



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

DIVISIÓN DE INGENIERÍA EN CIENCIAS DE LA TIERRA

**“ANÁLISIS Y APLICACIÓN DE EQUIPO EXPERIMENTAL
PARA LA CARACTERIZACIÓN DE FLUIDOS”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO
DE INGENIERA PETROLERA

P R E S E N T A

MARÍA FERNANDA GUTIÉRREZ CHÁVEZ

DIRECTOR:

DR. EDGAR RAMÍREZ JARAMILLO

CIUDAD UNIVERSITARIA, MÉXICO D.F.



*“Nunca consideres el estudio como una obligación,
sino como una oportunidad para penetrar en el bello
y maravilloso mundo del saber”*

*“La imaginación es más importante que el conocimiento,
el conocimiento es limitado, la imaginación rodea al mundo”*

Albert Einstein

AGRADECIMIENTOS

La verdad es que esta parte es la que más trabajo me cuesta debido a que cada vez que intento escribir mis agradecimientos termino llorando, ya que recuerdo todas las cosas que he vivido y recuerdo a todas las personas que forman parte de mi vida.

*Empezare agradeciéndole a **Dios** que me dio la fuerza y la sabiduría para enfrentar todos obstáculos que se han presentado a lo largo de mi vida, también debo de agradecerle por darme una familia tan maravillosa a la cual estoy sumamente orgullosa de pertenecer, y por haber puesto en mi camino a personas maravillosas que han dejado huella en mi.*

*Agradezco de todo corazón a mi casa de estudios la **Universidad Nacional Autónoma de México** y a la **Facultad de Ingeniería**, la cual siempre me ha brindado todos los recursos para tener un óptimo desempeño académico y la que en sus aulas crea nuevos profesionistas para un mejor mañana.*

*A mi madre **Guadalupe Gutiérrez** le agradezco su cariño, comprensión, atención, amor y por pensar primero en mí antes que pensar en ella misma, por darme las bases para ser la persona que ahora soy, porque aun que los primeros años de mi vida solo te veía por las noches cuando llegabas de trabajar siempre entendí que todo lo hacías por mi y por mi bien, porque todos mis triunfos son para ti.*

*A mi tío **José Antonio Gutiérrez** por ser para mí más que un tío un padre, con el que puedo contar hoy, mañana y siempre; porque usted también ha sido parte de mi formación, porque por usted continúe luchando por mis sueños, porque me ha enseñado a no rendirme nunca y a luchar siempre por mis objetivos. Por confiar en mí, por hacerme sentir única y especial; porque no pude haber tenido un mejor padre que usted, mis logros también son suyos.*

*A mi tío **Eleuterio Gutiérrez** porque a pesar de que no hemos convivido demasiado, confía plenamente en mí, porque gracias a usted tuve la oportunidad de estudiar inglés, por todo el apoyo que me ha brindado no solo a mí también a mi madre y por luchar por un mejor futuro para toda la familia, por eso y más gracias; juntos lograremos un mejor mañana.*

*A mis abuelitos **Carmelita y Josecito**, a mi abuelita por cuidarme, por enseñarme a cocinar y porque sé que en donde estén, están guiando mi camino.*

*A mi novio **Miguel Angel Reyes** por estar a mi lado siempre que lo necesito, por llenar mi vida de nuevas vivencias y por crear juntos una historia de amor; por enseñarme lo que significa la palabra **AMOR**, porque tú eres mi otra mitad. Sabes que **TE AMO** y que estaré contigo en las buenas y en las malas.*

*Al Ingeniero **Octavio Steffani Vargas** quien compartió conmigo su conocimiento, quien me escucho siempre que lo necesite, quien me ha apoyado incondicionalmente, le agradezco de todo corazón por confiar en mí; por que más que un profesor es un gran amigo; usted es para*

mí un gran ejemplo a seguir, se que cuento con usted hoy, mañana y siempre; y sin duda alguna usted también cuenta conmigo incondicionalmente.

Al Doctor Edgar Ramírez Jaramillo por el apoyo incondicional que me ha brindado durante el desarrollo de este trabajo, por el tiempo invertido y por compartir conmigo sus conocimientos, gracias por todo.

A mis amigos Dalía Martínez Cruz y Oswaldo Olvera Martínez; ustedes hacen que la palabra AMISTAD tenga sentido, por personas como ustedes puedo creer en la unión, la lealtad y la honestidad, entre muchas otros valores. Gracias por compartir momentos tan maravillosos conmigo, por escucharme, por sonreír y porque sé que cuento con ustedes incondicionalmente, LOS QUIERO MUCHO.

A mis primas y primos Viridiana, Alejandra, Adriana, Ricardo; saben que para mí más que mis primos son mis hermanos, siempre estaré cuando me necesiten y cuando no también LOS QUIERO. No olviden luchar por sus sueños de manera incansable hasta conseguirlos.

A mis sinodales gracias por dedicar parte de su tiempo para revisar esta tesis, por sus comentarios y sobre todo por el gran apoyo que me brindaron. Al Dr. Serrano por todos sus comentarios que enriquecieron mas mi trabajo y por su apoyo incondicional, muchas gracias, Al Ing. Villamar por su disponibilidad para revisar mi trabajo, muchas gracias. Al Ing. Tomas Pérez por el apoyo brindado y por su confianza, muchas gracias, Al Dr. Edgar Ramírez Jaramillo por todo el apoyo brindado y por que hoy puedo decir que usted es un gran amigo y un excelente profesor y director de tesis, muchas gracias.

“POR MI RAZA HABLARA EL ESPÍRITU”

ÍNDICE

| | Página |
|--|---------------|
| Lista de Figuras | iii |
| Lista de Tablas | v |
| Resumen | vi |
| Introducción | 1 |
| | |
| Capítulo 1. Propiedades de los Hidrocarburos | |
| 1.1 Petróleo | 12 |
| 1.1.1 Origen | 12 |
| 1.1.2 Propiedades Físicas y Químicas del Petróleo | 14 |
| 1.1.3 Clasificación | 18 |
| | |
| 1.2 Asfaltenos | 21 |
| 1.2.1 Definición de asfalteno | 21 |
| 1.2.2 Composición y estructura | 23 |
| 1.2.3 Separación de Asfaltenos | 25 |
| 1.2.4 Peso Molecular | 27 |
| | |
| 1.3 Tolueno | 29 |
| 1.3.1 Mediciones de viscosidad | 29 |
| | |
| Capítulo 2. Propiedades Reológicas de los Fluidos | |
| 2.1 Viscosidad | 38 |
| 2.2 Ley de newton de la viscosidad | 39 |
| 2.3 Tipos de fluidos | 42 |
| 2.3.1 Fluidos newtonianos | 43 |
| 2.3.2 Fluidos no-newtonianos | 43 |
| 2.3.2.1 Fluidos independientes del tiempo | 45 |
| 2.3.2.2 Fluidos dependientes del tiempo | 47 |
| 2.4 Modelos reológicos | 49 |
| 2.4.1 Modelo de Bingham | 50 |
| 2.4.2 Modelo de Ostwald-de Waele | 51 |
| 2.4.3 Modelo de Eyring | 52 |
| 2.4.4 Modelo de Ellis | 52 |
| 2.4.5 Modelo de Reiner-Philippoff | 53 |
| 2.5 Parámetros reológicos | 54 |

| | |
|--|-----|
| Capítulo 3. Equipos de Medición de Viscosidad de Fluidos | |
| 3.1 Antecedentes | 56 |
| 3.1.1 Viscosímetros capilares | 57 |
| 3.1.2 Viscosímetros de orificio | 58 |
| 3.1.3 Viscosímetros de alta temperatura y alta velocidad de corte | 59 |
| 3.1.4 Viscosímetros rotacionales | 61 |
| 3.1.5 Viscosímetros de bola descendente | 63 |
| 3.1.6 Viscosímetros vibracionales | 65 |
| 3.1.7 Viscosímetros ultrasónicos | 66 |
| | |
| Capítulo 4. Medición de la Reología | |
| 4.1 Descripción del Equipo | 69 |
| 4.1.1 Información general-especificaciones | 69 |
| 4.1.2 Software | 71 |
| | |
| 4.2 Calibración del equipo | 73 |
| 4.3 Muestra | 77 |
| | |
| Capítulo 5. Análisis y discusión de resultados | 79 |
| | |
| Conclusiones | 86 |
| | |
| Apéndice | 88 |
| | |
| Bibliografía | 100 |

LISTA DE FIGURAS

| | Página |
|---|--------|
| Figura 1. Representación esquemática de la velocidad de flujo en una dirección. | 2 |
| Figura 2. Curvas de flujo para diferentes tipos de comportamientos reológicos. | 5 |
| Figura 3. Ciclo de histéresis observado para un fluido tixotrópico. | 6 |
| Figura 4. Disminución del esfuerzo de corte con la aplicación continua de sucesivas velocidades de corte. | 6 |
| Figura 5. Aplicación de la ley de Casson para la determinación de la tixotropía. | 7 |
| Figura 6. Dependencia de la viscosidad a bajas velocidades de corte de distintos polímeros con la temperatura. | 8 |
| | |
| Figura 1.1. Representación simplificada de la separación de asfaltenos. | 23 |
| Figura 1.2. Estructuras moleculares de los asfaltenos. | 25 |
| Figura 1.3. Experimento de valoración del aceite crudo. | 27 |
| | |
| Figura 2.1. Formación del perfil de velocidad en estado estacionario para un fluido contenido entre dos láminas | 40 |
| Figura 2.2. Clasificación de Fluidos | 42 |
| Figura 2.3. Comportamiento de los Fluidos Newtonianos | 43 |
| Figura 2.4. Comportamiento de los Fluidos Plásticos de Bingham | 45 |
| Figura 2.5. Comportamiento de los Fluidos Pseudoplásticos | 46 |
| Figura 2.6. Comportamiento de los Fluidos Dilatantes | 46 |
| Figura 2.7. Comportamiento de los Fluidos Pseudoplásticos y Dilatantes con punto de cedencia. | 47 |
| Figura 2.8. Comportamiento de los Fluidos Tixotrópicos. | 48 |
| Figura 2.9. Comportamiento de los Fluidos Reopécticos. | 48 |
| Figura 2.10. Resumen de modelos no-Newtonianos en estado estacionario. | 49 |
| | |
| Figura 3.1. Viscosímetro de alta temperatura y alta velocidad de corte. | 60 |
| Figura 3.2. Viscosímetro Rotacional. | 62 |
| Figura 3.3. Esquema de un viscosímetro bola descendente. | 64 |
| Figura 3.4. Diagrama esquemático del viscosímetro ultrasónico. | 67 |
| Figura 3.5. Cuña de ultrasonidos sumergida en el fluido para la medición de la viscosidad y otras propiedades. | 68 |
| | |
| Figura 4.1 Equipo de reología utilizado. | 71 |
| Figura 4.2 Pantalla de inicio del Software. | 72 |
| Figura 4.3 Gráfico obtenido por el software. | 73 |
| Figura 4.4 Resultados de calibración del equipo. | 75 |
| | |
| Figura 5.1 (a) Reograma de tolueno. (b) Curva de viscosidad de tolueno. Sin definir el rango de medición del equipo para tolueno. | 80 |

| | |
|---|----|
| Figura 5.2 Rango de medición del reómetro M7500. | 82 |
| Figura 5.3 Intervalo de medición para tolueno. | 82 |
| Figura 5.4 (a) Reograma de tolueno. (b) Curva de viscosidad de tolueno. | 84 |
| Figura A.1 Geometría estándar de un sistema de cilindros coaxiales. | 97 |
| Figura B.1 Sistema geométrico cono y placa. | 98 |

