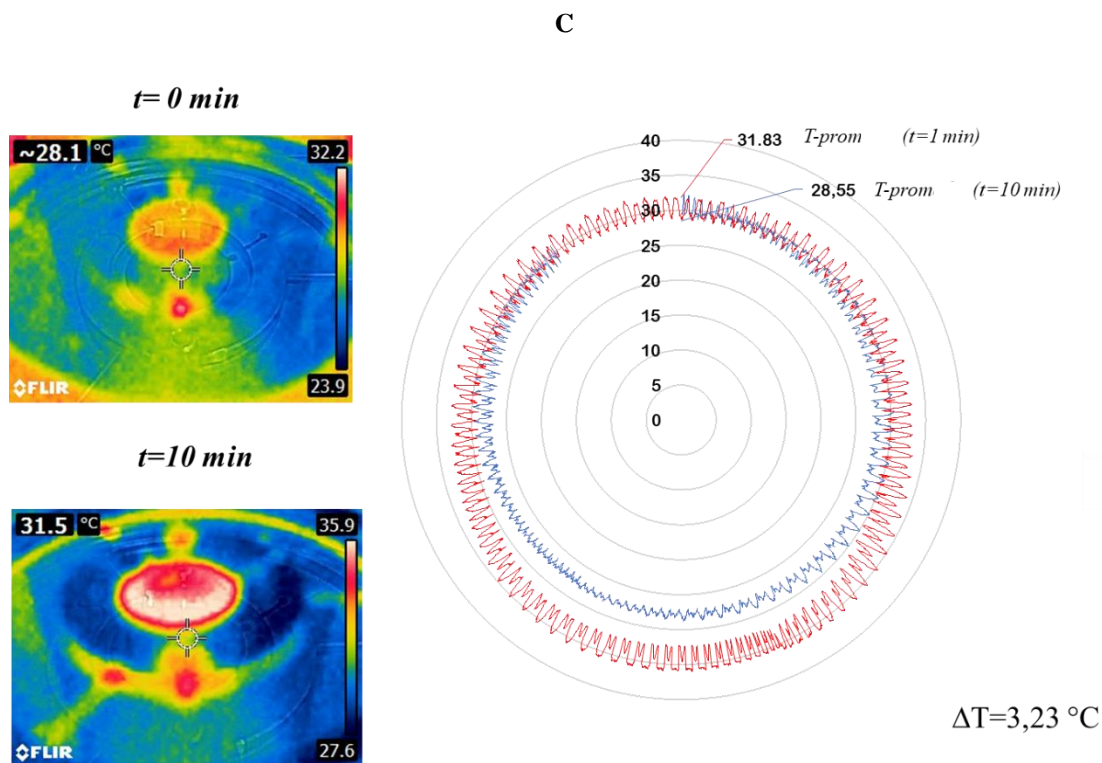


Figura 30 Fotografías térmicas del plato inferior de la celda magneto-reológica estática con crudo C_3 y 5 A de corriente con duración de A) 1 min B) 5 min y C) 10 min

Los resultados indican que, incluso en condiciones estáticas, la temperatura de la muestra es afectada por inexactitudes en el diseño de la celda magneto-reológica, añadiendo que modificaciones de temperatura del orden de los 3°C en el crudo C_3 , pueden generar variaciones de aproximadamente un 30% del valor de su viscosidad (a 30°C), como se ilustra en la Figura 31. En esta figura, además se demuestra, como se mencionó en la metodología, que la dependencia de la viscosidad con la temperatura de los crudos pesados no sigue estrictamente el comportamiento de Arrhenius sobre varios rangos de temperatura. Asimismo, que el modelo WLF, describe la viscosidad con mayor exactitud (Abivin et al., 2012).

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

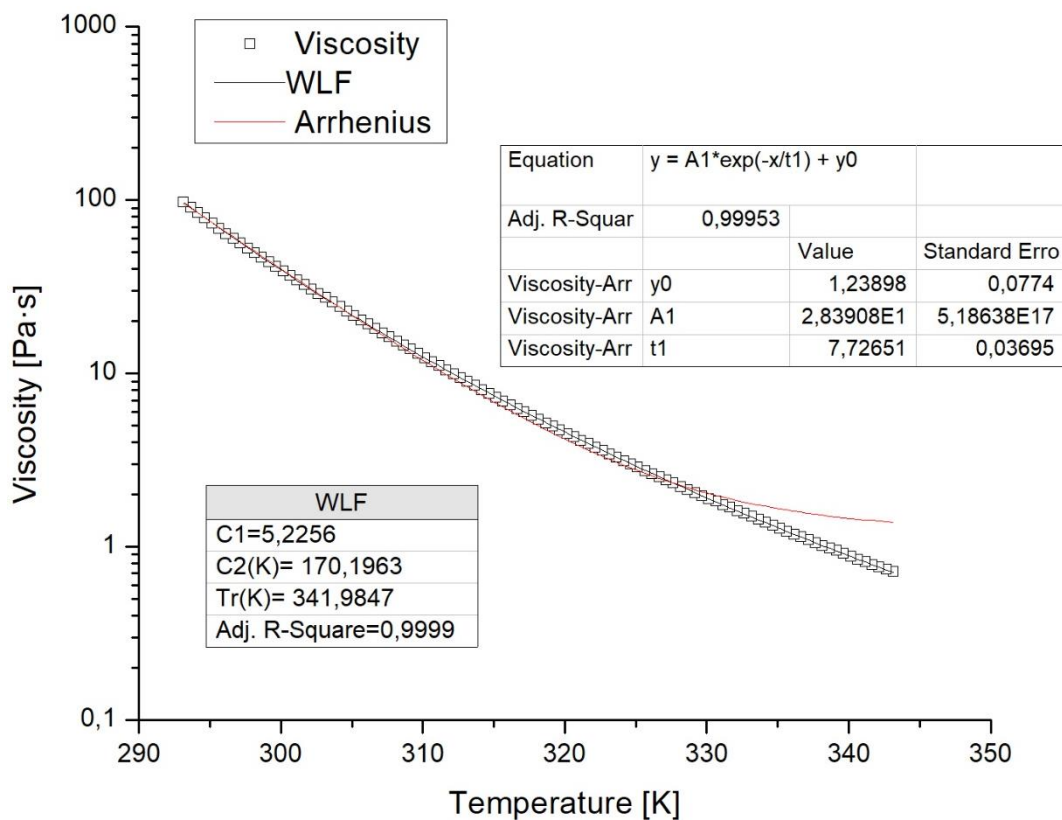


Figura 31 Comparación de la viscosidad a cizalla cero ($0,5 \text{ s}^{-1}$) aproximada a los modelos de Arrhenius y WLF del crudo C_3 .

3.2.2.2. Ensayos rotacionales. Los efectos térmicos bajo condiciones de cizalla muestran aumentos de temperatura de hasta $6,9^\circ\text{C}$ con un pulso magnético de 10 minutos, que representa un 54% de variación en la viscosidad a 30°C , como se ilustra en la Figura 32. Modificaciones de esta magnitud inhabilitan por completo el análisis magneto-reológico sobre todas las muestras.

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

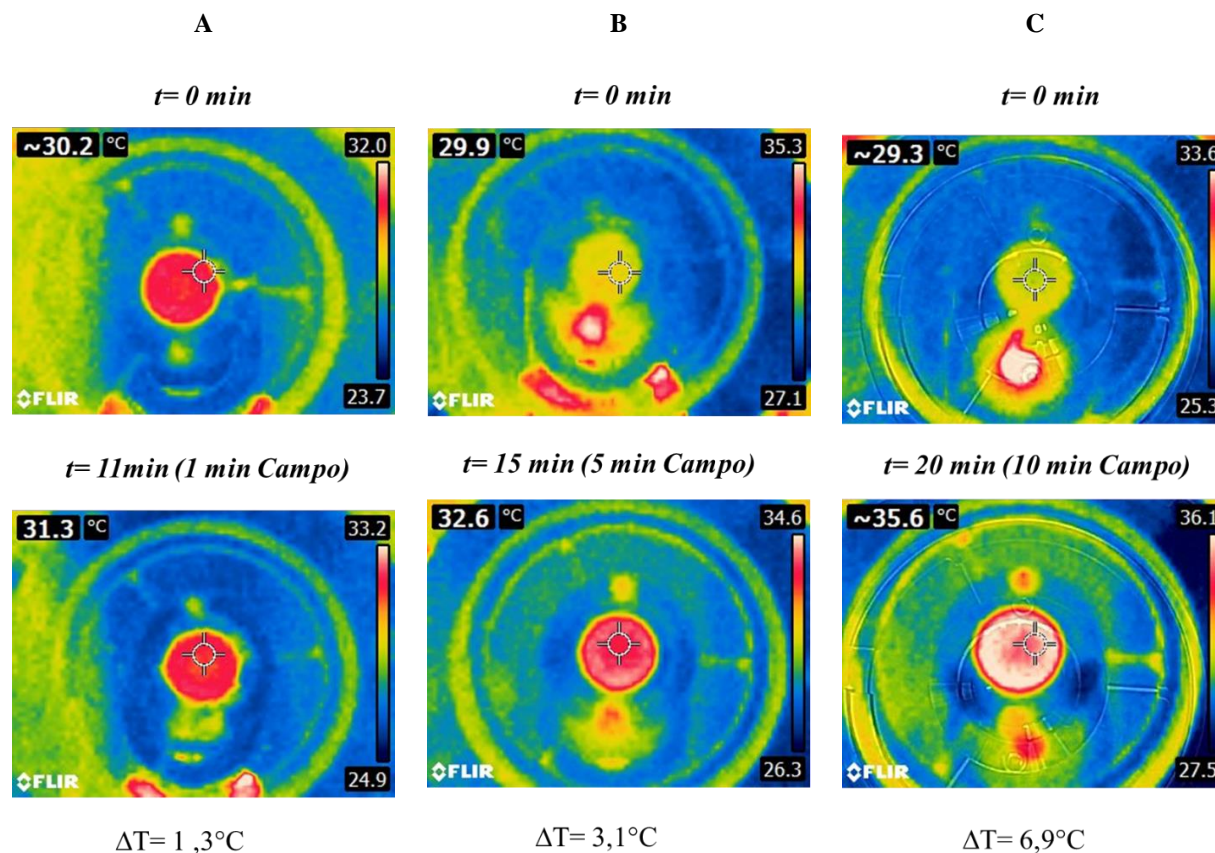


Figura 32 Fotografías térmicas del plato inferior de la celda magneto-reológica en ensayos rotacionales (tasa de cizallamiento de 25 s^{-1}) con crudo C_3 y 5 A de corriente con duración de A) 1 min B) 5 min y C) 10 min.

Como solución se adecuó un sistema de control, empleando una termocupla PT-100 que mide la temperatura de la celda y envía la señal al baño térmico para que ejerza las funciones de controlador. En la Figura 33, se muestra una comparación de dos curvas de flujo transitorio (viscosidad en el tiempo) de C_4 con un pulso de campo magnético de $0,6473 \text{ T}$ y 5 minutos en la celda con sistema de control y en ausencia de éste.

