

**ESTUDIO POR RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE LAS
CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES Y RELAXOMÉTRICAS DE
HIDROCARBUROS EN SOLUCIÓN Y EN MEDIOS POROSOS Y LA
ADSORCIÓN DE SURFACTANTES**

LEONARDO JAIMES MARTÍNEZ

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
DOCTORADO EN QUÍMICA
BUCARAMANGA
2019**

**ESTUDIO POR RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE LAS
CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES Y RELAXOMÉTRICAS DE
HIDROCARBUROS EN SOLUCIÓN Y EN MEDIOS POROSOS Y LA
ADSORCIÓN DE SURFACTANTES**

LEONARDO JAIMES MARTÍNEZ

**Trabajo de grado en investigación presentado como requisito parcial para
optar el título de Doctor en Química**

Director

**DANIEL MOLINA VELASCO
DOCTOR EN QUÍMICA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
DOCTORADO EN QUÍMICA
BUCARAMANGA
2019**

DEDICATORIA

A Dios, quien abrió esta puerta de estudio y quien siempre está conmigo.

A mi esposa e hijos, por su apoyo incondicional.

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer al Dr. Daniel, mi director, por su apoyo y direccionamiento en el desarrollo de mi tesis.

Al proyecto de Investigación: “Técnicas avanzadas de imágenes en medios porosos para la caracterización no intrusiva de roca e incremento del factor de recobro en campos de crudo pesado y campos maduros de crudos convencionales”, Contrato RC 513-2013 UIS-COLCIENCIAS-ECOPETROL (Fondo 9439-3).

Agradezco al Ing. Ricardo Carreño de la empresa MPI ubicada en Barrancabermeja y al Ing. Pedro Javier Vargas de la empresa ASFALTART S.A.S. ubicada en Girón, Santander.

También quiero agradecer al Laboratorio de Análisis Petrofísicos, Laboratorio de Rayos-X, Laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear, ubicado en la sede UIS-Guatiguará, Piedecuesta.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN GENERAL	27
CAPÍTULO 1	29
INTRODUCCIÓN	29
1.1. PARTE EXPERIMENTAL	33
1.1.1. Obtención de las muestras y caracterización fisicoquímica	33
1.1.2. Caracterización estructural por RMN- ¹ H	34
1.1.3. Resonancia Magnética Nuclear de bajo campo (RMN-BC)	36
1.1.4. Desarrollo de los modelos de predicción de propiedades físico-químicas a partir de RMN- ¹ H, RMN-BC y métodos quimiométricos	39
1.1.4.1. Análisis de múltiple correlación	39
1.1.4.2. Análisis de Conglomerados	40
1.1.4.3. Análisis de Componentes Principales (PCA)	40
1.1.4.4. Regresión de componentes principales (PCR)	43
1.1.4.5. Validación cruzada	44
1.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	47
1.2.1. Caracterización de las propiedades físico-químicas de los FV's	47
1.2.2. Características espectrales RMN- ¹ H de los fondos de vacío	56
1.2.2.1. Análisis de Conglomerados de los rangos espectrales RMN- ¹ H	71
1.2.2.2. Análisis PCA de los rangos espectrales RMN- ¹ H	73
1.2.3. Características Relaxométricas de los fondos de vacío	76

1.2.3.1. Análisis de Conglomerados de los datos relaxométricos	84
1.2.3.2. Análisis PCA de los datos relaxométricos	86
1.2.4. Modelos de predicción de las propiedades físico-químicas	89
1.2.4.1. Muestras ECOPETROL	89
1.2.4.2. Muestras MPI	91
2. CONCLUSIONES	100
BIBLIOGRAFÍA	102
CAPÍTULO 2	107
INTRODUCCIÓN	107
2.1. PARTE EXPERIMENTAL	113
2.1.1. Caracterización de materiales utilizados en la preparación de mezclas asfálticas	113
2.1.1.1. Asfalto	113
2.1.1.2. Agregado mineral	114
2.1.2. Preparación de mezclas asfálticas mediante diseño Marshall y caracterización de propiedades	115
2.1.3. RMN de campo bajo (RMN-BC) de los núcleos asfalto-agregado	118
2.1.4. Desarrollo de los modelos de predicción de propiedades físico-mecánicas de los núcleos extraídos a partir de RMN-BC y métodos quimiométricos	120
2.1.4.1. Análisis de múltiple correlación	120
2.1.4.2. Análisis de Conglomerados	120
2.1.4.3. Análisis de Componentes Principales (PCA)	120
2.1.4.4. Regresión de componentes principales (PCR)	121

2.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	122
2.2.1. Caracterización de materiales.....	122
2.2.1.1. Asfalto	122
2.2.1.2. Agregado	123
2.2.2. Propiedades de las briquetas preparadas.....	128
2.2.3. Características relaxométricas de los núcleos extraídos	131
2.2.3.1. Análisis de Conglomerados de los rangos de relajación.....	140
2.2.3.2. Análisis PCA de los rangos relaxométricos.....	141
2.2.4. Modelos de predicción de las propiedades físico-mecánicas	143
3. CONCLUSIONES	145
BIBLIOGRAFÍA	147
CAPÍTULO 3.....	150
INTRODUCCIÓN	150
3.1. PARTE EXPERIMENTAL	161
3.1.1. Análisis petrofísicos de los núcleos seleccionados.....	161
3.1.1.1. Porosidad.....	161
3.1.1.2. Permeabilidad	161
3.1.1.3. Saturación con salmuera	162
3.1.2. Aplicación de RMN-BC a los núcleos caracterizados y saturados con salmuera	162
3.1.3. Desarrollo de los modelos de predicción de propiedades petrofísicas de los núcleos seleccionados a partir de RMN-BC y métodos quimiométricos	163
3.1.3.1. Análisis estadístico de las propiedades petrofísicas y datos RMN	163

3.1.3.2. Regresión de componentes principales (PCR)	164
3.1.3.3. Regresión de Mínimos Cuadrados Parciales (PLS)	164
3.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	167
3.2.1. Propiedades petrofísicas de los núcleos sintéticos	167
3.2.2. Saturación de los núcleos	174
3.2.3. Características relaxométricas de los núcleos	177
3.2.3.1. Porosidad y Permeabilidad	178
3.2.3.2. Saturación con salmuera	181
3.2.4. Modelos de predicción de las propiedades petrofísicas	192
4. CONCLUSIONES	195
BIBLIOGRAFÍA	196
CAPÍTULO 4	200
INTRODUCCIÓN	200
4.1. PARTE EXPERIMENTAL	211
4.1.1. Surfactantes y preparación de soluciones	211
4.1.2. Caracterización del adsorbente por Difracción de Rayos-X	212
4.1.3. Pruebas de adsorción estática	212
4.1.4. Determinación de la concentración de surfactantes	214
4.1.4.1. Método por Resonancia Magnética Nuclear de alta resolución	214
4.1.4.2. Cuantificación de la adsorción de surfactantes en el medio poroso	217
4.1.5. Relaxometría de campo bajo (RMN-BC)	217
4.1.6. Regresión de Mínimos Cuadrados Parciales (PLS)	218

4.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	219
4.2.1. Adsorbente.....	219
4.2.2. Mezclas y determinación de la adsorción de surfactantes por RMN- ¹ H.....	219
4.2.3. Resultados de adsorción por relaxometría de baja resolución.....	221
4.2.3.1. Resultados de relaxometría de RMN de las soluciones de surfactantes J13131 y O332.....	221
4.2.3.2. Resultados de relajación por RMN-BC	223
4.2.4. Análisis de las isothermas de adsorción	230
4.2.5. Modelos de predicción de mg de J13131 y O332 adsorbidos por g adsorbente a partir de métodos relaxométricos por RMN de baja resolución	232
5. CONCLUSIONES	235
BIBLIOGRAFÍA	236
ANEXOS	238

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1.1. Metodologías utilizadas en la caracterización de los FV's.	34
Tabla 1.2. Parámetros utilizados en la secuencia zg30 para la adquisición de espectros RMN- ¹ H de los FV's.	34
Tabla 1.3. Rangos espectrales, identificadores de frecuencias y tipos de Hidrógenos asignados a los espectros RMN- ¹ H de los FV's.....	36
Tabla 1.4. Parámetros de adquisición en la secuencia CPMG para los FV's.	37
Tabla 1.5. Estadísticos descriptivos de las propiedades físico-químicas evaluadas para los fondos de vacío <i>ECOPETROL</i> y <i>MPI</i>	47
Tabla 1.6. Resultados de los histogramas de las propiedades físico-químicas de los Fondos de Vacío.....	52
Tabla 1.7. Resumen de correlaciones entre propiedades para las muestras <i>ECOPETROL</i> y <i>MPI</i>	54
Tabla 1.8. Resultados de las propiedades en comparación con la especificación de calidad INVIAS.....	56
Tabla 1.9. Estadísticos descriptivos de los rangos espectrales RMN- ¹ H de las muestras <i>ECOPETROL</i> y <i>MPI</i>	58
Tabla 1.10. Resultados de los histogramas de los rangos espectrales de los Fondos de Vacío <i>ECOPETROL</i> y <i>MPI</i>	63
Tabla 1.11. Resumen de correlaciones para los rangos espectrales RMN- ¹ H de las muestras <i>ECOPETROL</i> y <i>MPI</i>	66
Tabla 1.12. Resumen de correlaciones entre las propiedades vs. rangos espectrales de las muestras <i>ECOPETROL</i> y <i>MPI</i>	68
Tabla 1.13. Estadísticos para de los datos relaxométricos de las muestras <i>ECOPETROL</i> y <i>MPI</i>	79

Tabla 1.14. Resultados de los histogramas de los datos relaxométricos de los Fondos de Vacío <i>ECOPETROL</i> y <i>MPI</i>	82
Tabla 1.15. Correlaciones para las propiedades y datos de RMN de las muestras <i>ECOPETROL</i> y <i>MPI</i>	84
Tabla 1.16. Varianza total explicada y datos RMN utilizados en los modelos de predicción para las muestras <i>ECOPETROL</i>	90
Tabla 1.17. Parámetros estadísticos para la validación cruzada de k-bloques de los modelos de predicción para las muestras <i>ECOPETROL</i>	91
Tabla 1.18. Varianza total explicada y datos RMN utilizados en los modelos de predicción para las muestras <i>MPI</i>	92
Tabla 1.19. Parámetros estadísticos para la validación cruzada de k-bloques de los modelos de predicción para las muestras <i>MPI</i>	93
Tabla 2.1. Propiedades físico-químicas evaluadas y especificaciones para el asfalto utilizado en la preparación de las mezclas asfálticas.....	113
Tabla 2.2. Franjas granulométricas requeridas de los agregados para la preparación de las mezclas asfálticas.	114
Tabla 2.3. Metodologías utilizadas para caracterizar los agregados.	115
Tabla 2.4. Requerimientos y resultados de las mezclas MDC-2.....	116
Tabla 2.5. Metodologías utilizadas en la caracterización de las briquetas.....	117
Tabla 2.6. Parámetros de adquisición de la secuencia CPMG aplicada.....	119
Tabla 2.7. Propiedades físico-químicas del asfalto utilizado en la preparación de las mezclas.....	122
Tabla 2.8. Gradación de la combinación de los agregados en la elaboración de la mezcla asfáltica.	123
Tabla 2.9. Caracterización de los agregados combinados.	124
Tabla 2.10. Peso específico de los agregados gruesos.....	125
Tabla 2.11. Peso específico de los agregados finos.....	125

Tabla 2.12. Franjas granulométricas para las briquetas preparadas.	126
Tabla 2.13. Estadísticos descriptivos de la granulometría para las 26 briquetas.	128
Tabla 2.14. Estadísticos descriptivos de las propiedades para las 26 briquetas.	128
Tabla 2.15. Coeficientes de correlación obtenidos para las propiedades físico-químicas evaluadas.	130
Tabla 2.16. Estadísticos descriptivos de los tiempos y áreas de las curvas de distribución T_2 para los 130 núcleos.	135
Tabla 2.17. Resumen de los coeficientes de correlación Pearson (r) y Spearman (r_s) para las propiedades vs. datos relaxométricos (26 núcleos).	137
Tabla 2.18. Resumen de los coeficientes de correlación Pearson (r) y Spearman (r_s) para las propiedades vs. datos relaxométricos (104 núcleos).	137
Tabla 2.19. Datos de contenido de asfalto, Índice de amplitud y temperaturas para las muestras seleccionada.	139
Tabla 2.20. Parámetros estadísticos del modelo de predicción usando PCR para las propiedades de las briquetas.	144
Tabla 2.21. Parámetros estadísticos para la validación del modelo de predicción de las propiedades de las briquetas.	144
Tabla 3.1. Parámetros de adquisición de la secuencia CPMG para los núcleos extraídos.	163
Tabla 3.2. Franjas granulométricas para los núcleos seleccionados.	167
Tabla 3.3. Estadísticos descriptivos de la granulometría para las 15 briquetas.	167
Tabla 3.4. Resultados de la caracterización petrofísica para los 15 núcleos extraídos.	169
Tabla 3.5. Estadísticos de las propiedades para los 15 núcleos.	170
Tabla 3.6. Resultados de la clasificación para los 15 núcleos extraídos.	173
Tabla 3.7. Coeficientes de correlación para las propiedades petrofísicas.	174
Tabla 3.8. Datos para el cálculo del volumen de asfalto en las muestras.	175

Tabla 3.9. Estadísticos del volumen de asfalto para los 15 núcleos.	175
Tabla 3.10. Saturación con salmuera de los núcleos para los periodos de tiempo establecidos.	176
Tabla 3.11. Estadísticos descriptivos de los periodos de saturación.	176
Tabla 3.12. Coeficientes de correlación obtenidos para las propiedades petrofísicas evaluadas.	177
Tabla 3.13. Datos de tiempo y porcentaje de área para los picos de las distribuciones obtenidas para los 15 núcleos sin saturación.	178
Tabla 3.14. Estadísticos descriptivos de los datos relaxométricos para los núcleos sin saturar.	179
Tabla 3.15. Resumen de correlación de las propiedades petrofísicas con los datos relaxométricos para las muestras sin saturar.	181
Tabla 3.16. Datos de tiempo y porcentaje de área para los picos de las distribuciones obtenidas para los 15 núcleos saturados durante 1h.....	183
Tabla 3.17. Estadísticos descriptivos de los datos relaxométricos para los 15 núcleos saturados durante 1h.....	184
Tabla 3.18. Resumen de correlación de los datos relaxométricos para la saturación durante 1h.....	184
Tabla 3.19. Datos de tiempo y porcentaje de área para los picos de las distribuciones obtenidas para los 15 núcleos saturados durante 2h.....	186
Tabla 3.20. Estadísticos descriptivos de los datos relaxométricos para los 15 núcleos saturados durante 2h.....	186
Tabla 3.21. Resumen de correlación de los datos relaxométricos para la saturación durante 2h.....	187
Tabla 3.22. Datos de tiempo y porcentaje de área para los picos de las distribuciones obtenidas para los 15 núcleos saturados durante 6h.....	189
Tabla 3.23. Estadísticos descriptivos de los datos relaxométricos para los 15 núcleos saturados durante 6h.....	189

Tabla 3.24. Resumen de correlación de los datos relaxométricos para la saturación durante 6h.....	190
Tabla 3.25. Parámetros estadísticos del modelo de predicción usando PCR para las propiedades de los núcleos.	193
Tabla 3.26. Parámetros estadísticos para la validación del modelo de predicción de las propiedades de las briquetas.	193
Tabla 3.27. Parámetros estadísticos del modelo de predicción usando PLS para la saturación de los núcleos.	193
Tabla 3.28. Parámetros estadísticos para la validación del modelo de predicción usando PLS para la saturación de los núcleos.	194
Tabla 4.1. Intervalos de surfactantes utilizados en cada tubo de ensayo para todas las adiciones.	214
Tabla 4.2. Parámetros de operación del equipo RMN- ¹ H.	214
Tabla 4.3. Asignación de señales de RMN- ¹ H para los surfactantes.....	215
Tabla 4.4. Parámetros de adquisición para los núcleos extraídos.	218
Tabla 4.5. Cuantificación de las fases presentes en el caolín.....	219
Tabla 4.6. Cuantificación de las fases presentes en la arena Ottawa.....	219
Tabla 4.7. Valores de los estadísticos RMSE, ERM y R ² obtenidos para las soluciones de 1000 a 2000 ppm.	223
Tabla 4.8. Adsorción (q) y porcentaje adsorbido (%) de surfactantes J13131 y O332 en arena Ottawa-caolín, 95:5 w/w.....	230
Tabla 4.9. Parámetros estadísticos del modelo de predicción del surfactante J13131 adsorbido.	233
Tabla 4.10. Parámetros estadísticos del modelo de predicción del surfactante O332 adsorbido.	233

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1.1. Espectros RMN- ¹ H de las muestras <i>ECP1</i> (azul) y <i>MPI1</i> (rojo).....	35
Figura 1.2. Curva de relajación T ₁ obtenida para el FV a 40 °C. Secuencia de pulsos: inversión-recuperación.....	38
Figura 1.3. Gráficos Box-Plot para las propiedades físico-químicas.....	49
Figura 1.4. Histogramas de distribución para las propiedades físico-químicas obtenidas de los fondos de vacío <i>ECOPETROL</i>	50
Figura 1.5. Histogramas de distribución para las propiedades físico-químicas obtenidas de los fondos de vacío <i>MPI</i>	51
Figura 1.6. Matrices de dispersión para las propiedades físico-químicas obtenidas de los fondos de vacío (a) <i>ECOPETROL</i> y (b) <i>MPI</i>	53
Figura 1.7. Espectros RMN- ¹ H obtenidos para los fondos de vacío <i>ECP</i> (1-8).	57
Figura 1.8. Espectros RMN- ¹ H obtenidos para los fondos de vacío <i>MPI</i> (1-8).	57
Figura 1.9. Gráficos Box-Plot de los rangos espectrales RMN- ¹ H.	60
Figura 1.10. Histogramas de la distribución de los parámetros de composición estructural de los fondos de vacío <i>ECOPETROL</i> (datos RMN- ¹ H).	61
Figura 1.11. Histogramas de la distribución de los parámetros de composición estructural de los fondos de vacío <i>MPI</i> (datos RMN- ¹ H).....	62
Figura 1.12. Matrices de dispersión para los rangos espectrales obtenidos de los fondos de vacío (a) <i>ECOPETROL</i> y (b) <i>MPI</i>	65
Figura 1.13. Matrices de dispersión para las propiedades y rangos espectrales obtenidos de los fondos de vacío (a) <i>ECOPETROL</i> y (b) <i>MPI</i>	69
Figura 1.14. Análisis de conglomerados utilizando el método de unión completo con distancia euclidiana al cuadrado basada en los espectros de RMN- ¹ H: (a) muestras <i>ECP</i> y (b) muestras <i>MPI</i>	72

Figura 1.15. Resultados de PCA en los datos espectrales de RMN- ¹ H para las muestras <i>ECP</i> . (a) Gráfico de puntuaciones y (b) gráfico de cargas para PC1 y PC2.	74
Figura 1.16. Resultados de PCA en los datos espectrales de RMN- ¹ H para las muestras <i>MPI</i> . (a) Gráfico de puntuaciones y (b) gráfico de cargas para PC1 y PC2	75
Figura 1.17. Curva de relajación T ₂ obtenida por la secuencia CPMG a 40 °C para la muestra <i>ECP1</i>	76
Figura 1.18. Curva de distribución T ₂ obtenidas por ILT a 40 °C para las muestras: <i>ECP1</i> y <i>MPI1</i>	76
Figura 1.19. Gráficos Box-Plot de los tiempos y áreas obtenidas de las curvas de distribución T ₂	80
Figura 1.20. Histogramas de la distribución de los parámetros relaxométricos de los fondos de vacío <i>ECOPETROL</i> (negro) y <i>MPI</i> (gris), obtenidos a partir de sus curvas de distribución T ₂	81
Figura 1.21. Matrices de dispersión para las propiedades y datos relaxométricos obtenidos de los fondos de vacío (a) <i>ECOPETROL</i> y (b) <i>MPI</i>	83
Figura 1.22. Análisis de conglomerados utilizando el método de unión completo con distancia euclidiana al cuadrado basada en los rangos de relajación: (a) muestras <i>ECP</i> y (b) muestras <i>MPI</i>	85
Figura 1.23. Resultados de PCA en los datos relaxométricos para las muestras <i>ECP</i> . (a) Gráfico de puntuaciones y (b) gráfico de cargas para PC1 y PC2.	87
Figura 1.24. Resultados de PCA en los datos relaxométricos para las muestras <i>MPI</i> . (a) Gráfico de puntuaciones y (b) gráfico de cargas para PC1 y PC2.	88
Figura 1.25. Correlación entre los valores predichos y medidos para la penetración y ablandamiento de los fondos de vacío <i>ECP</i>	90
Figura 1.26. Correlación entre los valores predichos y medidos para la propiedad penetración de los fondos de vacío <i>MPI</i>	92
Figura 2.1. Curva reológica del asfalto utilizado en la preparación de las mezclas asfálticas.....	123

Figura 2.2. Curva granulometría de los agregados, frente a la especificación INVIAS para la mezcla densa en caliente MDC-2.	124
Figura 2.3. Resultados obtenidos por Fluorescencia de Rayos-X del mineral utilizado.....	125
Figura 2.4. Gráficos Box-Plot para la granulometría de las briquetas.	127
Figura 2.5. Gráficos Box-Plot para las propiedades de las briquetas.	129
Figura 2.6. Matriz de dispersión para la granulometría y propiedades obtenidas de los núcleos.	130
Figura 2.7. Curvas de relajación T_2 obtenida mediante la secuencia CPMG para el asfalto utilizado.	132
Figura 2.8. Curva de relajación T_2 obtenida mediante la secuencia CPMG para el núcleo de la muestra N1.	132
Figura 2.9. Curvas de distribución T_2 obtenida por ILT para el asfalto.	132
Figura 2.10. Curva de distribución T_2 obtenida por ILT para el núcleo de la muestra N1.	132
Figura 2.11. Gráficos Box-Plot comparativo para los tiempos de relajación (ms) y áreas relativas (%) de los núcleos sin fallar (SF) y fallados (F).	136
Figura 2.12. Matriz de dispersión para la granulometría, propiedades y datos relaxométricos obtenidas de los núcleos no fallados.	137
Figura 2.13. Curvas de distribución T_2 (a) y acumuladas (b) obtenidas por la secuencia CPMG para las muestras ensayadas en orden cronológico.	140
Figura 2.14. Análisis de conglomerados utilizando el método de unión completo con distancia euclidiana al cuadrado basada en los datos relaxométricos de los núcleos extraídos.	141
Figura 2.15. Resultados de PCA en los datos relaxométricos para los núcleos extraídos. Gráfico de puntuaciones para PC1 y PC2.....	142
Figura 2.16. Correlación entre los valores predichos y medidos para las diferentes propiedades físico-mecánicas de los núcleos.....	143
Figura 3.1. Curvas de decaimiento a un tiempo T_2 y su radio asociado.	155

Figura 3.2. Gráficos Box-Plot comparativo para la granulometría de las briquetas seleccionadas.	168
Figura 3.3. Gráficos Box-Plot comparativo para las propiedades de las briquetas estudiadas.	171
Figura 3.4. Gráficos Box-Plot para las propiedades petrofísicas de los núcleos.	172
Figura 3.5. Matriz de dispersión para la granulometría y propiedades obtenidas de los 15 núcleos seleccionados.	173
Figura 3.6. Gráficos Box-Plot para los periodos de saturación.	177
Figura 3.7. Curva de relajación T_2 para la muestra N1.	178
Figura 3.8. Curva de distribución T_2 y acumulada para la muestra N1.	178
Figura 3.9. Gráficos Box-Plot comparativo para los tiempos de relajación y áreas relativas.	180
Figura 3.10. Matriz de dispersión para la granulometría, propiedades y datos de relajación obtenidos de los 15 núcleos seleccionados.....	182
Figura 3.11. Curva de relajación T_2 para la muestra N1 y periodo de saturación de 1h.....	183
Figura 3.12. Curva de distribución T_2 y acumulada de la muestra N1 para el periodo de saturación de 1h.	183
Figura 3.13. Curva de relajación T_2 de la muestra N1 para saturación de 2h.....	185
Figura 3.14. Curva de distribución T_2 y acumulada de la muestra N1 para el periodo de saturación de 2h.	185
Figura 3.15. Curva de relajación T_2 de la muestra N1 sin saturar y diferentes periodos de saturación.....	188
Figura 3.16. Curva de distribución acumulada T_2 de la muestra N1 sin saturar y diferentes periodos de saturación.	188
Figura 3.17. Gráficos Box-Plot comparativo para los datos relaxométricos de los núcleos sin saturar y saturados.	191

Figura 3.18. Correlación entre los valores predichos y medidos para las diferentes propiedades petrofísicas de los núcleos.	192
Figura 3.19. Correlación entre los valores predichos y medidos para los diferentes periodos de saturación de los núcleos.	194
Figura 4.1. Esquema que muestra el des-fase y re-fase de los espines durante una secuencia de eco: a) pulso de 90°; b) desfase de espines; c) el pulso de 180° invierte los espines; d) los espines continúan a la misma velocidad, pero ahora están en re-fase; e) vector de magnetización coherente, señal de eco detectada.	209
Figura 4.2. Estructura química de los surfactantes: (a) Sulfonato de Alquil Alcohol (AAS) o Propoxi Sulfato de Alcohol (APS) ENORDET J13131, (b) Sulfonato de Olefina Interna (IOS) ENORDET O332.....	212
Figura 4.3. Espectros comparativos de las soluciones de surfactante individuales y en mezcla.	216
Figura 4.4. Grafica de mezcla de Surfactantes/adsorbente (mg/g) utilizados para cada tubo (1-11).....	220
Figura 4.5. Curvas de calibración obtenidas para los surfactantes.	220
Figura 4.6. Curvas de relajación para el agua y soluciones de surfactantes.	221
Figura 4.7 Resultados obtenidos para el RHI vs. la concentración en solución de la mezcla de surfactantes.	222
Figura 4.8 Grafica de observado vs. predicho para la determinación por RMN de bajo campo de la concentración de surfactantes en solución.	222
Figura 4.9. Curvas de relajación T ₂ (CPMG) para diferentes relaciones mg Surfactantes / g roca (tubo 1).....	223
Figura 4.10. Curva de distribución T ₂ (CPMG) para diferentes relaciones mg Surfactantes / g roca (tubo 1).....	224
Figura 4.11. Partículas de arena Ottawa. (a) Imagen de luz reflejada, (b) Microscopía Electrónica de barrido, escala 100 µm, (c) Microscopía Electrónica de barrido, escala: 20 µm.	225
Figura 4.12. Partículas de caolín. (a) Estructura química, (b) Microscopía Electrónica de barrido.....	226

Figura 4.13. Variación del T_2 por efecto del incremento de la relación mg surfactante/ g adsorbente. t1 ($7 < T_2$, ms, 11); t2 ($30 < T_2$, ms, < 66); t3 ($159 < T_2$, ms < 199); t4 ($539 < T_2$, ms < 1461).	227
Figura 4.14. Variación del área relativa de cada T_2 por efecto del incremento de la relación mg surfactante/ g adsorbente. A1 ($7 < T_2$, ms, 11); A2 ($30 < T_2$, ms, < 66); A3 ($159 < T_2$, ms < 199); A4 ($539 < T_2$, ms < 1461).....	228
Figura 4.15. Evolución de las curvas de distribución T_2 para todas las concentraciones en función de la adición.	229
Figura 4.16. Isotherma de adsorción por RMN- ^1H para la mezcla de surfactantes J13131:O332 (70:30w/w) y arena Ottawa:caolín (95:5 w/w).....	231
Figura 4.17. Adsorción individual de los surfactantes presentes en la mezcla. ...	231
Figura 4.18. Grafica de los surfactantes adsorbidos (fase sólida) vs. surfactantes no adsorbidos (fase líquida).....	232
Figura 4.19. Valores predichos vs. experimentales para el surfactante J13131. .	234
Figura 4.20. Valores predichos vs. experimentales para el surfactante O332.	234

LISTA DE FOTOGRAFÍAS

	Pág.
Fotografía 2.1. Dimensiones de las Briquetas según diseño Marshall.....	117
Fotografía 2.2. Núcleo extraído y perfilado para la medida de RMN.	117

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. Curva de relajación T_2 para la muestra <i>ECOPETROL</i>	238
ANEXO B. Curva de relajación T_2 para la muestra <i>MPI</i>	240
ANEXO C. Curva de distribución T_2 para las muestras <i>ECOPETROL</i>	242
ANEXO D. Curva de distribución T_2 para las muestras <i>MPI</i>	244
ANEXO E. Cuadro resumen diseño Marshall con asfalto base 60/70.	246
ANEXO F. Curva de distribución T_2 para las 26 muestras.....	247
ANEXO G. Curvas de distribución T_2 y curvas acumuladas de las muestras sin saturar.....	249
ANEXO H. Curvas de distribución T_2 y curvas acumuladas de las muestras saturadas durante 1h.....	252
ANEXO I. Curvas de distribución T_2 y curvas acumuladas de las muestras saturadas durante 2h.....	255
ANEXO J. Curvas de distribución T_2 y curvas acumuladas de las muestras saturadas durante 6h.	258
ANEXO K. Variación del tiempo de relajación T_2 por efecto del incremento de la relación mg surfactante/ g adsorbente.....	261

RESUMEN

TITULO: ESTUDIO POR RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE LAS CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES Y RELAXOMÉTRICAS DE HIDROCARBUROS EN SOLUCIÓN Y EN MEDIOS POROSOS Y LA ADSORCIÓN DE SURFACTANTES*

AUTOR: Leonardo Jaimes Martinez**

PALABRAS CLAVE: Fondos de vacío, asfaltos, mezclas asfálticas, envejecimiento, análisis petrofísicos, adsorción de surfactantes, Resonancia Magnética Nuclear de alto campo (RMN- ^1H), RMN de bajo campo (RMN-BC), correlación estadística, Análisis de Conglomerados (CA), Análisis de Componentes principales (PCA), Regresión de componentes principales (PCR), mínimos cuadrados parciales (PLS).

DESCRIPCIÓN:

Se hizo seguimiento durante un año de los cambios en las propiedades físico-químicas y en las propiedades espectroscópicas y relaxométricas de los fondos de vacío (FV's) producidos en refinería y de estos FV's modificados (asfaltos) para fabricar pavimentos. Se obtuvieron correlaciones significativas entre propiedades físico-químicas para ambos materiales, el tratamiento industrial causó cierto envejecimiento con base en los resultados composicionales y relaxométricos, y se demostró que la metodología de combinar información espectral RMN- ^1H con datos de relajación RMN-BC es útil para modelar propiedades como la penetración y ablandamiento con excelentes resultados utilizando PCR.

Utilizando un asfalto (60/70) y agregados minerales se prepararon mezclas asfálticas mediante diseño Marshall, y mediante la caracterización petrofísica de los núcleos extraídos de estas mezclas preparadas, debido a la similitud con las características composicionales de yacimientos en Colombia, se demostró que la metodología propuesta de extracción de núcleos para su análisis por RMN-BC mediante la secuencia de CPMG para modelar sus propiedades fue exitosa utilizando PCR y PLS. Se observó que el agregado cambió el sistema coloidal del asfalto modificando su dinámica molecular fuertemente correlacionada con el tamaño de partícula de los minerales. Igualmente, se comprobó que la técnica de RMN-BC es útil para determinar el envejecimiento del asfalto utilizado en función del índice de amplitud (AI).

Proyectando los resultados obtenidos en la caracterización petrofísica, se aplicó de manera exploratoria RMN-BC y RMN- ^1H en el estudio de la adsorción de surfactantes en adsorbentes, obteniendo un modelo preliminar de predicción de la concentración de la mezcla inicial de surfactantes, y se realizó el seguimiento de cómo la solución posiblemente hace el llenado del material adsorbente y se modeló la adsorción (q) de la mezcla surfactantes utilizando PLS.

*Tesis doctoral

**Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director: Dr. Daniel Molina.

ABSTRACT

TITLE: NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE STUDY OF THE STRUCTURAL AND RELAXOMETRIC CHARACTERISTICS OF HYDROCARBONS IN SOLUTION AND POROUS MEDIA AND ADSORPTION OF SURFACTANTS*

AUTHOR: Leonardo Jaimes Martinez**

KEY WORDS: Vacuum bottoms, asphalts, asphalt mixtures, aging, petrophysical analysis, surfactant adsorption, high-field nuclear magnetic resonance (^1H -NMR), low-field NMR (LF-NMR), statistical correlation, Clustering Analysis (CA), principal components analysis (PCA), principal components regression (PCR), partial least squares (PLS).

CONTENT:

One-year follow-up of changes in physicochemical, as well as spectroscopic and relaxometric properties of the vacuum bottoms (VBs) produced in refinery and of these VBs modified (asphalts) for the manufacture of pavements was made. Significant correlations among physicochemical properties for both materials were obtained, industrial treatment caused some aging based on the compositional and relaxometric results. Also, methodology consisting in combining ^1H -NMR spectral information and LF-NMR relaxation data was demonstrated to be useful for modeling properties such as penetration and softening with excellent results using PCR.

Using an asphalt (60/70) and mineral aggregates, asphalt mixtures were prepared using Marshall design, and by means of the petrophysical characterization of nuclei extracted from these prepared mixtures due to the similarity with the compositional characteristics of deposits in Colombia, it was demonstrated that the proposed methodology for nuclei extraction for LF-NMR analysis using the CPMG sequence to model its properties was successful using PCR and PLS. It was observed that the aggregate changed the colloidal system of the asphalt modifying its molecular dynamics strongly correlated with the particle size of the minerals. Likewise, it was proved that the LF-NMR technique is useful to determine the aging of the asphalt used as a function of the amplitude index (AI).

Projecting the results obtained in the petrophysical characterization, LF-NMR and ^1H -NMR were applied in an exploratory way in the study of the adsorption of surfactants in adsorbents, obtaining a preliminary model for predicting strength of the initial mixture of surfactants. In addition, follow-up on how the solution possibly fills the adsorbent material was made and adsorption (q) of the surfactant mixture modeling was made using PLS.

*Thesis, Research work

**Faculty of Science, School of chemistry. Director: Daniel Molina PhD.

INTRODUCCIÓN GENERAL

En el presente trabajo se utilizaron las características estructurales y relaxométricas determinadas por Resonancia Magnética Nuclear (RMN), de alta y baja resolución, y métodos quimiométricos (Análisis de Componentes Principales, Regresión de Componentes Principales, Mínimos Cuadrados Parciales) para el estudio y la predicción de las propiedades físico-químicas de hidrocarburos pesados tanto en estado líquido como en medios porosos con aplicación en la industria de pavimentos y estos resultados se proyectaron en la caracterización petrofísica y se exploró la adsorción de surfactantes de importancia en el Recobro Mejorado de petróleo.

Este documento se divide en cuatro capítulos. En el primero se profundiza en el estudio de fracciones pesadas del petróleo (fondos de vacío (FV's) producidos por la refinería de ECOPETROL en Barrancabermeja) recolectadas durante un año. Los crudos utilizados para la obtención de los FV's son mezclas de varios de ellos y sus composiciones cambian con el tiempo, lo cual permitió tener una variabilidad en la composición y en las propiedades. Adicionalmente, cada FV fue tratado en una planta de pavimentos para modificar sus propiedades y transformarlos a asfaltos.

En el segundo capítulo se presentan los resultados del estudio de un asfalto en medios porosos. Para esto se fabricaron mezclas con las especificaciones de pavimentos a partir de un asfalto y agregados minerales. Donde se estudió el efecto que el agregado tiene en la relajación del asfalto y se realizó la caracterización físico-química de muestras falladas y no falladas mediante RMN de baja resolución (RMN-BC). Adicionalmente, se exploró mediante RMN de baja resolución (RMN-BC) el envejecimiento del asfalto en las mezclas asfálticas.

En el tercer capítulo se profundiza en las propiedades petrofísicas de los núcleos extraídos a partir de las mezclas asfálticas preparadas, proporción del FV en

agregados semejantes a los de los núcleos obtenidos en las perforaciones de los pozos de petróleos y además las características de los FV's son semejantes a la de los crudos pesados y extrapesados producidos en Colombia, con el objetivo de demostrar el potencial de aplicación de la Resonancia Magnética Nuclear en la predicción de las propiedades petrofísicas de alto interés industrial y muy importantes en el área de Recobro Mejorado de Petróleo.

En el cuarto capítulo se reportan los resultados de la exploración de la aplicación de la RMN, en estudios a nivel de laboratorio, de la adsorción de surfactantes por parte de adsorbentes. Esto se realizó porque una de las estrategias del Recobro Mejorado de petróleo es la inyección de agua con diferentes productos (polímeros, surfactantes, etc.) para lograr aumentar el factor de recobro del petróleo, y porque además las características petrofísicas de la roca son muy complejas.

CAPÍTULO 1

CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA Y PREDICCIÓN DE PROPIEDADES DE FONDOS DE VACÍO COLOMBIANOS.

INTRODUCCIÓN

La caracterización de las propiedades físicas y químicas de los crudos y sus fracciones es de gran importancia en la industria del petróleo para determinar su potencial aplicación. Desde 1940 se han propuesto diversos métodos de fraccionamiento físicos y químicos de la fracción más pesada, los fondos de vacío (FV's), para facilitar su caracterización composicional. Para Altgelt & Boduszynski¹ la densidad, d , es una de las más importantes propiedades del petróleo porque: (1) es un buen indicador de la calidad del crudo; (2) es una medida fácil y precisa; y (3) está correlacionada con los aromáticos, naftenos y parafinas. La gravedad específica y la viscosidad son unas medidas del comportamiento composicional de las fracciones pesadas del petróleo. Una baja densidad, por ejemplo, simplifica el transporte y apunta a un alto rendimiento de la gasolina, mientras que las altas concentraciones de azufre y metales pesados tienen implicaciones ambientales.

El fondo de vacío (FV) es la fracción del petróleo que no destila a presión atmosférica ni a presión de vacío^{2,3}. Su composición química compleja es similar a los crudos ultrapesados con una parte sólida no soluble en n-alcanos llamada asfaltenos (9-29% w/w) y otra líquida llamada maltenos. Las propiedades de una fracción pesada como los FV's dependen de su composición química, sus

¹ ALTGELT, K. and BODUSZYNSKI, M. Composition and analysis of heavy petroleum fractions. New York. 1994. 489p.

² SIMANZHENKOV, V. Processing of heavy crude oils and crude oil residues. Marcel Dekker, Inc. 2003, p.353–390.

³ VUKOVIĆ, J. P.; NOVAK, P., and PLAVEC, J. NMR and Chemometric Characterization of Vacuum Residues and Vacuum Gas Oils from Crude Oils of Different Origin. Croatica Chemica Acta. 2015, vol. 88, no. 1, p. 89–95.

características estructurales a nivel molecular, del crudo de origen y del proceso de obtención. Es un producto de interés y de estudio en esta investigación con el fin de entender su comportamiento en un medio poroso consolidado.

Los métodos estándar actuales para caracterizar los crudos y fracciones pesadas se basan principalmente en las pruebas elaboradas desarrolladas por la American Society for Testing and Materials, actualmente conocidos como ASTM International, y el Instituto de Energía, anteriormente conocido como el Instituto del petróleo (IP). Inicialmente a muestras de FV's se le midieron ensayos simples como la penetración, ductilidad y punto de ablandamiento para su clasificación, y posteriormente se introdujo la viscosidad, que son sensibles a las modificaciones químicas y estructurales a las que sean sometidos. En Colombia los FV's son utilizados principalmente en pavimentación, conocidos como cementos asfálticos. Se preparan comercialmente en grados o rangos de consistencia, con base en el ensayo de penetración, según las especificaciones del Instituto Nacional de Vías – INVIAS.

Como una alternativa mucho más rápida, se han propuesto técnicas de espectroscopia molecular con el argumento principal de que estos métodos reflejan la composición molecular cualitativa y cuantitativa. Entre los métodos analíticos están Cromatografía de Gases (GC), Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC), Cromatografía en Capa Fina (TLC), Espectroscopia Infrarroja (IR), Espectroscopia Raman, Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) y Espectrometría de Masas (MS)⁴. Según Akrami, Yardim & Ekinci⁵ la naturaleza química por espectroscopia Raman de los crudos pesados se han clasificado como

⁴ SILVA, S. L. *et al.* Chromatographic and spectroscopic analysis of heavy crude oil mixtures with emphasis in nuclear magnetic resonance spectroscopy: A review. *Analytica Chimica Acta* 707. 2011, p. 18–37.

⁵ EL AKRAMI, H. A.; YARDIM, M. F. and EKINCI, E. Preparation and characterization of Raman-Dincer crude oil derived pitches for production of stabilized fibers. *Fuel*. 2000, vol. 79, p. 497–504.

un intermediario aromático extremo basados en su alto contenido de asfaltenos y azufre.

La Resonancia Magnética Nuclear es hoy en día una de las más poderosas herramientas para el análisis de mezclas de moléculas orgánicas complejas y de predicción de propiedades, además de ser no destructiva y de cortos tiempos de ensayo. La RMN de protones (^1H) es la más utilizada y la más sensible debido a que el protón presenta el mayor momento magnético nuclear y casi un 100% de abundancia isotópica. Existen estudios de correlación entre las propiedades físicas de los FV's y su composición química usando RMN- ^1H , pero muy pocos combinando RMN- ^1H de alta resolución y bajo campo (RMN-BC), y ninguno para las propiedades simples de clasificación. La importancia de estas fracciones pesadas radica en que la mayor parte de los crudos que se están produciendo en Colombia son pesados, con poca cantidad de componentes livianos. La RMN se ha utilizado durante mucho tiempo en el análisis de fracciones pesadas del petróleo, publicado por primera vez por Friedel⁶ en 1959. Desde entonces, muchos investigadores han publicado el uso de la RMN en el análisis de estas fracciones. El objetivo principal era y es ayudar a las refinerías a procesar los crudos pesados en formas más eficientes y con bajos costos de procesamiento. Con el propósito de entender el comportamiento de estos materiales se han realizado estudios para establecer relaciones entre dichas características con las propiedades físicas de los FV's.

En este capítulo se reportan los resultados del seguimiento durante un año de los cambios en las propiedades físico-químicas (P: penetración; A: ablandamiento; Ip: índice de penetración; V: viscosidad rotacional; R: pérdida de masa; PR: penetración RTFOT; AR: ablandamiento RTFOT; VR: viscosidad RTFOT), en las propiedades espectroscópicas por RMN- ^1H de alta resolución y relaxométricas por

⁶ FRIEDEL, R. A. Absorption Spectra and Magnetic Resonance Spectra of Asphaltene. The Journal of Chemical Physics. 1959, vol. 31, no. 1, p. 280-281.

RMN de bajo campo (RMN-BC) de los fondos de vacío (FV's) producidos en refinería y de estos FV's modificados (asfaltos) para fabricar mezclas asfálticas. En la primera técnica de RMN, los espectros de RMN- ^1H fueron divididos en 12 regiones de integración en función de su desplazamiento químico, y en la segunda técnica, los resultados fueron las curvas de tiempos de relajación T_2 que posteriormente fueron convertidas a curvas de distribución de dichos tiempos de relajación. Mediante los coeficientes de correlación de Pearson y Spearman se determinaron las correlaciones significativas entre las propiedades físico-químicas de los FV's y con los datos de RMN- ^1H y RMN-BC, seguidamente se realizó análisis multivariado de los datos RMN y su correlación con las propiedades se realizó utilizando métodos multivariantes como Regresión de Componentes Principales (PCR).

1.1. PARTE EXPERIMENTAL

1.1.1. Obtención de las muestras y caracterización fisicoquímica. Los fondos de vacío utilizados en este trabajo fueron producidos por la refinería de ECOPETROL S.A. en la ciudad de Barrancabermeja, Colombia y fueron transformados a asfaltos por la empresa Manufacturas y Procesos Industriales Ltda. (MPI). Se tomaron 64 muestras durante un año.

En la planta de MPI los FV's fueron procesados y modificadas sus propiedades para ser utilizados en la industria de pavimentos. No se reportan los detalles del tratamiento por motivos de secreto industrial. Las muestras provenientes de *ECOPETROL* se identificaron con la abreviatura *ECP* (1-64 muestras) y las muestras *MPI* con *MPI* (1-64 muestras) para un total de 128 muestras, y son denominadas no envejecidas y envejecidas, respectivamente. Los métodos utilizados para determinar las propiedades físico-químicas de la totalidad de las muestras *ECP* y *MPI* se muestran en la Tabla 1.1.

A los residuos obtenidos por RTFOT (envejecimiento de las muestras dentro de un horno a 163 °C en recipientes cilíndricos de vidrio que giran, formando una película fina de asfalto continuamente expuesta al aire con el fin de acelerar la pérdida de volátiles y la oxidación durante 85 minutos), procedimiento que simula la oxidación que ocurre durante el mezclado y colocación de la mezcla asfáltica, se les determinó penetración (PR), ablandamiento (AR) y viscosidad rotacional (VR). Las relaciones penetración del residuo, en % de la penetración del asfalto original, incremento en el punto de ablandamiento y índice de envejecimiento de la viscosidad del asfalto residual y el asfalto original en la Tabla 1.1 fueron modificados a índice de penetración (IP), índice de ablandamiento (IA) y índice de viscosidad (IV), dividiendo el valor de la propiedad envejecida RTFOT sobre la no envejecida para obtener valores adimensionales.

Tabla 1.1. Metodologías utilizadas en la caracterización de los FV's.

Propiedad	Norma de Referencia	Abreviaturas
Penetración de los materiales asfálticos a 25 °C, 100g y 5s; (0,1mm)	ASTM D5	P
Punto de ablandamiento de materiales bituminosos (aparato de anillo y bola) (5 °C/min); (°C)	ASTM D36	A
Índice de penetración; (Adimensional)	NLT 181	Ip
Viscosidad Brookfield a 60 °C, aguja 27 torque >90%; (Poises)	AASHTO T316	V
Efecto del calor y del aire sobre el asfalto en lámina delgada y rotatoria – RTFOT; (%)	ASTM D 2872	R
Penetración del residuo, en % de la penetración del asfalto original; (%)	ASTM D5	-
Incremento en el punto de ablandamiento; (°C)	ASTM D36	-
Índice de envejecimiento: relación de viscosidades (60° C) del asfalto residual y el asfalto original (Adimensional)	AASHTO T316	-

1.1.2. Caracterización estructural por RMN-¹H. Los espectros de RMN-¹H fueron adquiridos en un equipo de Resonancia Magnética Nuclear marca Bruker Avance III, provisto de una sonda de 5 mm que opera a 400,16 MHz, diluyendo con cloroformo deuterado, CDCl₃ (Merck, 99,8%) en una relación m/v (muestra: solvente) de 1:20, utilizando como patrón interno de referencia Tetrametilsilano (TMS).

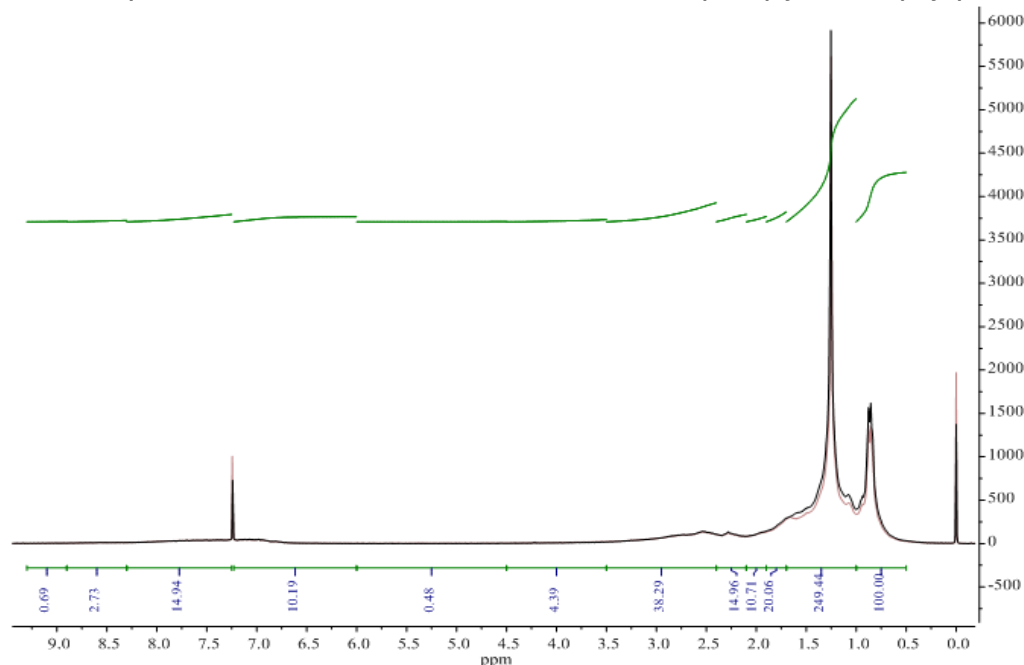
La secuencia de pulsos utilizada para obtener los espectros fue la zg30, cuyos parámetros instrumentales se muestran en la Tabla 1.2, y finalmente se archivó la FID (*Free Induction Decay*) de cada muestra.

Tabla 1.2. Parámetros utilizados en la secuencia zg30 para la adquisición de espectros RMN-¹H de los FV's.

Parámetro	Valor
Número de puntos	32000
Ancho espectral	15 ppm
Tiempo entre pulsos	10 s
Número de barridos	32

La FID de cada muestra fue procesada hasta obtener el espectro con el programa MestReNova®, (Ver Figura 1.1). Los pasos fueron los siguientes:

Figura 1.1. Espectros RMN- ^1H de las muestras *ECP1* (azul) y *MPI1* (rojo).



- Transformada de Fourier a la FID.
- Corrección de fase de orden 0 y orden 1.
- Corrección de línea base polinomial de Bernstein de orden 3.
- Asignación de la escala: 0 ppm del pico de referencia del TMS.
- Asignación de los doce intervalos de integración. Debido a la complejidad química de los FV's no envejecidos y envejecidos no es posible realizar una asignación de cada una de las líneas con respecto a tipos estructurales moleculares específicos. Por lo tanto, el espectro se dividió en 12 regiones de desplazamiento químico seleccionadas por diferentes autores, como Meusinger⁷. Las 12 áreas de integración para las muestras en función del desplazamiento químico son

⁷ MEUSINGER, R. Gasoline analysis by ^1H nuclear magnetic resonance spectroscopy. Fuel. 1996, vol. 75, no. 10, p. 1235–1243.

mostradas en la Tabla 1.3. Estos rangos espectrales se obtuvieron para todas las muestras *ECP* y *MPI*.

- Integración de las respectivas regiones. Este procedimiento se realizó 10 veces para cada espectro de tal manera que garantizara un coeficiente de variación menor al 5%.

Tabla 1.3. Rangos espectrales, identificadores de frecuencias y tipos de Hidrógenos asignados a los espectros RMN-¹H de los FV's.

Rango (ppm)	Identificador	Tipo de Hidrógeno
0,5-1,0	H1	CH ₃ de parafinas (n- y iso-); hidrógenos parafínicos γ y más a sistemas aromáticos
1,0-1,7	H2	CH ₂ de parafinas (n- y iso-), CH de isoparafinas, CH y CH ₂ de naftenos; hidrógenos parafínicos β a sistemas aromáticos
1,7-1,9	H3	CH y CH ₂ de naftenos; primordialmente β-CH y β-CH ₂ a sistemas aromáticos
1,9-2,1	H4	α-CH ₂ de olefinas
2,1-2,4	H5	α-CH ₃ a carbonos aromáticos
2,4-3,5	H6	α-CH y α-CH ₂ a carbonos aromáticos
3,5-4,5	H7	puente CH ₂ o CH
4,5-6,0	H8	CH y CH ₂ de olefinas
6,0-7,2	H9	CH de anillos mono-aromáticos
7,2-8,3	H10	CH de di-anillos aromáticos y algunos tri- y tetra-anillos aromáticos
8,3-8,9	H11	CH de algunos tri- y tetra-anillos aromáticos
8,9-9,3	H12	CH de algunos tetra-anillos aromáticos

Fuente: MOLINA, D.; NAVARRO URIBE, U. and MURGICH, J. Correlations between SARA fractions and physicochemical properties with ¹H NMR spectra of vacuum residues from Colombian crude oils. Fuel. 2010, vol. 89, p. 185–192.

1.1.3. Resonancia Magnética Nuclear de bajo campo (RMN-BC). Los datos de relaxometría de las muestras se tomaron en un espectrómetro Minispec mq NF 4093, marca Bruker, de 0,17 T y 7,5 MHz a la frecuencia del Hidrógeno.

El equipo opera a una temperatura de 40 °C con una desviación de ±0,001 °C, la abertura para el portamuestras tiene 5,2 cm de diámetro. El análisis se desarrolló en un rango de observación vertical de 5 cm de alto desde la base, donde reposa el portamuestra. La secuencia de pulsos empleada fue la Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) para obtener las curvas de relajación T₂, que corresponde a la aplicación

t2_cpmg_table_mq.app del software Minispec y las condiciones de adquisición se muestran en la Tabla 1.4.

Tabla 1.4. Parámetros de adquisición en la secuencia CPMG para los FV's.

Parámetro	Valor
No. de Barridos (NS)	512
Ganancia (RG)	68 dB
R. Delay (RD)	0,15 s
Tiempo de Adquisición (TA)	100 ms
Tiempo de Eco (TE)	0,05 s
No. de Ecos (NE)	1000
Datos obtenidos	1000
Relación S/R	18

Se escogió un número de barridos (NS) lo suficientemente grande para generar una disminución de la relación S/N^8 , sin generar un aumento considerable en el tiempo del experimento. La ganancia (RG) fue ajustada empleando la rutina del equipo “tune gain” y el tiempo de adquisición (TA) fue ajustado para un decaimiento completo de la señal para las muestras. En el caso del (RD) se realizó primero la medición del tiempo de relajación T_1 para el FV. La adquisición se realizó empleando la aplicación t1_invrec_table_mq.app. Las condiciones de adquisición para el tiempo T_1 empleadas fueron: tiempo inicial de 0,018 ms, tiempo final de adquisición de 0,5 s y con adquisición de 100 puntos. La curva de relajación T_1 se muestra en la Figura 1.2. Para el FV se obtuvo un tiempo de relajación $T_1 = 30,3$ ms. Finalmente, el tiempo de magnetización (o el RD) utilizado fue de 0,15 s.

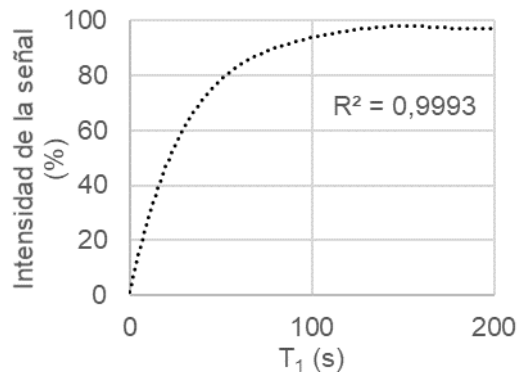
Morriss *et al.*⁹ determinaron que un tiempo de eco (TE) corto (320 μ s) dará como resultado una mayor sensibilidad a cualquier componente que tenga un decaimiento muy rápido. Los estudios han demostrado que las distribuciones de tiempo T_2 calculadas a cortos TE hacen despreciable el efecto de la difusión molecular. En

⁸ SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J. y NIEMAN, T. A. Principios de Análisis instrumental. Madrid: McGraw-Hill, 5a Edición. 2001. 1024p. ISBN 84-481-2775-7

⁹ MORRISS, C. E. *et al.* Hydrocarbon saturation and viscosity estimation from NMR logging in the Belridge diatomite. Log Analyst. 1997, vol. 38, no. 2, p. 44–59.

este trabajo utilizamos la determinación del tiempo RD, que es el tiempo necesario para magnetizar o direccionar los espines nucleares con el campo magnético H_0 . Según la literatura, este tiempo debe ser ajustado mínimo en un valor mayor o igual a 5 veces el tiempo relajación T_1 del fluido.

Figura 1.2. Curva de relajación T_1 obtenida para el FV a 40 °C. Secuencia de pulsos: inversión-recuperación.



Las curvas de relajación T_2 obtenidas por la secuencia Carr-Purcell-Meiboom-Gill o CPMG se convirtieron a curvas de distribución T_2 mediante la Transformada Inversa de Laplace (ILT). El software usado es la aplicación Contin_ILT.app la cual emplea el método de regularización de Tikonov. La determinación del parámetro α (alpha) viene incorporado en el programa y el resultado de la transformada es una curva de los valores f versus T_2 que varían de forma exponencial.

Se empleó un total de 500 términos exponenciales en un rango de 0,01 a 1000 ms para todas las muestras. Para todas las curvas de relajación y de distribución T_2 se realizó un arreglo de datos mediante integración numérica: por trapecios continuos a 100 rangos. Esto se aplicó con el fin de definir un rango de datos corto que incluyera la información de la intensidad de la señal y del tiempo. Para las curvas de distribución a 100 rangos fueron adicionalmente normalizadas, expresando los valores f mediante la Ecuación 1.1:

$$f_{\text{Normalizada}} = \frac{f_i}{\sum_j^{100} f_i}$$

Ecuación 1.1

Debido a que las curvas de distribución obtenidas fueron unimodales, bimodales y trimodales para los FV's, se determinaron los tiempos de relajación T_2 de cada pico con su respectiva área relativa, identificándolos como t_1 , t_2 y t_3 para los tiempos de máxima amplitud y A_1 , A_2 y A_3 para sus respectivas áreas relativas.

1.1.4. Desarrollo de los modelos de predicción de propiedades físico-químicas a partir de RMN- ^1H , RMN-BC y métodos quimiométricos.

1.1.4.1. Análisis de múltiple correlación. Mediante los coeficientes de correlación de Pearson (r) y Spearman (r_s) junto con el valor-P para determinar la significancia del 95% se determinó la relación entre pares de variables.

Los coeficientes de Pearson (aplicado a distribuciones normales) y Spearman (aplicado a distribuciones no-normales) se aplicaron a las propiedades caracterizadas en el punto 1.1.1, a las 12 áreas de integración RMN- ^1H obtenidas en el punto 1.1.2 y a los datos extraídos de las curvas de distribución T_2 identificados por: t_1 , t_2 y t_3 , y A_1 , A_2 y A_3 , obtenidas del punto 1.1.3.

Los valores de estos coeficientes varían entre +1,00 y -1,00. Ambos extremos representan correlación perfecta, mientras que un valor de 0,00 representa la ausencia de correlación. Cuanto más cerca de 1, mayor es la correlación, y menor cuanto más cerca de cero. El software utilizado en este trabajo fue Statgraphics®.

1.1.4.2. Análisis de Conglomerados. El análisis de conglomerados es una técnica estadística multivariable que busca agrupar elementos (o variables) tratando de lograr la máxima homogeneidad en cada grupo y la mayor diferencia entre los grupos.

El análisis de conglomerados busca crear agrupaciones basadas exclusivamente en similitudes de las variables predictoras. La similitud entre cada par, x y y , de las respuestas RMN para las muestras *ECOPETROL* y *MPI* se calculó mediante la distancia Euclidiana al cuadrado $d(x,y) = \sum_{i=1}^p (x_i - y_i)^2$, donde p es el número de datos RMN. Después de eso, los conglomerados X y Y formados por muestras cercanas se agruparon en un árbol binario jerárquico (o dendograma) en el que la distancia entre los conglomerados $D(X,Y)$ es la distancia más larga entre dos muestras, $x \in X$ y $y \in Y$. Se aplicó una distancia de corte en el dendograma resultante para obtener un número arbitrario de conglomerados.

Se aplicaron por separado a los rangos espectrales RMN- ^1H obtenidos en el punto 1.1.2 y a los datos de relajación RMN-BC (tiempos y áreas relativas, es decir, t y A , extraídos de las curvas de distribución T_2) obtenidos en el punto 1.1.3, lo que permitió identificar similitudes entre muestras y detectar posibles valores atípicos.

Los datos de RMN se centraron en la media para el análisis de conglomerados y PCA (es decir, los promedios de columna se restaron de cada variable antes del análisis).

1.1.4.3. Análisis de Componentes Principales (PCA). El análisis de componentes principales busca reemplazar los datos originales en un conjunto reducido de variables latentes ortogonales (o factores) que maximizan la varianza entre las variables.

A partir de las agrupaciones obtenidas en el análisis de conglomerados, como siguiente paso, para verificar la reproducibilidad del agrupamiento y para proporcionar más información sobre las características de RMN que distinguen a los diferentes grupos, se realizó un análisis exploratorio similar utilizando PCA. Se aplicó PCA por separado a los datos obtenidos en los puntos 1.1.2 y 1.1.3, es decir, las 12 áreas de integración RMN-¹H y a los datos extraídos de las curvas de distribución T₂ (t y A).

Matemáticamente, la matriz **X** (datos de RMN), una matriz de dimensiones NxM, que gráficamente representa una nube de N puntos en las M dimensiones, contiene en su i-ésima fila las coordenadas del i-ésimo punto, mientras que la j-ésima columna almacena las mediciones de la variable j, realizadas sobre los N "objetos" descompuesta en un producto de dos matrices: una matriz de scores **t** y una matriz de loadings **p**, con un residual condensado en la matriz **E**.

$$\mathbf{X} = \mathbf{t}\mathbf{p}^T + \mathbf{E} \quad \text{Ecuación 1.2}$$

donde **tp^T** representa un modelo de la matriz original **X** que almacena las mismas coordenadas de los N puntos y tiene como elementos a las coordenadas de las proyecciones de **X** sobre el vector unitario **p**. Estas coordenadas están referenciadas a los M ejes en que se midieron los datos de la matriz **X**.

PCA describe la localización y la forma de la nube de puntos en el espacio M dimensional para un conjunto de objetos. Este proceso envuelve dos pasos; primero, la traslación de la nube de puntos al origen, y segundo, su rotación alrededor del origen. Lo anterior se considera a veces como una traslación y rotación de los ejes coordenados más que de los puntos que representan los datos. La rotación alinea la primera componente principal en la dirección de mayor variabilidad del conjunto de datos. Este eje se deja fijo mientras se determina el segundo (y subsecuentes) eje de componentes principales. Los ejes de

componentes principales se conocen como variables latentes, cuyas direcciones en el espacio M-dimensional están dadas por los vectores $\mathbf{p}$, mientras que los localizadores de los datos a lo largo de estos ejes están dados por las magnitudes de los vectores $\mathbf{t}$. Estas magnitudes son conocidas como scores.

Podemos restringir el vector $\mathbf{p}$ a la dirección que cumpla que $\mathbf{tp}^T$ sea un buen modelo de $\mathbf{X}$. Esto podría definirse como que la suma de las "discrepancias" entre los elementos de $\mathbf{X}$ y de $\mathbf{tp}^T$ sea lo más pequeña posible. Es decir, buscamos minimizar la suma de los errores (cuadráticos, porque no nos interesa penalizar alguna dirección específica en estas discrepancias o errores).

En forma analítica, es que la matriz $\mathbf{X}$ ha sido aproximada por:

$$\mathbf{X} = \mathbf{t}_1 \mathbf{p}_1^T + \mathbf{t}_2 \mathbf{p}_2^T + \dots + \mathbf{t}_A \mathbf{p}_A^T + \mathbf{E} \quad \text{Ecuación 1.3}$$

donde $\mathbf{E}$ es la matriz de residuales después de haber ajustado sólo A dimensiones de las M originales.

Finalmente, el conjunto de datos $\mathbf{X}$, que inicialmente estaba descrito por variables correlacionadas, queda definido por un nuevo conjunto de variables no correlacionadas entre sí en un nuevo sistema de ejes ortogonales. Matricialmente:

$$\mathbf{P}^T \mathbf{S} \mathbf{P} = \mathbf{L} \quad \text{Ecuación 1.4}$$

donde $\mathbf{S}$ es la matriz de covarianzas de las variables originales correlacionadas y $\mathbf{L}$ es la matriz de covarianzas de las nuevas variables independientes. $\mathbf{L}$ es una matriz diagonal cuyos elementos distintos de cero (en la diagonal) son los eigenvalores de $\mathbf{S}$, mientras que $\mathbf{P}$ es la matriz formada por los eigenvectores de $\mathbf{S}$ correspondientes a los eigenvalores que forman $\mathbf{L}$.

1.1.4.4. Regresión de componentes principales (PCR). Un problema con la regresión múltiple es que las correlaciones entre las variables predictoras (x) resultan en predicciones no confiables de la propiedad (Y).

Una forma de resolverlo es realizar un PCA sobre las variables x (datos RMN- ^1H y RMN-BC) y luego realizar una regresión de Y sobre las componentes principales. Esto se conoce como regresión sobre los componentes principales (PCR).

Los datos fueron normalizados convirtiéndolos en valores adimensionales¹⁰ mediante la siguiente ecuación:

$$X^* = \frac{x_i - \text{Min.}(x)}{\text{Máx.}(x) - \text{Min.}(x)} \quad \text{Ecuación 1.5}$$

Los modelos de regresión sobre los componentes principales (PCR) expresan la medida de una variable dependiente Y como una función de más de una variable de predicción o componente PC_i , según:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 PC_1 + \beta_2 PC_2 + \dots + \beta_i PC_i + E \quad \text{Ecuación 1.6}$$

donde Y es la variable de respuesta que se desea predecir, $\beta_0, \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_i$ son los coeficientes de regresión, $PC_1, PC_2, \dots, PC_i$ corresponden a las variables independientes y E es el error de la estimación o residuo. Las variables respuestas fueron penetración, ablandamiento, viscosidad, RTFOT, penetración RTFOT, ablandamiento RTFOT y viscosidad RTFOT, y las variables independientes fueron la combinación individual de los 12 rangos espectrales obtenidos por RMN- ^1H en el punto 1.1.2 junto con los 100 rangos de integración numérica por trapecios continuos de las curvas de tiempos de relajación T_2 ($tr_1, tr_2, \dots, tr_{100}$) obtenidas por

¹⁰ TIAN, P.; ZHAN, G. F. and NAI, L. Comprehensive Evaluation of Asphalt-Mixture Performance Based on Principal Component Analysis. Advanced Materials Research. 2015, vol. 1095, p. 280–283.

RMN-BC en el punto 1.1.3. La solución del modelo PCR involucra el uso del algoritmo de mínimos cuadrados para obtener el mejor conjunto de valores para los coeficientes que minimicen la sumatoria del cuadrado de los residuos. Según el algoritmo de mínimos cuadrados, los coeficientes pueden ser calculados según la fórmula matricial:

$$\beta = (\mathbf{PC}^T \mathbf{PC})^{-1} \mathbf{PC}^T \mathbf{Y} \quad \text{Ecuación 1.7}$$

donde β es el vector de coeficientes, $\mathbf{PC}^T$ corresponde a la matriz transpuesta de la matriz de datos iniciales $\mathbf{PC}$ y $\mathbf{Y}$ corresponde al vector de variables dependientes. La significación estadística de los modelos de PCR se evaluó mediante el análisis de R^2 y los valores de $R^2_{\text{adj.}}$ ajustados. Se sabe que los valores de R^2 aumentan con el número de variables independientes, por lo que $R^2_{\text{adj.}}$ es un indicador mucho mejor de la calidad del ajuste, su valor tiene en cuenta la relevancia del número de variables utilizados en el modelo que proporciona una mejor estimación.

1.1.4.5. Validación cruzada. Método de validación que consiste en determinar la capacidad predictiva de los modelos construidos.

Existen diversas técnicas para validar los métodos de regresión, como son el uso de técnicas de validación cruzada¹¹. La técnica que se utilizó en este capítulo fue la validación cruzada de k-bloques. En este caso, el total de los datos se dividen de forma aleatoria en k subconjuntos (se recomienda un k entre 5 y 10) de aproximadamente el mismo tamaño, utilizando cada vez un subconjunto distinto para validar el modelo entrenado con los otros k-1 subconjuntos^{12,13}. El error medio

¹¹ KOZAK, A. and KOZAK, R. Does cross validation provide additional information in the evaluation of regression models? Canadian Journal of Forest Research. 2003, vol. 33(6), p. 976-987.

¹² YANG, Y. and HUANG, S. Suitability of five cross validation methods for performance evaluation of nonlinear mixed-effects forest models – a case study. Forestry. 2014, vol. 87, p. 654-662.

¹³ JUNG, Y. and HU, J. A k-fold averaging cross validation procedure. Journal of Nonparametric Statistics. 2015, vol. 27(2), p. 167-179.

obtenido de los k análisis realizados nos proporciona el error cometido por el método, permitiendo así evaluar su validez.

La bondad de los ajustes obtenidos en este trabajo de investigación con los diferentes modelos utilizados se evaluó a partir de diferentes criterios estadísticos, como el número de variables latentes (VL), el porcentaje de varianza explicada del modelo (VAR; Ecuación 1.8), el porcentaje de error relativo medio (ERM; Ecuación 1.9), la raíz cuadrada del error cuadrático medio (RMSE; Ecuación 1.10) y la eficiencia del modelo^{14,15}.

Porcentaje de varianza explicada (VAR). El porcentaje de varianza explicada^{16,17} por el modelo respecto a la varianza total de los datos, se determinó por comparación entre los resultados experimentales y aquellos proporcionados por los modelos, de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\text{VAR} = 100 \left(1 - \frac{\sigma_{yx}^2}{\sigma_y^2} \right) \quad \text{Ecuación 1.8}$$

donde la desviación estándar total (σ_y) y la desviación estándar de la estimación (σ_{yx}) están definidas por las siguientes ecuaciones, respectivamente:

$$\sigma_y = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (V_{\text{exp}_i} - \overline{V_{\text{exp}}})^2}{N - 1}}$$

¹⁴ RONGBAO, L.; ZENGMIN, S. and BAILING, L. Structural analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons derived from petroleum and coal by ¹³C and ¹H NMR spectroscopy. Fuel. 1988, vol. 67, p. 565-569.

¹⁵ ROHANI, A., TAKI, M., and ABDOLLAHPOUR, M. A novel soft computing model (Gaussian process regression with K-fold cross validation) for daily and monthly solar radiation forecasting (Part: I). Renewable Energy. 2018, vol. 115, p. 411-422.

¹⁶ SIMAL, S. *et al.* Water desorption thermodynamic properties of pineapple. Journal of Food Engineering. 2007, vol. 80(4), p. 1293- 1301.

¹⁷ POJIC, M. *et al.* The development of near-infrared spectroscopy (NIRS) calibration for prediction of ash content in legumes on the basis of two different reference methods. Food Chemistry. 2010, vol. 123(3), p. 800-805.

$$\sigma_{yx} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (V_{\text{exp}_i} - V_{\text{cal}_i})^2}{N - N_p}}$$

Error relativo medio (ERM). El error relativo medio¹⁸ determina la diferencia entre los valores predichos y los experimentales respecto a los valores experimentales. Se expresa como porcentaje.

$$\text{ERM} = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{V_{\text{exp}_i} - V_{\text{cal}_i}}{V_{\text{exp}_i}} \right| \quad \text{Ecuación 1.9}$$

Raíz cuadrada del error cuadrático medio (RMSE). La raíz cuadrada del error cuadrático medio¹⁹ es una medida del error estándar del componente aleatorio en la estimación. Se expresa en las mismas unidades de los parámetros.

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (V_{\text{exp}_i} - V_{\text{cal}_i})^2}{N}} \quad \text{Ecuación 1.10}$$

$$\% \text{RMSE} = 100 \left(\frac{\text{RMSE}}{\overline{V_{\text{exp}}}} \right)$$

donde V representa la variable de interés, y los subíndices *exp* y *cal* hacen referencia a los datos experimentales y calculados, respectivamente; $\overline{V_{\text{exp}}}$ es el promedio de los datos experimentales; N es el número de datos utilizados en el ajuste; y N_p es el número de parámetros del modelo.

¹⁸ DOGAN, E. *et al.* Modelling of evaporation from the reservoir of Yuvacik dam using adaptive neuro-fuzzy inference systems. *Engineering Applications of Artificial Intelligence*. 2010, vol. 23(6), p. 961-967.

¹⁹ MEJIA-MIRANDA, C.; LAVERDE, D. and MOLINA, D. Correlation for Predicting Corrosivity of Crude Oils Using Proton Nuclear Magnetic Resonance and Chemometric Methods. *Energy & Fuels*. 2015, vol. 29, p. 7595–7600.

1.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1.2.1. Caracterización de las propiedades físico-químicas de los FV's. En la Tabla 1.5 se muestran los estadísticos de las propiedades físico-químicas.

Tabla 1.5. Estadísticos descriptivos de las propiedades físico-químicas evaluadas para los fondos de vacío *ECOPETROL* y *MPI*.

Propiedad	Norma	Muestra	Promedio	Varianza	DS	CV, %	Error Estándar	Mínimo	Máximo	Curtosis Estd.
P (0,1 mm)	ASTM D5	ECP	67,30	15,67	3,96	6	0,49	60	75	-0,83
		MPI	66,94	2,38	1,54	2	0,19	62	70	1,51
A (°C)	ASTM D36	ECP	49,49	0,78	0,89	2	0,11	47,8	51,6	-0,62
		MPI	49,79	0,15	0,38	1	0,05	48,4	50,8	3,72
Ip	NLT 181	ECP	-0,62	0,03	0,17	-27	0,02	-1,05	-0,28	-0,46
		MPI	-0,55	0,01	0,10	-19	0,01	-0,88	-0,25	2,71
V (P)	AASHTO T316	ECP	2265	104445	323	14	40,4	1708	3024	-0,52
		MPI	2288	29515	171,8	8	21,48	1962	2739	0,01
R (%)	ASTM D 2872	ECP	0,43	0,05	0,22	50	0,03	0,20	1,02	2,46
		MPI	0,40	0,02	0,16	39	0,02	0,21	0,80	2,49
PR (0,1 mm)	ASTM D5	ECP	38,92	8,52	2,92	7	0,36	31	44	0,31
		MPI	38,38	1,83	1,35	4	0,17	33	41	5,20
AR (°C)	ASTM D36	ECP	56,69	2,54	1,59	3	0,20	53,8	63,0	6,39
		MPI	56,95	0,96	0,98	2	0,12	54,4	58,8	-0,50
VR (P)	NLT 181	ECP	8139	12594100	3548,8	44	443,6	4953	25336	25,20
		MPI	7718	1522910	1234,1	16	154,3	6082	10828	-0,88
IP	-	ECP	0,58	0,00	0,04	7	0,00	0,47	0,69	4,23
		MPI	0,57	0,00	0,02	3	0,00	0,52	0,60	4,37
IA	-	ECP	1,15	0,00	0,03	2	0,00	1,07	1,26	9,64
		MPI	1,14	0,00	0,02	2	0,00	1,12	1,18	-1,59
IV	-	ECP	3,55	1,54	1,24	5	0,16	2,50	10,10	34,33
		MPI	3,36	0,15	0,39	11	0,05	2,80	4,00	-1,77

Nota: DS – Desviación estándar, CV – Coeficiente de variación, A – Ablandamiento, Ip – Índice de penetración, V – viscosidad, R – RTFOT, PR – Penetración RTFOT, AR – Ablandamiento RTFOT, VR – Viscosidad RTFOT, IP – Relación P/PR, IA – Relación A/AR, IV – Relación V/VR.