LISTA DE TABLAS

| | Página |
|--|--------|
| Tabla I.1 Velocidades de corte típicas de algunos procesos. | 4 |
| Tabla 1.1. Clasificación del petróleo de acuerdo a los °API. | 20 |
| Tabla 1.2. Clasificación comercial de las mezclas de hidrocarburos Producidos en México. | 20 |
| Tabla 1.3. Propiedades de las muestras de aceite muerto, Asfaltenos y Resinas. | 26 |
| Tabla 1.4. Propiedades de los n-Alcanos usados como precipitantes. | 26 |
| Tabla 1.5. Viscosidad de tolueno. | 31 |
| Tabla 1.6. Viscosidad de tolueno a presión atmosférica. | 34 |
| Tabla 1.7. Datos experimentales de densidad y viscosidad de tolueno. | 37 |
| Tabla 2.1. Parámetros del plástico de Bingham para suspensiones de combustibles nucleares. | 50 |
| Tabla 2.2. Parámetros del modelo de la potencia para varios fluidos a temperatura ambiente. | 51 |
| Tabla 2.3. Parámetros de Ellis para soluciones de CMC en agua. | 52 |
| Tabla 2.4. Parámetros de Reiner-Philippoff para diversos fluidos. | 53 |
| Tabla 4.1 Rangos de medición. | 68 |
| Tabla 4.2 Especificaciones de la geometría del bob. | 68 |
| Tabla 4.3 Datos obtenidos de la calibración del equipo. | 72 |
| Tabla 4.4 Datos obtenidos de la calibración, de manera ascendente y descendente. | 74 |
| Tabla 4.5 Casos de estudio | 76 |
| Tabla 5.1 Viscosidad y esfuerzo cortante de tolueno, sin definir el rango de medición del equipo. | 79 |
| Tabla 5.2 Comparación de los valores de viscosidad encontrados en la literatura. | 81 |
| Tabla 5.3 Viscosidad y esfuerzo cortante de tolueno. | 83 |
| Tabla 5.4 Comparación de los valores de viscosidad encontrados en la literatura y los reportados en este estudio. | 85 |

RESUMEN

Los parámetros reológicos de los aceites crudos son muy importantes para todos los procesos donde los fluidos son transferidos de un lugar a otro. Por ejemplo, la descripción de la migración del petróleo en las rocas del yacimiento requiere del conocimiento de la viscosidad de los fluidos. La viscosidad del petróleo es importante en aplicaciones tecnológicas, como en los procesos de producción de los yacimientos de hidrocarburos y en los procesos de refinación. En estos procesos las propiedades reológicas del aceite crudo determinan la pérdida de la columna de fluidos, y de esta manera la presión dentro de la unidad. Los problemas mecánicos de los aceites pesados en la industria petrolera frecuentemente involucran un comportamiento reológico no Newtoniano.

Debido a la importancia para la industria de conocer las propiedades reológicas de los fluidos, la reología desempeña un papel decisivo en dichos procesos. Para estudiar tal comportamiento, se requiere de un equipo especial, en particular un reómetro. El reómetro es un instrumento muy útil para llevar a cabo la caracterización de las propiedades de los fluidos, permitiendo diseñar, modificar y/o controlar un proceso o un producto. Se puede decir que la reología se encarga de estudiar la viscosidad, la plasticidad y la elasticidad de los fluidos.

A lo largo de la última década, la reología ha experimentado cambios muy notables gracias a los desarrollos teóricos y a la aparición en el mercado de equipos de medida (reómetros) que son capaces de dar información que va mucho más allá del coeficiente de viscosidad.

A pesar de la demanda de las propiedades reológicas del aceite en función de la composición y de parámetros externos, sólo un número limitado de equipos están disponibles, en particular, para fluidos muy pesados, ricos en resinas y asfaltenos. La mayoría de los autores se centran en el efecto de un solo

parámetro, por lo general presión o temperatura, despreciando el efecto del otro. Estos estudios son importantes porque el comportamiento de flujo de estos fluidos es muy sensible a la transformación estructural, que es difícil de ser detectada por otras técnicas experimentales.

La caracterización reológica a menudo se convierte en una herramienta importante; consecuentemente, los reómetros y los viscosímetros pueden considerarse como sondas, no sólo de los parámetros de flujo macroscópicos, sino también de las características estructurales de las moléculas.

Así, en este trabajo se propone poner en funcionamiento un equipo experimental para medir el comportamiento reológico de diversos fluidos, en particular hidrocarburos. En particular, se seleccionó al tolueno debido a que existen una cantidad importante de valores de viscosidad validados en la literatura. El análisis de la calidad de los resultados obtenidos no se discutirá en este trabajo.

INTRODUCCIÓN

La declinación de las reservas de aceite, ha propiciado el interés de las compañías petroleras en las reservas de aceite pesado y extrapesado. Conocer el comportamiento de la viscosidad del aceite en todo el yacimiento, es vital para el modelado de la producción y la predicción del factor de recuperación de reservas, dado que ésta propiedad determina que tan fácil fluirá el aceite a través de la roca. No obstante, la viscosidad del petróleo pesado puede exhibir grandes variaciones dentro de la misma formación, ocasionada por la presión, temperatura y composición del mismo aceite.

La viscosidad es un parámetro importante para determinar el método de producción adecuado que nos permita recuperar la mayor cantidad de hidrocarburos. Lo que presenta mayor importancia cuando se trata de crudos pesados, debido a que la viscosidad de éstos es fuertemente dependiente de la estructura química y de las propiedades fisicoquímicas de los asfaltenos presentes en el aceite, debido a que estas fracciones causan un marcado aumento de la viscosidad, haciéndolo difícil de transportar y procesar.

Para el transporte de crudos pesados es necesario disminuir la viscosidad de los mismos, lo cual se consigue por calentamiento o dilución con petróleos ligeros o diesel, obteniendo una mezcla de menor viscosidad y peso. El conocimiento acerca del comportamiento reológico de determinados fluidos contribuye sustancialmente a la solución de una gran variedad de problemas en las industrias modernas que manejan crudos pesados.

En este trabajo se muestra una técnica de laboratorio, la cual proporciona valores de viscosidad y esfuerzo cortante de fluidos. Es una técnica experimental en la que se puede reproducir las condiciones de presión y temperatura que predominan en un yacimiento y de esta manera conocer el comportamiento reológico de los crudos.

El **objetivo** primordial de esta tesis, es mostrar la capacidad del alumno para manejar un equipo experimental y comprobar su capacidad de análisis. Además se pretende mostrar una técnica con la cual es posible determinar el comportamiento reológico de diversos fluidos en particular hidrocarburos, debido a la importancia que para la industria Petrolera Nacional tiene.

La tesis está estructurada de la siguiente forma:

En el primer capítulo se presentan las generalidades del petróleo, una definición de éste, así como su clasificación y una breve descripción de sus propiedades físicas y químicas. También se da la definición de los asfaltenos igualmente se presentan características tales como su composición, estructura y peso molecular. Finalmente se muestran algunas mediciones de viscosidad del tolueno reportadas en la literatura.

En el segundo capítulo se presenta una revisión de los modelos reológicos existentes para predecir el comportamiento de la viscosidad de los fluidos, así mismo, se presenta una descripción de los diferentes tipos de fluidos, finalmente se presenta una breve definición de los parámetros reológicos.

En el tercer capítulo se presentan una descripción de los diferentes tipos de equipos utilizados en las industrias para conocer la viscosidad de los fluidos.

En el capítulo cuatro se describe el equipo utilizado para caracterizar los fluidos, sus rangos de medición, el software, y la calibración del equipo.

En el capítulo cinco, se muestra un caso de estudio en el que se inició haciendo las mediciones a base de acierto y error; también se realiza una comparación con los valores de viscosidad reportados por el equipo y los valores encontrados en la literatura. Por último se presentan las conclusiones de este trabajo.

REOLOGÍA

El término "**Reología**" fue implantado por el profesor Bingham del Lafayette College. Reología significa el **estudio de la deformación y el flujo de la materia**. La Reología es una disciplina científica que se dedica al estudio de la deformación y flujo de la materia o, más precisamente, de los fluidos. La palabra reología proviene del griego *-rheos-* el cual significa fluir. A pesar de que la Reología pudiera cubrir todo lo que tiene que ver con los comportamientos de flujo en aeronáutica, mecánica de fluidos e inclusive la mecánica de sólidos, el objetivo de la Reología está restringido a la observación del comportamiento de materiales sometidos a deformaciones muy sencillas. Por medio de la observación y del conocimiento del campo de deformación aplicado, el reólogo puede en muchos casos desarrollar una relación constitutiva o modelo matemático que permite obtener, las funciones materiales o propiedades que caracterizan el material.

Las funciones materiales y modelos matemáticos, tienen varios usos en la práctica, dependiendo del objetivo de estudio de cada tipo de material. En tal sentido pueden distinguirse dos objetivos principales:

1. Predecir el comportamiento macroscópico del fluido bajo condiciones de proceso para lo cual se hace uso de los modelos matemáticos y de las funciones materiales
2. Estudiar de manera indirecta la microestructura del fluido y evaluar el efecto de varios factores sobre dicha microestructura. Para esto se comparan las funciones materiales o propiedades reológicas.

Perspectiva histórica

En 1678, Robert Hooke desarrolló su "teoría verdadera de la elasticidad". Dicha teoría resumía lo siguiente: *si se duplica la tensión se duplica la extensión*. Esto constituye la premisa básica detrás de la teoría clásica (tensión infinitesimal) de la elasticidad.

Por otro lado, Isaac Newton también realizó estudios sobre las propiedades de los líquidos y en su libro "Philosophiae Naturalis Principia Mathematica", publicado en 1687 aparece la siguiente hipótesis asociada con el esfuerzo cortante que se muestra en la Figura 1. "La resistencia derivada de la falta de deslizamiento de las partes de un líquido es proporcional a la velocidad con que se separan unas a otras dentro de él". Esta necesidad de deslizamiento es lo que ahora se denomina "Viscosidad", sinónimo de fricción interna. Dicha viscosidad es una medida de la resistencia a fluir.