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

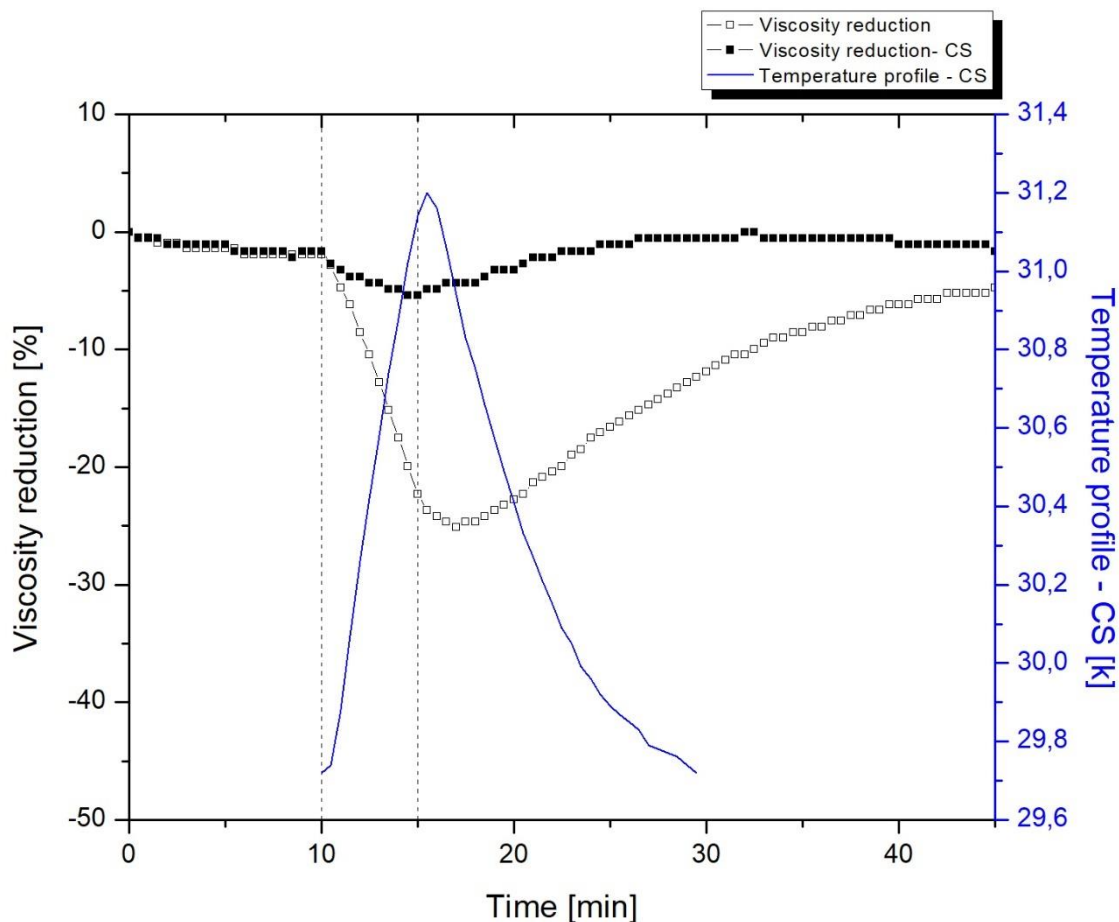


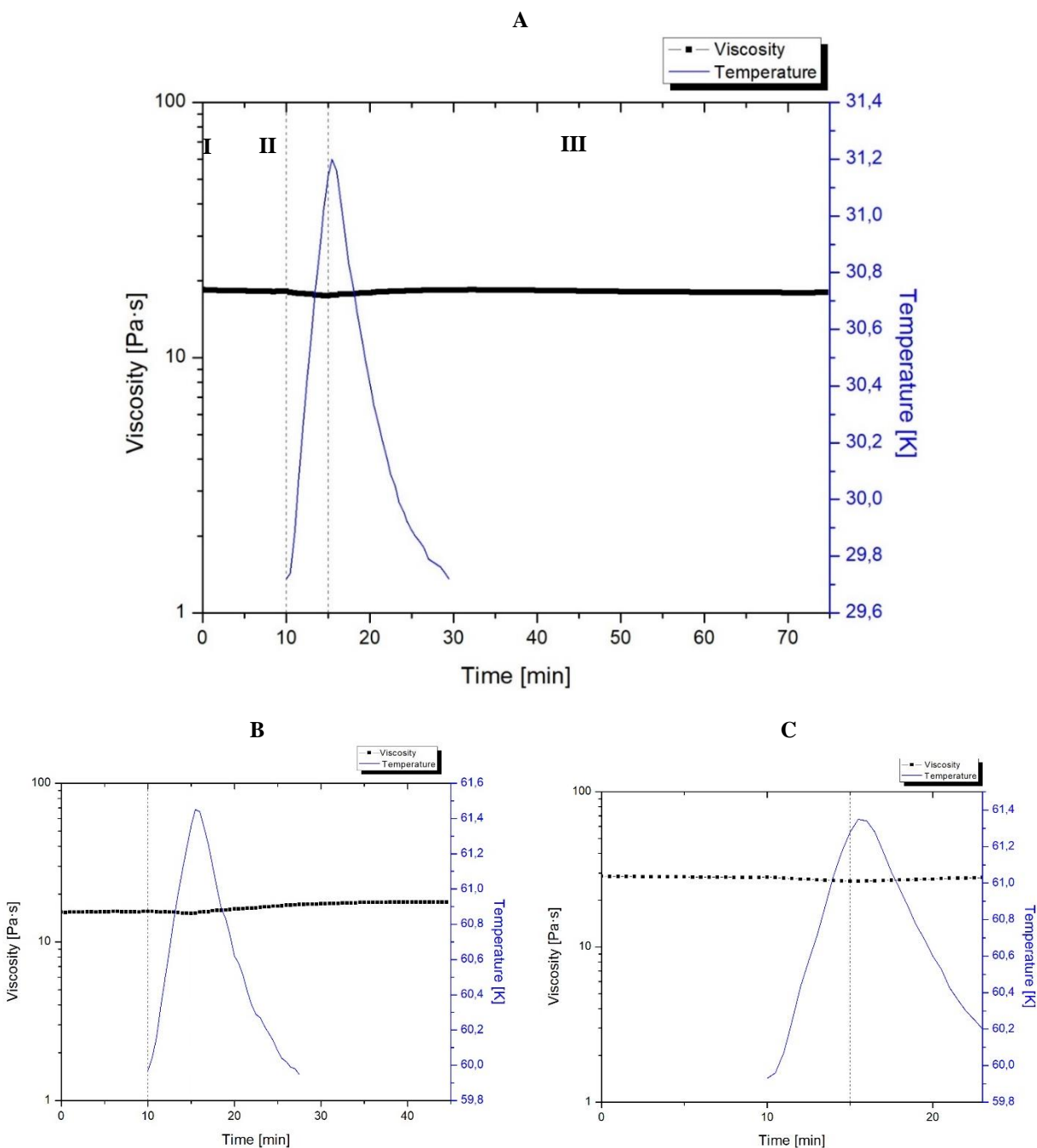
Figura 33 Modificaciones en la viscosidad de C_4 por efecto de la acción de un pulso magnético externo uniforme de 0,6473 T y 5 minutos en la celda magneto-reológica con sistema de control (puntos rellenos) y en ausencia de éste (puntos vacíos). El perfil de temperatura corresponde a la muestra evaluada con el sistema de control.

Estos resultados muestran que, pese a que el sistema logra controlar el excesivo incremento de temperatura, se continúa evidenciando un ligero aumento; posiblemente porque el tiempo que tarda en disminuir la temperatura del fluido de refrigeración y actuar sobre la celda supera el de la tasa de incremento de temperatura local.

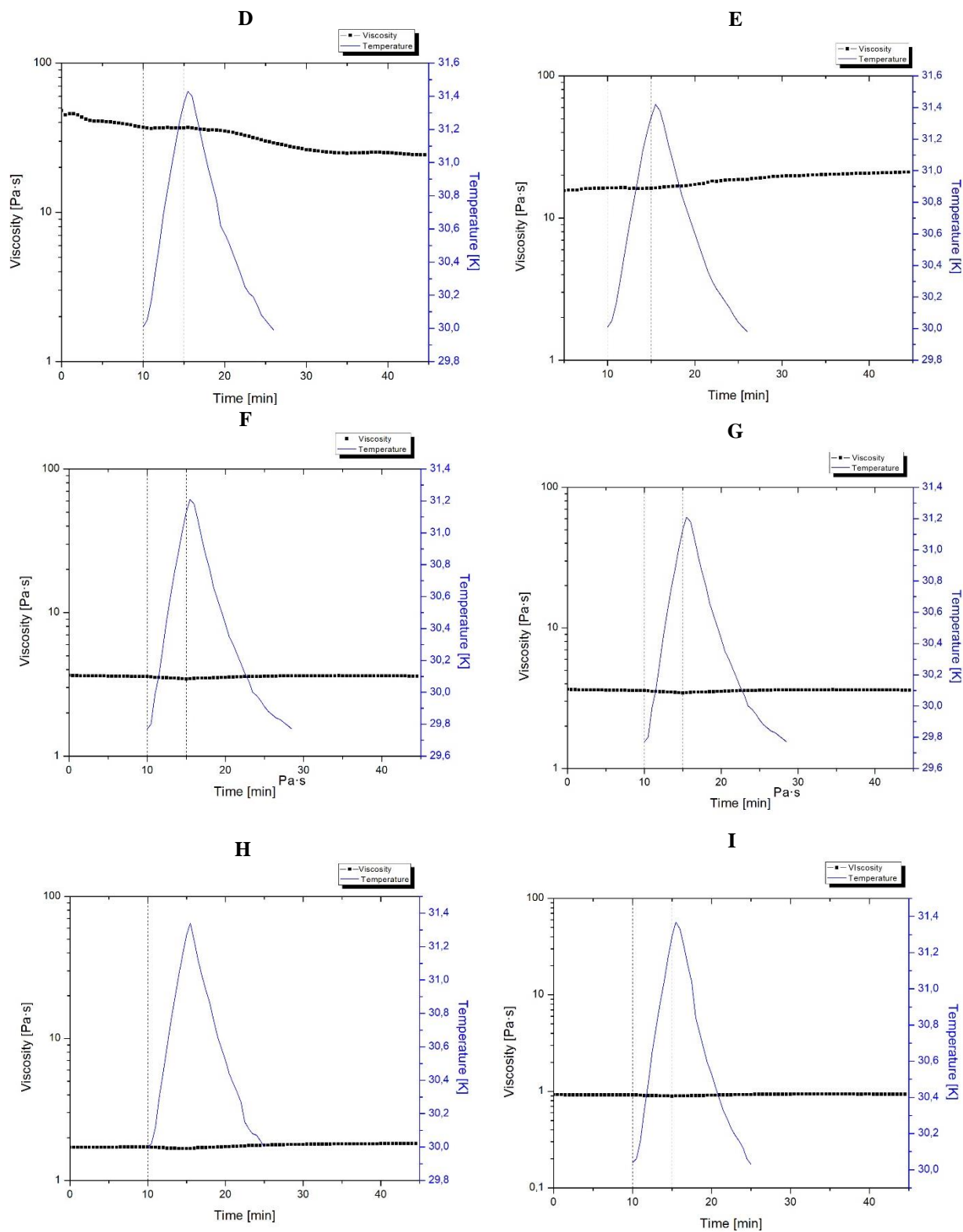
3.2.3. Análisis en flujo transitorio. Teniendo en cuenta que los crudos presentaron un comportamiento diamagnético y que, como se mencionó previamente, la susceptibilidad magnética es excesivamente baja y no comparable con el paramagnetismo y ferromagnetismo; se evaluó su respuesta magneto-reológica en curvas de flujo transitorio y empleando las mayores

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

densidades de flux magnético ($0,6473 T$ máximo, para evitar sobrecalentamiento), así como tiempos de exposición al campo moderados (5 minutos), considerando que Rocha et al. (N. Rocha et al., 2000) establecen que pese a su diamagnetismo, el efecto puede ser potenciado por un aumento en el número de asociaciones de partículas sólidas. Los resultados para las muestras deshidratadas, maltenos y muestras cabeza de pozo se ilustran en la Figura 34.



EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS



EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

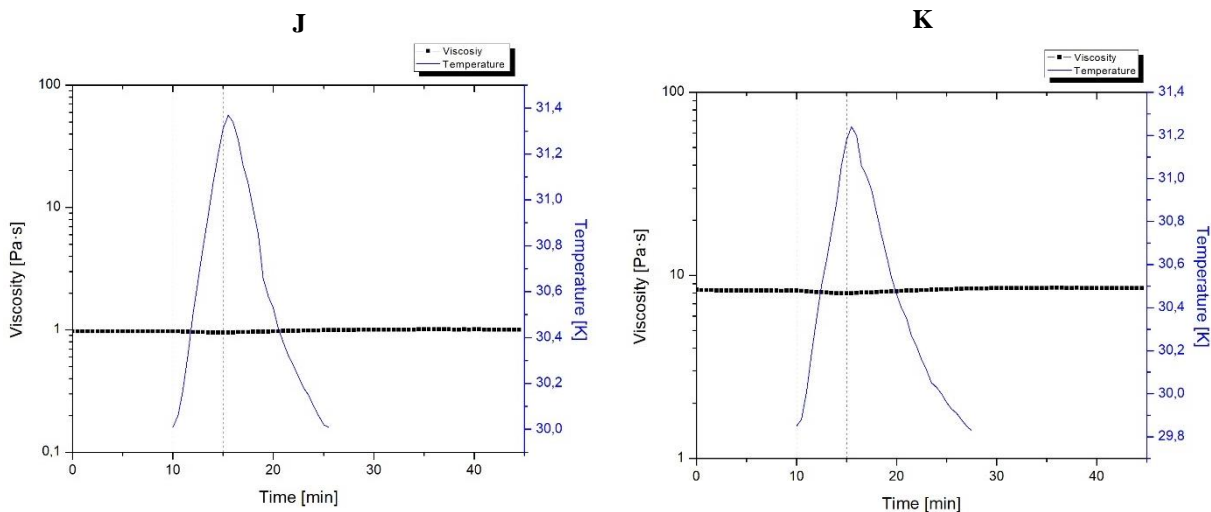


Figura 34 Curvas de flujo transitorio en I ausencia de campo, II con un pulso magnético de 0,6473 T y 5 minutos (región entre las líneas punteadas) y III en ausencia de campo de las muestras deshidratadas, maltenos y muestras cabeza de pozo: A) C_4 , B) C_2 , C) C_1 , D) C_3 , E) C_3 -cabeza de pozo, F) C_5 , G) C_5 -cabeza de pozo, H) C_6 , I) C_{M-6} , J) C_{M-3} y K) C_{M-1} .

En general, no se observa un efecto magneto-viscoso sobre las muestras deshidratadas, maltenos y cabeza de pozo. Los efectos térmicos perturban la respuesta mecánica de las muestras, de manera que las ligeras disminuciones en la viscosidad están seguramente ligadas a aumentos de temperatura. Sin embargo, descartar por completo posibles interacciones campo-crudo no resulta conveniente, teniendo en cuenta los resultados precedentes en torno a este tema (Gonçalves et al., 2011, 2010; Jiang et al., 2014; Loskutova et al., 2008; N. Rocha et al., 2000; Tao & Xu, 2006). También hay investigaciones relacionadas en las que se han empleado materiales diamagnéticos que han logrado alineaciones inducidas magnéticamente. Tian *et al.* (Tian et al., 2018) comprobaron recientemente que un campo magnético puede lograr la alineación de nano-plaquetas de grafeno suspendidas en N-metil-pirrolidona-NMP (con concentración de $100 \frac{\mu\text{g}}{\text{ml}}$). Este fenómeno permitió a estos investigadores confirmar que, con la acción de un campo magnético externo en el grafeno, se induce un campo magnético débil de acción contraria, fenómeno conocido como **diamagnetismo de Landau**. La Figura 35 es un esquema representativo

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

del efecto del campo sobre las nano-plaquetas de grafeno. Adicionalmente, se identificaron dos regímenes comportamentales:

- i. En ausencia de campo en donde dominan los mecanismos de rotación Browniana (RBM, rotational Brownian motion).
- ii. En presencia de campo en donde domina el diamagnetismo de Landau (LDM, Landau diamagnetism).

Hay un tercer mecanismo relacionado con las fuerzas viscosas que retardan los movimientos rotacionales de las nano-plaquetas y reprimen los dos regímenes, RMB y LDM. La Ec. 28 compara cualitativamente lo anterior, cada expresión representa LDM, RBM y la fuerza viscosa macroscópica, respectivamente (Tian et al., 2018):

$$N \ll \frac{Ae^2}{2\pi\mu_{eff}} \vec{B} \cdot \nabla B \ll ADv_{avg} |\nabla m_i^{NMP}| \ll A\rho v \quad (\text{Ec. 28})$$

Donde, \ll denota “comparable con”; N es equivalente con Newton; A es el área efectiva del plano basal de las nano-plaquetas; μ_{eff} es la masa efectiva del electrón π en el grafeno; B es la densidad de flujo magnético; D es el coeficiente de difusión de masa; v_{avg} la velocidad promedio de las partículas del solvente (N-metil-pirrolidona-NMP); m_i^{NMP} la masa de NMP en un volumen de control microscópico unitario; ρ y v la densidad y viscosidad macroscópicas del solvente.