La curtosis estandarizada calculada para las propiedades R, AR, VR, IP, IA y IV de las muestras *ECP*, y las propiedades A, Ip, R, PR y IP de las muestras *MPI* mostraron desviaciones significativas de la normalidad. De la Tabla 1.5 se observa

que los FV's después de ser procesados en la planta MPI, el valor promedio para la penetración disminuyó en 0,4 décimas de milímetro, significa que existe cierto endurecimiento y esto implica que el punto de ablandamiento aumentó (en promedio 0,3 °C).

El índice de penetración (I_p) se obtiene utilizando la siguiente ecuación:

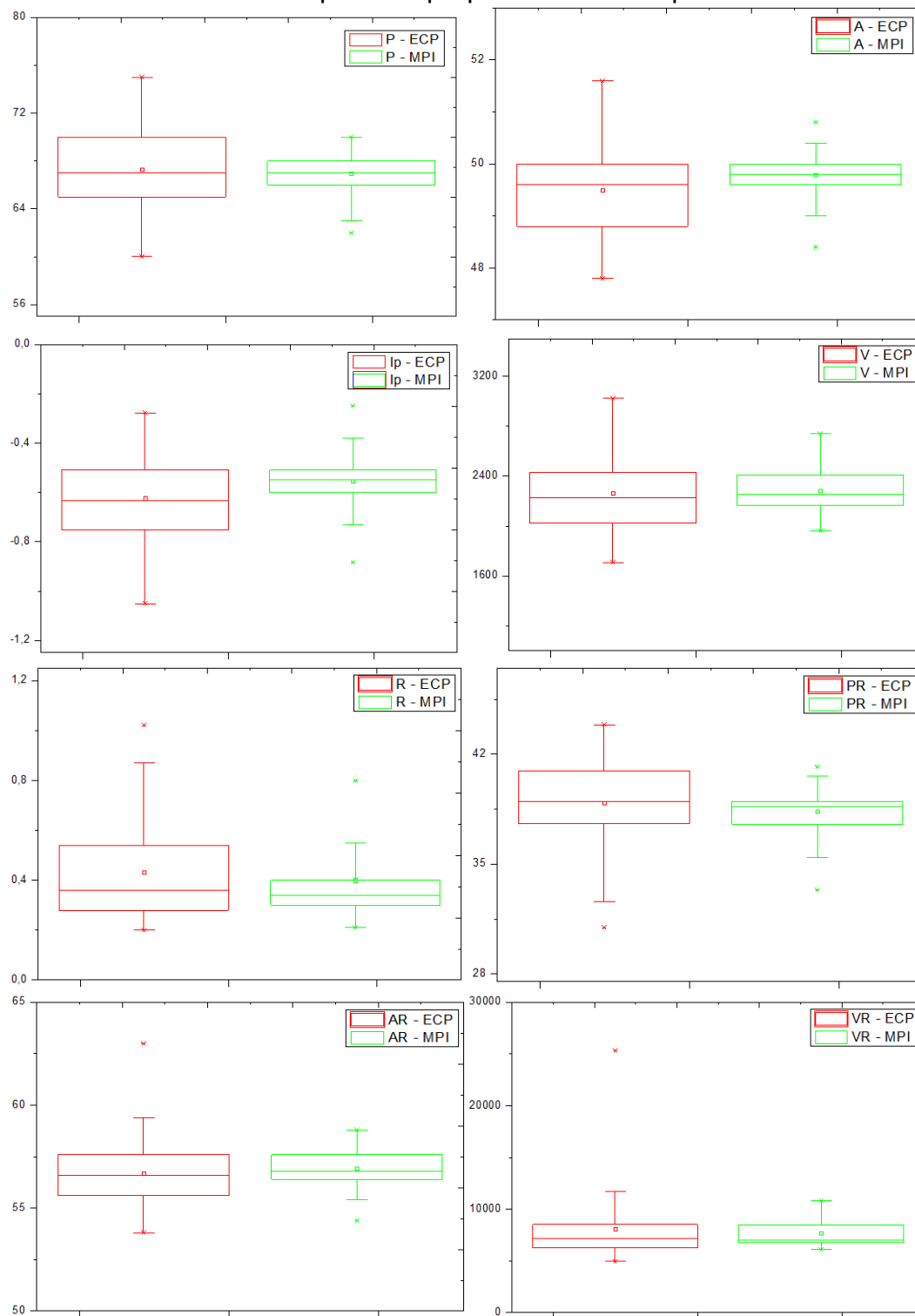
$$I_p = \frac{1952 - 500 \log P - 20 A}{50 \log P - A - 120} \quad \text{Ecuación 1.11}$$

donde, P es la penetración y A es la temperatura de ablandamiento. La interpretación de este índice consiste en que para valores $> +1$ tienen poca susceptibilidad a la temperatura, valores < -1 tienen mayor susceptibilidad y valores intermedios presentan características intermedias de susceptibilidad a la temperatura. Para las muestras *ECP* el I_p presenta menor valor promedio, indica mayor susceptibilidad a la temperatura. El aumento en la temperatura de ablandamiento y disminución de la penetración implica que la viscosidad aumenta.

La diferencia de los promedios en la viscosidad Brookfield para las dos muestras es 23 P, evidencia aumento en la viscosidad de las muestras *MPI*. En la pérdida de masa los valores de RTFOT disminuyeron para las muestras *MPI* porque hay menor cantidad de volátiles.

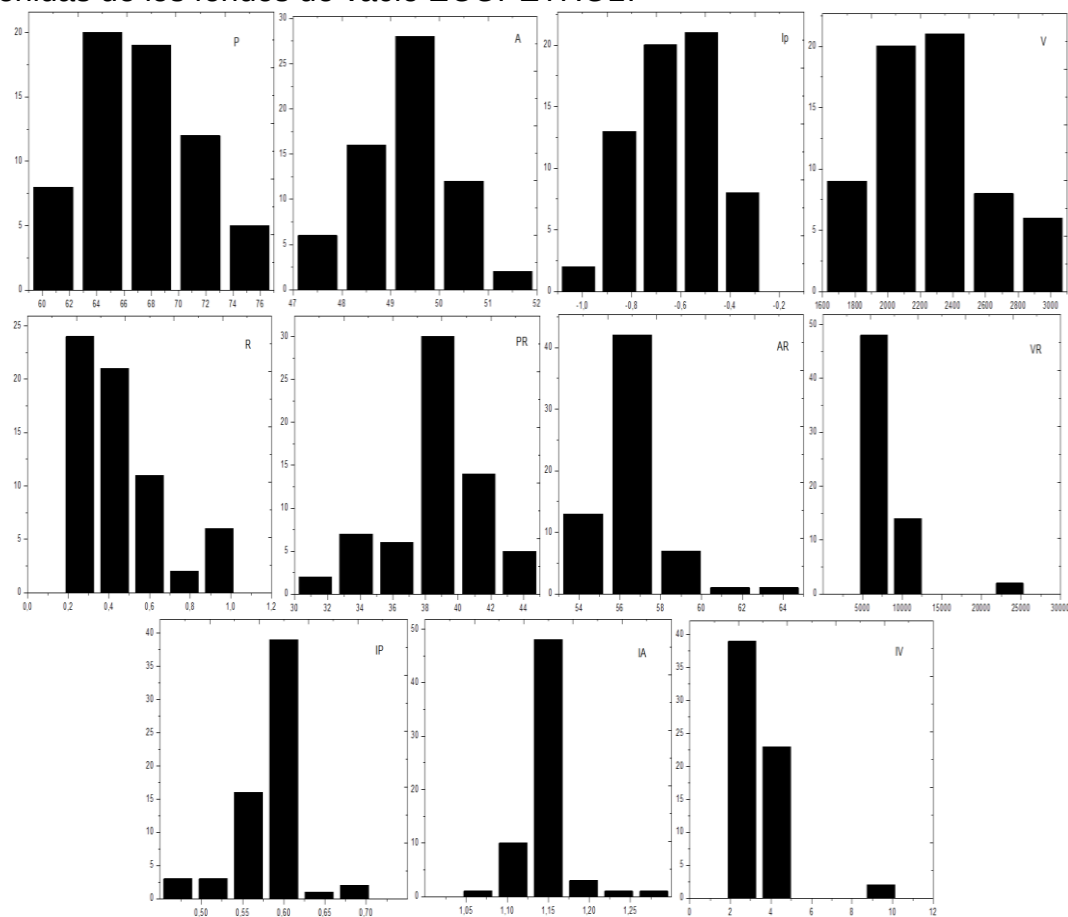
Para visualizar la distribución de los datos, primero en la Figura 1.3 se muestran los gráficos Box-Plot de las propiedades físico-químicas. Donde se observa que la dispersión y rango de los datos es menor para las muestras *MPI*.

Figura 1.3. Gráficos Box-Plot para las propiedades físico-químicas.



Seguidamente, con el propósito de determinar las tendencias para cada propiedad se utilizaron los histogramas. En la Figura 1.4 se muestran los histogramas para las muestras *ECP* y en la Figura 1.5 para las muestras *MPI*. La elección del intervalo de clases se realizó mediante la regla de Scott (basada en normalidad) y Sturges²⁰.

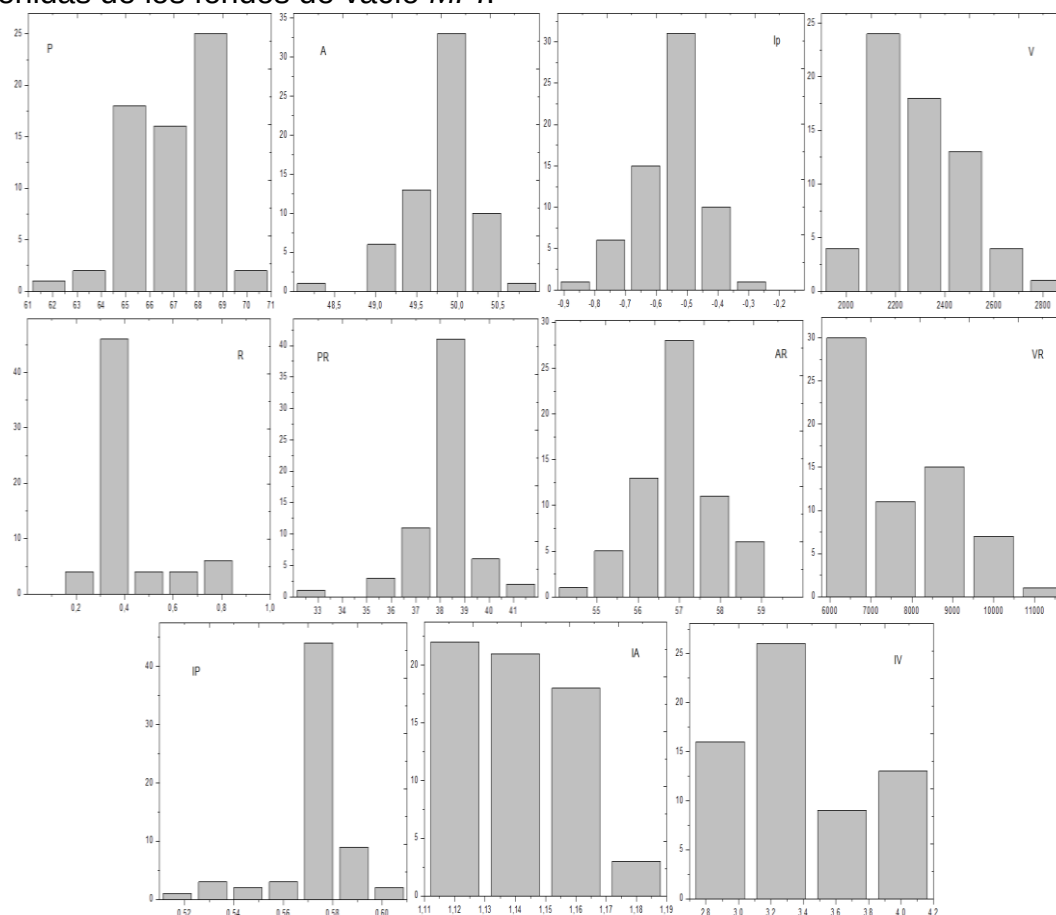
Figura 1.4. Histogramas de distribución para las propiedades físico-químicas obtenidas de los fondos de vacío *ECOPETROL*.



Los valores en los histogramas son los datos de la Moda: el primero, el valor promedio de la propiedad en la máxima frecuencia; y el segundo, el número de muestras con el valor de la máxima frecuencia.

²⁰ STURGES, H. A. The choice of a class interval. Journal of American Statistical Association. 1926, vol. 21, no. 153, p. 65–66.

Figura 1.5. Histogramas de distribución para las propiedades físico-químicas obtenidas de los fondos de vacío *MPI*.



En la Tabla 1.6 se resumen los resultados obtenidos de los histogramas para las propiedades físico-químicas de los FV's. En la Tabla 1.6 se observa que las muestras *MPI* presentan penetración con mayor número de datos a valores mayores que las muestras *ECP*. Esto es interesante porque las muestras *MPI* son reprocesadas y deberían presentar valores de penetración menores.

Tabla 1.6. Resultados de los histogramas de las propiedades físico-químicas de los Fondos de Vacío.

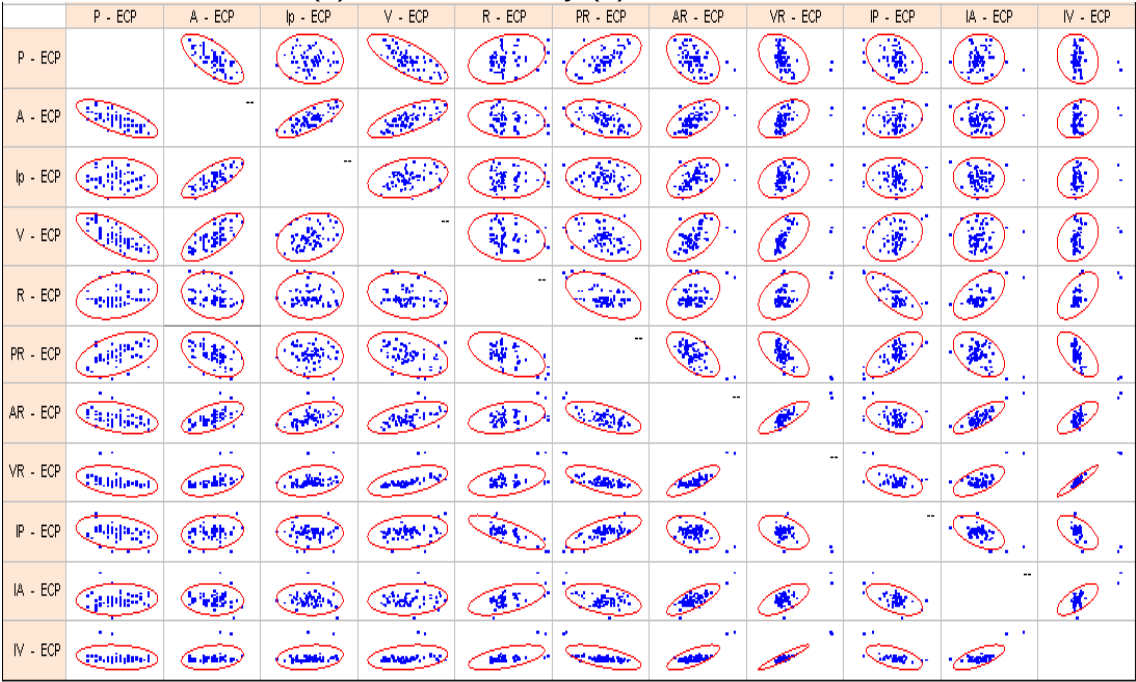
Propiedad	Muestra	+/-, sesgo	F _{máx.}	X _{medio} (F _{máx.})
Penetración, mm/10	ECP	+0,20	20	64,4
	MPI	-0,72	25	68,5
Ablandamiento, °C	ECP	-0,12	28	49,5
	MPI	-0,77	33	49,9
Ip, Adimensional	ECP	-0,02	21	-0,52
	MPI	-0,36	31	-0,52
Viscosidad, Poises	ECP	0,51	21	2350
	MPI	0,66	24	2150
RTFOT, %	ECP	1,45	24	0,26
	MPI	1,64	46	0,36
Penetración RTFOT, mm/10	ECP	-0,61	30	38,8
	MPI	-1,20	41	38,4
Ablandamiento RTFOT, °C	ECP	1,40	42	56,6
	MPI	0,01	28	57
Viscosidad RTFOT, Poises	ECP	3,60	48	6429
	MPI	0,77	30	6400
IP	ECP	-0,51	39	0,60
	MPI	-1,47	44	0,57
IA	ECP	1,28	48	1,15
	MPI	0,26	22	1,12
IV	ECP	4,36	39	2,57
	MPI	0,66	26	3,26

Nota: F_{máx.} – Frecuencia máxima; X_{medio} – punto medio del intervalo de máxima frecuencia.

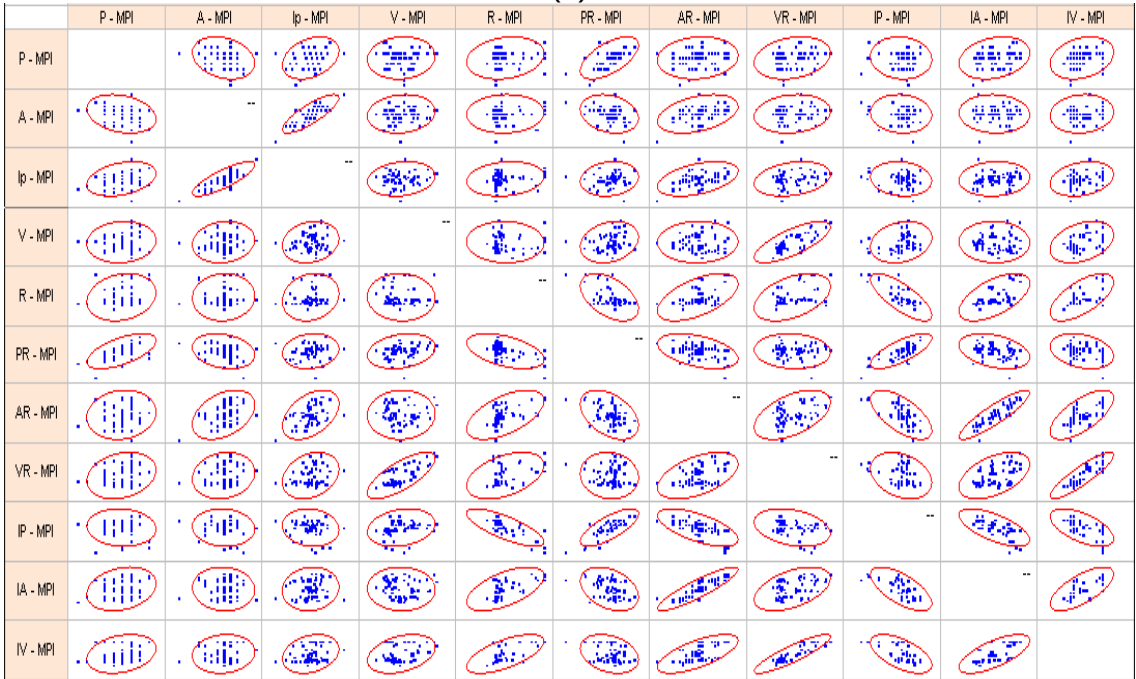
En la Tabla 1.6 se observa que la viscosidad presenta una frecuencia mayor a valores menores, confirmando el aumento en la penetración para las muestras *MPI*.

Para confirmar dichas correlaciones entre propiedades se utilizaron los coeficientes de correlación de Pearson (r – distribuciones normales) y Spearman (r_s – distribuciones no-normales). Las correlaciones se obtuvieron teniendo en cuenta la distribución de los datos, es decir, entre distribuciones normales y no-normales. En la Figura 1.6 se muestran las matrices de dispersión obtenidas para las propiedades utilizando los coeficientes de Pearson, y los coeficientes de correlación significativos de Pearson y Spearman obtenidos se resumen en la Tabla 1.7.

Figura 1.6. Matrices de dispersión para las propiedades físico-químicas obtenidas de los fondos de vacío (a) *ECOPETROL* y (b) *MPI*.



(a)



(b)

Tabla 1.7. Resumen de correlaciones entre propiedades para las muestras *ECOPETROL* y *MPI*.

Muestras	<i>ECP</i>		<i>MPI</i>		Muestras	<i>ECP</i>		<i>MPI</i>	
Correlación entre	<i>R</i>	<i>r_s</i>	<i>r</i>	<i>r_s</i>	Correlación entre	<i>r_s</i>	<i>r</i>	<i>r_s</i>	
P-A	-0,7				R-PR			-0,4	
P-V	-0,7				R-IP	-0,7		-0,6	
P-PR	0,5				R-IA	0,4			
P-IA			0,3		R-IV	0,5			
P-IV			0,3		PR-IP			0,6	
A-Ip	0,8			0,8	AR-VR	0,6	0,5		
A-V	0,7				AR-IA	0,6	0,9		
A-PR	-0,4				AR-IV	0,4	0,7		
Ip-V	0,3				VR-IA	0,3	0,5		
Ip-IV			0,3		VR-IV	0,8	0,9		
V-PR	-0,4				IP-IA	-0,3			
V-VR			0,7		IP-IV	-0,4			
V-IV			0,4		IA-IV	0,4	0,7		
R-VR		0,3							

Nota: *ECP* – *ECOPETROL*, *MPI* – *MPI*, *r* – Coeficiente de Pearson, *r_s* – Coeficiente Spearman, P – Penetración, A – Ablandamiento, Ip – Índice de penetración, Pe – Peso específico, V – viscosidad, R – RTFOT, PR – Penetración RTFOT, AR – Ablandamiento RTFOT, VR – Viscosidad RTFOT, IP – Relación P/PR, IA – Relación A/AR, IV – Relación V/VR.

Los valores de correlación superiores a 0,42 indican alta correlación, valores entre 0,32–0,41 correlación moderada y menores de 0,31 indican correlación baja²¹. Las correlaciones sombreadas en la Tabla 1.7 son aquellas que se presentaron en ambos materiales.

La propiedad Ip, en las muestras *ECP*, se correlaciona con la viscosidad (0,3) y para las muestras *MPI* con el índice de viscosidad (0,3). Este último resultado es interesante, con el fin de aclarar este resultado, en el trabajo de Hamzah & Shahadan²² donde estudiaron las propiedades físico-químicas y por espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) un FV modificado con asfalto de

²¹ POJIĆ, M. M.; SPASOJEVIĆ, N. B. and ATLAS, M. D. Chemometric Approach to Characterization of Flour Mill Streams: Chemical and Rheological Properties. Food and Bioprocess Technology. 2014, vol. 7, p. 1298–1309.

²² HAMZAH, M. O. and SHAHADAN, Z. Effects of Aging on the Physical, Rheological and Chemical Properties of Virgin Bitumen Incorporating Recovered Reclaimed Asphalt Pavement Binder. Australian Journal of Basic and Applied Sciences. 2011, vol. 5, no. 5, p. 1323–1331.

pavimento asfáltico recuperado (RAP) y sometido a diversas condiciones de envejecimiento. Ellos encontraron que la penetración disminuye y el punto de ablandamiento aumenta consistentemente en cada nivel de oxidación. El índice de penetración (I_p) y el índice de envejecimiento de la viscosidad (IV) aumentan a medida que los aglutinantes modificados con RAP se envejecen. Hallaron una correlación significativa entre el índice de penetración (I_p) con el índice de envejecimiento de la viscosidad (IV) de 0,8. En conclusión, para las muestras en este trabajo en relación con el I_p no se correlaciona con el IV para las muestras *ECP* (no envejecidas), pero, se correlaciona bajo e directamente para las muestras *MPI* (0,3) indicando el grado de envejecimiento. Es posible que las muestras *MPI* sean aditivados debido al comportamiento visto en las propiedades penetración-viscosidad mencionados anteriormente y confirmado con la disminución en el índice de viscosidad (IV).

En general, se observa que algunas de las propiedades se correlacionan para los dos tipos de muestras, en algunos casos disminuye, en otros se mantiene constante y aumenta en otras. Todos los resultados obtenidos son un aporte amplio en el conocimiento de las correlaciones entre las características físico-químicas típicas de estos materiales.

Respecto al cumplimiento de la especificación de calidad del Instituto Nacional de Vías (INVIAS) en la Tabla 1.8 se muestran los resultados para cada tipo de muestra *ECP* y *MPI*. Se observa que el procesamiento en planta ajusta todas las propiedades en cumplimiento a la especificación.

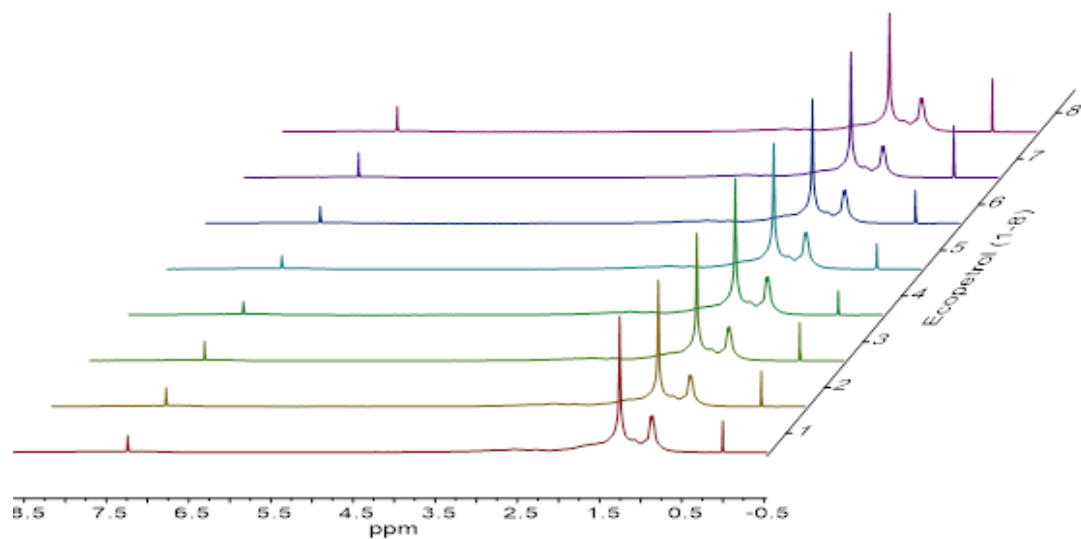
Tabla 1.8. Resultados de las propiedades en comparación con la especificación de calidad INVIAS.

Propiedad	Norma de Referencia	Especificación		Intervalo (Mín. – Máx.) obtenido	
		Mín.	Máx.	ECP	MPI
P (0,1 mm)	ASTM D5	60	70	60-75	62-72
A (°C)	ASTM D36	48	54	48-52	48,4-50,8
Ip	NLT 181	-1,2	+0,6	-1,05 a -0,28	-0,88 a -0,25
R (%)	ASTM D 2872	-	0,8	0,2-1,0	0,21-0,8
Penetración del residuo, en % de la penetración del asfalto original; (%)	ASTM D5	50	-	47-69	52,1-59,7
Incremento en el punto de ablandamiento; (°C)	ASTM D36	-	9	4-13	5,8-8,8
Índice de envejecimiento: relación de viscosidades (60° C) del asfalto residual y el asfalto original (Adimensional)	AASHTO T316	-	4	3-10	2,8-4

Nota: P – Penetración, A – Ablandamiento, Ip – Índice de penetración, R – RTFOT.

1.2.2. Características espectrales RMN-¹H de los fondos de vacío. Los espectros obtenidos presentan los mismos desplazamientos químicos (δ , ppm), aunque el valor de las áreas de integración varía entre las muestras, en la Figura 1.7 y Figura 1.8 se muestran apilados los primeros 8 espectros para las muestras ECP y MPI, respectivamente.

Figura 1.7. Espectros RMN- ^1H obtenidos para los fondos de vacío *ECP* (1-8).



En la Tabla 1.9 se muestran los estadísticos para los 12 rangos espectrales (H1, H2, H3, ..., H12) de todas las muestras.

Figura 1.8. Espectros RMN- ^1H obtenidos para los fondos de vacío *MPI* (1-8).

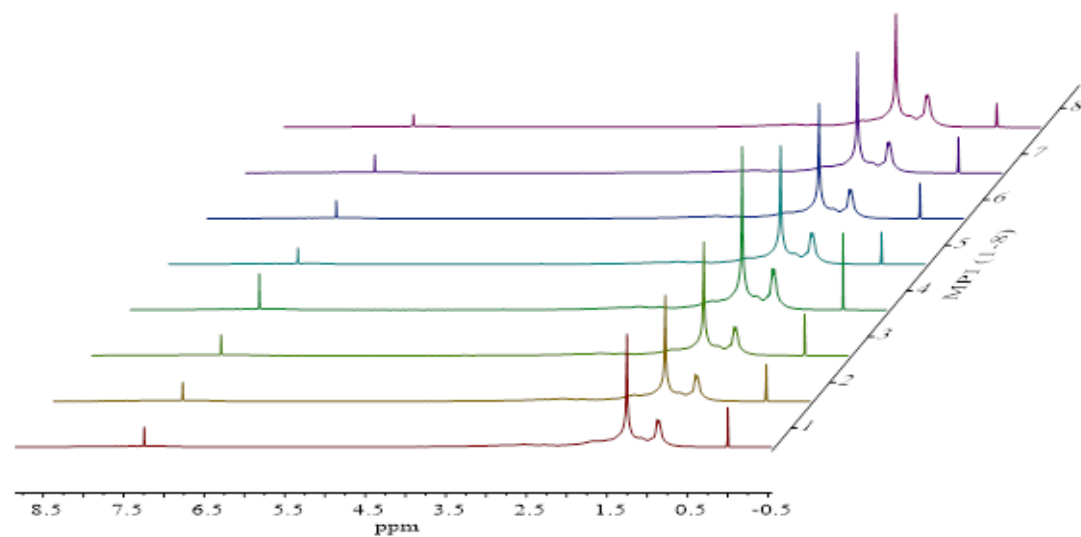


Tabla 1.9. Estadísticos descriptivos de los rangos espectrales RMN-¹H de las muestras *ECOPETROL* y *MPI*.

Estadísticos	H1		H2		H3		H4		H5		H6	
	<i>ECP</i>	<i>MPI</i>	<i>ECP</i>	<i>MPI</i>	<i>ECP</i>	<i>MPI</i>	<i>ECP</i>	<i>MPI</i>	<i>ECP</i>	<i>MPI</i>	<i>ECP</i>	<i>MPI</i>
Promedio	21,5	21,4	52,5	52,5	4,43	4,47	2,38	2,38	3,33	3,32	8,5	8,52
Varianza	0,208	0,303	0,48	0,43	0,00707	0,0151	0,0044	0,0066	0,0075	0,0091	0,0442	0,0679
DS	0,456	0,55	0,69	0,66	0,0841	0,123	0,0663	0,0813	0,0868	0,0957	0,21	0,261
CV	2,1%	2,5%	1,3%	1,2%	1,9%	2,7%	2,7%	3,4%	2,6%	2,8%	2,4%	3,0%
Error std.	0,05	0,06	0,08	0,08	0,01	0,01	0,008	0,01	0,01	0,01	0,02	0,03
Mínimo	20,7	20,2	50,9	51,0	4,22	4,18	2,26	2,22	3,16	3,11	8,08	7,96
Máximo	22,5	22,6	53,9	53,7	4,59	4,7	2,54	2,56	3,54	3,52	9,11	9,28
Curtosis Estd.	-1,17	-0,23	-1,04	-0,66	0,04	-0,79	-0,63	-1,32	-0,58	-0,83	0,33	1,49
Estadísticos	H7		H8		H9		H10		H11		H12	
	<i>ECP</i>	<i>MPI</i>	<i>ECP</i>	<i>MPI</i>	<i>ECP</i>	<i>MPI</i>	<i>ECP</i>	<i>MPI</i>	<i>ECP</i>	<i>MPI</i>	<i>ECP</i>	<i>MPI</i>
Promedio	0,963	0,944	0,11	0,11	2,18	2,2	3,34	3,38	0,609	0,615	0,154	0,155
Varianza	0,002	0,004	0,00	0,00	0,004	0,006	0,019	0,019	0,000	0,0007	0,0000	0,0000
DS	0,05	0,06	0,01	0,01	0,067	0,078	0,141	0,139	0,028	0,027	0,009	0,008
CV	5,5%	7,1%	11%	16%	3,1%	3,5%	4,2%	4,1%	4,7%	4,4%	5,8%	5,3%
Error std.	0,006	0,008	0,00	0,00	0,008	0,009	0,017	0,017	0,003	0,003	0,001	0,001
Mínimo	0,83	0,82	0,07	0,08	2,06	2,04	3,06	3,15	0,543	0,568	0,13	0,134
Máximo	1,12	1,09	0,14	0,16	2,39	2,44	3,77	4,08	0,693	0,749	0,174	0,179
Curtosis Estd.	0,644	-1,42	1,2	0,52	1,38	1,07	1,56	15,9	1,93	15,0	0,030	0,918

Nota: *ECP* – Ecopetrol, *MPI* – MPI, DS – Desviación estándar, CV – Coeficiente de variación.

De la Tabla 1.9 se observa que a excepción de los rangos espectrales H10 y H11 para las muestras *MPI*, todas presentan distribuciones normales. Los promedios de los datos para las muestras *MPI* tienen los mayores valores en los rangos espectrales H3, H6, H9 al H12, compuestos ricos en protones alifáticos, olefínicos y compuestos de anillos mono-, di-, tri- y tetra- aromáticos, en cambio, las muestras *ECP* los tiene en H1, H5 y H7, compuestos ricos en protones alifáticos, aromáticos y puentes CH₂ o CH.

En la Figura 1.9 se muestran los gráficos Box-Plot para los rangos espectrales RMN-¹H. Se observa que la mayoría de los rangos para las muestras *ECP* presentan menor dispersión y rango, contrario al comportamiento de los datos presentado para las propiedades. Igualmente, como en la sección anterior se visualizaron los datos mediante histogramas, en la Figura 1.10 se muestran los histogramas para las

muestras *ECP* y en la Figura 1.11 para las muestras *MPI* de las áreas de integración obtenida por RMN-¹H. La elección del intervalo de clases se realizó mediante la regla de Scott (basada en normalidad) y Sturges.

Figura 1.9. Gráficos Box-Plot de los rangos espectrales RMN- ^1H .

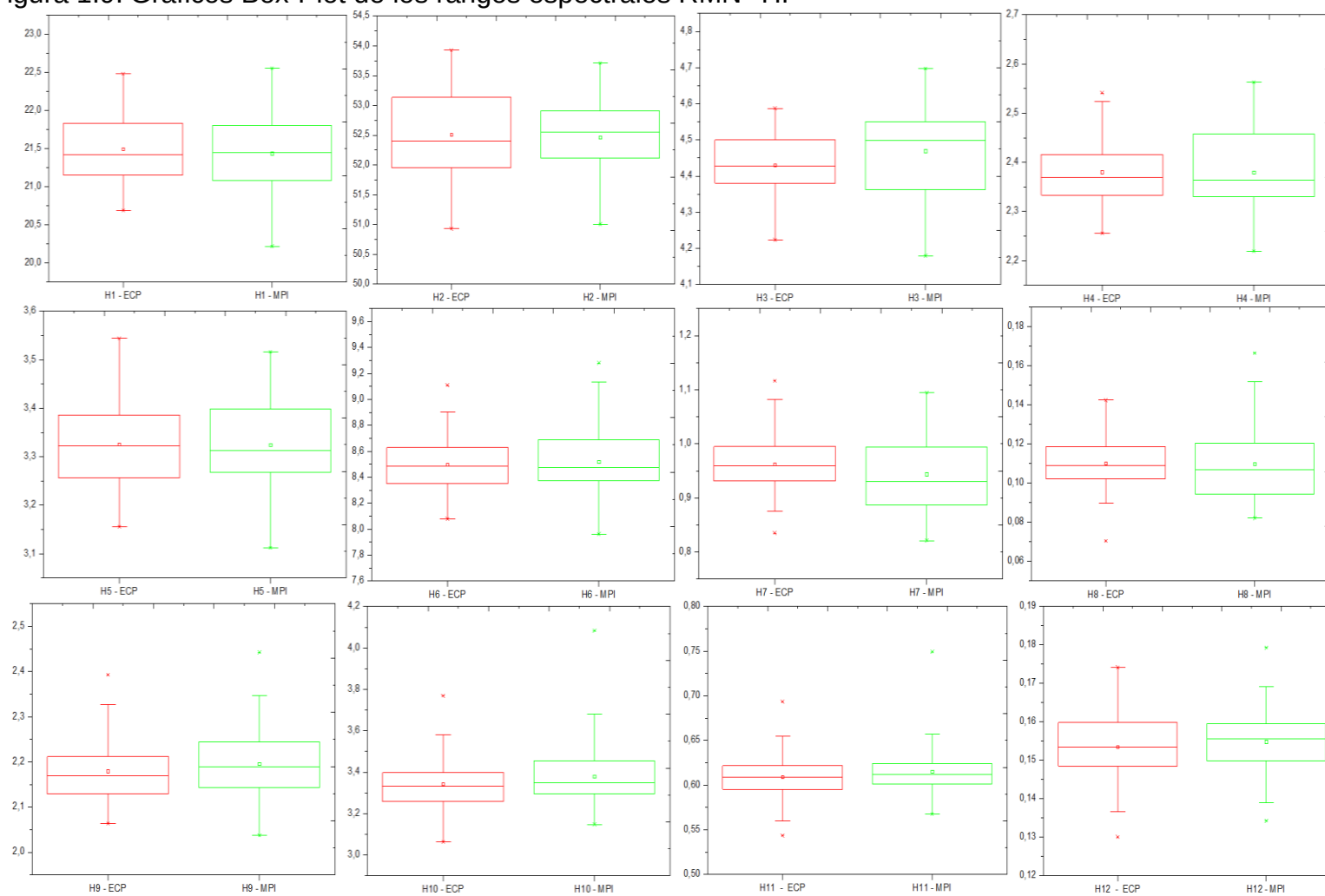


Figura 1.10. Histogramas de la distribución de los parámetros de composición estructural de los fondos de vacío *ECOPETROL* (datos RMN- ^1H).

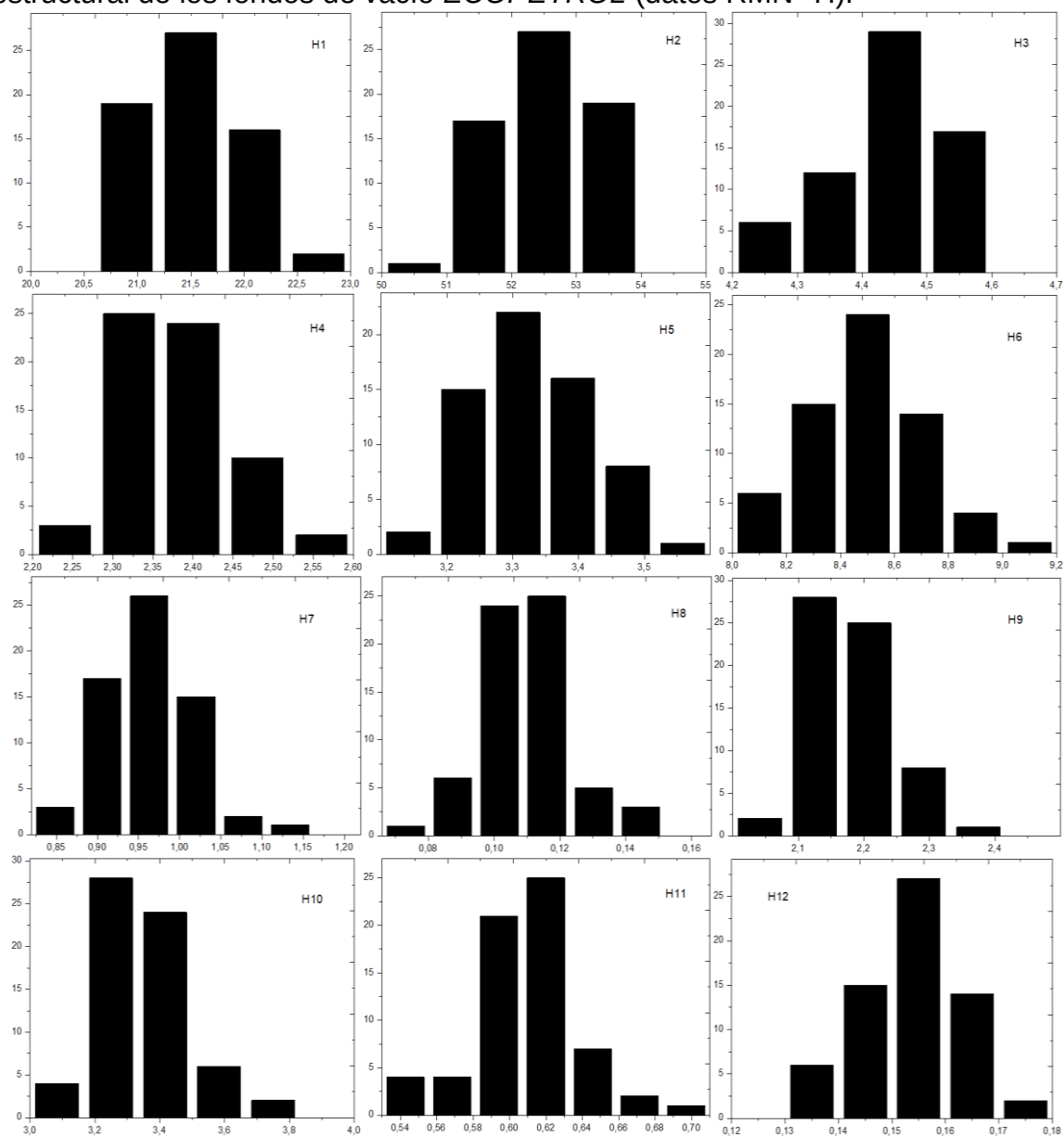
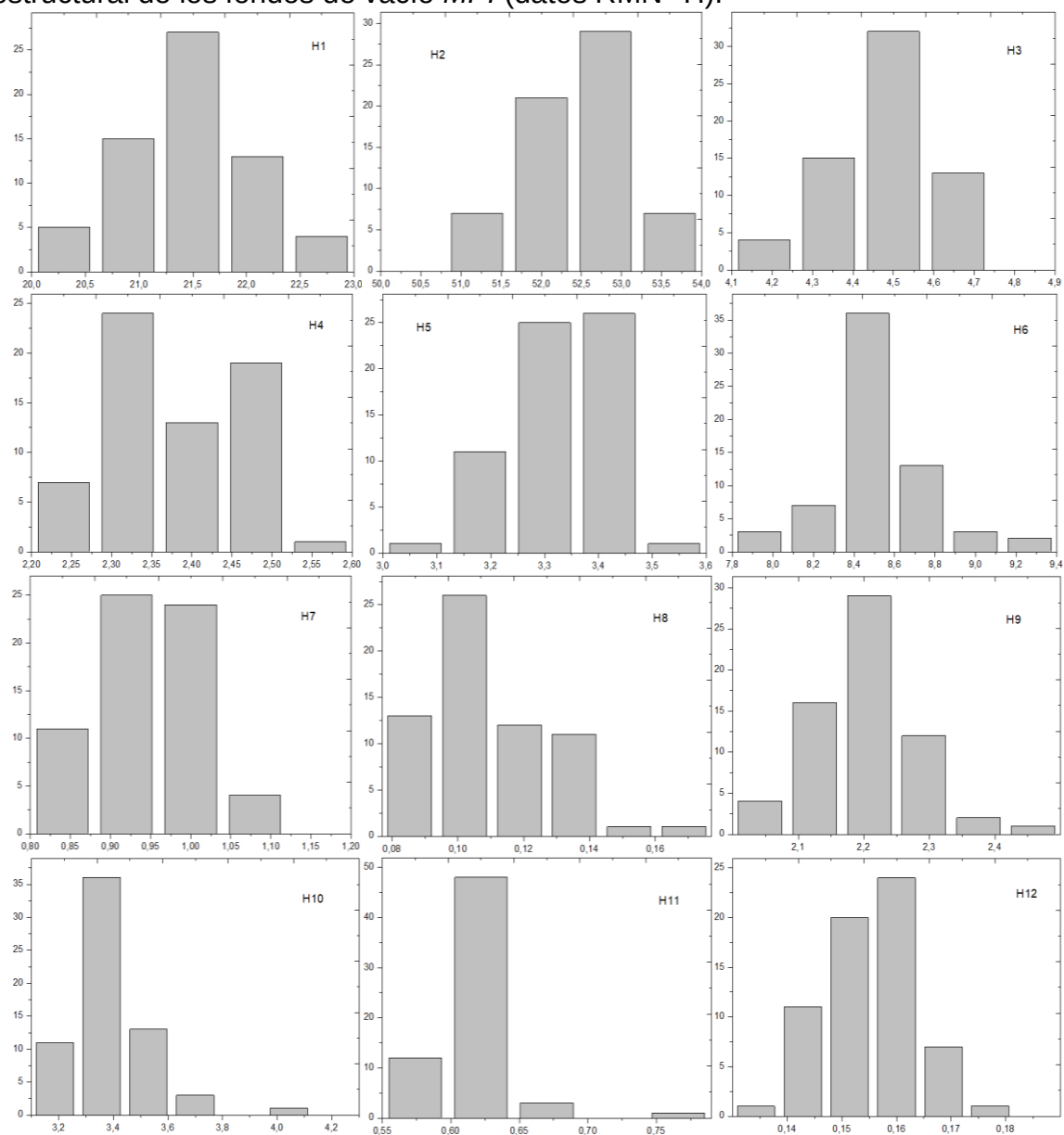


Figura 1.11. Histogramas de la distribución de los parámetros de composición estructural de los fondos de vacío *MPI* (datos RMN- ^1H).



En la Tabla 1.10 se resumen los resultados obtenidos de los histogramas para los rangos espectrales RMN- ^1H de los fondos de vacío.

Tabla 1.10. Resultados de los histogramas de los rangos espectrales de los Fondos de Vacío *ECOPETROL* y *MPI*.

Rango	Muestra	+/-, sesgo	F _{máx.}	X _{medio} (F _{máx.})
H1	ECP	1,4	27	21,5
	MPI	-0,14	27	21,5
H2	ECP	-0,02	27	52,5
	MPI	-1,14	29	52,8
H3	ECP	-2,07	29	4,45
	MPI	-1,68	32	4,50
H4	ECP	1,03	25	2,32
	MPI	0,29	24	2,32
H5	ECP	0,65	22	3,31
	MPI	-0,96	26	3,42
H6	ECP	1,2	24	8,50
	MPI	1,78	36	8,47
H7	ECP	1,16	26	0,96
	MPI	0,78	25	0,92
H8	ECP	0,15	25	0,12
	MPI	2,51	26	0,10
H9	ECP	2,95	28	2,13
	MPI	1,09	29	2,21
H10	ECP	1,74	28	3,25
	MPI	7,56	36	3,36
H11	ECP	0,44	25	0,620
	MPI	6,45	48	0,622
H12	ECP	-0,65	27	0,155
	MPI	0,09	24	0,160

Nota: F_{máx.} – Frecuencia máxima; X_{medio} – punto medio del intervalo de máxima frecuencia.

De la Tabla 1.10 se observa que para las muestras *MPI* se presentan las mayores frecuencias a mayores valores promedio en los rangos H2, H3, H5, H9, H10, H11 y H12, mientras que las muestras *ECP* a mayores valores promedio en los rangos H6, H7 y H8. Esto muestra que las muestras *MPI* contienen protones en grupos funcionales de bajo peso molecular, concuerda con la disminución de las propiedades penetración y viscosidad mencionado en la sección anterior, pero, no evita que aumenten los protones en grupos funcionales más complejos que concuerda con el envejecimiento. Las muestras *ECP* presentan grupos funcionales olefínicos, aromáticos y puentes CH₂ o CH.

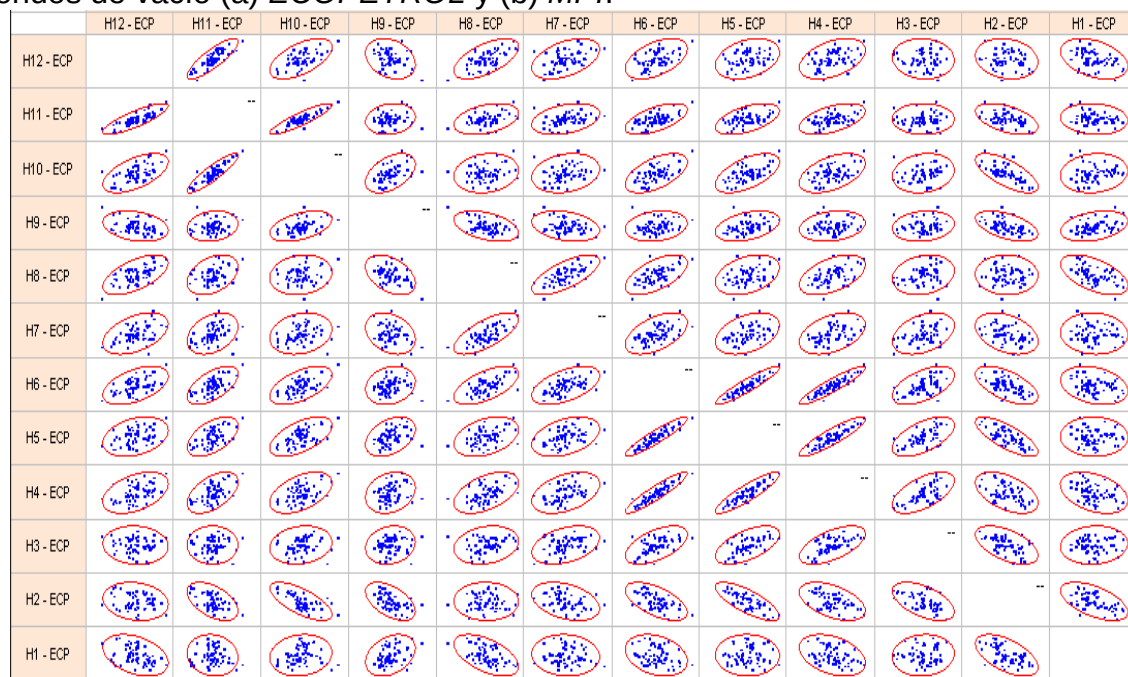
Puello^{23,24} estudio dos asfaltos colombianos y un asfalto venezolano, sometidos a ensayos de envejecimiento acelerado en laboratorio. Concluyó que los índices de “Aromaticidad” aumentaron a medida que se envejece, comportamiento que se observó para las muestras *MPI* estudiadas en este trabajo con mayores valores promedio obtenidos para compuestos ricos en protones de anillos mono-, di-, tri- y tetra- aromáticos.

Debido a la complejidad de la composición química de estas fracciones los rangos espectrales no son del todo independientes, presentan cierta superposición de información que no aportarían mucho a la diferenciación de las muestras. Por esta razón se calcularon los coeficientes de correlación de Pearson y Spearman. En la Figura 1.12 se muestran las matrices de dispersión para los rangos espectrales de las muestras (coeficiente de correlación de Pearson), y las correlaciones significativas entre los rangos espectrales se resumen en la Tabla 1.11. Los rangos espectrales sombreados en la Tabla 1.11 se correlacionan para ambos materiales.

²³ PUELLO, J. Evolución del comportamiento viscoelástico lineal de fracciones pesadas del petróleo sometidas a envejecimiento acelerado. Tesis de Doctorado en Ingeniería Química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físico Químicas, 2012, 237p.

²⁴ YUT, I. and ZOFKA, A. Correlation between rheology and chemical composition of aged polymer-modified asphalts. *Construction and Building Materials*. 2014, vol. 62, p. 109–117.

Figura 1.12. Matrices de dispersión para los rangos espectrales obtenidos de los fondos de vacío (a) *ECOPETROL* y (b) *MPI*.



(a)



(b)

Tabla 1.11. Resumen de correlaciones para los rangos espectrales RMN-¹H de las muestras *ECOPETROL* y *MPI*.

Muestras	ECP	MPI	Muestras	ECP	MPI	
Correlación entre	<i>r</i>	<i>r</i>	Correlación entre	<i>r</i>	<i>r</i>	<i>r_s</i>
H1-H2	-0,6	-0,4	H4-H10	0,5		
H1-H4	-0,4	-0,5	H4-H11	0,5		
H1-H5		-0,3	H4-H12	0,4	0,5	
H1-H6	-0,3	-0,6	H5-H6	0,9	0,9	
H1-H7		-0,6	H5-H7	0,4	0,6	
H1-H8	-0,6	-0,8	H5-H8	0,4	0,5	
H1-H9	0,3	0,5	H5-H9	0,4		
H1-H12	-0,4	-0,6	H5-H10	0,6		
H2-H3	-0,5	-0,7	H5-H11	0,5		
H2-H4	-0,5	-0,4	H5-H12	0,3	0,4	
H2-H5	-0,8	-0,7	H6-H7	0,5	0,7	
H2-H6	-0,6	-0,4	H6-H8	0,6	0,7	
H2-H7	-0,4		H6-H10	0,6		
H2-H9	-0,5	-0,5	H6-H11	0,6		
H2-H10	-0,7		H6-H12	0,5	0,6	
H2-H11	-0,5		H7-H8	0,7	0,7	
H3-H4	0,6	0,7	H7-H9	-0,3	-0,5	
H3-H5	0,6	0,7	H7-H11	0,3		
H3-H6	0,6	0,5	H7-H12	0,5	0,7	
H3-H7	0,4	0,3	H8-H9	-0,4	-0,3	
H4-H5	0,9	0,9	H8-H11	0,4		
H4-H6	0,9	0,9	H8-H12	0,6	0,7	
H4-H7	0,4	0,7	H9-H10	0,5		
H4-H8	0,5	0,7	H9-H12	-0,3	-0,3	
H4-H9		-0,3	H10-H11	0,9		0,7

Nota: *r* – Coeficiente de Pearson, *r_s* – Coeficiente Spearman.

De la Tabla 1.11 desde el punto de vista químico se observa que tiene sentido que los grupos funcionales presentes en H1 (%H parafínicos) no se correlacionan con el rango H3 (%H en naftenos y en posición β de cadenas alifáticas en compuestos aromáticos), H10 (%H en anillos di- y algunos tri- y tetra-aromáticos) y H11 (%H en anillos tri- y tetra-aromáticos). El rango H2 (%H en n- y iso-parafinas) no se correlaciona con H8 (%H en CH₂ y CH en olefinas) y H12 (%H en algunos tetra-aromáticos). El rango H3 no se correlaciona con H8, H9 (%H en anillos mono-aromáticos), H10, H11 y H12. El rango H6 (%H en α-CH₂ y α-CH de carbonos aromáticos) no se correlaciona con H9. El rango H7 y H8 no se correlaciona con H10. El rango H9 no se correlaciona con H11. En general, se muestra la

independencia entre los protones alifáticos con aromáticos, protones en α -CH, α -CH₂ y α -CH₃ de carbonos aromáticos con anillos mono-aromáticos, CH₂ o CH en puentes y olefinas con anillos di-, tri- y tetra-aromáticos.

Smirnov & Vanyukova²⁵ estudiaron la distribución de los datos y el grado de correlación de 14 características composicionales de datos espectrales RMN-¹H (H_{ar} = 3,9%, 6,5-9 ppm; H_{db} = 0,8%, 4,6-5,9 ppm; H_{α} = 7,3%, 2,05-4,2 ppm; H_{β} = 62,6%, 1,04-2,05 ppm; H_{γ} = 26,3%, < 1,04 ppm; H_{α}/H_{ar} = 1,93; H_{al} = 19,3%, 0,3-4,2 ppm) y RMN-¹³C obtenidas de crudos de Siberia occidental, demostraron que la distribución de los parámetros difiere en gran medida de la distribución normal y varían sustancialmente, siendo las distribuciones de las cantidades de los componentes aromáticos la más complejas, y la necesidad de calcular los coeficientes de correlación de Spearman en lugar del par de Pearson para determinar el grado interrelación de los parámetros. Demostraron la fuerte interrelación de muchos parámetros de composición, y se ha sugerido la necesidad de estudiar en detalle la viabilidad de su uso conjunto para el análisis comparativo de muestras de crudos. Obtuvieron una fuerte correlación negativa entre los parámetros que reflejan la concentración de los componentes aromáticos y n-alquilo, que difiere a las correlaciones obtenidas en este trabajo.

En general, respecto a las propiedades reológicas como viscosidad, módulos complejos, entre otras; físico-químicas como densidad, gravedad API y algunas composicionales de interés para la industria petrolera, se han correlacionado con las características estructurales. Pero hasta el momento ningún trabajo se ha reportado para propiedades mecánicas. En la Figura 1.13 se muestran las matrices de dispersión entre las propiedades y rangos espectrales, y en la Tabla 1.12 se

²⁵ SMIRNOV, M. B. and VANYUKOVA, N. A. Distribution and interrelation of the main structural-group composition parameters of Western Siberia crude oils according to NMR data. *Petroleum Chemistry*. 2014, vol. 54, no. 1, p. 16–27.

resumen las correlaciones significativas obtenidas para todas las muestras estudiadas.

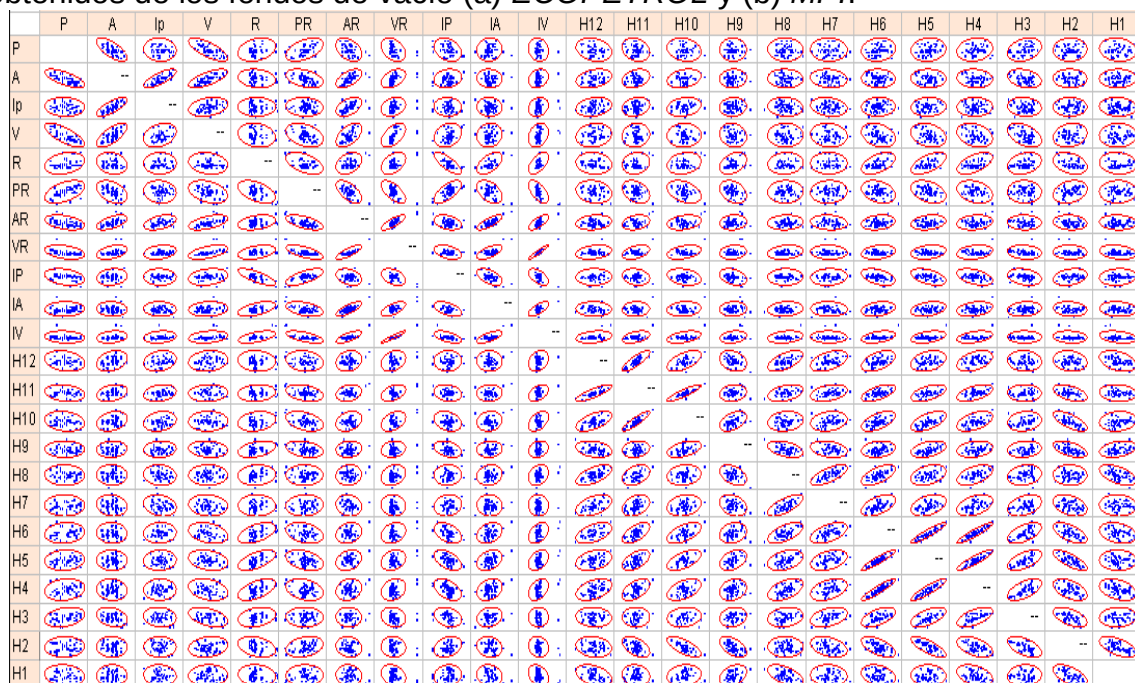
Tabla 1.12. Resumen de correlaciones entre las propiedades vs. rangos espectrales de las muestras *ECOPETROL* y *MPI*.

Muestras	<i>ECP</i>	<i>MPI</i>	Muestras	<i>MPI</i>
Correlación entre	<i>r</i>	<i>r</i>	Correlación entre	<i>r</i>
P-H3	0,3		AR-H3	0,3
A-H3	-0,3		AR-H4	0,5
A-H10	0,3		AR-H5	0,4
A-H11	0,3		AR-H6	0,4
A-H12	0,3		AR-H7	0,4
V-H3	-0,5		AR-H8	0,4
V-H4	-0,3	-0,4	AR-H12	0,4
V-H5	-0,3	-0,4	IA-H1	-0,4
V-H6	-0,3	-0,4	IA-H4	0,5
V-H7		-0,3	IA-H5	0,3
PR-H2	0,3		IA-H6	0,4
PR-H4	-0,3		IA-H7	0,4
PR-H5	-0,4		IA-H8	0,5
PR-H6	-0,3		IA-H9	-0,3
PR-H9	-0,3		IA-H12	0,4
PR-H10	-0,4		IV-H1	-0,2
PR-H11	-0,3		IV-H8	0,4
AR-H1		-0,3	IV-H12	0,3

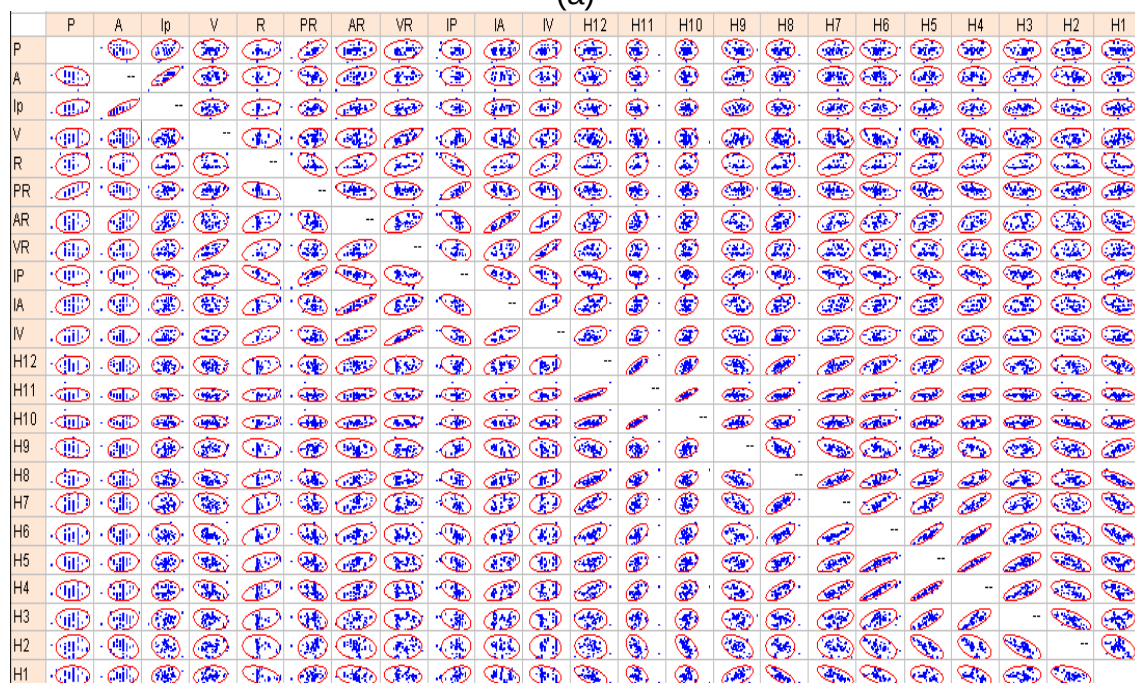
Nota: *r* – Coeficiente de Pearson.

En la Tabla 1.12 se muestra sombreado que solo la propiedad viscosidad se correlaciona con los rangos espectrales H4, H5 y H6, grupos funcionales α -CH₂ de olefinas, α -CH₃ a carbonos aromáticos, y α -CH y α -CH₂ a carbonos aromáticos para las muestras *ECP* y *MPI*.

Figura 1.13. Matrices de dispersión para las propiedades y rangos espectrales obtenidos de los fondos de vacío (a) *ECOPETROL* y (b) *MPI*.



(a)



(b)

Es interesante como las correlaciones presentan valores moderados y bajos para la mayoría de pares de variables, esto indica que los rangos espectrales serian consideradas como excelentes variables independientes para modelar estas propiedades simples de las muestras *ECP* y *MPI*. Sin embargo, al desarrollar las correlaciones estadísticas presentadas en la Tabla 1.12 mediante Regresión Lineal Múltiple (MLR) no se observó un buen ajuste.

Molina *et al.*²⁶ estudiaron crudos de composición diferente, utilizaron las áreas de las señales de 12 regiones de integración de espectros de RMN-¹H para predecir el Índice de inestabilidad Coloidal (CII) y poder peptizante (Po). Comparando los rangos espectrales de los crudos con los obtenidos en este trabajo se observa una clara disminución en los rangos espectrales H1, disminución relacionada con el contenido de Saturados. Del conjunto de crudos estudiados, se observó una correlación aceptable con los aromáticos ($R^2 = 0,81$) y una baja correlación con las resinas ($R^2 = 0,65$), pero esta relación no fue clara con el contenido de asfaltenos porque el R^2 es muy bajo (0,20). Para muestras con alto contenido de resinas y asfaltenos se dificulta obtener buenas correlaciones, como se evidencio en este trabajo al aplicar MLR. Concluyeron que las diferencias en la composición química de los crudos pueden detectarse fácilmente por RMN-¹H en la mayoría de las regiones espectrales, y estas diferencias se pueden utilizar para distinguir sus diferencias químicas con alta precisión, que es una herramienta valiosa en su caracterización.

Molina, Parra & Murgich²⁷ correlacionaron las 12 áreas consecutivas de los espectros RMN-¹H de diferentes residuos de vacío con el rendimiento del proceso

²⁶ MOLINA, D. *et al.* 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 and Fuels*. 2014, vol. 28, p. 1802–1810.

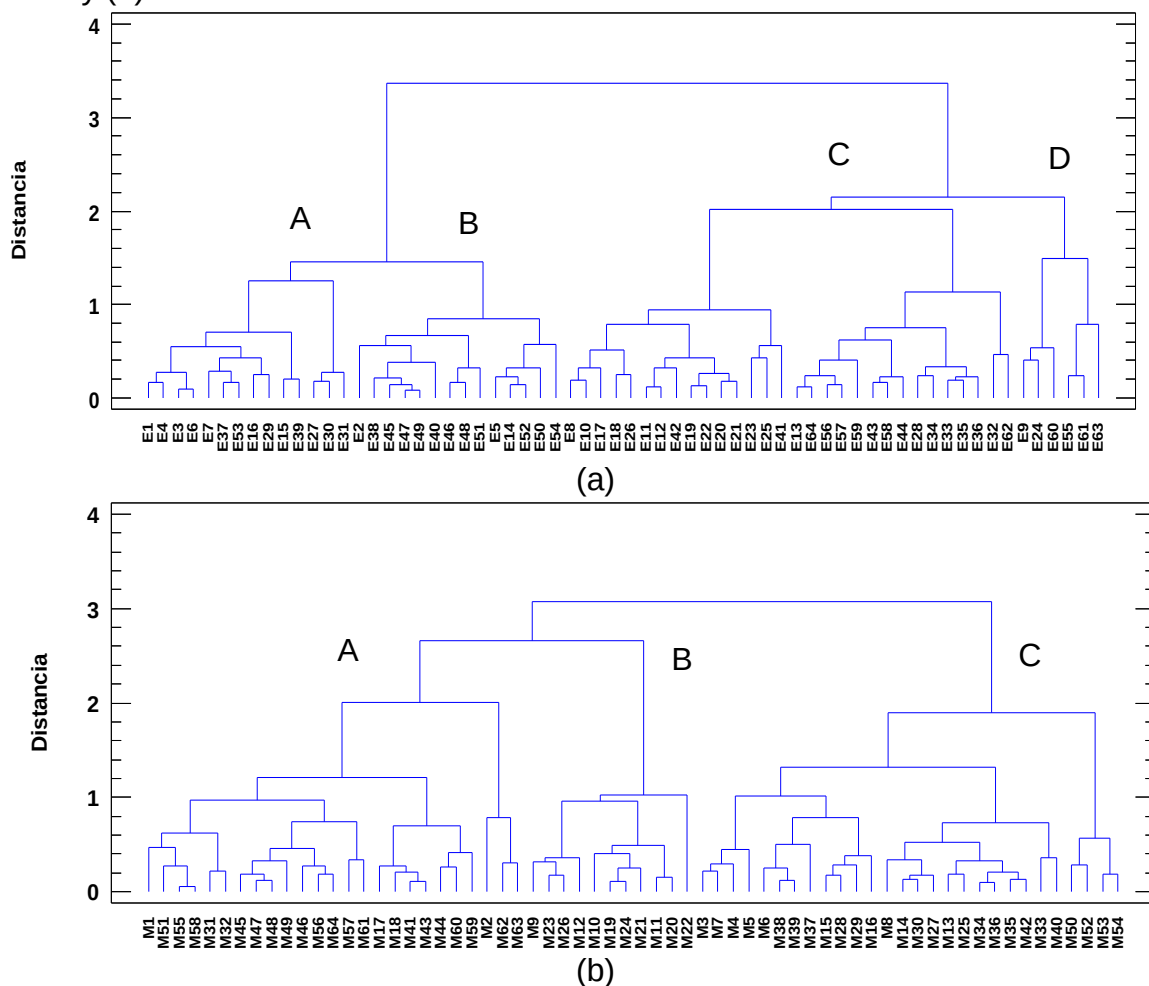
²⁷ MOLINA, D.; PARRA, M. and MURGICH, J. MRL and PLS Correlations Between the ¹H NMR Spectra of Vacuum Residues and the deasphalting conditions with the DMO yields. *Petroleum Science and Technology*. 2015, p. 1–16.

de desasfaltado/desmetalización (DMO) en condiciones fijas y variables (relación antisolvente/carga y temperatura de rectificación). Como referencia para los FV's estudiados en este trabajo la composición de saturados muestra que se correlacionan positivamente con los rangos espectrales H1 y H2, para la composición de aromáticos positivamente con H9 y H11, mientras que negativamente con H10 indicando que los protones en compuestos aromáticos con di-, algunos tri- y tetra-anillos causan una disminución en la determinación de esta fracción. Para la fracción de resinas se correlaciona positivamente con H9, compuestos con hidrógenos aromáticos indicando que los protones aromáticos en mono-anillos podrían ser los precursores en la transformación a resinas y asfaltenos, y negativamente con H10 y H11.

1.2.2.1. Análisis de Conglomerados de los rangos espectrales RMN-¹H.

El análisis de conglomerados se utilizó para organizar las muestras *ECP* y *MPI* en dendogramas basados en su similitud. En los dendogramas, la proximidad de dos muestras conectadas representa la similitud de sus perfiles espectroscópicos de RMN (Figura 1.14). Si el dendograma de datos espectrales para las muestras *ECP* se trunca a una distancia relativa de 1,8 se obtienen cuatro grupos. Sobre la base de las características individuales de las muestras *ECP*, observamos que los grupos A, B, C y D contienen muestras de menor a mayor pérdida de masa ($0,34 > \text{RTFOT} > 0,62$), respectivamente. Igualmente, si el dendograma de datos espectrales para las muestras *MPI* se trunca a una distancia relativa de 2,1 se obtienen tres grupos. Sobre la base de las características individuales de las muestras *MPI*, observamos que los grupos A, B y C contienen muestras de menor a mayor viscosidad ($2212 > V > 2349$), respectivamente.

Figura 1.14. Análisis de conglomerados utilizando el método de unión completo con distancia euclidiana al cuadrado basada en los espectros de RMN- ^1H : (a) muestras *ECP* y (b) muestras *MPI*.



En resumen, en los dendrogramas para las muestras *MPI* dentro del mismo grupo presentaron distancias más cortas que para las muestras *ECP*, lo que significa que hay mayor similitud dentro del grupo para las muestras *MPI*.

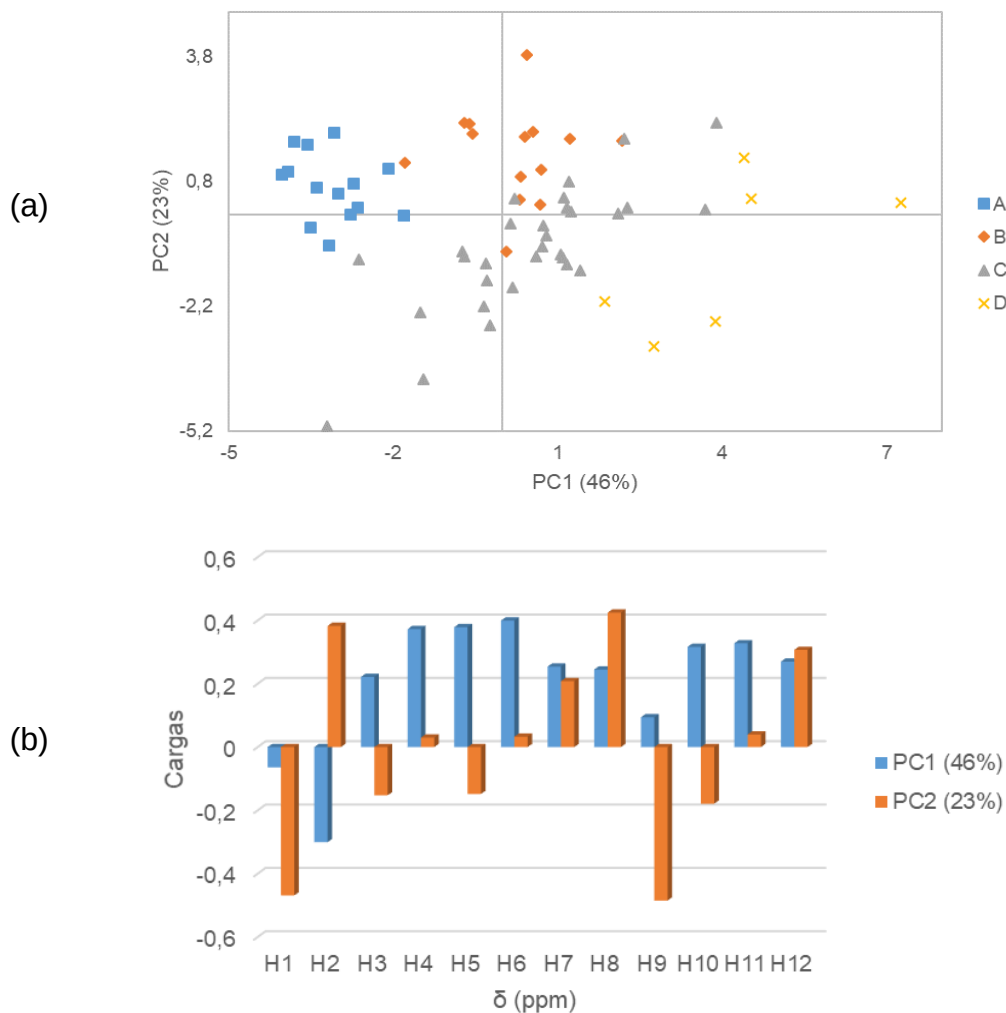
Como siguiente paso, para verificar la reproducibilidad del agrupamiento y para proporcionar más información sobre las características de RMN que distinguen a los diferentes grupos, se realizó un análisis exploratorio similar utilizando PCA.

1.2.2.2. Análisis PCA de los rangos espectrales RMN-¹H.

El PCA se usó para analizar los espectros de RMN-¹H, y los resultados para las muestras *ECP* y *MPI* se muestran en la Figura 1.15 y Figura 1.16, respectivamente. El gráfico de puntuación para los datos espectrales de las muestras *ECP* (Figura 1.15) muestra que el PCA capturó las características principales que separan los cuatro grupos identificados por el análisis de conglomerados. Las muestras son ordenadas a lo largo del primer componente (PC1, que explica el 46% de la varianza).