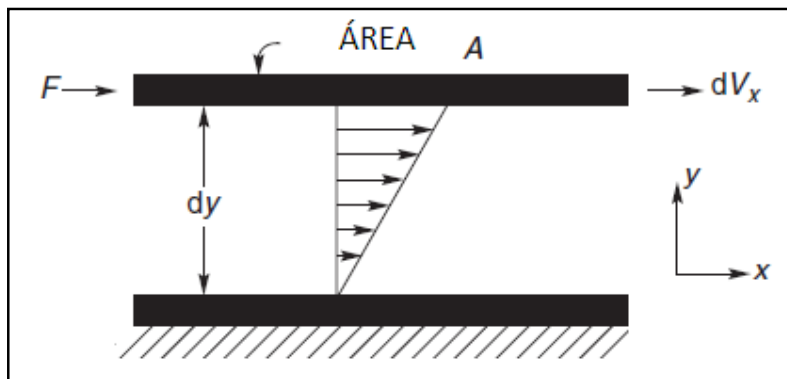


Figura 1 Representación esquemática de la velocidad de flujo en una dirección.

La fuerza por unidad de área requerida para producir el movimiento es F/A y se denota por τ , que es proporcional al "gradiente de velocidad" (o "velocidad de corte") $\frac{dV_x}{dy}$, donde dV_x es la velocidad del fluido y dy es la distancia, es decir, si se duplica la fuerza se duplica el gradiente de velocidad. La constante de proporcionalidad μ es llamada coeficiente de viscosidad (comúnmente se utiliza la variable $\dot{\gamma}$ para llamar a la velocidad de corte $\frac{dV_x}{dy}$).

$$\frac{F}{A} = \tau = \mu * \dot{\gamma} \quad \dots (1)$$

Esta ecuación se denomina *Ley de Newton*, que es aplicable actualmente para los fluidos Newtonianos. La glicerina y el agua son ejemplos muy comunes que obedecen la Ley de Newton. Para la glicerina, por ejemplo: la viscosidad vale 1000 mPa·s, en cambio para el agua la viscosidad vale 1 mPa·s; es decir, es mil veces menos viscosa que la glicerina.

Variables que afectan la viscosidad

La viscosidad de los fluidos puede ser significativamente afectada por variables como la velocidad de corte, temperatura, presión y composición. A continuación se describe brevemente la influencia de dichas variables en la viscosidad.

Variación de velocidad de corte

La Tabla 1 muestra la magnitud aproximada de las velocidades de corte encontradas en una serie de aplicaciones industriales. La velocidad de corte aproximada puede ser estimada dividiendo la velocidad media del líquido que fluye por una dimensión característica de la geometría en la que fluye (como el radio de una tubería). Muchos de los reómetros que se comercializan en la actualidad alcanzan los intervalos de velocidad de interés mostrados en la Tabla 1 (10^{-6} a 10^7 s⁻¹).

Una gran cantidad de fluidos, casi todos de interés industrial, presentan desviaciones de la ley de Newton al estar su viscosidad en función de la velocidad de corte aplicada; la diferencia básica entre el comportamiento Newtoniano y el no Newtoniano, es el tamaño de la molécula del fluido, de forma que aquellos fluidos con moléculas de pequeño tamaño (agua, metanol, etanol, etc...) presentan un comportamiento Newtoniano en contraposición de aquellos (disoluciones de polímeros, polímeros fundidos,...) que posean moléculas de mayor tamaño.

Tabla 1 Velocidades de corte típicas de algunos procesos. Barnes et al., 1993.

| SITUACIÓN | RANGO TÍPICO DE VELOCIDADES DE CORTE (S-1) | APLICACIÓN |
|---|--|---|
| Sedimentación de partículas finas suspendidos en un líquido | $10^{-6} - 10^{-4}$ | Medicamentos, pinturas |
| Nivelación debido a la tensión superficial | $10^{-2} - 10^{-1}$ | Pinturas, tintas de impresión |
| Escurrido bajo gravedad | $10^{-1} - 10^1$ | Pintura y revestimiento Blanqueador para baño |
| Extrusión | $10^0 - 10^2$ | Polímeros |
| Amasado | $10^1 - 10^2$ | Alimentos |
| Recubrimiento por inmersión | $10^1 - 10^2$ | Pinturas, productos de confitería |
| Mezclado y agitado | $10^1 - 10^3$ | Fabricación de líquidos de bombeo |
| Flujo por tuberías | $10^0 - 10^3$ | Flujo de la sangre |
| Pulverizado y pintado | $10^3 - 10^4$ | Secado por aspersión, pintura, la atomización del combustible |
| Fricción | $10^4 - 10^5$ | Cremas y lociones para la piel |
| Pigmentos de molienda en el líquido base | $10^3 - 10^5$ | Tintas de impresión |
| Recubrimiento de alta velocidad | $10^5 - 10^6$ | Papel |
| Lubricación | $10^3 - 10^7$ | Motor de gasolina |

En vista del amplio rango de velocidades de corte, es muy importante tener en cuenta la variación que pueda sufrir la viscosidad de un fluido que no sigue la ley de Newton (Fluido no Newtoniano) con la velocidad de corte. En la Figura 2 se representa el esfuerzo de corte frente a la velocidad para algunos de estos comportamientos que se alejan de la ley de Newton, este tipo de curvas se denominan normalmente curvas de flujo y se usan actualmente para expresar el comportamiento reológico de los fluidos.

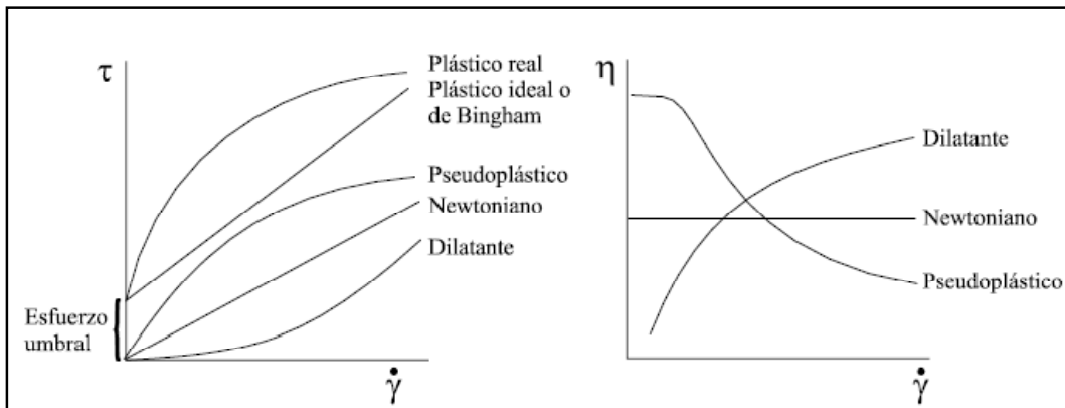


Figura 2 Curvas de flujo para diferentes tipos de comportamientos reológicos

Variación de la viscosidad con el tiempo

A menudo los valores de viscosidad encontrados para determinados valores de velocidades de corte no se mantienen constantes conforme aumenta el tiempo de aplicación de la deformación. Si el valor de esta viscosidad disminuye es el caso de un fluido *tixotrópico*, mientras que si aumenta es un fluido *reopéctico*.

Por lo tanto, el comportamiento de estos tipos de fluidos depende en gran medida del tiempo y distintas curvas podrían obtenerse para una misma muestra, dependiendo del procedimiento experimental. Ejemplos de fluidos tixotrópicos son: pastas de almidón, gelatinas, mayonesas, pinturas, adhesivos, etc. Sin embargo la reopexia es un fenómeno más difícil de encontrar.

El efecto de la tixotropía en una muestra podría ejemplificarse en la Figura 3, en la que se observa un ciclo de histéresis, denominado a veces como ciclo de tixotropía, al medirse una viscosidad mayor durante una primera medición (al incrementar la velocidad de corte), que durante la segunda (al disminuir gradualmente la velocidad de corte).

Experimentalmente, es difícil detectar diferencias entre la pseudoplasticidad o la tixotropía ya que los efectos combinados de la velocidad de corte y el tiempo pueden superponerse durante las mediciones, con el inconveniente de que la mayoría de los fluidos tixotrópicos son pseudoplásticos.

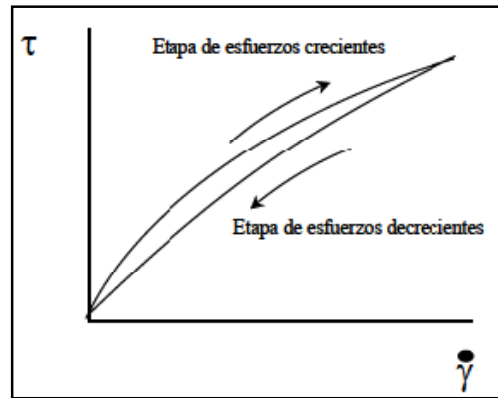


Figura 3 Ciclo de histéresis observado para un fluido tixotrópico.

Experimentalmente existen tres métodos que son empleados para caracterizar el efecto del tiempo sobre una muestra:

a) Una vez que la muestra es introducida en el instrumento de medida, y se le permite que alcance el equilibrio térmico y mecánico, el viscosímetro es encendido y la velocidad rotacional incrementada en distintas etapas, empezando desde la velocidad más baja. Para cada velocidad, el esfuerzo de corte alcanza un máximo y entonces disminuye paulatinamente hacia un valor de equilibrio, obteniendo un comportamiento como el mostrado en la Figura 4. El valor del esfuerzo que se obtendría extrapolando a tiempo cero y las viscosidades de las muestras con y sin corte pueden emplearse para caracterizar la tixotropía de la muestra. Por otra parte la forma de la curva obtenida es característica de la tixotropía de la muestra.

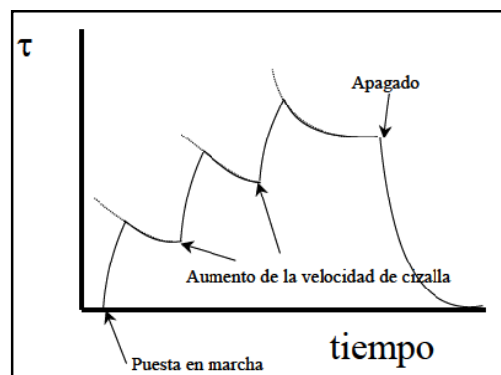


Figura 4 Disminución del esfuerzo de corte con la aplicación continua de sucesivas velocidades de corte.

b) Otro método consiste en aplicar una velocidad de corte alta a la muestra (104 s^{-1}) hasta que la viscosidad alcance un determinado valor. A continuación la velocidad de corte es reducida hasta un valor bajo (1 s^{-1}), dejando a la muestra que recupere su estructura y viscosidad.

c) Otro método para estimar la tixotropía de una sustancia es determinar un ciclo de histéresis y medir el área encerrada entre las dos curvas. Una variación de este método consiste en estimar la viscosidad de la sustancia una vez que haya alcanzado el equilibrio mecánico y térmico; a continuación la muestra es sometida a altas velocidades ($>2000 \text{ s}^{-1}$) durante 30-60 s. Los datos son representados de acuerdo con la ley de Casson (Figura 5) siendo el ángulo formado por ambas rectas una medida de la tixotropía de la muestra.