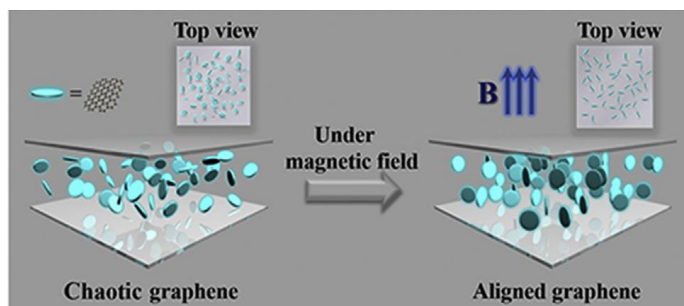


Figura 35 Representación esquemática de nano-plaquetas de grafeno suspendidas en N-metil-pirrolidona en ausencia y presencia de campo magnético. La imagen de la izquierda muestra nano-plaquetas gobernadas por mecanismos de rotación browniana en ausencia de campo, mientras que a la derecha se observa una alineación magnética provocada por el diamagnetismo de Landau. Adapato de (Tian et al., 2018)

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

Esta analogía podría ser comparable con los resultados experimentales observados previamente en crudos. Probablemente los efectos magneto-viscosos no son fácilmente evidenciables dada la magnitud de las fuerzas viscosas, en especial sobre crudos pesados y extra-pesados. Con la muestra de crudo diluida $C_{k-0,0}$, tampoco fue posible observar respuesta al campo.

Tian et al. (Tian et al., 2018) también demostraron que el aumento de temperatura retrasa la aparición del régimen LDM y este fenómeno posiblemente dificulta en mayor medida evidenciar algún tipo de efecto en la celda magneto-reológica, teniendo en cuenta los problemas de sobrecalentamiento local.

Por otra parte, en las muestras diluidas se evidencian saltos súbitos de la viscosidad en presencia del campo y este efecto aumenta en función de la concentración de nanopartículas (Figura 37). Chand et al. (Chand, Shankar, Noorjahan, Jain, & Pant, 2014) observaron resultados semejantes en mezclas de fluidos magneto-reológicos y ferrofluidos (en concentraciones volumétricas de 5%, 10% y 20%) en curvas de flujo transitorio divididas en tres regiones ($B = 0$; $B = 0.1 T$; $B = 0$); en presencia del campo magnético también evidenciaron incrementos de viscosidad que relacionaron con la formación de estructuras lineales inducidas magnéticamente. Esta formación de agregados o cadenas fue rigurosamente estudiada por Odenbach (Odenbach, 2002; Zubarev, 2002) en ferrofluidos concentrados (7 % *vol.* – 28 % *vol.* con surfactante); de acuerdo con este autor el factor más importante para describir este fenómeno es el parámetro de interacción λ , definido como:

$$\lambda = \frac{\mu_0 M_0^2 V}{24 k_B T} \quad (\text{Ec. 29})$$

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

Donde, μ_0 es la permeabilidad magnética del vacío $\left(\frac{\text{Vs}}{\text{Am}}\right)$, M_0 es la magnetización espontánea $\left(\frac{\text{A}}{\text{m}}\right)$; V es el volumen medio de las partículas magnéticas (m^3); k_B es la constante de Boltzmann $\left(\frac{\text{J}}{\text{K}}\right)$ y T es la temperatura (K). Este parámetro adimensional describe una relación entre las interacciones inter-particulares y la energía térmica. De esta manera, la formación de cadenas puede ocurrir si las interacciones son lo suficientemente fuertes para superar el movimiento térmico de las partículas, es decir, esta formación solo aparecerá para valores de λ significativamente mayores a la unidad ($\lambda \gg 1$). Para nano-partículas de magnetita de 10 nm^{24} como las empleadas en esta investigación, $\lambda = 1,3$ ⁽²⁵⁾. Este valor indica una baja probabilidad de formación de cadenas lineales. Sin embargo, es muy común que estas nanopartículas magnéticas presenten distribuciones de tamaño entre $0 - 20 \text{ nm}$, como se ilustra en la Figura 36. De acuerdo con Odenbach (Odenbach, 2002) este efecto magneto-viscoso pronunciado puede ser explicado asumiendo un modelo de distribución bi-dispersa, esto es, un sistema que consiste en una pequeña fracción relativa de partículas con diámetros magnéticos $\geq 16 \text{ nm}$ y un fluido magnético compuesto por partículas de 10 nm . En este modelo, las partículas de mayor tamaño son las que interactúan formando agregados o cadenas y las que dominan los efectos magneto-viscosos. Este planteamiento fenomenológico podría ser el fundamento de los resultados observados en la muestra diluida, pese a que, en este caso, las fuerzas viscosas contribuyen a obstaculizar la interacción entre nanopartículas. En la sección 3.2.4 se profundiza en el análisis del efecto magneto-viscoso, empleando diferentes tasas de deformación.

²⁴ Tamaño suministrado por el proveedor.

²⁵ Asumiendo que el espesor del surfactante es aproximadamente igual a 2 nm , $V \cong 5,24 * 10^{-25} \text{ m}^3$, $M_0 \cong 4,5 * 10^5 \frac{\text{A}}{\text{m}}$ (Tao & Xu, 2006).

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

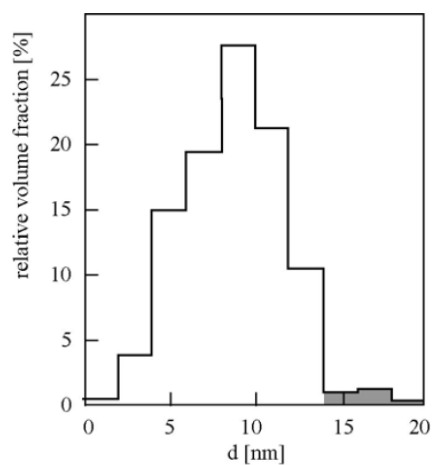
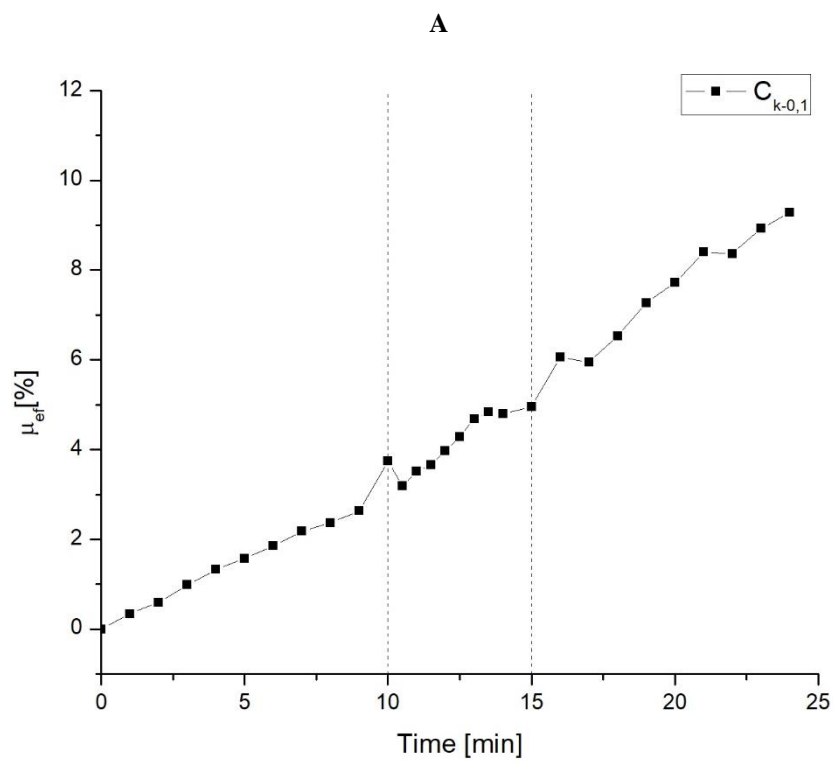
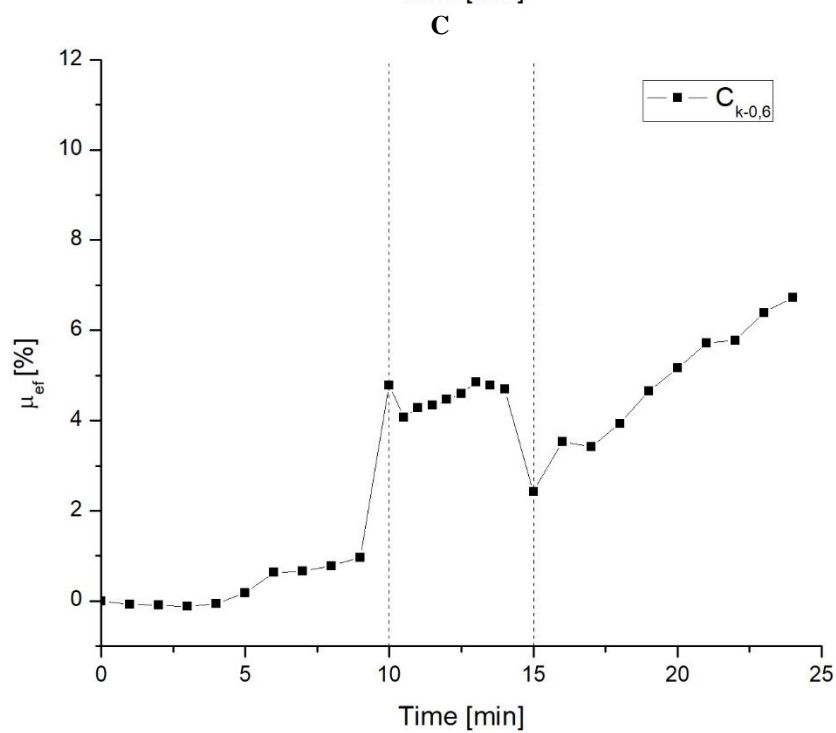
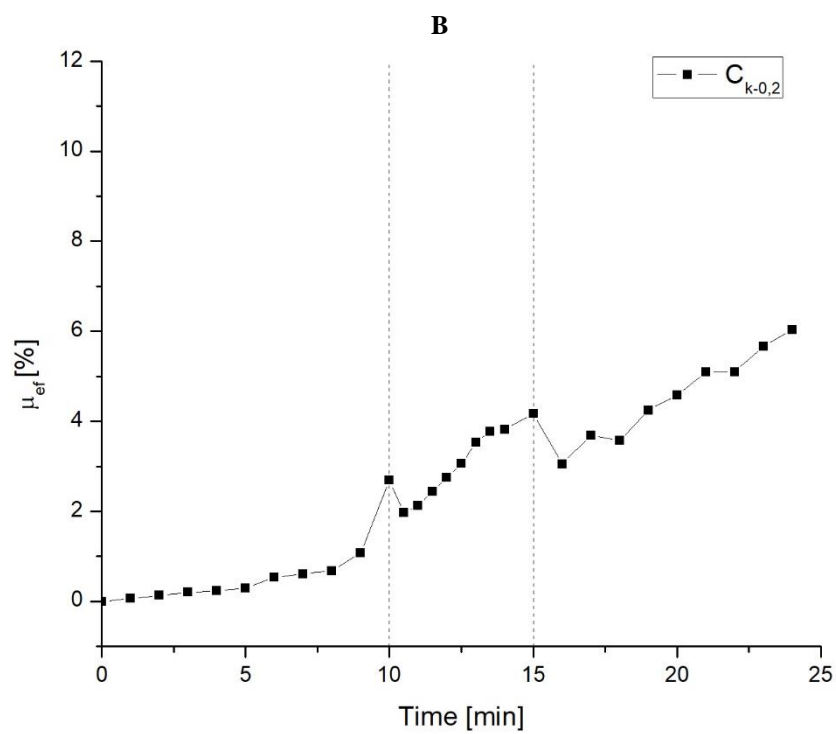


Figura 36 Distribución de tamaños de partículas de un ferrofluido comercial APG513A. Adaptado de (Odenbach, 2002).



EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS



EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

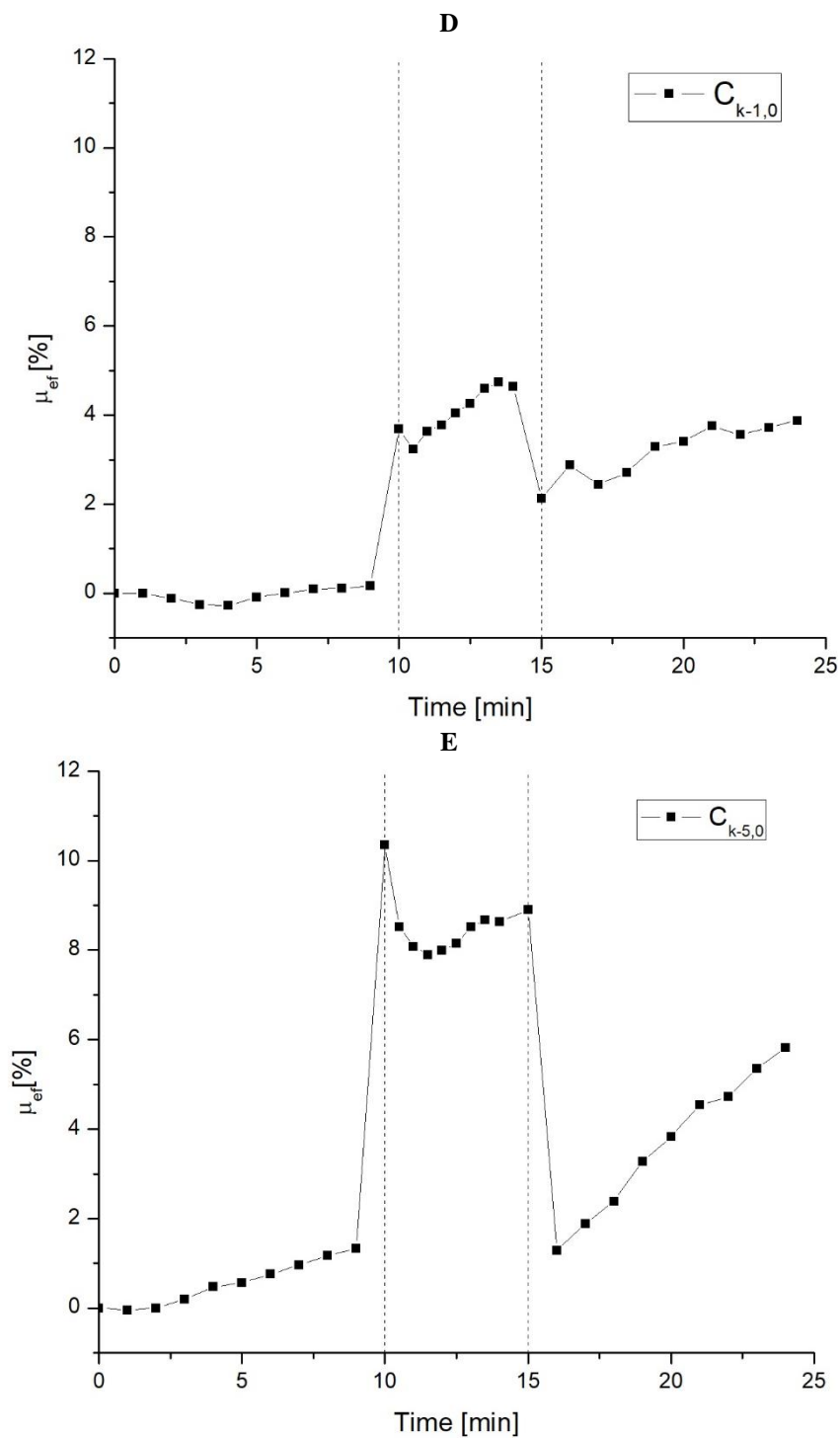


Figura 37 Curvas de flujo transitorio de las muestras diluidas en I ausencia de campo, II con un pulso magnético de 0,6473 T y 5 minutos (región entre las líneas punteadas) y III en ausencia de campo.