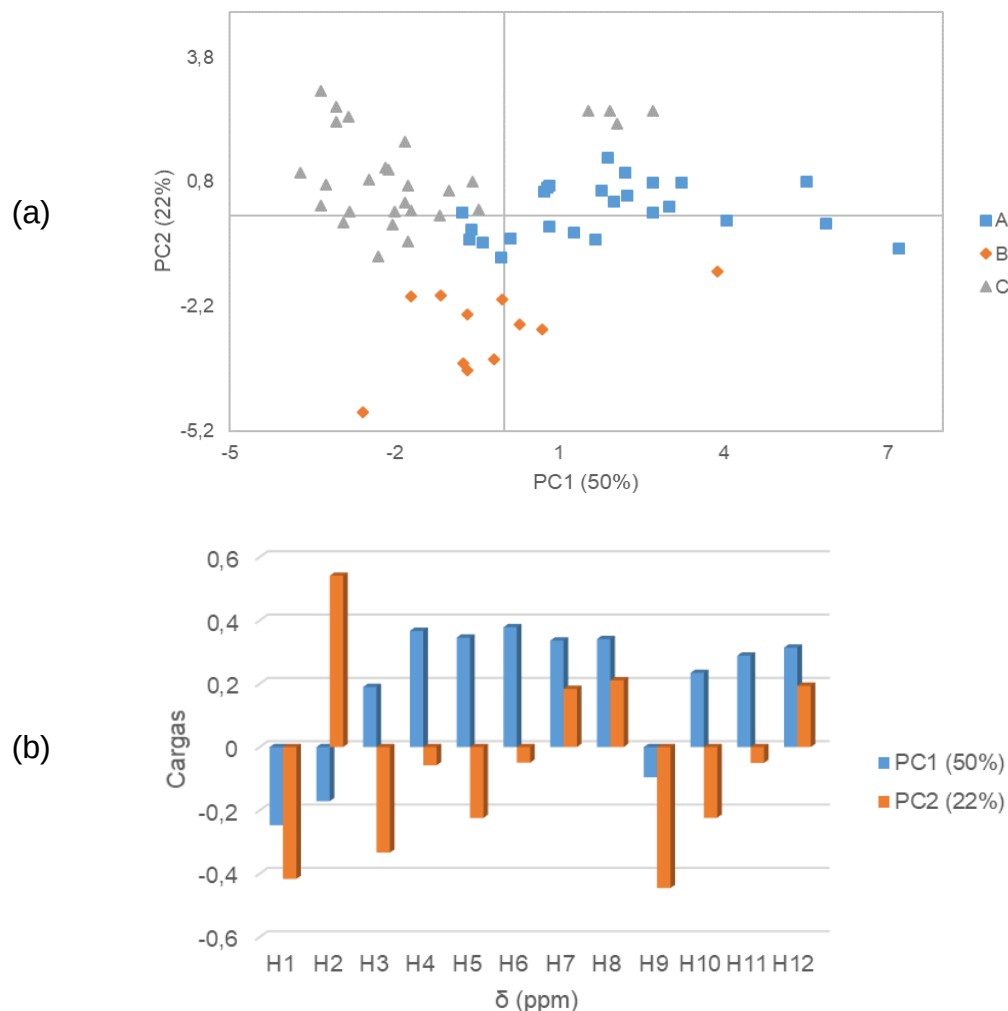
El gráfico de cargas de las muestras *ECP* para los rangos espectrales muestra que el rango espectral H4 (0,37), H5 (0,38), H6 (0,40), H10 (0,32) y H11 (0,33), poblados por protones de compuestos de alquilo sustituyentes en olefinas (α -CH₂) y en aromáticos (α -CH, α -CH₂ y CH₃ en carbonos aromáticos y CH de di-anillos aromáticos y algunos tri- y tetra-anillos aromáticos) tuvieron la mayor carga positiva para PC1. A su vez, el mismo gráfico muestra que H2 (-0,30), predominantemente poblados por protones de compuestos de alquilo sustituyentes en aromáticos de bajo peso molecular (hidrógenos parafínicos β a sistemas aromáticos) tuvo la mayor carga negativa para PC1. Esto indica que algunas muestras de los grupos B y C, y el grupo D está poblado de muestras que presentaron mayores pérdidas de masa (más ricos en protones de compuestos de alquilo sustituyentes en olefinas y aromáticos), mientras que el grupo A está poblado de muestras que presentaron menores pérdidas de masa (más ricos en protones saturados).

Figura 1.15. Resultados de PCA en los datos espectrales de RMN- ^1H para las muestras *ECP*. (a) Gráfico de puntuaciones y (b) gráfico de cargas para PC1 y PC2.



El gráfico de puntuación para los datos espectrales de las muestras *MPI* (Figura 1.16) muestra que el PCA confirma los tres grupos identificados por el análisis de conglomerados. Las muestras son ordenadas a lo largo del primer componente (PC1, que explica el 50% de la varianza).

Figura 1.16. Resultados de PCA en los datos espectrales de RMN- ^1H para las muestras *MPI*. (a) Gráfico de puntuaciones y (b) gráfico de cargas para PC1 y PC2.



El gráfico de cargas de las muestras *MPI* para los rangos espectrales muestra que el rango espectral H4 (0,37), H5 (0,35), H6 (0,38), H7 (0,34), H8 (0,34) y H12 (0,31), poblados por protones de compuestos de alquilo sustituyentes en olefinas ($\alpha\text{-CH}_2$) y en aromáticos ($\alpha\text{-CH}$, $\alpha\text{-CH}_2$ y CH_3 en carbonos aromáticos y CH de di-anillos aromáticos y algunos tri- y tetra-anillos aromáticos, y CH de algunos tetra-anillos aromáticos) tuvieron la mayor carga positiva para PC1. A su vez, el mismo gráfico muestra que H1 (-0,25), predominantemente poblados por protones de compuestos de alquilo sustituyentes en aromáticos de bajo peso molecular (hidrógenos

parafinicos y a sistemas aromáticos) tuvo la mayor carga negativa para PC1. Esto indica que las muestras del grupo A, y algunas muestras de los grupos B y C, que presentaron menores viscosidades (más ricos en protones de compuestos de alquilo sustituyentes en olefinas y aromáticos de alto peso molecular), mientras que la mayoría de las muestras B y C está poblado de muestras que presentaron mayores viscosidades (más ricos en protones saturados).

1.2.3. Características Relaxométricas de los fondos de vacío. En la Figura 1.17 se muestra la curva de relajación T_2 para la muestra ECP1.

En el ANEXO A se muestran las curvas de relajación T_2 para las muestras *ECOPETROL* y en el ANEXO B para las muestras *MPI*.

Figura 1.17. Curva de relajación T_2 obtenida por la secuencia CPMG a 40°C para la muestra *ECP1*.

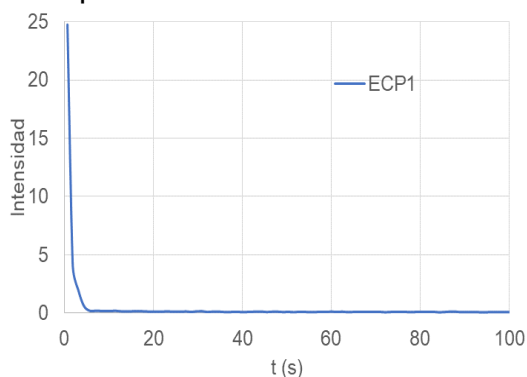
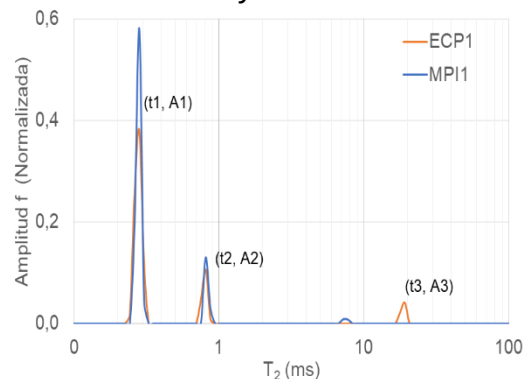


Figura 1.18. Curva de distribución T_2 obtenidas por ILT a 40°C para las muestras: *ECP1* y *MPI1*.



La transformación de las curvas de relajación T_2 a distribución de tiempos de relajación T_2 por ILT, se muestra en la Figura 1.18 para una muestra *ECOPETROL* y *MPI*. En el ANEXO C se presentan las curvas de distribución T_2 para las muestras *ECOPETROL* y en el ANEXO D para las *MPI*. De la Figura 1.18, cada pico corresponde a un macro-agregado presente dentro del material, donde el tiempo de

relajación más corto ($0,13 > t_1$, ms $> 0,30$ para las muestras *ECP*; $0,11 > t_1$, ms $> 0,30$ para las muestras *MPI*) corresponde a fracciones más rígidas, que probablemente corresponden a la fracción de asfaltenos y los hidrocarburos de mayor peso molecular, mientras que los tiempos de relajación más largos ($2,92 > t_3$, ms $> 19,15$ para las muestras *ECP*; $3,94 > t_3$, ms $> 14,17$ para las muestras *MPI*) debería corresponder a la fracción de moléculas de menor peso molecular. Los tiempos intermedios ($0,44 > t_2$, ms $> 1,86$ para las muestras *ECP*; $0,56 > t_2$, ms $> 2,33$ para las muestras *MPI*) deberían corresponder a relajación intermedia. Información obtenida de las curvas de distribución normalizadas *ECP* y *MPI*, respectivamente. Nellensteyn²⁸ fue el primer investigador en sugerir que la estabilidad de asfaltenos probablemente esté asociada con la presencia de resinas. Debido a que las resinas tienen una polaridad intermedia entre los asfaltenos y el resto del crudo de petróleo, es probable que se adsorban en la superficie de las partículas coloidales de asfaltenos y actúen como dispersantes estéricos. Cuando las resinas y los asfaltenos están presentes juntos, los enlaces de hidrógeno pueden ser uno de los mecanismos por los que se logran las interacciones resina-asfaleno, y las interacciones resina-asfaleno son preferibles a las interacciones asfaleno-asfaleno. Por lo tanto, los asfaltenos son entidades únicas que se péptizan y se dispersan eficazmente por las resinas. Sin embargo, el que los asfaltenos estén estabilizados estéricamente mediante resinas, no es del todo válido. Las resinas pueden contribuir a la estabilización y desestabilización de los asfaltenos.

La caracterización de materiales bituminosos para su aplicación todavía se realiza mediante pruebas empíricas estandarizadas. La razón de esto es porque la química del FV es muy compleja, ya que este material contiene muchas entidades químicas diferentes. De hecho, dos puntos de vista diferentes todavía se oponen: los modelos

²⁸ NELLENSTEYN, F. J. The constitution of asphalt. J. Inst. Pet. Technol. 1924, vol. 10, p. 311–323.

"homogéneo" y "no homogéneo"²⁹. El primero describe el FV como un Fluido Polar Disperso (DPF), y explica la microestructura del asfalto como una asociación continua de moléculas polares (asfaltenos) dispersas en un fluido de moléculas no polares o de polaridad relativamente baja. La dependencia temporal monótona de la viscoelasticidad del FV se tomó como un argumento clave en apoyo del modelo DPF. Sin embargo, la visión no homogénea ha recibido mucha más validación científica, y actualmente la imagen coloidal del FV es el modelo más aceptado.

Gentile *et al.*³⁰ se enfocaron en comprender las interacciones físico-químicas entre dos sustancias comerciales regeneradoras y el FV. Para alcanzar este objetivo, realizaron pruebas reológicas y utilizaron la RMN mediante la aplicación de la transformada inversa de Laplace al decaimiento espín-eco (T_2). Como se esperaba, el FV extraído es más duro que el FV fresco: la propiedad penetración es menor mientras que la viscosidad y las temperaturas de ablandamiento son más altas en el asfalto extraído. Los valores obtenidos a partir del método reológico y los procedimientos de penetración-ablandamiento no son los mismos. Esto se explica considerando que el análisis reológico se realiza en la región lineal de la respuesta del material, es decir, es una observación no-perturbativa, y muestra el comportamiento intrínseco del material. Sin embargo, las propiedades de penetración y ablandamiento son mediciones no-lineales/perturbadas. A partir de los resultados reológicos afirman que el aumento en las temperaturas de transición (asfalto fresco $\rightarrow$ extraído, extraído+aditivado) es el resultado de una mayor fracción de asfaltenos debido a los procesos de oxidación de los materiales blandos resinosos. Este enriquecimiento de asfaltenos podría causar una mayor rigidez y conectividad, si se compara con la red menos densa del FV fresco donde los

²⁹ LESUEUR, D. The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2009, vol. 145, p. 42-82.

³⁰ GENTILE, L. *et al.* Rheological and ^1H -NMR Spin-Spin Relaxation Time for the Evaluation of the Effects of PPA Addition on Bitumen. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2012, vol. 558, p. 54-63.

dominios de asfaltenos están mal conectados entre sí. Este hallazgo debilita la descripción DPF de la estructura del FV. De hecho, si el modelo de fluido polar fuera válido para nuestro sistema, el resultado de ILT habría sido un único pico amplio referido a una distribución de tiempo T_2 continua. Por lo tanto, en el marco del modelo coloidal del FV, como se ha mencionado los tiempos de relajación T_2 más cortos deberían corresponder a la fracción de asfaltenos, mientras que los tiempos de relajación más largos deberían corresponder a la fracción de maltenos. Los tiempos T_2 intermedios deben representar resinas, que se espera que tengan una movilidad intermedia entre los asfaltenos y los maltenos.

En la Tabla 1.13 se muestran los estadísticos de los datos de relaxometría para las muestras *ECOPETROL* y *MPI*: los tiempos de relajación T_2 (t_1 , t_2 y t_3) y sus respectivas áreas bajo la curva normalizada (A_1 , A_2 y A_3).

Tabla 1.13. Estadísticos para de los datos relaxométricos de las muestras *ECOPETROL* y *MPI*.

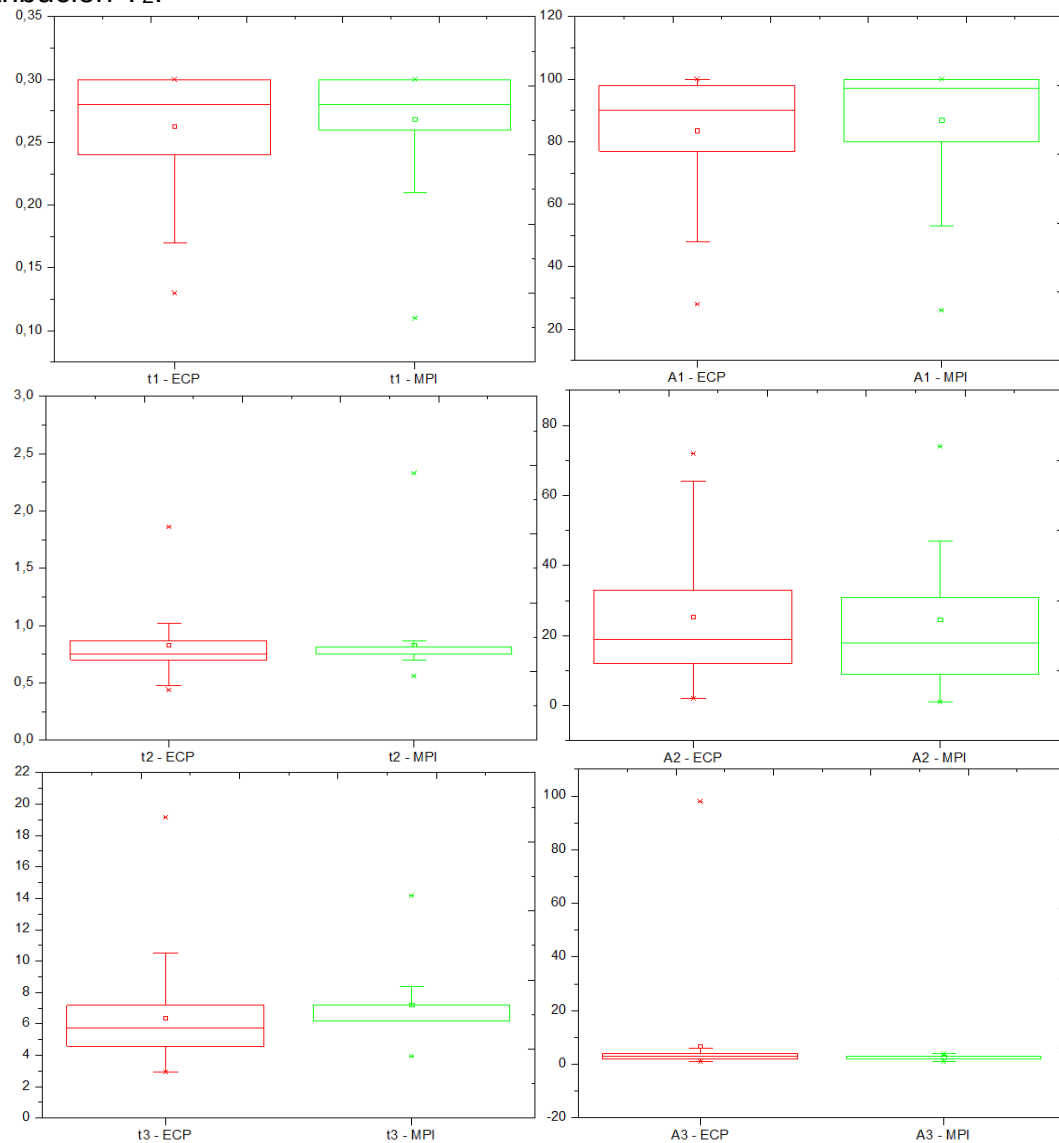
Propiedad	Muestra	Datos	Promedio	Varianza	DS	CV; %	Error Estándar	Mínimo	Máximo	Curtosis Estd.
t_1	ECP	63	0,26	0,002	0,05	17	0,006	0,13	0,3	3,3
	MPI	64	0,27	0,002	0,05	17	0,006	0,11	0,3	7,6
t_2	ECP	38	0,83	0,09	0,3	36	0,05	0,44	1,86	6,7
	MPI	33	0,83	0,08	0,29	34	0,05	0,56	2,33	29,7
t_3	ECP	24	6,4	10,5	3,24	50	0,66	2,92	19,15	10,4
	MPI	9	7,21	9,06	3,01	41	1,00	3,94	14,17	2,35
A_1	ECP	63	83,6	380	19	23	2,45	28	100	2,36
	MPI	64	86,9	376	19,4	22	2,43	26	100	4,87
A_2	ECP	38	25,4	403	20,1	79	3,25	2,0	72,0	0,26
	MPI	33	24,5	442,9	21,0	85	3,66	1,0	74,0	0,81
A_3	ECP	25	6,64	363	19	287	3,81	1,0	98,0	25,3
	MPI	9	2,78	0,94	0,97	35	0,32	1,0	4,0	-0,0

DS – Desviación estándar, CV – Coeficiente de variación.

El promedio de los tiempos de relajación (t_1 , t_2 y t_3) aumento para las muestras *MPI*, indicando que la rigidez de estos materiales disminuyó levemente, en lugar de aumentar.

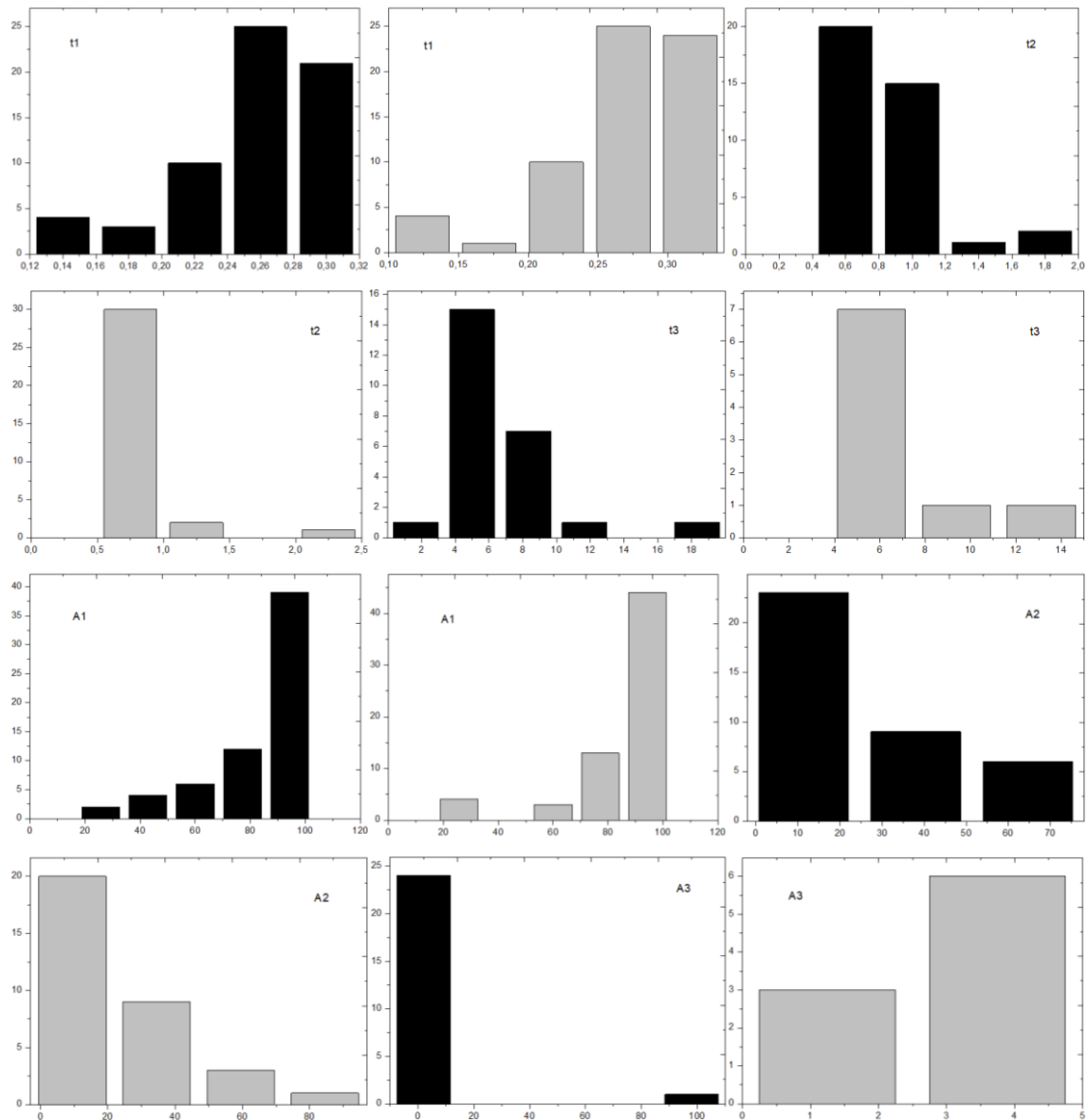
De las gráficas Box-Plot para los tiempos de relajación y áreas relativas se observa menor dispersión y rango de los datos para las muestras *MPI* (ver Figura 1.19).

Figura 1.19. Gráficos Box-Plot de los tiempos y áreas obtenidas de las curvas de distribución T_2 .



En la Figura 1.20 se muestran los histogramas para los datos relaxométricos utilizando los criterios de Scott y Sturges.

Figura 1.20. Histogramas de la distribución de los parámetros relaxométricos de los fondos de vacío *ECOPETROL* (negro) y *MPI* (gris), obtenidos a partir de sus curvas de distribución T_2 .



En la Tabla 1.14 se resumen los resultados obtenidos de los histogramas para los datos relaxométricos de los fondos de vacío.

Tabla 1.14. Resultados de los histogramas de los datos relaxométricos de los Fondos de Vacío *ECOPETROL* y *MPI*.

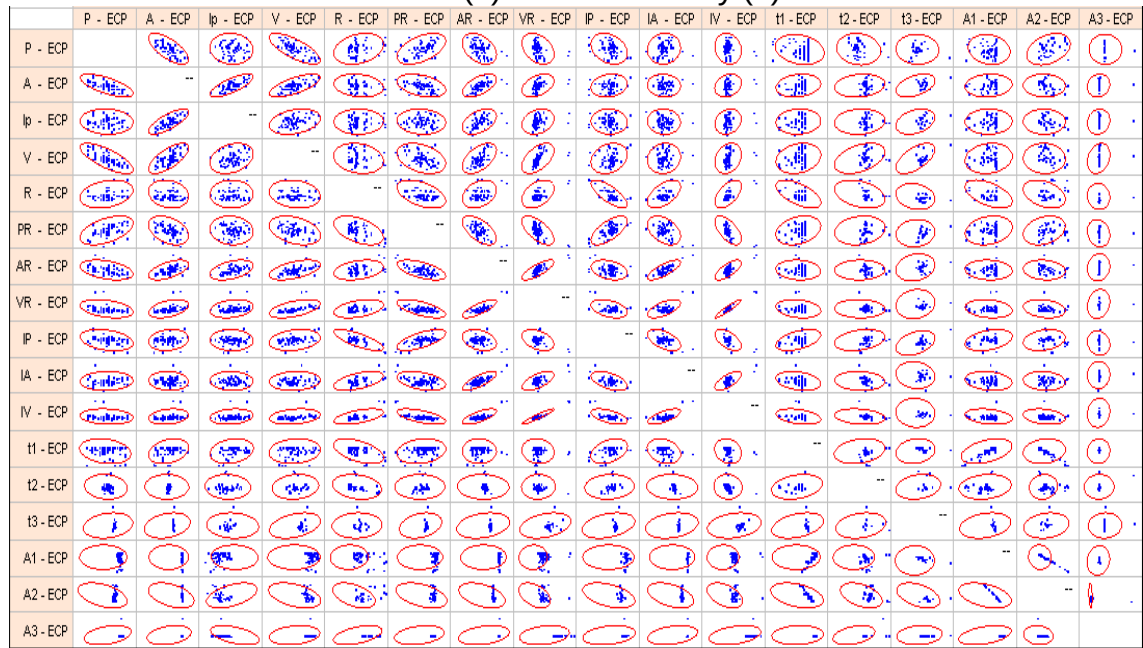
Parámetro	Muestra	+/-, sesgo	F _{máx.}	X _{medio} (F _{máx.})
t1	ECP	-1,6	25	0,26
	MPI	-2,2	25	0,27
t2	ECP	2,2	20	0,60
	MPI	4,7	30	0,75
t3	ECP	2,9	15	5,0
	MPI	1,6	7	5,63
A1	ECP	-1,5	39	94,3
	MPI	-1,9	44	94,3
A2	ECP	1,1	23	11,3
	MPI	1,3	20	9,5
A3	ECP	4,9	24	2
	MPI	-0,5	6	3,8

Nota: F_{máx.} – Frecuencia máxima; X_{medio} – punto medio del intervalo de máxima frecuencia.

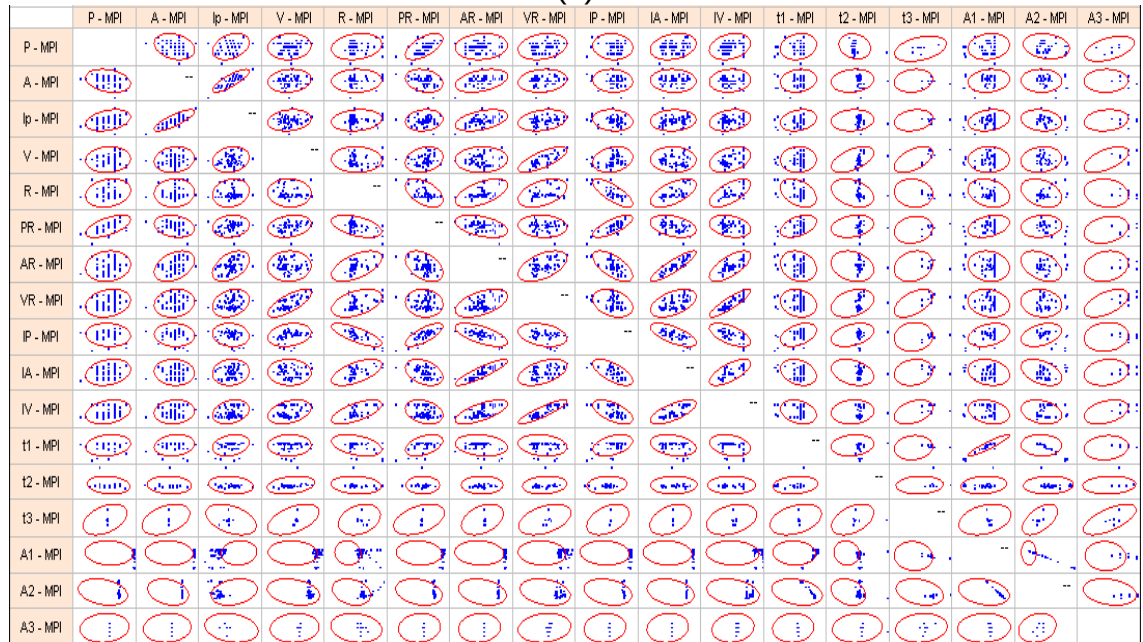
De la Tabla 1.13 y Tabla 1.14 se observa que el mínimo del tiempo T₂ disminuyó de 0,13 ms (*ECP*) a 0,11 ms (*MPI*) pero la frecuencia no cambió, lo que indica que los asfaltenos aumentaron su complejidad estructural por efecto del envejecimiento. Los tiempos de relajación más largos (2,92 < t₃, ms < 19,15 para las muestras *ECP*; 3,94 < t₃, ms < 14,17 para las muestras *MPI*) debería corresponder a la fracción de moléculas de menor peso molecular y estructuralmente menos complejas. Se observa una disminución en el máximo del tiempo T₂ de 19,15 a 14,17 ms y un aumento de su área relativa, lo que podría explicarse por el efecto de las moléculas más livianas (T₂ más largos) que se perdieron por evaporación por efecto del envejecimiento, pero a su vez aumentaron en cantidad (mayor área A3) porque son las moléculas del aditivo más complejas que las que se evaporaron. Los tiempos intermedios (0,44 < t₂, ms < 1,86 para las muestras *ECP*; 0,56 < t₂, ms < 2,33 para las muestras *MPI*) deberían corresponder a los compuestos de relajación intermedia.

En la Figura 1.21 se muestran las matrices de dispersión obtenidas para las propiedades y datos relaxométricos de las muestras *ECOPETROL* y *MPI*.

Figura 1.21. Matrices de dispersión para las propiedades y datos relaxométricos obtenidos de los fondos de vacío (a) *ECOPETROL* y (b) *MPI*.



(a)



(b)

En la Tabla 1.15 se muestran las correlaciones significativas de las propiedades, datos RMN- ^1H y los datos de relajación.

Tabla 1.15. Correlaciones para las propiedades y datos de RMN de las muestras *ECOPETROL* y *MPI*.

Muestras	<i>ECP</i>		Muestras	<i>ECP</i>
Correlación entre	r	r_s	Correlación entre	r_s
P-A2	0,4		IP-t1	0,3
A-A2	-0,5		IA-t1	-0,3
Ip-A2	-0,3		IA-t2	-0,4
V-A2	-0,4		IV-t1	-0,3
R-t1		-0,4	IV-t2	-0,4
R-t2		-0,4		

Nota: *ECP* – *ECOPETROL*, r – Coeficiente de Pearson, r_s – Coeficiente Spearman.

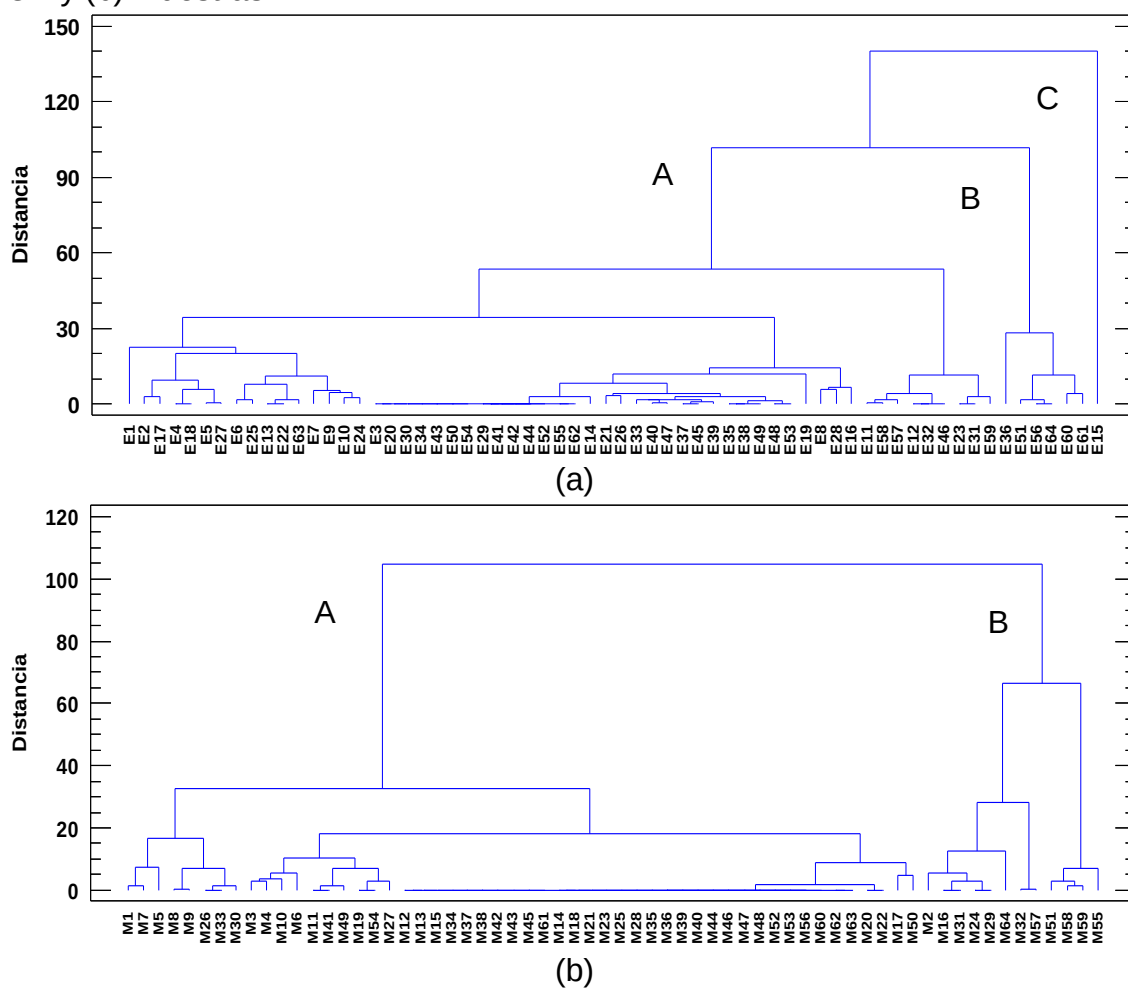
Las propiedades penetración, ablandamiento, Ip y viscosidad de las muestras *ECOPETROL* presentan correlación con A2, es decir, con la fracción de moléculas con relajación intermedia. Para las muestras *ECOPETROL*, la propiedad RTFOT, IP, IA y IV, propiedades relacionadas con los residuos RTFOT se correlacionan con el tiempo de relajación t1, y RTFOT, IA y IV con t2. En general, se observa baja correlación entre propiedades y los datos RMN para las muestras *ECP*, y nula para las muestras *MPI*.

1.2.3.1. Análisis de Conglomerados de los datos relaxométricos.

El análisis de conglomerados se utilizó para organizar las muestras *ECP* y *MPI* en dendogramas basados en su similitud. En los dendogramas, la proximidad de dos muestras conectadas representa la similitud de sus perfiles de relajación de RMN (Figura 1.22). Si el dendograma de datos espectrales para las muestras *ECP* se trunca a una distancia relativa de 75 se obtienen tres grupos. Sobre la base de las características individuales de las muestras *ECP*, observamos que los grupos A, B y C contienen muestras de menor a mayor penetración (P), respectivamente ($67 < P < 69$).

Si el dendograma de datos espectrales para las muestras *MPI* se trunca igualmente a una distancia relativa de 75 se obtienen dos grupos. Sobre la base de las características individuales de las muestras *MPI*, observamos que los grupos A y B contienen muestras de mayor a menor penetración, respectivamente.

Figura 1.22. Análisis de conglomerados utilizando el método de unión completo con distancia euclidiana al cuadrado basada en los rangos de relajación: (a) muestras *ECP* y (b) muestras *MPI*.



Cuando se compararon los dendogramas de la Figura 1.14 y Figura 1.22, se observó que, para los rangos espectrales RMN-¹H los principales factores que determina como se agrupan las muestras fueron la pérdida de masa (R) para las

muestras *ECP* y viscosidad (*V*) para las muestras *MPI*. Sin embargo, para los datos de RMN-BC, el principal factor que determina como se agrupan las muestras *ECP* y *MPI* fue la Penetración (*P*). Finalmente, en el dendograma de datos espectrales RMN-¹H, las muestras dentro del mismo grupo tienen distancias más cortas que en el dendograma de datos relaxométricos, lo que significa que hay mayor similitud dentro del grupo cuando los datos espectrales RMN-¹H se usan para el agrupamiento.

Como siguiente paso, para verificar la reproducibilidad del agrupamiento y para proporcionar más información sobre las características de RMN que distinguen a los diferentes grupos, se realizó un análisis exploratorio similar utilizando PCA.

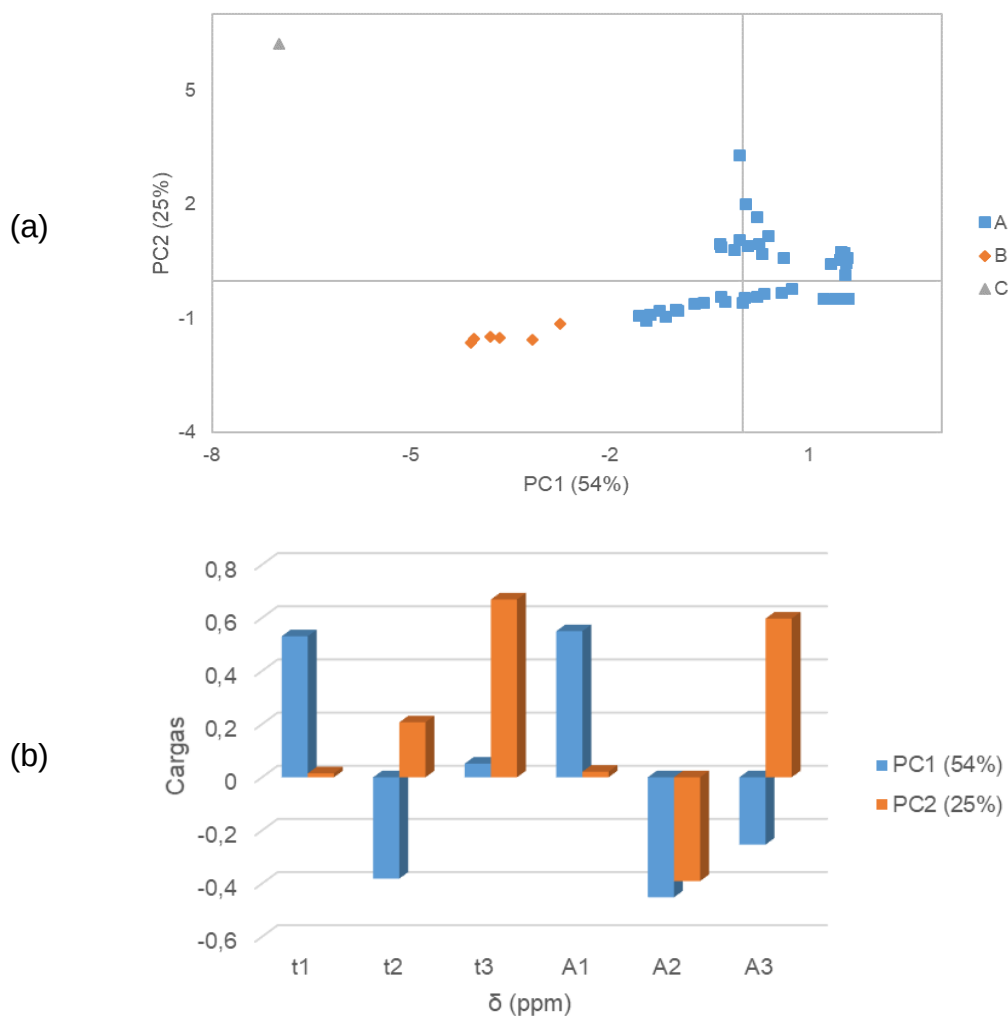
1.2.3.2. Análisis PCA de los datos relaxométricos.

El PCA se usó para analizar los datos de relajación, y los resultados para las muestras *ECP* y *MPI* se muestran en la Figura 1.23 y Figura 1.24, respectivamente. El gráfico de puntuación para los datos relaxométricos de las muestras *ECP* (Figura 1.23) muestra que el PCA capturó las características principales que separan los tres grupos identificados por el análisis de conglomerados. Las muestras son ordenadas a lo largo del primer componente (PC1, que explica el 54% de la varianza).

El gráfico de cargas de las muestras *ECP* para los datos relaxométricos muestra que la fracción de asfaltenos representados por t1 (0,53) y A1 (0,55) tuvieron la mayor carga positiva para PC1. A su vez, el mismo gráfico muestra la fracción de resinas representados por t2 (-0,38) y A2 (-0,45), y la fracción de maltenos representada por A3 (-0,25) tuvieron las mayores cargas negativas para PC1. Esto indica que la mayoría de las muestras del grupo A que muestran menor Penetración (*P*) presentaron mayor fracción de asfaltenos, mientras que el grupo B y C con

mayores penetraciones presentaron muestras ricas en la fracción de resinas y fracción de maltenos de bajo peso molecular.

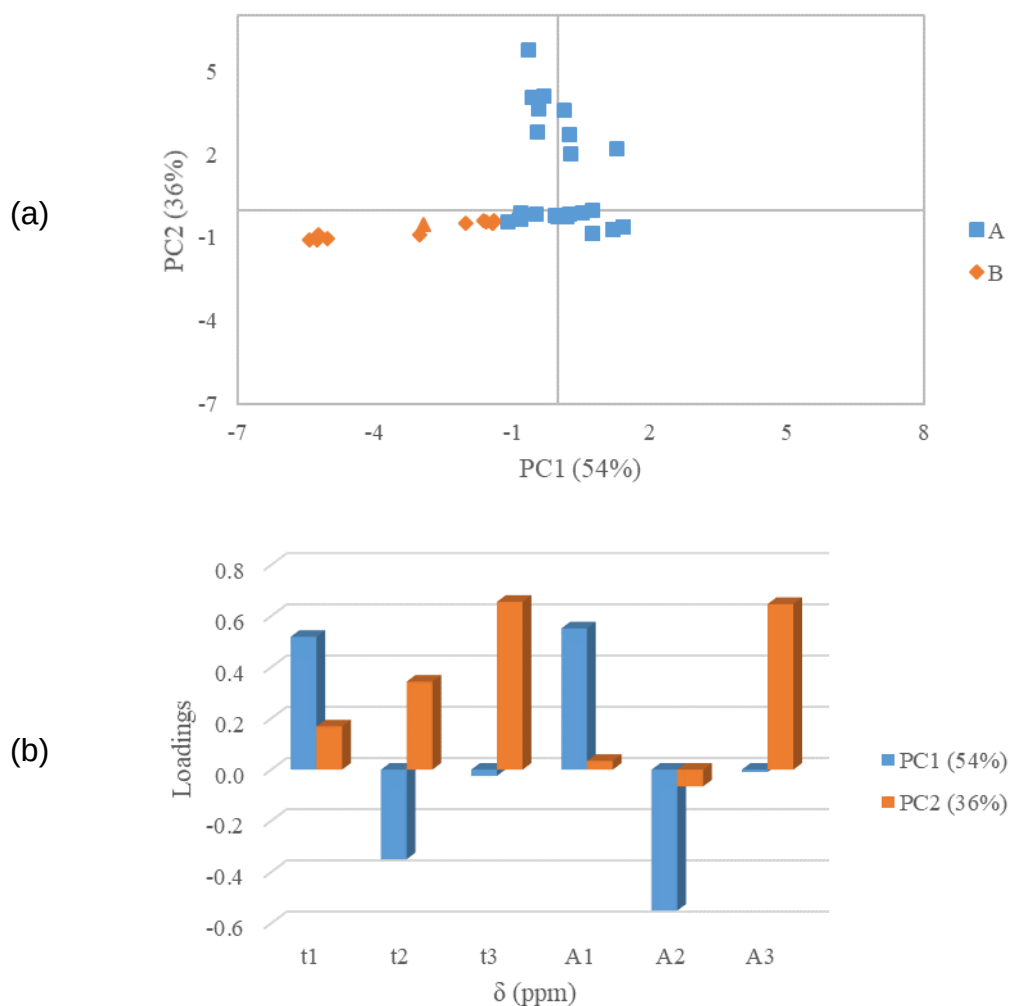
Figura 1.23. Resultados de PCA en los datos relaxométricos para las muestras *ECP*. (a) Gráfico de puntuaciones y (b) gráfico de cargas para PC1 y PC2.



El gráfico de puntuación para los datos relaxométricos de las muestras *MPI* (Figura 1.24) muestra que el PCA capturó las características principales que separan los dos grupos identificados por el análisis de conglomerados. Las muestras son

ordenadas a lo largo del primer componente (PC1, que explica el 54% de la varianza).

Figura 1.24. Resultados de PCA en los datos relaxométricos para las muestras *MPI*. (a) Gráfico de puntuaciones y (b) gráfico de cargas para PC1 y PC2.



El gráfico de cargas de las muestras *MPI* para los datos relaxométricos muestra que la fracción de asfaltenos representados por t1 (0,52) y A1 (0,55) tuvieron la mayor carga positiva para PC1. A su vez, el mismo gráfico muestra la fracción intermedia de resinas representados por t2 (-0,35) y A2 (-0,55) tuvieron las mayores cargas

negativas para PC1. Esto indica que la mayoría de las muestras del grupo A que muestran mayores penetraciones presentaron mayor fracción de asfaltenos, mientras que el grupo B presentaron muestras ricas en la fracción de resinas. Se observa que la adición de aditivo cambio la penetración en algunas muestras y una clara disminución en la fracción de maltenos para las muestras *MPI*.

1.2.4. Modelos de predicción de las propiedades físico-químicas.

Los espectros RMN-¹H se pueden describir como una superposición de los desplazamientos químicos de hidrógeno de cada constituyente puro, ponderado por la concentración del constituyente. Las mismas familias de hidrocarburos (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos) están presentes en todos los FV's; por lo tanto, se espera un gran grado de similitud entre los perfiles de RMN, en los que generalmente se limitaría dentro de una ventana espectral relativamente estrecha. Sin embargo, las distribuciones de relajación T₂ del crudo no pueden aproximarse sumando los tiempos de relajación transversal de los constituyentes puros porque las interacciones dipolares, el mecanismo de relajación dominante, cambian dependiendo del entorno molecular circundante.

La comparación anterior resalta la diferencia esencial entre estas dos respuestas de RMN: los espectros de RMN-¹H están directamente asociados con la estructura molecular de cada compuesto presente en el FV, mientras que las distribuciones de relajación T₂ reflejan indirectamente la composición del FV por el impacto de cada compuesto en la dinámica molecular general.

1.2.4.1. Muestras ECOPETROL. Durante el análisis estadístico multivariable, se redujeron las variables independientes (datos RMN-¹H y RMN-BC) mediante análisis de componente principales (PCA) seguido del análisis PCR.

El grupo total de muestras (64) se dividió en k ($k=10$) grupos aproximadamente de igual tamaño para la validación cruzada de k -bloques. Los modelos para la predicción de las propiedades penetración y ablandamiento se construyeron partiendo del número de muestras de entrenamiento y muestras para la predicción mostradas en la Tabla 1.16. En la Tabla 1.16 se muestra los datos RMN utilizados para la reducción de variables y el número de componentes obtenidos.

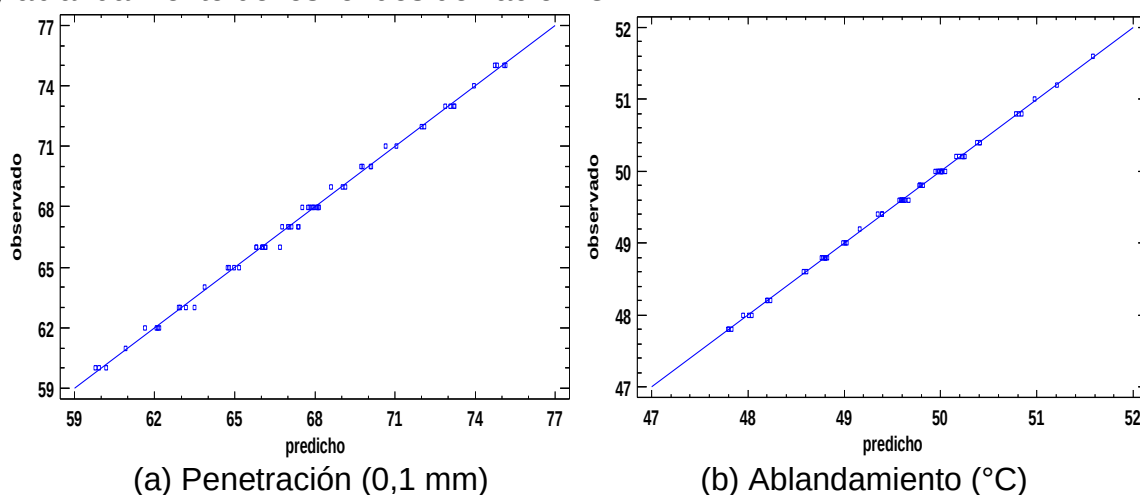
Tabla 1.16. Varianza total explicada y datos RMN utilizados en los modelos de predicción para las muestras *ECOPETROL*.

Propiedad	N	PC's	Muestras de entrenamiento	Muestras de predicción	Datos RMN utilizados
Penetración (0,1 mm)	61	44	54	7	RMN-BC
Ablandamiento (°C)	64	53	57	7	RMN- ¹ H+BC

Nota: N – número de muestras; PC's – número de componentes principales obtenidos.

Se obtuvieron diferentes modelos por PCR, pero solo los mejores se muestran en este estudio. En las Figura 1.25a-b se muestran los valores experimentales y predichos para las propiedades penetración y ablandamiento, respectivamente.

Figura 1.25. Correlación entre los valores predichos y medidos para la penetración y ablandamiento de los fondos de vacío *ECP*.



En la Tabla 1.17 se muestran los parámetros estadísticos de entrenamiento y predicción obtenidos para los mejores modelos. Una correlación se considera excelente cuando el % RMSE es menor que 10%, bueno cuando $10 \leq \% \text{ RMSE} < 20$, aceptable cuando $20 < \% \text{ RMSE} \leq 30$, y no tan exacto cuando el % RMSE es más del 30%.

Tabla 1.17. Parámetros estadísticos para la validación cruzada de k-bloques de los modelos de predicción para las muestras *ECOPETROL*.

Propiedad	VL	Entrenamiento				Predicción			
		VAR	R ²	ERM (%)	RMSE (%)	VAR	R ²	ERM (%)	RMSE (%)
Penetración (0,1 mm)	15	99,84	0,99	0,17	0,16	96,18	0,96	1,05	0,99
Ablandamiento (°C)	12	99,84	0,99	0,05	0,03	88,74	0,87	0,53	0,31

Los valores mostrados en Tabla 1.17 muestran que el modelo para la predicción de la penetración tiene alta calidad ($R^2 > 0,9$), mientras que para el ablandamiento es aceptable ($R^2 > 0,8$). La relación entre su composición química con las propiedades de materiales tan complejos como los fondos de vacío es muy compleja, pero en este trabajo se logró determinar para las muestras *ECP* que la penetración depende de su dinámica molecular determinada mediante RMN-BC y el ablandamiento dependen de manera combinada de su dinámica molecular determinada mediante RMN-BC y su composición química que se determinaron mediante RMN-¹H.

1.2.4.2. Muestras MPI. Igualmente se redujeron las variables independientes (datos RMN-¹H y RMN-BC) mediante análisis de componente principales (PCA) seguido del análisis PCR.

El grupo total de muestras (64) se dividió en k (k=10) grupos aproximadamente de igual tamaño para la validación cruzada de k-bloques. Los modelos para la predicción de la propiedad penetración se construyeron partiendo del número de muestras de entrenamiento y muestras para la predicción mostradas en la Tabla

1.18. En la Tabla 1.18 se muestra los datos RMN utilizados para la reducción de variables y el número de componentes obtenidos.

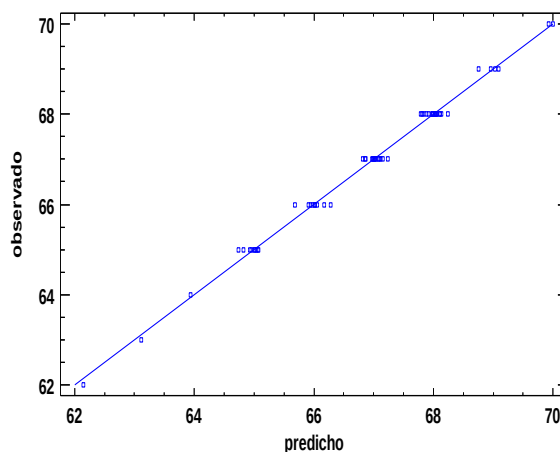
Tabla 1.18. Varianza total explicada y datos RMN utilizados en los modelos de predicción para las muestras *MPI*.

Propiedad	N	PC's	Muestras de entrenamiento	Muestras de predicción	Datos RMN utilizados
Penetración (0,1 mm)	64	51	57	7	RMN- ¹ H+BC

Nota: N – número de muestras; PC's – número de componentes principales obtenidos.

En las Figura 1.26 se muestran los valores experimentales y predichos para la propiedad penetración.

Figura 1.26. Correlación entre los valores predichos y medidos para la propiedad penetración de los fondos de vacío *MPI*.



En la Tabla 1.19 se muestran los parámetros estadísticos de entrenamiento y predicción obtenidos para los mejores modelos.

Tabla 1.19. Parámetros estadísticos para la validación cruzada de k-bloques de los modelos de predicción para las muestras *MPI*.

Propiedad	VL	Entrenamiento				Predicción			
		VAR	R ²	ERM (%)	RMSE (%)	VAR	R ²	ERM (%)	RMSE (%)
Penetración (0,1 mm)	9	99,65	0,99	0,10	0,09	94,47	0,94	0,52	0,43

Los valores mostrados en Tabla 1.19 muestran que el modelo para la predicción de la penetración tiene alta calidad ($R^2 > 0,9$). En este trabajo se logró determinar para las muestras *MPI* que la propiedad penetración dependen de manera combinada de su dinámica molecular determinada mediante RMN-BC y su composición química que se determinaron mediante RMN-¹H.

A continuación, se mencionan algunos trabajos de correlación entre los datos RMN y propiedades de muestras similares a las estudiadas en este trabajo.

De Oliveira *et al.*³¹ usaron datos de relajación de RMN de bajo campo (2 MHz) para predecir la viscosidad en unidades de cP de crudos de ligeros a extrapesados (2 a 30.000 cP). Usaron los datos crudos de las curvas de relajación T₂ con los mejores resultados y los espectros de relajación obtenidas por Transformada Inversa de Laplace (ILT) (práctica común entre los intérpretes de registro de pozo de RMN). Según los autores existen varios modelos empíricos que utilizan la media geométrica de los espectros de relajación T₂ para calcular y correlacionar la viscosidad, pero, uno de los inconvenientes de estos modelos es que su capacidad predictiva está limitada a viscosidades de hasta 1.000 cP, ya que los aceites de alta viscosidad tienen un déficit en su índice de hidrógeno (RHI) causado por una mayor concentración de compuestos insaturados. Obtuvieron curvas de relajación que decaen más rápidamente con un aumento en la viscosidad del aceite, que en consecuencia produce un desplazamiento proporcional del espectro de relajación T₂ a tiempos de relajación más cortos. A diferencia de las muestras que tienen un

³¹ DE OLIVEIRA, P. F. *et al.* Low field ¹H NMR relaxometry and multivariate data analysis in crude oil viscosity prediction. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems. 2009, vol. 99, p. 121–126.

tiempo de relajación bien definido, como el agua en su forma libre, los valores de T_2 del crudo de petróleo se extienden por más de un orden logarítmico. El ensanchamiento de las bandas refleja la naturaleza multicomponente del petróleo, donde cada hidrógeno detectable contribuye con su propio tiempo de relajación, las curvas de distribución presentan curvas bimodales para crudos pesados y unimodales para extrapesados. El análisis PCA en su investigación obtuvieron para el PC1 valores positivos en T_2 inferiores a 20 ms (lo que indica una relación directa entre estos tiempos de relajación y el PC1), y valores negativos en T_2 por encima de 20 ms (lo que indica una relación inversa). Por lo tanto, las muestras con tiempos de relajación más bajos (aceite más viscoso) muestran puntuaciones positivas para PC1, y aquellas con tiempos de relajación más grandes (menos aceite viscoso) muestran puntuaciones negativas para este PC, esto ayuda a distinguir los aceites ligeros y medios, de los aceites pesados y extrapesados.

Nielsen *et al.*³² desarrollaron modelos de predicción mediante la combinación de RMN- ^1H y el análisis de datos multivariantes para un gran número de parámetros fisicoquímicos, incluyendo la densidad, entre otros, para muestras de petróleo crudo y un subproducto o residuo, junto con el asfalto. Para la determinación de la densidad a 15 °C, la intensidad en la región alifática contribuye negativamente al valor predicho, mientras que la región aromática alrededor de 7,5 ppm da una pequeña contribución positiva. También se observa una contribución positiva para la región que contiene protones alifáticos unidos a sistemas de anillos aromáticos. Estos efectos significan que aceites altamente aromáticos son predichos porque tienen una alta densidad y los aceites que contienen una alta fracción de compuestos alifáticos tienden a tener una densidad menor.

³² NIELSEN, K. E. *et al.* Quantitative analysis of constituents in heavy fuel oil by ^1H nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy and multivariate data analysis. *Energy and Fuels*. 2008, vol. 22, no. 6, p. 4070–4076.

De Peiner *et al.*³³ modelaron siete propiedades diferentes de residuos largos (LR) obtenidos a partir de crudos, estas son, rendimiento largo en crudo (YLC), densidad (D_{LR}), viscosidad (V_{LR}), contenido de azufre (S), punto de fluidez (PP), asfaltenos (Asph) y residuos de carbono (CR). Para cada propiedad, se llevó a cabo el modelado de PLS en espectros de IR, RMN- ^{13}C y RMN- ^1H , y en 3 conjuntos de espectros fusionados, es decir, IR+RMN- ^1H , IR+RMN- ^{13}C y IR+RMN- ^1H +RMN- ^{13}C NMR. Los resultados de validación de los modelos de IR individuales, mediante el cálculo de la raíz cuadrada del error cuadrático medio de predicción (RMSEP), resultaron ser ligeramente mejores que los obtenidos para los modelos usando datos de NMR- ^{13}C o NMR- ^1H . Para los modelos basados en espectros IR combinados con datos de RMN, no se observó una mejora significativa de los valores de RMSEP. Esto implica que el carácter complementario de la RMN e IR no se ve reflejado en el modelado por PLS al menos para las muestras de petróleo crudo y FV's estudiadas. Respecto a los espectros de RMN- ^1H afirman que son mutuamente parecidos. Según los autores, La combinación de dos espectros complementarios del mismo compuesto no es necesariamente más poderosa que una sola técnica espectroscópica, debido a que la composición de los crudos consiste en una gran cantidad de componentes de estructuras fuertemente relacionados, es decir, compuestos de carbono-hidrógeno alifáticos y aromáticos. Como consecuencia, los espectros IR y NMR no solo son extremadamente complejos, sino que representan el mismo tipo de información, vibraciones C-H y C-C vs. desplazamientos químicos C y H. Esto reduce fuertemente el potencial complementario de IR y RMN- ^1H y RMN- ^{13}C . Además, el hecho de que los crudos consisten principalmente del mismo tipo de compuestos de hidrocarburos también causa una gran redundancia en la información espectral. En otras palabras, las bandas vibratorias C-H que dominan los espectros de IR se correlacionan con los cambios de ^1H y ^{13}C , y por lo tanto apenas brindan información diferente o adicional.

³³ DE PEINDER, P. *et al.* Partial least squares modeling of combined infrared, ^1H NMR and ^{13}C NMR spectra to predict long residue properties of crude oils. *Vibrational Spectroscopy*. 2009, vol. 51, p. 205–212.

De acuerdo con la literatura, se observan pequeñas diferencias en la relación de protones alifáticos ($\delta = 0\text{-}4$ ppm) y protones aromáticos ($\delta = 6\text{-}9$ ppm). Para las muestras *ECOPETROL* en este trabajo esta relación varía entre $\sim 13,5$ a 16 y para las muestras *MPI* entre $\sim 12,6$ a $15,6$, y se comprobó que no presentan correlación en este trabajo.

Sánchez-Minero *et al.*³⁴ obtuvieron correlaciones utilizando el método de minimización de Powell para cinco crudos con una amplia gama de gravedades API ($10\text{-}33^\circ$) que se caracterizaron por medio de RMN- ^1H y RMN- ^{13}C y SARA ($S = 20\text{-}52\%$; $A = 11\text{-}31\%$; $R = 36\text{-}14\%$; $AS = 32\text{-}3\%$). A partir de los análisis de RMN, se obtuvieron las concentraciones de hidrógeno aromático (H_{ar}) y carbono aromático (C_{ar}), con lo que se calcularon los factores de aromaticidad correspondientes F_{HA} ($0,0772\text{-}0,0249$) y F_{CA} . Los factores de aromaticidad se utilizaron para desarrollar correlaciones para predecir la concentración de SARA de los crudos. Para los residuos utilizados en este trabajo, las muestras *ECP* contienen $\sim 93,1 < H_{al} < 94,1\%$; $\sim 5,9 < H_{ar} < 6,9\%$; $\sim 0,0587 < F_{HA} < 0,0689$ y las muestras *MPI* contienen $92,6 < H_{al} < 94\%$; $6 < H_{ar} < 7,4\%$; $0,0060 < F_{HA} < 0,0074$. Los factores de aromaticidad tienen una dependencia directa con los contenidos de resinas y asfaltenos, mientras que con el contenido de aromáticos es inversa. Esto significa que los tipos de moléculas que contribuyen a aumentar la aromaticidad de un crudo de petróleo sino aquellos con estructuras aromáticas altamente concentradas como los asfaltenos. Las correlaciones en función de los factores de aromaticidad muestran que el factor F_{HA} alcanza una precisión mayor que el factor F_{CA} . La concentración de compuestos saturados y aromáticos (anillos mono-, di- y tri-) disminuye a medida que disminuye la gravedad API del crudo, mientras que la concentración de resinas y asfaltenos muestra la tendencia contraria. Por lo tanto, la mayor concentración de compuestos saturados y aromáticos en el crudo más liviano está relacionada con un gran

³⁴ SANCHEZ-MINERO, F. *et al.* Predicting SARA composition of crude oil by means of NMR. *Fuel*. 2013, vol. 110, p. 318–321.

contenido de nafta, mientras que la mayor concentración de resinas y asfaltenos en el crudo más pesado se relaciona con un gran contenido de residuos.

Molina, Navarro & Murgich³⁵, correlacionaron los espectros de RMN-¹H con sus componentes de SARA y algunas de las propiedades físico-químicas de residuos de vacío. La composición SARA de los crudos estudiados fueron: Saturados (5,8-35,8%) → Nafteno Aromáticos (28,6-41,6%) → Polar Aromáticos (29,4-36,5%) → Asfaltenos (1,8-30,3%), intervalos en los cuales se incluyen residuos de características evaluadas en el presente trabajo (Saturados (~13%) → Nafteno Aromáticos (~35%) → Polar Aromáticos (~40%) → Asfaltenos (~12%)). Las correlaciones entre los espectros de RMN y las propiedades se obtuvieron con PLS y MLR. Los modelos de predicción para SARA obtenidos por PLS tenían $R^2 > 0,97$ mientras $CV-q^2$ estaba entre 0,92 y 0,99. Los modelos obtenidos con MLR para SARA mostraron una R^2_{adj} alta para los tres primeros componentes y una menor para los asfaltenos. El R^2 de los modelos de predicción para densidad, gravedad API, S, N, Ni (ppm) y contenido de ceras (%m/m) fueron $> 0,988$ mientras que $CV-q^2$ estaba entre 0,87 y 0,99. Revisando los coeficientes que obtuvieron para los modelos MLR mostraron que para la determinación de la fracción SATURADOS los rangos espectrales H1 y H2 la favorecen, para la fracción de AROMÁTICOS los rangos H9 y H11 la favorecen, mientras que el rango H10 causa su disminución. Para la fracción de RESINAS el rango H11 tiende a aumentarla, mientras que H9 y H10 a disminuirla, y para los ASFALTENOS los rangos H10 y H11 tienden a aumentarla, el rango H9 la disminuye.

³⁵ MOLINA, D.; NAVARRO, U. and MURGICH, J. Correlations between SARA fractions and physicochemical properties with Correlations between SARA fractions and physicochemical properties with ¹H NMR spectra of vacuum residues from Colombian crude oils. Fuel. 2010, vol. 89, p. 185–192.

Bryan, Kantzas & Bellehumeur³⁶ obtuvieron correlaciones para la viscosidad del crudo para muestras con viscosidades menores a 1 mPa·s a más de 3'000.000 mPa·s (para este trabajo la viscosidad promedio de las muestras $ECP = 2'265.156$ y $MPI = 2'287.536$ Pa·s). Sin embargo, se producen errores significativos para muestras de muy alta viscosidad ($> 1'000.000$ mPa·s). Estas muestras son extremadamente viscosas y se relajan tan rápidamente que el efecto sobre el T_{2gm} (tiempo geométrico medio de las curvas de distribución de los tiempos de relajación T_2 para el fluido) es casi insignificante. Al ajustar la correlación de viscosidad general para diferentes rangos de viscosidad disminuye la dispersión de los datos. John³⁷ establece un solo pico entre 0,1-3 ms para el FV a partir de la curva de distribución, sin embargo, para las muestras estudiadas en esta investigación en el intervalo mencionado presenta una curva bimodal y un tercer pico entre 3-20 ms.

Muhammad & Azeredo³⁸ midieron y compararon los espectros de RMN- ^1H y las distribuciones de tiempo de relajación transversal (T_2) de 76 muestras de crudo brasileño, de livianos a extra pesados, mediante el Análisis de Clúster Jerárquico (HCA) y el Análisis de Componentes Principales (PCA). Se desarrollaron modelos de Regresión de Mínimos Cuadrados Parciales (PLSR, por sus siglas en inglés) para predecir la viscosidad dinámica a 31,5 °C (5,5-1,5 log cP) y densidad del crudo en términos de las gravedades API (9,5-34°) derivadas de sus respuestas de RMN individuales. Los modelos basados en RMN de campo bajo proporcionaron mejores desempeños predictivos tanto para la viscosidad como para la gravedad API, con un error estándar de predicción (SEP) de 0,220 log cP y 1,027° API. Además, el efecto sinérgico entre las dos respuestas de RMN se evaluó por primera vez mediante la fusión de espectros y datos de relajación en un único modelo PLSR.

³⁶ BRYAN, J.; KANTZAS, A. and BELLEHUMEUR, C. Oil-viscosity predictions from low-field NMR measurements. SPE Reservoir Evaluation & Engineering. 2005, p. 44–52.

³⁷ JOHN, E. A. Review of Applications of NMR Spectroscopy in the Petroleum Industry. Spectroscopic Analysis of Petroleum Products and Lubricants. 2011, p. 1–47.

³⁸ MUHAMMAD, A. and AZEREDO, R. B. V. ^1H NMR spectroscopy and low-field relaxometry for predicting viscosity and API gravity of Brazilian crude oils - A comparative study. Fuel. 2014, vol. 130, p. 126–134.

Este modelo híbrido de espectro RMN- ^1H +relajación T_2 ofreció un desempeño superior en comparación con modelos individuales, con una SEP de 0,186 log cP y 0,811° API. En ambos casos, el HCA no pudo identificar grupos formados exclusivamente por un tipo de crudo, pero vale la pena enfatizar que, aunque la clasificación de crudo se basa en rangos numéricos bien definidos, la naturaleza no reconoce tales límites rígidos. Por lo tanto, se espera que las respuestas de RMN cambien gradualmente de una clase a otra, y las muestras cercanas a los límites siempre tendrán algún grado de ambigüedad con respecto a su clasificación.

En general, se observa ciertas dificultades al correlacionar propiedades de crudos a medida que su viscosidad aumenta con los datos RMN, pero, la combinación de los datos RMN (RMN- ^1H +RMN-BC) con técnicas quimiométricas es un procedimiento viable para superar dichas limitaciones.

2. CONCLUSIONES

Se establecieron correlaciones significativas $> 0,6$ entre propiedades físico-químicas de los FV's estudiados, para las muestras *ECOPETROL* entre penetración-ablandamiento (-0,7), penetración-viscosidad (-0,7), ablandamiento-índice de penetración (Ip) (0,8), ablandamiento-viscosidad (0,7), RTFOT-índice de penetración (IP) (-0,7), ablandamiento RTFOT-viscosidad RTFOT (0,6), ablandamiento RTFOT-índice de ablandamiento (IA) (0,6) y viscosidad RTFOT-índice de viscosidad (IV) (0,8). Para las muestras *MPI* entre ablandamiento-índice de penetración (Ip) (0,8), viscosidad-viscosidad RTFOT (0,7), penetración RTFOT-índice de penetración (IP) (0,6), ablandamiento RTFOT-índice de ablandamiento (IA) (0,9), ablandamiento RTFOT-índice de viscosidad (IV) (0,7), viscosidad RTFOT-índice de viscosidad (IV) (0,9) y índice de ablandamiento (IA)-índice de viscosidad (IV) (0,7). Posiblemente, las muestras *MPI* fueron aditivados con el objetivo de disminuir su viscosidad en el procesamiento en planta, pero no se evita el envejecimiento.

Se determinaron diferencias estructurales entre los rangos espectrales obtenidos por RMN- ^1H para muestras tan complejas como los FV's, confirmadas mediante correlación estadística entre los dos materiales estudiados. En general, las muestras *MPI* presentaron las mayores concentraciones de compuestos con grupos funcionales de resinas y aromáticos de alto peso molecular, mientras las muestras *ECOPETROL* presentaron las mayores concentraciones de compuestos con grupos funcionales alifáticos y mono-aromáticos. Siendo confirmado con los datos relaxométricos obtenidos por RMN-BC, un mayor número de distribuciones unimodales presentaron las muestras *MPI* en comparación con las muestras *ECOPETROL*.

Las correlaciones entre los datos RMN y propiedades fueron obtenidos usando PCR. Para las muestras *ECOPETROL*: la propiedad penetración obtuvo valores de los coeficientes $R^2 > 0,99$, para la validación cruzada de k-bloques mediante PCR se obtuvieron valores $> 0,96$; la propiedad ablandamiento obtuvo valores de los coeficientes $R^2 > 0,99$, para la validación cruzada se obtuvieron valores $> 0,87$. Para las muestras *MPI*: la propiedad penetración obtuvo valores de los coeficientes $R^2 > 0,99$, para la validación cruzada se obtuvieron valores $> 0,94$.

Se observó excelentes correlaciones (% RMSE $< 10\%$) en la validación para las propiedades evaluadas.

BIBLIOGRAFÍA

68th ANNUAL TECHNICAL CONFERENCE AND EXHIBITION OF THE SOCIETY OF PETROLEUM ENGINEERS. (3-8, October, 1993: Houston, Texas). Paper SPE 26470. 1993, 12p.

ALTGELT, K. and BODUSZYNSKI, M. Composition and analysis of heavy petroleum fractions. New York. 1994. 489p.

BRYAN, J.; KANTZAS, A. and BELLEHUMEUR, C. Oil-viscosity predictions from low-field NMR measurements. SPE Reservoir Evaluation & Engineering. 2005, p. 44–52.

DE OLIVEIRA, P. F. *et al.* Low field ^1H NMR relaxometry and multivariate data analysis in crude oil viscosity prediction. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems. 2009, vol. 99, p. 121–126.

DE PEINDER, P. Partial least squares modeling of combined infrared, ^1H NMR and ^{13}C NMR spectra to predict long residue properties of crude oils. Vibrational Spectroscopy. 2009, vol. 51, p. 205–212.

EL AKRAMI, H. A.; YARDIM, M. F. and EKINCI, E. Preparation and characterization of Raman-Dincer crude oil derived pitches for production of stabilized fibers. Fuel. 2000, vol. 79, p. 497–504.

FILIPPELLI, L., *et al.* Structural change of bitumen in the recycling process by using rheology and NMR. Industrial and Engineering Chemistry Research. 2012, vol. 51, p. 16346–16353.

GENTILE, L. *et al.* Rheological and ^1H -NMR Spin-Spin Relaxation Time for the Evaluation of the Effects of PPA Addition on Bitumen. Molecular Crystals and Liquid Crystals. 2012, vol. 558, p. 54–63.

HAALAND, D. M. and THOMAS, E. V. Partial least-squares methods for spectral analyses. 1. Relation to other quantitative calibration methods and the extraction of

qualitative information. Analytical Chemistry Society. 1988, vol. 60, no. 11, p. 1193–1202.

HAMZAH, M. O. and SHAHADAN, Z. Effects of Aging on the Physical, Rheological and Chemical Properties of Virgin Bitumen Incorporating Recovered Reclaimed Asphalt Pavement Binder. Australian Journal of Basic and Applied Sciences. 2011, vol. 5, no. 5, p. 1323–1331.

HOIBERG, A. J. and GARRIS, W. E. Analytical Fractionation of Asphalts. Industrial and Engineering Chemistry - Analytical Edition. 1944, vol. 16, p. 294–302.

INTERNATIONAL SYMPOSIUM OF THE SOCIETY OF CORE ANALYSTS. (21-25, August, 2005: Toronto, Canadá). Paper SCA2005-31.2005, 12p.

JIANG, T.; HIRASAKI, G. and MILLER, C. Diluted Bitumen Water-in-Oil Emulsion Stability and Characterization by Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Measurements. Energy & Fuels. 2007, vol. 21, p. 1325–1336.

JOHN, E. A. Review of Applications of NMR Spectroscopy in the Petroleum Industry. Spectroscopic Analysis of Petroleum Products and Lubricants. 2011, p. 1–47.

JUNG, Y. and HU, J. A k-fold averaging cross validation procedure. Journal of Nonparametric Statistics. 2015, vol. 27(2), p. 167-179.

KOZAK, A. and KOZAK, R. Does cross validation provide additional information in the evaluation of regression models? Canadian Journal of Forest Research. 2003, vol. 33(6), p. 976-987.

MASSON, J. F.; PRICE, T. and COLLINS, P. Dynamics of bitumen fractions by thin-layer chromatography/flame ionization detection. Energy and Fuels. 2001, vol. 15, p. 955–960.

MEJIA-MIRANDA, C.; LAVERDE, D. and MOLINA, D. Correlation for Predicting Corrosivity of Crude Oils Using Proton Nuclear Magnetic Resonance and Chemometric Methods. Energy & Fuels. 2015, vol. 29, p. 7595–7600.