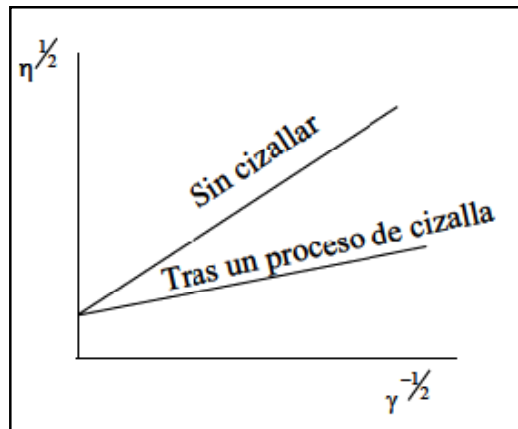


Figura 5 Aplicación de la ley de Casson para la determinación de la tixotropía. Chhabra, 2008.

Variación con la temperatura

Aparte de depender de la velocidad de corte y del tiempo de aplicación de la misma, la viscosidad es fuertemente dependiente de la temperatura. La mayoría de los materiales disminuyen su viscosidad con la temperatura; la dependencia es exponencial y puede haber variaciones de hasta un 10% por cada $^{\circ}\text{C}$ modificado. Por ejemplo, la sensibilidad a la temperatura del agua es de 3% por grado centígrado a temperatura ambiente, así que para tener una precisión del 1% requiere que la temperatura sea regulada en $0.3 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (Barnes et

al., 1993). Para líquidos más viscosos esta dependencia es mayor, y ha de tomarse mayores precauciones en el control de la temperatura. Respecto a los polímeros, la dependencia con la temperatura que estos presentan está en función de la estructura y del tipo del polímero estudiado. En la Figura 6 se observa la dependencia de la viscosidad a bajas velocidades de corte con la temperatura de algunos polímeros, calculadas a partir de los parámetros facilitados en la bibliografía (Tañer, R.I., 1985).

Este factor de dependencia es importante ya que tiene interés práctico durante el procesado de cualquier polímero; por ejemplo, si durante el moldeo de cierto polímero se observa que no llena completamente el molde y deja huecos, para polímeros que presentan una alta dependencia con la temperatura, un ligero aumento de la temperatura podría solucionar el problema, a diferencia de otros, como es el caso del HIPS, que podría necesitar un aumento en la presión de alimentación.

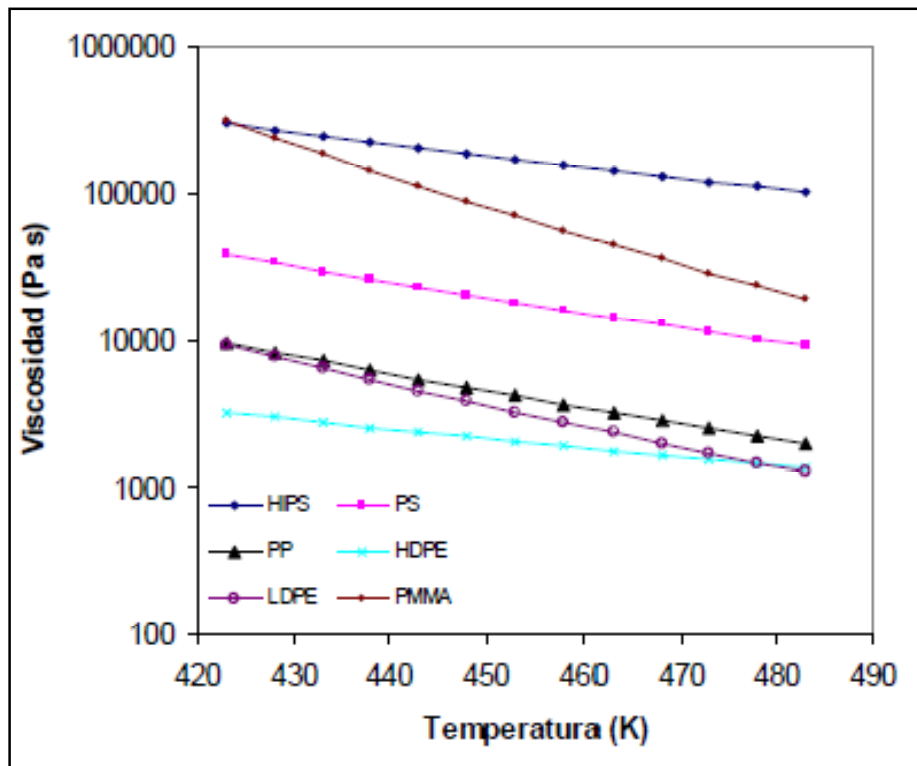


Figura 6 Dependencia de la viscosidad a bajas velocidades de corte de distintos polímeros con la temperatura. Tañer R.I., 1985.

Como se ha dicho anteriormente, la dependencia de la viscosidad con la temperatura es exponencial, siendo la expresión más común la ecuación de Arrhenius:

$$\eta = Ae^{B/T} \quad \dots (2)$$

donde T es la temperatura absoluta y A y B son constantes del polímero o material estudiado.

Variación con la presión

La viscosidad de los líquidos aumenta exponencialmente con la presión isotrópica. El agua por debajo de 30°C es la única excepción, en la que disminuye al inicio, después del cual el comportamiento es normal. Para presiones que difieren poco de la atmosférica, del orden de 1 bar, los cambios son pequeños. Por esta razón en la mayoría de los fluidos este factor apenas se toma en consideración; pero hay casos, como en la industria petrolera, donde las medidas de viscosidad se toman a elevadas presiones.

Las presiones soportadas por lubricantes en engranajes son del orden de 1GPa, mientras que las perforadoras que operan a profundidad, deben soportar presiones de aproximadamente 20 MPa.

En el caso de los polímeros, la viscosidad del fundido se ve también afectada por la presión. La compresión de un fundido reduce el volumen libre y por tanto aumenta la viscosidad. Por ejemplo, la viscosidad de un polietileno de baja densidad aumenta del orden de 10 veces cuando se pasa de 34 a 170 MPa (H. A. Barnes, 1980).

CAPÍTULO 1. PROPIEDADES DE LOS HIDROCARBUROS

1.1 PETRÓLEO

Por definición el **petróleo** (también llamado petróleo crudo) es una mezcla de gases, líquidos y compuestos de hidrocarburos. El petróleo se produce en depósitos de rocas sedimentarias en todo el mundo, también contiene cantidades pequeñas de nitrógeno, oxígeno y azufre, así como pequeñas cantidades de componentes metálicos.

Si definimos el petróleo desde el punto de vista molecular, podemos decir que es una mezcla compleja de hidrocarburos y de compuestos no orgánicos como bióxido de azufre, oxígeno y nitrógeno, así como compuestos que contienen metales, principalmente vanadio y/o níquel (Ramírez, 2001).

1.1.1. ORIGEN

El petróleo procede de la materia orgánica depositada y acumulada durante el proceso de sedimentación a través de una serie de transformaciones que se producen en el subsuelo. Dichas transformaciones, que en conjunto reciben el nombre de maduración, están controladas principalmente por el aumento de temperatura que se produce con el aumento de profundidad, es decir del gradiente geotérmico y/o por fuentes locales de calor. Este proceso ocurre a temperaturas entre los 200-250 ° C.

Aunque el proceso lo inician ciertas bacterias anaerobias, a medida que aumenta la profundidad, éstas desaparecen, quedando controlado por el aumento de temperatura, en forma de destilación natural de dicha materia orgánica. En este proceso se distinguen tres etapas, en función de la temperatura: Diagénesis, Catagénesis y Metagénesis.

Diagénesis

Esta etapa abarca desde la sedimentación de la materia orgánica, a temperatura ambiental, hasta 65° C, y en ella se producen las primeras transformaciones, que consisten esencialmente en la eliminación de nitrógeno y oxígeno, y los productos solubles (en forma de NH₃, H₂O y CO₂), así como la concentración de los productos insolubles. También se forman cantidades importantes de metano (CH₄), que por proceder de la actividad bacteriana, recibe el nombre de gas biogénico. El residuo orgánico que se va concentrando con los productos insolubles se denomina *Kerógeno* y está constituido por una mezcla compleja de moléculas orgánicas.

A lo largo de esta etapa no se generan hidrocarburos, a excepción del gas biogénico mencionado anteriormente, sólo se produce un aumento paulatino de temperatura hasta alcanzar los 65 °C, en que comienza la destilación del Kerógeno, y que se considera arbitrariamente como la separación entre ambas etapas. Es importante señalar que sólo un 10% del Kerógeno original se transforma en hidrocarburos.

Catagénesis

A partir de 65° C, y hasta los 150° C, se produce la destilación del Kerógeno y en consecuencia la generación de hidrocarburos. Este proceso, que se denomina Catagénesis, consiste en la ruptura de las moléculas orgánicas para formar cadenas de hidrocarburos. Dichas cadenas seguirán rompiéndose a su vez en otras más sencillas según el proceso de destilación natural al aumentar la temperatura, hasta que hacia el final de esta etapa sólo quedan hidrocarburos gaseosos (metano a pentano). La máxima generación de gas se localiza precisamente hacia el final de esta etapa, procediendo tanto de la generación directa del Kerógeno como de la continua ruptura de las cadenas de hidrocarburos líquidos.

Hay que tener en cuenta, que los distintos tipos de hidrocarburos que se generan dependen también de la composición del Kerógeno, y en

consecuencia del tipo de materia orgánica original. Para analizar esta materia orgánica, lo más sencillo es representar la composición del kerógeno en función de su contenido de Hidrógeno y Carbón.

Se distinguen así cuatro tipos diferentes de agrupaciones de análisis, denominados I, II, III y IV; el tipo I es el más rico en Hidrógeno, procede casi exclusivamente de la acumulación de algas unicelulares (también se denomina *alginita*) y es el que genera mayor cantidad de petróleo; el tipo IV, por el contrario, es el más pobre en Hidrógeno, y es relativamente más rico en Carbón, procede casi exclusivamente de la acumulación de vegetales superiores (también se denomina *vitritina*) y está más cerca de generar carbón que hidrocarburos, generando gas. Finalmente, los tipos II y III son intermedios. En términos generales, se considera que los tipos I y II son excelentes generadores de petróleo, el tipo III originará petróleo y gas, y el tipo IV sólo gas.

Metagénesis

A partir de 150° C y hasta 200° C comienza la destrucción de los hidrocarburos al continuar su destilación. El Kerógeno produce cantidades cada vez menores de gas, exclusivamente metano, y los hidrocarburos existentes se van rompiendo en cadenas cada vez más cortas, para dar metano, y en última instancia convertir toda la fracción orgánica (Kerógeno e hidrocarburos) en grafito. Sin embargo, si no existen condiciones fuertemente reactivas en la profundidad, el metano, que es muy estable, puede permanecer incluso a temperaturas superiores a 300° C.

1.1.2 PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DEL PETRÓLEO*

Propiedades físicas: el petróleo crudo se presenta en la naturaleza con características físicas notorias entre las que se pueden citar (Rodríguez, 1985):

*NOTA: Se están generalizando las propiedades físicas y químicas del aceite muerto; ya que de otra manera se debiera generalizar en términos de sus propiedades PVT.