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

Es importante mencionar que sobre las muestras diluidas se efectuaron correcciones de temperatura adicionales, con el fin de comprobar el efecto real del campo sobre la viscosidad. En la corrección se eliminó la disminución de viscosidad por efectos térmicos, empleando la muestra diluida $C_{k-0,0}$ y asumiendo que, la concentración de nanopartículas es lo suficientemente baja para no modificar la conductividad térmica de las muestras. Esto es, el porcentaje de disminución de viscosidad de la muestra $C_{k-0,0}$ es equivalente al de las muestras con nanopartículas magnéticas. En la Figura 38 se comparan los perfiles de temperatura para las muestras $C_{k-0,0}$ y $C_{k-5,0}$ (la más concentrada), corroborando lo anterior. Respecto al protocolo de corrección, inicialmente se halló un factor de ajuste (μ_{ajuste}), que consistió en calcular el porcentaje de reducción de la viscosidad de $C_{k-0,0}$, comparando los valores de viscosidad en el tiempo con campo magnético y en ausencia de éste, como indica la Ec. 30.

$$\mu_{ajuste} = \left| \left(\frac{\mu_{H_0-C_{k-0,0}} - \mu_{H-C_{k-0,0}}}{\mu_{0-C_{k-0,0}}} \right) * 100 \right| \text{ (Ec. 30)}$$

Donde, $\mu_{H_0-C_{k-0,0}}$ y $\mu_{H-C_{k-0,0}}$ son la viscosidad de $C_{k-0,0}$ en ausencia de campo magnético y con un pulso de $0,6473 T$ y $5 min$, respectivamente.

Posteriormente, en cada muestra diluida se calculó el porcentaje de modificación de la viscosidad ($\mu_{Efectiva}$) con respecto a su valor inicial ($t = 0$). En las regiones II y III (*Aplicación del pulso magnético y recuperación*) y se sumó μ_{ajuste} . La Ec. 31 ilustra lo anterior.

$$\mu_{Efectiva} = \left(\frac{\mu_0 - \mu_i}{\mu_0} \right) * 100 + \mu_{ajuste} \text{ (en II y III) (Ec. 31)}$$

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

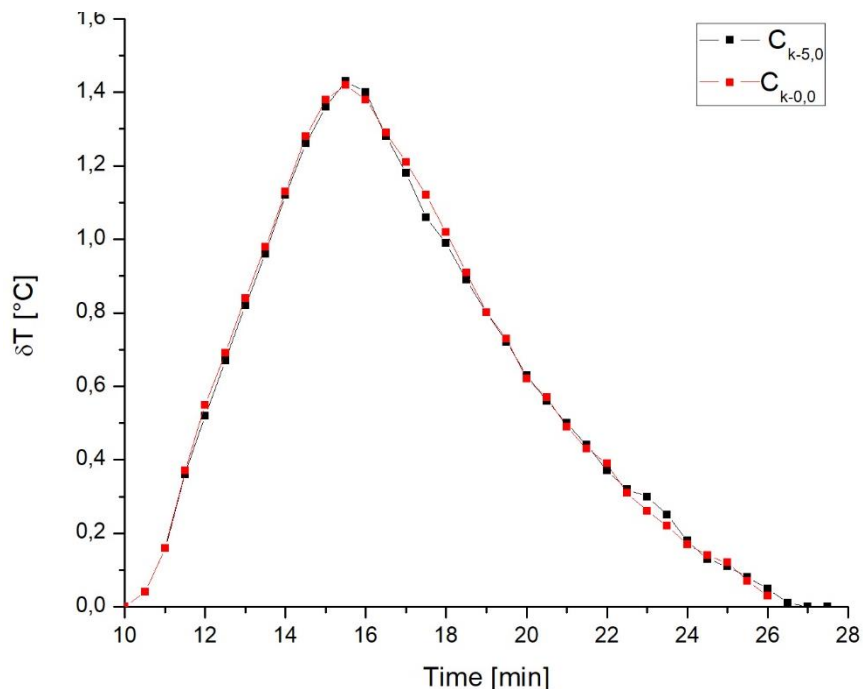


Figura 38 Comparación de los perfiles de temperatura de $C_{k-5,0}$ y $C_{k-0,0}$ empleando el sistema de control en la celda magneto-reológica.

3.2.4. Efecto magneto-viscoso a diferentes velocidades de deformación. En la Figura 39 se observa una dependencia del efecto magneto-viscoso con la tasa de cizallamiento ($\dot{\gamma}$), esto es, el porcentaje de crecimiento de la viscosidad disminuye al aumentar $\dot{\gamma}$. Este comportamiento constituye otra evidencia fundamental y sugiere que el campo magnético induce la formación de estructuras lineales por efecto de atracciones dipolo-dipolo entre partículas, que son destruidas por el incremento de $\dot{\gamma}$. La muestra no puede ser descrita en términos de un sistema no-interaccionante de nanopartículas magnéticas. Chand et. al (Chand et al., 2014) en sus estudios con mezclas bi-dispersas de ferrofluidos y fluidos magneto-reológicos demostraron mediante reo-microscopía la formación de cadenas orientadas en dirección al campo y concluyeron además que este fenómeno es el responsable del aumento de la viscosidad del fluido

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

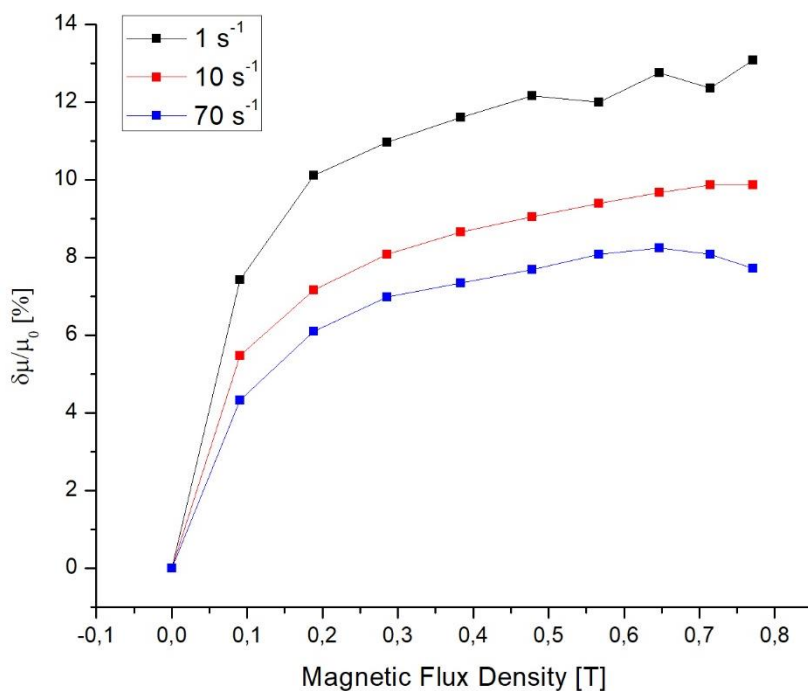


Figura 39 Efecto magneto-viscoso de $C_{k-5,0}$ para tasas de cizallamiento de 1, 25 y 70 s^{-1} .

3.2.5. Efecto magneto-viscoso en un sistema de flujo con campo magnético estático uniforme. Debido a que la concentración de disolvente en la muestra de crudo diluida se modificó a 30% p/p, así como la concentración de nanopartículas en el ferrofluido a 2,5% p/p ($C_{k-2,5}$). Se efectuó una caracterización reológica y magneto-reológica en flujo transitorio para comprobar el efecto del ferrofluido y el campo magnético externo sobre la viscosidad. La Figura 40 muestra un comportamiento análogo a las muestras diluidas analizadas en la sección 3.2.3. Adicionalmente, se comprobó que el ferrofluido modificó drásticamente la viscosidad del crudo, esta propiedad disminuyó de $20 Pa \cdot s$ a $0,28 Pa \cdot s$ (98,6%).

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

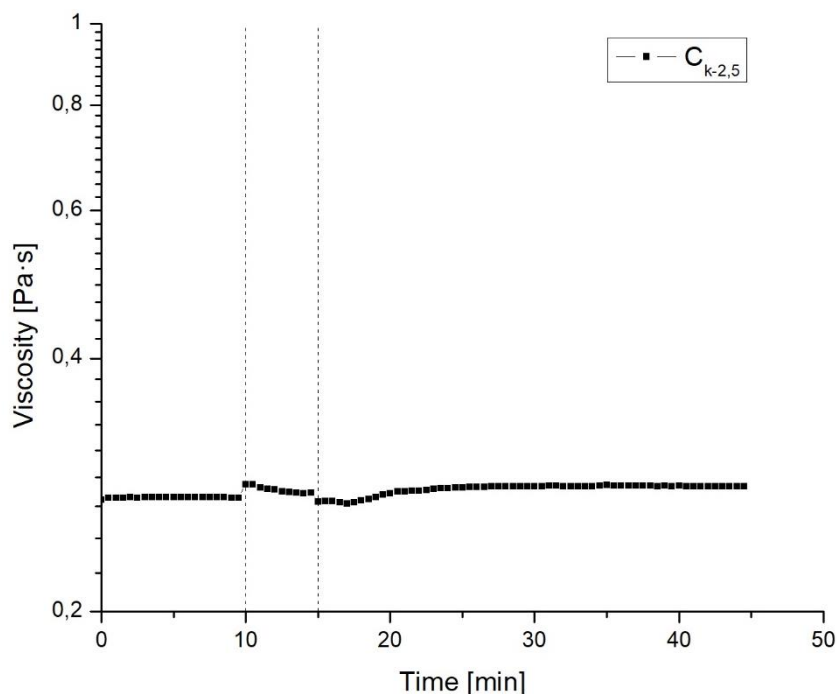


Figura 40 Curva de flujo transitorio de $C_{k-2,5}$ (30 %*p/p* de disolvente) en I ausencia de campo, II con un pulso magnético de 0,6473 T y 5 minutos (región entre las líneas punteadas) y III en ausencia de campo.

Por otra parte, en el sistema de flujo se hicieron mediciones de volumen en función del tiempo en ausencia y presencia del campo magnético estático uniforme, como se describió en la sección 3.1.5. En la Figura 41 se observa un comportamiento lineal ($R^2 = 0,999$), que demuestra un caudal volumétrico constante. El principal resultado en la evaluación del comportamiento de la muestra en condiciones simuladas de flujo radica en el importante aumento del caudal, el cual, ante la presencia del campo magnético se modificó de $0,0324 \pm 0,00168 \text{ ml/s}$ a $0,0439 \pm 0,00128 \text{ ml/s}$, que corresponde a un incremento del 35,494% de flujo. Una posible explicación del fenómeno puede estar asociada a la formación de cadenas en el centro de la coordenada axial, que dan lugar a un ordenamiento del flujo y una aceleración del fluido, aunque es un fenómeno que a la fecha no ha sido comprobado empleando ferrofluidos. De acuerdo con Zubarev (Zubarev, 2002), en el caso particular del estudio de ferrofluidos, uno de los problemas fundamentales de la

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

física de éstos es la determinación de sus características macroscópicas (propiedades hidrodinámicas) en función de su composición (distribución de tamaño, propiedades físicas y concentración de nanopartículas, así como las propiedades del líquido portador). En líquidos magnéticos reales, estas interacciones a menudo conducen a correlaciones de largo alcance entre las posiciones y orientaciones de las partículas y a la aparición de agregados heterogéneos (cadenas lineales, gotas). Estas estructuras internas juegan un papel fundamental sobre las propiedades físicas de estos fluidos y proporcionan las bases para la comprensión del comportamiento macroscópico. En efecto, estos resultados experimentales abren importantes posibilidades en la incorporación de una tecnología híbrida que no solo implica menores inversiones energéticas, también puede emplearse en otros campos como EOR.