MENAPACE, I. *et al.* Evaluation of aging in asphalt cores at room temperature using low field nuclear magnetic resonance. *International Journal of Pavement Engineering*. 2015, p. 395–400.

MÉNDEZ, J. P.; AFANASJEVA, N. y CIFUENTES, M. Á. Correlaciones estadísticas para la estimación de propiedades reológicas de asfaltos en estado original y envejecido. *Revista Ion*. 2013, vol. 26, no. 1, p. 73–84.

MEUSINGER, R. Gasoline analysis by ^1H nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Fuel*. 1996, vol. 75, no. 10, p. 1235–1243.

MICHON, L. *et al.* Asphalt Study by Neuronal Networks. Correlation between Chemical and Rheological Properties. *Fuel*. 1997, vol. 11, p. 1188–1193.

MILLER, J. N. y MILLER, J. C. *Estadística y quimiometría para química analítica*. Madrid: Pearson Educación, 4ª Edición. 2002. 286p. ISBN 84-205-3514-1

MOLINA, D., *et al.* 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 and Fuels*. 2014, vol. 28, p. 1802–1810.

MOLINA, D.; NAVARRO URIBE, U. and MURGICH, J. Correlations between SARA fractions and physicochemical properties with ^1H NMR spectra of vacuum residues from Colombian crude oils. *Fuel*. 2010, vol. 89, p. 185–192.

MOLINA, D.; NAVARRO URIBE, U. and MURGICH, J. Partial Least-Squares (PLS) Correlation between Refined Product Yields and Physicochemical Properties with the ^1H Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Spectra of Colombian Crude Oils. *Energy & Fuels*. 2007, vol. 21, p. 1674–1680.

MOLINA, D.; PARRA, M. and MURGICH, J. MRL and PLS Correlations Between the ^1H NMR Spectra of Vacuum Residues and the deasphalting conditions with the DMO yields. *Petroleum Science and Technology*. 2015, p. 1–16.

MUHAMMAD, A. and AZEREDO, R. B. V. ^1H NMR spectroscopy and low-field relaxometry for predicting viscosity and API gravity of Brazilian crude oils - A comparative study. *Fuel*. 2014, vol. 130, p. 126–134.

NIELSEN, K. E. *et al.* Quantitative analysis of constituents in heavy fuel oil by ^1H nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy and multivariate data analysis. *Energy and Fuels*. 2008, vol. 22, no. 6, p. 4070–4076.

PAREDES-DOIG, A. L. *et al.* Empleo de algoritmos matemáticos para la evaluación de la influencia de los parámetros fisicoquímicos que afectan la adsorción de compuestos aromáticos sobre carbón activado. *Revista Colombiana de Química*. 2015, vol. 44, no. 3, p. 25–29.

PEÑA, A. A. and HIRASAKI, G. J. Enhanced characterization of oilfield emulsions via NMR diffusion and transverse relaxation experiments. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2003, vol. 105, p. 103–150.

POJIĆ, M. M.; SPASOJEVIĆ, N. B. and ATLAS, M. D. Chemometric Approach to Characterization of Flour Mill Streams: Chemical and Rheological Properties. *Food and Bioprocess Technology*. 2014, vol. 7, p. 1298–1309.

PUELLO, J. Evolución del comportamiento viscoelástico lineal de fracciones pesadas del petróleo sometidas a envejecimiento acelerado. Tesis de Doctorado en Ingeniería Química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físico – Químicas, 2012, 237p.

ROSTLER, F. S. and STERNBERG, H. W. Compounding Rubber with Petroleum Products - Correlation of Chemical Characteristics with Compounding Properties and Analysis of Petroleum Products Used as Compounding Ingredients in Rubber. *Industrial & Engineering Chemistry*. 1949, vol. 41, p. 598–608.

ROSTLER, F. S. and WHITE, R. M. Composition and change in composition of highway asphalts, 85-100 penetration grade. *Proceedings of the Association of Asphalt Paving Technologists*. 1962, vol. 31, p. 35.

SANCHEZ-MINERO, F. Predicting SARA composition of crude oil by means of NMR. *Fuel*. 2013, vol. 110, p. 318–321.

SENGOZ, B. and OYLUMLUOGLU, J. Utilization of recycled asphalt concrete with different warm mix asphalt additives prepared with different penetration grades bitumen. *Construction and Building Materials*. 2013, vol. 45, p. 173–183.

SMIRNOV, M. B. and VANYUKOVA, N. A. Distribution and interrelation of the main structural-group composition parameters of Western Siberia crude oils according to NMR data. *Petroleum Chemistry*. 2014, vol. 54, no. 1, p. 16–27.

TIAN, P.; ZHAN, G. F. and NAI, L. Comprehensive Evaluation of Asphalt-Mixture Performance Based on Principal Component Analysis. *Advanced Materials Research*. 2015, vol. 1095, p. 280–283.

YANG, Z. and HIRASAKI, G. J. NMR measurement of bitumen at different temperatures. *Journal of Magnetic Resonance*. 2008, vol. 192, p. 280–293.

YANG, Y. and HUANG, S. Suitability of five cross validation methods for performance evaluation of nonlinear mixed-effects forest models – a case study. *Forestry*. 2014, vol. 87, p. 654–662.

YUT, I. and ZOFKA, A. Correlation between rheology and chemical composition of aged polymer-modified asphalts. *Construction and Building Materials*. 2014, vol. 62, p. 109–117.

ZHENG, X. *et al.* Simultaneous Determination of Water and Oil in Oil Sludge by Low-Field ^1H NMR Relaxometry and Chemometrics. *Energy & Fuels*. 2013, vol. 27, p. 5787–5792.

CAPÍTULO 2

CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA Y PREDICCIÓN DE PROPIEDADES DE MEZCLAS ASFÁLTICAS.

INTRODUCCIÓN

Hoy en día, la mayor parte de la producción mundial de FV's es para la industria de pavimentación de carreteras, donde se emplea como aglutinante de los agregados minerales. Este FV generalmente se llama "asfalto". El termino asfalto, es usado en forma similar con el de bitumen especialmente en Europa. Según la norma ASTM D8-18 para materiales de carreteras y pavimentos, el asfalto es obtenido mediante procesos de destilación atmosférica, destilación al vacío, destilación al vapor. Puede ser necesario un procesamiento adicional del residuo de destilación para obtener un material cuyas propiedades físicas sean adecuadas para aplicaciones comerciales. Estos procesos adicionales pueden implicar la oxidación del aire, la eliminación del disolvente o la mezcla de residuos de diferentes características.

Otro término que se utiliza en este capítulo es el de "agregado", según el mismo estándar ASTM es un material granular utilizado como material de construcción, que cumple con los requisitos de las aplicaciones de carreteras y pavimentos.

La mezcla asfáltica es la mezcla de asfalto y agregados, mientras que el pavimento es la estructura que consiste en una o más capas preparadas de mezcla asfáltica sobre una o más capas de soporte de sub-rasante, materiales de base o sub-base sin unir, modificados o tratados. En este trabajo se utilizó un asfalto 60-70 que cumple las especificaciones de calidad del INVIAS, pero difiere a los utilizados en el capítulo 1 ya que se mezcló con el agregado en caliente, cambiando su composición química y aumentando el envejecimiento.

La caracterización de los materiales empleados en ingeniería de pavimentos es fundamental para garantizar diseños confiables, estructuras durables, planes de mantenimiento y rehabilitación efectivos. Una vez que se ha colocado para construir las carreteras, el asfalto debe volverse lo suficientemente rígido a la temperatura más alta para oponerse a la formación de surcos, y al mismo tiempo, debe mantenerse lo suficientemente flexible a la temperatura más baja para resistir el agrietamiento. Después de un cierto tiempo de uso, varios fenómenos de degradación, como los efectos del envejecimiento y los eventos climáticos adversos, lo deterioran y provocan el reemplazo del pavimento.

Igualmente, se presta mucha atención al impacto ambiental de los procesos de producción de asfaltos y, al mismo tiempo, se dedica una atención especial al ahorro de costos de energía. Kim³⁹ destaca seis factores que causan el endurecimiento del asfalto que pueden afectar la durabilidad de las mezclas asfálticas de la siguiente manera: Oxidación: reacción de oxígeno en el asfalto; Volatilización: evaporación de los constituyentes ligeros del asfalto; Polimerización: combinación de moléculas similares para formar moléculas más grandes, lo que provoca un endurecimiento progresivo; Tixotropía: endurecimiento progresivo debido a la formación de una estructura dentro del asfalto durante un período de tiempo; Sinéresis: reacción de exudación en la que se exudan líquidos oleosos finos a la superficie de la película de asfalto y Separación: eliminación de constituyentes oleosos, resinas o asfaltenos del asfalto como consecuencia de la adsorción selectiva en el agregado mineral.

Respecto a las propiedades de las mezclas, Lu & Redelius⁴⁰ estudiaron el efecto reológico y desempeño de las mezclas asfálticas de las ceras bituminosas, en la formación de baches, el agrietamiento a baja temperatura y la sensibilidad al agua.

³⁹ KIM, S. Correlation of locally-based performance of asphalts with their physicochemical parameters. Doctoral thesis in Civil Engineering, Iowa State University. Department of Civil and Construction Engineering, 1994, 183p.

⁴⁰ LU, X. and REDELIUS, P. Effect of bitumen wax on asphalt mixture performance. Construction and Building Materials. 2007, vol. 21, no. 11, p. 1961–1970.

Se encontró que la presencia de ceras en el asfalto dio como resultado un endurecimiento físico a bajas temperaturas. Usando asfalto rico en ceras, las mezclas de asfalto tendieron a mostrar una temperatura de fractura más alta. La sensibilidad al agua estuvo fuertemente influenciada por el tipo de agregado y, en menor medida, por el tipo de asfalto. Forough, Moghadas & Khodaii⁴¹ desarrollaron un modelo predictivo para el módulo de relajación de mezclas asfálticas basadas en las especificaciones de la mezcla, las propiedades volumétricas, el estado de envejecimiento y la temperatura. Para ello, se usaron agregados junto con un asfalto de penetración 60-70 (correspondiente a PG 64-22). Mediante el cálculo de coeficientes de correlación de Pearson seleccionaron las variables independientes y mediante MLR modelaron la propiedad, obteniendo buenos resultados. Sin embargo, la validación se realizó con muestras que no se utilizaron en el desarrollo de los modelos y las correlaciones entre los valores medidos vs. predichos presentaron altas desviaciones estándar (> 130). Mostafa *et al.*⁴² afirman que las propiedades de cizallamiento de las mezclas asfálticas son el factor más importante para determinar su desempeño, las cuales modelaron utilizando otras pruebas de ensayo. Castañeda⁴³ propuso un método para estimar el módulo complejo de una mezcla asfáltica utilizando el modelo micro-mecánico.

Ganbin & Qianzheng⁴⁴ desarrollaron modelos de predicción de la vida de fatiga del pavimento asfáltico mediante el uso de la ley de París y Erdogan. Teltayev, Kaganovich & Amirbayev⁴⁵ evaluaron los indicadores de craqueo a baja temperatura

⁴¹ FOROUGH, S. A.; MOGHADAS, F. N. and KHODAII, A. Development of a predictive model for the compressive relaxation modulus of asphalt mixtures. *Road Materials and Pavement Design*. 2015, vol. 16, no. 3, p. 674–695.

⁴² MOSTAFA, A. *et al.* Modeling shear properties of airport asphalt mixes using different test methods. Taylor & Francis Group. 2008, p. 357–365.

⁴³ CASTAÑEDA, E. Predicción de las características viscoelásticas de la mezcla asfáltica a partir de las características de los componentes. 6^{AS} Jornadas Internacionales del Asfalto. 2008, p. 1–15.

⁴⁴ GANBIN, L. and QIANZHENG, K. Mechanism of temperature crack in asphalt pavement and prediction of fatigue life. *IEEE*. 2010, p. 1–4.

⁴⁵ TELTAYEV, B.; KAGANOVICH, Y. and AMIRBAYEV, Y. Evaluation of low temperature stability of bitumen and hot mix asphalt pavement. *International Journal of Pavement Research and Technology*. 2014, vol. 7, no. 5, p. 1557–1565.

del pavimento asfáltico en caliente por un método combinado: métodos analíticos y experimentales. Sun, Huang & Chen⁴⁶ proponen otro procedimiento para predecir los espectros discretos de relajación y retardación del concreto asfáltico. Khavassefat, Jelagin & Birgisson⁴⁷ establecieron un procedimiento computacional general cuasi-estático para evaluar las tensiones y deformaciones inducidas en el pavimento flexible viscoelástico por el tráfico.

Ozer *et al.*⁴⁸ correlacionan pruebas de ensayo para determinar la resistencia a la fisura de las mezclas asfálticas. Komba *et al.*⁴⁹ propusieron un enfoque alternativo para caracterizar el Comportamiento Lineal Viscoelástico (LVE) de las mezclas asfálticas mediante el uso de tres modelos reológicos. Soares *et al.*⁵⁰ propusieron un modelo para predecir el comportamiento mecánico y la vida útil de los pavimentos sometidos a diversas configuraciones de neumáticos, espesor de capa y propiedades del material. Banerjee, De Fortier & Prozzi⁵¹ cuantificaron los efectos del envejecimiento a largo plazo sobre las propiedades reológicas de los asfaltos en las mezclas asfálticas y proponen una metodología más eficiente para desarrollar curvas maestras para materiales asfálticos, también se basa en una estimación conjunta de los parámetros de las curvas que elimina cualquier posible propagación de sesgos de un modelo a otro.

⁴⁶ SUN, Y.; HUANG, B. and CHEN, J. A unified procedure for rapidly determining asphalt concrete discrete relaxation and retardation spectra. *Construction and Building Materials*. 2015, vol. 93, p. 35–48.

⁴⁷ KHAVASSEFAT, P.; JELAGIN, D. and BIRGISSON, B. A computational framework for viscoelastic analysis of flexible pavements under moving loads. *Materials and Structures*. 2012, vol. 45, p. 1655–1671.

⁴⁸ OZER, H. *et al.* Development of the fracture-based flexibility index for asphalt concrete cracking potential using modified semi-circle bending test parameters. *Construction and Building Materials*. 2016, vol. 115, p. 390–401.

⁴⁹ KOMBA *et al.* Analytical Modelling of Visco-Elastic Behaviour of Hot-Mix Asphalt. 2012, p. 353–365.

⁵⁰ SOARES *et al.* A Computational Model for Predicting the Effect of Tire Configuration on Asphaltic Pavement Life. *Road Materials and Pavement Design*. 2007, vol. 10, no. 10, p. 1–22.

⁵¹ BANERJEE, A.; DE FORTIER, S. A. and PROZZI, J. A. The effect of long-term aging on the rheology of warm mix asphalt binders. *Fuel*. 2012, vol. 97, p. 603–611.

Todos los trabajos mencionados y muchos otros reportados, se enfocan en estudiar el comportamiento de las mezclas asfálticas, pero muy pocos estudian el efecto de los materiales y características de las mezclas preparadas sobre las propiedades físico-mecánicas de las mismas. Tusar & Novic⁵² determinaron los factores más importantes que afectan las propiedades mecánicas y volumétricas convencionales de las mezclas asfálticas (contenido de asfalto: penetración, ablandamiento y punto de ruptura Frass, granulometría, densidad y densidad Bulk de la mezcla, estabilidad, flujo), pero, el ajuste de los modelos obtenidos no fue muy bueno. Encontraron que, para las propiedades gravedad Bulk, estabilidad y flujo presentan alta correlación con el tamaño de partícula del agregado (0,09-22,4 mm).

En este trabajo se utilizó el diseño Marshall para preparar mezclas asfálticas. Este diseño garantiza el contenido del asfalto, la granulometría de los minerales y el contenido o espacios de aire. Este diseño es el más usado para la construcción de pavimentos en el mundo, la inversión en la infraestructura de transporte representa un alto porcentaje del producto interno bruto de los países de todo el mundo, la mayor parte de la cual es construida con mezclas asfálticas convencionales. De acuerdo con este procedimiento, se agregan contenidos diferentes de asfalto al agregado de granulometría predeterminada. Las mezclas de asfalto-agregado se compactan en el compactador Marshall, y se miden las primeras propiedades volumétricas (cantidad de vacíos y vacíos en el agregado, y contenido de asfalto) y luego se determina la estabilidad y el flujo Marshall. La estabilidad Marshall se define como la carga máxima aplicada a una muestra compactada probada a 60 °C a una velocidad de carga de 50 mm/min. El flujo se define al mismo tiempo como la deformación vertical de la muestra mientras se deforma por la carga aplicada. Se determina como la deformación desde el comienzo de la carga hasta el máximo de carga. Con curvas de regresión comunes (la mayoría de ellas cuadráticas), se

⁵² TUSAR, M. and NOVIC, M. Data exploration on standard asphalt mix analyses. *Journal of Chemometrics*. 2009, vol. 23, 283–293.

determina el contenido apropiado de asfalto para obtener la cantidad óptima de vacíos, vacíos en el agregado, contenido de asfalto, la estabilidad y el flujo óptimos.

Aunque la química de sus componentes varía de un país a otro, su preparación no es del todo sofisticada. Sin embargo, en Colombia deben cumplir las especificaciones de calidad que establece el Instituto Nacional de Vías – INVIAS. El cumplimiento de estas especificaciones aseguran el desempeño y durabilidad de las mezclas asfálticas. Para las briquetas obtenidas se estudiaron las interrelaciones de cuatro propiedades físico-químicas, es decir, contenido de asfalto, gravedad Bulk, Estabilidad, Flujo y relación Estabilidad/Flujo con los datos de relajación de bajo campo (RMN-BC) utilizando los coeficientes de correlación de Pearson y Spearman. Seguidamente se obtuvieron modelos de predicción de las propiedades a partir de los datos de RMN-BC, utilizando Regresión de Componentes Principales (PCR).

Al igual que en la producción de crudos de petróleos, en el área de la Ingeniería Civil existen otras técnicas complementarias que pueden aportar en la caracterización de las mezclas asfalto-agregado. Lugo, Mercado & Spinel⁵³ estudiaron mediante técnicas no destructivas y de procesamiento de imágenes el contenido, tamaño, distribución y conectividad de los vacíos y la relación de estas variables con la susceptibilidad al deterioro por la presencia de humedad, la capilaridad y la permeabilidad de las mezclas, las propiedades morfológicas de los agregados (i.e., forma, angularidad y textura). Masad & Kutay⁵⁴ caracterizaron y cuantificaron la distribución de la estructura interna, y sus implicaciones en la compactación, el rendimiento y el modelado de las mezclas asfálticas utilizando tomografía computarizada (TC) de rayos X.

⁵³ LUGO, A. E.; MERCADO, E. A. and SPINEL, S. C. Tomografía computarizada con rayos-x y sistema de imágenes de agregados (AIMS) para el estudio de mezclas asfálticas y agregados. *Revista Ingeniería e Investigación*. 2008, vol. 28, no. 2, p. 142–151.

⁵⁴ MASAD, E. and KUTAY, E. Characterization of the Internal Structure of Asphalt Mixtures. *Transportation Research Board*. 2012, p. 2–16.

2.1. PARTE EXPERIMENTAL

2.1.1. Caracterización de materiales utilizados en la preparación de mezclas asfálticas. La fabricación de las mezclas asfálticas se realizó en la empresa ASFALTART S.A.S., se utilizó un asfalto 60-70 y los agregados minerales fueron de una mina localizada en Pescadero, Santander/Colombia.

2.1.1.1. Asfalto. El asfalto utilizado para fabricar las mezclas asfálticas se caracterizó siguiendo las especificaciones del Instituto Nacional de Vías (INVIAS)⁵⁵ mostradas en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Propiedades físico-químicas evaluadas y especificaciones para el asfalto utilizado en la preparación de las mezclas asfálticas.

Propiedad	Norma de Referencia	Especificación	
		Mín.	Máx.
Penetración de los materiales asfálticos a 25 °C, 100g y 5s; (0,1mm)	ASTM D5	60	70
Punto de ablandamiento de materiales bituminosos (aparato de anillo y bola) (5 °C/min); (°C)	ASTM D36	48	54
Índice de penetración; (Adimensional)	NLT 181	-1,2	+0,6
Densidad de materiales bituminosos sólidos y semisólidos (método del picnómetro)	ASTM D70	-	-
Viscosidad Brookfield a 60 °C, aguja 27 torque >90%; (Poises)	AASHTO T316	-	-
Efecto del calor y del aire sobre el asfalto en lámina delgada y rotatoria – RTFOT; (%)	ASTM D 2872	-	0,8

Las temperaturas a las cuales se debe calentar el asfalto para la elaboración de las mezclas asfálticas son denominadas de mezclado y de compactación. A la temperatura de mezclado debe tener una viscosidad entre $1,7 \pm 0,2$ P y a la de compactación entre $2,8 \pm 0,3$ P. Para determinar estas temperaturas se realizó la curva reológica del material en un viscosímetro Brookfield.

⁵⁵ Instituto Nacional de Vías. Artículo 410. Especificaciones del cemento asfáltico. Numeral 410.2.3. Ensayos complementarios.

2.1.1.2. Agregado mineral. Debido a que el método Marshall no tiene en cuenta la evaluación de diferentes gradaciones, simplemente, se escoge la gradación de diseño de tal manera que cumpla lo descrito en la especificación.

En este trabajo se utilizaron la combinación de agregados gruesos y finos, a los cuales se les determinó la granulometría siguiendo las propiedades especificadas por el Instituto Nacional de Vías en su artículo 400 para una mezcla tipo MDC-2⁵⁶. En la Tabla 2.2 se muestran los rangos utilizados para la granulometría de los agregados según la especificación.

Tabla 2.2. Franjas granulométricas requeridas de los agregados para la preparación de las mezclas asfálticas.

Mezcla	Tamiz (mm/ U.S. Standard)							
	19,0	12,5	9,5	4,75	2,00	0,425	0,180	0,075
	3/4"	1/2"	3/8"	No. 4	No. 10	No. 40	No. 80	No. 200
MDC-2	100	80-95	70-88	49-65	29-45	14-25	8-17	4-8

A continuación, los agregados se caracterizaron utilizando las metodologías presentadas en la Tabla 2.3 y se determinaron los pesos específicos de los agregados gruesos y finos.

También, el agregado se caracterizó químicamente en un espectrómetro secuencial de Fluorescencia de Rayos X de longitud de onda dispersa de 4 kW marca BRUKER modelo S8 TIGER para determinar su análisis elemental. El valor de las pérdidas por ignición (L.O.I.) fueron determinados mediante la calcinación con una velocidad de calentamiento de 3,08°/minutos hasta una temperatura de 950 °C durante 2 horas.

⁵⁶ INSTITUTO NACIONAL DE VÍAS. Artículo 450. Mezcla Densa en Caliente. Numeral 450.2.1. Agregados pétreos y llenante mineral.

Tabla 2.3. Metodologías utilizadas para caracterizar los agregados.

Propiedad	Norma de Referencia	Especificación
Equivalente de arena (%)	ASTM D2419	> 50%
Porcentaje de caras fracturadas (una o más caras fracturadas)	ASTM D5821	> 75%
Porcentaje de caras fracturadas (dos o más caras fracturadas)	ASTM D5821	> 70%
Resistencia en sulfato de sodio-Agregado Fino	ASTM C88	< 12%
Resistencia en sulfato de sodio-Agregado Grueso		
Contenido de impurezas	UNE 14613	< 0,5%
Desgaste los Ángeles (500 rpm)	ASTM C131/C535	< 25%
Angularidad del Agregado fino	AASHTO T- 304	> 45%
Peso unitario en tolueno (gr/cm ³)	NLT 176	0,5 a 0,8
Concentración crítica del llenante mineral	IRAM 1542	Cs > Cv

Nota: Cs - concentración crítica del llenante en volumen; Cv - concentración real del volumen de llenante.

2.1.2. Preparación de mezclas asfálticas mediante diseño Marshall y caracterización de propiedades. Para la fabricación de las mezclas asfálticas, o briquetas, se utilizó el diseño Marshall con el objetivo de definir las especificaciones granulométricas, el porcentaje y caracterización de asfalto, la caracterización de los agregados, la fabricación de briquetas Marshall, la determinación del peso específico Bulk de las briquetas, el análisis de Estabilidad y Flujo, el análisis de densidad y vacíos, la determinación del porcentaje óptimo de asfalto en la mezcla y criterios de diseño.

En el ANEXO E se presentan las características de las briquetas preparadas para obtener el contenido óptimo de asfalto. Realizadas las granulometrías de los materiales en forma independiente, se hace la combinación de estos para poderlos ajustar de acuerdo con los requerimientos de las especificaciones INVIAS-13 para una mezcla tipo MDC-2. El análisis de los datos obtenidos para cada uno de los parámetros del diseño Marshall para la mezcla tipo MDC-2 determinó que el contenido óptimo fue de 5,2%. En la Tabla 2.4 se muestran las características y especificaciones del diseño para la mezcla preparada, junto con los obtenidos en este trabajo.

Tabla 2.4. Requerimientos y resultados de las mezclas MDC-2.

Características	Norma	Requerimiento	Valor al porcentaje óptimo de 5,2%
Estabilidad Mínima (kN)	ASTM D6926/27	>900	1197
Flujo (mm)		2 a 3,5	3,2
Vacíos con Aire (%)	ASTM D320	4 a 6	5
Peso específico Bulk	ASTM D6752	-	2,315
Gmm	ASTM D2041	-	2,420
Vacíos en Agregados (%)	INV E-799	≥15	15,8
Vacíos Llenos de Asfalto (%)		65 a 75	69

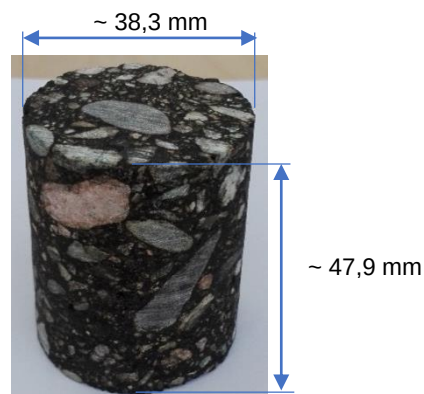
Nota: Gmm - peso específico máximo teórico.

Fuente: Reporte Técnico de ASFALTART.

Cada día se preparó mezcla asfáltica a las mismas condiciones óptimas de diseño en un intervalo de temperatura de 152 a 160 °C, de la cual, se prepararon las briquetas diarias durante 26 días (ver Fotografía 2.1), para un total de 104, las cuales fueron caracterizadas. Debido a que estas muestras fueron sometidas a pruebas de laboratorio objeto de estudio en la presente investigación, se preparó cada día 1 briketa adicional de la misma mezcla diaria para guardar sin caracterizar (26 briquetas). Las 104 briquetas fueron ensayadas para determinar gravedad Bulk, estabilidad, Flujo y relación E/F. En resumen, la granulometría y el contenido de asfalto se realizó un ensayo por día para obtener 26 resultados, mientras que la gravedad Bulk, estabilidad y flujo se realizaron cuatro ensayos por día para obtener 104 resultados. Estos últimos promediados por día para obtener 26 resultados. Las propiedades y métodos utilizados se muestran en la Tabla 2.5.



Fotografía 2.1. Dimensiones de las Briquetas según diseño Marshall.



Fotografía 2.2. Núcleo extraído y perfilado para la medida de RMN.

Tabla 2.5. Metodologías utilizadas en la caracterización de las briquetas.

Propiedad	Norma de Referencia
Extracción cuantitativa del asfalto en mezclas para pavimentos	ASTM D2172
Análisis granulométrico de los agregados extraídos de mezclas asfálticas	ASTM D5444
Gravedad específica Bulk y densidad de mezclas asfálticas compactadas no absorbentes empleando especímenes saturados y superficialmente secos	ASTM D2726
Estabilidad y Flujo de mezclas asfálticas en caliente empleando el equipo Marshall	ASTM D6926/27

En total se prepararon 130 briquetas y se estudiaron de la siguiente manera:

1. Las 26 briquetas sin caracterizar se estudiaron en este capítulo. A todas las briquetas se les extrajo un núcleo central de ~3,8 cm de diámetro y ~4,8 cm de altura (Ver Fotografía 2.2), con el objetivo de analizar por RMN-BC. Adicionalmente, a 15 de los 26 núcleos extraídos seleccionados cronológicamente se les determinó la masa (g) y por RMN-BC el índice de amplitud (AI) con el objetivo de evaluar el

envejecimiento del asfalto teniendo como referencia un trabajo reportado en la literatura⁵⁷.

2. En el capítulo 3 del presente trabajo, los mismos 15 núcleos seleccionados en este capítulo se caracterizaron por métodos petrofísicos convencionales y se sometieron a saturación con salmuera, propiedades que fueron estudiadas igualmente por RMN-BC, de aplicación en ingeniería de petróleos.

2.1.3. RMN de campo bajo (RMN-BC) de los núcleos asfalto-agregado. El equipo de relaxometría empleado fue el espectrómetro Minispec mq NF 4093, marca Bruker, el cual trabaja a un campo magnético 0,17 T y a la frecuencia del protón (¹H) de 7,5 MHz.

Para el análisis de los núcleos se utilizaron dos procedimientos: por tiempo de relajación T_2 y por Índice de Amplitud. El primero consistió en utilizar la secuencia de pulsos CPMG empleando la aplicación `t2_cpmg_table_mq.app` del software Minispec. Se obtuvieron las curvas de tiempos de relajación T_2 de los 130 núcleos extraídos.

Las condiciones de adquisición para todos los núcleos extraídos se muestran en la Tabla 2.6. Las curvas de tiempos de relajación T_2 se convirtieron a curvas de distribución T_2 mediante la Transformada Inversa de Laplace (ILT). El software usado para desarrollar la ILT es la aplicación `Contin_ILT.app` la cual emplea el método de regularización de Tikonov. Se empleó un total de 500 términos exponenciales en un rango de 0,01 a 1000 ms para todas las muestras.

⁵⁷ MENAPACE, I. *et al.* Evaluation of aging in asphalt cores at room temperature using low field nuclear magnetic resonance. International Journal of Pavement Engineering. 2015, p. 395–400.

Tabla 2.6. Parámetros de adquisición de la secuencia CPMG aplicada.

Parámetro	Valor
No. de Barridos (NS)	512
Ganancia (RG)	76 dB
R. Delay (RD)	0,15 s
Tiempo de Adquisición (TA)	100 ms
Tiempo de Eco (TE)	0,05
No. de Ecos (NE)	1000
Datos obtenidos	1000
Relación S/R promedio	9

Para todas las curvas de tiempos de relajación y de distribución de T_2 se les realizó un arreglo de datos mediante integración numérica: por trapecios continuo a 100 rangos. Esto se aplicó con el fin de definir un rango de datos que comprendiera la información del tiempo y área relativa. Para las curvas de distribución a 100 rangos fueron adicionalmente normalizadas, expresando los valores f mediante la Ecuación 1.1. Debido a que las curvas de distribución T_2 obtenidas fueron trimodales para todos los núcleos, se determinaron los tiempos de relajación T_2 de cada pico con su respectiva área relativa, identificándolos como t_1 , t_2 y t_3 para los tiempos de máxima amplitud bajo la curva y A_1 , A_2 y A_3 al área relativa bajo la curva de cada pico.

El segundo procedimiento consistió en medir el Índice de Amplitud (AI) de 15 núcleos seleccionados en orden cronológico entre los días 1 al 26, estos núcleos son los correspondientes a las 26 briquetas que no fueron caracterizadas. Se utilizó la aplicación `hydrogen_index_mq_nf.app` del software Minispec utilizando los mismos parámetros de la Tabla 2.6, la cual consiste en una interfase visual donde se muestra únicamente el valor de la amplitud (A) en porcentaje. El índice de amplitud se determinó dividiendo la amplitud entre la masa del asfalto contenido en el núcleo.

2.1.4. Desarrollo de los modelos de predicción de propiedades físico-mecánicas de los núcleos extraídos a partir de RMN-BC y métodos quimiométricos.

2.1.4.1. Análisis de múltiple correlación. Mediante el coeficiente de correlación de Pearson (r) y Spearman (r_s) con el valor-P para determinar la significancia del 95% se determinó la relación entre pares de variables.

Las variables estudiadas fueron granulometría, contenido de asfalto, gravedad Bulk, estabilidad y flujo de los puntos 2.1.1 y 2.1.2, y los datos determinados de las curvas de distribución (t1-t3, A1-A3) del punto 2.1.3. El software utilizado en este trabajo fue Statgraphics®.

2.1.4.2. Análisis de Conglomerados. Se aplicó el mismo procedimiento del capítulo 1 a los datos de relajación RMN-BC (los datos extraídos de las curvas de distribución T_2) obtenidos en el punto 2.1.3 para revelar la estructura subyacente del conjunto de datos, lo que permitió identificar similitudes entre muestras y detectar posibles valores atípicos.

2.1.4.3. Análisis de Componentes Principales (PCA). A partir de las agrupaciones obtenidas en el análisis de conglomerados, como siguiente paso, para verificar la reproducibilidad del agrupamiento y para proporcionar más información sobre las características de RMN que distinguen a los diferentes grupos, se realizó un análisis exploratorio similar utilizando PCA.

Se aplicó PCA a los datos obtenidos en el punto 2.1.3, es decir, tiempos y áreas de las curvas de distribución T_2 .

2.1.4.4. Regresión de componentes principales (PCR). Las correlaciones entre las propiedades físico-mecánicas y los datos relaxométricos obtenidos de las curvas de tiempos de relajación T_2 (tr_1 , tr_2 , ..., tr_{100}) por RMN-BC de los núcleos extraídos se determinaron utilizando el método PCR, con las variables predictoras reducidas mediante el análisis PCA y los datos normalizados convirtiéndolos en valores adimensionales (Ecuación 1.5).

La calidad estadística de los modelos de PCR se evaluó mediante el análisis de R^2 y los valores de $R^2_{adj.}$ ajustados. El $R^2_{adj.}$ es un indicador mucho mejor de la calidad del ajuste que el R^2 , su valor tiene en cuenta la relevancia del número de variables utilizadas en el modelo que proporciona una mejor estimación de la calidad del modelo de PCR.

Para los modelos de predicción de las propiedades gravedad Bulk y flujo las variables independientes fueron los 100 rangos de integración numérica por trapecios continuos de las curvas de tiempos de relajación T_2 (tr_1 , tr_2 , ..., tr_{100}) obtenidas por RMN-BC en el punto 2.1.3. Para la propiedad contenido de asfalto las variables independientes fueron la temperatura de preparación de las mezclas y granulometría del punto 2.1.1.2, y los 100 rangos de integración numérica por trapecios continuos de las curvas de tiempos de relajación T_2 (tr_1 , tr_2 , ..., tr_{100}) obtenidas por RMN-BC en el punto 2.1.3. Finalmente, para la propiedad de estabilidad las variables independientes fueron los primeros 500 de 1000 datos brutos de las curvas de tiempos de relajación T_2 (t_1 , t_2 , ..., t_{500}) obtenidas en el punto 2.1.3.

Se utilizó la prueba de Fisher para evaluar el nivel de significación del 5%. La validación cruzada (*Leave One Out – LOO*) se aplicó en los métodos PCR.

2.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.2.1. Caracterización de materiales.

2.2.1.1. Asfalto. En la Tabla 2.7 se muestran los resultados de la caracterización del asfalto utilizado para la preparación de las briquetas.

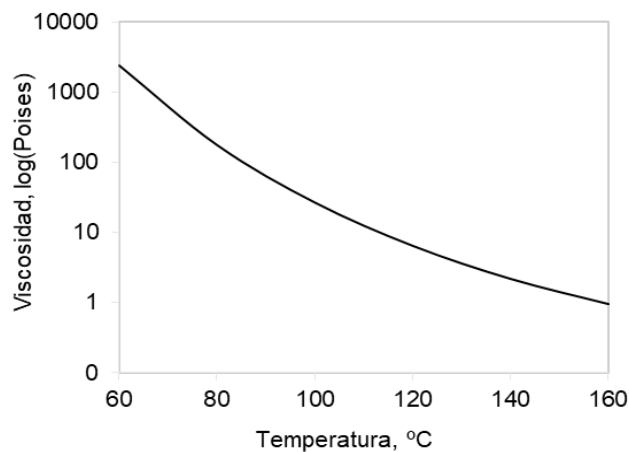
Tabla 2.7. Propiedades físico-químicas del asfalto utilizado en la preparación de las mezclas.

Propiedad	Norma de Referencia	Valor
Penetración de los materiales asfálticos a 25 °C, 100g y 5s; (0,1mm)	ASTM D5	67
Punto de ablandamiento de materiales bituminosos (aparato de anillo y bola) (5 °C/min); (°C)	ASTM D36	48,3
Índice de penetración; (Adimensional)	NLT 181	-0,948
Densidad de materiales bituminosos sólidos y semisólidos (método del picnómetro)	ASTM D70	1,024
Viscosidad Brookfield a 60 °C, aguja 27 torque >90%; (Poises)	AASHTO T316	2060
Efecto del calor y del aire sobre el asfalto en lámina delgada y rotatoria – RTFOT; (%)	ASTM D 2872	0,07
Contenido de agua (%)	ASTM D95	0,0
Solubilidad en tricloroetileno (%)	ASTM D2042	99,8
Temperatura de Mezclado (°C)	AASHTO T316	150-155
Temperatura de Compactación (°C)		139-144

Fuente: Reporte Técnico de ASFALTART.

La Figura 2.1 presenta la curva reológica del asfalto, y de la cual se determinan las temperaturas de mezclado y compactación presentados en la Tabla 2.7.

Figura 2.1. Curva reológica del asfalto utilizado en la preparación de las mezclas asfálticas.



2.2.1.2. Agregado. La dosificación adecuada para la mezcla optima fue la siguiente:
Triturado 3/4" fuente Pescadero: 29% y Arena de Trituración pasa 3/8": 71%.

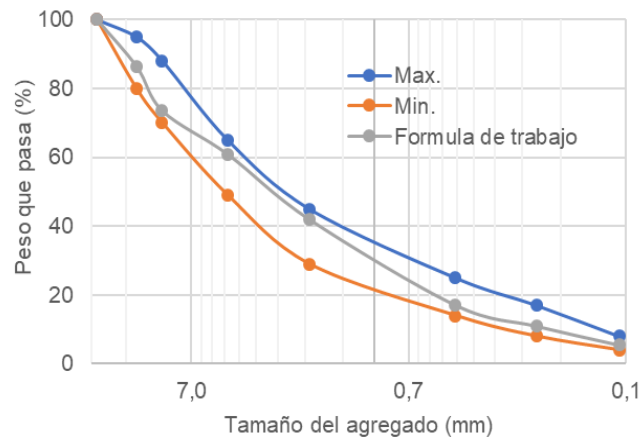
En la Tabla 2.8 se muestra la granulometría para la combinación de agregados utilizadas en este trabajo. La Figura 2.2 muestra la curva granulométrica obtenida de la combinación de los materiales y los limites según la especificación.

Tabla 2.8. Gradación de la combinación de los agregados en la elaboración de la mezcla asfáltica.

Tamiz	Proporciones de los agregados		Pasa (%)
	Agregado Fino (%)	Agregado grueso (%)	
	71	29	
3/4"	100	100	100
1/2"	99,5	54,3	86,4
3/8"	99,2	10,6	73,5
No. 4	85	2,1	60,9
No. 10	58,3	2	42
No. 40	23,3	1,9	17,1
No. 80	14,9	1,7	11
No. 200	7,1	1,6	5,5

Fuente: Reporte Técnico de ASFALTART.

Figura 2.2. Curva granulometría de los agregados, frente a la especificación INVIAS para la mezcla densa en caliente MDC-2.



La fórmula de trabajo cumple la especificación granulométrica de la Tabla 2.2. La Tabla 2.9 presenta los resultados de la caracterización de los agregados combinados.

Tabla 2.9. Caracterización de los agregados combinados.

Propiedad	Norma de Referencia	Especificación	Valor
Equivalente de arena (%)	ASTM D2419	> 50%	57
Porcentaje de caras fracturadas (una o más caras fracturadas)	ASTM D5821	> 75%	96,51
Porcentaje de caras fracturadas (dos o más caras fracturadas)	ASTM D5821	> 70%	87,8
Resistencia en sulfato de sodio-Agregado Fino	ASTM C88	< 12%	7,15
Resistencia en sulfato de sodio-Agregado Grueso			6,48
Contenido de impurezas	UNE 14613	< 0,5%	0,42
Desgaste los Ángeles (500 rpm)	ASTM C131/C535	< 25%	23,2
Angularidad del Agregado fino	AASHTO T- 304	> 45%	46,6
Peso unitario en tolueno (gr/cm ³)	NLT 176	0,5 a 0,8	0,8
Concentración crítica del llenante mineral	IRAM 1542	Cs > Cv	0,29/0,36

Nota: Cs - concentración crítica del llenante en volumen; Cv - concentración real del volumen de llenante.

Fuente: Reporte Técnico de ASFALTART.

A continuación, se presentan los resultados de los ensayos realizados para el cálculo de los pesos específicos de los agregados gruesos y finos, respectivamente.

Tabla 2.10. Peso específico de los agregados gruesos.

Peso específico agregado grueso (Retenido # 4)			
Peso en el aire de la muestra seca (g)	Peso en aire muestra saturada superficie seca (g)	Peso en agua muestra saturada superficie seca (g)	Absorción (%)
A	B	C	$(B-A)*100/A$
1489,1	1500,2	929,2	0,7

Fuente: Reporte Técnico de ASFALTART.

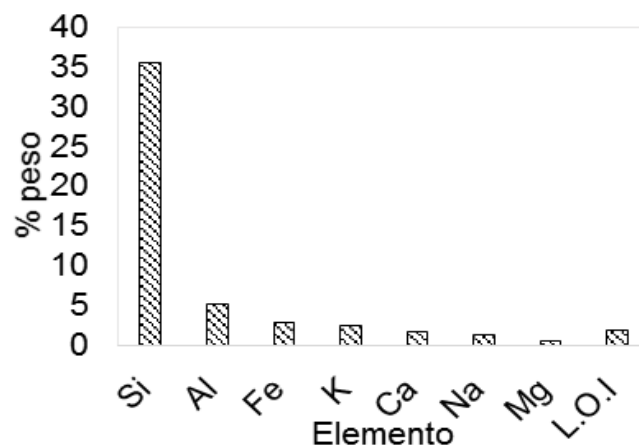
Tabla 2.11. Peso específico de los agregados finos.

Peso específico Filler (Pasa #200)				
Peso en el aire de la muestra seca (g)	Peso en aire muestra saturada superficie seca (g)	Volumen del picnómetro (mL)	Volumen de agua para llenar el picnómetro (mL)	Absorción (%)
A	B	V	W	$(B-A)*100/A$
494,1	500	500	310,2	1,2

Fuente: Reporte Técnico de ASFALTART.

La Figura 2.3 muestra los resultados del análisis elemental por Fluorescencia de Rayos-X de los agregados.

Figura 2.3. Resultados obtenidos por Fluorescencia de Rayos-X del mineral utilizado.



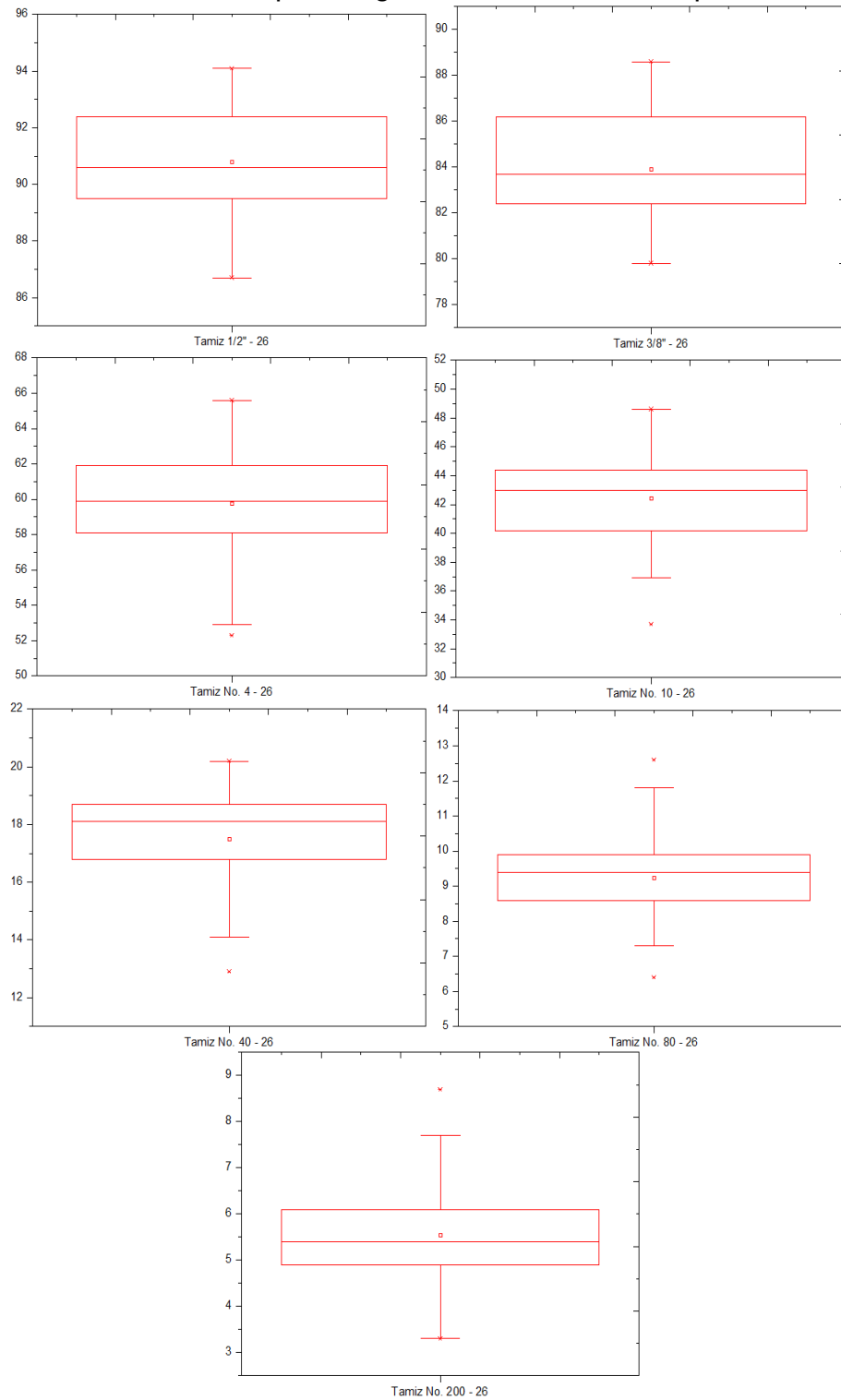
Los resultados de la granulometría de los agregados utilizados en la preparación de las 26 briquetas se presentan en la Tabla 2.12 utilizando la fórmula de trabajo.

Tabla 2.12. Franjas granulométricas para las briquetas preparadas.

Briqueta	Tamiz (mm/ U.S. Standard)							
	19,0 3/4"	12,5 1/2"	9,5 3/8"	4,75 No. 4	2,00 No. 10	0,425 No. 40	0,180 No. 80	0,075 No. 200
B1	100,0	89,9	85,4	63,6	43,6	18,6	9,9	5,3
B2	100,0	90,4	83,7	58,3	42,2	16,9	8,7	5,2
B3	100,0	88,5	81,6	60,3	43,3	16,8	8,4	4,9
B4	100,0	90,6	84,4	59,4	41,9	16,3	8,6	4,9
B5	100,0	89,5	82,5	58,1	39,7	13,0	6,5	3,6
B6	100,0	88,1	82,4	55,0	37,7	14,8	7,3	3,9
B7	100,0	89,8	83,5	59,5	42,2	14,1	6,4	3,3
B8	100,0	94,1	86,2	65,4	47,5	17,1	8,1	4,7
B9	100,0	90,5	84,0	52,3	33,7	12,9	6,5	3,4
B10	100,0	91,5	83,5	61,0	43,4	18,1	9,4	5,7
B11	100,0	92,6	88,6	65,6	48,6	19,4	10,3	6,0
B12	100,0	92,2	87,1	64,0	45,5	18,2	9,8	6,1
B13	100,0	92,5	86,7	61,9	44,4	18,6	10,4	6,6
B14	100,0	91,4	82,8	61,8	45,5	20,0	11,8	7,9
B15	100,0	90,8	80,3	55,8	39,5	19,5	12,6	8,7
B16	99,2	89,3	80,6	61,8	44,8	19,2	11,4	7,7
B17	100,0	90,3	81,2	55,2	38,1	15,8	8,7	5,6
B18	100,0	89,4	82,7	57,1	40,2	17,5	9,7	6,2
B19	100,0	93,7	85,7	59,9	41,7	17,9	9,4	5,8
B20	100,0	91,8	86,8	60,6	42	18,6	9,7	5,6
B21	100,0	88	79,8	52,9	36,9	16,9	8,7	5,1
B22	100,0	93,1	84,5	59,7	43,2	20,2	10,7	6,5
B23	100,0	91,2	84,5	60,8	44,1	18,9	9,6	5,9
B24	100,0	92,4	86,3	62	44,1	18,3	9,4	5,4
B25	100,0	92,4	86,6	63,8	46,7	18,6	9,2	5
B26	100,0	86,7	80,6	58,6	43,0	18,7	9,0	5,4

En la Figura 2.4 se muestran los gráficos Box-Plot para los datos de granulometría presentados en la Tabla 2.12. Se observa que en la mayoría de las distribuciones presentan asimetría.

Figura 2.4. Gráficos Box-Plot para la granulometría de las briquetas.



En la Tabla 2.13 se muestran los estadísticos obtenidos para la granulometría del agregado. Se observa que la distribución de los datos para el tamiz 3/4" no es normal.

Tabla 2.13. Estadísticos descriptivos de la granulometría para las 26 briquetas.

Briqueta	Tamiz (mm/ U.S. Standard)							
	3/4"	1/2"	3/8"	No. 4	No. 10	No. 40	No. 80	No. 200
Promedio	100	90,8	83,9	59,8	42,4	17,5	9,24	5,55
Varianza	0,02	3,41	5,79	12,5	11,6	4,0	2,35	1,67
Desviación Estándar	0,15	1,85	2,41	3,53	3,41	2,0	1,53	1,29
CV	0,1%	2,0%	2,8%	5,9%	8,0%	11,4%	16,6%	23,3%
Error Estándar	0,03	0,3	0,4	0,6	0,6	0,3	0,3	0,2
Mínimo	99,2	86,7	79,8	52,3	33,7	12,9	6,4	3,3
Máximo	100	94,1	88,6	65,6	48,6	20,2	12,6	8,7
Curtosis Estandarizada	27,1	-0,3	-0,9	-0,2	0,5	0,4	0,2	0,6

Nota: CV – Coeficiente de variación.

2.2.2. Propiedades de las briquetas preparadas. Los estadísticos para las propiedades se presentan en la Tabla 2.14, se mencionó que las 26 briquetas no fueron sometidas a ninguno de los ensayos a predecir porque en la vía no se coloca la mezcla deformada, ni ensayada.

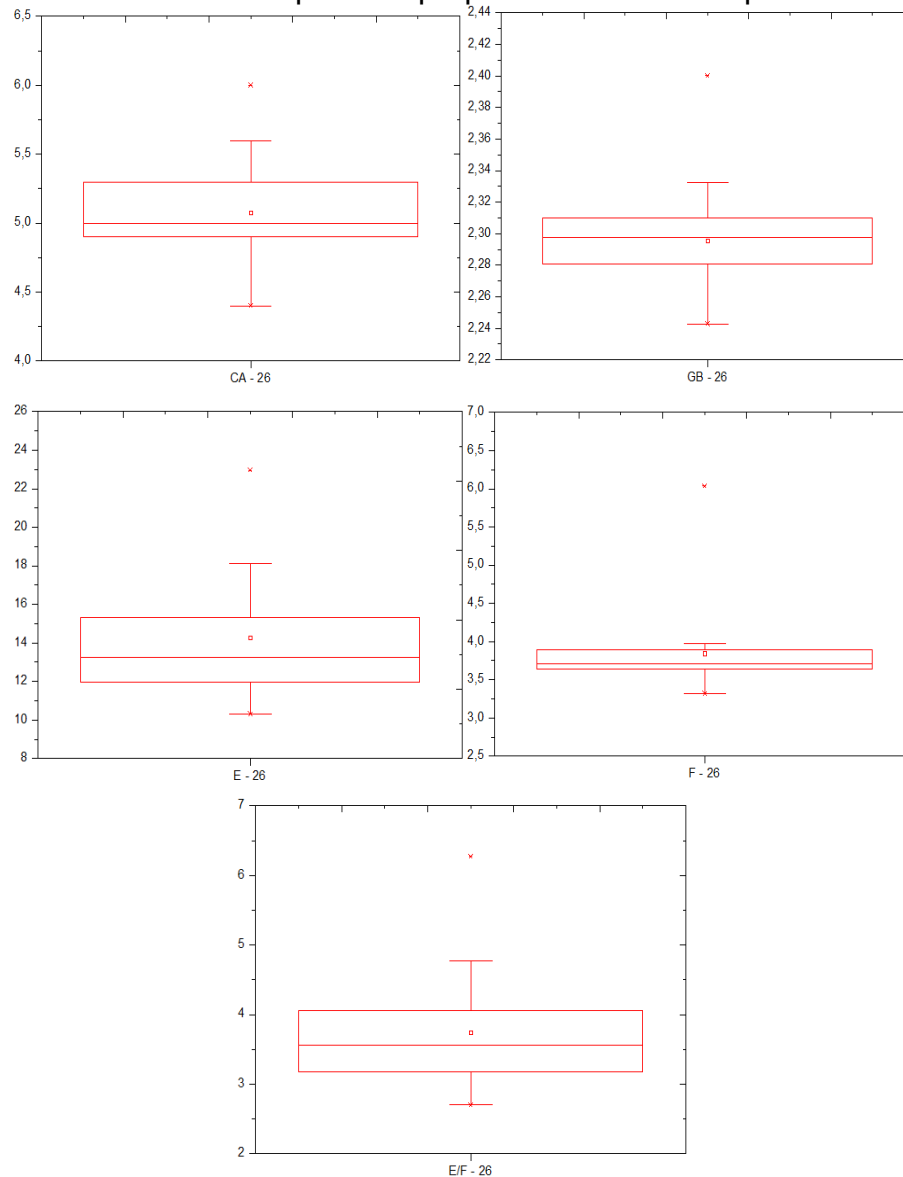
Tabla 2.14. Estadísticos descriptivos de las propiedades para las 26 briquetas.

Estadísticos	CA (%)	GB (g/cm3)	E (kN)	F (mm)	Relación E/F (kN/mm)	Temperatura (°C)
Promedio	5,076	2,295	14,297	3,847	3,748	157,96
Varianza	0,128	0,0012	9,793	0,268	0,719	11,238
Desviación Estándar	0,358	0,035	3,129	0,517	0,848	3,352
CV	7,05%	1,54%	21,88%	13,45%	22,63%	2,12%
Error Estándar	0,07	0,006	0,61	0,10	0,16	0,65
Mínimo	4,4	2,24	10,31	3,31	2,70	150,0
Máximo	6,0	2,40	22,96	6,03	6,27	160,0
Curtosis Estandarizada	0,81	2,16	3	13,8	2,89	0,65

Nota: CA – Contenido de asfalto, GB – Gravedad Bulk; E – Estabilidad, F – Flujo; CV – Coeficiente de variación.

La Tabla 2.14 muestra que las propiedades Gravedad Bulk, Estabilidad, Flujo y relación E/F presentan una clara desviación de la normalidad con base en la Curtosis estandarizada calculada. En la Figura 2.5 se muestran la distribución de los datos para las propiedades presentadas en la Tabla 2.14.

Figura 2.5. Gráficos Box-Plot para las propiedades de las briquetas.



Se observa que todas las distribuciones presentan asimetría y valores discordantes. En la Figura 2.6 se muestran las matrices de dispersión para la granulometría y propiedades de los núcleos, y las correlaciones significativas entre par de variables se resumen en la Tabla 2.15.

Figura 2.6. Matriz de dispersión para la granulometría y propiedades obtenidas de los núcleos.



Tabla 2.15. Coeficientes de correlación obtenidos para las propiedades físico-químicas evaluadas.

Muestras	26 briquetas	Muestras	26 briquetas	
Correlación entre	r	Correlación entre	r	r_s
Tamiz 1/2" - Tamiz 3/8"	0,8	Tamiz No. 10 - Tamiz No. 40	0,6	
Tamiz 1/2" - Tamiz No. 4	0,6	Tamiz No. 10 - Tamiz No. 80	0,4	
Tamiz 1/2" - Tamiz No. 10	0,5	Tamiz No. 40 - Tamiz No. 80	0,9	
Tamiz 3/8" - Tamiz No. 4	0,7	Tamiz No. 40 - Tamiz No. 200	0,8	
Tamiz 3/8" - Tamiz No. 10	0,6	Tamiz No. 80 - Tamiz No. 200	1,0	
Tamiz No. 4 - Tamiz No. 10	1	E-E/F		0,8
Tamiz No. 4 - Tamiz No. 40	0,5			

Nota: E – Estabilidad, F – Flujo, E/F – Relación Estabilidad/Flujo. r – Coeficiente de Pearson, r_s – coeficiente de Spearman.

De la Tabla 2.15 se puede observar la fuerte correlación entre la granulometría de los agregados en las briquetas. Diab & Enieb⁵⁸ mencionan que las propiedades mecánicas de las mezclas asfálticas están fuertemente correlacionadas con el tipo y la cantidad de mineral, sin embargo, esta correlación se observó para los 15 núcleos estudiados en el siguiente capítulo.

Finalmente, las propiedades Estabilidad y E/F se correlacionan directamente (0,8). El análisis de los estadísticos para las propiedades medidas a las 104 muestras mostraron valores mucho más altos de curtosis estandarizada y los coeficientes de correlación mostraron correlaciones entre: Estabilidad (kN) y Flujo (0.01 pulgadas), Estabilidad (kN) y E/F, Flujo (0.01 pulgadas) y E/F. Los mayores valores lo muestran Estabilidad (kN) y E/F (0,8), similar al análisis realizado de las 26 muestras.

La estabilidad de la mezcla es una medida de su capacidad para resistir las deformaciones plásticas provocadas por cargas impuestas por el paso de los vehículos, es un parámetro importante que se evalúa con el fin de evitar ahuellamientos, corrimientos y ondulaciones de las capas de rodadura. De manera similar se evalúa el flujo como indicativo para adaptarse a asentamientos graduales y movimientos en la base y en la sub-rasante, sin quebrarse.

2.2.3. Características relaxométricas de los núcleos extraídos. En la Figura 2.7 y Figura 2.8 se muestran las curvas de relajación T_2 para el asfalto utilizado en la preparación de las 130 briquetas y para un núcleo asfalto-agregado, respectivamente.

⁵⁸ DIAB, A. and ENIEB, M. Investigating influence of mineral filler at asphalt mixture and mastic scales. Int. J. Pavement Res. Technol. 2018, vol. 11, no. 3, p. 213–224.

Figura 2.7. Curvas de relajación T_2 obtenida mediante la secuencia CPMG para el asfalto utilizado.

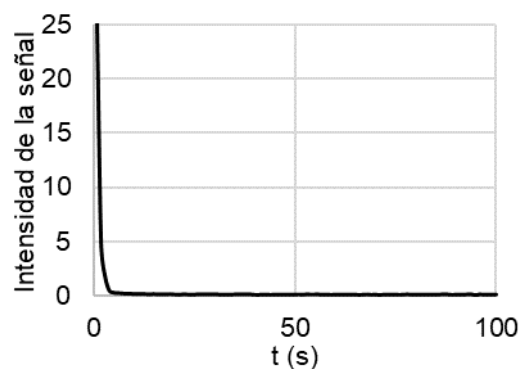


Figura 2.9. Curvas de distribución T_2 obtenida por ILT para el asfalto.

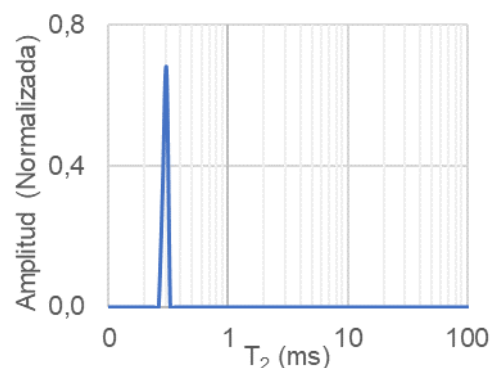


Figura 2.8. Curva de relajación T_2 obtenida mediante la secuencia CPMG para el núcleo de la muestra N1.

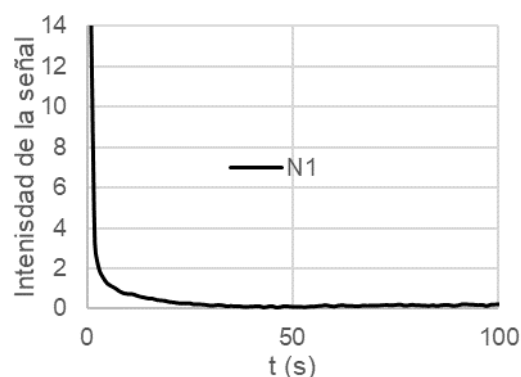
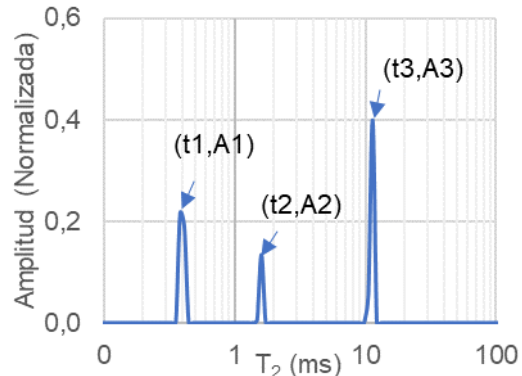


Figura 2.10. Curva de distribución T_2 obtenida por ILT para el núcleo de la muestra N1.



En la Figura 2.9 y la Figura 2.10 se muestran las curvas de distribución de T_2 del asfalto y del núcleo asfalto-agregado, respectivamente. En el ANEXO F se muestran las curvas de distribución T_2 para los 26 núcleos. En la Figura 2.9 se muestra que el asfalto presenta un solo pico a un tiempo corto de 0,3 ms, esto indica que el material presenta cierto grado de envejecimiento, y altos contenidos de la fracción de resinas-asfaltenos. El modelo tradicional de estructura de asfalto se basa en la teoría de la química de coloides y superficies. Aunque este modelo tradicional puede

explicar muchos fenómenos físicos de la estructura del asfalto, no puede explicar todos los comportamientos del asfalto, como el endurecimiento estérico.

En este trabajo la curva de distribución del tiempo de relajación T_2 (Figura 2.9 y Figura 2.10) se transforma de mono-modal a tri-modal ($\bar{t}_1 = 0,39$ ms; $\bar{t}_2 = 1,54$ ms; $\bar{t}_3 = 10,1$ ms). Estos efectos están asociados a los choques de las moléculas en contacto con las superficies de los poros que las contiene y a las dimensiones geométricas del poro (los cuales serán los poros dentro de los núcleos). Principalmente, estos efectos se relacionan con el tiempo de relajación del fluido y permiten relacionar el tiempo de relajación con las dimensiones de los poros. Considerando primeramente el fluido (asfalto), en el capítulo anterior se observó que las muestras *MPI* que representan al asfalto utilizado en la preparación de los núcleos presentaron áreas relativas promedio: $\bar{A}_1 = 86\%$, $\bar{A}_2 = 24\%$ y $\bar{A}_3 = 2\%$, y para los núcleos: $\bar{A}_1 = 40\%$, $\bar{A}_2 = 14\%$ y $\bar{A}_3 = 46\%$, donde se observa que las primeras dos áreas disminuyeron y la tercera aumento, mostrando que los minerales cambian el sistema coloidal del asfalto (distribución T_2 mono-modal a tri-modal) y que el efecto de mayor relajación lo presentaron la fracción de asfaltenos y resinas, mientras que la fracción de maltenos aumento (los rangos para los tiempos t_1 , t_2 y t_3 del asfalto en los núcleos son similares a las muestras *MPI*). Finalmente, las curvas de distribución T_2 adquiridas para los núcleos, encierra la información de todos los efectos relaxométricos asociados. Por lo tanto, dada una distribución de poros, se obtendrá una señal de decaimiento o magnetización que presentará múltiples componentes de relajación, con un componente de peso relacionado a la señal. Con base en lo anterior, las ecuaciones que describen la recuperación y el decaimiento de la señal (respectivamente para T_1 y T_2), se transforman en ecuaciones multi – exponenciales descritas por Ecuación 2.1.

$$S(t) = \sum_{j=1}^N f_{(T_{(1,2),j})} K_{(t, T_{(1,2),j})} + \epsilon_{\text{ruido}} \quad \text{Ecuación 2.1}$$

donde $S(t)$ es el valor de la señal (en la curva) a un tiempo t , $f_{(T_{(1,2)},j)}$ es la amplitud que está relacionado a la señal, de la componente j del tiempo $T_{(1,2)}$, $K_{(t,T_{(1,2)},j)}$ es el termino Kernel específico para cada proceso de relajación, ϵ_{ruido} es el termino de ruido de la señal, N es el número de componentes que explican la señal. La expresión multi – exponencial, permite explicar los diferentes efectos relaxométricos que se presentan en la muestra, analizando las amplitudes de cada componente de tiempo de relajación. La suma de las f 's dará como resultado la señal inicial. Cada una representa la frecuencia con la que se observa el tiempo de relajación respectivo y específicamente las moléculas que se encuentren en la fase de tiempo de relajación específico. La obtención de las f 's, es el último y el más importante paso en los análisis comúnmente desarrollados sobre las rocas. El método de las curvas ILT, se basa en el uso de las intensidades características $f_{(T_{(1,2)},j)}$ de los tiempos de relajación que componen la curva ILT. Estas intensidades pueden ser sumadas para generar el valor de M_0 , el cual es proporcional a la masa del fluido en la muestra. Visto desde el enfoque estructural de la roca (gracias a la relación que existe entre esta curva y la distribución de poro), puede decirse que la suma de las $f_{(T_{(1,2)},j)}$ me dará la suma de las fracciones de volumen que compone todos los tipos de poro. Significa que los núcleos extraídos contienen tres tipos de poros donde está presente el asfalto.

En la Tabla 2.16 se muestran los estadísticos de los tiempos y áreas para los 26 núcleos extraídos de las briquetas sin fallar y los 104 extraídos de las briquetas falladas o deformadas. En la Tabla 2.16 se muestra que los datos solo para t_3 y A_3 corresponden a distribuciones normales para las muestras no ensayadas. Sin embargo, la dispersión de los datos es menor para los tiempos de relajación T_2 en comparación con sus respectivas áreas relativas.

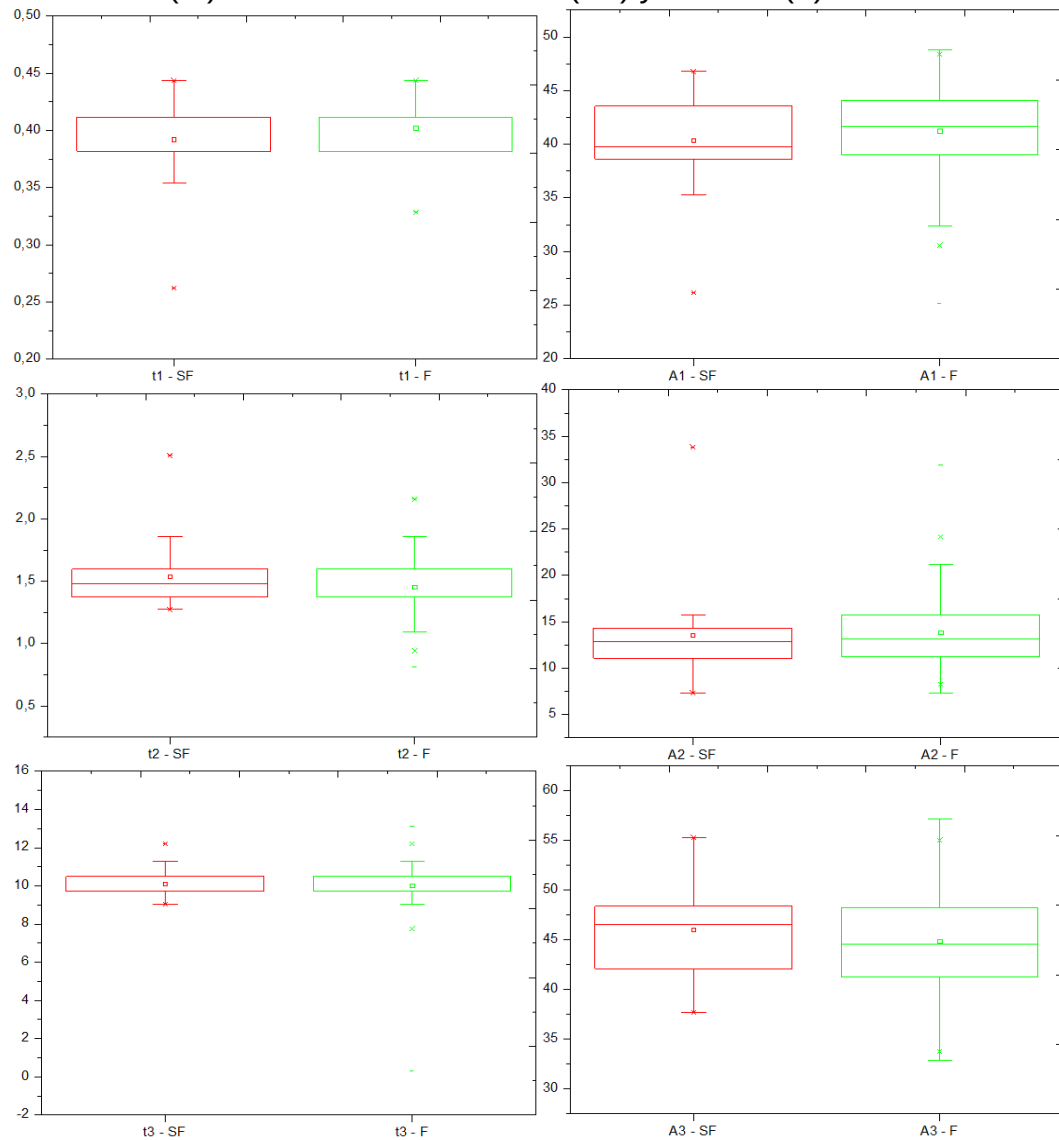
Tabla 2.16. Estadísticos descriptivos de los tiempos y áreas de las curvas de distribución T_2 para los 130 núcleos.

Briquetas	Estadísticos	t1	t2	t3	A1	A2	A3
26 SF	Promedio	0,39	1,54	10,1	40,42	13,5	46,0
	Varianza	0,001	0,066	0,587	18,333	26,34	19,59
	DS	0,032	0,258	0,766	4,281	5,132	4,426
	CV	8,4%	16,7%	7,5%	10,5%	38,0%	9,6%
	Error Estándar	0,006	0,050	0,150	0,83	1,006	0,868
	Mínimo	0,26	1,27	9,02	26,0	7,0	38,0
	Máximo	0,44	2,51	12,19	47,0	34,0	55,0
	Curtosis Estandarizada	10,1	7,4	0,9	4,1	10,6	-0,3
104 F	Promedio	0,40	1,45	10,01	41,24	13,8	44,9
	Varianza	0,000	0,045	1,973	15,57	13,86	28,40
	DS	0,018	0,21	1,40	3,94	3,72	5,32
	CV	4,4%	14,6%	14%	9,5%	26,8%	11%
	Error Estándar	0,001	0,02	0,13	0,38	0,36	0,52
	Mínimo	0,32	0,81	0,31	25,16	7,33	32,85
	Máximo	0,44	2,15	13,14	48,79	31,94	57,16
	Curtosis Estandarizada	8,3	3,8	44,4	3,9	10,1	-1,0

Nota: SF – Sin fallar; F – Falladas.

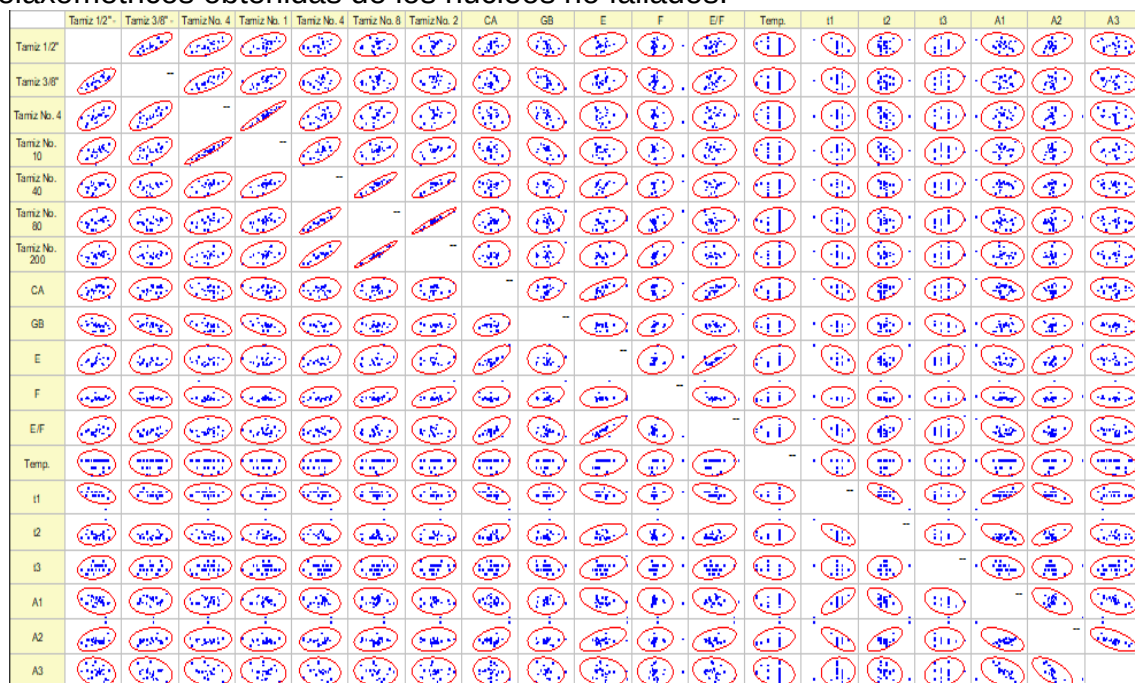
Para los 104 núcleos, solo para el área relativa A3 los datos presentan una distribución normal. Igualmente, se observa que el tiempo corto (t1) aumento para las 104 muestras, esto posiblemente indica que la deformación causa que la cohesión se rompa al interior del núcleo, permitiendo que esta fracción se relaje más lentamente (mayor A1 promedio). En cambio, para el tiempo t2 y t3 sucede lo contrario, es decir, la fracción de resinas de alto peso molecular y maltenos livianos se relajó más rápidamente (mayor A2 y menor A3). En la Figura 2.11 se muestran los gráficos Box-Plot para los datos relaxométricos presentados en la Tabla 2.16. Se observa que la mayoría de las distribuciones presentan menores dispersiones y rangos para los núcleos sin fallar (SF).

Figura 2.11. Gráficos Box-Plot comparativo para los tiempos de relajación (ms) y áreas relativas (%) de los núcleos sin fallar (SF) y fallados (F).