Color: En los hidrocarburos líquidos en cuanto mayor es el peso molecular, el petróleo es más oscuro. Los colores que presentan varían de amarillo a pardo rojizo o verdoso y de pardo a castaño oscuro.

Olor: Depende de los componentes químicos que predominan en el petróleo crudo, por ejemplo:

- Olor a gasolina, indica abundancia de componentes ligeros.
- Olor agradable, señala mayor cantidad de aromáticos.
- Olor a azufre, indica contenido de azufre.

Densidad: En la industria petrolera se utilizan comúnmente los grados API; en el sistema métrico decimal, la densidad absoluta es la relación entre la masa y el volumen que ocupa cierta cantidad de materia (m/v); el peso específico es la relación entre cuerpos de igual volumen, con pesos diferentes en condiciones iguales de presión y temperatura.

Los grados API (American Petroleum Institute) corresponden a la densidad relativa del crudo medida en grados API, con ella se manejan los diferentes tipos de petróleo y su escala es gradual, conforme a la siguiente relación:

$$^{\circ}API = \frac{141.5}{\rho_t @ \left(\frac{60}{60}\right)^{\circ}F} - 131.5 \quad \dots (1.1)$$

donde:

$\rho_t =$ densidad relativa

Volumen: El petróleo crudo puede presentar diferentes volúmenes. El volumen calculado a condiciones de yacimiento es distinto a aquel calculado a condiciones de superficie. Esta diferencia se debe a la cantidad de gas disuelto que contiene.

Viscosidad: Es la propiedad que controla la capacidad de un fluido para fluir. A mayor viscosidad, menor fluidez. La viscosidad de los hidrocarburos varía de acuerdo a su densidad. La viscosidad se mide en Poises, siendo la unidad de viscosidad, la de una sustancia contenida en un recipiente con sección de un centímetro cuadrado, que sometida a una fuerza igual a 1 dina, se mueve hacia adelante con una velocidad de 1 cm/seg. Debido a los valores de viscosidad, que se registran de los aceites resulta más práctico el uso de los cP. La viscosidad depende de:

- La composición; los aceites más pesados presentan mayor viscosidad.
- La temperatura; a mayor temperatura menor viscosidad.
- El contenido de gas disuelto; el gas incrementa el volumen y por tanto disminuye la viscosidad.

Fluorescencia: Esta propiedad permite reconocer huellas de aceite en rocas superficiales, recortes de perforación y núcleos o lodos de perforación, dado que el aceite contiene elementos aromáticos, y estos fluorescen bajo la luz ultravioleta. La fluorescencia varía de amarillo claro a oscuro con tonalidades verdosas y azules.

Actividad óptica: Es la rotación del plano de polarización de la luz. Esta actividad es característica de las sustancias orgánicas, por lo que esta actividad constituye una evidencia más del origen orgánico del petróleo.

Índice de refracción: El índice de refracción es inversamente proporcional a las velocidades de la luz en medios adyacentes de distinta densidad. El índice de refracción del petróleo varía de 1.39 (en los ligeros) a 1.49 (en los pesados). Esta propiedad es comúnmente utilizada en las refinerías para caracterizar las distintas fracciones de destilación.

Punto de escurrimiento: es la temperatura a la cual comienza a fluir el petróleo.

Punto de inflamación: Es la temperatura a la cual se encienden los vapores del petróleo. Este punto es un dato importante para establecer las medidas de seguridad en el manejo de los hidrocarburos.

Valor calorífico: Es la propiedad más importante, desde el punto de vista de valores de calidad de los hidrocarburos; este, se mide en calorías o Btu's por volumen de aceite. Recuérdese que una caloría es la cantidad de calor necesaria para aumentar 1 °C la temperatura de 1 g de agua. Un Btu es la cantidad de calor que requiere una lb-m de agua para aumentar de 59.5 a 60.5 °F su temperatura (Van Willem, 1973).

Propiedades químicas: Dentro de las propiedades químicas que presenta el petróleo crudo, se pueden citar (Rodríguez, 1985):

Oxidación: Los compuestos orgánicos se oxidan fácilmente por la presencia del oxígeno contenido en la atmósfera o en las aguas meteóricas, la reacción química da lugar a dióxido de carbono y agua. La oxidación en el petróleo modifica su composición y presenta un aumento en el porcentaje de fracciones pesadas.

Reducción o hidrogenación: Es el proceso inverso de la oxigenación es decir en este caso se elimina el oxígeno y se adiciona hidrógeno. Los compuestos insaturados (con enlaces dobles o triples), tienden a saturarse formando enlaces sencillos.

Polimerización: Bajo determinadas condiciones físico-químicas, algunas moléculas pueden reaccionar entre sí y formar mediante su unión grandes moléculas llamadas polímeros. Este proceso petroquímico de polimerización es la base de la fabricación de plástico, algunos lubricantes y aditivos.

Rompimiento térmico (cracking): Recibe este nombre el proceso en el que a partir de los componentes más pesados y complejos del petróleo, se forman moléculas más pequeñas por ruptura de enlaces entre carbonos, obteniendo así compuestos con menor número de carbonos y por ello más ligeros. El

rompimiento térmico en la naturaleza es un proceso importante en la evolución del crudo donde se genera aceite y gas.

Procesos bioquímicos: Los hidrocarburos se generan mediante organismos vivos, principalmente bacterias. Uno de los procesos bioquímicos más importantes que pueden actuar sobre el petróleo es la biodegradación, que se realiza por medio de bacterias que se alimentan, selectivamente de hidrocarburos de determinado número de carbonos. Las bacterias presentes en el agua, metabolizan preferentemente a grupos de alcanos, que pueden sufrir eliminación parcial; por consiguiente, la composición de un petróleo crudo biodegradado muestra en forma característica la escasez o ausencia de ciertas cadenas de alcanos de determinado número de carbonos.

1.1.3 CLASIFICACIÓN

El petróleo crudo es una mezcla compleja que contiene muchos compuestos hidrocarburos diferentes, cuyo aspecto y composición es distinta de unos yacimientos a otros, a veces incluso entre pozos relativamente próximos. La consistencia de los crudos es variable, los podemos encontrar en forma líquida (aceite crudo) como en forma sólida (bitumen), el color también muestra variaciones (desde transparente a negro). Un crudo “medio” contiene alrededor de 84 % de carbono, 14 % de hidrógeno, de 1 a 3 % de azufre y menos de 1 % de nitrógeno, oxígeno, metales y sales (Duck, BW., 1983).

Los crudos se clasifican en parafínicos, nafténicos, aromáticos o mixtos. Los crudos utilizados como materia prima en las refinerías suelen consistir en mezclas de dos o más crudos diferentes.

Parafinas: Las moléculas de hidrocarburos de cadena saturada parafínica (alifáticos), tienen como fórmula C_nH_{2n+2} , y pueden ser cadenas lineales (normales) o ramificadas (isómeros) de átomos de carbono. Las moléculas de parafina de cadena normal, más ligeras, se encuentran en los gases y en las ceras parafínicas. Las parafinas de cadena ramificada suelen encontrarse en

fracciones pesadas del crudo y tienen cantidades más altas de octano que las parafinas normales.

Aromáticos: Son compuestos de hidrocarburos de anillo insaturado (cíclicos). Los naftalenos son compuestos aromáticos de doble anillo fusionado. Los aromáticos más complejos son, los polinucleares (tres o más anillos aromáticos fusionados), se encuentran en fracciones pesadas del crudo.

Naftenos: Son grupos de hidrocarburos de anillo saturado, de fórmula C_nH_{2n} , dispuestos en forma de anillos cerrados (cíclicos), que se encuentran en todas las fracciones del crudo excepto en las más ligeras. Predominan los naftenos de un solo anillo (parafinas monocíclicas) con 5 y 6 átomos de carbono, encontrando a los naftenos de dos anillos (parafinas dicíclicas) en los componentes más pesados de la nafta.

Son miles los compuestos químicos que constituyen el petróleo, y, entre muchas otras propiedades, estos compuestos se diferencian por su volatilidad (dependiendo de la temperatura de ebullición). Al calentarse el petróleo, se evaporan preferentemente los compuestos ligeros (de estructura química sencilla y bajo peso molecular), de tal manera que conforme aumenta la temperatura, los componentes más pesados van incorporándose al vapor.

Las curvas de destilación TBP (del inglés “true boiling point”, temperatura de ebullición real) distinguen los diferentes tipos de petróleo y definen los rendimientos que se pueden obtener de los productos por separación directa. Por ejemplo, mientras que en el crudo Istmo se obtiene un rendimiento directo de 26% en volumen de gasolina, en el Maya sólo se obtiene 15.7%.

El petróleo se clasifica de acuerdo a su densidad API, Tabla 1.1 (parámetro internacional del Instituto Americano del Petróleo, que diferencia las calidades del crudo).

Tabla 1.1 Clasificación del petróleo de acuerdo a su densidad, IMP, 2010.

| Aceite crudo | Densidad (g/ cm³) | Densidad ° API |
|---------------------|---|---------------------------|
| Extrapesado | >1.0 | < 10 |
| Pesado | 1.0 - 0.92 | 10.0 - 22.3 |
| Mediano | 0.92 - 0.87 | 22.3 - 31.1 |
| Ligero | 0.87 - 0.83 | 31.1 - 39 |
| Superligero | < 0.83 | > 39 |

Dada la importancia de la temperatura y la presión en el proceso de refinación, los crudos se clasifican además por su viscosidad, puntos de fluidez y rangos de destilación. También se tienen en cuenta otras características físicas y químicas, como el color y el contenido de carbono residual.

Para fines de comercialización, los hidrocarburos que se producen en México se pueden clasificar de la siguiente forma (ver Tabla 1.2):

Tabla 1.2 Clasificación comercial de las mezclas de hidrocarburos producidos en México. Ramírez (2001).

| TIPO DE ACEITE | CLASIFICACIÓN | DENSIDAD (°API) |
|-----------------------|----------------------|----------------------------|
| Maya | Pesado | 22 |
| Istmo | Ligero | 32 |
| Olmeca | Superligero | 39 |

1.2 ASFALTENOS

En general, es posible agrupar los constituyentes del petróleo en cuatro grupos orgánicos bien definidos: *Saturados*, *Aromáticos*, *Resinas* y *Asfaltenos*; este conjunto es conocido como SARA. El estudio de la fracción pesada del crudo (asfaltenos) se ha incrementado en los últimos años debido a los problemas que generan en los procesos de producción.

A pesar de la diversidad de criterios que se adoptan al definir a los asfaltenos, se ha llegado a un consenso al catalogarlos como la fracción de crudo soluble en tolueno (ó benceno) e insoluble en un exceso pentano o heptano. Los asfaltenos están constituidos principalmente por anillos aromáticos ligados con cadenas alquílicas y ciclo alcanos, además de compuestos heterocíclicos que poseen nitrógeno, azufre y oxígeno.