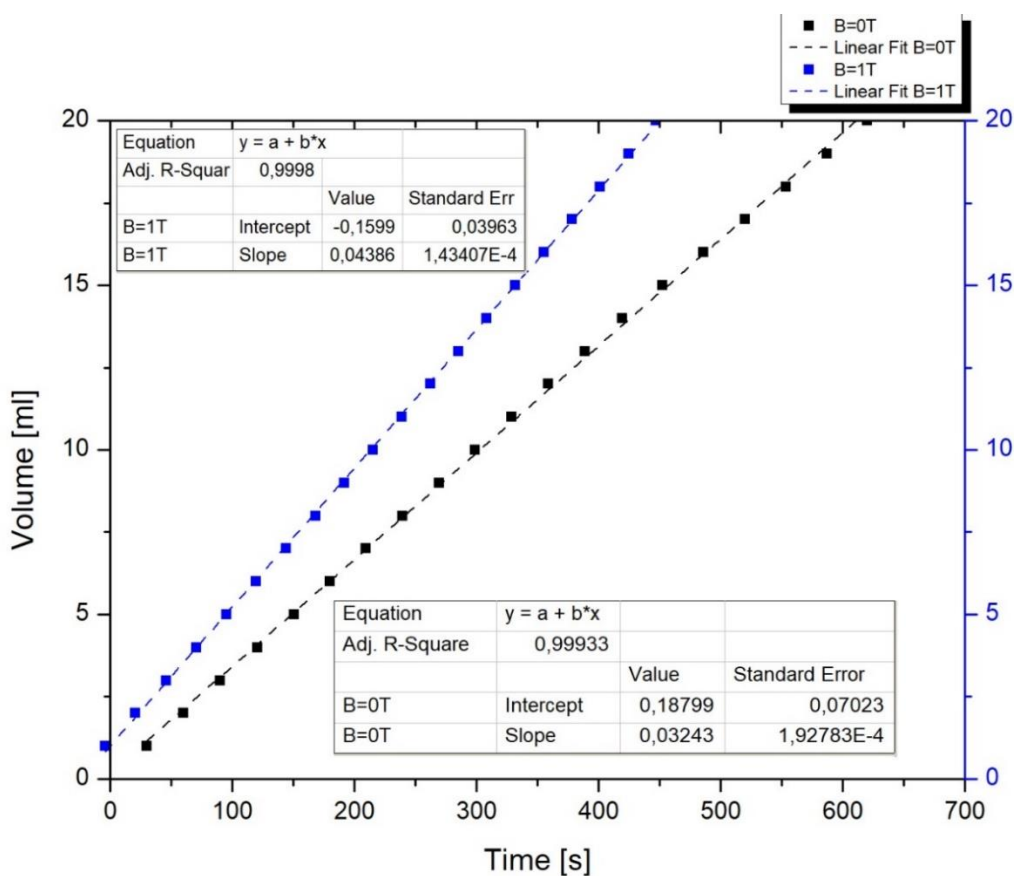


Figura 41 Comparación del flujo volumétrico en un sistema de flujo, empleando la muestra $C_{k-2,5}$ ante la presencia y ausencia de un campo magnético estático uniforme de 1 T generado por un cilindro Halbach.

3.3. Conclusiones del capítulo

En la caracterización magnética se demostró que los crudos presentan un comportamiento diamagnético con susceptibilidades magnéticas máscas del orden de $-10^{-8} \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$, comparable con valores observados en estudios previos (Ivakhnenko & Potter, 2004). En efecto, para que un campo magnético externo ejerza una influencia sobre los mecanismos de interacción intermoleculares, esta fuerza magnética debe superar la energía térmica y las fuerzas viscosas. En un material diamagnético con magnitudes de viscosidad del orden de los 100 – 1000 cP no es físicamente probable la agregación o formación de cadenas como establece Tao et al. (Tao & Xu, 2006). Por otra parte, este fundamento físico de agregación propuesto por Tao contradice las modificaciones observadas previamente en el comportamiento reológico (i.e. visco-elasticidad (Abivin et al., 2012; Behzadfar & Hatzikiriakos, 2013), pseudo-plasticidad (Ghannam, Hasan, Abu-Jdayil, & Esmail, 2012; M. A. Hasan et al., 2009), tixotropía (Mortazavi-Manesh & Shaw, 2014)) por efecto de la agregación de partículas coloidales como los asfaltenos. En el capítulo 2 se demostró que los asfaltenos contribuyen a aumentar entre el 95-99% la viscosidad de los crudos pesados C_1 y C_3 , así mismo que son los responsables del carácter elástico, situación que ya había sido abordada por Evdokimov y Kornishin (Evdokimov & Kornishin, 2009).

En la caracterización magneto-reológica de las muestras diluidas (crudo-ferrofluido) se demostró la existencia de un efecto magneto-viscoso y pudo inferirse que el comportamiento magneto-reológico de estas muestras es **comparable y análogo con los ferrofluidos**. Por otra parte, en el sistema de flujo se observó un aumento del caudal del 35,5% ante la presencia del campo. Este fenómeno es un pilar fundamental en la implementación de una tecnología híbrida (nanotecnología y magnetismo), teniendo en cuenta que pueden optimizarse estos resultados empleando otras configuraciones de campo, esto es, campos magnéticos alternantes, rotativos o de

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

onda viajera. No obstante, es fundamental profundizar en el análisis de los mecanismos de interacción microscópica que dan lugar a este comportamiento magneto-reológico.

4. Conclusiones Generales

- Los complejos asfaltenos-resinas son los responsables del comportamiento reológico no-Newtoniano, esto es, reo-fluidización y visco-elasticidad a temperaturas moderadas (30°C) y altas (60°C en C_1 y C_2), así como de la elevada viscosidad de la mayoría de las muestras. En particular, estos complejos controlan entre el 95-99% la viscosidad de C_1 y C_3 . El crudo C_6 , por su parte, fue la única muestra cuya componente elástica no pudo ser cuantificada a 30°C, debido a su baja concentración de asfaltenos ($\sim 9\% p/p$). Con esta caracterización reológica se demostró que el rol de estos complejos (tipo de estructuras y alcance dimensional de éstas) está ligado al comportamiento de fase del material, así como a su naturaleza y dominio de concentración.
- El principio de superposición tiempo-temperatura mostró aplicabilidad en un amplio rango de temperaturas, que cubren esencialmente la mayoría de situaciones prácticas. Se comprobó que la presencia de fracciones cristalizables en las muestras conduce a la invalidez del mismo.
- Con la construcción de la curva maestra se demostró que la ecuación generalizada de Maxwell es una herramienta potencial para modelar el comportamiento mecánico lineal en flujo dinámico oscilatorio de baja amplitud, en todos los casos. Con los espectros de relajación del material, se observó que los mecanismos de relajación están gobernados por complejos asfaltenos-resinas

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

- Los crudos pesados presentan un comportamiento diamagnético con susceptibilidades magnéticas máxicas del orden de $-10^{-8} \frac{m^3}{kg}$. Estos resultados sirvieron como precedente para cuestionar la validez de la teoría de agregación lineal propuesta por Tao y colaboradores. Teniendo en cuenta que no es físicamente probable que las fuerzas magnéticas superen las viscosas, asimismo que los mecanismos de agregación coloidal conduzcan a reducir la viscosidad.
- La inclusión de un ferrofluido a una muestra de crudo pesado mostró un efecto magneto-viscoso análogo al de un ferrofluido convencional, pese a la magnitud de las fuerzas viscosas del crudo. Se observó que, en un sistema estacionario, un campo estático magnético uniforme induce la formación de agregados, que aumentan la viscosidad del fluido. En contraste, en un sistema de flujo, se observó un aumento del caudal del 35,5% en presencia del campo.

5. Recomendaciones

- Caracterizar los agregados coloidales formados por complejos asfaltenos-resinas, combinando técnicas espectroscópicas y microscópicas (i.e. SAXS y AFM) para comprobar el alcance dimensional de estas y complementar las diferencias observadas en los espectros de relajación.
- Optimizar el sistema de control de temperatura de la celda magneto-reológica, incorporando una chaqueta de refrigeración local que logre mitigar los problemas de sobrecalentamiento con alta precisión ($\mp 0,1 K$).

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

- Caracterizar las propiedades magnéticas de las mezclas crudo-ferrofluido y las nanopartículas magnéticas (susceptibilidad magnética inicial, distribución de tamaño de las nanopartículas, magnetización de saturación del ferrofluido, tiempo de relajación Browniano), empleando diferentes concentraciones de solvente y nanopartículas.
- Emplear otras configuraciones de campo (alternantes, rotativos y de onda viajera) para evidenciar y potencializar efectos magneto-viscosos negativos en muestras diluidas (crudo-ferrofluido), como se ha comprobado en otros estudios con ferrofluidos. Así como caracterizar los perfiles de velocidad en sistemas de flujo con estas configuraciones de campo.
- Incorporar nanopartículas de ferrita cobalto, teniendo en cuenta, que sobre estas nanopartículas dominan los mecanismos de relajación Browniano sobre los de Néel. Este fenómeno potencializa el efecto magneto-viscoso de las muestras.
- Diseñar un protocolo de recuperación de nanopartículas para posibles aplicaciones a macro-escala.

Referencias Bibliográficas

- Abivin, P., Taylor, S. D., & Freed, D. (2012). Thermal Behavior and Viscoelasticity of Heavy Oils. *Energy & Fuels*, 26(6), 3448–3461. <http://doi.org/10.1021/ef300065h>
- Abu Tarboush, B. J., & Husein, M. M. (2012). Adsorption of asphaltenes from heavy oil onto in situ prepared NiO nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 378(1), 64–69. <http://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.04.016>
- Akmaz, S., Iscan, O., Gurkaynak, M. A., & Yasar, M. (2011). The Structural Characterization of Saturate, Aromatic, Resin, and Asphaltene Fractions of Batiraman Crude Oil. *Petroleum Science and Technology*, 29(2), 160–171. <http://doi.org/10.1080/10916460903330361>
- Alba, C., Busse, L. E., List, D. J., & Angell, C. A. (1990). Thermodynamic aspects of the vitrification of toluene, and xylene isomers, and the fragility of liquid hydrocarbons. *The Journal of Chemical Physics*, 92(1), 617–624.
- Ali, N., Zhang, B., Zhang, H., Li, W., Zaman, W., Tian, L., & Zhang, Q. (2015). Novel Janus magnetic micro particle synthesis and its applications as a demulsifier for breaking heavy crude oil and water emulsion. *Fuel*, 141, 258–267. <http://doi.org/10.1016/J.FUEL.2014.10.026>
- Ali, N., Zhang, B., Zhang, H., Zaman, W., Li, X., Li, W., & Zhang, Q. (2015). Interfacially active and magnetically responsive composite nanoparticles with raspberry like structure; synthesis and its applications for heavy crude oil/water separation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 472, 38–49. <http://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2015.01.087>
- Alwis, K. G. N. C., & Burgoyne, C. J. (2006). Time-Temperature Superposition to Determine the

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

- Stress-Rupture of Aramid Fibres. *Applied Composite Materials*, 13(4), 249–264.
<http://doi.org/10.1007/s10443-006-9017-8>
- Aristizábal-Fontal, J. E., Cortés, F. B., & Franco, C. A. (2017). Viscosity reduction of extra heavy crude oil by magnetite nanoparticle-based ferrofluids. *Adsorption Science & Technology*, 026361741770430. <http://doi.org/10.1177/0263617417704309>
- Ariza León, E. (2016). *Efecto de la estructura química y la concentración de los asfaltenos sobre las propiedades reológicas y termodinámicas de la cristalización de parafinas en crudos del campo colorado*. Universidad Industrial de Santander.
- ASTM International. (2012a). ASTM D3279-12e1, Standard Test Method for n-Heptane Insolubles. West Conshohocken, PA. Retrieved from www.astm.org
- ASTM International. (2012b). ASTM D6560-12, Standard Test Method for Determination of Asphaltenes (Heptane Insolubles) in Crude Petroleum and Petroleum Products. West Conshohocken, PA. Retrieved from www.astm.org
- Bacri, J.-C. C., Perzynsky, R., & R. Perzynski, M. I. S. G. I. B. (1995). “Negative-viscosity” Effect in a magnetic fluid. *Physical Review Letters*, 75(11), 2128.
- Balestrin, L. B. da S., Cardoso, M. B., & Loh, W. (2017). Using Atomic Force Microscopy To Detect Asphaltene Colloidal Particles in Crude Oils. *Energy & Fuels*, 31(4), 3738–3746.
<http://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b03333>
- Bardon, C., Barre, L., Espinat, D., Guille, V., Li, M. H., Lambard, J., ... Zemb, T. (1996). The colloidal structure of crude oils and suspensions of asphaltenes and resins. *Fuel Science and Technology International*, 14(1–2), 203–242.
- Barnes, H. A. (2000). A handbook of elementary rheology.
- Baumgaertel, M., & Winter, H. H. (1989). Determination of discrete relaxation and retardation

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

- time spectra from dynamic mechanical data. *Rheologica Acta*, 28(6), 511–519.
<http://doi.org/10.1007/BF01332922>
- Baumgaertel, M., & Winter, H. H. (1992). Interrelation between continuous and discrete relaxation time spectra. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 44(Supplement C), 15–36.
[http://doi.org/https://doi.org/10.1016/0377-0257\(92\)80043-W](http://doi.org/https://doi.org/10.1016/0377-0257(92)80043-W)
- Baurngaertel, M., De Rosa, M. E., Machado, J., Masse, M., & Winter, H. H. (1992). The relaxation time spectrum of nearly monodisperse polybutadiene melts. *Rheologica Acta*, 31(1), 75–82.
<http://doi.org/10.1007/BF00396469>
- Bazyleva, A., Fulem, M., Becerra, M., Zhao, B., & Shaw, J. M. (2011). Phase Behavior of Athabasca Bitumen. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56(7), 3242–3253.
<http://doi.org/10.1021/je200355f>
- Beers, K. J. (2006). *Numerical methods for chemical engineering: applications in Matlab*. Cambridge University Press.
- Behzadfar, E., & Hatzikiriakos, S. G. (2013). Viscoelastic properties and constitutive modelling of bitumen. *Fuel*, 108, 391–399. <http://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.12.035>
- Ben Tayeb, K., Delpoux, O., Barbier, J., Marques, J., Verstraete, J., & Vezin, H. (2015). Applications of Pulsed Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy to the Identification of Vanadyl Complexes in Asphaltene Molecules. Part 1: Influence of the Origin of the Feed. *Energy & Fuels*, 29(7), 4608–4615. <http://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b00733>
- Bird, R. B., Armstrong, R. C., & Hassager, O. (1987). Dynamics of polymeric liquids. Volume 1: fluid mechanics. *A Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons*.
- Bodan, A. N. (1982). Polyquasispherical structure of petroleum asphalts. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 18(12), 614–618.

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

- Chand, M., Shankar, A., Noorjahan, Jain, K., & Pant, R. P. (2014). Improved properties of bidispersed magnetorheological fluids. *RSC Advances*, 4(96), 53960–53966. <http://doi.org/10.1039/C4RA07431A>
- Chaves, A., Rinaldi, C., Elborai, S., He, X., & Zahn, M. (2006). Bulk flow in ferrofluids in a uniform rotating magnetic field. *Physical Review Letters*, 96(19), 194501.
- Chin, B. D., Park, J. H., Kwon, M. H., & Park, O. O. (2001). Rheological properties and dispersion stability of magnetorheological (MR) suspensions. *Rheologica Acta*, 40(3), 211–219. <http://doi.org/10.1007/s003970000150>
- Christensen, D. W., & Anderson, D. A. (1992). Chemical-Physical Property Relationships for Asphalt Cements and the Dispersed Polar Fluid Model. In *Proc., 204th American Chemical Society National Meeting* (pp. 3–4).
- Claudy, P., Letoffe, J. M., King, G. N., & Plancke, J. P. (1992). Characterization of asphalt cements by thermomicroscopy and differential scanning calorimetry: Correlation to classic physical properties. *Fuel Science & Technology International*, 10(4–6), 735–765.
- Countries, O. of the P. E. (2014). 2014 World Oil Outlook. Retrieved from <http://www.opec.org/>
- Das, P. K., Baaj, H., Tighe, S., & Kringos, N. (2016). Atomic force microscopy to investigate asphalt binders: a state-of-the-art review. *Road Materials and Pavement Design*, 17(3), 693–718. <http://doi.org/10.1080/14680629.2015.1114012>
- De Moraes, M. B., Pereira, R. B., Simão, R. A., & Leite, L. F. M. (2010). High temperature AFM study of CAP 30/45 pen grade bitumen. *Journal of Microscopy*, 239(1), 46–53.
- de Oliveira Rocha, N., González, G., & Vaitsman, D. S. (1998). Efeito do campo magnético na precipitação de parafinas. *Química Nova*, 21(1), 11.
- Delpuech, J.-J., Nicole, D., Daubenfeld, J.-M., & Boubel, J.-C. (1985). Method to evaluate

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

benzonaphthenic carbons and donatable hydrogens in fossil fuels. *Fuel*, 64(3), 325–334.