En la Figura 2.12 se muestran las matrices de dispersión para las características de los núcleos y datos relaxométricos.

Figura 2.12. Matriz de dispersión para la granulometría, propiedades y datos relaxométricos obtenidas de los núcleos no fallados.



En la Tabla 2.17 se muestran las correlaciones significativas obtenidas entre las propiedades y datos de relajación para las 26 muestras, y en la Tabla 2.18 se muestran las correlaciones encontradas para las 104 muestras.

Tabla 2.17. Resumen de los coeficientes de correlación Pearson (r) y Spearman (r_s) para las propiedades vs. datos relaxométricos (26 núcleos).

Muestras	26 briquetas
Correlación entre	r_s
F - A2	0,4
E - E/F	0,8

Tabla 2.18. Resumen de los coeficientes de correlación Pearson (r) y Spearman (r_s) para las propiedades vs. datos relaxométricos (104 núcleos).

Muestras	104 briquetas	Muestras	104 briquetas
Correlación entre	r_s	Correlación entre	r_s
Estabilidad (kN) - t1	0,3	E/F - t1	0,3
Estabilidad (kN) - t2	-0,2	E/F - t2	-0,2
Estabilidad (kN) - A2	0,4	E/F - A2	0,3

Se observa que las propiedades de deformación se correlacionan con los datos relaxométricos de las fracciones más pesadas del asfalto y contenidas en tamaños de poros más pequeños.

Cho, Kim & Lee⁵⁹ estudiaron el comportamiento del asfalto y mezclas asfálticas mediante el concepto de auto-ensamblaje en química supramolecular. El comportamiento de las mezclas de asfalto es muy complicado debido a la configuración estructural y la fricción interfacial de los agregados, así como a las reacciones químicas y reológicas del propio aglutinante de asfalto o con los agregados. La química supramolecular es compatible con la química de coloides y superficies. Como ejemplo de esta compatibilidad, las moléculas anfitrión y huésped en el sistema supramolecular son equivalentes al solvente y al soluto del sistema coloidal, respectivamente. Además, el enlace no covalente entre las moléculas del anfitrión y huésped tiene el mismo efecto que la doble capa eléctrica y la absorción en el modelo coloidal. De hecho, el sistema de anfitrión-huésped, en un sentido simple, pero práctico, facilita la comprensión de la cohesión del asfalto y la adhesión del asfalto-agregado.

Respecto al envejecimiento del asfalto que presentan las muestras, el trabajo de Menapace *et al.* donde estimaron el envejecimiento de núcleos de mezclas asfálticas, sin extraer el aglutinante y extrayéndolo, con RMN-BC (2 MHz). El tiempo de relajación transversal T_2 y el índice de hidrógeno relativo (RHI) obtenidos a partir de las mediciones de RMN se relacionaron con la viscosidad del asfalto. Hubo una tendencia clara que indicaba viscosidades más altas en las muestras envejecidas durante un período más prolongado y en muestras con un mayor porcentaje de vacíos. Igualmente, encontraron que a medida que el asfalto se envejece el valor RHI disminuye debido a que la viscosidad aumenta. En este trabajo se prepararon

⁵⁹ CHO, D.; KIM, K.; and LEE, M. Chemical model to explain asphalt binder and asphalt – aggregate interface behaviors. Canadian Journal of Civil Engineering. 2010, vol. 37, p. 45–53.

durante 26 días consecutivos utilizando el mismo asfalto, y escogimos 15 al azar en orden cronológico, en la Tabla 2.19 se muestran los resultados para el cálculo del índice de amplitud (AI), en lugar que el RHI, y la temperatura a la que fue preparada cada mezcla.

Tabla 2.19. Datos de contenido de asfalto, Índice de amplitud y temperaturas para las muestras seleccionada.

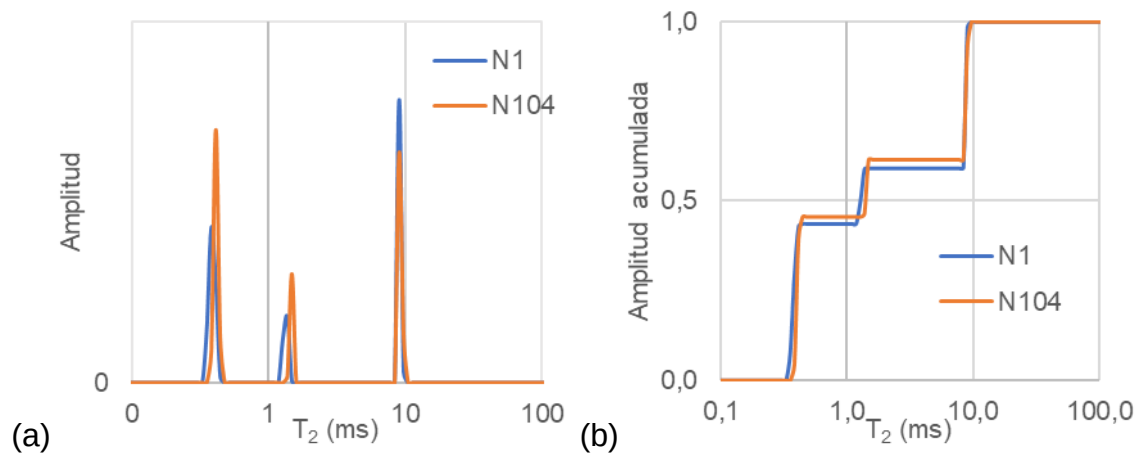
Muestras	CA (%) ASTM D2172	A (%)	Masa del fluido (g)	AI	T (°C)
N1	4,9	69	6,4	10,78	160
N2	5	69,3	6,2	11,18	155
N3	4,7	67,2	5,8	11,59	160
N4	5	64,5	6,2	10,40	155
N5	4,4	62	5,4	11,48	155
N6	5,4	64,5	6,8	9,49	160
N7	4,8	65,6	5,9	11,12	155
N8	5,6	54,7	6,8	8,04	160
N9	4,4	67,9	5,6	12,13	160
N10	5	69,7	6,4	10,89	155
N11	5,4	64,4	6,6	9,76	160
N12	6	59,2	7,9	7,49	160
N13	5,3	62,5	6,5	9,62	160
N14	5,3	57,5	6,3	9,13	152
N15	4,6	61,4	5,7	10,77	160

Nota: CA – Contenido de asfalto; A – amplitud de la señal obtenida para el núcleo; AI – Índice de Amplitud; T – temperatura de elaboración de la mezcla.

Separando los datos en función de la temperatura, para la temperatura entre 152-155 °C dio un índice (AI) promedio de 10,70 (Mínimo = 9,13) y a 160 °C dio 9,97 (Mínimo = 7,49). Este valor confirma lo que se obtuvo en el trabajo mencionado, mostrando que la técnica RMN empleada puede determinar el envejecimiento de las mezclas asfálticas en servicio a intervalos altos de temperatura (160°-152 °C) en cortos periodos de tiempo. El análisis de la evolución de las curvas de distribución T₂ y acumuladas de las muestras caracterizadas, es decir, las 104 muestras ensayadas dieron resultados de acuerdo con el trabajo mencionado.

En la Figura 2.13 se muestran las curvas de distribución T_2 y acumulada de las muestras del día 1 y 26 (N1-N104). Se observa que el tiempo t_1 aumenta de 0,38 a 0,41 ms, el tiempo t_2 aumenta de 1,37 a 1,48 y el tiempo t_3 sigue igual en 9,02 ms, respecto al área A1 aumenta el 4%, el área A2 aumenta 3% y el área A3 disminuye el 6%.

Figura 2.13. Curvas de distribución T_2 (a) y acumuladas (b) obtenidas por la secuencia CPMG para las muestras ensayadas en orden cronológico.

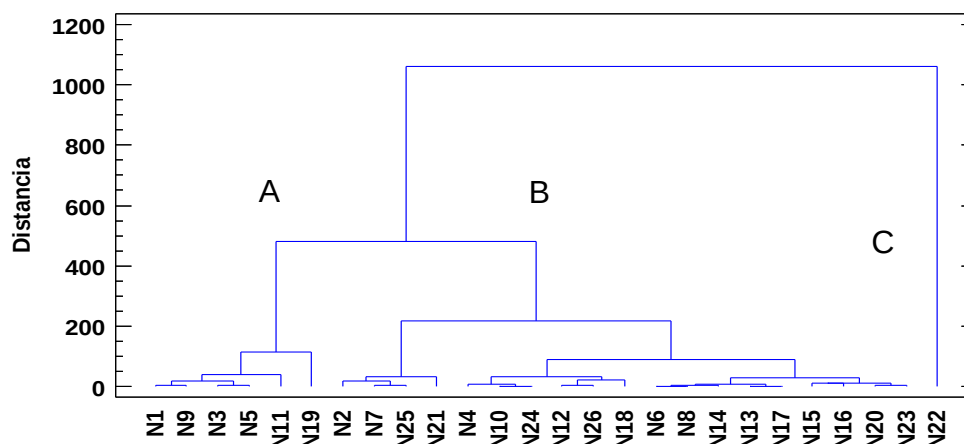


2.2.3.1. Análisis de Conglomerados de los rangos de relajación.

El análisis de conglomerados se utilizó para organizar las muestras en dendogramas basados en su similitud. En los dendogramas, la proximidad de dos muestras conectadas representa la similitud de sus perfiles de relajación RMN (Figura 2.14). Si el dendograma de datos relaxométricos se trunca a una distancia relativa de 400, se obtienen tres grupos. Sobre la base de las características individuales de las muestras, observamos que los grupos A, B y C contienen muestras de menor y mayor Estabilidad, respectivamente.

Como siguiente paso, para verificar la reproducibilidad del agrupamiento y para proporcionar más información sobre las características de RMN que distinguen a los diferentes grupos, se realizó un análisis exploratorio similar utilizando PCA.

Figura 2.14. Análisis de conglomerados utilizando el método de unión completo con distancia euclidiana al cuadrado basada en los datos relaxométricos de los núcleos extraídos.



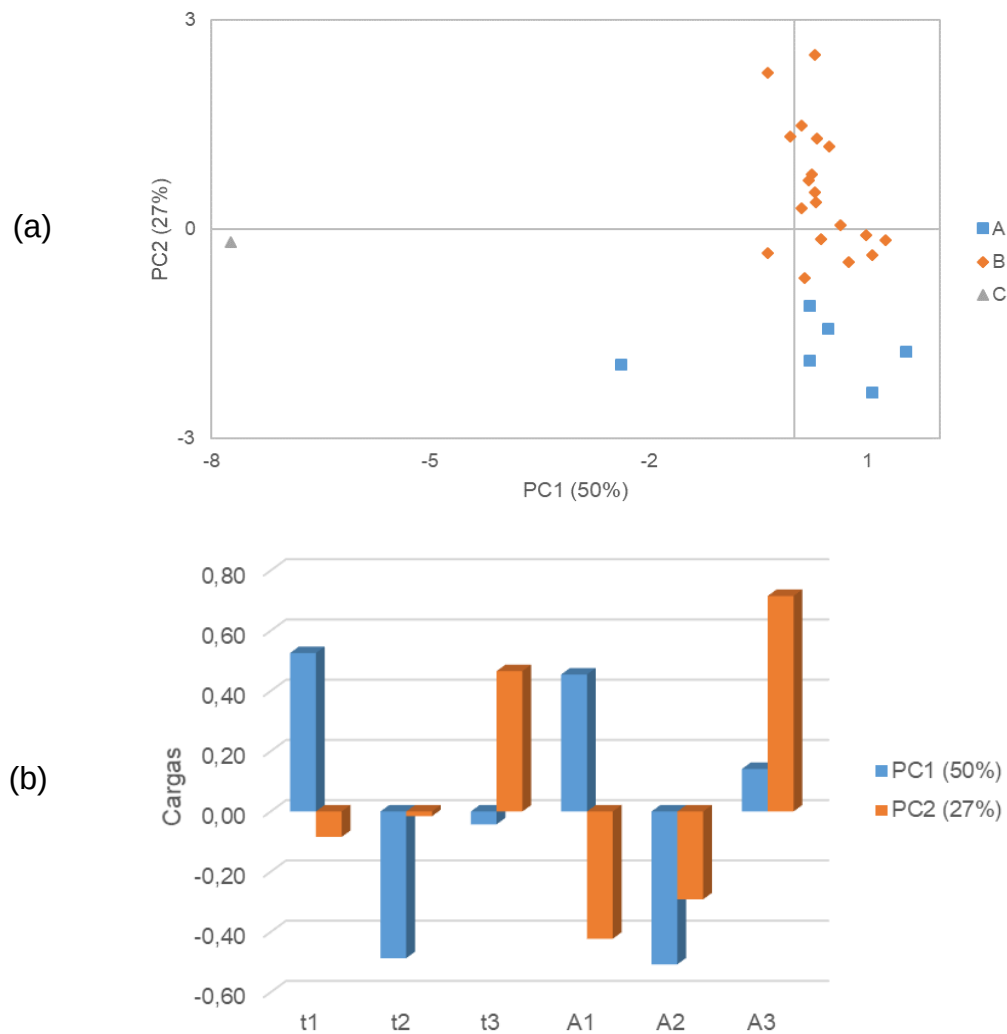
2.2.3.2. Análisis PCA de los rangos relaxométricos.

El PCA se usó para analizar los datos de relajación de los núcleos extraídos sin fallar (SF). El gráfico de puntuación muestra que el PCA capturó las características principales que separan los tres grupos identificados por el análisis de conglomerados (Figura 2.15). Las muestras son ordenadas a lo largo del primer componente (PC1, que explica el 50% de la varianza).

El gráfico de cargas para los datos relaxométricos muestra que la fracción de asfaltenos representados por t1 (0,53) y A1 (0,45) tuvieron la mayor carga positiva para PC1. A su vez, el mismo gráfico muestra la fracción intermedia de resinas representados por t2 (-0,49) y A2 (-0,51) tuvieron las mayores cargas negativas para PC1. Esto indica que la mayoría de las muestras del grupo A y B que muestran menor Estabilidad (E) presentaron mayor fracción de asfaltenos y cierto contenido

de la fracción de maltenos de bajo peso molecular, mientras que algunas muestras de los grupos A y B, con el grupo C que mostraron mayor Estabilidad (E) presentaron muestras ricas en las fracciones intermedia de resinas.

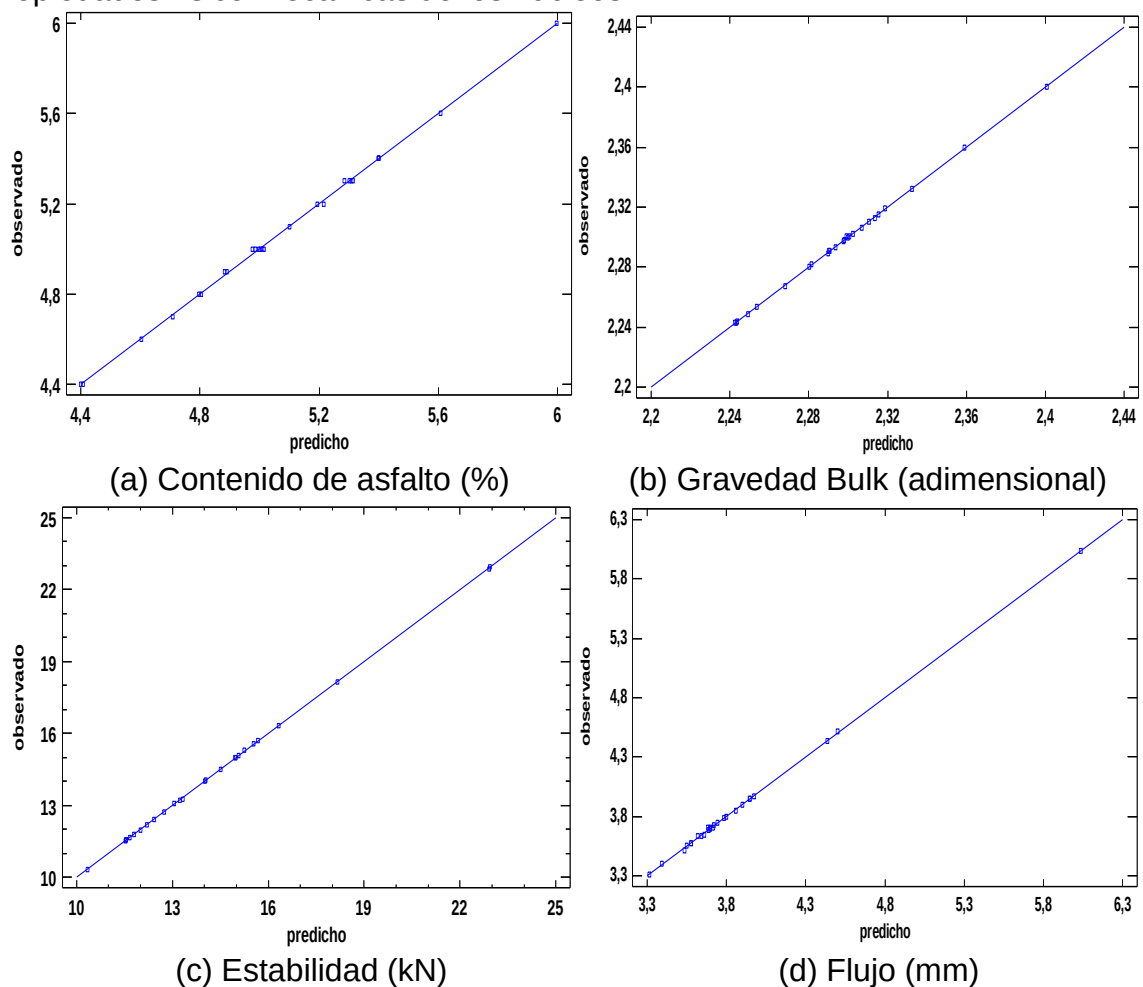
Figura 2.15. Resultados de PCA en los datos relaxométricos para los núcleos extraídos. Gráfico de puntuaciones para PC1 y PC2.



2.2.4. Modelos de predicción de las propiedades físico-mecánicas. Durante el análisis estadístico multivariable, se redujeron las variables independientes mediante análisis de componente principales (PCA) seguido del análisis PCR.

Se obtuvieron diferentes modelos por PCR, pero solo los mejores se muestran en este estudio. En las Figura 2.16a-d se muestran los valores predichos y los valores medidos experimentalmente de las propiedades.

Figura 2.16. Correlación entre los valores predichos y medidos para las diferentes propiedades físico-mecánicas de los núcleos.



A continuación, se presentan los modelos de calibración diseñados, así como los

resultados obtenidos en la validación cruzada de los mismos. En la Tabla 2.20 se muestran los parámetros estadísticos para el mejor modelo de predicción del contenido de asfalto, gravedad Bulk, estabilidad y flujo, utilizando el método PCR.

Los valores $R^2_{adj.}$ muestran que la predicción de las propiedades es excelente para las propiedades de las briquetas.

Tabla 2.20. Parámetros estadísticos del modelo de predicción usando PCR para las propiedades de las briquetas.

Propiedad	Conjunto de muestras	R^2	$R^2_{adj.}$	Razón-F	Valor-P
Contenido de asfalto (%)	26	0,999	0,997	521,41	0,0000
Gravedad Bulk (Adimensional)	26	0,999	0,998	633,31	0,0001
Estabilidad (kN)	26	0,999	0,999	2549,56	0,0000
Flujo (mm)	26	0,999	0,998	486,88	0,0001

La selección del modelo de predicción más adecuado se realizó mediante el cálculo de los estadísticos error relativo medio (ERM), raíz cuadrada del error cuadrático medio (RMSE) y coeficiente de determinación (R^2). Una correlación se considera excelente cuando el % RMSE es menor que 10%, bueno cuando $10 \leq \% \text{ RMSE} < 20$, aceptable cuando $20 < \% \text{ RMSE} \leq 30$, y no tan exacto cuando el % RMSE es más del 30%. Por lo tanto, para todos los modelos mostraron alta correlación. En la Tabla 2.21 se muestran los parámetros estadísticos para la validación cruzada mediante PCR para las propiedades. Se observa una excelente correlación entre las propiedades y los respectivos datos RMN.

Tabla 2.21. Parámetros estadísticos para la validación del modelo de predicción de las propiedades de las briquetas.

Propiedad	PC's	VL	VAR (%)	Validación cruzada		
				R^2	ERM (%)	RMSE (%)
Contenido de asfalto (%)	19	3	99,5	0,99	0,15	0,19
Gravedad Bulk (Adimensional)	20	3	99,3	0,97	0,02	0,02
Estabilidad (kN)	16	3	99,8	0,99	0,13	0,16
Flujo (mm)	19	5	99,3	0,97	0,17	0,22

Nota: PC's – número de componentes principales obtenidos; VL – variables latentes.

3. CONCLUSIONES

Se establecieron correlaciones significativas entre las propiedades físico-mecánicas de las mezclas asfálticas, estableciendo que el tamaño de partícula del agregado y la propiedad Estabilidad (kN) las que presentaron correlaciones con los datos de relajación RMN-BC.

Se observó que el agregado cambió el sistema coloidal del asfalto modificando su dinámica molecular fuertemente correlacionada con el tamaño de partícula de los minerales. Es interesante que este cambio, de un sistema de asfaltenos homogéneamente dispersos en una fracción de resina de alta viscosidad a un sistema separado en sus tres fracciones constituyentes, indica claramente el efecto de la relajación superficial de los agregados sobre el asfalto. Es posible que los poros pequeños producen una rápida relajación a la fracción de asfaltenos mostrando un solo pico a cortos tiempos de relajación, y así con las otras dos fracciones, tiempos intermedios y largos.

Las correlaciones entre los datos RMN y propiedades fueron obtenidos usando PCR. La propiedad contenido de asfalto obtuvo valores de los coeficientes $R^2 > 0,99$ y para la validación cruzada LOO mediante PCR se obtuvieron valores $> 0,99$; la propiedad gravedad Bulk obtuvo valores de los coeficientes $R^2 > 0,99$ y para la validación cruzada se obtuvieron valores $> 0,97$; la propiedad estabilidad obtuvo valores de los coeficientes $R^2 > 0,99$ y para la validación cruzada mediante PCR se obtuvieron valores $> 0,99$ y la propiedad flujo obtuvo valores de los coeficientes $R^2 > 0,99$ y para la validación cruzada mediante PCR se obtuvieron valores $> 0,99$.

Se comprobó que la técnica de RMN-BC utilizada puede determinar el envejecimiento de los asfaltos en función del índice de amplitud (AI), las curvas de

distribución y acumulada del tiempo de relajación T_2 en sistemas consolidados fue exitosa.

Se observó excelentes correlaciones (% RMSE < 10%) usando el método PCR en la validación para las propiedades evaluadas.

BIBLIOGRAFÍA

AHMED, E. I. *et al.* Effect of warm mix additives and dispersants on asphalt rheological, aging, and failure properties. *Construction and Building Materials*. 2012, vol. 37, p. 493–498.

CASTAÑEDA, E. Predicción de las características viscoelásticas de la mezcla asfáltica a partir de las características de los componentes. 6^{AS} Jornadas Internacionales del Asfalto. 2008, p. 1–15.

E & E CONGRESS, 6th EURASPHALT & EUROBITUME CONGRESS. 1-3, June, 2016: Prague, Czech Republic, 11p.

FOROUGH, S. A.; MOGHADAS, F. N. and KHODAI, A. Development of a predictive model for the compressive relaxation modulus of asphalt mixtures. *Road Materials and Pavement Design*. 2015, vol. 16, no. 3, p. 674–695.

FU, Q. *et al.* Integrated experimental measurement and computational analysis of relaxation behavior of cement and asphalt mortar. *Construction and Building Materials*. 2016, vol. 120, p. 137–146.

GANBIN, L. and QIANZHENG, K. Mechanism of temperature crack in asphalt pavement and prediction of fatigue life. *IEEE*. 2010, p. 1–4.

GÓMEZ, W. D. F.; QUINTANA, H. R. and LIZCANO, F. R. A review of asphalt and asphalt mixture aging. *Ingeniería e Investigación*. 2013, vol. 33, no. 1, p. 5–12.

KESHAVARZI, B. and KIM, Y. R. A viscoelastic-based model for predicting the strength of asphalt concrete in direct tension. *Construction and Building Materials*. 2016, vol. 122, p. 721–727.

KHAVASSEFAT, P.; JELAGIN, D. and BIRGISSON, B. A computational framework for viscoelastic analysis of flexible pavements under moving loads. *Materials and Structures*. 2012, vol. 45, p. 1655–1671.

KIM, S. Correlation of locally-based performance of asphalts with their physicochemical parameters. Doctoral thesis in Civil Engineering, Iowa State University. Department of Civil and Construction Engineering, 1994, 183p.

LEE, H. J.; LEE, J. H. and PARK, H. M. Performance evaluation of high modulus asphalt mixtures for long life asphalt pavements. *Construction and Building Materials*. 2007, vol. 21, p. 1079–1087.

LU, X. and REDELIUS, P. Effect of bitumen wax on asphalt mixture performance. *Construction and Building Materials*. 2007, vol. 21, no. 11, p. 1961–1970.

MEI, Y. *et al.* Fatigue life prediction of asphalt pavement based on cumulative damage. *Mechanic Automation and Control Engineering*. 2010, p. 2876–2882.

MENAPACE, I. *et al.* Microstructural properties of warm mix asphalt before and after laboratory-simulated long-term ageing. *Road Materials and Pavement Design*. 2015, vol. 16, no. June, p. 37–41.

MORENO, D. H. Estudio sobre la Composición y la Estructura de los Productos de Destilación Molecular de Fondos de vacío de Petróleos Colombianos por Medio de RMN ^1H y ^{13}C . Tesis de Magíster en Ciencias. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia. Departamento de Química, 2011, 92p.

MOSTAFA, A. *et al.* Modeling shear properties of airport asphalt mixes using different test methods. Taylor & Francis Group. 2008, p. 357–365.

OZER, H. *et al.* Development of the fracture-based flexibility index for asphalt concrete cracking potential using modified semi-circle bending test parameters. *Construction and Building Materials*. 2016, vol. 115, p. 390–401.

SUN, Y.; HUANG, B. and CHEN, J. A unified procedure for rapidly determining asphalt concrete discrete relaxation and retardation spectra. *Construction and Building Materials*. 2015, vol. 93, p. 35–48.

TELTAYEV, B.; KAGANOVICH, Y. and AMIRBAYEV, Y. Evaluation of low temperature stability of bitumen and hot mix asphalt pavement. International Journal of Pavement Research and Technology. 2014, vol. 7, no. 5, p. 1557–1565.

ZAK, J. *et al.* Laboratory Testing of Paving Mixes – Dynamic Material Functions and Wheel Tracking Tests. International Journal of Pavement Research and Technology. 1997, vol. 6, no. 3, p. 147–154.

CAPÍTULO 3

PREDICCIÓN DE PROPIEDADES PETROFÍSICAS DE ROCAS SINTÉTICAS POR RMN DE BAJO CAMPO.

INTRODUCCIÓN

En el área de petróleos los parámetros más importantes de las rocas son la porosidad (ϕ), la permeabilidad (k) y la saturación de agua (S_w), porque permiten cuantificar las reservas, determinar la facilidad de extracción del hidrocarburo y constituyen los primeros pasos para la implementación de metodologías para el Recobro Mejorado de Petróleo (EOR).

La porosidad se conoce como porosidad efectiva (ϕ_e) que es la fracción del volumen total que no incluye el agua ligada a los minerales arcillosos; y la porosidad total (ϕ_t) que es la porosidad efectiva más el volumen del agua ligada a las rocas⁶⁰. Las metodologías para la estimación de la porosidad total, en general, utilizan una o múltiples muestras estándar como referencia para el desarrollo de curvas de calibración con las cuales se realiza la determinación. Clark & Liu⁶¹ compararon los métodos de picnómetro (utilizando ácido sulfúrico) y rayos X para medir porosidad de rocas. Obtuvieron resultados comparables, aunque el método de rayos X es más rápido, confiable y simple, pero, si las porosidades no son uniformes se presenta una dispersión de los resultados. Mccune, Fogler, & Kline⁶² desarrollaron una técnica para obtener relaciones funcionales de permeabilidad-porosidad en medios

⁶⁰ PACHÓN, Z. Determinación de las propiedades petrofísicas de rocas de yacimientos petrolíferos colombianos por métodos de relajación de Resonancia Magnética Nuclear. Tesis de Maestría en Química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias, 2005, 187p.

⁶¹ CLARK, G. L., and LIU, C. H. Quantitative Determination of Porosity by X-Ray Absorption. *Analytical Chemistry*. 1957, vol. 29, no. 10, p. 1539–1541.

⁶² MCCUNE, C. C.; FOGLER, H. S. and KLINE, W. E. An Experimental Technique for Obtaining Permeability-Porosity Relationships in Acidized Porous Media. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*. 1979, vol. 18, no. 2, p. 188–191.

porosos (utilizaron mezcla de HF-HCl). Pero para la piedra caliza encontraron que el aumento en la permeabilidad, resultante de un aumento en la porosidad, es mayor en un orden de magnitud al reportado por otros métodos. En el caso de la piedra arenisca no se encontró que la permeabilidad aumentara con la porosidad tan bruscamente, pero sí aumenta a una tasa aproximadamente un orden de magnitud.

La permeabilidad define la capacidad de flujo en el yacimiento y parte de la fracción recuperable. La permeabilidad se conoce como la permeabilidad absoluta cuando el medio poroso se encuentra completamente saturado por un fluido; la permeabilidad efectiva es cuando más de una fase se encuentra presente en el medio poroso; y la permeabilidad relativa es la relación entre la permeabilidad efectiva y la permeabilidad total. La saturación es el porcentaje de un fluido ocupando el espacio poroso (volumen del fluido dividido en el volumen poroso por 100), y si consideramos que básicamente el volumen poroso de una roca que contiene hidrocarburos, está saturada con petróleo, gas y agua tenemos que la saturación de todos los fluidos es igual a 1.

Estos parámetros son determinados si se cuenta con muestras de rocas y con datos de registros como el sónico o el de neutrón y la densidad. Pero, los costos que implican la extracción de núcleos son muy altos, y la alternativa de la preparación de muestras sintéticas como las preparadas en este trabajo con valores bajos de hidrocarburo (4-6%) en laboratorio es una alternativa viable para correlacionar con los resultados de Resonancia Magnética Nuclear. Esta alternativa a los métodos convencionales para estudio de rocas es por medio de métodos relaxométricos por Resonancia Magnética Nuclear de bajo campo (RMN-BC). Chen⁶³ menciona tres mecanismos de relajación, es decir, relajación Bulk, relajación superficial y relajación debida a la difusión, la relajación superficial es el más importante porque

⁶³ CHEN, J. NMR surface relaxation, wettability and OBM drilling fluids. Doctoral Thesis in Chemical Engineering. Houston: Rice University. Chemical Engineering Faculty. 2005, 210p.

se refiere a la interacción directa entre el fluido y la roca, siendo el principio petrofísico fundamental en las aplicaciones de RMN en pozos. La relajación superficial no depende de la temperatura ni de la presión, y los tiempos de relajación están relacionados con el tamaño del poro a través de este parámetro, por lo tanto, tiempos de relajación cortos corresponden a poros pequeños, mientras que los tiempos largos corresponden a poros grandes.

Los tiempos de relajación T_1 y T_2 permiten obtener información (principalmente) de los fluidos o fracciones presentes en la muestra, a partir de la señal de los protones. Esta señal junto con la información de relajación puede verse afectada por diferentes mecanismos que inducirán un aumento en la velocidad relaxométrica. Las alteraciones son causadas por agentes tanto externos, tales como elementos paramagnéticos o variaciones en las líneas de campo; como internos, tales como el movimiento de las moléculas. Como consecuencia de estos mecanismos las constantes de tiempos de relajación observados muestran un valor aparente desviado del valor real, relacionado solo a la de la molécula. De esta forma se encuentra que el inverso del tiempo de relajación aparente (o velocidad de relajación $1/T_{1,2}^*$), obtiene su valor de la suma del inverso del tiempo de relajación y la contribución de los efectos en las inhomogeneidades en el campo, producto de agentes externos. Matemáticamente este tiempo de relajación se expresa por la Ecuación 3.1.

$$1/T_{1,2}^* = 1/T_{1,2} + 1/T_{1,2}' \quad \text{Ecuación 3.1}$$

donde $T_{1,2}$ es el tiempo de relajación característico de los protones a escala molecular, las interacciones entre protones, movimiento fluctuante del núcleo (generado por el movimiento de traslación de la molécula, de rotación y de vibración, entre otros) y relacionados a la molécula; y del fluido, dado la suma de efectos relaxométricos sufridos a escala molecular. $T_{1,2}'$ es el tiempo de relajación

característico generado por los mecanismos de relajación (ya sean a nivel molecular o macromolecular).

Los mecanismos de relajación a nivel molecular pueden darse como consecuencia de un amplio rango de interacciones. Sin embargo, para el caso del protón, los mecanismos son reducidos a solo unos pocos. Dichos mecanismos, se encuentran relacionados principalmente a las interacciones que presentan los protones con el campo magnético del espectrómetro o que generan fluctuación del campo efectivo en el protón. Específicamente, las principales interacciones que actúan, son los siguientes:

- Los electrones desapareados y/o especies paramagnéticas, las cuales, disueltas en el medio son las responsables de la variación de las líneas de campo, debido a su gran carga electrónica. Por otro lado, los electrones presentes son capaces de interactuar fuertemente con los núcleos de los protones, generando el denominado apantallamiento anisotrópico. Unas de las especies disueltas que generan gran relajación, (vistas principalmente en análisis de alto campo) es el oxígeno, el cual con sus electrones desapareados puede generar perturbación del campo.
- Interacción dipolar, la cual se genera a partir de los campos asociados al espín nuclear del protón generador y que afecta los campos efectivos en los protones aledaños. Estas interacciones dependen de: la magnitud del momento nuclear del protón, la distancia internuclear y estas interacciones pueden darse en par de protones en la molécula o de protones en moléculas en el medio.
- Tiempo de choque, el cual mide el tiempo de correlación entre choques intermoleculares que generan la fluctuación de los campos efectivos de los protones. Este tiempo de correlación está inversamente relacionado a la temperatura y su valor disminuye a medida que aumenta la temperatura de la muestra.

Las interacciones anteriores, son precursores de mecanismos de relajación que se presentan en el orden molecular y que se pueden discernir haciendo uso de la técnica en altos y estables campos magnéticos (2,3 T a 21,1 T). Por otro lado, en el estudio de relaxometría de bajo campo, los mecanismos relaxométricos observados se presentan en un orden macromolecular y el valor de tiempo de relajación $T_{1,2}$ se encuentra relacionado propiamente al fluido. Esto conduce a que los mecanismos descritos anteriormente sean sumados en un valor total sin distinción alguna.

Por lo anterior, para el caso de relaxometría de bajo campo el tiempo de relajación $T_{1,2}$ es definido $T_{1,2B}$ dado por el tiempo de relajación Bulk. Este tiempo de relajación es el tiempo de relajación específico del fluido, con la omisión (supuesta) de todo efecto relaxométrico externo. Principalmente, los mecanismos relaxométricos para bajo campo, son dos: de superficie y de difusión.

Estos últimos efectos están asociados a los choques que presentan las moléculas con las superficies que las contienen y a las dimensiones geométricas del contenedor (área y volumen de los poros de la roca). Principalmente, estos efectos son estudiados en medios porosos y debido a su efecto pueden presentar mayor importancia para el tiempo de relajación del fluido. En general la velocidad relaxométrica generada por este mecanismo en poros, es descrito por la siguiente ecuación:

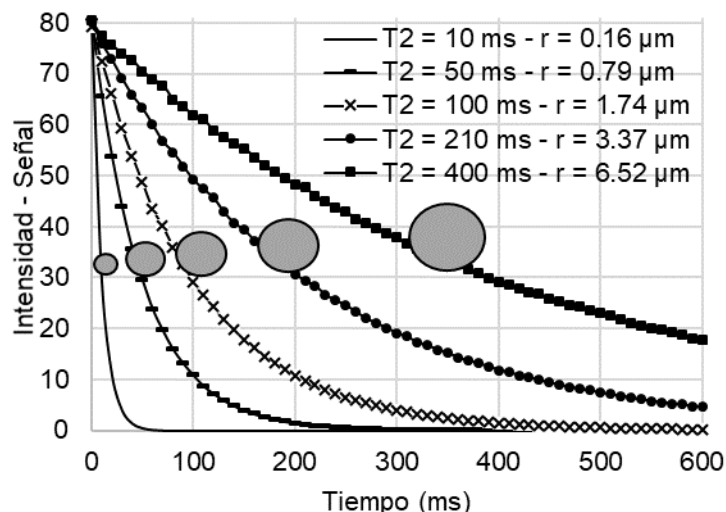
$$1/T_{1,2S} = \rho_{1,2} S/V \quad \text{Ecuación 3.2}$$

donde S es el área superficial del poro, V es el volumen del poro y ρ es la constante relaxométrica de la superficie. Este término proviene de la expresión original planteada por Browstein y Tarr en 1979⁶⁴, y es coherente para los dos tipos de

⁶⁴ BROWNSTEIN, K. R and TARR, C. E. Importance of classical diffusion in NMR studies of water in biological cells. Phys Rev A. 1979, vol. 19, no. 6, p. 2446–53.

tiempos de relajación. El término permite relacionar el tiempo de relajación (principalmente) a las dimensiones de los poros, con la condición del límite de difusión rápida, la cual asume que todos los protones atraviesan el poro e interactúan con la superficie, en un tiempo menor que el necesario por los espines, para relajarse en la superficie; es decir, el efecto del choque con la superficie no presenta alto efecto relaxométrico aun en la presencia de centros relajantes, como iones paramagnéticos. El término de simetría del poro S/V (área/volumen) es el principal parámetro empleado en el estudio de la estructura de la roca ya que permite estimar el tamaño y la distribución de tamaños de poros. Este término, como principal mecanismo de relajación, puede alargar o acortar el tiempo de decaimiento (para el tiempo T_2) o de recuperación (para el tiempo T_1), de las curvas de datos según sea el tamaño del poro. En la Figura 3.1 se muestran las curvas de decaimiento mono-exponencial con el tiempo T_2 específico y un valor de radio de poro aproximado asociado a dicho tiempo T_2 (los datos de radio son experimentales de una roca analizada, sus valores son aproximados).

Figura 3.1. Curvas de decaimiento a un tiempo T_2 y su radio asociado.



Fuente: RUEDA, L. G. Predicción de propiedades petrofísicas de rocas a partir de métodos quimiométricos y del tiempo de relajación medido por RMN- ^1H . Tesis de Maestría en Ingeniería Química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Ingenierías Físico – Químicas, 2017, 188p.

Los efectos relaxométricos expresados por la constante $\rho_{1,2}$ están asociados principalmente a la interacción de los protones con los centros con carga electrónica alta y que generan (como consecuencia) una variación del campo. Los principales generadores de variación en el campo, son los minerales ferromagnéticos y paramagnéticos (como el Fe (III)). Las sustancias paramagnéticas son precursores de altos efectos de relajación y su presencia en por lo menos 1,4% (en este caso de magnetita – Fe_2O_4) genera valores de relaxometría de aproximadamente del 12% del valor observado por el equipo. Este mecanismo de relajación generalmente es relacionado a la relajación del fluido como único contribuyente en el valor aparente, derivando en un tiempo de relajación gobernado por el mecanismo de relajación superficial. Esta simplificación es importante, en el análisis de las curvas de distribución de tiempos de relajación, como predictor de distribución de poro.

Bryan, Kantzas & Mai⁶⁵ mencionan que la técnica de RMN en comparación con las herramientas de registro para la predicción de la viscosidad de crudos pesados y asfalto, el contenido de fluido en el medio poroso tiene alto grado de precisión, adicionalmente contribuye a la descripción cualitativa de la permeabilidad en arenas. Xiao *et al.*⁶⁶ afirman que la técnica de RMN-BC proporciona información petrofísica y química única, tiene una amplia gama de aplicaciones y cuestiones científicas especiales relacionadas con los fluidos en medios porosos. Straley *et al.*⁶⁷ estudiaron rocas saturadas de agua mediante RMN-BC midiendo tiempos de relajación T_2 para obtener la porosidad total. Afirman que las distribuciones de T_2 están estrechamente relacionadas con las distribuciones de tamaño de poro. Xu *et al.*⁶⁸ compararon la determinación de la porosidad convencional (utilizando Helio)

⁶⁵ BRYAN, J.; KANTZAS, A. and MAI, A. Heavy Oil Reservoir Characterization Using Low Field NMR. AAPG Search and Discovery Article. 2008, p. 1–6.

⁶⁶ XIAO, L. *et al.* Development of an NMR system for down-hole porous rocks. Microporous and Mesoporous Materials. 2015, vol. 205, p. 16–20.

⁶⁷ STRALEY *et al.* Core Analysis by Low-Field NMR. The Log Analyst. 1997, p. 84-94.

⁶⁸ XU, H. *et al.* A precise measurement method for shale porosity with low-field nuclear magnetic resonance: A case study of the Carboniferous-Permian strata in the Linxing area, eastern Ordos Basin, China. Fuel. 2015, vol. 143, p. 47–54.

con la obtenida por RMN para rocas con altos contenidos de arcillas (porosidades menores al 1%). Encontraron que el tiempo de eco y el tiempo de espera son los parámetros más importantes para mejorar la precisión de la medición de porosidad por RMN. Hirasaki & Zhang⁶⁹ correlacionaron los tiempos de relajación T_1 y T_2 con la viscosidad, afirman que la pérdida de señal por debajo del tiempo de eco es característico para crudos pesados y que esta correlación depende fuertemente con la temperatura.

Saidian *et al.*⁷⁰ midieron la porosidad y distribución del tamaño de poro en muestras complejas, con contenido orgánico, varios tipos de arcillas, diferentes tamaños de poros. Obtuvieron una confiable correlación entre NMR-Adsorción de N_2 , la principal desventaja de la técnica de N_2 es el intervalo de tamaño de poro limitado (inferior a 200 nm) para medir la distribución del tamaño de poro y la porosidad. Gao & Li⁷¹ estudiaron muestras de baja permeabilidad mediante RMN. Pape *et al.*⁷² estimaron la permeabilidad de rocas de bajas porosidades y pequeños radios de poro. Xie *et al.*⁷³ enumeran los factores que afectan la porosidad en la medida comparativa entre RMN y registros convencionales en la evaluación del yacimiento, debido a que eventualmente resultan diferencias significativas entre ellos. El tiempo de eco (TE) debe ser inferior a 0,35 ms para mejorar el ajuste entre porosidad convencional y RMN, no es aplicable para asfaltos sólidos, minerales paramagnéticos reducen grandemente los tiempos de relajación T_2 de los fluidos presentes en la roca, el índice de hidrógeno (RHI) del agua disminuye con el aumento de la salinidad, el RHI

⁶⁹ 6th INTERNATIONAL CONFERENCE ON MAGNETIC RESONANCE IN POROUS MEDIA. (3: 8-12, SEPTEMBER, 2002: Ulm, Germany). 2002, p. 1–24.

⁷⁰ SAIDIAN, M. *et al.* Porosity and Pore Size Distribution in Mudrocks: A Comparative Study for Haynesville, Niobrara, Monterey, and Eastern European Silurian Formations. Proceedings of the 2nd Unconventional Resources Technology Conference. 2014, p. 1–18.

⁷¹ GAO, H. and LI, H. Determination of movable fluid percentage and movable fluid porosity in ultra-low permeability sandstone using nuclear magnetic resonance (NMR) technique. Journal of Petroleum Science and Engineering. 2015, vol. 133, p. 258–267.

⁷² PAPE, H. *et al.* Permeability prediction for low porosity rocks by mobile NMR. Pure and Applied Geophysics. 2009, vol. 166, no. 5–7, p. 1125–1163.

⁷³ XIE, R. H. *et al.* The influence factors of NMR logging porosity in complex fluid reservoir. Science in China, Series D: Earth Sciences. 2008, vol. 51, no. II, p. 212–217.

de hidrocarburos ligeros disminuye la porosidad por RMN y requiere corrección, la disminución del RHI para crudos pesados disminuye la porosidad RMN y requiere corrección.

Korb⁷⁴ relacionó el proceso de relajación de los fluidos en los poros mediante un desarrollo teórico para los tiempos de relajación T_1 y T_2 . Gruber *et al.*⁷⁵ desarrollaron un nuevo enfoque basado en la transformada de Fourier para estimar la porosidad por RMN. Chang *et al.*⁷⁶ estimaron que la porosidad se correlaciona con los tiempos largos de las curvas de distribución T_2 , y caracterizaron otras propiedades petrofísicas de yacimientos de carbonatos que son un desafío respecto en la interpretación de los registros. Keynon *et al.*⁷⁷ lograron superar inconvenientes de caracterización petrofísica en carbonatos mediante RMN, es decir, obtuvieron buena estimación del agua ligada, diferenciación de texturas a bajas permeabilidades y mejoraron la estimación de la permeabilidad utilizando las curvas de distribuciones T_2 .

Para la permeabilidad (k), la mayoría de trabajos de investigación se basan principalmente en el análisis de las curvas de distribución de tiempos de relajación donde se extrae el valor $T_{2\text{cutoff}}$ (T_{2c}) que es el valor promedio de los tiempos de relajación que divide el espectro T_2 en dos partes: el agua ligada y el agua libre⁷⁸. El agua ligada corresponde a los poros de adsorción que no pueden drenarse fácilmente debido a las fuerzas capilares, mientras que el agua libre corresponde a

⁷⁴ KORB, J. P. Multi-scales nuclear spin relaxation of liquids in porous media. *Comptes Rendus Physique*. 2010, vol. 11, p. 192–203.

⁷⁵ GRUBER, F. K. *et al.* A new approach for the estimation of the porosity in NMR. *IEEE - International Conference on Acoustics, Speech and Signal Processing*. 2011, p. 1797–1800.

⁷⁶ CHANG, D. *et al.* Effective porosity, producible fluid and permeability in carbonates from NMR logging. *The Log Analyst*. 1997, vol. 38, no. 2, p. 60–72.

⁷⁷ KENYON, W. E. *et al.* A Laboratory Study of Nuclear Magnetic Resonance Relaxation and its Relation to Depositional Texture and Petrophysical Properties - Carbonate Thamama Group, Mubarratz Field, Abu Dhabi. Paper SPE 29886 Presented at the SPE Middle East Oil Show. 1997, p. 11-14.

⁷⁸ YAO, Y. *et al.* Petrophysical characterization of coals by low-field nuclear magnetic resonance (NMR). *Fuel*. 2010, vol. 89, p. 1371–1380.

los poros de filtración que pueden drenarse. Por lo tanto, el agua ligada en los poros de adsorción tiene un tiempo de relajación $T_2 < T_{2c}$ característico, mientras que el agua libre en los poros de filtración tiene $T_2 > T_{2c}$.

La determinación precisa de T_{2c} es un paso crítico en la estimación de volúmenes de fluidos ligados y libres, así como la permeabilidad y la distribución del tamaño de poro. Trabajos como el de Ríos *et al.*⁷⁹ demostraron que aplicar PLS para la predicción de la permeabilidad (mD) supera los resultados obtenidos por modelos clásicos. Huang⁸⁰ estudio los dos modelos de permeabilidad usados frecuentemente basados en el logarítmico medio de la distribución del tiempo de relajación y agua irreducible. El segundo resultó ser más adecuado cuando el aceite esté presente. Allen *et al.* y otros investigadores^{81,82,83,84} determinaron permeabilidad y el tamaño de poro en muestras de carbonatos por RMN. En medios porosos saturados con una mezcla de un crudo y salmuera, el análisis de las mediciones de relajación o difusión a menudo es ambiguo debido a la dificultad de diferenciar las señales de la fase mojable y no-mojable. Se han desarrollado investigaciones con secuencias Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) de diferentes tiempos de eco que tienen diferentes sensibilidades de difusión⁸⁵. LaTorraca *et al.*⁸⁶

⁷⁹ RÍOS, E. H. *et al.* Modeling rock permeability from NMR relaxation data by PLS regression. *Journal of Applied Geophysics*. 2011, vol. 75, p. 631–637.

⁸⁰ HUANG, C. C. Estimation of rock properties by NMR relaxation methods. Master of Science. Houston: Rice University. Chemical Engineering Faculty. 1997, 196p.

⁸¹ ALLEN, D. F. *et al.* The practical application of NMR logging in carbonates: 3 case studies. Paper 2001 K Presented at the SPWLA 42nd Annual Logging Symposium, Houston, Texas, USA. June 17–20, 2001.

⁸² AMABEOKU, M. O. *et al.* Calibration of permeability derived from NMR logs in carbonate reservoirs. Paper SPE 68085 Presented at the SPE Middle East Oil Show, Bahrain, March 17–20, 2001.

⁸³ LUCIA, F. J. Rock-fabric/petrophysical classification of carbonate pore space for reservoir characterization. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 1995, vol. 79, no. 9, p. 1275–1300.

⁸⁴ LOGAN, W. D. *et al.* Practical Application of NMR Logging in Carbonate Reservoirs. *SPE Reserv. Eval. Eng.* 1998, vol. 1, no. 5, p. 438–448.

⁸⁵ FREEDMAN *et al.* A new NMR method of fluid characterization in reservoir rocks: Experimental confirmation and simulation results. *SPEJ*. 2001, vol. 7, p. 452–64.

⁸⁶ LATORRACA *et al.* Low-field NMR determinations of the properties of heavy oils and water-in-oil emulsions. *Magnetic Resonance Imaging*. 1998, vol. 16, no. 5–6, p. 659–662.

concluyen que debido a la alta densidad y viscosidad de los crudos los datos obtenidos por RMN requieren correcciones para la estimación precisa de saturación de aceite en el medio poroso. Hürlimann *et al.*⁸⁷ mediante funciones de distribución difusión-relajación para diferentes estados de saturación con salmuera y crudo determinaron la fase mojable, no mojable, disposición geométrica de las fases. La mojabilidad y la relajación superficial RMN están relacionadas entre sí⁸⁸.

En general, se observa que existen diferentes tipos de muestras en sistemas crudo-roca que son un reto para su caracterización, pero, muy pocos trabajos han estudiado sistemas fondos de vacío-roca, y cuyos resultados se podrían extrapolar a rocas de yacimientos de crudos ultrapesados. En este trabajo se empleó una metodología diferente a la que convencionalmente se utiliza, de los núcleos extraídos en el capítulo 2 se seleccionaron al azar algunos (15/26) para caracterizar sus propiedades petrofísicas. Estos núcleos fueron escogidos de los 26 sin ensayar, y con características composicionales similares a los yacimientos en Colombia (volumen poroso entre 10 a 15%). A los núcleos seleccionados se estudiaron las correlaciones entre las propiedades petrofísicas con su granulometría, contenido de asfalto, propiedades de deformación y los datos de relaxometría de bajo campo (RMN-BC) utilizando los coeficientes de correlación de Pearson y Spearman. Seguidamente se obtuvieron modelos de predicción de las propiedades mediante los datos de RMN-BC, utilizando Regresión de Componentes Principales (PCR) y Regresión de Mínimos Cuadrados Parciales (PLS). Además, el uso de fracciones pesadas es importante considerarlo ya que en la actualidad los procesos de extracción y aumento en la fracción de recobro en Colombia están enfocados a crudos pesados.

⁸⁷ HÜRLIMANN *et al.* Diffusion-relaxation distribution functions of sedimentary rocks in different saturation states. *Magnetic Resonance Imaging*. 2003, vol. 21, no. 3–4, p. 305–310.

⁸⁸ CHEN, J.; HIRASAKI, G. J. and FLAUM, M. NMR wettability indices: Effect of OBM on wettability and NMR responses. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2006, vol. 52, p. 161–171.

3.1. PARTE EXPERIMENTAL

3.1.1. Análisis petrofísicos de los núcleos seleccionados. De los 26 núcleos extraídos y estudiados en el punto 2.1.2 se escogieron al azar 15 para el análisis petrofísico y se les determinó porosidad y permeabilidad, y después se saturaron durante tres periodos de tiempo consecutivos (1h, 2h y 6h).

3.1.1.1. Porosidad. El método utilizado para calcular el volumen de poro fue el desplazamiento de gas (Helio) usando el porosímetro Core Pet, que se rige por la ley de Boyle (Norma API RP-40). Los 15 núcleos se calentaron a 70°C durante 24 h para asegurar las muestras libres de agua ligada.

La Ecuación 3.3 se utilizó para el cálculo de la porosidad efectiva de la muestra:

$$\phi = \left[1 - \frac{V_g}{V_T} \right] \quad \text{Ecuación 3.3}$$

donde V_g es el volumen de grano y V_T es el volumen total de la muestra.

3.1.1.2. Permeabilidad. El método utilizado fue el desplazamiento de gas (N_2) usando el permeámetro en estado estable semi-automático marca Core Pet, que sigue la ley de Darcy. La Ecuación 3.4 se utiliza para el cálculo de la permeabilidad absoluta (k) de la muestra:

$$q = K \frac{A \Delta P}{\mu \Delta x} \quad \text{Ecuación 3.4}$$

donde q es la rata de flujo en cm^3/s , A es el área transversal de la roca en cm^2 , μ es la viscosidad del fluido en cP y ΔP es la diferencia de presión en atmósferas a una

distancia Δx en cm. De esta manera la K es dada en unidades de Darcy. La unidad más usada es el milidarcy (mD).

3.1.1.3. Saturación con salmuera. Los 15 núcleos seleccionados se secaron a 70°C, por 24 horas, para garantizar que no contenían agua (la preparación de los núcleos se realizó en caliente de los minerales y el asfalto, es decir, se asegura que no contiene agua ligada o no movable), seguidamente se enfriaron a temperatura ambiente en un desecador y se pesaron a temperatura ambiente.

Los núcleos se introdujeron en una probeta con salmuera sintética de 5500 ppm de NaCl y se sometieron al vacío durante tres diferentes tiempos consecutivos ($t = 1\text{h}$, 2h y 6h) para que la salmuera invadiera el sistema poroso, después de cada tiempo se pesó la muestra para conocer la cantidad de salmuera dentro del medio poroso. Se denominó S1 a la saturación para el periodo de tiempo de 1h ; S2 a la de 2h y S3 a la de 6h .

3.1.2. Aplicación de RMN-BC a los núcleos caracterizados y saturados con salmuera. Se obtuvieron las curvas de relación T_2 mediante la secuencia CPMG.

La secuencia CPMG se utilizó empleando la aplicación `t2_cpmg_table_mq.app` del software Minispec, empleando la secuencia de pulso CPMG. Las condiciones de adquisición para todos los núcleos extraídos se muestran en la Tabla 3.1 Para mejorar la relación señal/ruido se cambió el valor del RD utilizado en los anteriores capítulos.

Las curvas de tiempos de relajación T_2 se convirtieron a curvas de distribución mediante Transformada Inversa de Laplace (ILT). El software usado para desarrollar la ILT, es la aplicación `Contin_ILT.app` programada en el software del equipo, y

emplea el método de regularización de Tikonov. Se empleó un total de 500 términos exponenciales en un rango de 0,01 a 10000 ms para todas las muestras.

Tabla 3.1. Parámetros de adquisición de la secuencia CPMG para los núcleos extraídos.

Parámetro	Valor
No. de Barridos (NS)	512
Ganancia (RG)	76 dB
R. Delay (RD)	0,25 s
Tiempo de Adquisición (TA)	100 ms
Tiempo de Eco (TE)	0,05
No. de Ecos (NE)	1000
Datos obtenidos	1000
Relación S/R promedio	12

Para todas las curvas de tiempos de relajación y de distribución, se realizó un arreglo de datos mediante integración numérica: por trapecios continuo a 100 rangos. Esto se aplica con el fin de definir un rango de datos corto, que comprendiera la información de la intensidad de la señal y del tiempo. Para las curvas de distribución a 100 rangos fueron adicionalmente normalizadas, expresando los valores f mediante la Ecuación 1.1.

3.1.3. Desarrollo de los modelos de predicción de propiedades petrofísicas de los núcleos seleccionados a partir de RMN-BC y métodos quimiométricos.

3.1.3.1. Análisis estadístico de las propiedades petrofísicas y datos RMN.

Mediante el coeficiente de correlación de Pearson (r) y Spearman (r_s) con el valor-P para determinar la significancia del 95% se determinó la relación entre pares de variables.

Las variables estudiadas fueron granulometría, contenido de asfalto y temperatura del punto 3.1.1, y los datos determinados de las curvas de distribución (t_1 - t_3 , A1-A3) del punto 3.1.2. El software utilizado en este trabajo fue Statgraphics®. Los

datos fueron normalizados convirtiéndolos en valores adimensionales mediante la Ecuación 1.5.

3.1.3.2. Regresión de componentes principales (PCR). Las correlaciones entre las propiedades petrofísicas (porosidad y permeabilidad) y los datos relaxométricos obtenidos de las curvas de tiempos de relajación T_2 (tr_1 , tr_2 , ..., tr_{100}) por RMN-BC de los núcleos extraídos se determinaron utilizando el método PCR.

Durante el análisis estadístico multivariable, se redujeron las variables independientes (datos RMN-BC) mediante análisis de componente principales (PCA). Para la propiedad porosidad las variables independientes fueron los primeros 500 de 1000 datos brutos de las curvas de tiempos de relajación T_2 (t_1 , t_2 , ..., t_{500}) obtenidas por RMN-BC en el punto 3.1.2. Para la propiedad permeabilidad las variables independientes fueron la temperatura, granulometría y los 100 rangos de integración numérica por trapecios continuos de las curvas de tiempos de relajación T_2 (tr_1 , tr_2 , ..., tr_{100}) obtenidas por RMN-BC en el punto 3.1.2.

3.1.3.3. Regresión de Mínimos Cuadrados Parciales (PLS). La correlación entre los datos experimentales de los diferentes periodos de saturación con los datos de RMN-BC se determinaron usando PLS.

Este procedimiento de regresión consiste en encontrar un conjunto de variables latentes (VL) o factores en X, utilizando toda la información de la matriz X (Datos de RMN-BC) con la información contenida en la matriz de la propiedad a determinar Y.

Una vez transformadas a valores adimensionales las matrices **X** e **Y**, cada una de las matrices se descompone en una suma de A factores calculados simultáneamente:

$$\mathbf{X} = \sum_{a=1}^A \mathbf{t}_a \mathbf{p}_a^T + \mathbf{E} = \mathbf{TP}^T + \mathbf{E} \quad \text{Ecuación 3.5}$$

$$\mathbf{Y} = \sum_{a=1}^A \mathbf{u}_a \mathbf{q}_a^T + \mathbf{F} = \mathbf{UQ}^T + \mathbf{F} \quad \text{Ecuación 3.6}$$

y entonces realizar una regresión entre los scores de $\mathbf{X}$ y de $\mathbf{Y}$ ($\mathbf{t}$ y $\mathbf{u}$),

$$\hat{\mathbf{u}}_a = \hat{b}_a \mathbf{t}_a \quad (\text{en su forma lineal}) \quad \text{Ecuación 3.7}$$

donde $\hat{b}_a = \frac{\mathbf{u}_a^T \mathbf{t}_a}{\mathbf{t}_a^T \mathbf{t}_a}$, juegan el papel de los coeficientes de regresión en los modelos MLR.

Sin embargo, las componentes principales fueron calculadas para ambos bloques en forma separada, de tal forma que ellos tienen una relación débil entre sí; sería mejor dar a cada bloque información del otro, de tal forma que componentes ligeramente rotados, resultaran en un mejor ajuste al momento de la regresión.

Después de una serie de operaciones, $\mathbf{t}$ puede usarse en la regresión, y los residuales se calculan de:

$$\mathbf{E} = \mathbf{X} - \mathbf{t}_1 \mathbf{p}_1^T \quad \text{Ecuación 3.8}$$

$$\mathbf{F} = \mathbf{Y} - \mathbf{u}_1 \mathbf{q}_1^T \quad \text{Ecuación 3.9}$$

y, para encontrar la relación que será usada para predicción, $\mathbf{u}_h$ se reemplaza por su estimador,

$$\hat{\mathbf{u}}_h = \hat{b}_h \mathbf{t}_h \quad \text{Ecuación 3.10}$$

La relación mixta entre las matrices $\mathbf{X}$ y $\mathbf{Y}$ es: $\mathbf{Y} = \mathbf{TBQ}^T + \mathbf{F}$, donde $\|\mathbf{F}\|$ debe ser minimizada. La suma $\mathbf{Y} = \sum_{a=1}^A \mathbf{b}_a \hat{\mathbf{t}}_a \mathbf{q}_a^T$ es sobre todas las dimensiones que se quieran incluir en el PLS.

En resumen, el procedimiento de regresión PLS tiene dos pasos: (1) entrenamiento o calibración y (2) una ejecución de predicción. Este último mediante el procedimiento de validación cruzada.

La predicción de la saturación se realizó utilizando los 100 rangos de integración numérica por trapecios continuos de las curvas de tiempos de relajación T_2 (tr1, tr2, ..., tr100) obtenidas por RMN-BC en el punto 3.1.2.

Se utilizó la prueba de Fisher para evaluar el nivel de significación del 5%. La validación cruzada (*Leave One Out – LOO*) se aplicó en los métodos PCR y PLS.

3.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.2.1. Propiedades petrofísicas de los núcleos sintéticos. La granulometría de para los 15 núcleos seleccionados se muestra en la Tabla 3.2. En la Tabla 3.3 se muestran los estadísticos para la granulometría.

Tabla 3.2. Franjas granulométricas para los núcleos seleccionados.

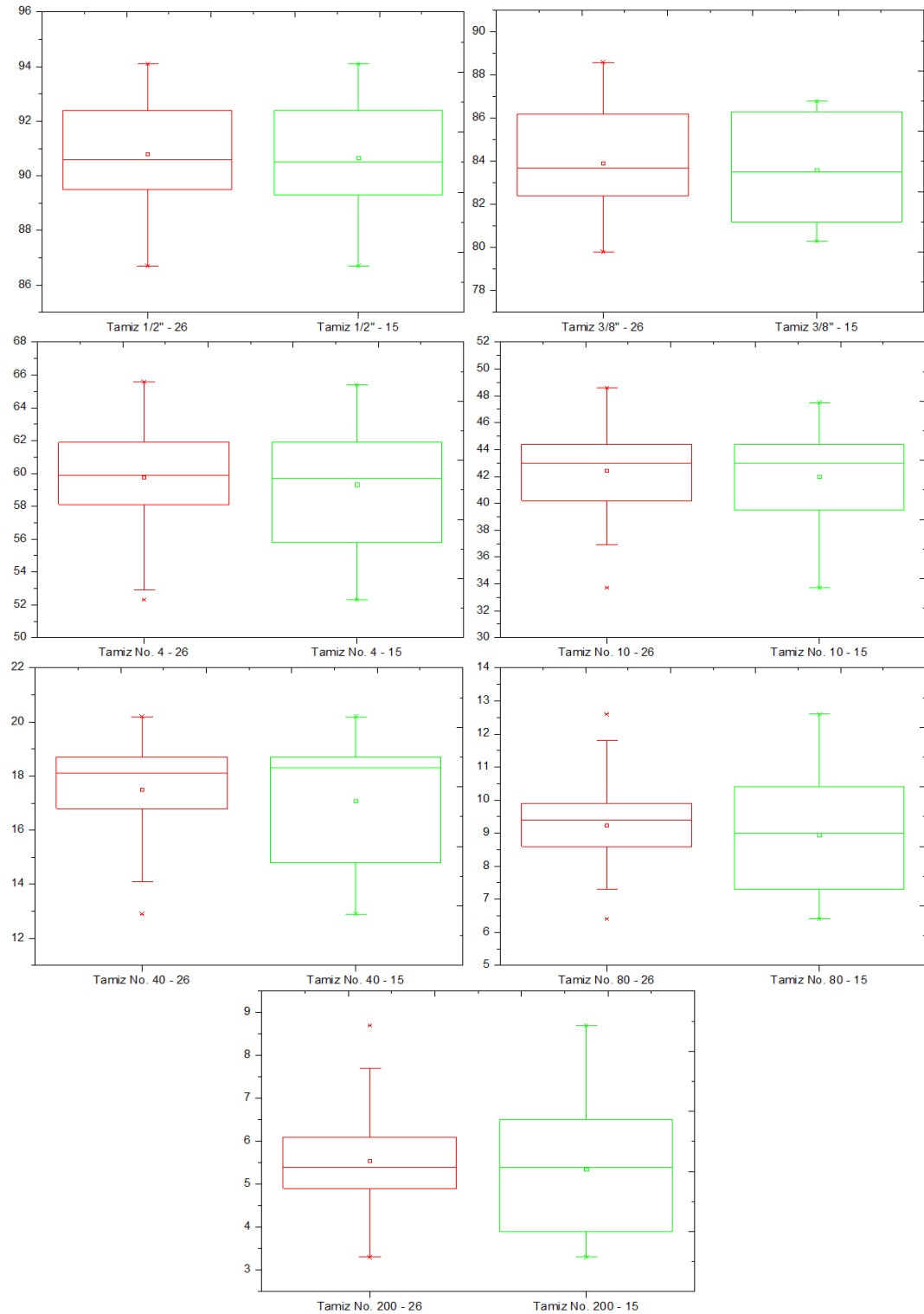
Briqueta	Tamiz (mm/ U.S. Standard)							
	19,0	12,5	9,5	4,75	2,00	0,425	0,180	0,075
	3/4"	1/2"	3/8"	No. 4	No. 10	No. 40	No. 80	No. 200
N1	100	88,5	81,6	60,3	43,3	16,8	8,4	4,9
N2	100	89,5	82,5	58,1	39,7	13,0	6,5	3,6
N3	100	88,1	82,4	55,0	37,7	14,8	7,3	3,9
N4	100	89,8	83,5	59,5	42,2	14,1	6,4	3,3
N5	100	94,1	86,2	65,4	47,5	17,1	8,1	4,7
N6	100	90,5	84,0	52,3	33,7	12,9	6,5	3,4
N7	100	92,5	86,7	61,9	44,4	18,6	10,4	6,6
N8	100	90,8	80,3	55,8	39,5	19,5	12,6	8,7
N9	99,2	89,3	80,6	61,8	44,8	19,2	11,4	7,7
N10	100	90,3	81,2	55,2	38,1	15,8	8,7	5,6
N11	100	91,8	86,8	60,6	42	18,6	9,7	5,6
N12	100	93,1	84,5	59,7	43,2	20,2	10,7	6,5
N13	100	92,4	86,3	62	44,1	18,3	9,4	5,4
N14	100	92,4	86,6	63,8	46,7	18,6	9,2	5
N15	100	86,7	80,6	58,6	43,0	18,7	9,0	5,4

Tabla 3.3. Estadísticos descriptivos de la granulometría para las 15 briquetas.

Briqueta	Tamiz (mm/ U.S. Standard)							
	3/4"	1/2"	3/8"	No. 4	No. 10	No. 40	No. 80	No. 200
Promedio	99,9	90,65	83,59	59,33	41,99	17,08	8,95	5,35
Varianza	0,04	4,253	6,084	12,794	13,475	5,789	3,403	2,406
DS	0,21	2,062	2,467	3,577	3,671	2,406	1,845	1,551
CV	0,2%	2%	3%	6%	9%	14%	21%	29%
Error Estándar	0,05	0,532	0,637	0,924	0,948	0,621	0,476	0,400
Mínimo	99,2	86,7	80,3	52,3	33,7	12,9	6,4	3,3
Máximo	100	94,1	86,8	65,4	47,5	20,2	12,6	8,7
Curtosis Estandarizada	11,9	-0,47	-1,31	-0,25	0,32	-0,74	-0,36	0,12

En la Figura 3.2 se muestran los gráficos Box-Plot para los datos de granulometría en comparación con los 26 núcleos estudiados en el capítulo 2.

Figura 3.2. Gráficos Box-Plot comparativo para la granulometría de las briquetas seleccionadas.



Se observa que en la mayoría de las distribuciones la dispersión es mayor para las muestras seleccionadas en este capítulo (15 de 26 núcleos). Los resultados petrofísicos de los 15 núcleos sin saturar se presentan en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4. Resultados de la caracterización petrofísica para los 15 núcleos extraídos.

Núcleos	$\emptyset$ (%)	k (mD)	V_T (cm ³)	V_{poroso} (cm ³)	Peso (g)	CA (%)	AI (%)
N1	4,98	0,1185	55,761	2,777	129,9898	4,9	10,78
N2	9,47	653,915	55,646	5,270	123,7763	5	11,18
N3	8,96	128,75	54,840	4,914	123,0875	4,7	11,59
N4	10,25	1532,75	55,761	5,716	123,2682	5	10,4
N5	8,64	707,41	54,783	4,733	123,3155	4,4	11,48
N6	8,91	55,86	55,821	4,974	125,2122	5,4	9,49
N7	7,44	54,535	54,200	4,032	123,6425	4,8	11,12
N8	0	54,575	54,154	0	121,1237	5,6	8,04
N9	7,73	50,86	55,992	4,328	127,3708	4,4	12,13
N10	6,15	0	55,646	3,422	128,0277	5	10,89
N11	10,64	913,475	55,876	5,945	122,7311	5,4	9,76
N12	1,84	0,116	55,876	1,028	132,2150	6	7,49
N13	8,07	696,105	54,148	4,370	122,4010	5,3	9,62
N14	10,83	1834,68	54,316	5,882	119,5193	5,3	9,13
N15	24,65	0	55,358	13,646	124,2609	4,6	10,77

Nota: $\emptyset$ - porosidad; k – permeabilidad; V_T – volumen físico total de la muestra; V_{poroso} – volumen poroso; CA – Contenido de asfalto; AI – Índice de Amplitud.

El núcleo extraído identificado con N8 presentó un valor de 0% de porosidad y tiene los mayores valores para los tamices No. 80 (12,6%) y No. 200 (8,7%), y muestra mayor gravedad Bulk (2,4003) y Flujo (6,04 mm). Es posible que el calentamiento junto con su alta densidad y mayor contenido de finos cerraron todos los espacios vacíos de la muestra. La muestra N15 presento el mayor valor de porosidad, pero sus valores de estabilidad y flujo no están fuera de la especificación, no se consideran atípicos. Las muestras N10 y N15 presentan permeabilidad cero. El contenido de asfalto (CA) mostrado en la Tabla 3.4 se determinó mediante la norma ASTM D2172 para cada una de las 15 muestras preparadas. Los estadísticos para las propiedades se presentan en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5. Estadísticos de las propiedades para los 15 núcleos.

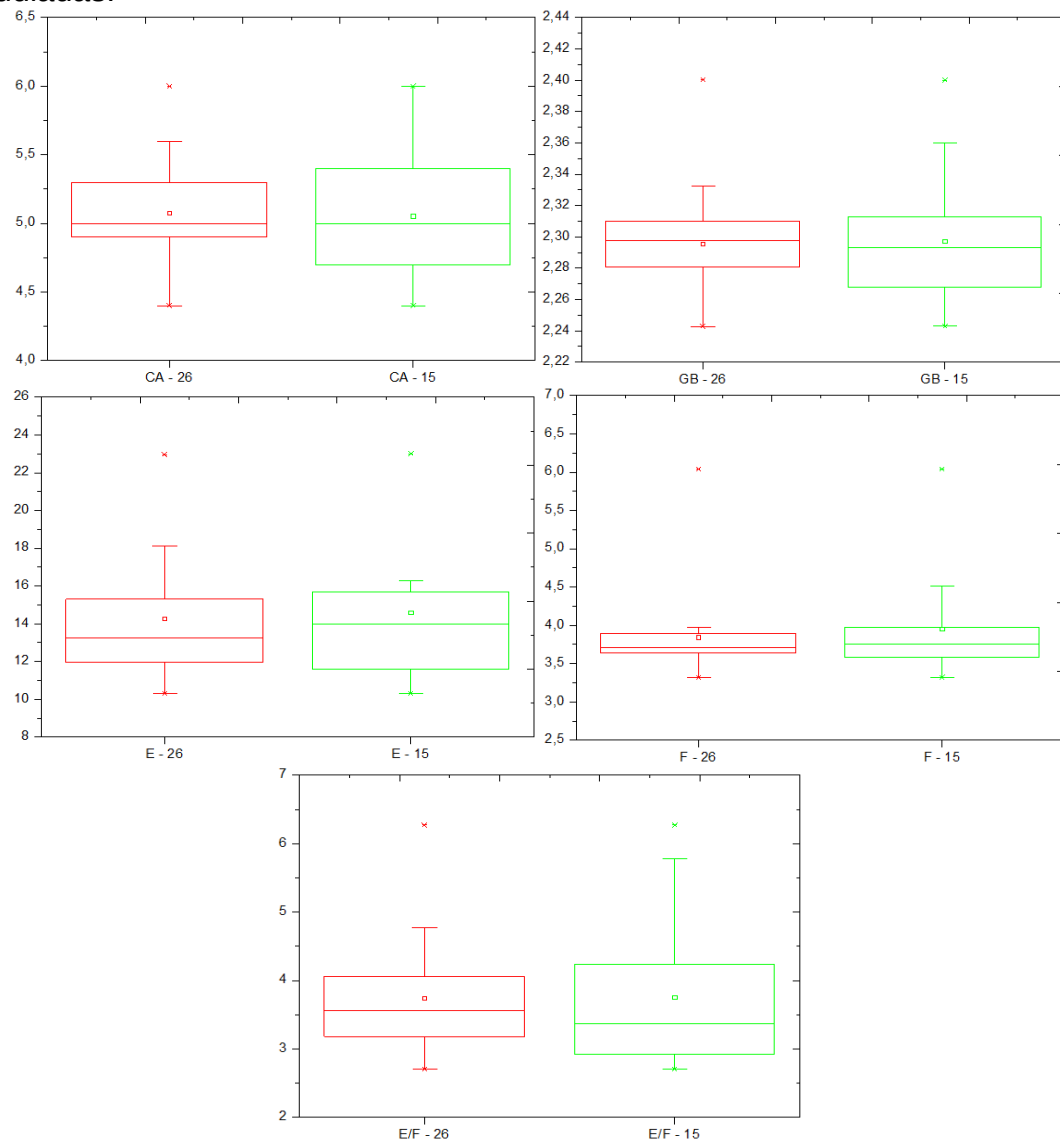
Estadísticos	k (mD)	Ø (%)	Peso (g)	T (°C)	AI (%)	V _T (cm³)	V _{poroso} (cm³)	CA (%)	GB	E (kN)	F (mm)	E/F (kN/mm)
Promedio	445,54	8,57	124,6	157,8	10,2	55,21	4,74	5,05	2,30	14,61	3,95	3,75
Varianza	358072	29,3	11,4	8,3	1,7	0,5	9,0	0,20	0,002	14,7	0,43	1,13
DS	598,4	5,4	3,38	2,8	1,32	0,7	3,0	0,45	0,04	3,84	0,66	1,06
CV	134%	63%	3%	2%	13%	1%	63%	9%	2%	26%	17%	28%
Error std.	154,5	1,4	0,87	0,7	0,34	0,18	0,77	0,11	0,01	0,99	0,17	0,2
Mínimo	0	0	119,5	152	7,49	54,1	0	4,4	2,243	10,3	3,32	2,7
Máximo	1834,7	24,6	132,2	160	12,1	55,9	13,6	6	2,4	23	6,04	6,2
Curtosis Estd.	0,7	4,5	0,4	-0,9	0,0	-1,2	4,5	-0,1	1,3	1,1	5,8	1,1

Nota: k – Permeabilidad; Ø – Porosidad; T – Temperatura; AI – Índice de Amplitud; V_T – Volumen geométrico del núcleo; V_{poroso} – Volumen poroso; CA – Contenido de asfalto; GB – Gravedad Bulk; E – Estabilidad; F – Flujo; E/F – Relación E/F; DS – Desviación estándar; CV – Coeficiente de variación.