1.2.1 DEFINICIÓN DE ASFALTENOS

Los asfaltenos son materiales sólidos de apariencia fina como polvo, su color va desde el negro hasta el café oscuro, y se obtienen del petróleo crudo, de residuos del petróleo o de materiales bituminosos, empleando disolventes de bajo peso molecular como el *n*-pentano y el *n*-heptano; son solubles en tolueno y otros solventes aromáticos, como disulfuro de carbono y cloroformo u otros solventes de hidrocarburos clorados, no tienen un punto de fusión definido y usualmente espuman y se expanden cuando se calientan dejando residuos carbonaceos.

Los asfaltenos comúnmente tienen un peso molecular aparente alto que va desde 1000 hasta 20000 (g/mol) y un punto de ebullición por arriba de 540°C. Esta variación en el peso molecular pone de manifiesto la existencia del fenómeno de asociación intermolecular en los asfaltenos, puesto que se sabe que dicha asociación da como resultado valores altos en el peso molecular (Speight, J. G., 1998).

La unidad estructural de los asfaltenos es una lámina formada por anillos poliaromáticos y compuestos heterocíclicos. La molécula de asfalteno está formada por varias láminas paralelas que se mantienen juntas por fuerzas fisicoquímicas. Las moléculas de los asfaltenos en solución están asociadas en partículas, las cuales en su movimiento pueden formar agregados más grandes llamados micelas (Speight, J. G., 1998).

Speight y Long, 1988, propusieron una definición de los asfaltenos mediante modelos semejantes para la separación del petróleo en diferentes fracciones como se observa en la Figura 1.1. Los asfaltenos se consideran como los componentes de mayor peligro en un aceite crudo, ya que causan un marcado aumento de su viscosidad, haciéndolo difícil de transportar y de procesar. La mayor cantidad de heteroátomos (azufre, nitrógeno, oxígeno, etc.) se concentra en los asfaltenos, y se ha reportado que más del 90% de los metales presentes en los aceites crudos se encuentran en la fracción asfáltica (Yen, T. F., 1994).

En diversos estudios se ha encontrado que los asfaltenos son los principales componentes en diferentes aceites crudos (Yen, T. F. and Chilingarian, G. V., 1994) además son generadores de diversos problemas en su manejo, tales como taponamiento de tuberías, depositación en líneas, reducción de la producción de productos destilables en la refinación del aceite crudo, debido a su alta resistencia a la desintegración, iniciadores y/o generadores de formación de coque en los procesos catalíticos ocasionando una desactivación importante en los catalizadores, etc. (Speight J.G et al., 1984).

Adicionalmente, debido a la presencia de metales pesados, los asfaltenos son difíciles de biodegradar, haciéndose los compuestos más indeseables desde el punto de vista de un tratamiento de residuos del petróleo. Por estas razones los asfaltenos son posiblemente los materiales más estudiados y menos entendidos en la industria del petróleo.

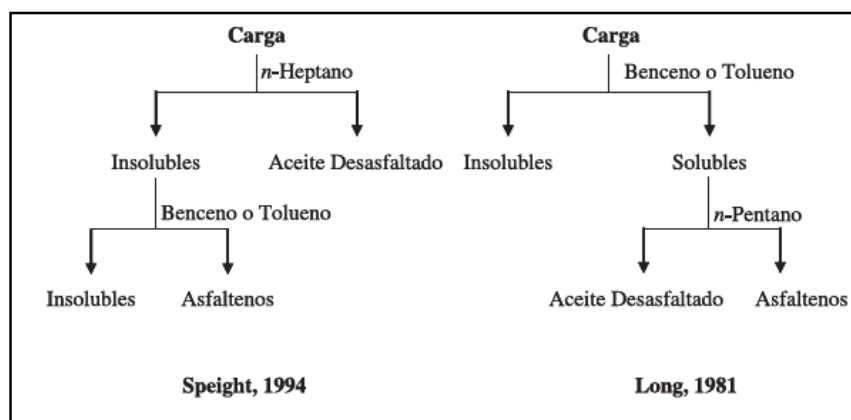


Figura 1.1 Representación simplificada de la separación de asfaltenos. Centeno et al., 2004.

Todo lo relacionado a los asfaltenos parece inconcluso y complejo. Sin embargo, tales desventajas en la producción y procesamiento del petróleo crudo y de sus fracciones, han hecho de los asfaltenos uno de los materiales más importantes en proyectos de investigación para encontrar alternativas de cómo eliminar o disminuir estos compuestos de los aceites crudos antes de que entren al proceso de refinación.

1.2.2 COMPOSICIÓN Y ESTRUCTURA

La definición de los asfaltenos basada en la solubilidad, más que en su composición química, los ha vuelto más difíciles de estudiar. Los componentes más livianos de los hidrocarburos saturados y algunos aromáticos poseen estructuras químicas bien concisas. No obstante, los componentes más pesados, los asfaltenos y sus compuestos relacionados, las resinas, a menudo han sido englobados como residuos.

Si bien su estructura química no es tan clara, la composición promedio de los asfaltenos como clase es conocida. El análisis elemental indica que están compuestos por carbono e hidrógeno en una relación aproximada de 1 a 1.2,

mientras que dicha relación varía de 1 a 2 en los alcanos. A diferencia de la mayoría de los componentes de los hidrocarburos, los asfaltenos contienen habitualmente un escaso porcentaje de otros átomos, denominados heteroátomos, tales como el azufre, el nitrógeno, el oxígeno, el vanadio y el níquel.

En lo que respecta a la estructura de los asfaltenos, algunos de los átomos de carbono e hidrógeno se ligan formando grupos aromáticos, de tipo anillo, que también contienen los heteroátomos. Las cadenas de alcanos y los alcanos cíclicos contienen el resto de los átomos de carbono e hidrógeno y están ligados a los grupos de tipo anillo. Dentro de esta estructura, los asfaltenos exhiben un rango de peso y composición molecular. Esta caracterización composicional es aceptada, pero deja un amplio margen para el debate sobre la estructura o el tamaño de las moléculas de asfaltenos individuales. Además, existen evidencias de que algunos asfaltenos constan de múltiples grupos de anillos vinculados por cadenas de alcanos (Gray MR, 2003).

Los heteroátomos, contenidos en gran medida en los sistemas de anillos, pueden dar la polaridad de las moléculas: la polarizabilidad de los sistemas de anillos aromáticos fusionados y la separación de las cargas, inducida por los heteroátomos, hacen que los centros de las moléculas de asfaltenos vecinas se aglutinen. Dado que la clasificación de la solubilidad de los asfaltenos abarca un amplio rango de estructuras moleculares, es imposible definir una sola estructura y un solo tamaño molecular. No obstante, está surgiendo un escenario que refleja los resultados de diversos tipos de mediciones. Esta concepción más moderna estima el peso molecular promedio en aproximadamente 750 g/mol, dentro de un rango que oscila entre 300 y 1,400 g/mol, que es compatible con una molécula que contiene siete u ocho anillos aromáticos fusionados, y el rango aloja moléculas con cuatro a diez anillos, la Figura 1.2, muestra tres de las numerosas estructuras de asfaltenos posibles, que constituyen una clase de moléculas compuestas de anillos aromáticos agrupados (azul) con cadenas de alcanos. Algunos anillos pueden ser no aromáticos. Muchos de los anillos se fusionan, lo que implica que comparten al menos un lado. Los heteroátomos, tales como azufre, nitrógeno, oxígeno,

vanadio y níquel, pueden residir en los anillos aromáticos. La molécula de la izquierda contiene un heteroátomo en forma de azufre. Algunos asfaltenos constan de grupos múltiples de anillos ligados por cadenas de alcanos. La molécula de la izquierda contiene dos de esos grupos; uno con diez anillos y el otro con un solo anillo.

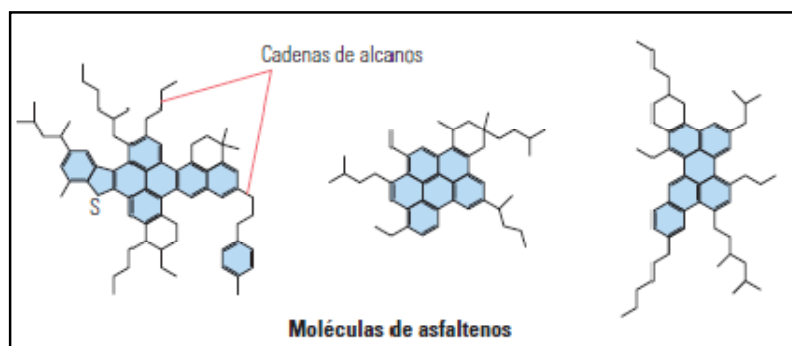


Figura 1.2 Estructuras moleculares de los asfaltenos. Akbarzadeh, 2007.

1.2.3 SEPARACIÓN DE ASFALTENOS*

Precipitación de Asfaltenos por cambios en la composición

Muestras de aceite muerto tomadas de equipos de superficie de dos pozos petroleros mexicanos A y B, que están situados en la misma región productora, fueron seleccionadas para los experimentos de valoración con n-alcanos. Estos aceites, y sus fracciones de asfaltenos y de resinas se separaron y se caracterizaron en un trabajo anterior (Buenrostro-González et al., 2001). La Tabla 1.3 muestra sus propiedades generales. El peso molecular y la densidad de las resinas se tomaron de los valores de la literatura (Peramanu et al., 1999; Speight, 1999). La densidad de asfaltenos se midió utilizando el método propuesto por Yarrington et al. (1996), y el peso molecular de los asfaltenos se determinó por cromatografía de permeación de gel (Buenrostro-González et al., 2001).

*NOTA: Esta sección fue tomada del artículo Eduardo Buenrostro-Gonzalez, Carlos Lira-Galeana. "Asphaltene Precipitation in Crude Oils: Theory and Experiments", American Institute of Chemical Engineers Journal, Vol. 50, No. 10, 2004.

Tabla 1.3 Propiedades de las muestras de aceite muerto, Asfaltenos y Resinas. Buenrostro-Gonzalez, 2004.

| | <i>Mw</i> (kg/kmol) | <i>d</i> kg/m ³ | σ_A | Asfaltenos (wt%) | Resinas (wt%) | Aromáticos (wt%) | Saturados (wt%) |
|-------------------------------|------------------------|-------------------------------|------------|---------------------|------------------|---------------------|--------------------|
| <i>A</i> | 238.1 | 0.857 | | 3.8 | 12.66 | 28.89 | 54.67 |
| <i>B</i> | 220.2 | 0.861 | | 3.25 | 10.88 | 30.73 | 55.14 |
| Asfaltenos (<i>A and B</i>) | 3066 | 1.120 | 1.7 | | | | |
| Resinas (<i>A and B</i>) | 800 | 0.900 | 0.5 | | | | |

Se realizaron experimentos para determinar las cantidades de asfaltenos precipitados cuando una muestra de cada aceite se valoró con cuatro n-alcenos (nC₅, nC₇, nC₉ y nC₁₂), sus propiedades se muestran en la Tabla 1.4. Las muestras de aceite muerto fueron previamente filtradas usando una membrana de teflón de 0.45 µm para eliminar cualquier material en suspensión. Los experimentos de valoración (como se muestra esquemáticamente en la Figura 1.3), son similares a las que aplica Kokal et al. (1992) y consisten en la adición de un volumen de n-alceno, correspondiente a una proporción determinada de aceite valorante, para 5 g de aceite muerto en un matraz apropiado.