Dion, M., & Engineering, U. of A. D. of C. and M. (2011). *Modelling the Rheology of Complex Fluids: Cases of Bitumen and Heavy Oils at Low Temperatures*. University of Alberta.

Retrieved from <https://books.google.es/books?id=KIJ4QAACAAJ>

Dwiggins Jr, C. W. (1965). A small angle X-Ray scattering study of the colloidal nature of petroleum. *The Journal of Physical Chemistry*, 69(10), 3500–3506.

Espinat, D., Rosenberg, E., Scarsella, M., Barre, L., Fenistein, D., & Broseta, D. (1998). Colloidal structural evolution from stable to flocculated state of asphaltene solutions and heavy crudes. *Structures and Dynamics of Asphaltenes*, 145–201.

Evdokimov, I. N., & Kornishin, K. A. (2009). Apparent Disaggregation of Colloids in a Magnetically Treated Crude Oil. *Energy & Fuels*, 23(8), 4016–4020.
<http://doi.org/10.1021/ef900296e>

Fakoya, M. F., & Shah, S. N. (2017). Emergence of nanotechnology in the oil and gas industry: Emphasis on the application of silica nanoparticles. *Petroleum*, 3(4), 391–405.
<http://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.petlm.2017.03.001>

Farrokhi, F., Jafari Nasr, M. R., Rahimpour, M. R., Arjmand, M., & Vaziri, S. A. (2018). Application of a novel magnetic nanoparticle as demulsifier for dewatering in crude oil emulsion. *Separation Science and Technology*, 53(3), 551–558.
<http://doi.org/10.1080/01496395.2017.1373676>

Ferry, J. D. (1980). *Viscoelastic properties of polymers*. John Wiley & Sons.

Fisher, D. G. (2013). Diamagnetism And Paramagnetism. *Salem Press Encyclopedia of Science*.

Salem Press. Retrieved from

<http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=ers&AN=89316961&lang=es&site>

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

=eds-live

- Franco, C. A., Cardona, L., Lopera, S. H., Mejía, J. M., & Cortés, F. B. (2016). Heavy Oil Upgrading and Enhanced Recovery in a Continuous Steam Injection Process Assisted by Nanoparticulated Catalysts. *SPE Improved Oil Recovery Conference*. Tulsa, Oklahoma, USA: Society of Petroleum Engineers. <http://doi.org/10.2118/179699-MS>
- Franco, C. A., Montoya, T., Nassar, N. N., Pereira-Almao, P., & Cortés, F. B. (2013). Adsorption and Subsequent Oxidation of Colombian Asphaltenes onto Nickel and/or Palladium Oxide Supported on Fumed Silica Nanoparticles. *Energy & Fuels*, 27(12), 7336–7347. <http://doi.org/10.1021/ef4018543>
- Franco, C. A., Nassar, N. N., Ruiz, M. A., Pereira-Almao, P., & Cortés, F. B. (2013). Nanoparticles for Inhibition of Asphaltenes Damage: Adsorption Study and Displacement Test on Porous Media. *Energy & Fuels*, 27(6), 2899–2907. <http://doi.org/10.1021/ef4000825>
- Franco, C., Patiño, E., Benjumea, P., Ruiz, M. A., & Cortés, F. B. (2013). Kinetic and thermodynamic equilibrium of asphaltenes sorption onto nanoparticles of nickel oxide supported on nanoparticulated alumina. *Fuel*, 105, 408–414. <http://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.06.022>
- Furlow, W. (1998). Magnetic fluid conditioners' success depends on factors. *Offshore*, 58(9), 132.
- García, C. A., Rodríguez, O. C., Casallas, P. A., Cruz, G., Hernández, F. E., Afanador, L. E., & Rodríguez, L. (2010). OPTIMIZACIÓN DEL TRANSPORTE POR OLEODUCTO DE CRUDO PESADO CASTILLA. *REVISTA FUENTES*, 8(1).
- Gawrys, K. L., & Kilpatrick, P. K. (2004). Asphaltene aggregation: Techniques for analysis. *Instrumentation Science & Technology*, 32(3), 247–253.
- Ghannam, M. T., Hasan, S. W., Abu-Jdayil, B., & Esmail, N. (2012). Rheological properties of

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

- heavy & light crude oil mixtures for improving flowability. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 81, 122–128. <http://doi.org/10.1016/j.petrol.2011.12.024>
- Gonçalves, J. L., Bombard, A. J. F., Soares, D. A. W., & Alcantara, G. B. (2010). Reduction of paraffin precipitation and viscosity of Brazilian crude oil exposed to magnetic fields. *Energy & Fuels*, 24(5), 3144–3149.
- Gonçalves, J. L., Bombard, A. J. F., Soares, D. A. W., Carvalho, R. D. M., Nascimento, A., Silva, M. R., ... Pirota, K. R. (2011). Study of the factors responsible for the rheology change of a Brazilian crude oil under magnetic fields. *Energy & Fuels*, 25(8), 3537–3543.
- Gupta, P. L., Dogra, P. V, Kuchhal, R. K., & Kumar, P. (1986). Estimation of average structural parameters of petroleum crudes and coal-derived liquids by ^{13}C and ^1H nmr. *Fuel*, 65(4), 515–519.
- Hall, W. F., & Busenberg, S. N. (1969). Viscosity of magnetic suspensions. *The Journal of Chemical Physics*, 51, 137–144.
- Hamedi Shokrlu, Y., & Babadagli, T. (2010). Effects of Nano-Sized Metals on Viscosity Reduction of Heavy Oil/Bitumen During Thermal Applications. *Canadian Unconventional Resources and International Petroleum Conference*. Calgary, Alberta, Canada: Society of Petroleum Engineers. <http://doi.org/10.2118/137540-MS>
- Hamedi Shokrlu, Y., & Babadagli, T. (2013). In-Situ Upgrading of Heavy Oil/Bitumen During Steam Injection by Use of Metal Nanoparticles: A Study on In-Situ Catalysis and Catalyst Transportation. <http://doi.org/10.2118/146661-PA>
- Hasan, M. A., Fulem, M., Bazyleva, A., & Shaw, J. M. (2009). Rheological Properties of Nanofiltered Athabasca Bitumen and Maya Crude Oil. *Energy & Fuels*, 23(10), 5012–5021. <http://doi.org/10.1021/ef900313r>

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

- Hasan, S. W., Ghannam, M. T., & Esmail, N. (2010). Heavy crude oil viscosity reduction and rheology for pipeline transportation. *Fuel*, 89(5), 1095–1100. <http://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.12.021>
- Henaut, I., Argillier, J. F., Pierre, C., & Moan, M. (2003). Thermal flow properties of heavy oils. In *Offshore Technology Conference*. Offshore Technology Conference.
- Henaut, I., Barre, L., Argillier, J.-F., Brucy, F., & Bouchard, R. (2001). Rheological and Structural Properties of Heavy Crude Oils in Relation With Their Asphaltenes Content. In *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*. Society of Petroleum Engineers. <http://doi.org/10.2118/65020-MS>
- Hermida, E. B. (1991). Análisis de la superposición Tiempo-Temperatura: Determinación e interconversión de espectros de relajación y retardo. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
- Hinkle, A., Shin, E.-J., Liberatore, M. W., Herring, A. M., & Batzle, M. (2008). Correlating the chemical and physical properties of a set of heavy oils from around the world. *Fuel*, 87(13), 3065–3070. <http://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.04.018>
- Homayuni, F., Hamidi, A. A., Vatani, A., Shaygani, A. A., & Faraji Dana, R. (2011). The viscosity reduction of heavy and extra heavy crude oils by a pulsed magnetic field. *Petroleum Science and Technology*, 29(23), 2407–2415.
- Ilyin, S., Arinina, M., Polyakova, M., Bondarenko, G., Konstantinov, I., Kulichikhin, V., & Malkin, A. (2016). Asphaltenes in heavy crude oil: Designation, precipitation, solutions, and effects on viscosity. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 147, 211–217. <http://doi.org/10.1016/j.petrol.2016.06.020>
- Ilyin, S. O., Arinina, M. P., Polyakova, M. Y., Kulichikhin, V. G., & Malkin, A. Y. (2016).

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

- Rheological comparison of light and heavy crude oils. *Fuel*, 186, 157–167.
<http://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.08.072>
- Iruin, J. J., & Fernandez-Berridi, M. J. (1996). *Fundamentals de Ciencia de Polimeros: Un Texto Introductorio*. CRC Press.
- Ivakhnenko, O. P., & Potter, D. K. (2004). Magnetic susceptibility of petroleum reservoir fluids. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 29(13), 899–907.
<http://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.pce.2004.06.001>
- Jäger, A., Lackner, R., Eisenmenger-Sittner, C., & Blab, R. (2004). Identification of four material phases in bitumen by atomic force microscopy. *Road Materials and Pavement Design*, 5(sup1), 9–24.
- Jiang, C., Zhao, K., Zhao, L. J., Jin, W. J., Yang, Y. P., & Chen, S. H. (2014). Probing Disaggregation of Crude Oil in a Magnetic Field with Terahertz Time-Domain Spectroscopy. *Energy & Fuels*, 28(1), 483–487. <http://doi.org/10.1021/ef401984u>
- Karpov, B. V., Vorob'ev, V. P., & Persiyantsev, M. N. (1997). Use of physical fields for preventing paraffin deposits in oil extraction. *Neft. Khoz.*, (7), 46–47.
- Kaufman, A. A., Hansen, R. O., & Kleinberg, R. L. K. (2008). Chapter 6 Paramagnetism, Diamagnetism, and Ferromagnetism. In A. A. Kaufman, R. O. Hansen, & R. L. K. B. T.-M. in G. and G. Kleinberg (Eds.), *Principles of the Magnetic Methods in Geophysics* (Vol. 42, pp. 207–254). Elsevier. [http://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0076-6895\(08\)00006-1](http://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0076-6895(08)00006-1)
- Khalil, M., Jan, B. M., Tong, C. W., & Berawi, M. A. (2017). Advanced nanomaterials in oil and gas industry: Design, application and challenges. *Applied Energy*, 191, 287–310.
<http://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.01.074>
- Klein, G. C., Angström, A., Rodgers, R. P., & Marshall, A. G. (2006). Use of

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

- Saturates/Aromatics/Resins/Asphaltenes (SARA) Fractionation To Determine Matrix Effects in Crude Oil Analysis by Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Energy & Fuels*, 20(2), 668–672. <http://doi.org/10.1021/ef050353p>
- Koots, J. A., & Speight, J. G. (1975). Relation of petroleum resins to asphaltenes. *Fuel*, 54(3), 179–184.
- Kurbanov, M. A., Sultanov, B. I., & Mamedkulieva, M. M. (1973). Effect of the intensity of magnetic field on deposition of paraffin from petroleum. *Effect of the Intensity of Magnetic Field on Deposition of Paraffin from Petroleum*.
- Lababidi, S., Panda, S. K., Andersson, J. T., & Schrader, W. (2013). Direct Coupling of Normal-Phase High-Performance Liquid Chromatography to Atmospheric Pressure Laser Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry for the Characterization of Crude Oil. *Analytical Chemistry*, 85(20), 9478–9485. <http://doi.org/10.1021/ac400670s>
- Lanier, D. (1998). A major energy source for the 21st century. In *7th Unitar Heavy Crude –Tar Sands International Confernce* (p. 1998.039). Beijing, China.
- Larson, R. G. (1999). *The structure and rheology of complex fluids* (Vol. 150). Oxford university press New York.
- Lesin, V. I., Koksharov, Y. A., & Khomutov, G. B. (2011). Viscosity of liquid suspensions with fractal aggregates: Magnetic nanoparticles in petroleum colloidal structures. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 392(1), 88–94.
- Lesin, V. I., Vasilenko, I. R., & Zotikov, V. A. (1997). Prevention of ARPDs in wells by using magnetic deparaffinizers under complicated conditions. *Neftepromyslovoe Delo*, (4–5), 34–36.
- Lesueur, D. (2009). The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

- mechanisms of bitumen modification. *Advances in Colloid and Interface Science*, 145(1–2), 42–82. <http://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2008.08.011>
- Lesueur, D., Gerard, J., Claudy, P., Letoffe, J., Planche, J., & Martin, D. (1996). A structure-related model to describe asphalt linear viscoelasticity. *Journal of Rheology*, 40(5), 813–836. <http://doi.org/10.1122/1.550764>
- Liang, J., Du, N., Song, S., & Hou, W. (2015). Magnetic demulsification of diluted crude oil-in-water nanoemulsions using oleic acid-coated magnetite nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 466, 197–202. <http://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.11.050>
- Liang, M., Xin, X., Fan, W., Sun, H., Yao, Y., & Xing, B. (2015). Viscous properties, storage stability and their relationships with microstructure of tire scrap rubber modified asphalt. *Construction and Building Materials*, 74, 124–131. <http://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.10.015>
- López-López, M. T., de Vicente, J., Bossis, G., González-Caballero, F., & Durán, J. D. G. (2005). Preparation of stable magnetorheological fluids based on extremely bimodal iron–magnetite suspensions. *Journal of Materials Research*, 20(4), 874–881. <http://doi.org/DOI:10.1557/JMR.2005.0108>
- López-López, M. T., Durán, J. D. G., Delgado, A. V., & González-Caballero, F. (2005). Stability and magnetic characterization of oleate-covered magnetite ferrofluids in different nonpolar carriers. *Journal of Colloid and Interface Science*, 291(1), 144–151. <http://doi.org/10.1016/J.JCIS.2005.04.099>
- Loskutov, Y. V., & Yudina, N. V. (2006). Rheological behavior of oils in a magnetic field. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 79(1), 105–113. <http://doi.org/10.1007/s10891->