En la Tabla 3.5 se observa que la porosidad, volumen poroso y Flujo se desvían de una distribución normal. Los núcleos identificados con N8 (4,79) y N12 (4,83) presentaron bajos valores para el índice de amplitud (AI) ya que presentan los menores valores de porosidad (N8 = 0%; N12 = 1,84%), pero, para la muestra N14 que presento la máxima permeabilidad (1834,68 mD) fue el menor valor del índice de amplitud (4,53). Para la permeabilidad se explica porque contiene los mayores valores en la granulometría para el tamiz 3/8" (96,6%), tamiz No. 4 (63,8%) y tamiz No. 10 (46,7%).

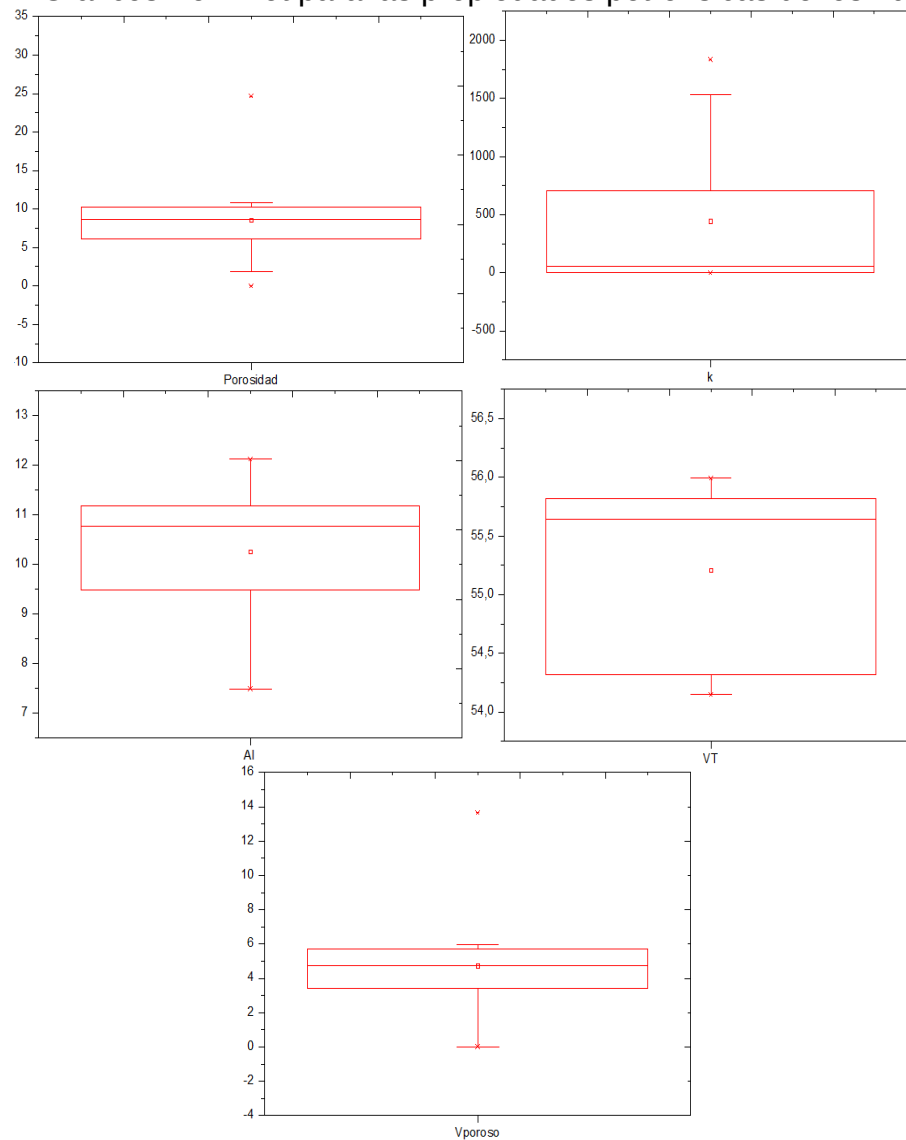
En la Figura 3.3 se muestran los gráficos Box-Plot comparativo para las propiedades presentadas en la Tabla 3.4 y la Tabla 2.14. Se observa el mismo comportamiento que para la granulometría, es decir, mayor dispersión para los 15 núcleos seleccionados en este capítulo. Sin embargo, el análisis ANOVA de la granulometría y propiedades no mostró diferencias significativas entre los dos conjuntos de muestras (26/15).

Figura 3.3. Gráficos Box-Plot comparativo para las propiedades de las briquetas estudiadas.



En la Figura 3.4 se muestran los gráficos Box-Plot para las propiedades petrofísicas presentadas en la Tabla 3.5. Se observan distribuciones asimétricas y valores discordantes.

Figura 3.4. Gráficos Box-Plot para las propiedades petrofísicas de los núcleos.



Nota: k – Permeabilidad; AI – Índice de Amplitud; V_T – Volumen geométrico del núcleo; V_{poroso} – Volumen poroso.

Para revisar la calidad de la roca en función de la porosidad y permeabilidad, en la Tabla 3.6 se muestra la clasificación de los 15 núcleos sintéticos seleccionados. Se observa que el 73% de la porosidad y 23% de la permeabilidad en los núcleos se clasifica como REGULAR, y el 40% de la permeabilidad se clasifica como ALTA.

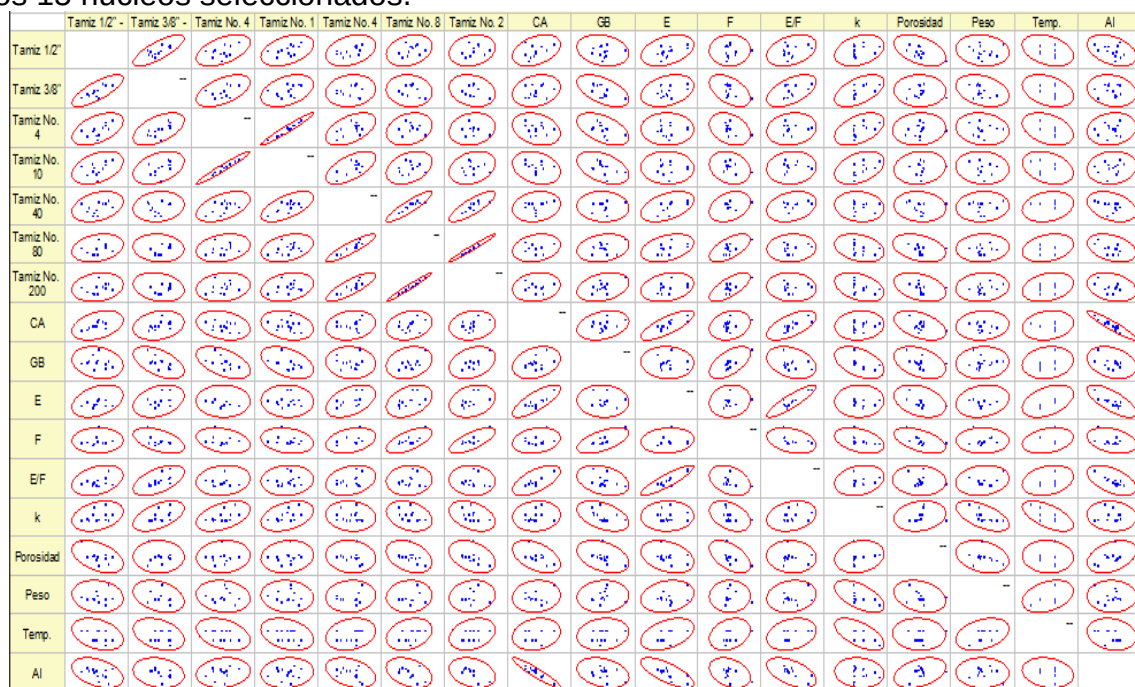
Tabla 3.6. Resultados de la clasificación para los 15 núcleos extraídos.

Núcleos	$\emptyset$ (%)	Clasificación	k (mD)	Clasificación
N1	4,98	Mala	0,1185	Muy mala
N2	9,47	Regular	653,915	Alta
N3	8,96	Regular	128,75	Aceptable
N4	10,25	Regular	1532,75	Alta
N5	8,64	Regular	707,41	Alta
N6	8,91	Regular	55,86	Regular
N7	7,44	Regular	54,535	Regular
N8	0	Mala	54,575	Regular
N9	7,73	Regular	50,86	Regular
N10	6,15	Regular	0	Muy mala
N11	10,64	Regular	913,475	Alta
N12	1,84	Mala	0,116	Muy mala
N13	8,07	Regular	696,105	Alta
N14	10,83	Regular	1834,68	Alta
N15	24,65	Alta	0	Muy mala

Nota: $\emptyset$ - porosidad; k – permeabilidad; V_T – volumen físico total de la muestra; V_{poroso} – volumen poroso; CA – Contenido de asfalto.

En la Figura 3.5 se muestran las matrices de dispersión para la granulometría y propiedades de los 15 núcleos.

Figura 3.5. Matriz de dispersión para la granulometría y propiedades obtenidas de los 15 núcleos seleccionados.



En la Tabla 3.7 se muestran las correlaciones significativas entre propiedades calculadas para los 15 núcleos. Se observa que la gravedad Bulk, relación E/F y permeabilidad se correlaciona con el tamiz 3/8". El contenido de asfalto se correlaciona negativamente con el índice de amplitud (-0,9) y el RHI (-0,7), mientras que positivamente con la Estabilidad (0,8) y relación E/F (0,6). La estabilidad se correlaciona con la relación E/F y AI, el flujo se correlaciona negativamente con la porosidad (-0,7) y el volumen poroso (-0,7). El flujo consiste en la deformación longitudinal del núcleo, es decir, si el sistema asfalto-roca se encuentra sometidos a grandes presiones deformándolo perpendicular a la dirección de la fuerza aplicada su porosidad disminuirá.

Tabla 3.7. Coeficientes de correlación para las propiedades petrofísicas.

Muestras		15 briquetas		
Correlación entre	<i>r</i>	Correlación entre	<i>r</i>	<i>r_s</i>
Tamiz 3/8"- Tamiz 1/2"	0,8	CA - E/F	0,6	
Tamiz 3/8"- No. 4	0,5	CA - AI	-0,9	
Tamiz 3/8"- GB	-0,5	E - E/F	0,9	
Tamiz 3/8"- E/F	0,6	E - AI	-0,7	
Tamiz 3/8"- k	0,5	E/F - AI	-0,5	
Tamiz No. 4 - No. 10	1	k - Peso	-0,6	
Tamiz No. 4 - GB	-0,5	k - Temperatura	-0,6	
Tamiz No. 10 - No. 40	0,6	Ø - V _{poroso}	1	
Tamiz No. 40 - No. 80	0,9	V _T - Peso	0,7	
Tamiz No. 40 - No. 200	0,8	A - AI	0,8	
Tamiz No. 40 - AI	-0,6	A - V _T	0,5	
Tamiz No. 80-No. 200	1	F - Ø		-0,7
CA - E	0,8	F - V _{poroso}		-0,7

Nota: CA – Contenido de asfalto; AI – Índice de amplitud; k – permeabilidad; Ø – Porosidad, k – permeabilidad, F - Flujo.

3.2.2. Saturación de los núcleos. Debido a que los núcleos utilizados tienen asfalto, los valores de porosidad y permeabilidad determinados convencionalmente se deben al espacio libre o disponible. El volumen del asfalto, cuya densidad es de 1,024 g/mL, de cada una de las 15 muestras se reporta en la Tabla 3.8.

Tabla 3.8. Datos para el cálculo del volumen de asfalto en las muestras.

Muestras	CA (%)	Peso inicial (g)	Volumen de asfalto	V _{poroso Total}	T (°C)
N1	4,9	129,9898	6,22	9,00	160
N2	5	123,7763	6,04	11,31	155
N3	4,7	123,0875	5,65	10,56	160
N4	5	123,2682	6,02	11,73	155
N5	4,4	123,3155	5,30	10,03	155
N6	5,4	125,2122	6,60	11,58	160
N7	4,8	123,6425	5,80	9,83	155
N8	5,6	121,1237	6,62	6,62	160
N9	4,4	127,3708	5,47	9,80	160
N10	5	128,0277	6,25	9,67	155
N11	5,4	122,7311	6,47	12,42	160
N12	6	132,215	7,75	8,77	160
N13	5,3	122,401	6,34	10,71	160
N14	5,3	119,5193	6,19	12,07	152
N15	4,6	124,2609	5,58	19,23	160

Nota: CA – Contenido de asfalto; T – Temperatura.

En la Tabla 3.9 se presentan los estadísticos para el volumen de asfalto y volumen poroso total de los núcleos.

Tabla 3.9. Estadísticos del volumen de asfalto para los 15 núcleos.

Briqueta	Volumen de asfalto	V _{poroso Total}
Promedio	6,15	10,89
Varianza	0,36	7,54
DS	0,60	2,75
CV	9,8	25,23
Error Estándar	0,16	0,71
Mínimo	5,3	6,62
Máximo	7,75	19,23
Curtosis Estandarizada	2,05	4,99

Los resultados de saturación con salmuera (S1, S2 y S3) para los tres diferentes periodos de tiempos (1, 2 y 6 horas) se presentan en la Tabla 3.10. Se observa que el menor valor de saturación es de la muestra N12 (0,43 g), debido a que presentan la menor permeabilidad, menor porosidad (consecuentemente presenta el más bajo volumen poroso de 1,028 cm³), y el mayor contenido de asfalto, es decir, 0,12 mD, 1,84% y 6%, respectivamente. En la Tabla 3.11 se presenta los estadísticos para los periodos de saturación.

Tabla 3.10. Saturación con salmuera de los núcleos para los periodos de tiempo establecidos.

Núcleos	Saturación 1h (g)	Saturación 2h (g)	Saturación 6h (g)	Sw-1h	Sw-2h	Sw-3h
N1	2,088	2,216	2,299	0,23	0,25	0,26
N2	3,634	3,927	4,131	0,32	0,35	0,37
N3	3,474	3,661	3,765	0,33	0,35	0,36
N4	4,581	4,785	4,887	0,39	0,41	0,42
N5	4,224	4,493	4,594	0,42	0,45	0,46
N6	3,266	3,341	3,587	0,28	0,29	0,31
N7	2,998	3,182	3,329	0,30	0,32	0,34
N8	2,499	2,602	2,665	0,38	0,39	0,40
N9	3,301	3,327	3,564	0,34	0,34	0,36
N10	3,128	3,264	3,398	0,32	0,34	0,35
N11	4,482	4,664	4,847	0,36	0,38	0,39
N12	0,426	0,489	0,535	0,05	0,06	0,06
N13	3,517	3,626	3,746	0,33	0,34	0,35
N14	4,507	4,735	4,857	0,37	0,39	0,40
N15	5,300	5,044	5,502	0,28	0,26	0,29

Tabla 3.11. Estadísticos descriptivos de los periodos de saturación.

Briqueta	S1 (g)	S2 (g)	S3 (g)
Promedio	3,43	3,56	3,71
Varianza	1,41	1,41	1,54
DS	1,189	1,19	1,242
CV	34,7%	33,4%	33,5%
Error Estándar	0,307	0,307	0,321
Mínimo	0,43	0,49	0,54
Máximo	5,3	5,04	5,5
Curtosis Estandarizada	1,47	1,54	1,52

Nota: S1 – Saturación durante 1 h; S2 – Saturación durante 2 h; S3 – Saturación durante 3 h.

En la Figura 3.6 se muestran los gráficos Box-Plot para los datos de saturación presentados en la Tabla 3.10. Se observa que las distribuciones muestran asimetría y datos discordantes.

En la Tabla 3.12 se muestran los coeficientes de correlación significativos de Pearson y Spearman para las diferentes saturaciones vs. propiedades de los núcleos, se observa alta correlación entre la permeabilidad con la saturación de

salmuera. Sin embargo, las propiedades petrofísicas no se correlacionan con los tamaños de partículas, identificándolas como variables independientes.

Figura 3.6. Gráficos Box-Plot para los periodos de saturación.

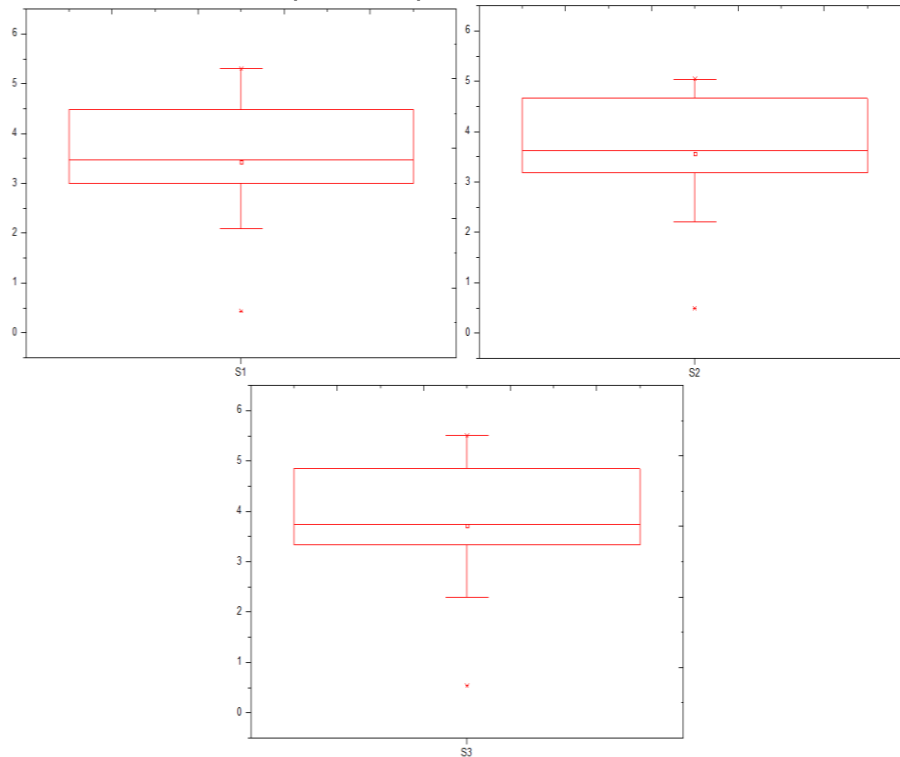


Tabla 3.12. Coeficientes de correlación obtenidos para las propiedades petrofísicas evaluadas.

Muestras		15 briquetas	
Correlación entre	r	Correlación entre	r
k-S1	0,5	k-S3	0,6
k-S2	0,6		

Nota: k – Permeabilidad; S1, S2 y S3 – Saturación.

3.2.3. Características relaxométricas de los núcleos.

3.2.3.1. Porosidad y Permeabilidad. En la Figura 3.7 se muestra las curvas de relajación T_2 a 100 intervalos de integración numérica de trapecios continuos obtenida para la muestra N1 sin saturar.

La transformación de estas curvas por ILT, integración a 100 intervalos y normalización se muestra en la Figura 3.8 para el núcleo N1. En el ANEXO G se muestran las curvas de distribución T_2 y curvas acumuladas para las muestras sin saturar.

En la Tabla 3.13 se muestran los resultados de las curvas de distribución de tiempos de relajación T_2 para los núcleos sin saturar.

Figura 3.7. Curva de relajación T_2 para la muestra N1.

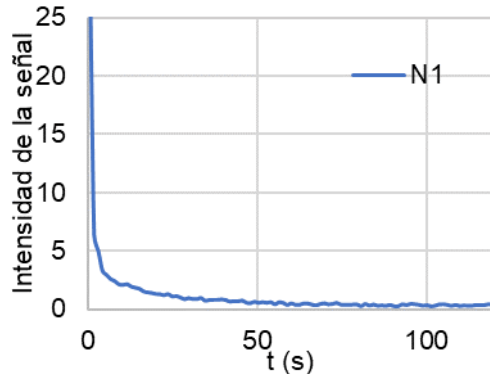
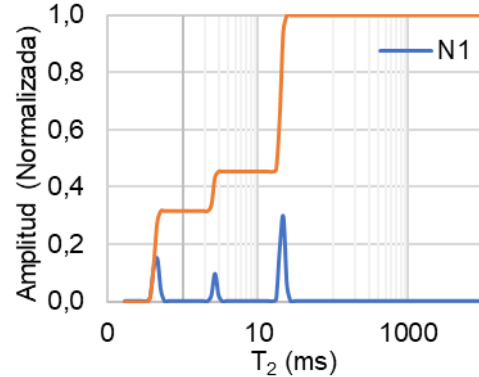


Figura 3.8. Curva de distribución T_2 y acumulada para la muestra N1.



En la Figura 3.9 se muestran los gráficos Box-Plot para los datos de relajación presentados en la Tabla 3.14 en comparación con los obtenidos para los 26 núcleos estudiados en el capítulo 2. Se observa diferencias significativas para los tiempos de relajación (t_1 , t_2 y t_3) y áreas relativas (A_1 y A_2). Esto indica que la selección al azar de los 15 núcleos presentó diferencias significativas para los datos de relajación, aunque para la granulometría y propiedades no se presentaron.

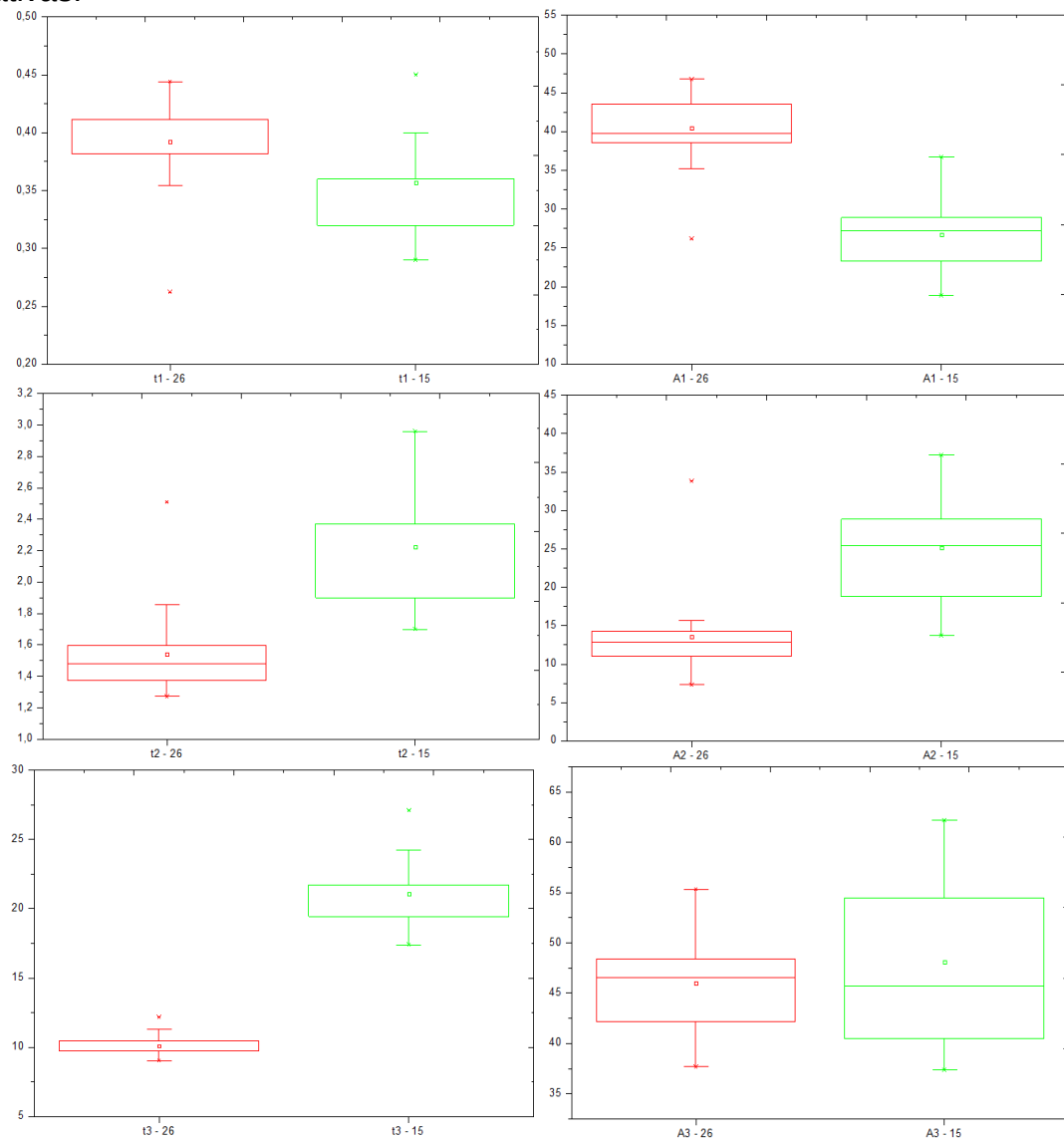
Tabla 3.13. Datos de tiempo y porcentaje de área para los picos de las distribuciones obtenidas para los 15 núcleos sin saturación.

Núcleo	t1	t2	t3	A1	A2	A3
N1	0,45	2,65	21,72	32	14	55
N2	0,36	2,1	21,72	25	18	57
N3	0,36	2,37	21,72	23	21	56
N4	0,36	2,37	19,44	27	19	53
N5	0,36	2,12	21,72	21	17	62
N6	0,36	1,90	17,40	37	25	38
N7	0,36	1,70	17,40	29	19	52
N8	0,36	2,37	21,72	27	27	46
N9	0,29	2,96	27,10	22	37	40
N10	0,32	2,12	21,72	26	29	45
N11	0,40	1,90	17,40	29	29	42
N12	0,32	2,37	21,72	28	34	38
N13	0,40	1,70	19,44	29	25	45
N14	0,36	2,37	21,72	27	36	37
N15	0,29	2,37	24,26	19	27	54

Tabla 3.14. Estadísticos descriptivos de los datos relaxométricos para los núcleos sin saturar.

Briqueta	t1	t2	t3	A1	A2	A3
Promedio	0,36	2,22	21,08	26,73	25,13	48,00
Varianza	0,002	0,118	6,831	20,210	50,552	65,000
DS	0,042	0,343	2,614	4,496	7,110	8,062
CV	12%	15%	12%	17%	28%	17%
Error Estándar	0,011	0,089	0,675	1,161	1,836	2,082
Mínimo	0,29	1,7	17,4	19	14	37
Máximo	0,45	2,96	27,1	37	37	62
Curtosis Estandarizada	0,71	0,17	0,71	0,71	-0,74	-1,05

Figura 3.9. Gráficos Box-Plot comparativo para los tiempos de relajación y áreas relativas.



En la Figura 3.10 se muestran las matrices de dispersión para la granulometría, propiedades y datos de relajación de los 15 núcleos. En la Tabla 3.15 se resumen las correlaciones significativas determinadas entre las propiedades y datos de relajación.

Tabla 3.15. Resumen de correlación de las propiedades petrofísicas con los datos relaxométricos para las muestras sin saturar.

Muestras		15 briquetas	
Correlación entre	<i>r</i>	Correlación entre	<i>r</i>
t2-Tamiz 3/8"	-0,6	A3-E	-0,6
t3-Tamiz 3/8"	-0,7	A3-CA	-0,6
A2-Tamiz No. 40	0,5	A1-CA	0,6
A2-Tamiz No. 80	0,5	A3-AI	0,6

Nota: CA – Contenido de asfalto.

En la Tabla 3.15 se observa que los tamaños de partículas, la estabilidad, el contenido de asfalto y el índice de amplitud se correlacionan con los datos de relajación.

3.2.3.2. Saturación con salmuera. Se utilizó la secuencia CPMG para todas las muestras a las mismas condiciones de adquisición.

Muestras saturadas durante 1h. En la Figura 3.11 se muestran las curvas de relajación para la muestra N1 saturada durante 1h. La curva de distribución T_2 se muestra en la Figura 3.12 para el núcleo N1. En ANEXO H se muestran las curvas de distribución T_2 y curvas acumuladas para las muestras saturadas por 1h.

Figura 3.10. Matriz de dispersión para la granulometría, propiedades y datos de relajación obtenidos de los 15 núcleos seleccionados.

	1/2"	3/8"	No. 4	No. 10	No. 40	No. 80	No. 200	CA	GB	E	F	E/F	k	Porosidad	Peso	Temp.	AI	t1	t2	t3	A1	A2	A3	
Tamiz 1/2"																								
Tamiz 3/8"																								
Tamiz No. 4																								
Tamiz No. 10																								
Tamiz No. 40																								
Tamiz No. 80																								
Tamiz No. 200																								
CA																								
GB																								
E																								
F																								
E/F																								
k																								
Porosidad																								
Peso																								
Temp.																								
AI																								
t1																								
t2																								
t3																								
A1																								
A2																								
A3																								

En la Tabla 3.16 se muestran los resultados de las curvas de distribución de tiempos de relajación T_2 para los núcleos saturados durante 1h.

Figura 3.11. Curva de relajación T_2 para la muestra N1 y periodo de saturación de 1h.

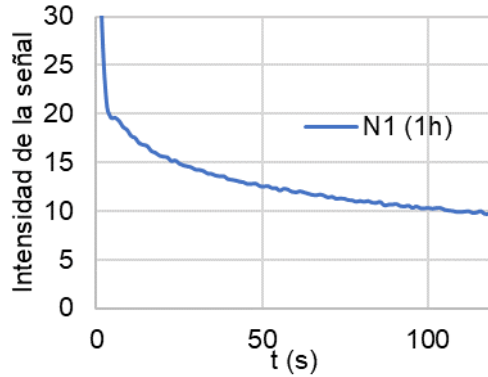


Figura 3.12. Curva de distribución T_2 y acumulada de la muestra N1 para el periodo de saturación de 1h.

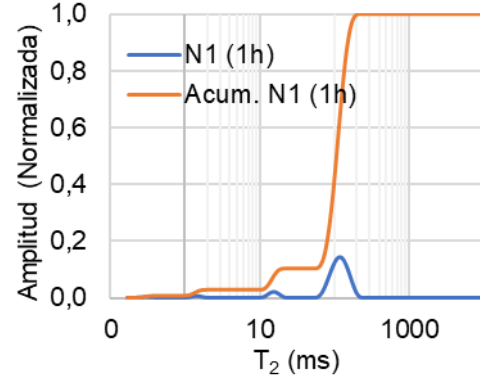


Tabla 3.16. Datos de tiempo y porcentaje de área para los picos de las distribuciones obtenidas para los 15 núcleos saturados durante 1h.

Núcleo	t1	t2	t3	t4	t5	A1	A2	A3	A4	A5
N1	0,29	1,36	15,58	114,37		0,78	2,05	7,5	90	
N2	0,29	0,88	17,41	178,12		0,10	1,02	4,5	94	
N3	0,29	1,52	17,41	159,44		0,36	1,28	5,0	93	
N4	0,26	0,78	19,44		602,24	0,01	0,15	0,9		99
N5		0,78	12,49	159,44			1,13	3,8	95	
N6		0,88	30,28		672,77		0,23	1,5		98
N7	0,45	1,09	10,00	73,44	1822,77	0,06	0,06	0,3	4	96
N8	0,50	2,37	7,18	33,83	539,10	0,26	0,08	0,3	3	96
N9		0,78		30,28	602,24		0,27		2	98
N10	0,50	1,36	10,00	73,44	2036,24	0,07	0,03	0,2	2	98
N11	0,32	0,98	17,41	142,73		0,21	0,97	4,7	94	
N12	0,36	2,96	15,58	65,74		3,91	5,02	11,7	79	
N13	0,26	0,98	19,44	222,28		0,18	0,86	4,0	95	
N14		0,78	27,11		431,99		0,32	2,5		97
N15	0,29	1,22	17,41	248,31		0,14	0,56	2,5	97	

En la Tabla 3.17 se muestran los estadísticos para los datos relaxométricos de los 15 núcleos saturados durante 1 h. En la Tabla 3.18 se muestran las correlaciones significativas calculadas para las muestras saturadas por 1h. Los datos de relajación

para la saturación durante 1h muestran que la salmuera causa un drástico descenso de los tiempos de relajación y áreas relativas del asfalto, resultado que concuerda con la literatura. Se observa que los tamaños de partículas se correlacionan con algunos tiempos de relajación, y solo el tamiz No. 200 se correlaciona con el área relativa A4, en comparación con las muestras sin saturar. La saturación (S1) se correlaciona con la permeabilidad y área A3.

Tabla 3.17. Estadísticos descriptivos de los datos relaxométricos para los 15 núcleos saturados durante 1h.

Datos	t1	t2	t3	t4	t5	A1	A2	A3	A4	A5
Recuento	14	12	14	12	7	14	12	14	12	7
Promedio	0,44	1,37	16,91	125,12	958,2	0,56	1,03	3,53	62,33	97,43
Varianza	0,041	0,43	39,22	5127,5	449513	1,02	1,96	10,18	1957,15	1,29
DS	0,20	0,66	6,26	71,6	670,46	1,01	1,4	3,19	44,24	1,13
CV	46%	48%	37%	57%	69,9%	181%	136%	90%	71%	1,2%
Error Estándar	0,054	0,19	1,67	20,67	253,41	0,27	0,40	0,85	12,77	0,43
Mínimo	0,26	0,78	7,18	30,28	431,99	0,01	0,03	0,2	2,0	96,0
Máximo	0,78	2,96	30,28	248,31	2036,24	3,91	5,02	11,7	97,0	99,0
Curtosis Estd.	-0,41	1,73	0,52	-0,70	-0,35	8,37	4,69	1,68	-1,17	-0,66

Tabla 3.18. Resumen de correlación de los datos relaxométricos para la saturación durante 1h.

Muestras		15 briquetas		
Correlación entre	<i>r</i>	Correlación entre	<i>r</i>	<i>r_s</i>
t2-Tamiz No. 40	0,6	Tamiz 3/8"-Tamiz No. 4	0,5	
t2-Tamiz No. 80	0,7	Tamiz 3/8"-E/F	0,6	
t2-Tamiz No. 200	0,7	Tamiz 3/8"-k	0,5	
t2-S1	-0,8	Tamiz No. 4-Tamiz No. 10	0,6	
t3-Tamiz No. 200	-0,6	Tamiz No. 4-GB	-0,5	
t4-Tamiz No. 80	-0,6	Tamiz No. 40-Tamiz No. 80	0,9	
t4-Tamiz No. 200	-0,7	Tamiz No. 40-Tamiz No. 200	0,8	
t4-V _{poroso}	0,7	Tamiz No. 80-Tamiz No. 200	1	
t4-S1	0,6	E-E/F	0,9	
A4-Tamiz No. 200	-0,7	F-Ø		-0,5
CA-E	0,8	F-V _{poroso}		-0,5
CA-AI	-0,8	k-Peso (g)	-0,6	
Tamiz 1/2"-Tamiz 3/8"	0,8	k-S1	0,5	
Ø-V _{poroso}	1	Peso-V _T	0,7	
A3-S1	-0,6			

Muestras saturadas durante 2h. En la Figura 3.13 se muestran las curvas de relajación para la muestra N1 saturada durante 2h. La curva de distribución T_2 se muestra en la Figura 3.14 para el núcleo N1. En el ANEXO I se muestran las curvas de distribución T_2 y curvas acumuladas para las muestras saturadas por 2h.

Figura 3.13. Curva de relajación T_2 de la muestra N1 para saturación de 2h.

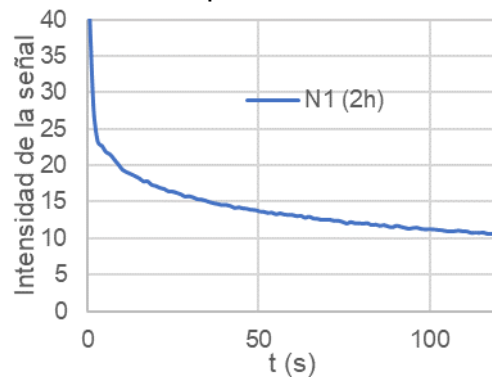
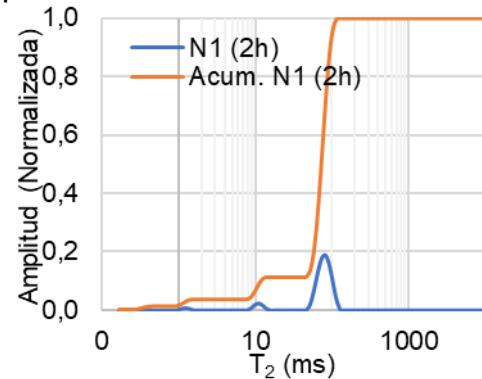


Figura 3.14. Curva de distribución T_2 y acumulada de la muestra N1 para el periodo de saturación de 2h.



En la Tabla 3.19 se muestran los resultados de las curvas de distribución de tiempos de relajación T_2 para los núcleos saturados durante 2h. En la Tabla 3.20 se muestran los estadísticos para los datos de relajación.

Tabla 3.19. Datos de tiempo y porcentaje de área para los picos de las distribuciones obtenidas para los 15 núcleos saturados durante 2h.

Núcleo	t1	t2	t3	t4	t5	A1	A2	A3	A4	A5
N1	0,36	1,22	11,18	82,04		1,12	2,36	7,64	88,87	
N2	0,23	0,88	19,44		539,10	0,01	0,20	1,19		98,60
N3	0,26	0,88	15,58	127,77		0,11	1,65	6,21	92,02	
N4	0,26	0,98	17,41	346,17		0,04	0,42	2,00	97,54	
N5	0,32	0,88	11,18	114,37		0,12	1,37	4,63	93,88	
N6	0,29	1,36	15,58	178,12		0,38	1,14	4,82	93,66	
N7	0,36	0,98	11,18	58,85	672,77	0,06	0,20	0,73	4,42	94,59
N8	0,26	1,09	17,41	198,98		0,27	1,10	5,55	93,08	
N9		0,78	21,72		431,99		0,34	1,69		97,98
N10	0,32	1,70	17,41	248,31		0,34	0,97	3,98	94,71	
N11	0,21	0,98	27,11	309,88		0,04	0,46	3,57	95,94	
N12	0,36	2,96	19,44	127,77		2,26	2,66	13,71	81,37	
N13	0,32	0,98	11,18	91,65	4420,81	0,02	0,06	0,18	3,00	96,74
N14		0,78	13,95	248,31			0,68	2,65	96,67	
N15		0,78	19,44	386,71			0,32	1,83	97,86	

Tabla 3.20. Estadísticos descriptivos de los datos relaxométricos para los 15 núcleos saturados durante 2h.

Datos	t1	t2	t3	t4	t5	A1	A2	A3	A4	A5
Recuento	15	13	15	15	2	15	13	15	15	2
Promedio	0,34	1,20	16,61	232,67	2546,8	0,36	1,02	4,03	81,97	95,67
Varianza	0,04	0,34	20,67	20685	7,02x10 ⁶	0,36	0,67	11,79	1028,8	2,31
DS	0,2	0,58	4,55	143,82	2650	0,6	0,82	3,43	32,07	1,52
CV	58%	48%	27%	62%	104%	164%	80%	85%	39%	1,6%
Error Estándar	0,051	0,16	1,17	37,14	1874	0,15	0,23	0,89	8,28	1,08
Mínimo	0	0,78	11,18	58,85	672,77	0,001	0,06	0,18	3,0	94,59
Máximo	0,78	2,96	27,11	539,1	4420,81	2,26	2,66	13,71	98,6	96,74
Curtosis Estd.	1,9	5,6	0,38	-0,25	-	6,21	-0,07	2,94	3,22	-

En la Tabla 3.21 se muestran las correlaciones significativas calculadas para las muestras saturadas por 2h.

Tabla 3.21. Resumen de correlación de los datos relaxométricos para la saturación durante 2h.

Muestras			15 briquetas		
Correlación entre	<i>r</i>	<i>r_s</i>	Correlación entre	<i>r</i>	<i>r_s</i>
t2- $\emptyset$		-0,7	Tamiz No. 4-Tamiz No. 10	0,6	
t2-V _{poroso}		-0,6	Tamiz No. 4-GB	-0,5	
t3-V _T	0,6		Tamiz No. 40-Tamiz No. 80	0,9	
CA-E	0,8		Tamiz No. 40-Tamiz No. 200	0,8	
CA-AI	-0,8		Tamiz No. 80-Tamiz No. 200	1	
Tamiz 1/2"-Tamiz 3/8"	0,8		F- $\emptyset$		-0,7
Tamiz 3/8"-Tamiz No. 4	0,5		F-V _{poroso}		-0,7
Tamiz 3/8"-E/F	0,6		k-Peso	-0,6	
Tamiz 3/8"-k	0,5		k-S2	0,5	
Peso-V _T	0,7	-0,4	$\emptyset$ -V _{poroso}		1
A2-S2	-0,7				

En la Tabla 3.21 se observa que la saturación se correlaciona con la permeabilidad, como se presentó para la saturación durante 1h y adicionalmente con el área relativa A2.

Muestras saturadas durante 6h. En la Figura 3.15 se muestran las curvas de relajación de la muestra N1 sin saturar y saturadas para los tres periodos de saturación. Las curvas acumuladas de distribución T_2 para los periodos de saturación se muestran en la Figura 3.16, respectivamente, para el núcleo N1. En el ANEXO J se muestran las curvas de distribución T_2 y curvas acumuladas para las muestras saturadas por 6h.

Figura 3.15. Curva de relajación T_2 de la muestra N1 sin saturar y diferentes periodos de saturación.

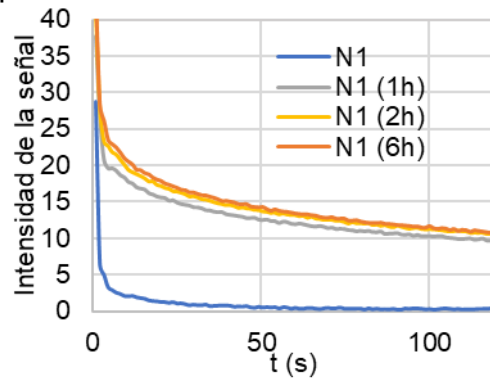
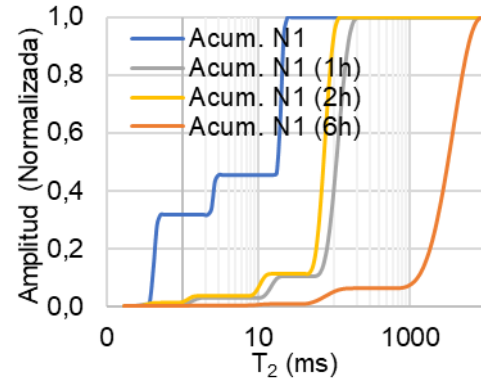


Figura 3.16. Curva de distribución acumulada T_2 de la muestra N1 sin saturar y diferentes periodos de saturación.



De la Figura 3.16 se observa claramente la diferencia entre los tres periodos de saturación. En general, podemos concluir que los primeros picos que se obtienen son debidos al asfalto, por lo cual se considera que el mineral esta mojado en aceite y la salmuera penetra los poros disponibles afectando en mayor proporción los tiempos de relajación del asfalto.

En la Tabla 3.22 y Tabla 3.23 se muestran los resultados de las curvas de distribución de tiempos de relajación T_2 y estadísticos para los núcleos saturados durante 6h, respectivamente.

Tabla 3.22. Datos de tiempo y porcentaje de área para los picos de las distribuciones obtenidas para los 15 núcleos saturados durante 6h.

Núcleo	t1	t2	t3	t4	t5	A1	A2	A3	A4	A5
N1	0,45	1,52	10,00	82,04	3957,37	0,10	0,11	0,46	5,44	93,89
N2	0,29	1,36	15,58		2036,24	0,03	0,11	0,43		99,43
N3	0,26	0,88	17,41	159,44		0,09	1,30	5,76	92,84	
N4		0,78	11,18	127,77			1,48	4,48	94,03	
N5	0,88		21,72	482,59		0,29		1,62	98,09	
N6	0,36	1,22	17,41	198,98		0,228	1,028	4,446	94,299	
N7	0,36	1,36	15,58	142,73		0,341	1,316	5,927	92,416	
N8	0,70		24,26	386,71		0,52		3,51	95,97	
N9	0,36	1,36	13,95	159,44		0,46	1,19	4,71	93,64	
N10		0,78	11,18	102,38			2,56	6,73	90,72	
N11	0,19	0,88	19,44	198,98		0,04	0,71	4,43	94,82	
N12	0,32	1,70	15,58	114,37		2,09	2,90	11,86	83,15	
N13	0,63	5,75	27,11	482,59		0,28	0,31	1,98	97,42	
N14	0,26	0,88	13,95	142,73		0,10	1,10	4,29	94,51	
N15		0,98	24,26		602,24		0,20	1,29		98,51

Tabla 3.23. Estadísticos descriptivos de los datos relaxométricos para los 15 núcleos saturados durante 6h.

Datos	t1	t2	t3	t4	t5	A1	A2	A3	A4	A5
Recuento	14	11	15	13	3	14	11	15	13	3
Promedio	0,49	1,61	17,24	213,9	2198,62	0,52	1,05	4,13	86,72	97,28
Varianza	0,066	1,98	26,91	19825	2,834x10 ⁶	0,61	0,62	8,54	609,96	8,81
DS	0,26	1,41	5,19	140,8	1683,45	0,78	0,79	2,92	24,7	2,97
CV	53%	87%	30%	66%	77%	149%	75%	71%	28%	3%
Error Estándar	0,069	0,42	1,34	39,05	971,9	0,21	0,24	0,75	6,85	1,71
Mínimo	0,19	0,78	10,0	82,04	602,24	0,03	0,11	0,43	5,44	93,89
Máximo	0,98	5,75	27,11	482,59	3957,37	2,56	2,9	11,86	98,09	99,43
Curtosis Estd.	-0,59	6,55	-0,52	0,21	-	2,90	1,59	1,94	9,03	-

En la Tabla 3.24 se muestran las correlaciones significativas calculadas para las muestras saturadas por 6h. Revisando todas las correlaciones para los diferentes periodos de tiempo encontramos que la saturación (S1, S2 y S3) se correlacionan con la permeabilidad, tiempos de relajación y con las áreas relativas de los datos de relajación.

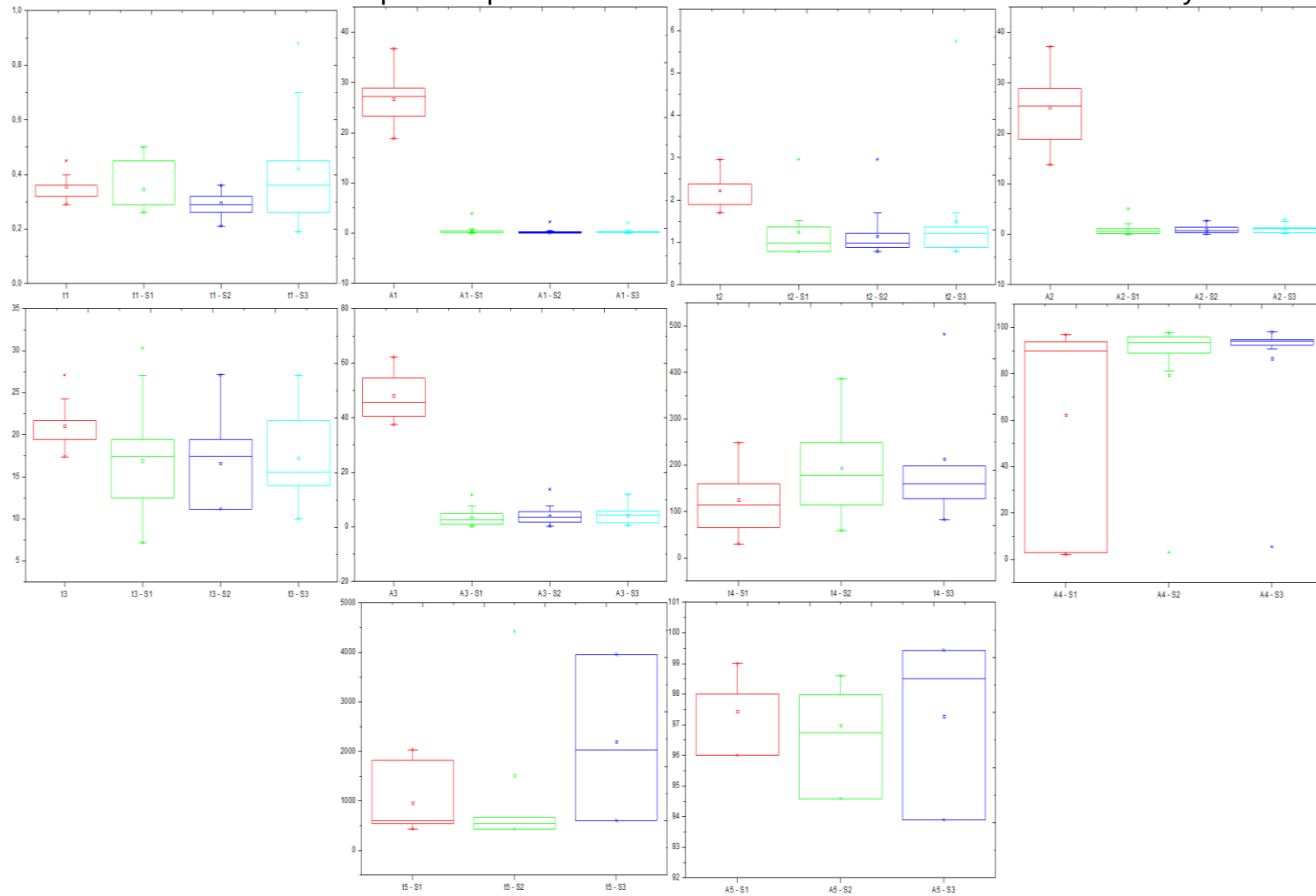
Tabla 3.24. Resumen de correlación de los datos relaxométricos para la saturación durante 6h.

Muestras		15 briquetas		
Correlación entre	<i>r</i>	Correlación entre	<i>r</i>	<i>r_s</i>
t1-E/F	-0,5	Tamiz No. 40-Tamiz No. 200	0,8	
CA-E	0,8	Tamiz No. 80-Tamiz No. 200	1	
CA-AI	-0,7	E-E/F	0,9	
Tamiz 1/2"-Tamiz 3/8"	0,8	F-Ø		-0,7
Tamiz 3/8"-Tamiz No. 4	0,5	F-V _{poroso}		-0,7
Tamiz 3/8"-E/F	0,6	k-Peso	-0,6	
Tamiz 3/8"-k	0,5	k-S3	0,6	
Tamiz No. 4-Tamiz No. 10	1	Ø-V _{poroso}		1
Tamiz No. 4-GB	-0,5	Peso-V _T	0,7	
Tamiz No. 40-Tamiz No. 80	0,9	A3-S3	-0,6	

En general, los datos relaxométricos del asfalto tras la primera saturación disminuyó el tiempo más corto t1 en 0,01 ms, disminuyó t2 en 0,98 ms y disminuyó t3 en 4,2 ms (las áreas relativas disminuyeron, A1 un 98%, A2 un 96% y A3 un 93%), en la segunda saturación con respecto a los núcleos sin saturar disminuyó el tiempo t1 en 0,06 ms, disminuyó t2 en 1,08 ms y disminuyó t3 en 4,47 ms (las áreas relativas disminuyeron, A1 un 99%, A2 un 96% y A3 un 92%) y la tercera saturación con respecto a los núcleos sin saturar aumento el tiempo t1 en 0,07 ms, disminuyó t2 en 0,73 ms y disminuyó t3 en 3,84 ms (las áreas relativas disminuyeron, A1 un 99%, A2 un 96% y A3 un 91%). Es interesante que para la saturación después de 6 horas los tiempos de relajación del asfalto no siguen disminuyendo como se observó para las saturaciones anteriores.

En la Figura 3.17 se muestran los gráficos Box-Plot para los datos de relajación de los núcleos sin saturar en comparación con los obtenidos para los núcleos saturados y los gráficos Box-Plot para los datos de relajación t4, t5, A4 y A5 de los periodos de saturación. Se observa claramente el efecto de la salmuera en los datos relaxométricos del asfalto presente en el núcleo, con el mayor efecto en sus áreas relativas.

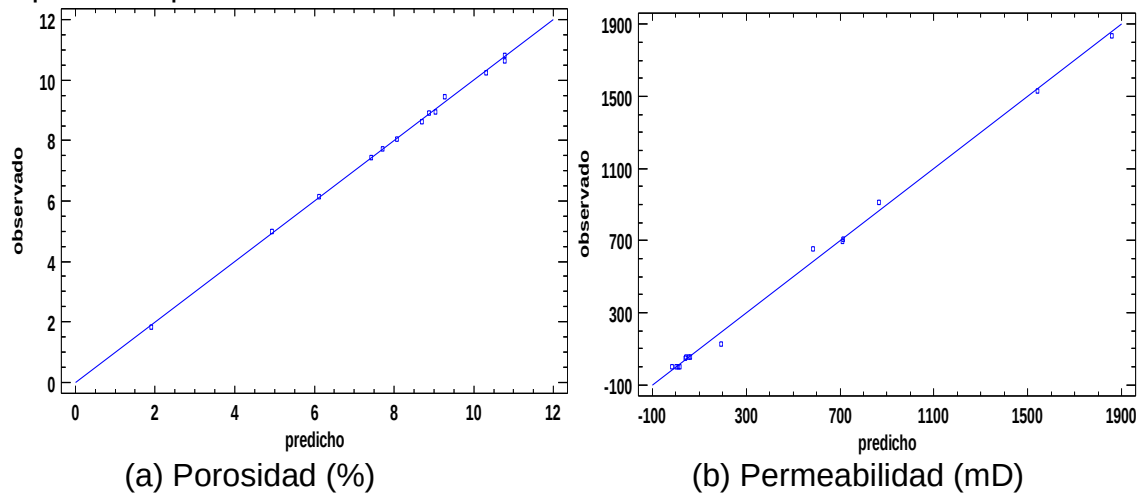
Figura 3.17. Gráficos Box-Plot comparativo para los datos relaxométricos de los núcleos sin saturar y saturados.



3.2.4. Modelos de predicción de las propiedades petrofísicas. Durante el análisis estadístico multivariable, se redujeron las variables independientes mediante análisis de componente principales (PCA) seguido del análisis PCR para las propiedades porosidad y permeabilidad.

Se obtuvieron diferentes modelos por PCR, pero solo los mejores se muestran en este estudio. En las Figura 3.18a-b se muestran los valores predichos y los valores medidos experimentalmente de las propiedades.

Figura 3.18. Correlación entre los valores predichos y medidos para las diferentes propiedades petrofísicas de los núcleos.



A continuación, se presentan los modelos de calibración diseñados, así como los resultados obtenidos en la validación cruzada de los mismos. En la Tabla 3.25 se muestran los parámetros estadísticos para el mejor modelo de predicción porosidad y permeabilidad utilizando el método PCR.

Los valores R_{adj}^2 muestran que la predicción de las propiedades es excelente para las propiedades de las briquetas.

Tabla 3.25. Parámetros estadísticos del modelo de predicción usando PCR para las propiedades de los núcleos.

Propiedad	Conjunto de muestras	R ²	R ² _{adj.}	Razón-F	Valor-P
Porosidad (%)	13	0,999	0,996	301,54	0,0003
Permeabilidad (mD)	15	0,997	0,993	211,09	0,0000

La selección del modelo de calibración más adecuado se realizó mediante el cálculo de los estadísticos error relativo medio (ERM), raíz cuadrada del error cuadrático medio (RMSE) y coeficiente de determinación (R²). En la Tabla 3.26 se muestran los parámetros estadísticos para la validación cruzada mediante PCR para las propiedades. Se observa una excelente correlación entre las propiedades y los respectivos datos RMN.

Tabla 3.26. Parámetros estadísticos para la validación del modelo de predicción de las propiedades de las briquetas.

Propiedad	PC's	VL	VAR (%)	Validación cruzada		
				R ²	ERM (%)	RMSE (%)
Porosidad (%)	12	6	100	0,94	0,92	1,00
Permeabilidad (mD)	9	6	99,5	0,98	-	6,36

Nota: PC's – número de componentes principales obtenidos; VL – variables latentes.

Saturación: La correlación entre los datos RMN-BC y los periodos de saturación se realizó mediante PLS. En la Tabla 3.27 se muestran los parámetros estadísticos para el modelo de predicción de las saturaciones con los datos RMN-BC para los 15 núcleos usando el método PLS. En la Tabla 3.28 se muestran los parámetros estadísticos para la validación mediante PLS. Se observa que la correlación es excelente.

Tabla 3.27. Parámetros estadísticos del modelo de predicción usando PLS para la saturación de los núcleos.

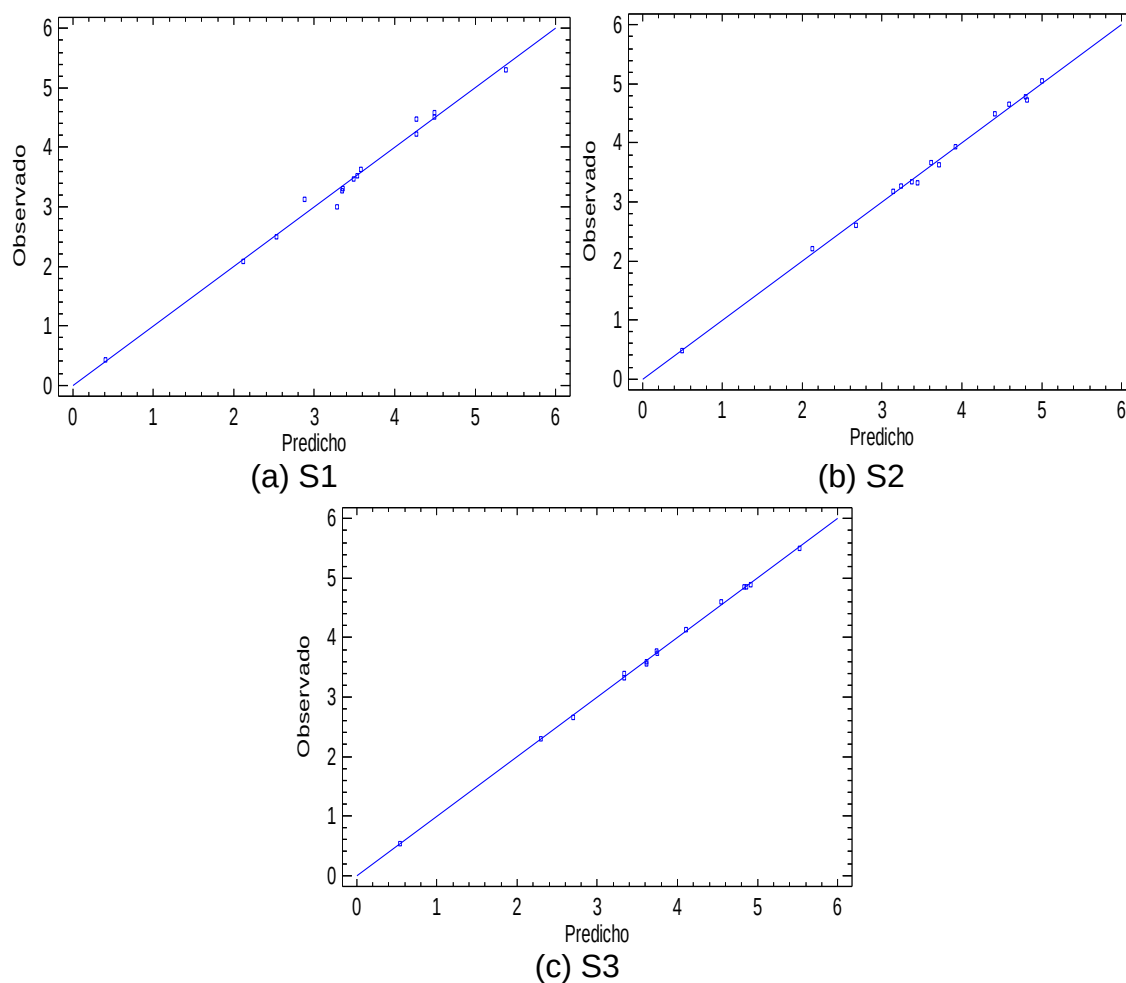
Propiedad	R ²	Razón-F	Valor-P
S1	0,94	161	0,000
S2	0,99	431	0,000
S3	0,99	2130	0,000

Tabla 3.28. Parámetros estadísticos para la validación del modelo de predicción usando PLS para la saturación de los núcleos.

Propiedad	VL	R ²	CV-q ²	ERM (%)	RMSE (%)
S1	4	0,989	0,925	2,78	3,53
S2	6	0,997	0,928	1,60	1,79
S3	6	0,999	0,965	0,64	0,81

En las Figura 3.19a-c se muestran los valores predichos y los valores medidos experimentalmente de las saturaciones.

Figura 3.19. Correlación entre los valores predichos y medidos para los diferentes periodos de saturación de los núcleos.



4. CONCLUSIONES

Los núcleos sintéticos preparados en este trabajo de tipo conglomerados de aplicación a la ingeniería de Petróleos mostraron alta correlación entre su tamaño de partícula, propiedades petrofísicas y saturación de fluidos. Además, se obtuvo alta dispersión en las propiedades petrofísicas, permeabilidad ($DS=598$) y porosidad ($DS=5$) incluyendo los valores nulos. Sin embargo, al clasificar la porosidad el 73% de las muestras son clasificadas como regulares, en acuerdo con la granulometría utilizada, y la permeabilidad el 40% se clasificó como alta, mientras que el 33% en regular. Esto demuestra que la elaboración de muestras sintéticas podría ser viable para el estudio de laboratorio.

Se observó un cambio en las curvas de distribución T_2 con los periodos de saturación, la salmuera causa una disminución en las características relaxométricas del fondo de vacío. En general, se observó un leve aumento en los tiempos de relajación más corto y disminución en los tiempos de relajación intermedios y largos del asfalto con el aumento en la saturación con salmuera, mientras que las áreas relativas se mantuvieron constantes.

Se observó que el método PCR y PLS proporcionó excelentes correlaciones ($\% RMSE < 10\%$) en la validación para las propiedades evaluadas.

BIBLIOGRAFÍA

6th INTERNATIONAL CONFERENCE ON MAGNETIC RESONANCE IN POROUS MEDIA. (3: 8-12, SEPTEMBER, 2002: Ulm, Germany). 2002, p. 1–24.

ALLEN, D. *et al.* Trends in NMR Logging. Oilfield Review. 2000, vol. 12, no. 3, p. 2–19.

ALLEN, D. F. *et al.* The practical application of NMR logging in carbonates: 3 case studies. Paper 2001 K Presented at the SPWLA 42nd Annual Logging Symposium, Houston, Texas, USA. June 17–20, 2001.

AMABEOKU, M. O. *et al.* Calibration of permeability derived from NMR logs in carbonate reservoirs. Paper SPE 68085 Presented at the SPE Middle East Oil Show, Bahrain, March 17–20, 2001.

BOWERS, M. C. *et al.* Determination of porosity types from NMR data and their relationship to porosity types derived from thin section. Journal of Petroleum Science and Engineering. 1995, vol. 13, p. 1–14.

BRYAN, J.; KANTZAS, A. and MAI, A. Heavy Oil Reservoir Characterization Using Low Field NMR. AAPG Search and Discovery Article. 2008, p. 1–6.

CHANG, D. *et al.* Effective porosity, producible fluid and permeability in carbonates from NMR logging. The Log Analyst. 1997, vol. 38, no. 2, p. 60–72.

CHEN, J. NMR surface relaxation, wettability and OBM drilling fluids. Doctoral Thesis in Chemical Engineering. Houston: Rice University. Chemical Engineering Faculty. 2005, 210p.

CLARK, G. L. and LIU, C. H. Quantitative Determination of Porosity by X-Ray Absorption. Analytical Chemistry. 1957, vol. 29, no. 10, p. 1539–1541.

GAO, H. and LI, H. Determination of movable fluid percentage and movable fluid porosity in ultra-low permeability sandstone using nuclear magnetic resonance (NMR) technique. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2015, vol. 133, p. 258–267.

GRUBER, F. K. *et al.* A new approach for the estimation of the porosity in NMR. *IEEE - International Conference on Acoustics, Speech and Signal Processing*. 2011, p. 1797–1800.

HUANG, C. C. Estimation of rock properties by NMR relaxation methods. Master of Science. Houston: Rice University. Chemical Engineering Faculty. 1997, 196p.

KENYON, W. E. *et al.* A Laboratory Study of Nuclear Magnetic Resonance Relaxation and its Relation to Depositional Texture and Petrophysical Properties - Carbonate Thamama Group, Mubarratz Field, Abu Dhabi. Paper SPE 29886 Presented at the SPE Middle East Oil Show. 1997, p. 11-14.

KORB, J. P. Multi-scales nuclear spin relaxation of liquids in porous media. *Comptes Rendus Physique*. 2010, vol. 11, p. 192–203.

LI, X. *et al.* Characterization of coal porosity for naturally tectonically stressed coals in Huaibei coal field. *The Scientific World Journal*. 2014, vol. 2014, Article ID 560450, p. 1–13.

LOGAN, W. D. *et al.* Practical Application of NMR Logging in Carbonate Reservoirs. *SPE Reserv. Eval. Eng.* 1998, vol. 1, no. 5, p. 438–448.

LUCIA, F. J. Carbonate Reservoir Characterization. Austin: Springer, Second ed. 2007. 341p. ISBN 978-3-540-72740-8.

LUCIA, F. J. Rock-fabric/petrophysical classification of carbonate pore space for reservoir characterization. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 1995, vol. 79, no. 9, p. 1275–1300.

MCCUNE, C. C.; FOGLER, H. S. and KLINE, W. E. An Experimental Technique for Obtaining Permeability-Porosity Relationships in Acidized Porous Media. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*. 1979, vol. 18, no. 2, p. 188–191.

MOSS, R. M.; PEPIN, G. P. and DAVIS, L. A. Direct Measurement of the Constituent Porosities in a Dual-Porosity Matrix. *SCA 4th Annual Technical Conference*. 1992, p. 126–135.

PACHÓN, Z. Determinación de las propiedades petrofísicas de rocas de yacimientos petrolíferos colombianos por métodos de relajación de Resonancia Magnética Nuclear. Tesis de Maestría en Química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias, 2005, 187p.

PAPE, H. *et al.* Permeability prediction for low porosity rocks by mobile NMR. *Pure and Applied Geophysics*. 2009, vol. 166, no. 5–7, p. 1125–1163.

PENG, S.; HU, Q. and HAMAMOTO, S. Diffusivity of rocks: Gas diffusion measurements and correlation to porosity and pore size distribution. *Water Resources Research*. 2012, 48(W02507), p. 1–9.

RÍOS, E. H. *et al.* Modeling rock permeability from NMR relaxation data by PLS regression. *Journal of Applied Geophysics*. 2011, vol. 75, p. 631–637.

RUEDA, L. G. Predicción de propiedades petrofísicas de rocas a partir de métodos quimiométricos y del tiempo de relajación medido por RMN-¹H. Tesis de Maestría en Ingeniería Química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Ingenierías Físico – Químicas, 2017, 188p.

SAIDIAN, M. *et al.* Porosity and Pore Size Distribution in Mudrocks: A Comparative Study for Haynesville, Niobrara, Monterey, and Eastern European Silurian Formations. *Proceedings of the 2nd Unconventional Resources Technology Conference*. 2014, p. 1–18.

XIAO, L. *et al.* Development of an NMR system for down-hole porous rocks. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2015, vol. 205, p. 16–20.

XIE, R. H. *et al.* The influence factors of NMR logging porosity in complex fluid reservoir. *Science in China, Series D: Earth Sciences*. 2008, vol. 51, no. II, p. 212–217.

XU, H. *et al.* A precise measurement method for shale porosity with low-field nuclear magnetic resonance: A case study of the Carboniferous-Permian strata in the Linxing area, eastern Ordos Basin, China. *Fuel*. 2015, vol. 143, p. 47–54.

YAO, Y. *et al.* Petrophysical characterization of coals by low-field nuclear magnetic resonance (NMR). *Fuel*. 2010, vol. 89, p. 1371–1380.

CAPÍTULO 4

PREDICCIÓN DE LA ADSORCIÓN DE SURFACTANTES EN MEDIOS POROSOS A PARTIR DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.

INTRODUCCIÓN

Una de las áreas de interés en la extracción de crudos pesados es la inyección de surfactantes como una de las técnicas de Recobro Mejorado de Hidrocarburos (EOR). En la inyección de surfactantes, la función principal es la reducción en la tensión interfacial entre el petróleo y el fluido inyectado junto con la alteración en la mojabilidad de la roca.

Sheng⁸⁹ indica que existe poca información sobre cuánto contribuye cada mecanismo al aumento de la recuperación de petróleo. Estudió los efectos de la alteración de la humectabilidad y la reducción de la tensión superficial. Concluyó que la alteración de la humectabilidad juega un papel importante cuando la tensión superficial es alta y es efectivo en los primeros periodos de tiempo. Los tensioactivos aniónicos se prefieren a los tensioactivos catiónicos en EOR química, ya que los primeros se usan generalmente para reducir la tensión superficial, mientras que los últimos se usan para cambiar la humectabilidad.

La retención del surfactante principalmente es debido a la adsorción de las moléculas sobre la superficie de la roca y el entrapamiento en el medio poroso, debido a esto se presenta una pérdida considerable en la solución inyectada afectando seriamente la eficiencia técnica y económica del proceso. Gale & Sandvik⁹⁰ mencionan que los criterios principales para seleccionar un agente

⁸⁹ SHENG, J. J. Comparison of the effects of wettability alteration and IFT reduction on oil recovery in carbonate reservoirs. *Asia-Pacific J. Chem. Eng.* 2013, vol. 8, no. 1, p. 154–161.

⁹⁰ GALE, W. W. and SANDVIK, E. I. Tertiary surfactant flooding: petroleum sulfonate composition-efficacy studies. *Soc. Pet. Eng. J.* 1973, vol. 13, no. 4, p. 191–199.

tensoactivo para un proceso de recuperación de petróleo terciario son: baja tensión interfacial aceite-agua, baja adsorción, compatibilidad con los fluidos del yacimiento y bajo costo. La baja tensión interfacial reduce las fuerzas capilares que atrapan el aceite residual en los medios porosos, lo que permite recuperar el aceite. La atracción de tensoactivo a las interfaces aceite-agua permite la reducción de la tensión interfacial; sin embargo, la atracción a las interfaces roca-agua puede ocasionar la pérdida de surfactante en las superficies rocosas por adsorción. Las pérdidas de surfactantes también pueden surgir de la precipitación debido a la incompatibilidad con los fluidos del yacimiento. En su investigación estudiaron diferentes surfactantes (sulfonatos) considerando diferentes criterios, sus resultados mostraron que la mejor combinación se logra cuando las materias primas altamente aromáticas se sulfonan para producir tensoactivos que tienen una amplia gama de distribuciones de peso equivalentes. Ahmadall *et al.*⁹¹ estudiaron el mecanismo de adsorción competitivo de un tensoactivo aniónico y poliacrilato con el objetivo de minimizar la adsorción, demostrando que la adición de poliacrilato reduce la adsorción de diferentes tensoactivos aniónicos en diferentes minerales. Diseñar una metodología de inyección de surfactante requiere tener un conocimiento completo acerca del fenómeno de adsorción sobre la roca del yacimiento bajo las condiciones propias del mismo. De igual manera, se ha demostrado que la naturaleza de la adsorción depende en gran medida del tipo de surfactante utilizado, las características morfológicas y mineralógicas de la roca y el tipo de electrolitos presentes en solución. Siracusa and Somasundaran⁹² estudiaron el efecto de óxidos y pH en la adsorción de tensoactivo (dodecilbencenosulfonato), concluyen que el aumento en el pH disminuye la adsorción. Austad⁹³ estudio la adsorción de sulfonatos etoxilados en minerales arcillosos en los núcleos de

⁹¹ AHMADALL, T. *et al.* Reducing Surfactant Adsorption in Carbonate Reservoirs. SPE Reserv. Eng. 1993, vol. 8, no. 2, p. 117–122.

⁹² SIRACUSA, P. A. and SOMASUNDARAN, P. The role of mineral dissolution in the adsorption of dodecylbenzenesulfonate on kaolinite and alumina. Colloids and Surfaces. 1987, vol. 26, p. 55–77.

⁹³ AUSTAD, T. A Review of Retention Mechanisms of Ethoxylated Sulfonates in Reservoir Cores. SPE Int. Symp. Oilf. Chem. 1993, p. 1–2.

yacimientos. Afirma que es extremadamente importante poder cuantificar la cantidad de surfactante necesaria para una inundación química exitosa. Paria & Khilar⁹⁴ estudiaron principalmente la cinética de adsorción de tensioactivo en la interfase sólido-líquido, estudios de adsorción de equilibrio de surfactante y adsorción de sistemas de surfactante mixto. La adsorción de surfactante es un proceso de transferencia de moléculas de surfactante de la fase de solución a la superficie, el cual juega un papel importante en muchas aplicaciones tecnológicas e industriales, tales como detergentes, flotación mineral, inhibición de la corrosión, dispersión de sólidos, recuperación de petróleo, etc.

Una de las características del tensioactivo es su tendencia a adsorberse en la superficie principalmente de forma orientada, determinado por la atracción electrostática, el enlace covalente, el enlace de hidrógeno, la unión hidrofóbica y la solvatación de varias especies. En general, la adsorción de surfactantes implica iones individuales en lugar de micelas y sus mecanismos serían: intercambio de iones, emparejamiento iónico, enlace hidrofóbico, adsorción por polarización de electrones π (π) y adsorción por fuerzas de dispersión.

Los estudios sobre la cinética de adsorción de surfactante en la interfase sólido-líquido son limitados en comparación con los de la interfase fluido-fluido. En la literatura el grado de adsorción se pueden dividir en tres comportamientos diferentes: aumento lineal de la adsorción con el tiempo, transición donde la tasa de adsorción se nivela y de meseta. El rango en el que se extienden estos comportamientos varía con la concentración global, la naturaleza del surfactante, la presencia de sal, etc. La naturaleza de la superficie sólida, es decir, la hidrofóbica o hidrofílica, y las interacciones eléctricas juegan un papel importante en la cinética de adsorción de tensioactivo en la interfase sólido-líquido. El estudio del equilibrio

⁹⁴ PARIA, S. and KHILAR, K. C. A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solid-water interface. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2004, vol. 110, p. 75–95.

de la adsorción de tensioactivo es importante para determinar la cantidad máxima adsorbida por unidad de área o masa del adsorbente y para determinar la isoterma de adsorción. En la interfase sólido-líquido, la gráfica de la cantidad de tensioactivo adsorbido por unidad de masa o área unitaria del sólido variando la concentración del adsorbato frente a la concentración de equilibrio se denomina isoterma de adsorción.

En general, una isoterma típica para surfactantes iónicos se puede subdividir en cuatro regiones cuando se traza en una escala logarítmica. La región I se produce a baja concentración de surfactante y los monómeros se adsorben electrostáticamente en el sustrato. La región II muestra un aumento repentino en la adsorción debido a la interacción lateral entre el monómero adsorbido, la agregación superficial resultante de los tensioactivos. La región III muestra una velocidad de adsorción más lenta que la región II. La región IV es la región de la meseta por encima de la CMC. Sin embargo, dependiendo de varios factores, la región IV puede mostrar un máximo.