Tabla 1.4 Propiedades de los n-Alcanos usados como precipitantes. Buenrostro-Gonzalez, 2004.

| <i>n-alceno</i> | <i>Mw</i> (kg/Kmol) | <i>d</i> (kg/m ³) | Constante dieléctrica | Índice de Refracción |
|--------------------------------|------------------------|----------------------------------|--------------------------|-------------------------|
| n-Pentano (nC ₅) | 72 | 626 | 1.873 | 1.357 |
| n-Heptano (nC ₇) | 100 | 638 | 1.921 | 1.388 |
| n-Nonano (nC ₉) | 128 | 717 | 1.972 | 1.405 |
| n-Dodecano (nC ₁₂) | 170 | 748 | 2.012 | 1.422 |

Después de 10 minutos de agitación ultrasónica, la mezcla se dejó durante toda la noche. La solución de n-alcenos y de aceite desasfaltado se filtra mediante un sistema de vacío con una membrana de filtración de teflón de 0.45 µm (previamente pesado). El frasco y la membrana de filtración se enjuagaron con pequeños volúmenes de n-alceno correspondiente para eliminar el aceite residual. La membrana con el material precipitado se secó en

un horno al vacío a 0,1 bar (presión manométrica) y 333 K durante 6 horas y, finalmente, se pesó para determinar la masa de asfaltenos precipitados.

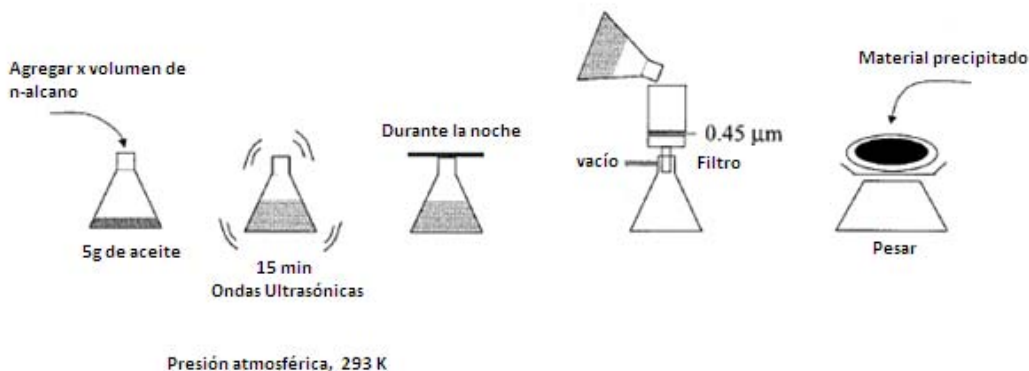


Figura 1.3 Experimento de valoración del aceite crudo. Buenrostro-Gonzalez, 2004.

1.2.4 PESO MOLECULAR

Es difícil determinar el peso molecular promedio de los asfaltenos debido a la asociación entre las moléculas individuales. Se ha observado experimentalmente que los asfaltenos pueden formar micelas las cuales se aglomeran en forma de partículas ramificadas debido al precipitante introducido. Incluso en soluciones diluidas los asfaltenos tienden a asociarse, debido a esto los resultados de las mediciones de los pesos moleculares de asfaltenos aglomerados son muy diferentes al peso molecular de un solo asfalteno.

Muchos estudios se han dirigido hacia la caracterización de asfaltenos y especialmente a la determinación de sus pesos moleculares (Sheu, 1995; Artok, 1999; Acevedo, 1998; Masuda, 1996). La mayoría han empleado asfaltenos obtenidos de asfaltos frescos y en consecuencia hay una gran ausencia de información acerca de asfaltenos obtenidos a partir de muestras de pavimento, a pesar de su importancia para el proceso de recuperación de asfalto (Siddiqui, 1999).

Varios métodos experimentales han sido usados, siendo los más frecuentes la Cromatografía de Permeación de Gel (GPC), Osmometría por presión de vapor (VPO) y Técnicas de Espectrometría de Masas.

Sin embargo, los resultados obtenidos muestran diferencias considerables que han sido atribuidas especialmente a la naturaleza de las muestras (Sheu, 1995), a diferencias debidas a su origen (Sheu, 1995), a su fuerte tendencia a adsorberse en una cantidad de superficies lo cual causa los bajos valores obtenidos por GPC (Artok, 1999) y la tendencia de los constituyentes a formar asociados en solventes orgánicos dando resultados no confiables por GPC, y por VPO (Sheu, 1995; Artok, 1999; Masuda, 1996).

Los estudios muestran que para prevenir la asociación cuando se utiliza VPO las medidas deben ser realizadas a 403 K (Sheu, 1995; Mohamed, 1999), pero este hecho podría ser responsable de otros cambios estructurales en los asfaltenos que pueden afectar la determinación de su peso molecular (Herrington, 1996). Por otra parte, las determinaciones en GPC están sujetas a la selección de estándares adecuados siendo los poliestirenos (polímero termoplástico) los más frecuentemente usados a pesar de su diferencia estructural con los asfaltenos.

Por otra parte, la comparación entre los valores reportados sugiere que otros factores como la dependencia con la concentración, proceso de envejecimiento y naturaleza del solvente tienen una influencia fundamental en la determinación del peso molecular promedio (Strausz, 1999; Mohamed, 1999; Herrington, 1996; Wiehe, 1998; Burlingame, 1998; Masuda, 1996; Victorov, 1999). La determinación de los pesos moleculares de los asfaltenos es un problema debido a la baja solubilidad de los líquidos que se utilizan para separarlos. Por esta razón, los pesos moleculares están reportados en la literatura como valores relativos. Y pueden ser totalmente diferentes del peso molecular de moléculas no asociadas.

La influencia de la concentración de asfaltenos en los valores de peso molecular medido es significativa, por lo que es importante utilizar una dilución elevada con el fin de medir el peso molecular.

1.3 TOLUENO

1.3.1 Mediciones de viscosidad de tolueno

La viscosidad es una importante propiedad de transporte para el diseño óptimo de plantas de procesos y para desarrollar teorías moleculares de los líquidos. Una gran cantidad de datos experimentales de viscosidad han sido determinados para algunas sustancias. La exactitud de estos datos depende de las condiciones de operación del instrumento que se utilice. Diversas técnicas para medir la viscosidad de Tolueno han sido realizadas, en las que se consideran la acción de la presión y la temperatura sobre la viscosidad. A continuación se presentan algunas de estas técnicas reportadas en la literatura.

En 1997, **Vieira dos Santos *et al.*** presentaron datos de la viscosidad del Tolueno a temperaturas de 298.15 a 373.15 °K y presiones de hasta 200 MPa. Los datos que obtuvieron experimentalmente con un viscosímetro de cristal de cuarzo, los ajustaron a una ecuación tipo Tait, con un programa iterativo lineal basado en el método de Marquardt Levenberg.

El viscosímetro de cristal de cuarzo, implantado en 1947 por Mason, es especialmente adecuado para mediciones a alta presión, debido a su simplicidad, a su pequeño tamaño, a la ausencia de movimiento macroscópico al no usar diferencias de presión, y a un número reducido de conexiones eléctricas.

El viscosímetro de cristal de cuarzo está compuesto por un cilindro de cuarzo, de 0.05 m de altura y 0.005 m de diámetro, con cuatro electrodos de oro muy delgados ($\approx 3 \times 10^{-7}$ m) situados en la superficie lateral. Una onda sinusoidal aplicada a los electrodos produce una vibración de torsión de la misma frecuencia, que la de la onda de excitación, amortiguada por el líquido que rodea el cristal. La cantidad de amortiguamiento se mide por el cambio en la impedancia eléctrica del cristal y refleja el producto *viscosidad * densidad* del fluido circundante. La onda de torsión es amortiguada, y se extingue por completo a una distancia cercana a la superficie del cristal, de modo que una

una fina capa de líquido alrededor del transductor, cerca de 0,004 m de espesor, es suficiente para permitir la medición de la viscosidad de los fluidos.

La herramienta experimental, con excepción de la operación de la bomba hidráulica, es completamente automatizada; todos los instrumentos de medición están conectados a una computadora. Un multiplexor construido especialmente y el sistema de control de temperatura permite el uso de sólo un multímetro digital para medir la temperatura, presión, y la resistencia estándar en segundos, a fin de mantener la estabilidad que este instrumento requiere, debido a la sensibilidad del cuarzo por efectos de la temperatura y la presión.

Una medición de la viscosidad toma alrededor de 2-3 minutos para permitir una operación muy estable del cristal de cuarzo, aunque podría hacerse en un período tan corto de 30 s. Todas las mediciones se hicieron con los sensores y los instrumentos calibrados, en términos de ITS-90 y Ω -90, se ha tenido cuidado de mantener la más alta precisión posible en todas las etapas.

Los datos experimentales de viscosidad medidos a diferentes temperaturas en función de la presión se presentan en la Tabla 1.5.

Las mediciones de viscosidad fueron realizadas a 298.15, 323.15, 348.15, 373.15 °K y presiones de 200 MPa. Los datos experimentales para la viscosidad obtenida de Tolueno fueron ajustados a la ecuación tipo Tait (ecuación 1.2), en términos de presión.

$$\ln \left(\frac{\eta}{\eta_0} \right) = E \ln \left(\frac{D + P}{D + P_0} \right) \quad \dots (1.2)$$

donde η_0 es la viscosidad del líquido a la presión $P_0 = 0.1 \text{ MPa}$, y los valores de los parámetros E y D son obtenidos para cada fluido a determinadas condiciones de presión y temperatura.

La máxima desviación, de los datos experimentales de viscosidad ajustados a la ecuación tipo Tait, no excede el 1%. La viscosidad medida más alta de Tolueno es de 1.95 mPa·s a una presión de 203 MPa.

La ecuación tipo Tait para la viscosidad, es inconsistente en un amplio rango de presión. Sin embargo, no se ha encontrado otra correlación que pueda proporcionar el mismo grado de ajuste a los datos experimentales.