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

006-0073-6

- Loskutova, Y. V., & Yudina, N. V. (2003). Effect of Constant Magnetic Field on the Rheological Properties of High-Paraffinicity Oils. *Colloid Journal*, 65(4), 469–474. <http://doi.org/10.1023/A:1025172903156>
- Loskutova, Y. V., Yudina, N. V., & Pisareva, S. I. (2008). Effect of magnetic field on the paramagnetic, antioxidant, and viscosity characteristics of some crude oils. *Petroleum Chemistry*, 48(1), 51–55. <http://doi.org/10.1134/S0965544108010106>
- Luces, R., & Alejandra, M. (2010). *Viscoelastic properties of heavy oils*. Citeseer.
- Macosko, C. W. (1994). *Rheology: principles, measurements, and applications*. Wiley-vch.
- Mamin, G. V., Gafurov, M. R., Yusupov, R. V., Gracheva, I. N., Ganeeva, Y. M., Yusupova, T. N., & Orinskii, S. B. (2016). Toward the Asphaltene Structure by Electron Paramagnetic Resonance Relaxation Studies at High Fields (3.4 T). *Energy & Fuels*, 30(9), 6942–6946. <http://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00983>
- Marques, L. C. C., Rocha, N. O., Machado, A. L. C., Neves, G. B. M., Vieira, L. C., & Dittz, C. H. (1997). Study of paraffin crystallization process under the influence of magnetic fields and chemicals. In *Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference*. Society of Petroleum Engineers.
- Martínez-Palou, R., Mosqueira, M. D. L., Zapata-Rendón, B., Mar-Juárez, E., Bernal-Huicochea, C., de la Cruz Clavel-López, J., & Aburto, J. (2011). Transportation of heavy and extra-heavy crude oil by pipeline: A review. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 75(3–4), 274–282. <http://doi.org/10.1016/j.petrol.2010.11.020>
- Mason, T. G., & Lin, M. Y. (2003). Asphaltene nanoparticle aggregation in mixtures of incompatible crude oils. *Physical Review E*, 67(5), 50401. Retrieved from

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.67.050401>

- Masson, J.-F., Polomark, G. M., Bundalo-Perc, S., & Collins, P. (2006). Melting and glass transitions in paraffinic and naphthenic oils. *Thermochimica Acta*, 440(2), 132–140. <http://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.tca.2005.11.001>
- Masson, J. F., & Polomark, G. M. (2001). Bitumen microstructure by modulated differential scanning calorimetry. *Thermochimica Acta*, 374(2), 105–114.
- Masson, J., Leblond, V., & Margeson, J. (2006). Bitumen morphologies by phase-detection atomic force microscopy. *Journal of Microscopy*, 221(1), 17–29.
- McTague, J. P. (1969). Magnetoviscosity of Magnetic Colloids. *The Journal of Chemical Physics*, 51(1), 133.
- Merola, M. C., 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. <http://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.03.001>
- Michon, L. C., Netzel, D. A., Turner, T. F., Martin, D., & Planche, J.-P. (1999). A ¹³C NMR and DSC Study of the Amorphous and Crystalline Phases in Asphalts. *Energy & Fuels*, 13(3), 602–610. <http://doi.org/10.1021/ef980184r>
- Molina V., D., Angulo, R., Dueñez, F. Z., & Guzmán, A. (2014). Partial Least Squares (PLS) and Multiple Linear Correlations between Heithaus Stability Parameters (Po) and the Colloidal Instability Indices (CII) with the ¹H Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Spectra of Colombian Crude Oils. *Energy & Fuels*, 28(3), 1802–1810. <http://doi.org/10.1021/ef4022224>
- Molina V, D., Uribe, U. N., & Murgich, J. (2010). Correlations between SARA fractions and physicochemical properties with ¹H NMR spectra of vacuum residues from Colombian crude oils. *Fuel*, 89(1), 185–192. <http://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.07.021>

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

- Morante, L. R., Poveda, J. C., Montiel, R., & Henao, J. A. (2017). Aggregate structure analysis of Colombian heavy crude oil-derived asphaltenes using small angle x-ray scattering. *CT&F - Ciencia, Tecnología y Futuro*, 6(5), 49–58.
- Morgan, T. J., Alvarez-Rodriguez, P., George, A., Herod, A. A., & Kandiyoti, R. (2010). Characterization of Maya Crude Oil Maltenes and Asphaltenes in Terms of Structural Parameters Calculated from Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Spectroscopy and Laser Desorption–Mass Spectroscopy (LD–MS). *Energy & Fuels*, 24(7), 3977–3989. <http://doi.org/10.1021/ef100320t>
- Morrison, F. A. (2001). *Understanding rheology*. Oxford University Press, USA.
- Mortazavi-Manesh, S., & Shaw, J. M. (2014). Thixotropic Rheological Behavior of Maya Crude Oil. *Energy & Fuels*, 28(2), 972–979. <http://doi.org/10.1021/ef4022637>
- Moskowitz, R., & Rosensweig, R. E. (1967). Nonmechanical torque-driven flow of a ferromagnetic fluid by an electromagnetic field. *Applied Physics Letters*, 11(10), 301–303.
- Mosquera Gonzales, M. P., & Ortíz Rojas, C. (2018). *Evaluación del efecto de nanopartículas magnéticas sobre el comportamiento magneto-reológico de un crudo pesado*.
- Mouazen, M., Poulesquen, A., Bart, F., Masson, J., Charlot, M., & Vergnes, B. (2013). Rheological, structural and chemical evolution of bitumen under gamma irradiation. *Fuel Processing Technology*, 114, 144–153. <http://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.03.039>
- Mouazen, M., Poulesquen, A., & Vergnes, B. (2011). Correlation between thermal and rheological studies to characterize the behavior of bitumen. *Rheologica Acta*, 50(2), 169–178. <http://doi.org/10.1007/s00397-011-0534-5>
- Mullins, O. C., Sabbah, H., Eyssautier, J., Pomerantz, A. E., Barré, L., Andrews, A. B., ... Zare, R. N. (2012). Advances in Asphaltene Science and the Yen–Mullins Model. *Energy & Fuels*,

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

26(7), 3986–4003. <http://doi.org/10.1021/ef300185p>

- Nahar, S., Mohajeri, M., Schmets, A., Scarpas, A., Van De Ven, M., & Schitter, G. (2013). First observation of blending-zone morphology at interface of reclaimed asphalt binder and virgin bitumen. *Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board*, (2370), 1–9.
- Nassar, N. N., Franco, C. A., Montoya, T., Cortés, F. B., & Hassan, A. (2015). Effect of oxide support on Ni–Pd bimetallic nanocatalysts for steam gasification of n-C7 asphaltenes. *Fuel*, 156, 110–120. <http://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.04.031>
- Negin, C., Ali, S., & Xie, Q. (2016). Application of nanotechnology for enhancing oil recovery – A review. *Petroleum*, 2(4), 324–333. <http://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.petlm.2016.10.002>
- Nellensteyn, F. J. (1924). The constitution of asphalt. *J. Inst. Pet. Technol*, 10, 311–323.
- Odenbach, S. (2002). *Magnetoviscous Effects in Ferrofluids*. Bremen, Germany: Springer Berlin Heidelberg.
- Oleoducto Central S.A. (2011). Manual del Transportador. Retrieved from www.ocensa.com.co
- Overfield, R. E., Sheu, E. Y., Sinha, S. K., & Liang, K. S. (1989). SANS study of asphaltene aggregation. *Fuel Science & Technology International*, 7(5–6), 611–624.
- Padula, L., Balestrin, L. B. D. S., Rocha, N. D. O., De Carvalho, C. H. M., Westfahl, H., Cardoso, M. B., ... Loh, W. (2016). Role of Asphaltenes and Additives on the Viscosity and Microscopic Structure of Heavy Crude Oils. *Energy and Fuels*. <http://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02103>
- Pauli, A. T., Branthaver, J. F., Robertson, R. E., Grimes, W., & Eggleston, C. M. (2001). Atomic force microscopy investigation of SHRP asphalts: Heavy oil and resid compatibility and

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

- stability. *Preprints-American Chemical Society. Division of Petroleum Chemistry*, 46(2), 104–110.
- Pavía-Sanders, A., Zhang, S., Flores, J. A., Sanders, J. E., Raymond, J. E., & Wooley, K. L. (2013). Robust Magnetic/Polymer Hybrid Nanoparticles Designed for Crude Oil Entrapment and Recovery in Aqueous Environments. *ACS Nano*, 7(9), 7552–7561. <http://doi.org/10.1021/nn401541e>
- Pereira-Almao, P., & Larter, S. (2008). An Integrated Approach to On Sitelin Situ Upgrading. *19th World Petroleum Congress*. Madrid, Spain: World Petroleum Congress.
- Pfeiffer, J. P., & Saal, R. N. J. (1940). Asphaltic bitumen as colloid system. *The Journal of Physical Chemistry*, 44(2), 139–149.
- Pierre, C., Barré, L., Pina, A., & Moan, M. (2004). Composition and heavy oil rheology. *Oil & Gas Science and Technology*, 59(5), 489–501.
- Plazek, D. J. (1980). The temperature dependence of the viscoelastic behavior of poly (vinyl acetate). *Polymer Journal*, 12(1), 43–53.
- Plazek, D. J. (1982). The temperature dependence of the viscoelastic softening and terminal dispersions of linear amorphous polymers. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 20(4), 729–742.
- QS Energy, I. (2017). QS Energy. Retrieved from <https://www.qsenergy.com/>
- Rana, M. S., Sámano, V., & Diaz, J. A. I. (2007). A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua. *Fuel*, 86(9), 1216–1231. <http://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.08.004>
- Ravey, J. C., Ducouret, G., & Espinat, D. (1988). Asphaltene macrostructure by small angle neutron scattering. *Fuel*, 67(11), 1560–1567.

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

- Rocha, N., González, C., Marques, L. C. do C., & Vaitsman, D. S. (2000). A preliminary study on the magnetic treatment of fluids. *Petroleum Science and Technology*, *18*(1–2), 33–50.
- Rocha, N. O. (1997). Efeito do Campo Magnético na Deposição de Parafinas na Exploração do Petróleo. M. Sc Thesis presented at Federal University of Rio de Janeiro (Dept of Chemistry).
- Rodrigues, P. E., & Batzle, M. L. (2015). Shear modulus of heavy oils: Confinement effects in rheometer measurements. *Fuel*, *153*, 520–525. <http://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.03.031>
- Rodríguez, L. J. (2006). Sistemas coloidales en farmacias.
- Rousseau, B., & Fuchs, A. H. (1989). Determination of average molecular weights of high-boiling aromatic oil fractions by ¹³C and ¹H nuclear magnetic resonance. *Fuel*, *68*(9), 1158–1161.
- Saal, R. N. J. (1950). Physical properties of asphaltic bitumen: Rheological properties. *The Properties of Asphaltic Bitumen*. Elsevier Publ, The Netherlands.
- Saal, R. N. J., & Labout, J. W. A. (1940). Rheological Properties of Asphaltic Bitumen. *The Journal of Physical Chemistry*, *44*(2), 149–165.
- Santagata, E., Baglieri, O., Tsantilis, L., & Vercelli, A. (2014). Development of test protocols for the analysis of magneto-rheological properties of field-responsive bituminous binders. *American Journal of Applied Sciences*, *11*(3), 505.
- Schlumberger Limited. (2017). Schlumberger. Retrieved from <http://www.glossary.oilfield.slb.com>
- Shekhawat, D. S., Aggarwal, A., Agarwal, S., & Imtiaz, M. D. (2016). Magnetic Recovery-Injecting Newly Designed Magnetic Fracturing Fluid with Applied Magnetic Field for EOR. *SPE Asia Pacific Hydraulic Fracturing Conference*. Beijing, China: Society of Petroleum Engineers. <http://doi.org/10.2118/181853-MS>
- Shliomis, M. I., & Morozov, K. I. (1994). Negative viscosity of ferrofluid under alternating

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

- magnetic field. *Physics of Fluids (1994-Present)*, 6(8), 2855–2861.
- Shokrlu, Y. H., & Babadagli, T. (2014). Viscosity reduction of heavy oil/bitumen using micro- and nano-metal particles during aqueous and non-aqueous thermal applications. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 119, 210–220. <http://doi.org/10.1016/j.petrol.2014.05.012>
- Silva, S. L., Silva, A. M. S., Ribeiro, J. C., Martins, F. G., Da Silva, F. A., & Silva, C. M. (2011). Chromatographic and spectroscopic analysis of heavy crude oil mixtures with emphasis in nuclear magnetic resonance spectroscopy: A review. *Analytica Chimica Acta*, 707(1), 18–37. <http://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.09.010>
- Simon, M. D., & Geim, A. K. (2000). Diamagnetic levitation: Flying frogs and floating magnets (invited). *Journal of Applied Physics*, 87(9), 6200–6204. <http://doi.org/10.1063/1.372654>
- Snow, R. H. (2011). In-Situ Thermal Upgrading of Bitumen and Shale Oil by RF Electrical Heating. *SPE Heavy Oil Conference and Exhibition*. Kuwait City, Kuwait: Society of Petroleum Engineers. <http://doi.org/10.2118/150694-MS>
- Soenen, H., Besamusca, J., Fischer, H. R., Poulikakos, L. D., Planche, J.-P., Das, P. K., ... Chailleux, E. (2014). Laboratory investigation of bitumen based on round robin DSC and AFM tests. *Materials and Structures*, 47(7), 1205–1220.
- Soto-Castruita, E., Ramírez-González, P. V., Martínez-Cortés, U., & Quiñones-Cisneros, S. E. (2015). Effect of the Temperature on the Non-Newtonian Behavior of Heavy Oils. *Energy & Fuels*, 29(5), 2883–2889. <http://doi.org/10.1021/ef502171d>
- Spaldin, N. A. (2010). *Magnetic materials: fundamentals and applications*. Cambridge University Press.
- Taborda, E. A., Alvarado, V., Franco, C. A., & Cortés, F. B. (2017). Rheological demonstration

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

- of alteration in the heavy crude oil fluid structure upon addition of nanoparticles. *Fuel*, *189*, 322–333. <http://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.10.110>
- Taborda, E. A., Franco, C. A., Lopera, S. H., Alvarado, V., & Cortés, F. B. (2016). Effect of nanoparticles/nanofluids on the rheology of heavy crude oil and its mobility on porous media at reservoir conditions. *Fuel*, *184*, 222–232. <http://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.07.013>
- Taborda, E. A., Franco, C. A., Ruiz, M. A., Alvarado, V., & Cortés, F. B. (2017). Experimental and Theoretical Study of Viscosity Reduction in Heavy Crude Oils by Addition of Nanoparticles. *Energy & Fuels*, *31*(2), 1329–1338. <http://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02686>
- Tao, R. (2007). The physical mechanism to reduce viscosity of liquid suspensions. *International Journal of Modern Physics B*, *21*(28n29), 4767–4773.
- Tao, R. (2016). Application of Electrorheology to Improve Crude Oil Flowing Properties Through Pipeline. In *Chemical Enhanced Oil Recovery (cEOR) - a Practical Overview*. InTech. <http://doi.org/10.5772/64858>
- Tao, R., Du, E., Tang, H., & Xu, X. (2014). Neutron scattering studies of crude oil viscosity reduction with electric field. *Fuel*, *134*, 493–498. <http://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.06.018>
- Tao, R., & Gu, G. Q. (2015). Suppressing turbulence and enhancing liquid suspension flow in pipelines with electrorheology. *Physical Review E*, *91*, 012304. <http://doi.org/10.1103/PhysRevE.91.012304>
- Tao, R., & Tang, H. (2014). Reducing viscosity of paraffin base crude oil with electric field for oil production and transportation. *Fuel*, *118*, 69–72. <http://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.10.056>
- Tao, R., & Xu, X. (2006). Reducing the viscosity of crude oil by pulsed electric or magnetic field. *Energy & Fuels*, *20*(5), 2046–2051.