Totland, Lewis & Nerdal⁹⁵ estudiaron la adsorción del dodecilsulfato de sodio (SDS), bromuro de tetradeciltrimetilamonio (TTAB) y bromuro de dodeciltrimetilamonio (DTAB) sobre caolín mediante medidas NMR T_1 y T_2 de alta resolución. Los resultados obtenidos mostraron que la adsorción causa un incremento significativo en el tiempo de relajación T_1 porque se atribuye a la cantidad de tensioactivos adsorbidos y a la disposición de los agregados de tensioactivos, además, la variación en T_2 para diferentes concentraciones de surfactante parece más aleatoria que la variación en T_1 . Una explicación para esto es, que los valores T_2 están influenciados por el intercambio nuclear que ocurre entre los ambientes acuosos con diferentes valores de relajación. Se ha demostrado que el agua adsorbida en

⁹⁵ TOTLAND, C.; LEWIS, R. T. and NERDAL, W. ^1H NMR relaxation of water: A probe for surfactant adsorption on kaolin. J. Colloid Interface Sci. 2011, vol. 363, p. 362–370.

varias superficies da lugar a datos de relajación multicomponentes, donde se cree que el componente T_2 más corto se debe al agua adsorbida en una capa de hidratación cerca de la superficie y el componente T_2 más largo se debe a agua más alejada de la superficie. García *et al.*⁹⁶ demuestran que la RMN de alta resolución ofrece una poderosa alternativa a los métodos más frecuentemente usados para estimar no sólo la concentración micelar crítica (CMC), sino también la adsorción de surfactante, particularmente cuando están presentes múltiples tensoactivos en solución acuosa. La aplicación de RMN de campo bajo en estudios de adsorción para sustancias orgánicas en medios porosos ha demostrado que logra diferenciar los parámetros de relajación de las diferentes sustancias⁹⁷. Zhang & Somasundaran⁹⁸ concluyen que la adsorción de surfactantes y sus mezclas en la interfase sólido/solución es un proceso complejo. La fuerza motriz para la adsorción es una combinación de la interacción electrostática, la interacción química, la interacción asociativa de cadena lateral, el enlace de hidrógeno y la desolvatación de las especies de adsorbato. La isoterma de adsorción de un tensioactivo iónico en un sólido con carga opuesta sigue generalmente el tipo "Somasundaran-Fuerstenau", que se caracteriza por un mecanismo de cuatro etapas: adsorción de monómeros a través de interacciones electrostáticas a bajas concentraciones; formación de agregados superficiales a través de la interacción asociativa de cadenas de cadena a concentraciones superiores a la concentración de agregación crítica; formación de bicapa con una orientación inversa de moléculas tensioactivas a concentraciones intermedias; y adsorción de saturación a concentración por encima de la concentración micelar crítica (CMC).

⁹⁶ GARCÍA-OLVERA, G. *et al.* Surfactant Behavior Analysis in Enhanced Oil Recovery Blends Using One-Dimensional Proton Nuclear Magnetic Resonance. *Energy & Fuels*. 2016, vol. 30, p. 63–71.

⁹⁷ HORCH, C.; SCHLAYER, S. and STALLMACH, F. High-pressure low-field ^1H NMR relaxometry in nanoporous materials. *J. Magn. Reson.* 2014, vol. 240, p. 24–33.

⁹⁸ ZHANG, R., and SOMASUNDARAN, P. Advances in adsorption of surfactants and their mixtures at solid/solution interfaces. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2006, vol. 123–126, p. 213–229.

Las técnicas espectroscópicas, tales como fluorescencia, resonancia electrónica de espín (ESR) y Espectroscopia Raman, así como la dispersión de neutrones de ángulo pequeño, reflectividad de neutrones y microscopía de fuerza atómica, se han utilizado para obtener información sobre las propiedades nanoestructurales de los agregados de superficie. También presentaron varios modelos matemáticos para representar diferentes tipos de isothermas de adsorción de tensioactivos y sus mezclas. En comparación con la adsorción de tensioactivos individuales, la adsorción de mezclas de tipos aniónico catiónico, aniónico-no iónico, catiónico-no iónico, catiónico-zwitteriónico y no iónico-no iónico generalmente muestra sinergia en las interfaces. Gogoi⁹⁹ afirma que la pérdida de surfactante debido a la adsorción en el medio poroso de un depósito de aceite es una preocupación principal en la recuperación mejorada de petróleo. La pérdida de surfactante debido a la adsorción en la roca debilita la efectividad del surfactante inyectado en la reducción de la tensión interfacial aceite-agua (IFT) y hace que el proceso no sea económico. En su estudio, se encontró que, en una inyección de agua extendida después de una inyección de gas de surfactante, el surfactante se desorbía en la fase acuosa. Este surfactante desorbido duró durante un largo período de la inyección de agua. La concentración del tensioactivo desorbido en la inundación de agua extendida fue muy baja, pero todavía se obtuvo una IFT ultrabaja utilizando un álcali adecuado. Los resultados de Coreflood muestran una recuperación adicional del 13,3% del aceite inicial in situ obtenido por el surfactante desorbido y el álcali.

Cases *et al.*¹⁰⁰ mediante su revisión presentaron diferentes sistemas donde se usan surfactantes y las limitaciones asociadas que impiden el desarrollo de una teoría unificada para la adsorción de surfactante debido a la complejidad de los mecanismos involucrados. Concluyen que el deseo de presentar una nueva teoría

⁹⁹ GOGOI, S. B. Adsorption-Desorption of Surfactant for Enhanced Oil Recovery. *Transport in Porous Media*. 2011, vol. 90, p. 589–604.

¹⁰⁰ CASES, J. M. *et al.* Ionic surfactants adsorption on heterogeneous surfaces. *Comptes Rendus Geoscience*. 2002, vol. 334, p. 675–688.

para cada sistema investigado, aunque emocionante, puede no siempre empujar en la dirección correcta para ayudar a resolver problemas industrialmente relevantes. Somasundaran & Zhang¹⁰¹ afirman que los esquemas de inundación química para recuperar petróleo residual han sido, en general, menos que satisfactorios debido a la pérdida de químicos por parte de adsorción en las rocas del yacimiento, la precipitación y los cambios resultantes en la humectabilidad de las rocas. Los cambios de adsorción y humectabilidad están determinados principalmente por la estructura química y la mezcla de los surfactantes, las propiedades de superficie de la roca, la composición del aceite y los fluidos del yacimiento, la naturaleza de los polímeros añadidos y las condiciones de la solución como salinidad, pH y temperatura. La composición mineralógica de las rocas reservorio desempeña un papel importante en la determinación de las interacciones entre los minerales del yacimiento y los reactivos añadidos externamente (surfactantes/polímeros) y sus efectos sobre las propiedades interfaciales sólido-líquido tales como la carga superficial y la humectabilidad. Lo que es más importante, el efecto de los surfactantes sobre la humectabilidad depende no solo de cuánto se adsorbe sino también de cómo se adsorben. Se puede obtener una superficie de roca humedecida con agua que sea beneficiosa para el desplazamiento del aceite manipulando la orientación de las capas adsorbidas. En muchos casos, los surfactantes mixtos funcionan mucho mejor que los surfactantes individuales debido a los efectos sinérgicos y la capacidad de aliviar la precipitación. Además, la adición de compuestos inorgánicos tales como silicatos, fosfatos y carbonatos y polímeros tales como ligninas se pueden usar para controlar la adsorción y la humectabilidad.

La adsorción en una superficie o la sorción en una partícula coloidal tiene dos consecuencias para una molécula: en primer lugar, su entorno químico se altera en comparación con la solución circundante, ya que experimenta diferentes

¹⁰¹ SOMASUNDARAN, P. and ZHANG, L. Adsorption of surfactants on minerals for wettability control in improved oil recovery processes. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2006, vol. 52, p. 198–212.

densidades de electrones locales e interacciones con moléculas vecinas. Como resultado, también se modifican sus propiedades dinámicas, tales como los movimientos rotacionales locales o los coeficientes de transporte. Muy generalmente, el estado de movimiento de las moléculas adsorbidas o sorbidas puede variar desde el comportamiento sólido al líquido, definiendo los métodos de RMN aplicables al sistema. La diferencia entre los estados sólido y líquido es causada por interacciones anisotrópicas que producen amplios espectros para sólidos, mientras que en líquidos los movimientos moleculares están promediando esta anisotropía en el tiempo y producen espectros estrechos. Ambos, los efectos espectrales y dinámicos se explotan comúnmente en sistemas coloidales: por un lado, el análisis de cambios químicos sondea el entorno molecular y, por lo tanto, sirve para detectar interacciones con una superficie o distinguir entre diferentes sitios de adsorción locales (ad) de moléculas. Por otro lado, una gama de métodos explota el contraste entre el estado líquido y el estado sólido de las moléculas en diferentes sitios, o determina las tasas de relajación del espín como medidas de la movilidad molecular local. Además, los coeficientes de difusión son otro parámetro que caracteriza la movilidad y puede distinguir entre sitios moleculares. En general, de los métodos de RMN aplicados típicamente en los estudios de sorción y adsorción, son: *Estudios espectroscópicos*: desplazamientos químicos y interacciones, y *métodos dinámicos por RMN*: movilidad local y difusión¹⁰².

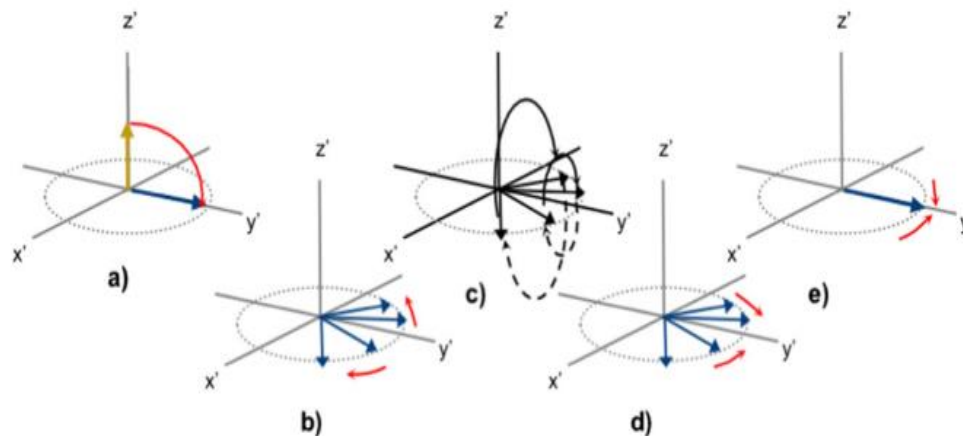
Dentro de los estudios espectroscópicos, la sensibilidad es un problema importante en los estudios de adsorción y sorción. Los núcleos más accesibles para las investigaciones de RMN de (ad)sorción de compuestos orgánicos son ^1H , ^{13}C y ^2H . Ocasionalmente, otros núcleos tales como ^{31}P o ^{15}N se emplean en estudios espectrales, si están presentes en la molécula huésped de interés. Respecto a los mecanismos de relajación, para ^1H o ^{13}C con espín 1/2, el principal mecanismo de

¹⁰² SCHÖNHOF, M. NMR studies of sorption and adsorption phenomena in colloidal systems. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*. 2013, vol. 18, p. 201–213.

relajación es la relajación dipolar. Por lo tanto, los datos de relajación del espín ^1H determinados para los sistemas de adsorción (ad) se interpretan principalmente como una medida cualitativa para la movilidad. Por el contrario, las velocidades de relajación de núcleos cuadrupolares como ^2H proporcionan información dinámica cuantitativa, ya que las velocidades de relajación y las formas espectrales son el resultado de un proceso local bien definido, la relajación cuadripolar y no de una superposición de una multitud de contribuciones de relajación dipolar en el caso de ^1H o ^{13}C .

La constante de tiempo T_2 se llama espín-espín o relajación transversal, ya que los espines alcanzan un equilibrio térmico entre ellos. A medida que los espines que componen la magnetización neta experimentan un campo diferente en diferentes posiciones de la muestra, rotarán a diferentes frecuencias de Larmor y, por lo tanto, la magnetización neta comenzará a desfasarse en el plano transversal. Si la magnetización se desfasa durante un tiempo, τ , después del pulso inicial de 90° , se puede aplicar un pulso de 180° para invertir los espines, de modo que después de un tiempo adicional τ los espines se vuelvan a fusionar y produzcan un vector de magnetización coherente y se puede detectar una señal de eco. Este proceso se ilustra en la Figura 4.1. T_2 puede medirse usando una cadena de ecos creada aplicando una sucesión de pulsos de 180° a intervalos de 2τ . Esta es la secuencia de pulsos Carr-Purcell-Meiboom-Gill o CPMG utilizada en este trabajo.

Figura 4.1. Esquema que muestra el des-fase y re-fase de los espines durante una secuencia de eco: a) pulso de 90° ; b) desfase de espines; c) el pulso de 180° invierte los espines; d) los espines continúan a la misma velocidad, pero ahora están en re-fase; e) vector de magnetización coherente, señal de eco detectada.



Fuente: JONES, M., and TAYLOR, S. E. Historical perspective NMR relaxometry and diffusometry in characterizing structural, interfacial and colloidal properties of heavy oils and oil sands. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2015, vol. 224, p. 33–45.

La presente investigación estudio la adsorción estática de una mezcla de surfactantes aniónicos, ENORDET J13131 ($C_{12-13}(PO)_{13}SO_4^-$) y ENORDET O332 ($C_{15-18}SO_3^-$), en medios porosos de mezclas caolín – arena Ottawa. Las características que se relacionan con la adsorción de surfactante en procesos de recobro terciario son la concentración y el tamaño del bache inyectado, por esto se estudió el efecto de las adiciones consecutivas de surfactantes en el rango de activación (1000 a 2000 ppm) sobre la relajación en el medio poroso y en la predicción de la adsorción en el medio poroso. Se estudió la predicción de adsorción para cada una de las 11 concentraciones de surfactantes para determinar cuál concentración presenta los mejores modelos de predicción y el efecto de las adiciones consecutivas para la predicción de la adsorción en el rango de activación. Toda la investigación para la obtención de los mejores modelos de predicción, se realizó mediante pruebas de laboratorio y espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de campo alto y bajo combinada con métodos de análisis quimiométricos.

Jones & Taylor¹⁰³ presentaron una discusión sobre el uso de la RMN en la caracterización de aceites pesados y arenas bituminosas, y sus interacciones con el agua y las superficies sólidas. Los fenómenos explorados por las técnicas de RMN tienen lugar en diferentes escalas de longitud, que van desde la molecular, pasando por la coloidal hasta la macroscópica. En particular, se discuten varios temas de importancia actual para la recuperación y producción de petróleo. Demostrando que, cada vez más, la RMN se está convirtiendo en una herramienta de caracterización invaluable y versátil en la ciencia del petróleo, tanto en el laboratorio como en el campo.

¹⁰³ JONES, M., and TAYLOR, S. E. Historical perspective NMR relaxometry and diffusometry in characterizing structural, interfacial and colloidal properties of heavy oils and oil sands. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2015, vol. 224, p. 33–45.

4.1. PARTE EXPERIMENTAL

4.1.1. Surfactantes y preparación de soluciones. Se utilizaron dos surfactantes aniónicos suministrados por el Instituto Colombiano del Petróleo (ICP) provenientes de la compañía SHELL.

Se preparó una mezcla de un 70% w/w de ENORDET J13131 y 30% w/w de ENORDET O332. La proporción de los surfactantes en solución se mantiene constante a lo largo del estudio.

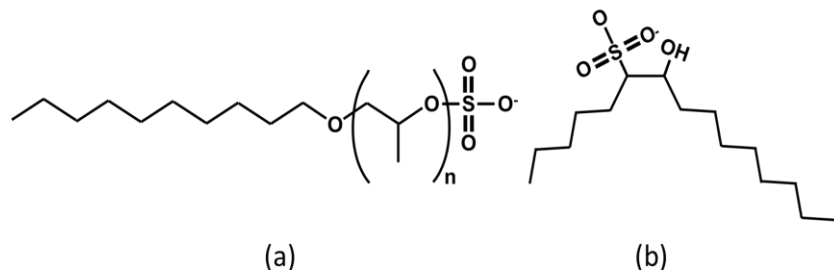
- ENORDET J13131: Es un surfactante aniónico extendido de tipo propoxi sulfato de alcohol (APS) ($C_{12-13}(PO)_{13}SO_4^-$). Cuenta con una cadena de entre 12 y 13 carbonos en su segmento lipófilo y 13 monómeros de óxido de propileno como extensor entre la cola y la cabeza polar. Es estable a temperaturas inferiores a 60 °C¹⁰⁴.
- ENORDET O332: Es un surfactante aniónico de doble cola de tipo sulfonato de olefina interna (IOS) ($C_{15-18}SO_3^-$). Cuenta con una cadena de entre 15 y 18 carbonos en su estructura, es estable a temperaturas inferiores a 120 °C.

En la Figura 4.2 se muestran las estructuras químicas de los surfactantes utilizados.

Las soluciones de surfactante fueron preparadas empleando una solución madre al 5% m/v de la mezcla de surfactantes anteriormente mencionados. A partir de la solución madre se prepararon once diferentes diluciones de concentraciones entre 1000 ppm a 2000 ppm.

¹⁰⁴ SHELL CHEMICALS. Enordet Surfactants for Enhanced Oil Recovery. Rotterdam, The Netherlands, 2015. p. 1-12.

Figura 4.2. Estructura química de los surfactantes: (a) Sulfonato de Alquil Alcohol (AAS) o Propoxi Sulfato de Alcohol (APS) ENORDET J13131, (b) Sulfonato de Olefina Interna (IOS) ENORDET O332.



4.1.2. Caracterización del adsorbente por Difracción de Rayos-X. El adsorbente utilizado se compone de un 95% en peso de arena Ottawa (malla 80-100) y 5% en peso de caolín blanco (lavado con ácido para eliminar especies paramagnéticas y aumentar del área superficial).

Se caracterizaron por Difracción de rayos X en un difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE con Geometría DaVinci. Los análisis cualitativos de las fases presentes en los especímenes seleccionados de las muestras se realizaron mediante la comparación de los perfiles observados con los perfiles de difracción reportados en la base de datos del ICDD (International Centre for Diffraction Data); los análisis cuantitativos de las fases se realizaron mediante el refinamiento por el Método de Rietveld de los perfiles observados, agregando previamente una cantidad conocida de un estándar interno¹⁰⁵.

4.1.3. Pruebas de adsorción estática. El procedimiento para las pruebas de adsorción estática se describe a continuación:

¹⁰⁵ BAKHMUTOV VI. General Principles of Pulsed NMR and NMR Techniques. In: Solid-State NMR in Materials Science [Internet]. CRC Press; 2011. p. 1–36. Available from: <http://www.crcnetbase.com/doi/abs/10.1201/b11301-2>.

- a. El adsorbente utilizado se compone de un 95% en peso de arena Ottawa (malla 80-100) y 5% en peso de caolín blanco. Se prepararon 7,5 g del adsorbente y se adicionó por igual a cada uno de 11 tubos de vidrio con tapa, color ámbar, de 20 mL. Se prepararon 11 soluciones de surfactantes: 1000, 1100, 1200, 1300, 1400, 1500, 1600, 1700, 1800, 1900 y 2000 ppm a partir de la solución madre de 5000 ppm. En el tubo 1, donde se adicionó inicialmente el adsorbente (7,5 g) se adicionaron 5 mL de la solución de 1000 ppm de surfactantes, en el tubo 2 se adicionaron 5 mL de la solución de 1100 ppm de surfactantes, y así sucesivamente hasta el tubo 11 donde se adicionaron 5 mL de la solución de 2000 ppm de surfactantes.
- b. Se agitó a 10 r.p.m. cada mezcla durante 20 minutos a 60°C en horno. Se dejaron en reposo durante 12 horas a temperatura ambiente para permitir la sedimentación.
- c. Se tomó una alícuota para medir por RMN-¹H, los datos de las intensidades de las bandas de los espectros fueron utilizados para determinación la concentración de los surfactantes J13131 y O332. Para medir por RMN de campo bajo, cada tubo se calentó a 40°C durante 20 minutos y después se introdujeron en la sonda del equipo.
- d. Una vez terminada la medida por RMN se adicionó 1 mL de la solución de 1000 ppm al tubo 1, 1 mL de la solución de 1100 ppm al tubo 2, y así hasta el tubo 11, donde se adiciono 1 mL de la solución de 2000 ppm de surfactante.
- e. Se repitieron los pasos b, c y d.
- f. Se continuó con la adición de 1 mL de solución de surfactante hasta un volumen final de 12 mL, en total se repitió 7 veces la adición de 1 mL para la misma concentración de surfactante en cada tubo y la misma cantidad de adsorbente.

En la Tabla 4.1 se muestran los intervalos de surfactantes adicionados en cada tubo de ensayo para todas las adiciones. En cada tubo se adicionaron diferentes

cantidades, para el surfactante J13131 se utilizaron entre 3,5 a 16,8 mg y el surfactante O332 entre 1,5 a 7,2 mg, un total de 80 combinaciones diferentes.

Tabla 4.1. Intervalos de surfactantes utilizados en cada tubo de ensayo para todas las adiciones.

Tubo	Concentración de la solución adicionada (ppm)	Intervalo de Surfactante adicionado (mg)		Intervalo de Surfactante / adsorbente (mg/g)	
		J13131	O332	J13131	O332
1	1000	3,5 - 8,4	1,5 - 3,6	0,47 - 1,12	0,2 - 0,48
2	1100	3,9 - 9,2	1,7 - 4,0	0,52 - 1,23	0,22 - 0,53
3	1200	4,2 - 10,1	1,8 - 4,3	0,56 - 1,35	0,24 - 0,57
4	1300	4,6 - 10,9	2,0 - 4,7	0,61 - 1,45	0,26 - 0,62
5	1400	4,9 - 11,8	2,1 - 5,0	0,65 - 1,57	0,28 - 0,66
6	1500	5,3 - 12,6	2,3 - 5,4	0,70 - 1,68	0,30 - 0,72
7	1600	5,6 - 13,4	2,4 - 5,8	0,75 - 1,79	0,32 - 0,77
8	1700	6,0 - 14,3	2,6 - 6,1	0,8 - 1,90	0,34 - 0,81
9	1800	6,3 - 15,1	2,7 - 6,5	0,84 - 2,01	0,36 - 0,86
10	1900	6,7 - 16,0	2,9 - 6,8	0,89 - 2,13	0,38 - 0,90
11	2000	7,0 - 16,8	3,0 - 7,2	0,93 - 2,24	0,4 - 0,96

4.1.4. Determinación de la concentración de surfactantes.

4.1.4.1. Método por Resonancia Magnética Nuclear de alta resolución. Los parámetros instrumentales del equipo utilizados se muestran en la Tabla 4.2.

Los espectros fueron adquiridos en un equipo de Resonancia Magnética Nuclear marca Bruker Avance III, provisto de una sonda de 5 mm que opera a 400,16 MHz. La secuencia de pulsos utilizada para obtener los espectros fue la zg30 y finalmente se archivó la FID (*Free Induction Decay*) de cada solución.

Tabla 4.2. Parámetros de operación del equipo RMN-¹H.

Parámetro	Valor
Ancho espectral	15 ppm
Tiempo entre pulsos	1 s
Tiempo de relajación	10 s
Número de barridos	512

Primero se realizó una curva de calibración de la concentración de surfactantes individuales vs. las intensidades de las señales características para determinar su concentración en las soluciones sobrenadantes. La concentración en el sobrenadante fue obtenida después de la adición de los 12 mL de surfactante en el procedimiento de adsorción estática. En la Tabla 4.3 se muestran las asignaciones de señales de RMN-¹H para los surfactantes.

Tabla 4.3. Asignación de señales de RMN-¹H para los surfactantes.

Surfactante	δ (ppm)	Tipo de H
ENORDET J13131	0,85	CH ₃
	1,05	CH ₂
	1,25	CH ₂ en β -O-
	3,35-3,58	CH ₂ en α -O-
ENORDET O332	0,85	CH ₃
	1,25	CH ₂
	3,7	-OH

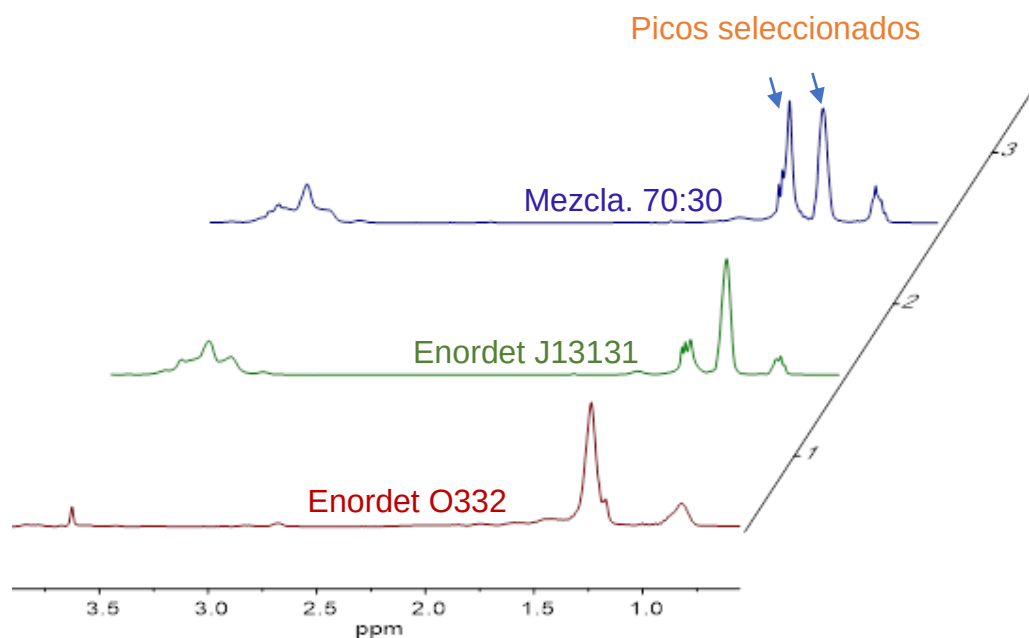
En la Figura 4.3 se muestran los espectros de RMN-¹H de los surfactantes individuales y la mezcla 70:30. Empleando el programa MestReNova®, cada espectro fue procesado de manera independiente. Los espectros fueron procesados de la siguiente manera:

- Transformada de Fourier a la FID.
- Corrección de fase de orden 0 y orden 1.
- Corrección de línea base polinomial de Bernstein de la línea base de orden 3.
- Asignación de 0 ppm del pico de referencia del TMS.
- Integración de las áreas de resonancia.
- Normalización de las áreas de integración.

De la Figura 4.3 y la Tabla 4.3, el surfactante O332 tiene dos bandas únicas en 1,25 y 0,85 ppm; esto se debe a que el surfactante está compuesto únicamente por una cabeza polar de sulfonato (SO₃), carente de átomos de hidrógeno, y una cola hidrocarbonada compuesta por CH₂, y CH₃. Por su parte, el surfactante J13131

presenta cuatro bandas, la de mayor intensidad a 1,05 ppm, dos señales pequeñas a 1,25 y 0,85 ppm, y una serie de picos superpuestos entre 3,35 y 3,58 ppm; la razón es que además de poseer una cabeza polar sulfatada (SO_4) y una cola hidrocarbonada, éste surfactante presenta un extensor de óxidos de propileno (PO) en su estructura. Se observa, además, que el espectro de la mezcla de surfactantes contiene todas las bandas de cada surfactante en la misma posición de desplazamiento químico que, en sus respectivos espectros individuales, y no se observa la aparición de señales adicionales. A partir de ello se puede inferir que no se da lugar a interacciones químicas entre las moléculas cuando son mezclados los surfactantes y por lo cual es posible la realización de un análisis de las especies de manera individual.

Figura 4.3. Espectros comparativos de las soluciones de surfactante individuales y en mezcla.



4.1.4.2. Cuantificación de la adsorción de surfactantes en el medio poroso. La adsorción de los surfactantes en el medio poroso se calculó utilizando la Ecuación 4.1 correspondiente a la diferencia entre las concentraciones iniciales y finales de surfactante en la solución previa y posterior al contacto con el adsorbente mineral.

$$q \left[\frac{\text{mg}_{\text{surfactante}}}{\text{g}_{\text{roca}}} \right] = \frac{V_{\text{solución}}[\text{mL}] \cdot (C_{\text{Ai}} - C_{\text{Ae}})[\text{mg/L}]}{1000 \cdot W_{\text{sólido}}[\text{g}]} \quad \text{Ecuación 4.1}$$

Adicionalmente, se determinó la adsorción de los surfactantes en relación con su concentración inicial adicionada en porcentaje.

$$\text{Porcentaje adsorbido } [\%] = \frac{(C_{\text{Ai}} - C_{\text{Ae}})[\text{mg/L}]}{C_{\text{Ai}}[\text{mg/L}]} * 100 \quad \text{Ecuación 4.2}$$

donde, C_{Ai} es la concentración inicial del surfactante, C_{Ae} es la concentración del surfactante en el sobrenadante determinada por RMN- ^1H y $W_{\text{sólido}}$ es el peso del adsorbente.

4.1.5. Relaxometría de campo bajo (RMN-BC). El equipo de relaxometría empleado para este estudio es el espectrómetro Minispec mq NF 4093, marca Bruker, el cual trabaja a un campo magnético 0,17 T y de 7,5 MHz a la frecuencia del Hidrógeno (^1H).

La secuencia de pulsos utilizada fue la CPMG y las condiciones de adquisición se muestran en la Tabla 4.4. Las adquisiciones de las curvas de tiempos de relajación T_2 se convirtieron a curvas de distribución mediante Transformada Inversa de Laplace (ILT). El software usado para desarrollar la ILT es la aplicación Contin_ILT.app, la cual emplea el método de regularización de Tikonov. Se empleó un total de 500 términos exponenciales en un rango de 0,01 a 10000 ms para todas las muestras. Para todas las curvas de tiempos de relajación y de distribución, se

realizó un arreglo de datos mediante integración numérica: por trapecios continuo a 100 rangos. Esto se aplicó con el fin de definir un rango de datos corto, que comprendiera la información de la intensidad de la señal y del tiempo.

Tabla 4.4. Parámetros de adquisición para los núcleos extraídos.

Parámetro	Valor
No. de Barridos (NS)	64
Ganancia (RG)	53 dB
R. Delay (RD)	20 s
Tiempo de Adquisición (TA)	1152 ms
Tiempo de Eco (TE)	0,1152 s
No. de Ecos (NE)	5000
Datos obtenidos	1000
Relación S/R promedio	12

Para las curvas de distribución a 100 rangos fueron adicionalmente normalizadas, expresando los valores f mediante la Ecuación 1.1. Los surfactantes y adsorbente, y sus proporciones en las mezclas fueron los mismos que se utilizaron en el punto 4.1.3, es decir, los J13131, O332 y arena Ottawa-caolín. Se prepararon soluciones con diferentes concentraciones de los surfactantes (J13131 + O3232) desde 1000 ppm hasta 2000 ppm, con incrementos de 100 ppm.

4.1.6. Regresión de Mínimos Cuadrados Parciales (PLS). La correlación entre los datos experimentales de concentración de surfactantes y adsorción con los datos de RMN-BC fue determinada usando PLS.

La validación cruzada (*Leave One Out – LOO*) se aplicó en el método PLS.

4.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.2.1. Adsorbente. Los resultados por Difracción de Rayos-X obtenidos para el caolín blanco se muestran en la Tabla 4.5 y para la arena Ottawa se muestran en la Tabla 4.6.

Tabla 4.5. Cuantificación de las fases presentes en el caolín.

	Fase	Nombre	Valor
Cristalino	SiO ₂	Cuarzo	52,2
	(K _{0,94} Na _{0,06})(Mg _{0,08} Al _{1,75} Fe _{0,15} Mn _{0,02})(Al _{0,92} Si _{3,08})O ₁₀	Moscovita	10,0
	TiO ₂	Anatasa	0,3
	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	Nacrita	3,0
	Na ₂ S ₂ O ₃	Tiosulfato de sodio	8,4
	(Mg _{0,129} Ca _{0,871})(CO ₃)	Calcita	2,9
	(Na _{0,37} K _{0,60})(Al _{1,84} Ti _{0,02} Fe _{0,10} Mg _{0,06})(Si _{3,03} Al _{0,97})	Moscovita	6,5
Total Cristalino			83,3
Amorfos y otros			16,7

Tabla 4.6. Cuantificación de las fases presentes en la arena Ottawa.

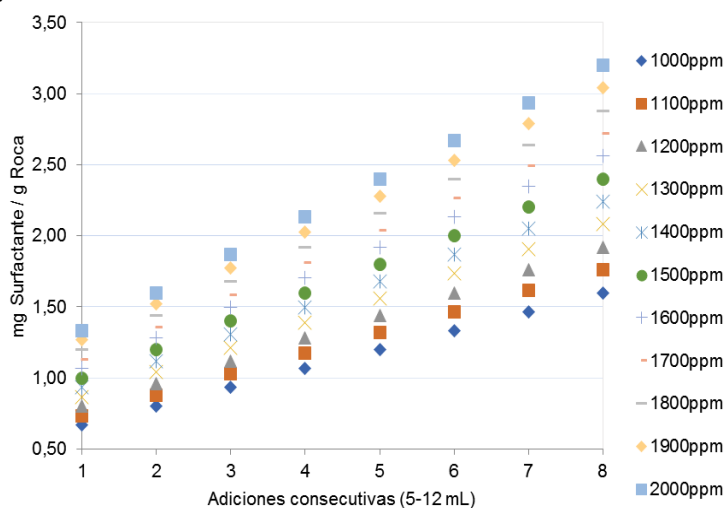
	Fase	Nombre	Valor
Cristalino	SiO ₂	Cuarzo	97,01
	Ca(CO ₃)	Calcita	0,6
Total Cristalino			97,7
Amorfos y otros			2,3

4.2.2. Mezclas y determinación de la adsorción de surfactantes por RMN-¹H.

La metodología de preparación de soluciones fue la mencionada en el numeral 4.1.3, el tiempo de sedimentación fue de 12 h, no se retiró el sobrenadante, y se realizaron las mediciones en el equipo de RMN de baja resolución.

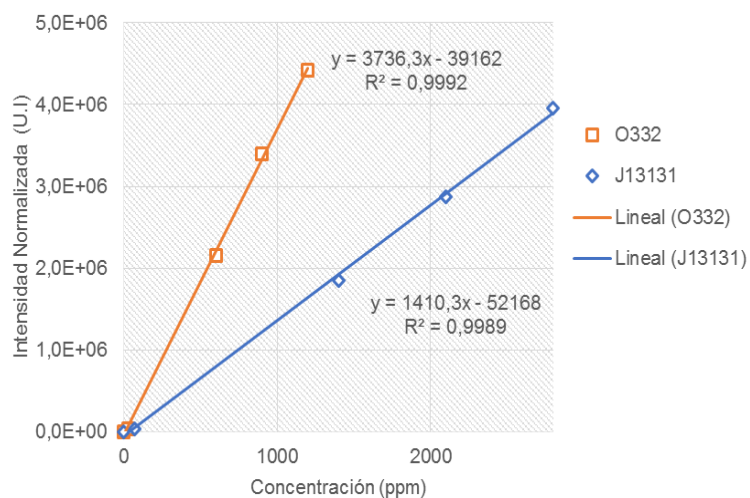
Después al mismo tubo se le incrementó el volumen de surfactante y se repitió el proceso. Esto se repitió hasta ocho veces para cambiar la relación mg de surfactante/g de adsorbente. El total de mezclas preparadas y analizadas por RMN de baja resolución se presenta en la Figura 4.4.

Figura 4.4. Grafica de mezcla de Surfactantes/adsorbente (mg/g) utilizados para cada tubo (1-11).



La determinación de la concentración de surfactantes por RMN-¹H se realizó según el punto 4.1.4, las soluciones de surfactantes (mezcla de J13131 y O332) preparadas para determinar la concentración de cada surfactante en el sobrenadante por RMN-¹H se muestran en la Figura 4.5.

Figura 4.5. Curvas de calibración obtenidas para los surfactantes.



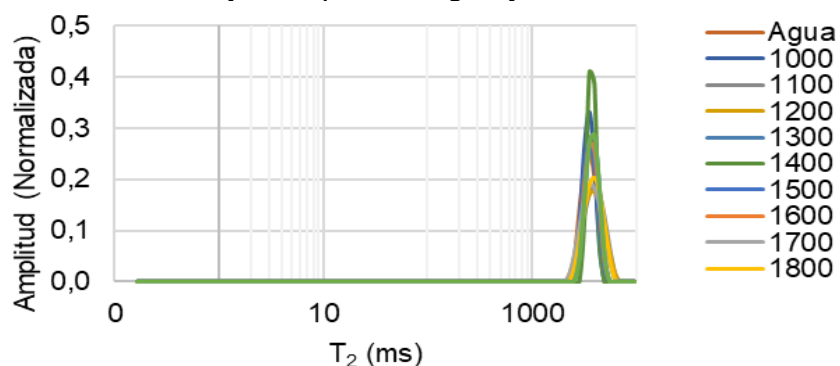
4.2.3. Resultados de adsorción por relaxometría de baja resolución.

4.2.3.1. Resultados de relaxometría de RMN de las soluciones de surfactantes

J13131 y O332. Las curvas de relajación para el agua y soluciones de surfactantes se muestran en la Figura 4.6.

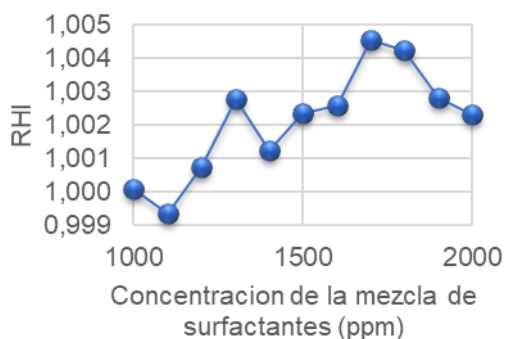
En el intervalo de concentraciones los surfactantes (1000 a 2000 ppm) mostraron cambios en los tiempos de relajación con respecto al agua ($t_1 = 3,31$ ms; $t_2 = 114,37$ ms; $t_3 = 3542,51$ ms) y en sus áreas relativas, pero las áreas relativas para los primeros dos picos unimodales son despreciables, es decir, menores al 0,02%. La variación en los tiempos de relajación T_2 para las todas las soluciones (incluyendo el agua) fue: $3 < t_1, \text{ ms} < 3,7$; $47 < t_2, \text{ ms} < 310$; $3171 < t_3, \text{ ms} < 3956$. Se observó un cambio apreciable en la amplitud del área bajo la curva para el intervalo de tiempo $3171 < t_3, \text{ ms} < 3956$ entre el 99,9-100%.

Figura 4.6. Curvas de relajación para el agua y soluciones de surfactantes.



En la Figura 4.7 se muestra la tendencia de las soluciones, es decir, en 1100, 1400, 1800, 1900 y 2000 ppm disminuye el valor del RHI en lugar de aumentar. Este comportamiento posiblemente se le atribuye a la agregación progresiva de los surfactantes en solución a estas concentraciones.

Figura 4.7 Resultados obtenidos para el RHI vs. la concentración en solución de la mezcla de surfactantes.



Se aplicó Regresión de Mínimos Cuadrados Parciales (PLS) a los datos obtenidos de las curvas CPMG (variables independientes) de las soluciones de surfactantes a las diferentes concentraciones (variables dependientes), de 1000 a 2000 ppm. En la Figura 4.8 se muestra los datos observados vs. predichos para la concentración de surfactantes y en la Tabla 4.7 se muestran los resultados estadísticos de la validación cruzada (*Leave One Out*) obtenidos del mejor modelo.

Figura 4.8 Grafica de observado vs. predicho para la determinación por RMN de bajo campo de la concentración de surfactantes en solución.

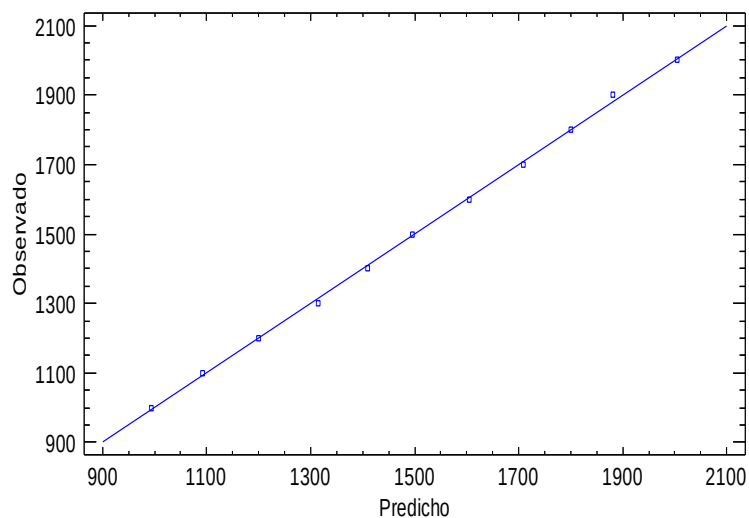


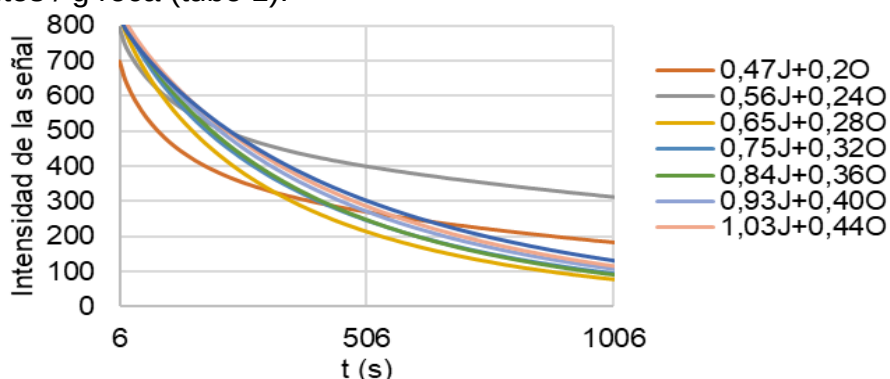
Tabla 4.7. Valores de los estadísticos RMSE, ERM y R^2 obtenidos para las soluciones de 1000 a 2000 ppm.

Estadísticos PLS	Validación cruzada				
Soluciones	VAR	VL	ERM (%)	RMSE (%)	R^2
ppm	99,9	4	0,5	0,6	0,99

De la Figura 4.8 y la Tabla 4.7 se puede concluir que por relaxometría de RMN de bajo campo se puede predecir la concentración de la solución mezcla de surfactantes J13131:O332 (70:30 w/w) y por su facilidad y rapidez es una muy buena opción de implementación como control de calidad de las soluciones iniciales de surfactantes antes de ser utilizadas en las operaciones de recobro mejorado.

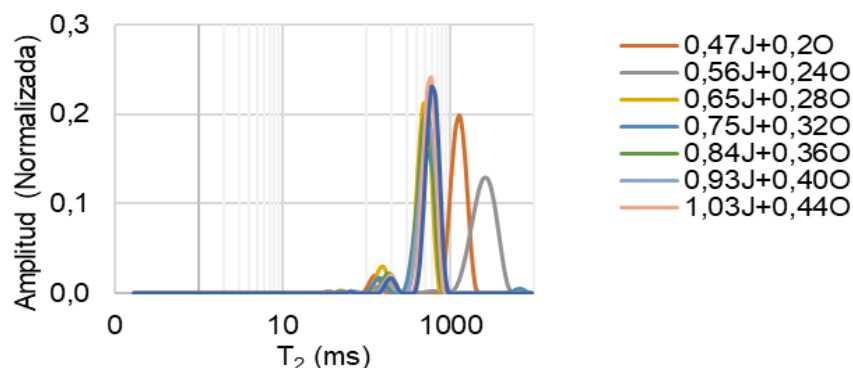
4.2.3.2. Resultados de relajación por RMN-BC. En la Figura 4.9 se muestran las curvas de relajación T_2 (CPMG) de uno de los tubos (ver Tabla 4.1) con las mezclas de adsorbente y soluciones de surfactantes (70:30 w/w), y en la Figura 4.10 sus respectivas curvas de distribución de T_2 .

Figura 4.9. Curvas de relajación T_2 (CPMG) para diferentes relaciones mg Surfactantes / g roca (tubo 1).



Nota: J - surfactante J13131; O - surfactante O332.

Figura 4.10. Curva de distribución T_2 (CPMG) para diferentes relaciones mg Surfactantes / g roca (tubo 1).



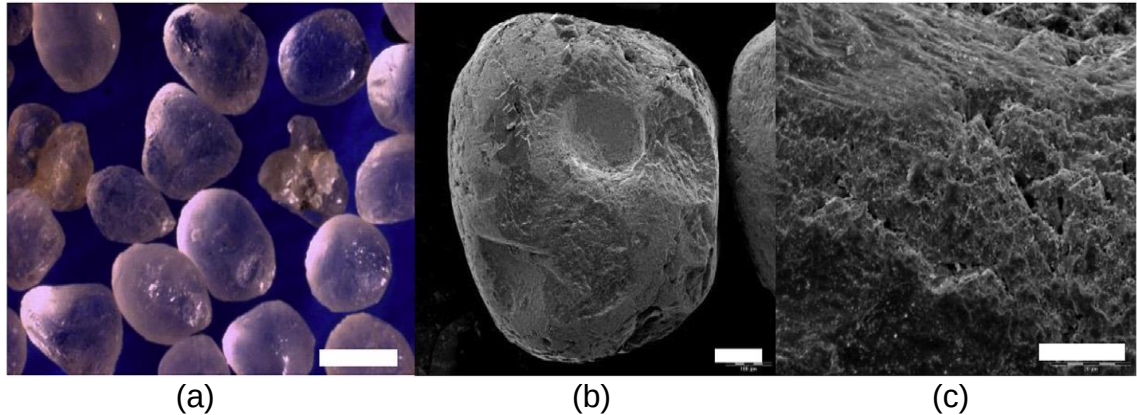
Nota: J - surfactante J13131; O - surfactante O332.

De la Figura 4.10 se observa que en la mezcla de surfactantes con el adsorbente hay cuatro bandas o tiempos de relajación T_2 y sus valores variaron al compararlos con las soluciones de surfactantes sin el medio poroso (Figura 4.6), lo que puede entenderse que ahora las soluciones están ocupando los espacios porosos del adsorbente y/o están embebidas por los granos de la arena y el caolín. Estos intervalos de tiempo de relación espín-espín (T_2) fueron los siguientes:

- A1 ($6 < T_2$, ms < 11).
- A2 ($27 < T_2$, ms < 82).
- A3 ($102 < T_2$, ms < 199).
- A4 ($483 < T_2$, ms < 2036).

En la Figura 4.11 se muestran imágenes de arena Ottawa (U.S. Silica) a diferentes escalas de tamaño por técnicas de luz reflejada y microscopía electrónica de barrido (SEM). En las imágenes por SEM (b y c) se puede apreciar que la superficie tiene pocos poros, pequeños y dispersos por los granos.

Figura 4.11. Partículas de arena Ottawa. (a) Imagen de luz reflejada, (b) Microscopía Electrónica de barrido, escala 100 μm , (c) Microscopía Electrónica de barrido, escala: 20 μm .

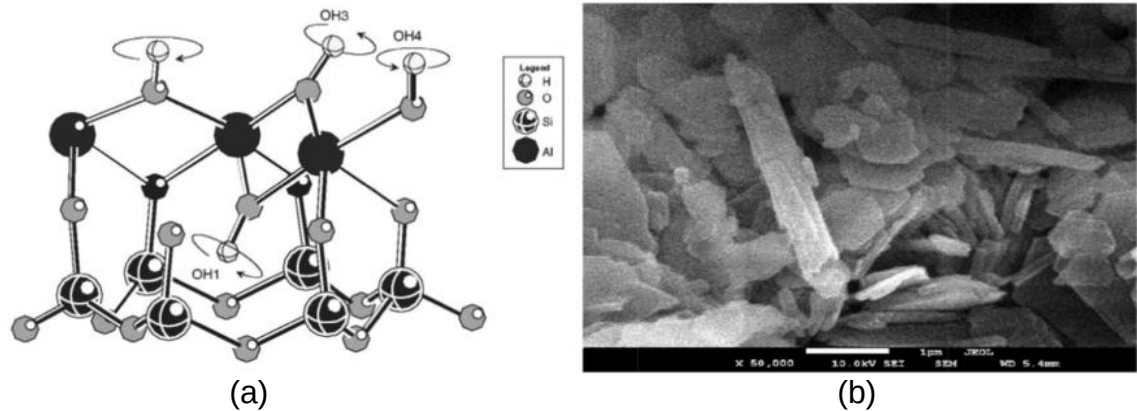


Fuente: ERDOGANK. Particle-based characterization of Ottawa sand: Shape, size, mineralogy, and elastic moduli. *Cement and Concrete Composites*. 2017, vol. 83, p. 36-44.

La Figura 4.12a muestra la estructura química del caolín cristalino en el que se muestra el tipo 1:1 de forma dioctaédrica no hinchable. Gruner¹⁰⁶ fue la primera persona que informó que el caolín tiene alúmina octaédrica y láminas de sílice tetraédricas, y la lámina de alúmina se encuentra sobre la lámina de sílice. Con base a esta estructura, se denomina forma dioctaédrica no hinchable porque la unión entre dos capas se realiza mediante fuerzas de Van der Waals y fuertes enlaces de hidrógeno. Por lo tanto, no se puede observar hinchazón entre capas. Como resultado, se puede observar una estructura de caolín en capas bajo microscopía electrónica de barrido (SEM) como se muestra en la Figura 4.12b.

¹⁰⁶ GRUNER, J. W. The Crystal Structure of Kaolinite. *Z. Krist.* 1932, vol. 83/84.

Figura 4.12. Partículas de caolín. (a) Estructura química, (b) Microscopía Electrónica de barrido.

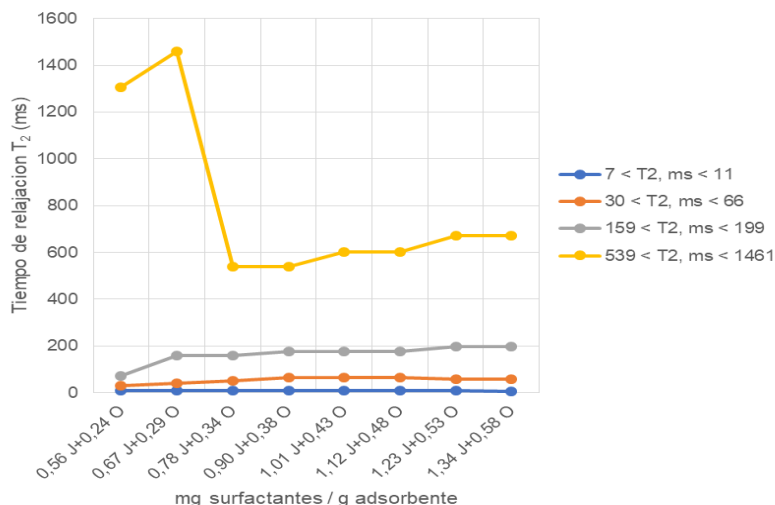


Fuente: HUBADILLAH, S. K. *et al.* Fabrications and applications of low cost ceramic membrane from kaolin: A comprehensive review. *Ceramics International*. 2018, vol. 44, p. 4538–4560.

Se ha demostrado que el agua adsorbida en las superficies da lugar a datos de relajación multicomponente, donde se cree que el componente T_2 más corto se debe al agua adsorbida en una capa de hidratación cerca de la superficie y el componente T_2 más largo se debe al agua más lejos de la superficie¹⁰⁷. Probablemente los tiempos de relajación T_2 (A1, A2 y A3) estén relacionados a los poros del adsorbente cercanos a la superficie y el A4 está relacionado con el recubrimiento de la superficie de los granos por parte de la solución de surfactantes.

¹⁰⁷ OVERLOOP, K and GERVEN, L. V. NMR relaxation in adsorbed water. *Journal of Magnetic Resonance*. 1969, vol. 100, no. 2, p. 303-315.

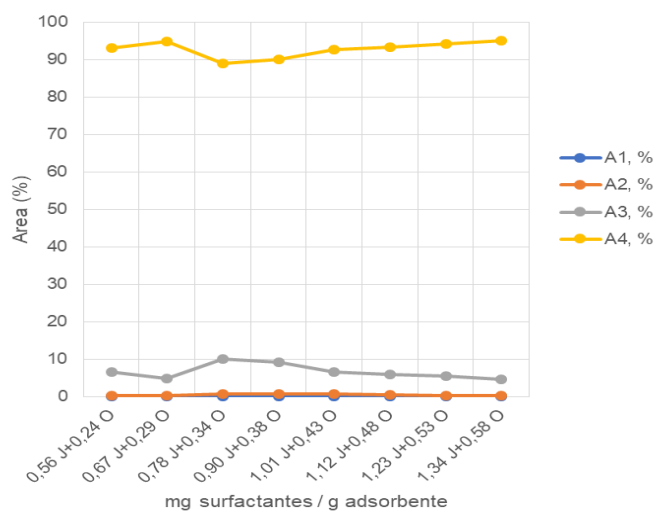
Figura 4.13. Variación del T_2 por efecto del incremento de la relación mg surfactante/ g adsorbente. t_1 ($7 < T_2$, ms, 11); t_2 ($30 < T_2$, ms, < 66); t_3 ($159 < T_2$, ms < 199); t_4 ($539 < T_2$, ms < 1461).



En el ANEXO K se muestran todas las variaciones del tiempo de relajación T_2 por efecto del incremento de la relación surfactante/adsorbente (mg/g) presentados en la Tabla 4.1. De la Figura 4.13 se puede entender que hay cuatro tiempos T_2 relacionados aparentemente a cuatro tamaños de poros (de menor a mayor tamaño, de menor a mayor T_2) y para el área A4 a medida que se incrementa la relación mg surfactante/ g adsorbente entre la primera y tercera, es decir, relación solución de surfactantes/adsorbente < 1 mL/g, hay una disminución en el valor del respectivo tiempo de relajación T_2 , y después de la cuarta adición, cuando la relación solución de surfactantes/adsorbente > 1 mL/g, es decir, mayor cantidad de agua, aumenta paulatinamente el tiempo de relajación T_2 a bajas concentraciones (tubo 1 al 4) y constante a altas concentraciones (tubo 5 al 11). Podría entenderse que inicialmente la solución de surfactante penetra los poros y forma una capa por atracción de capilaridad, y posteriormente se sigue llenando el poro con el incremento de la fase acuosa. Es posible, que las interacciones de adsorción se relacionan principalmente con las partes hidrofóbicas de las moléculas, y este proceso se observa solo a una concentración baja. A concentraciones más altas, la adsorción se relaciona por cambios estructurales de moléculas tensioactivas en agregados micelares en

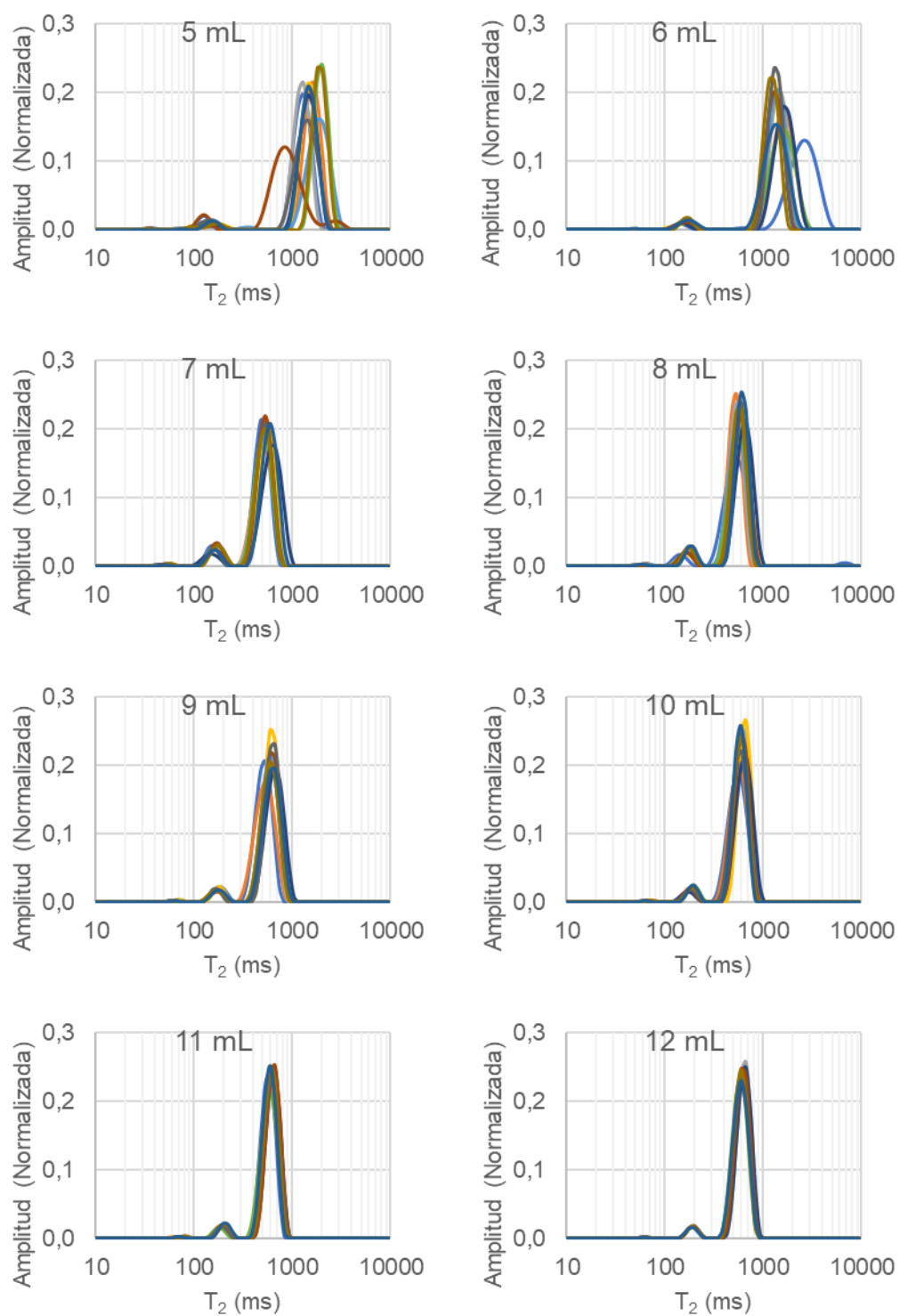
solución y son típicos para un intercambio molecular rápido entre estas fases. En la Figura 4.14 se observa el porcentaje del área relativa de cada banda de distribución T_2 y que las asociadas a los poros pequeños (A1 a A3) es muy poca la cantidad de solución de surfactantes.

Figura 4.14. Variación del área relativa de cada T_2 por efecto del incremento de la relación mg surfactante/ g adsorbente. A1 ($7 < T_2$, ms, 11); A2 ($30 < T_2$, ms, < 66); A3 ($159 < T_2$, ms < 199); A4 ($539 < T_2$, ms < 1461).



Al superponer las curvas de distribución de todas las concentraciones (1000 a 2000 ppm) para las adiciones sucesivas de surfactantes se obtuvieron las gráficas mostradas en la Figura 4.15, donde se observa que después de la tercera adición (7 mL), ya hay una tendencia a no cambiar la curva la distribución de los T_2 . Esto podría entenderse como que prácticamente el adsorbente ya ha embebido toda la solución posible de surfactante y no justifica utilizar relaciones de surfactante a adsorbente por encima de estos valores.

Figura 4.15. Evolución de las curvas de distribución T_2 para todas las concentraciones en función de la adición.



4.2.4. Análisis de las isotermas de adsorción. En la Tabla 4.8 se presentan los datos de adsorción (q) y porcentaje adsorbido (%) de surfactante. Se observa que el surfactante O332 se adsorbe menos (%) a bajas concentraciones (1000 ppm), mientras que a concentraciones mayores se adsorbe mucho más que el surfactante J13131.

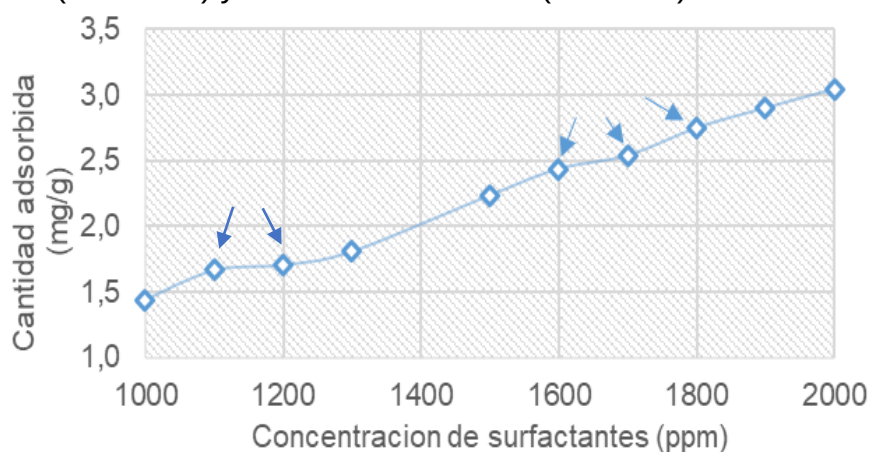
Tabla 4.8. Adsorción (q) y porcentaje adsorbido (%) de surfactantes J13131 y O332 en arena Ottawa-caolín, 95:5 w/w.

ppm	Concentración inicial (ppm)		Concentración en el sobrenadante (ppm)		q (mg/g)		%Adsorbido	
	J13131	O332	J13131	O332	J13131	O332	J13131	O332
1000	700	300	68,67	30,61	1,01	0,43	90,2	89,8
1100	770	330	44,50	14,64	1,16	0,50	94,2	95,6
1200	840	360	95,24	39,59	1,19	0,51	88,7	89,0
1300	910	390	121,08	48,93	1,26	0,55	86,7	87,5
1500	1050	450	77,04	26,45	1,56	0,68	92,7	94,1
1600	1120	480	58,46	18,87	1,70	0,74	94,8	96,1
1700	1190	510	86,19	27,76	1,77	0,77	92,8	94,6
1800	1260	540	62,96	20,21	1,92	0,83	95,0	96,3
1900	1330	570	67,56	20,58	2,02	0,88	94,9	96,4
2000	1400	600	75,20	23,08	2,12	0,92	94,6	96,2

En la Figura 4.16 se muestra la isoterma de adsorción de la mezcla de surfactantes utilizada con el adsorbente mineral.

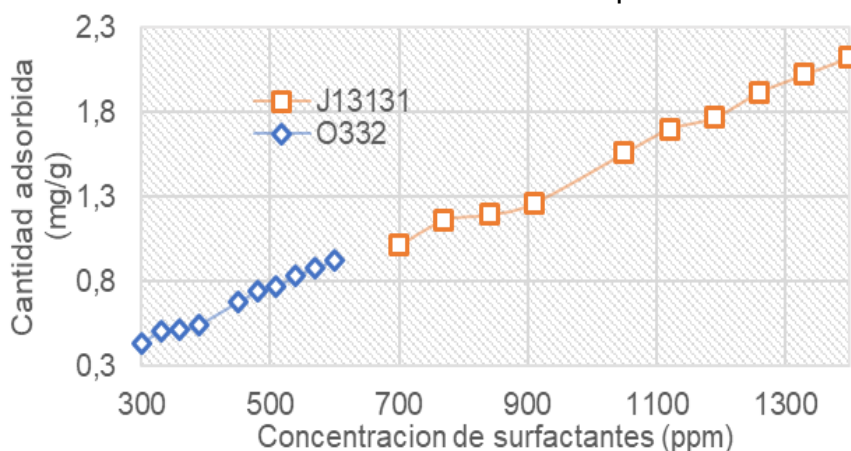
Se observa que a medida que la concentración de surfactantes aumenta, la adsorción por gramo de adsorbente aumenta. Sin embargo, la velocidad de adsorción entre 1100 ppm a 1200 ppm tiende a disminuir, luego, de 1200 aumenta y continúa de manera constante hasta 1600 ppm. Entre 1600 y 1700 ppm se observa una disminución en la velocidad de adsorción, y por encima de 1700 ppm continua en aumento de manera constante. En la figura se señalan los puntos de inflexión que presenta la isoterma de adsorción.

Figura 4.16. Isotherma de adsorción por RMN- ^1H para la mezcla de surfactantes J13131:O332 (70:30w/w) y arena Ottawa:caolín (95:5 w/w).



Los resultados de la adsorción individual de los surfactantes se muestran en la Figura 4.17. Se observa que la adsorción del surfactante J13131 (q) es mayor en todo el rango de concentraciones, debido a que posee una menor característica hidrófila presentando los mayores niveles de adsorción.

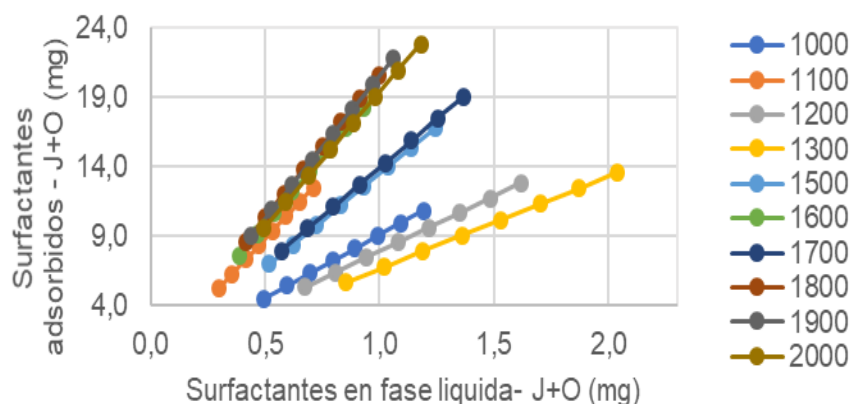
Figura 4.17. Adsorción individual de los surfactantes presentes en la mezcla.



Teniendo en cuenta la isoterma típica de adsorción de surfactante iónico que presenta cuatro regiones, las concentraciones utilizadas en este trabajo representan posiblemente la región III, ya que las pendientes de las gráficas en la Figura 4.16

presentaron pendientes menores de 0,1, indicando que ocurre una disminución en la adsorción del surfactante en comparación con las regiones I y II, como se reporta en la literatura. En la Figura 4.18 se muestran las cantidades de la mezcla de surfactante adsorbido vs. los surfactantes en solución o no adsorbido, para las concentraciones de 1000, 1200, 1300, 1500 y 1700 ppm presentaron las menores pendientes. Esto indica que la menor adsorción ocurre a bajas concentraciones, es decir, a 1000, 1200 y 1300 ppm. De los datos de relajación en el punto 4.2.3.2 en la concentración de 1000 ppm (tubo 1) presento el menor valor en la tercera adición de surfactantes para el tiempo de relajación T_2 para el área relativa A4.

Figura 4.18. Grafica de los surfactantes adsorbidos (fase sólida) vs. surfactantes no adsorbidos (fase líquida).



4.2.5. Modelos de predicción de mg de J13131 y O332 adsorbidos por g adsorbente a partir de métodos relaxométricos por RMN de baja resolución.

Los datos de los estadísticos y la validación cruzada del mejor modelo de predicción de los miligramos adsorbidos por gramo de adsorbente se presentan en la Tabla 4.9 para J13131 y en la Tabla 4.10 para el surfactante O332.

Tabla 4.9. Parámetros estadísticos del modelo de predicción del surfactante J13131 adsorbido.

Componente	Modelo de predicción		Validación cruzada	
	% Variación	R ²	Cuadrado Medio	Predicción
	en Y		PRESS	R ²
1	9,8	9,7	0,19	0,0
2	23,9	33,7	0,37	0,0
3	65,5	99,2	0,006	95,7
4	0,6	99,7	0,001	99,1

Tabla 4.10. Parámetros estadísticos del modelo de predicción del surfactante O332 adsorbido.

Componente	Modelo de Predicción		Validación cruzada	
	% Variación	R ²	Cuadrado Medio	Predicción
	en Y		PRESS	R ²
1	9,2	9,1	0,036	0,0
2	24,2	33,3	0,067	0,0
3	65,7	99,0	0,001	95,5
4	0,5	99,5	0,0003	98,6

Los valores predichos vs. los experimentales de cada surfactante se presentan en la Figura 4.19 y en la Figura 4.20, respectivamente. La conclusión con base en estas tablas y figuras es que la relaxometría por Resonancia Magnética Nuclear de baja resolución es una muy buena alternativa para generar modelos de predicción de la adsorción individual de los surfactantes J131311 y O332, en el intervalo de concentración de 1000 a 2000 ppm, cuando el adsorbente es arena Ottawa:caolín (95:5 w/w).

Figura 4.19. Valores predichos vs. experimentales para el surfactante J13131.

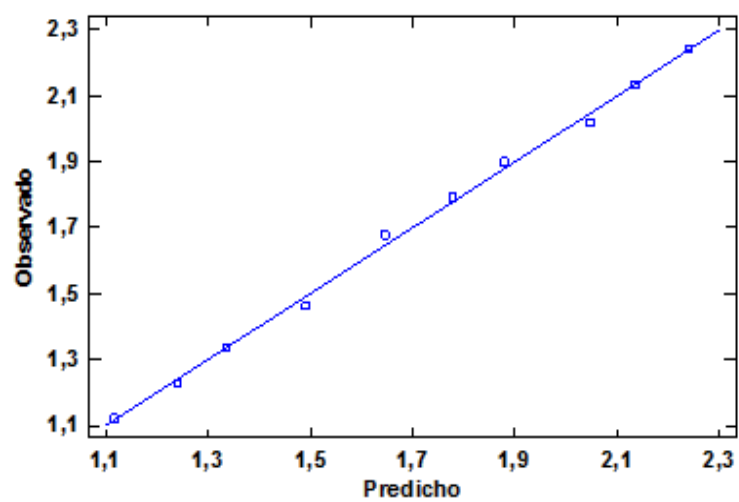
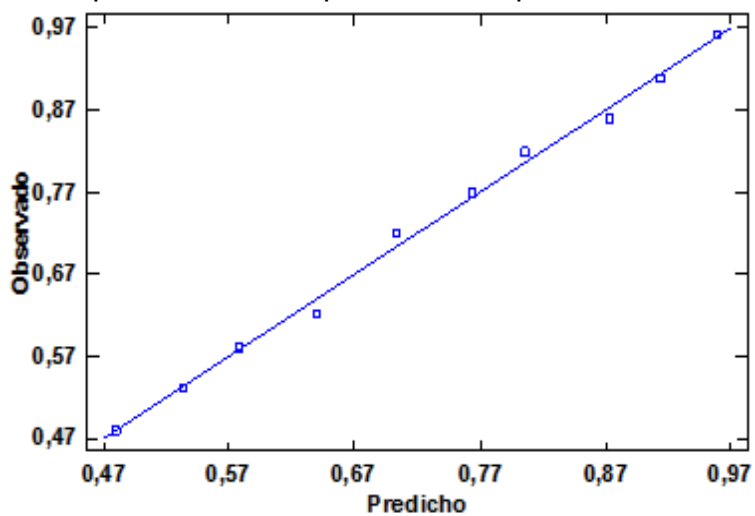


Figura 4.20. Valores predichos vs. experimentales para el surfactante O332.



5. CONCLUSIONES

En la exploración del uso de métodos relaxométricos por RMN de baja resolución para el estudio de mezclas de surfactantes y la adsorción en arena Ottawa:caolín y a partir de los datos del tiempo de relación T_2 medidos por la secuencia de pulsos CPMG se concluye que:

- Se generó y validó un modelo preliminar de predicción de la concentración de la mezcla inicial de surfactantes J13131: O332, 70:30 con un R^2 de 0,99.
- Se puede hacer seguimiento de cómo la solución posiblemente hace el llenado del material adsorbente.
- Se generó y validó un modelo preliminar de la adsorción (q) de la mezcla surfactantes y adsorbentes directamente sobre el tubo que la contiene, sin necesidad de separar el sobrenadante para determinar la concentración adsorbida.

BIBLIOGRAFÍA

AHMADALL, T. *et al.* Reducing Surfactant Adsorption in Carbonate Reservoirs. SPE Reserv. Eng. 1993, vol. 8, no. 2, p. 117–122.

AUSTAD, T. A Review of Retention Mechanisms of Ethoxylated Sulfonates in Reservoir Cores. SPE Int. Symp. Oilf. Chem. 1993, p. 1–2.

BAKHMUTOV VI. General Principles of Pulsed NMR and NMR Techniques. In: Solid-State NMR in Materials Science [Internet]. CRC Press; 2011. p. 1–36. Available from: <http://www.crcnetbase.com/doi/abs/10.1201/b11301-2>.

ERDOGANK. Particle-based characterization of Ottawa sand: Shape, size, mineralogy, and elastic moduli. Cement and Concrete Composites. 2017, vol. 83, p. 36–44.

GALE, W. W. and SANDVIK, E. I. Tertiary surfactant flooding: petroleum sulfonate composition-efficacy studies. Soc. Pet. Eng. J. 1973, vol. 13, no. 4, p. 191–199.

GARCÍA-OLVERA, G. *et al.* Surfactant Behavior Analysis in Enhanced Oil Recovery Blends Using One-Dimensional Proton Nuclear Magnetic Resonance. Energy & Fuels. 2016, vol. 30, pp. 63–71.

GOGOLASHVILI, E. Wettability and T_1 proton relaxation times of sandstone rocks. Magnetic Resonance Imaging. 1996, vol. 14, no. 7/8, p. 1003–1005.