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

- Tian, B., Lin, W., Zhuang, P., Li, J., Shih, T., & Cai, W. (2018). Magnetically-induced alignment of graphene via Landau diamagnetism. *Carbon*, *131*, 66–71. <http://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.01.067>
- Turner, T. F., & Branthaver, J. F. (1997). DSC studies of asphalts and asphalts components. In *Asphalt science and technology* (pp. 59–101). Marcel Dekker, Inc., New York.
- Vargas, X. A., Afanasjeva, N., Álvarez, M., Marchal, P. H., & Choplin, L. (2008). Asphalt rheology evolution through thermo-oxidation (aging) in a rheo-reactor. *Fuel*, *87*(13), 3018–3023. <http://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.04.026>
- Von Flatern, R. (1997). Paraffins: The scourge of deepwater development. *Offshore*, *57*(3), 28–29.
- Watanabe, K. (2002). *Materials science in static high magnetic fields* (Vol. 4). Springer Science & Business Media.
- Wen, W., Huang, X., & Sheng, P. (2008). Electrorheological fluids: structures and mechanisms. *Soft Matter*, *4*(2), 200–210.
- Williams, M. L., Landel, R. F., & Ferry, J. D. (1955). The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids. *J. Am. Chem. Soc.*, *77*(14), 3701–3707.
- Winschel, R. A., Robbins, G. A., & Burke, F. P. (1986). Correlation of microautoclave and ¹H nmr measurements of coal liquefaction solvent quality. *Fuel*, *65*(4), 526–532.
- Winter, H. H. (1997). Analysis of dynamic mechanical data: inversion into a relaxation time spectrum and consistency check. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, *68*(2), 225–239. [http://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0377-0257\(96\)01512-1](http://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0377-0257(96)01512-1)
- Xiong, Y., Huang, X., Liu, J., Lu, L., & Peng, K. (2017). Preparation of magnetically responsive

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

- bacterial demulsifier with special surface properties for efficient demulsification of water/oil emulsion. *Renewable Energy*. <http://doi.org/10.1016/J.RENENE.2017.03.078>
- Yen, T. F. (1992). The colloidal aspect of a macrostructure of petroleum asphalt. *Fuel Science & Technology International*, 10(4–6), 723–733.
- Yusoff, N. I. M., Shaw, M. T., & Airey, G. D. (2011). Modelling the linear viscoelastic rheological properties of bituminous binders. *Construction and Building Materials*, 25(5), 2171–2189. <http://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.11.086>
- Zabala, R., Franco, C. A., & Cortés, F. B. (2016). Application of Nanofluids for Improving Oil Mobility in Heavy Oil and Extra-Heavy Oil: A Field Test. Society of Petroleum Engineers. <http://doi.org/10.2118/179677-MS>
- Zanella, R. (2012). Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria En Nanociencia y Nanotecnología*, 5(1).
- Zhang, H. L., Wang, H. C., & Yu, J. Y. (2011). Effect of aging on morphology of organo-montmorillonite modified bitumen by atomic force microscopy. *Journal of Microscopy*, 242(1), 37–45.
- Zhang, W., Duan, Y., Wang, T., & Zhang, S. (2015). Study on wax deposition model of the oil treated by magnetic field. In *Advances in Energy Equipment Science and Engineering* (pp. 1997–2000). CRC Press. <http://doi.org/doi:10.1201/b19126-387>
- Zubarev, A. (2002). Statistical Physics of Non-dilute Ferrofluids BT - Ferrofluids: Magnetically Controllable Fluids and Their Applications. In S. Odenbach (Ed.) (pp. 143–161). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. http://doi.org/10.1007/3-540-45646-5_8

Apéndices

Apéndice A. Código de optimización en Matlab de C_1 .

El siguiente es el código de optimización de C_1 con 9 modos de relajación y empleando como método numérico de descenso el Cuasi-Newton de Broyden, Fletcher, Goldfarb y Shanno (BFGS-Ec. 24). Los valores iniciales se definieron apoyándose en una primera aproximación, empleando el complemento solver de Excel para cada muestra.

```
clear all
clc
format long
N=9;

x0=zeros(N,2);
for i=1:N
    x0(i,:)=[(4.22-(i/N)) (-0.61+(i/N))];
end

options = optimoptions(@fminunc,'Display','iter','Algorithm','quasi-
newton','MaxFunctionEvaluations',10000,'MaxIterations',
1000,'StepTolerance',1e-14,'OptimalityTolerance',1e-14);
[x,fval,exitflag,output] = fminunc(@SF,x0,options)
z=exp(x)
```

Apéndice B. Modificaciones reológicas por efecto de la inclusión del ferrofluido

En la Figura A1 se ilustra el efecto de la inclusión del ferrofluido sobre la viscosidad del crudo pesado diluido ($C_{k-0,0}$). Estos resultados indican que la interacción crudo-ferrofluido depende de la concentración de nanopartículas. Asimismo, se evidencia un punto de inflexión en $C_{k-0,2}$ que corresponde a la concentración que logró el mayor porcentaje de reducción de la viscosidad de $C_{k-0,0}$ (35,1%).

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

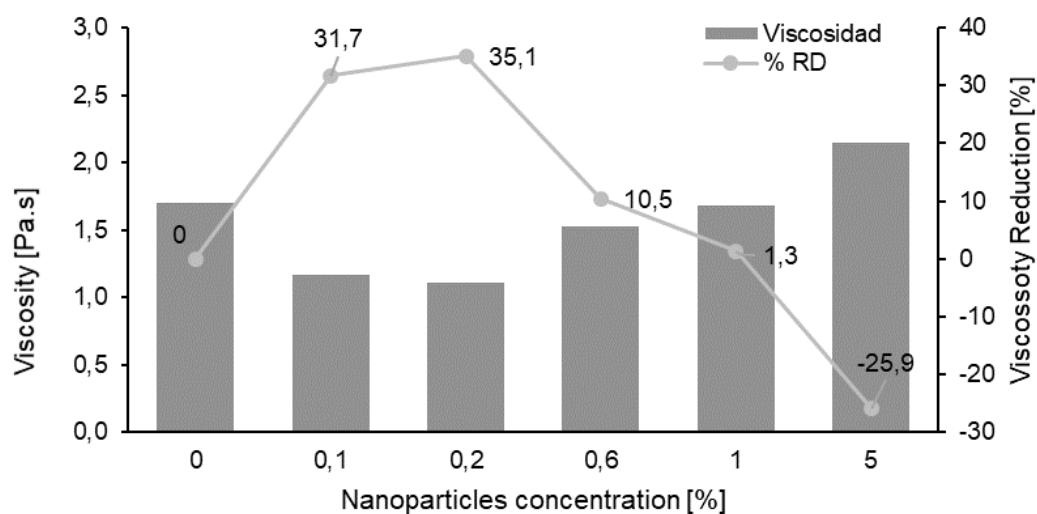


Figura A 1 Modificación de la viscosidad de $C_{k-0,0}$ en función de la concentración de nanopartículas.

Apéndice C. Especificaciones técnicas del cilindro Halbach

Las Figuras A2 y A3 muestran las especificaciones técnicas: dimensiones, materiales y densidad de flujo magnético en el centro de la coordenada axial del cilindro Halbach. Se optó por el diseño cuya densidad de flujo magnético era cercano a 1T (OD-28), así como material de recubrimiento latón H62.

EVALUACIÓN MAGNETO-REOLÓGICA DE CRUDOS PESADOS

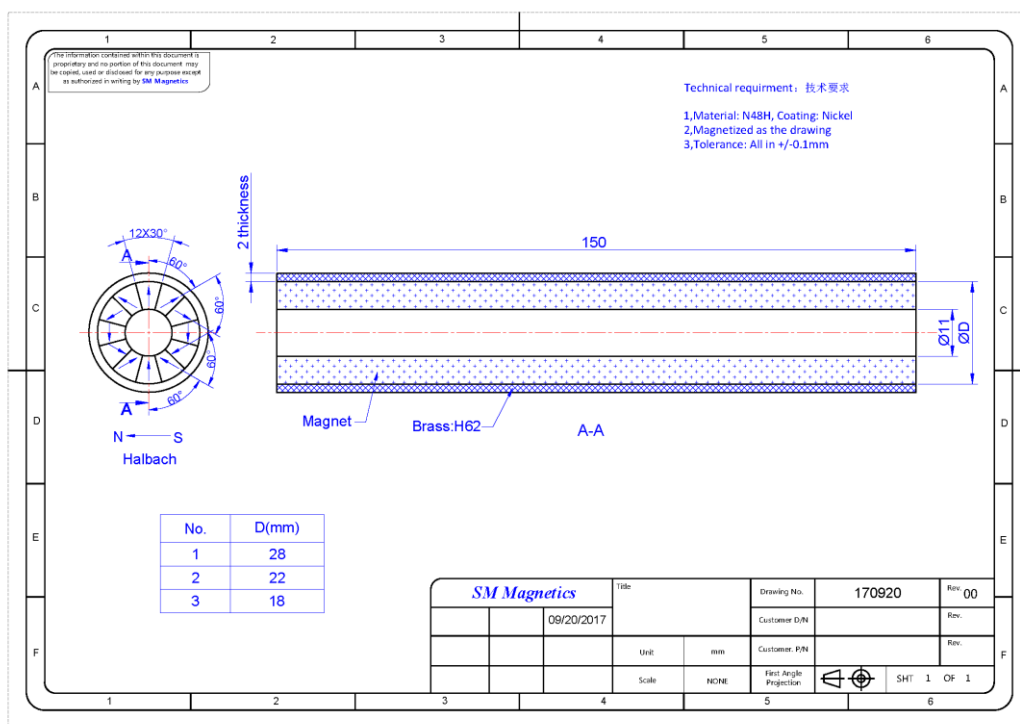


Figura A 2 Diseño y especificaciones técnicas del cilindro Halbach.

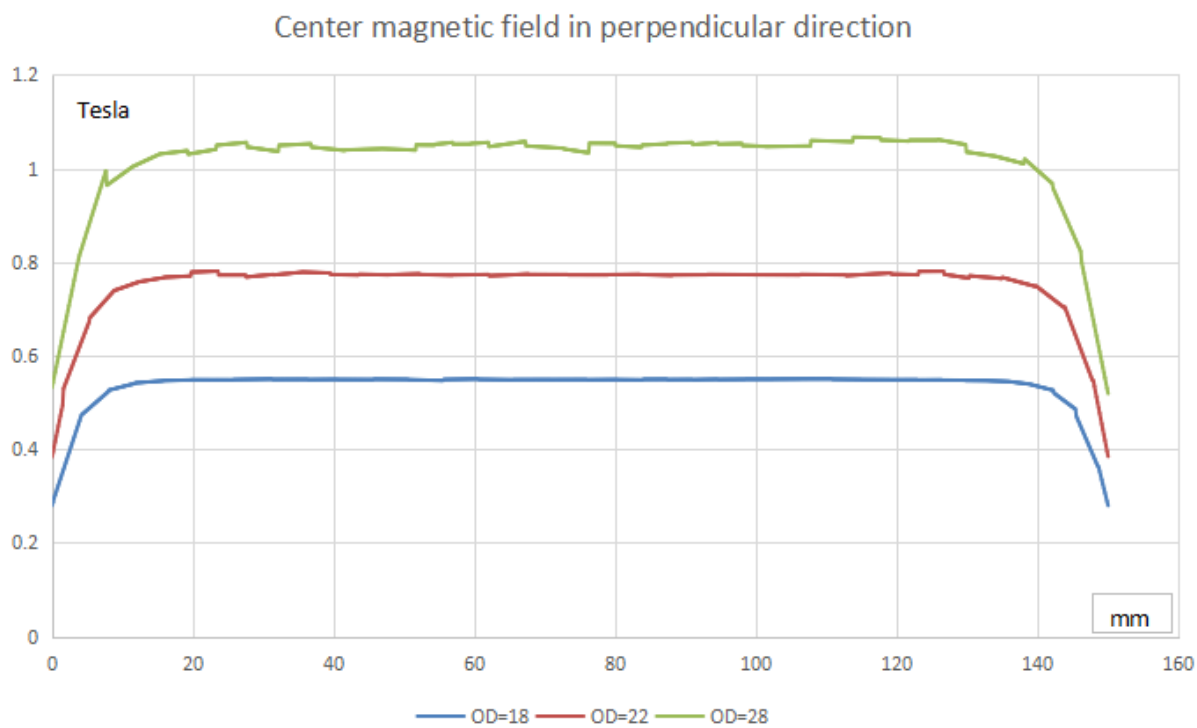


Figura A 3 Densidad de flujo magnético del cilindro Halbach en el centro de la coordenada axial.