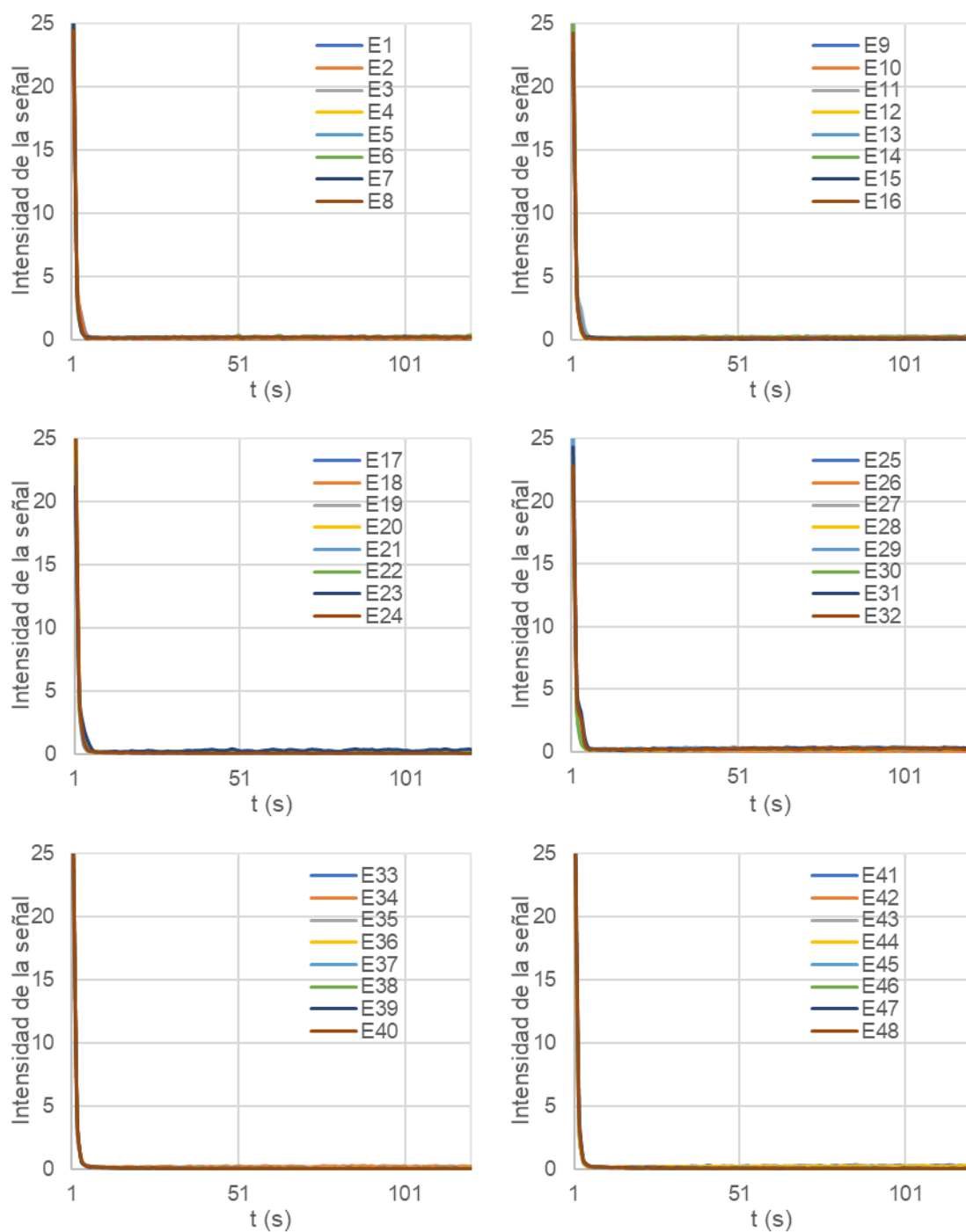
HORCH, C.; SCHLAYER, S. and STALLMACH, F. High-pressure low-field ^1H NMR relaxometry in nanoporous materials. J. Magn. Reson. 2014, vol. 240, p. 24–33.

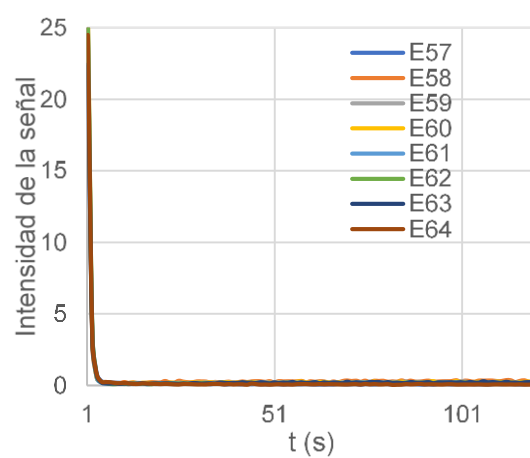
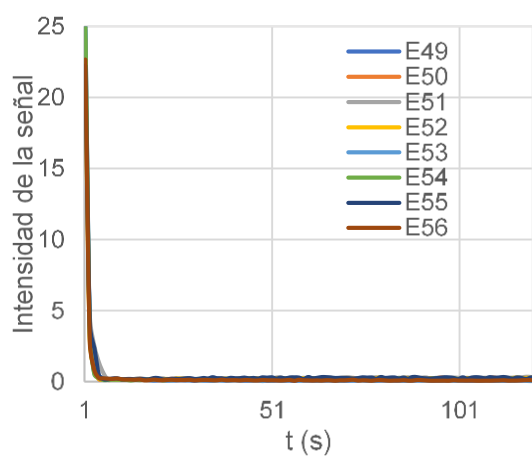
HUBADILLAH, S. K. *et al.* Fabrications and applications of low cost ceramic membrane from kaolin: A comprehensive review. Ceramics International. 2018, vol. 44, p. 4538–4560.

JONES, M. and TAYLOR, S. E. Historical perspective NMR relaxometry and diffusometry in characterizing structural, interfacial and colloidal properties of heavy oils and oil sands. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2015, vol. 224, p. 33–45.

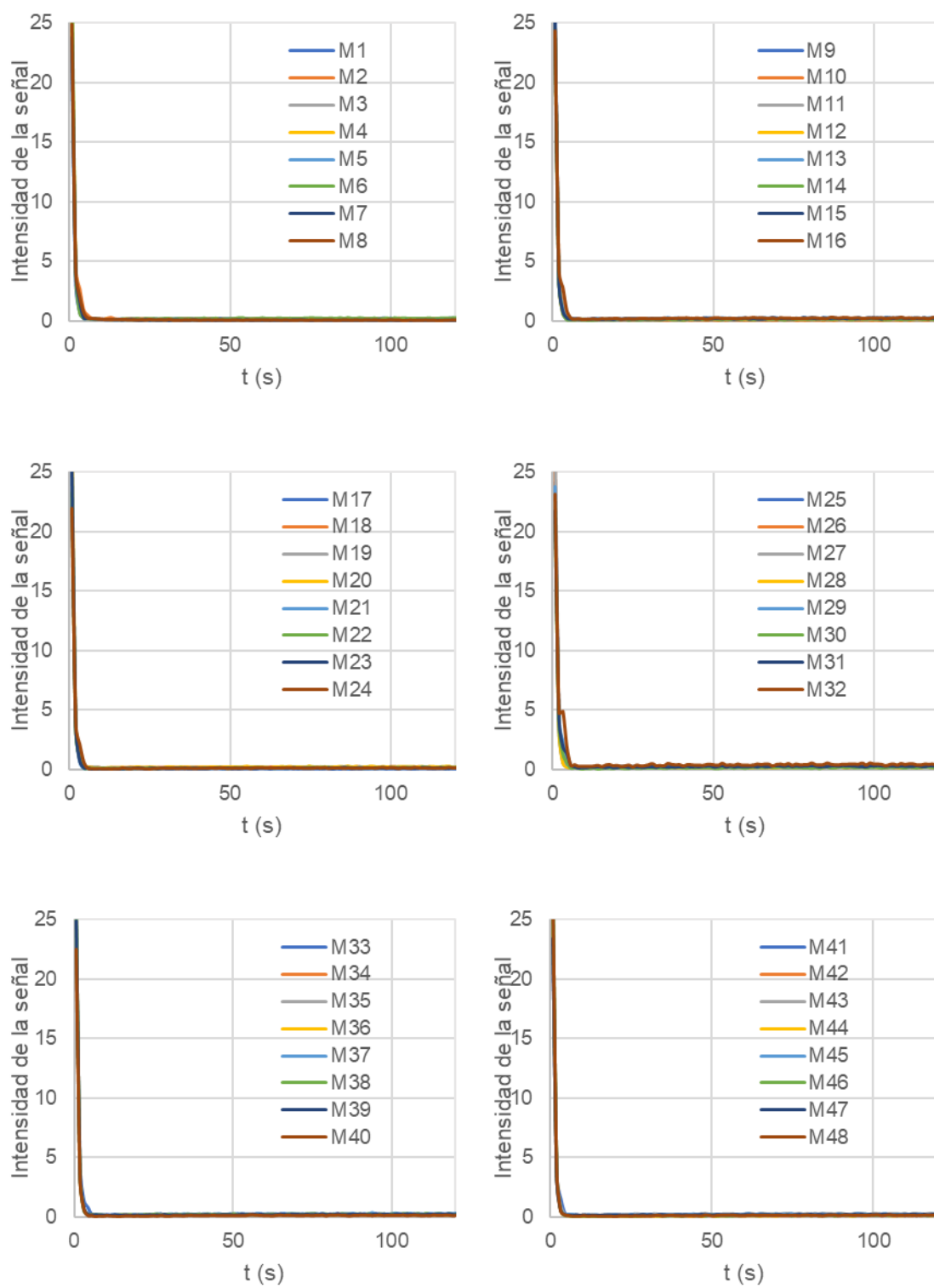
ANEXOS

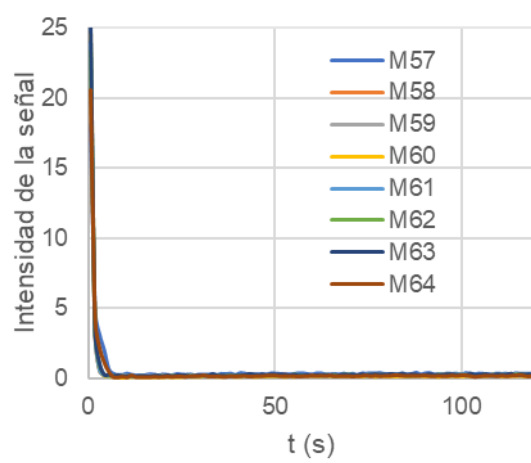
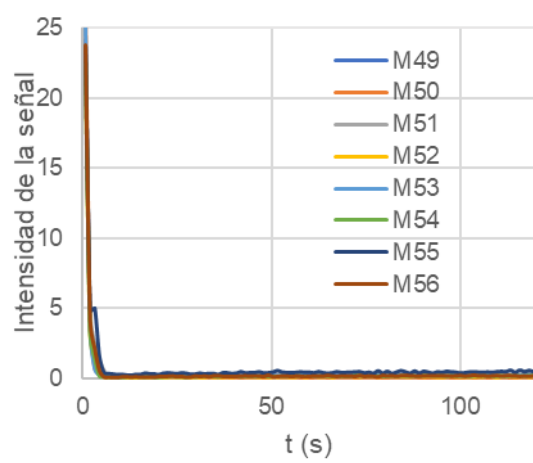
ANEXO A. Curva de relajación T_2 para la muestra *ECOPETROL*.



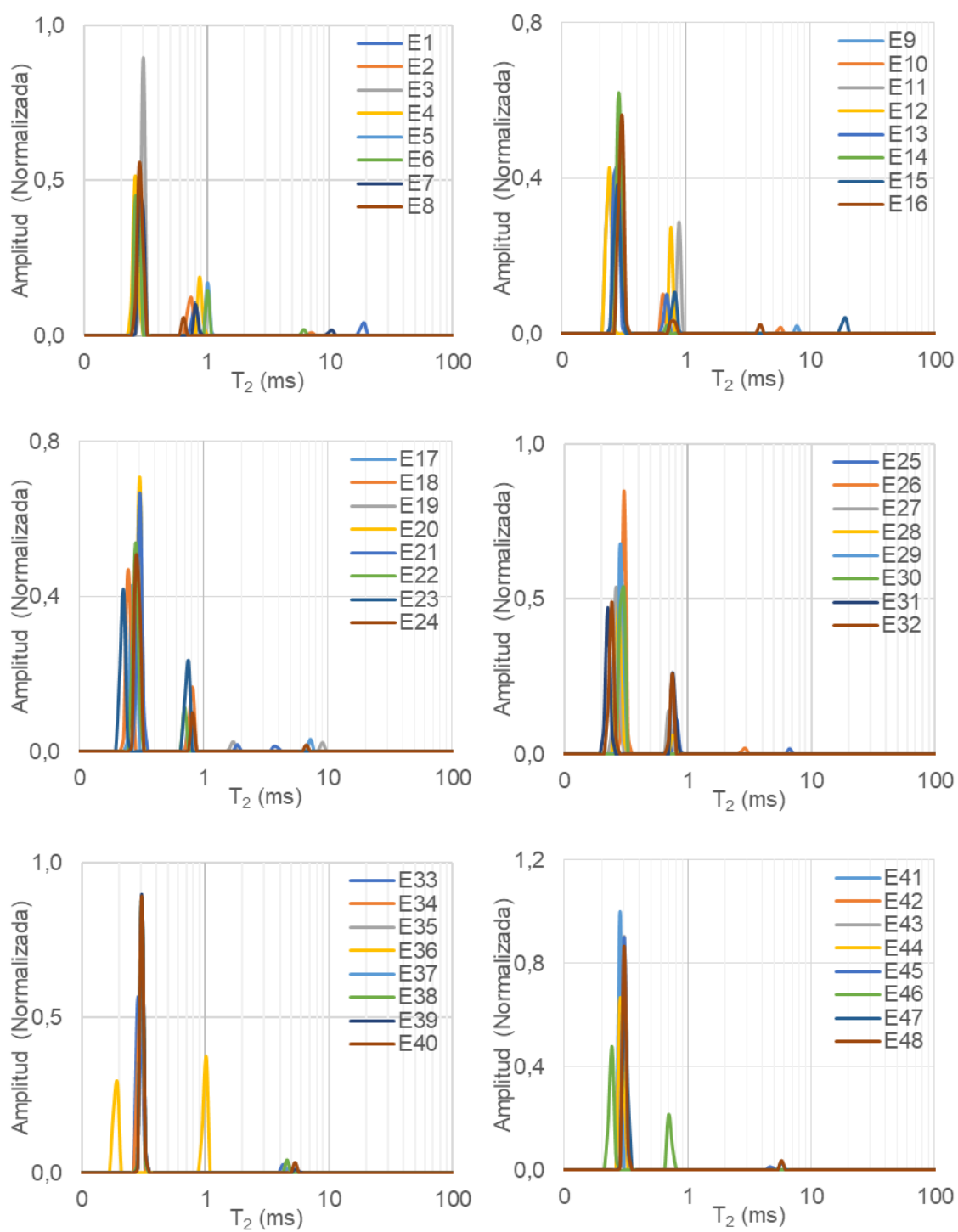


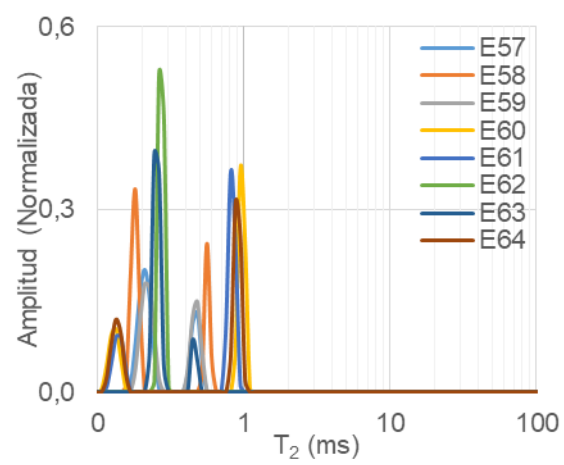
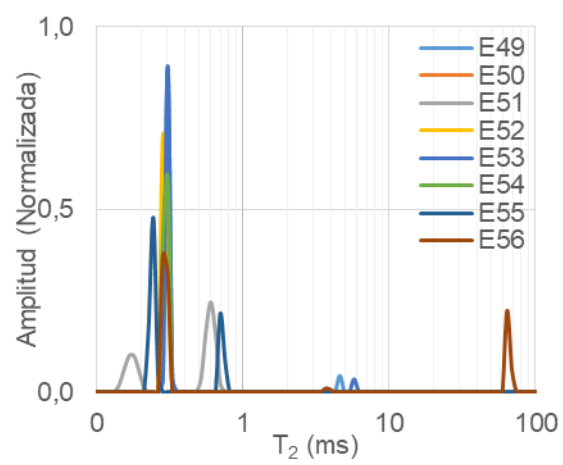
ANEXO B. Curva de relajación T_2 para la muestra *MPI*.



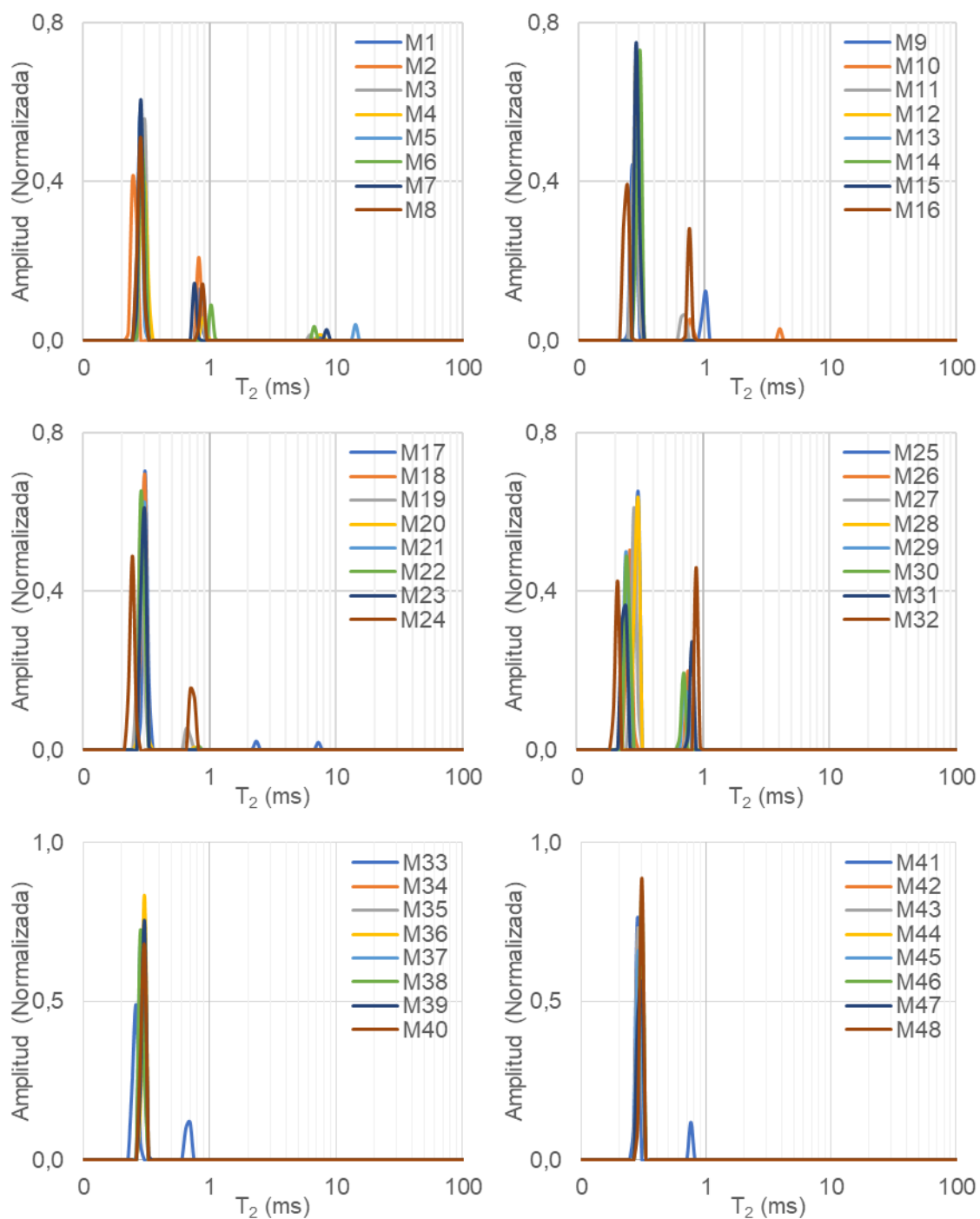


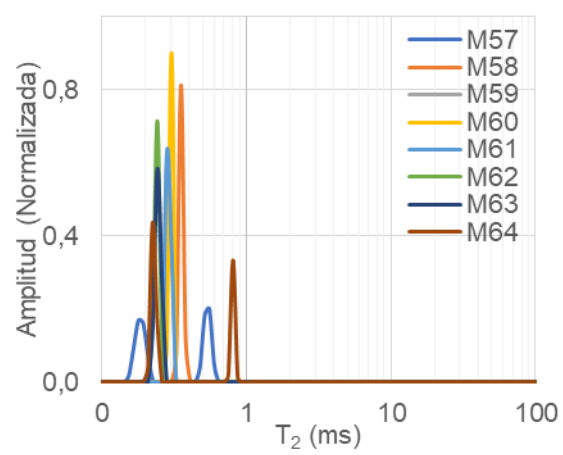
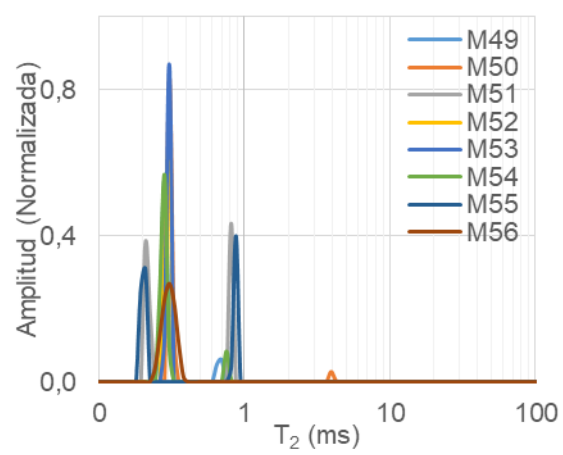
ANEXO C. Curva de distribución T_2 para las muestras *ECOPETROL*.





ANEXO D. Curva de distribución T_2 para las muestras *MPI*.





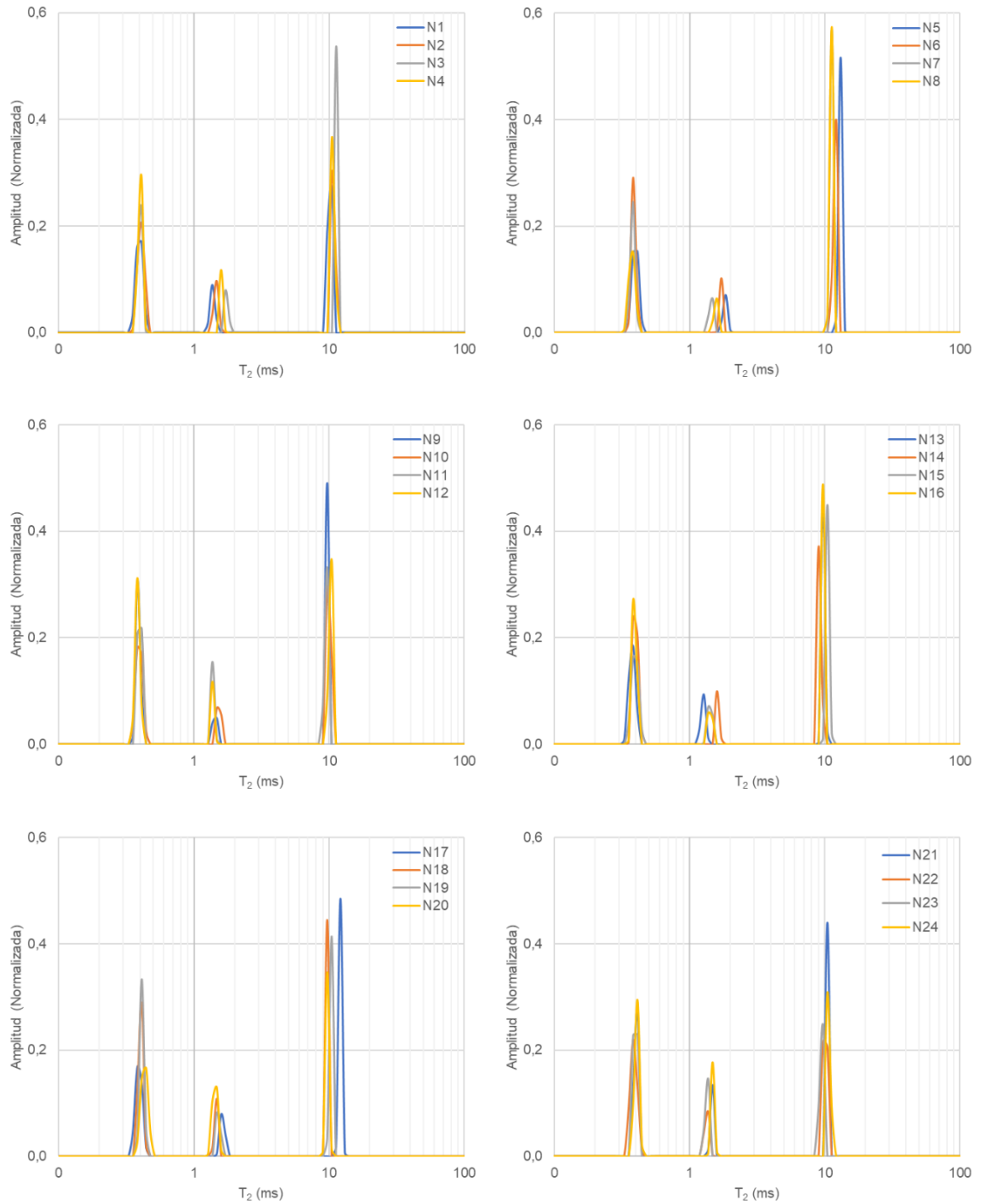
ANEXO E. Cuadro resumen diseño Marshall con asfalto base 60/70.

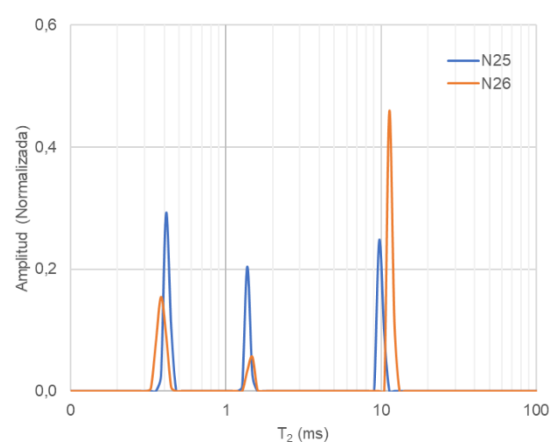
Muestra No.	Asfalto (%)	Peso (g)			Volumen (cm3)	Peso específico (g/cm3)			Asfalto absorbido (%)	Volumen: Total (%)			Vacíos (%)		Asfalto efectivo (%)	Estabilidad (kgs)			Relación LL/LG	Est/Fluj (kg/mm)
		Seco al aire	Saturada al aire	Al agua		Bulk	Teórico	Medido RICE		Agregados	Vacíos con aire	Asfalto efectivo	Agregados minerales	Llenos		Medida	Corregida	Flujo (mm)		
1A	4	1198,0	1200,1	673,5	526,6	2,275										1122	1043	2,79	1,60	375
1A		1198,4	1200,2	673,6	526,6	2,276										1134	1055	2,79		
1A		1199,3	1201,0	673,9	527,1	2,275										1127	1048	2,79		
Promedio						2,275	2,453	2,477	0,418	83,9	8,14	7,98	16,12	49,5	3,6	1049		2,8		
2A	4,5	1197,4	1199,0	675,8	523,2	2,289										1255	1167	3,05	1,38	383
2A		1198,1	1199,7	676,0	523,7	2,288										1247	1160	3,05		
2A		1197,5	1199,2	675,0	523,4	2,288										1261	1173	3,05		
Promedio						2,288	2,435	2,455	0,351	83,9	6,80	9,29	16,09	57,7	4,2	1167		3,0		
3A	5	1194,4	1195,6	677,3	518,3	2,304										1326	1326	3,30	1,21	401
3A		1197,3	1198,5	678,1	520,4	2,301										1331	1331	3,30		
3A		1197,4	1198,5	677,3	521,2	2,297										1218	1318	3,30		
Promedio						2,301	2,417	2,434	0,295	83,9	5,47	10,59	16,06	65,9	4,7	1325		3,3		
4A	5,5	1193,2	1194,1	678,8	515,3	2,315										1344	1344	3,56	1,09	376
4A		1191,5	1192,3	678,2	514,1	2,316										1322	1322	3,56		
4A		1192,8	1193,6	678,5	515,1	2,316										1346	1346	3,56		
Promedio						2,316	2,400	2,417	0,305	84,1	4,17	11,77	15,94	73,9	5,2	1337		3,6		
5A	6	1188,6	1189,2	674,0	515,2	2,307										1311	1311	3,81	0,98	344
5A		1189,3	1190,0	674,5	515,5	2,307										1316	1316	3,81		
5A		1186,7	1187,3	673,2	514,1	2,308										1301	1301	3,81		
Promedio						2,307	2,383	2,398	0,273	83,3	3,77	12,93	16,70	77,4	5,7	1309		3,8		

Especificaciones INVIAS/2013	Característica	Especificación	Formula de Trabajo
	Contenido de asfalto (Diseño Marshall)	4,9 – 5,5%	5,2%
	Estabilidad mínima	Mínima: 900 kg	1330 – 90% – 1197
	Flujo criterio especificación	2,0 a 3,5 mm	3,2 mm
	Vacíos con aire (Rodadura Asfáltica)	4 a 6%	5%
	Vacíos mínimos en agregados minerales	15%	15,8%
	Vacíos llenos de asfalto	65 – 75%	69%
	Relación llenante / asfalto efectivo en peso	0,8 – 1,2	1,15
	Relación Estabilidad / Flujo	300 – 600 kg/mm	395 kg/mm
	Gravedad específica máxima (Gmm)		2,420 g/cm ³
	Gravedad específica Bulk (Gmb)		2,315 g/cm ³

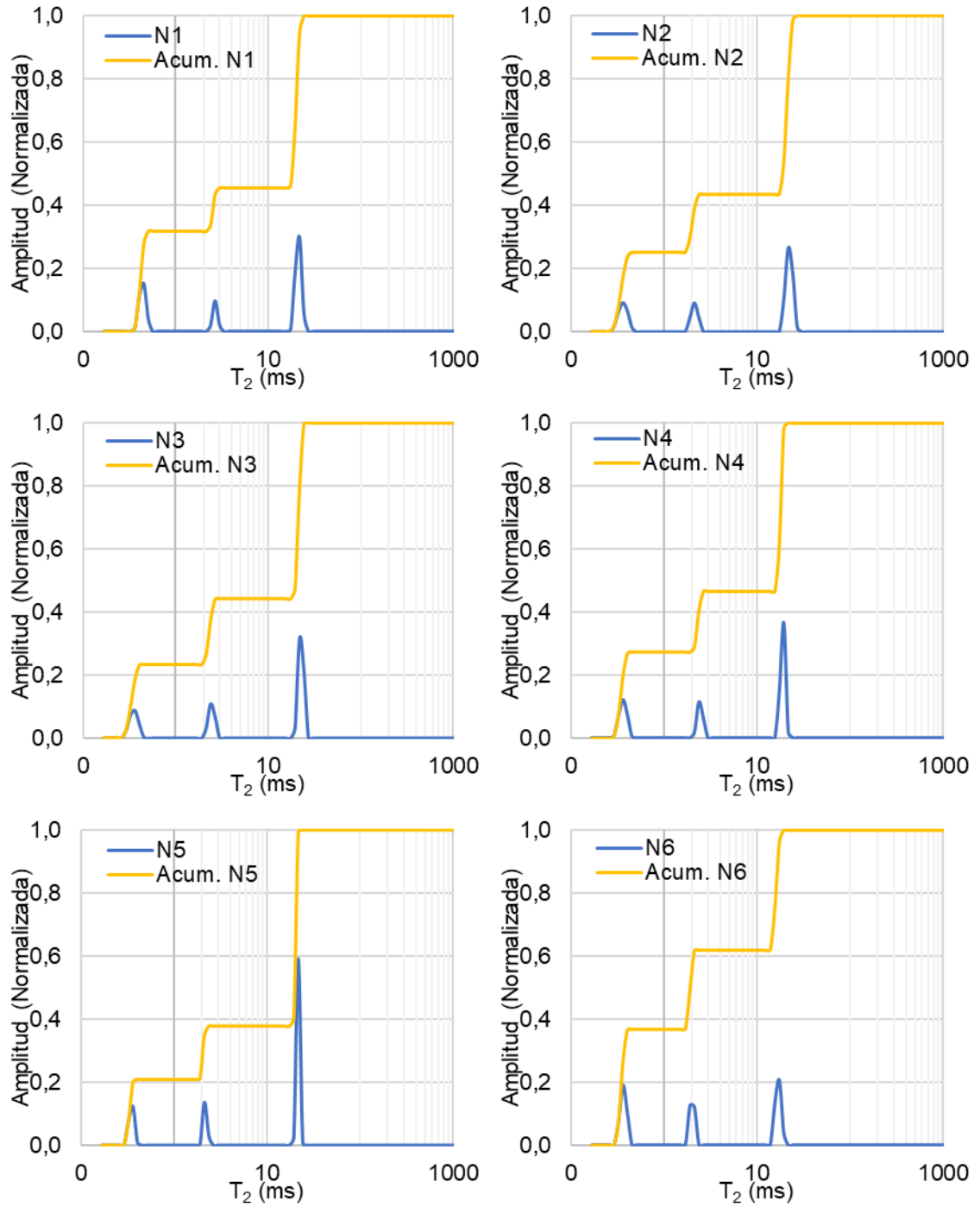
Fuente: Reporte Técnico de ASFALTART.

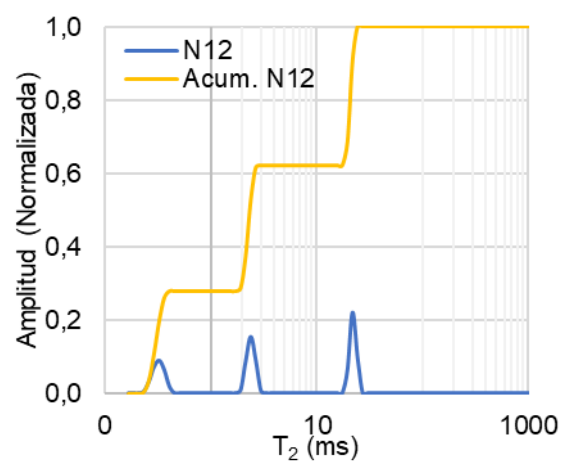
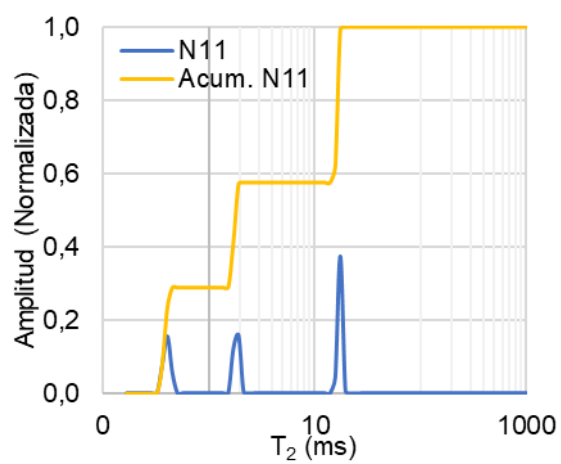
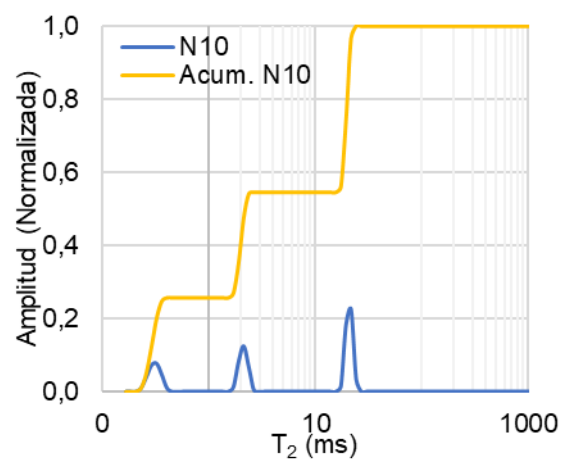
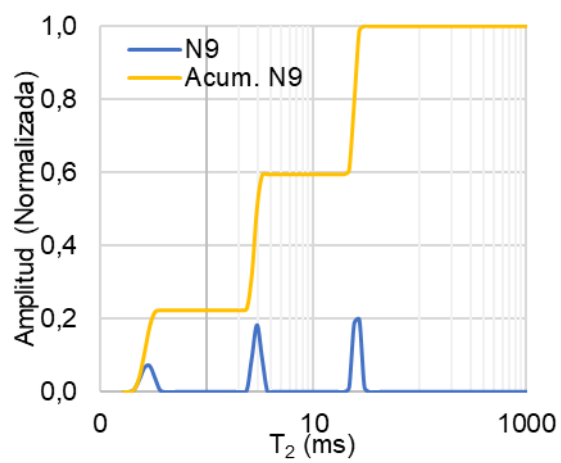
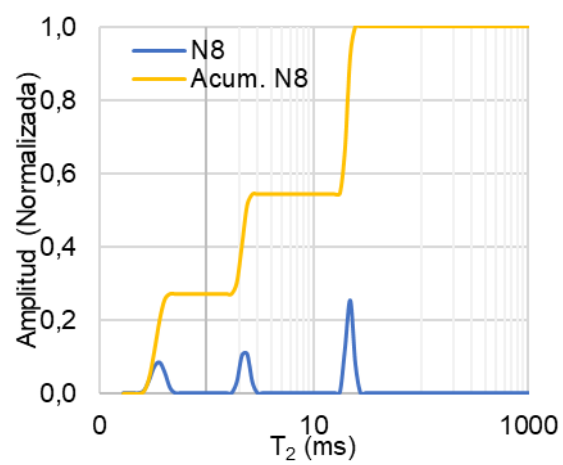
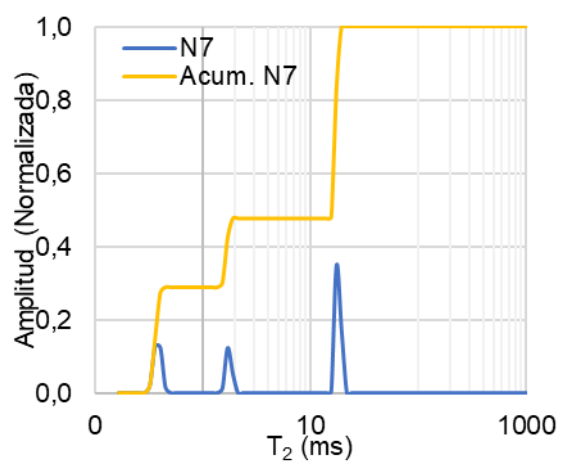
ANEXO F. Curva de distribución T_2 para las 26 muestras.

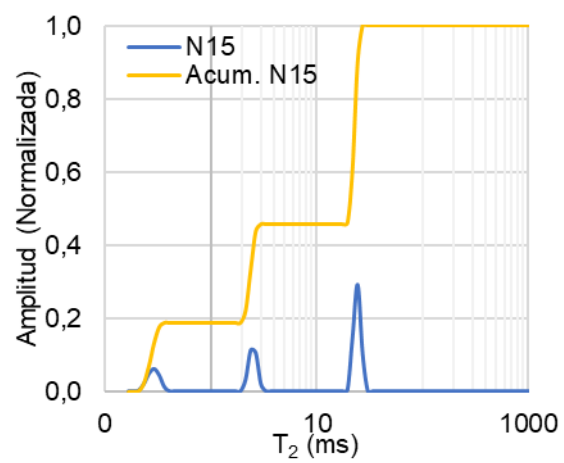
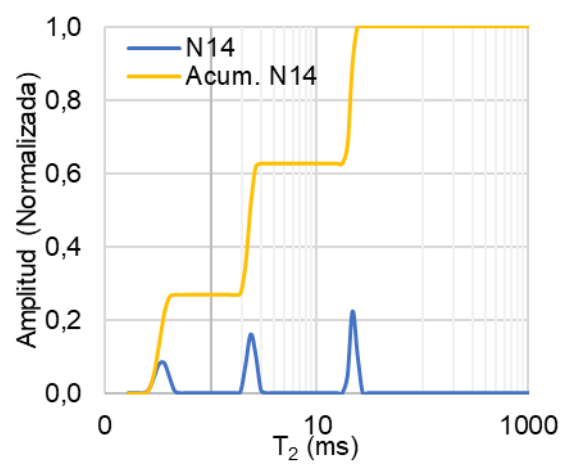
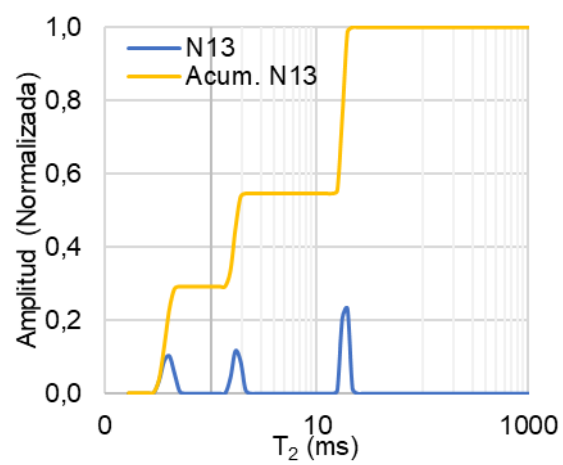




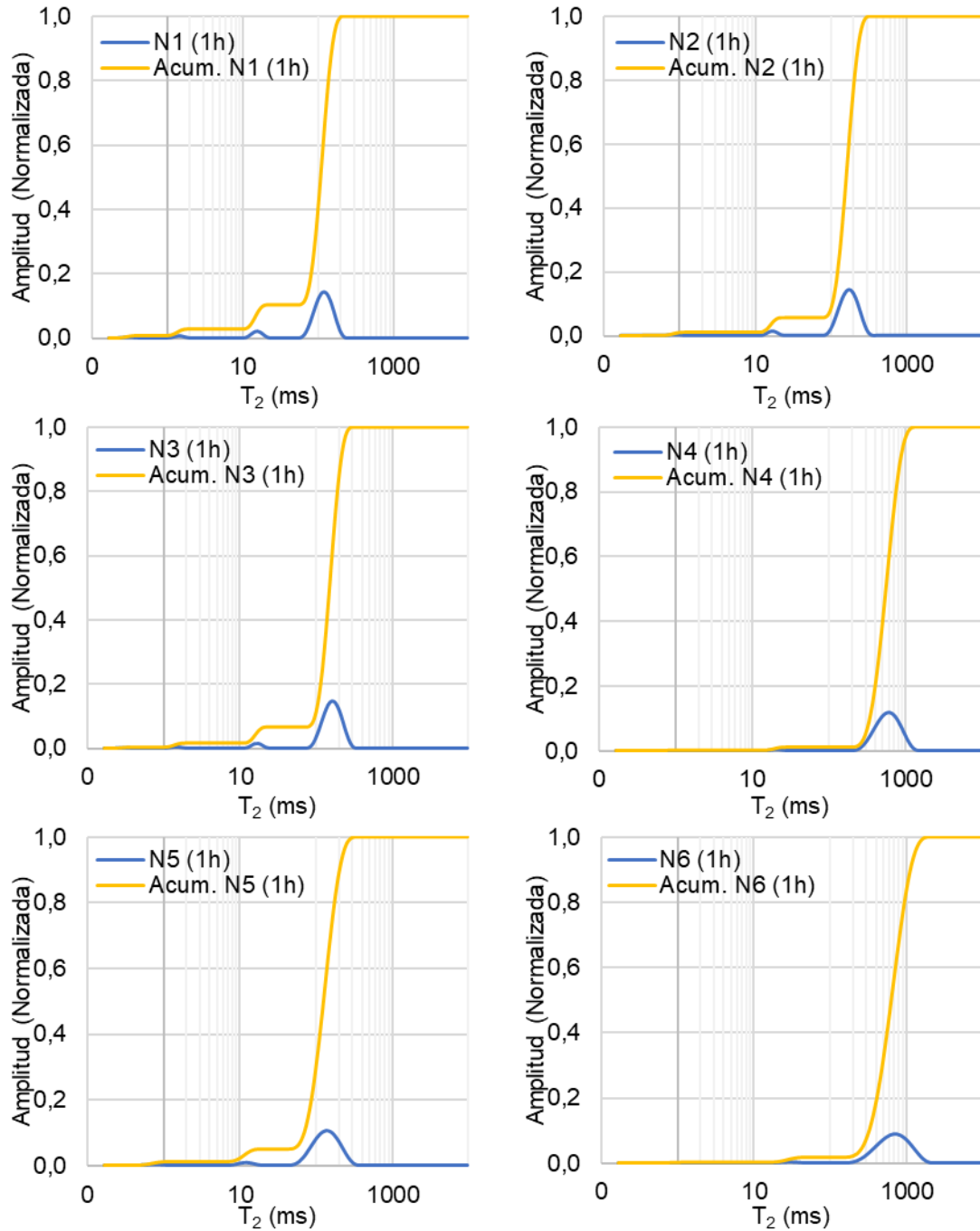
ANEXO G. Curvas de distribución T_2 y curvas acumuladas de las muestras sin saturar.

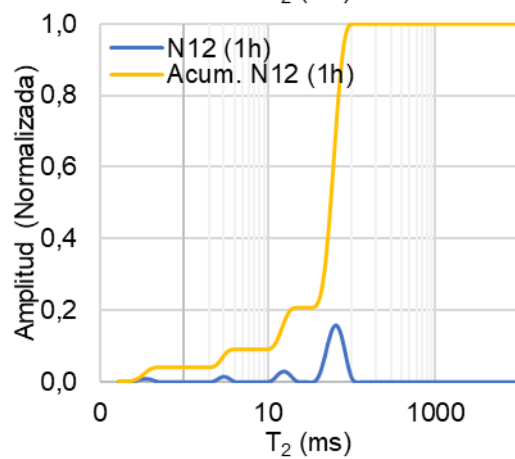
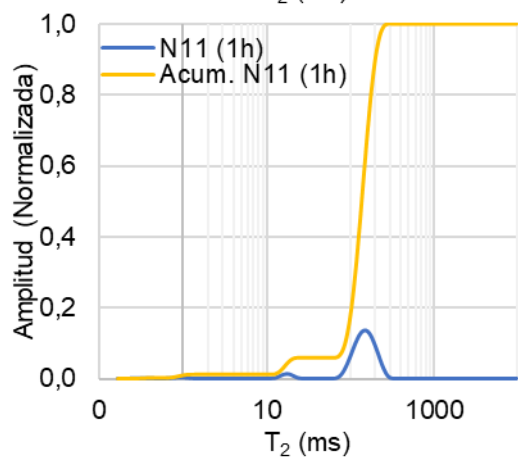
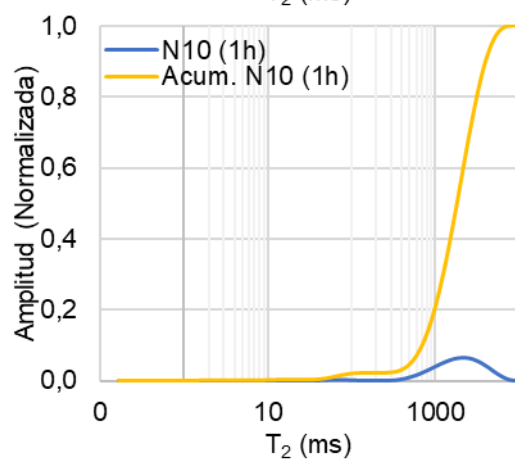
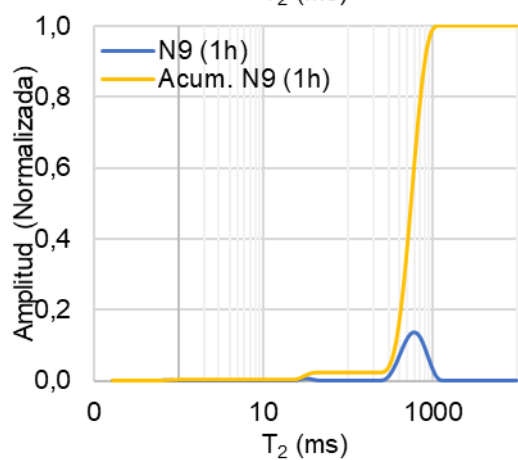
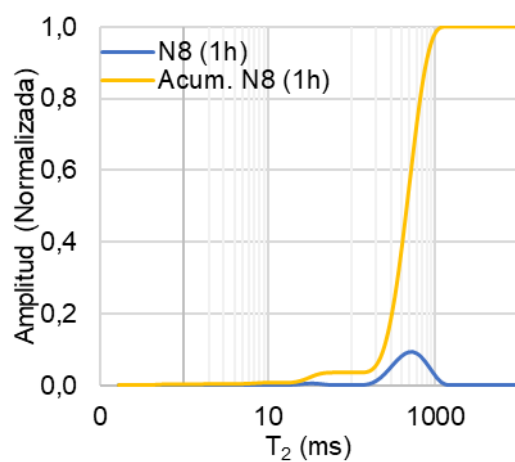
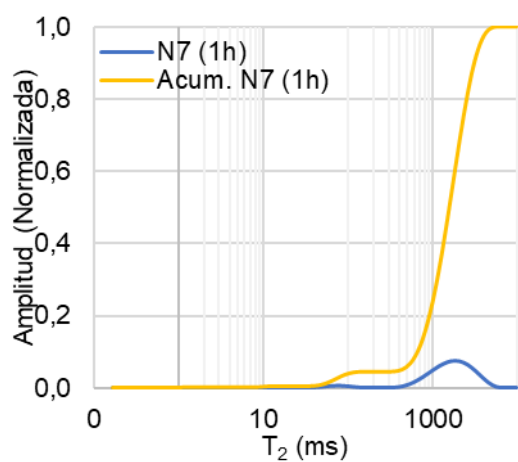


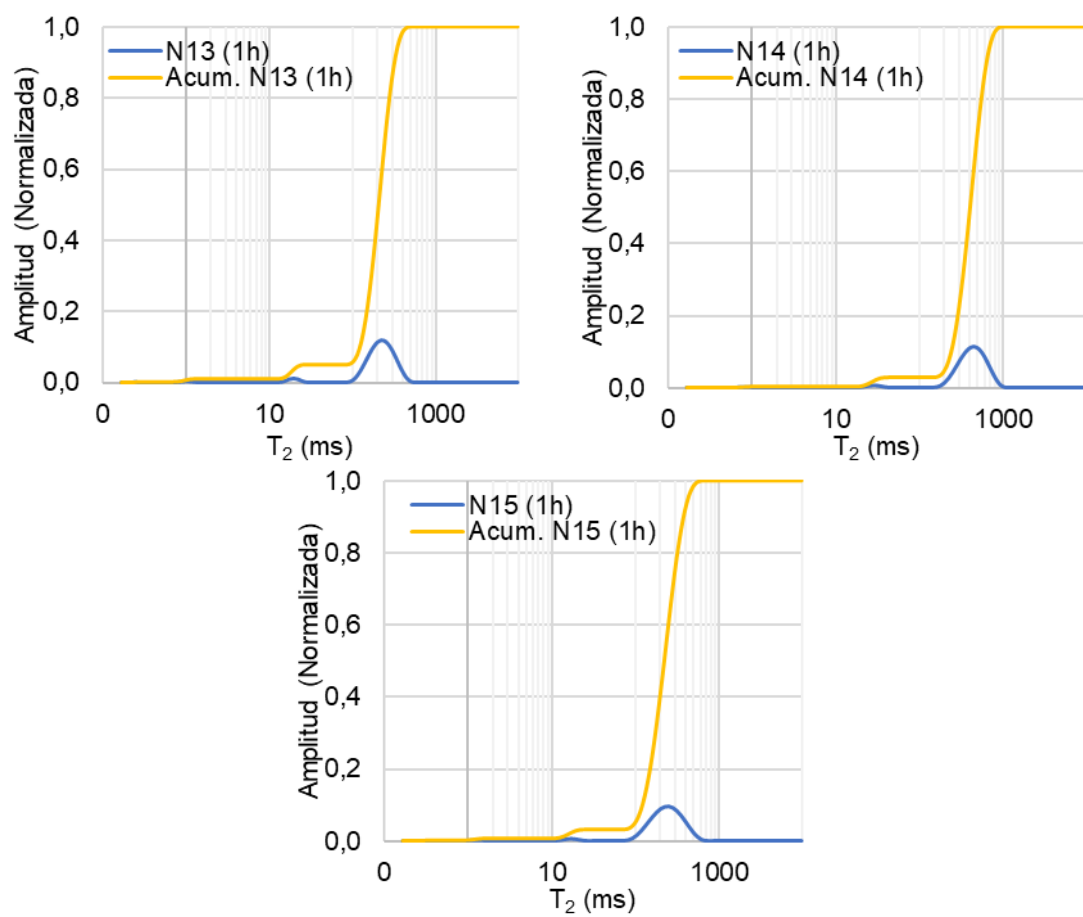




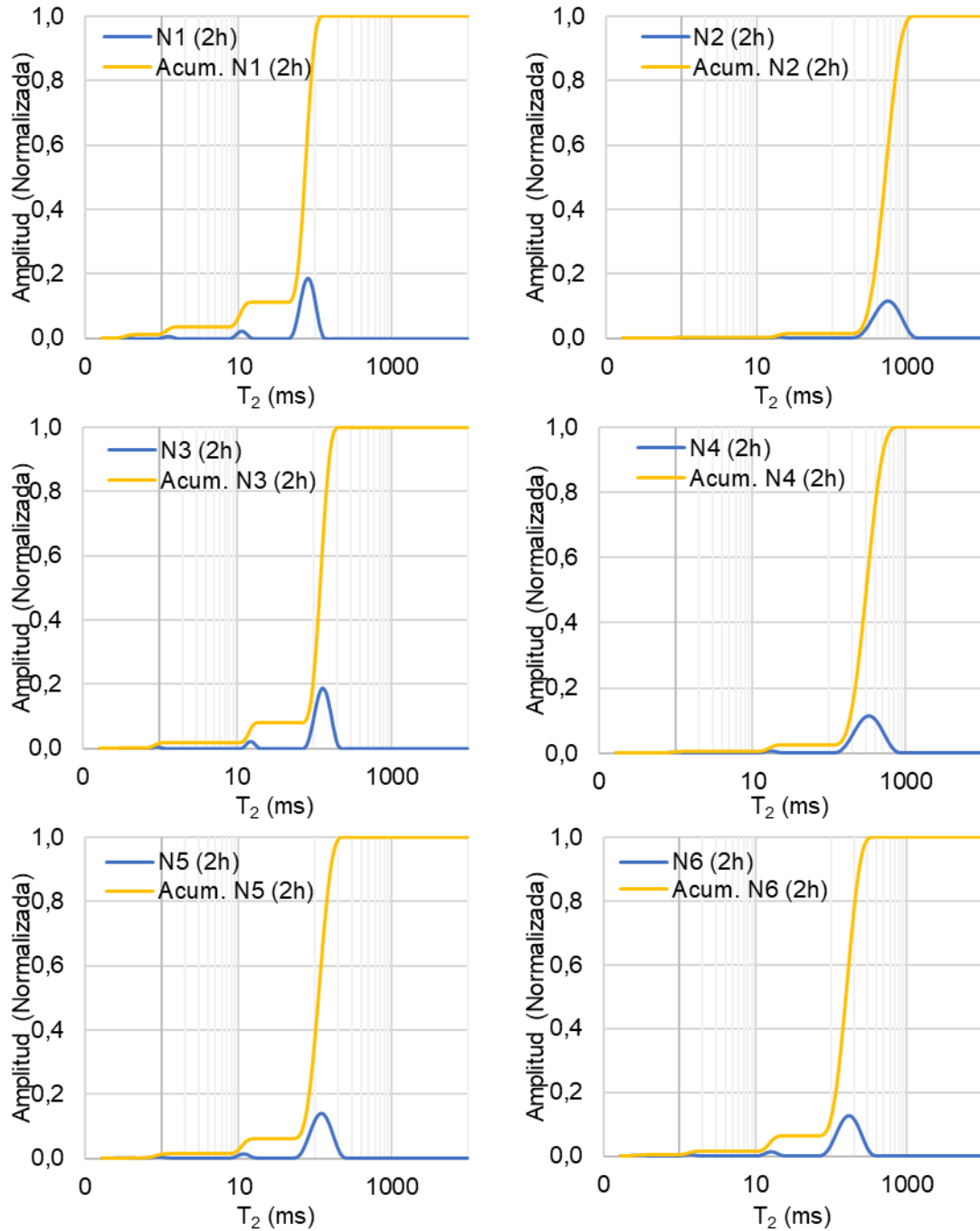
ANEXO H. Curvas de distribución T_2 y curvas acumuladas de las muestras saturadas durante 1h.

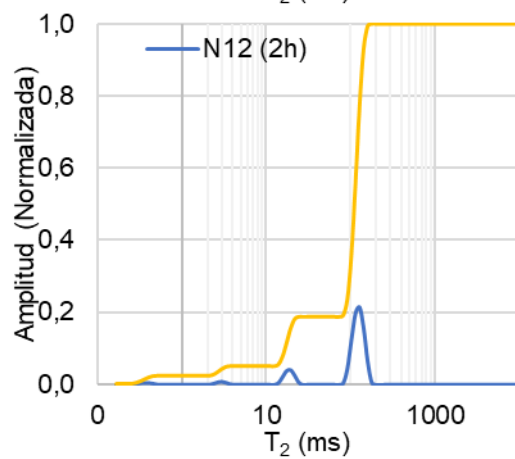
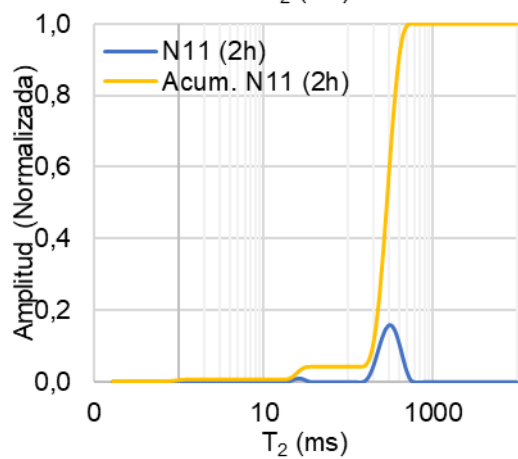
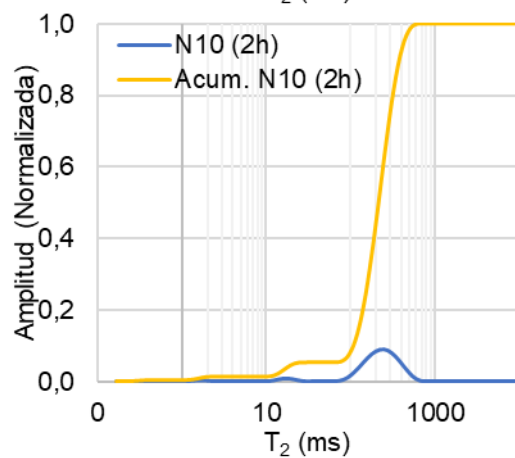
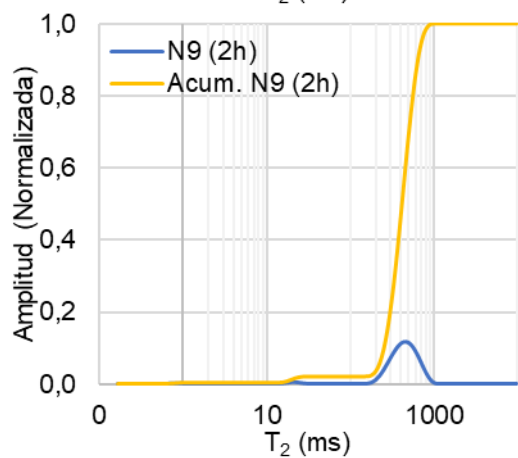
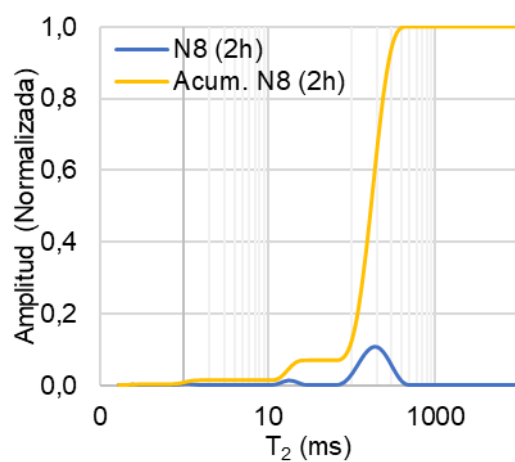
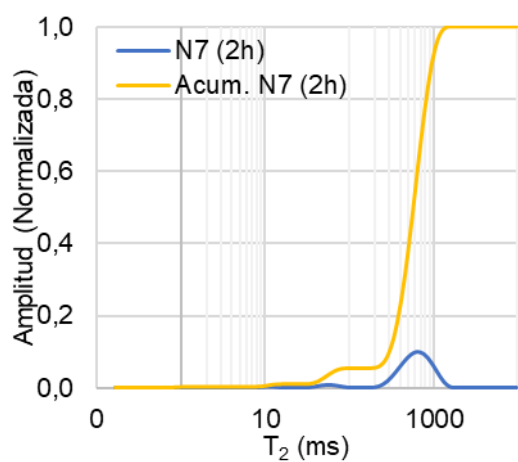


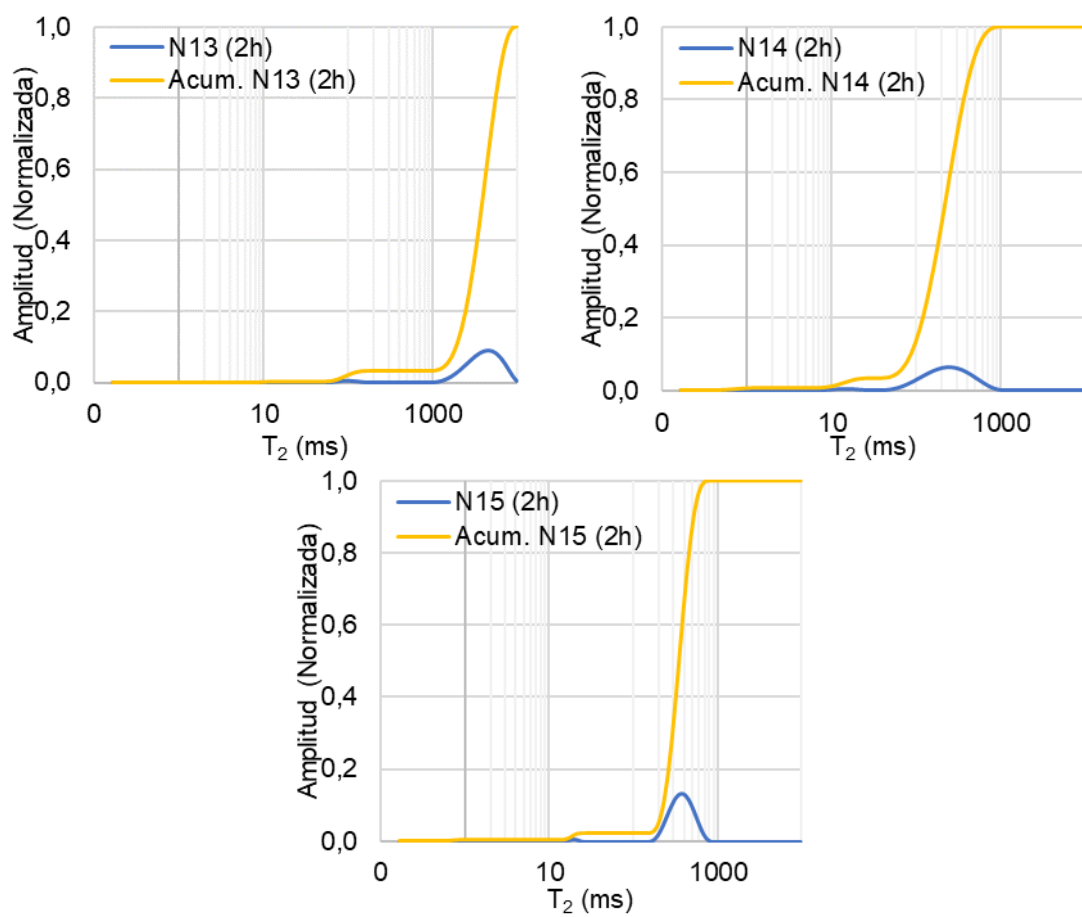




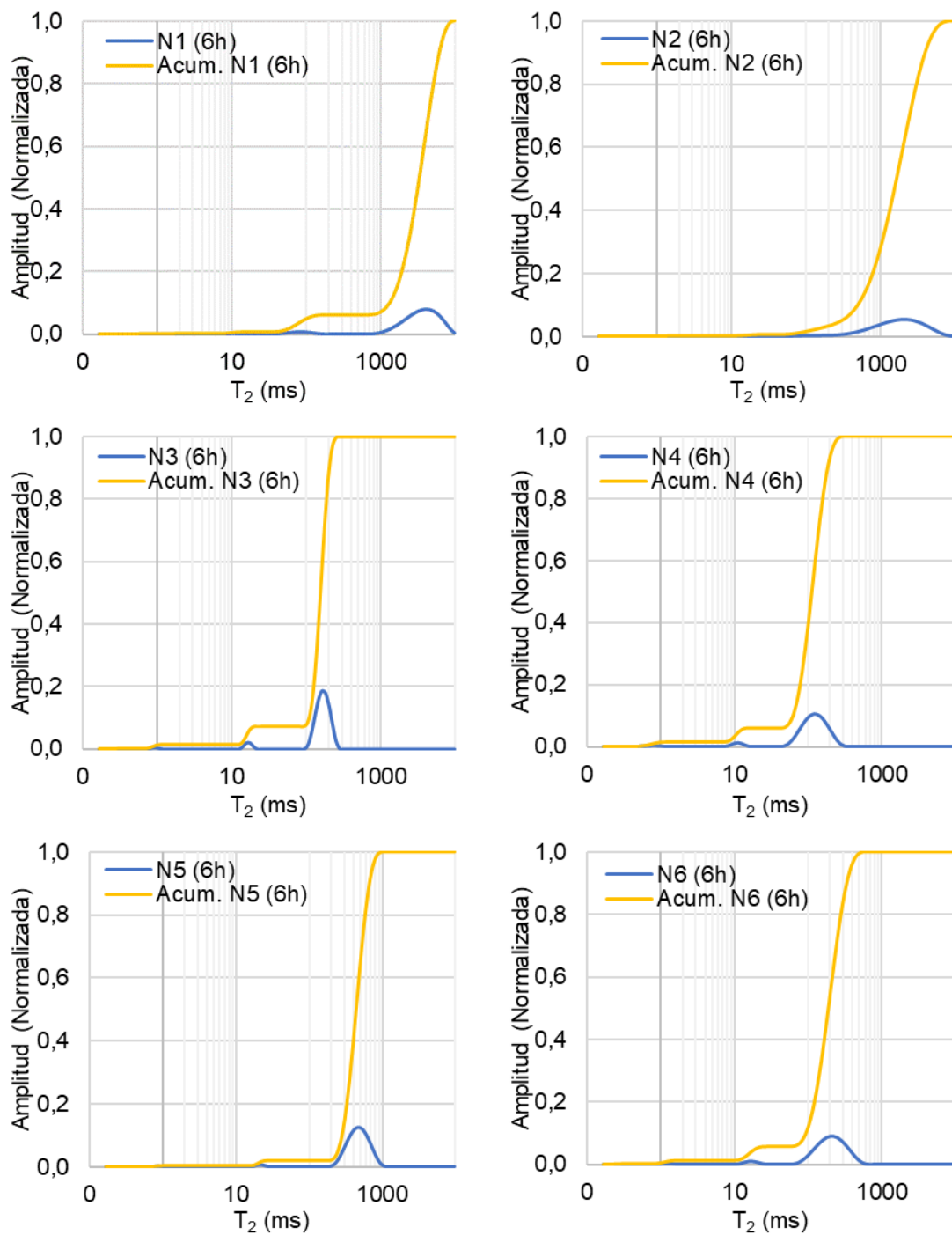
ANEXO I. Curvas de distribución T_2 y curvas acumuladas de las muestras saturadas durante 2h.

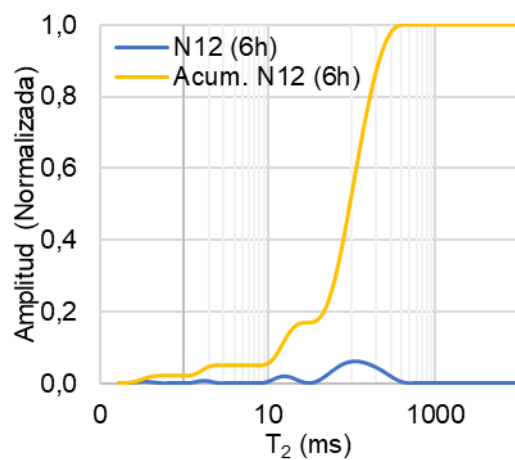
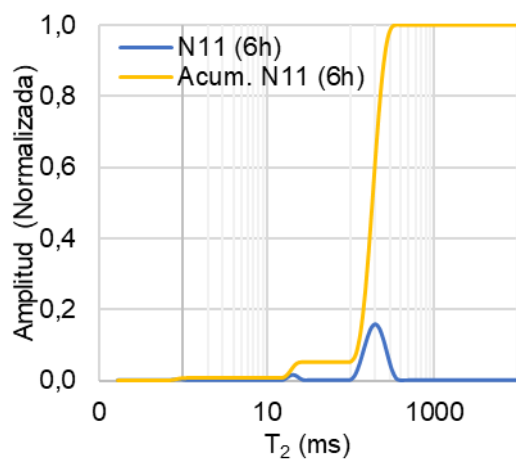
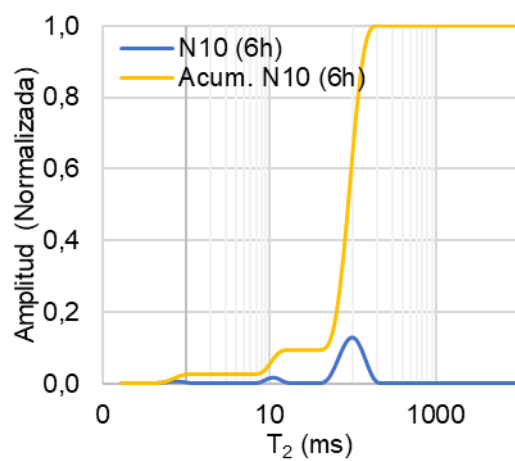
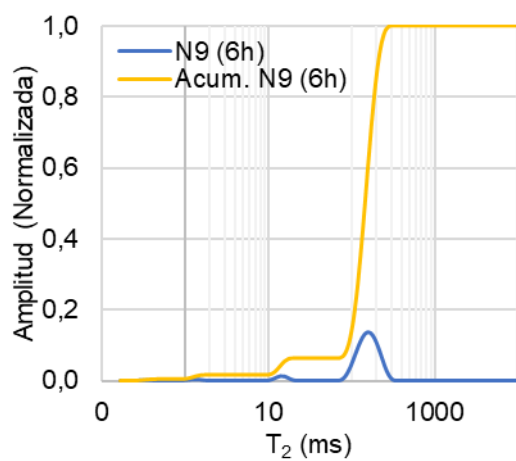
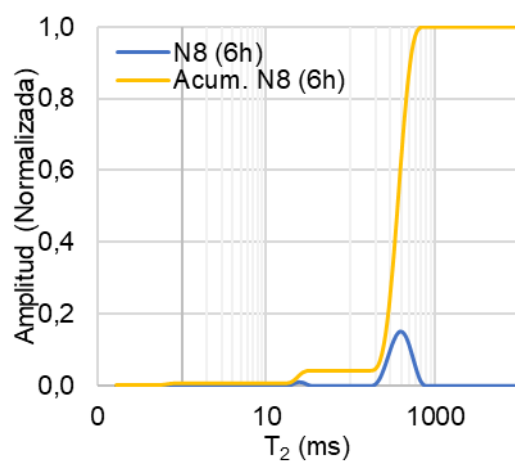
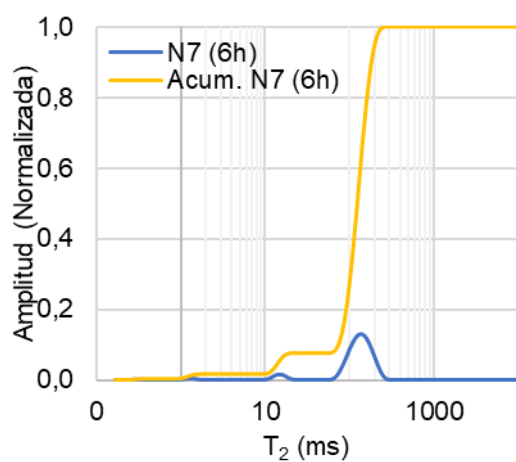


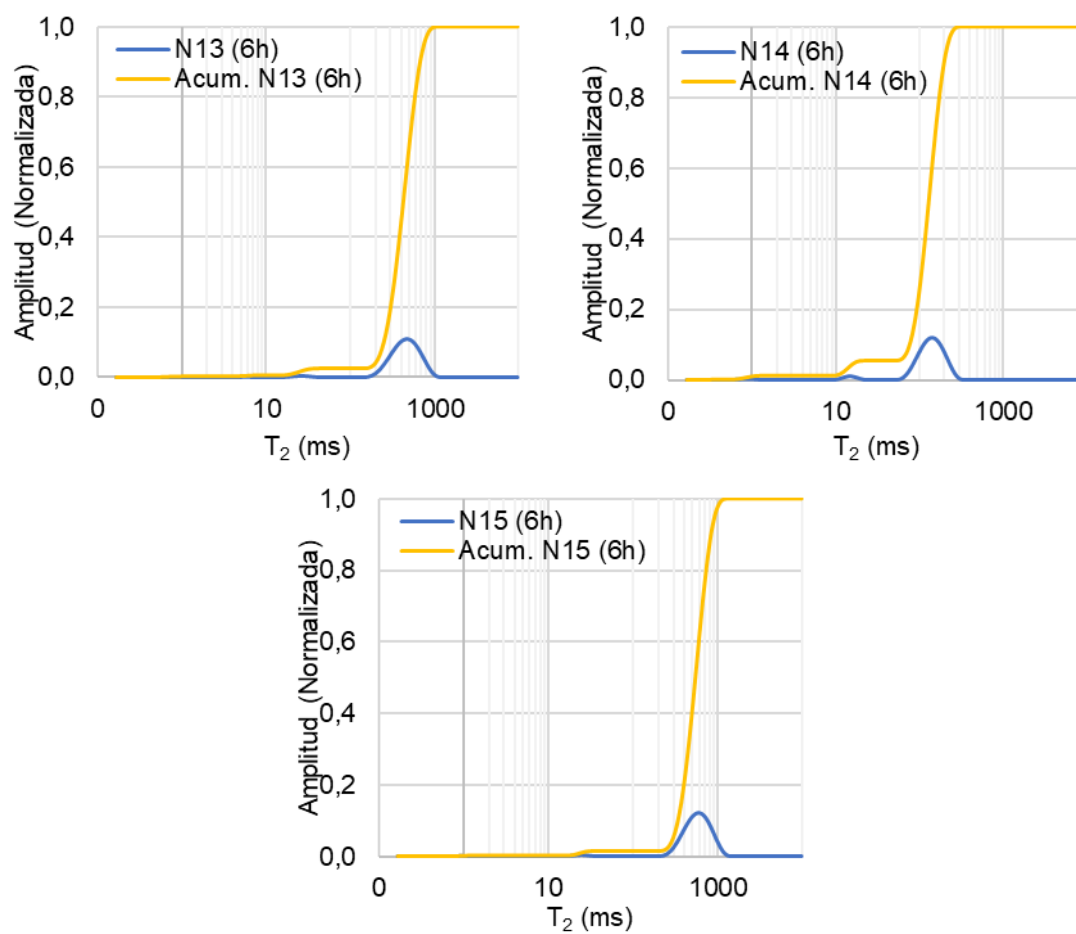




ANEXO J. Curvas de distribución T_2 y curvas acumuladas de las muestras saturadas durante 6h.







ANEXO K. Variación del tiempo de relajación T_2 por efecto del incremento de la relación mg surfactante/ g adsorbente.