Tabla 1.5 Viscosidad de Tolueno. Vieira dos Santos *et al.*, 1997.

| Presión (MPa) | Viscosidad*Densidad (kg*m ⁻¹ *s ⁻¹) | Densidad (kg*m ⁻¹) | Viscosidad (Pa*s) | Número de puntos |
|--------------------|--|--------------------------------|-------------------|------------------|
| T=298.15 K | | | | |
| 0.1 | 0.4786 | 862.50 | 0.0005549 | 10 |
| 23.9 | 0.5888 | 879.84 | 0.000669 | 4 |
| 47.7 | 0.7073 | 894.57 | 0.000791 | 6 |
| 74.7 | 0.8637 | 909.14 | 0.000950 | 3 |
| 100.7 | 1.0250 | 921.53 | 0.001112 | 11 |
| 126.4 | 1.2104 | 932.33 | 0.001298 | 3 |
| 152.3 | 1.4232 | 942.68 | 0.001510 | 4 |
| 176.0 | 1.6315 | 951.24 | 0.001715 | 5 |
| 203.0 | 1.8704 | 960.33 | 0.001948 | 6 |
| T= 323.15 K | | | | |
| 0.1 | 0.3536 | 838.90 | 0.0004215 | 4 |
| 25.3 | 0.4399 | 959.78 | 0.000512 | 6 |
| 50.5 | 0.5297 | 876.95 | 0.000604 | 5 |
| 76.8 | 0.6362 | 892.33 | 0.000713 | 4 |
| 100.2 | 0.7364 | 904.37 | 0.000814 | 3 |
| 126.7 | 0.8591 | 916.55 | 0.000937 | 5 |
| 152.0 | 0.9846 | 927.12 | 0.001062 | 5 |
| 177.2 | 1.1270 | 936.78 | 0.001203 | 3 |
| 203.0 | 1.2890 | 945.92 | 0.001363 | 4 |
| T= 348.15 K | | | | |
| 0.1 | 0.2709 | 814.78 | 0.0003325 | 6 |
| 27.0 | 0.347 | 840.19 | 0.000413 | 7 |
| 54.7 | 0.43 | 860.84 | 0.000499 | 4 |
| 78.5 | 0.5019 | 875.78 | 0.000573 | 4 |
| 106.0 | 0.5899 | 890.75 | 0.000662 | 5 |
| 128.3 | 0.6743 | 901.63 | 0.000748 | 6 |
| 156.6 | 0.7715 | 914 | 0.000844 | 7 |
| 180.4 | 0.87 | 923.53 | 0.000942 | 4 |
| 207.2 | 0.9789 | 933.44 | 0.001049 | 5 |
| T= 373.15 K | | | | |
| 0.1 | 0.2126 | 790.13 | 0.0002691 | 7 |
| 30.4 | 0.2765 | 822.5 | 0.000336 | 3 |
| 55.7 | 0.3497 | 843.09 | 0.000415 | 5 |
| 78 | 0.4093 | 858.29 | 0.000477 | 4 |

En 1999, **Assael et al.** muestran nuevas mediciones de viscosidad de Tolueno, en un rango de temperatura de 210 a 370 °K y a presiones de hasta 30 MPa. Las mediciones se realizaron con un viscosímetro de hilos vibrantes.

El alambre empleado es de tungsteno y tiene un diámetro nominal de 100 μm . Esta suspendido en un mandril de acero inoxidable, apoyado en la placa superior del recipiente presurizado. En su extremo inferior, del alambre, también se coloca un mandril similar, realizando un montaje que asegure su tensión constante durante las mediciones. Dos imanes permanentes de cobalto son colocados alrededor del alambre proporcionando el campo magnético requerido. Los imanes están cubiertos de oro con una capa impermeable para protegerlos contra alguna reacción química y están unidos por un alambre de acero inoxidable para crear un campo magnético. Debido a que el viscosímetro también fue diseñado para líquidos polares, se tuvo cuidado para disminuir los posibles efectos electrolíticos, derivados de la presencia de metales diferentes.

El abatimiento de las oscilaciones transversales, que conforman una oscilación sinusoidal amortiguada está relacionado con la densidad y la viscosidad del líquido por la siguiente ecuación de trabajo:

$$\Delta = \frac{(\rho/\rho_w)\dot{k} + 2\Delta_0}{2(1 + (\rho/\rho_w)k)} \quad \dots (1.3)$$

donde

Δ : Decremento logarítmico de las oscilaciones en el líquido

Δ_0 : Decremento logarítmico en vacío

ρ : Densidad del fluido

ρ_w : Densidad del material del hilo

k y \dot{k} : Valores que dependen de la viscosidad del fluido

Los valores de viscosidad k y \hat{k} son obtenidos por medio de las siguientes ecuaciones:

$$k = -1 + 2Im(A) \quad \dots (1.4)$$

$$\hat{k} = 2Re(A) + 2\Delta Im(A) \quad \dots (1.5)$$

donde

$$A = (i - \Delta) \left\{ 1 + \frac{2k_1(s)}{sk_0(s)} \right\} \quad \dots (1.6)$$

y

$$s = [(i - \Delta)\Omega]^{1/2} \quad \dots (1.7)$$

$$\Omega = \rho\omega R^2/\eta \quad \dots (1.8)$$

Este conjunto de ecuaciones son una forma consistente para obtener el valor de viscosidad en función de la densidad, con las mediciones de la frecuencia de oscilación en el líquido y el decremento de las oscilaciones en líquido y en vacío, siempre que el radio y la densidad del alambre sean conocidos. Sin embargo estas dos cantidades no pueden medirse directamente con suficiente exactitud.

El tolueno suministrado tiene una pureza de 99.9%, las principales impurezas presentes fueron: agua (200 ppm), benceno (200 ppm), y compuestos de azufre (30 ppm). Algunas de estas impurezas son la causa de los principales problemas de medición para temperaturas debajo de 273 °K; ya que se pueden formar partículas de hielo en la superficie del alambre. La técnica del hilo vibrante (Pádua et al., 1996) detecta este efecto como un resultado de un elevado incremento de la viscosidad. Después de este análisis se remueve el agua por destilación, lo que produce pérdida simultánea de pureza en el tolueno, por lo tanto el secado molecular sobre tamices es preferido, después de una larga exposición en los tamices Merck tipo 3A, el contenido de agua detectado, en el análisis de Karl-Fischer decreció a menos de 100 ppm, de tal forma que esta dilución no dio lugar a la formación de las partículas de hielo en

las mediciones de viscosidad, por lo que el Tolueno se introdujo en el recipiente presurizado en vacío, sin ningún problema.

Para propósitos de comparación los datos medidos, son ajustados con una ecuación de la siguiente forma:

$$\ln\left(\frac{\eta}{\eta(293.15\text{ K})}\right) = \sum_{k=0}^4 c_k (T/T^c)^k \quad \dots (1.9)$$

Los valores obtenidos de la viscosidad se muestran en la Tabla 1.6.

Tabla 1.6 Viscosidad del Tolueno a Presión Atmosférica. Assael *et al.*, 1999.

| T (K) | ρ (kg · m ⁻³) | η (μPa · s) |
|---------|--------------------------------|------------------|
| 363.088 | 799.6 | 291.6 |
| 353.096 | 809.4 | 317.6 |
| 342.527 | 819.7 | 349.1 |
| 332.613 | 829.2 | 382.4 |
| 322.789 | 838.5 | 421.9 |
| 312.935 | 847.9 | 466.9 |
| 303.765 | 856.5 | 517.1 |
| 293.330 | 866.2 | 585.8 |
| 283.572 | 875.3 | 662.6 |
| 273.280 | 884.9 | 765.0 |
| 262.952 | 894.4 | 896.7 |
| 252.856 | 903.8 | 1067 |
| 243.049 | 912.8 | 1290 |
| 233.299 | 921.9 | 1593 |
| 223.644 | 930.8 | 2030 |
| 213.722 | 940.1 | 2720 |

La viscosidad a 293.15 °K es igual a 586.9 μPa*s. La máxima desviación de los valores experimentales de viscosidad ajustados es de 0.4%. La incertidumbre de las mediciones es estimada en ± 0.5 %. En las regiones de muy bajas temperaturas este valor puede aumentar debido a la dependencia natural de la viscosidad con la temperatura.

En el 2002, **Avelino *et al.*** midieron la viscosidad y la densidad de Tolueno simultáneamente. Las mediciones se realizaron con la técnica del hilo vibrante

(Pádua et al., 1996) en el modo de operación de oscilación forzada, que permite la medición simultánea de la densidad y viscosidad de fluidos en rangos de temperatura y presión más amplios. El método ha sido presentado y validado. El instrumento basado en este concepto se ha utilizado anteriormente para estudiar 2,2,4 trimetilpentano, 1,1,1,2 -- tetrafluoroetano (HFC-134a), y el ciclohexano (Pádua et al., 1996).

El principio de funcionamiento del instrumento se basa en el análisis de la respuesta de la velocidad de la fuerza de las oscilaciones transversales de un hilo metálico delgado, sumergido en la muestra de líquido, el cual se encuentra suspendido en un cilindro sólido de plomo. La frecuencia correspondiente a la velocidad máxima (condición de resonancia) determina esencialmente la densidad del fluido, y la anchura de la cresta de resonancia la viscosidad del fluido, de acuerdo a un conjunto de ecuaciones de trabajo, que incluye los efectos dinámicos de los fluidos en las oscilaciones del cable. En consecuencia, el análisis de las características de resonancia para las oscilaciones transversales de los cables, permiten la medición simultánea de la densidad y la viscosidad de la muestra del fluido.

La viscosidad del tolueno se correlacionó con la densidad usando un esquema basado en la teoría de la esfera dura, de las propiedades de transporte de líquidos densos (Assael et al., 1992), anteriormente aplicada a n-alcanos, y a hidrocarburos aromáticos. Este esquema se ha aplicado a otros líquidos, por ejemplo, el HFC-134a y 2,2,4 – trimetilpentano (Pádua et al., 1996). Una reducción de la viscosidad adimensional η' , es definida como:

$$\eta' = \frac{9.118 * 10^7 \eta V^{2/3}}{(MRT)^{1/2}} \quad \dots (1.10)$$

donde

η' : Viscosidad adimensional

M: Masa molar

R: Constante de los gases

T: Temperatura

V: Volumen molar

Todas las cantidades se dan en unidades del SI.

Para la teoría de la esfera dura, η' sólo depende de V/V_0 , donde V_0 es una característica del volumen molar, que es débilmente dependiente de la temperatura, lo que refleja la pendiente finita del potencial de repulsión de las moléculas reales.

Los resultados de viscosidad son ajustados con la ecuación 1.11:

$$\ln \eta' = \sum_{i=0}^N a_i \left(\frac{V_0}{V - V_0} \right)^{-i} \quad \dots (1.11)$$

La ecuación 1.11 describe el conjunto completo de los resultados, con una desviación máxima de $\pm 1.1\%$ y una desviación estándar de $\pm 0.4\%$.

Los resultados obtenidos para la viscosidad, η , de tolueno a lo largo de seis isothermas entre 222 y 348 °K, y presiones de 0,1 a 80 MPa, se muestran en la Tabla 1.7.

Una comparación de los resultados de viscosidad con los datos de la literatura disponibles, muestra que la incertidumbre en general, es proporcional con esos datos, por encima de la temperatura ambiente. Sin embargo, a bajas temperaturas se encuentran importantes discrepancias entre los datos de viscosidad disponibles. A la temperatura más baja (248 °K) de estos resultados, las desviaciones de los datos de la literatura cubren un rango de 1%- 5.6 %. Los autores esperan que el presente trabajo pueda contribuir al establecimiento del tolueno como sustancia de referencia.

Tabla 1.7 Datos experimentales de Densidad y Viscosidad de Tolueno. Avelino *et al.*, 2002.

| p (MPa) | ρ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$) | η ($\text{mPa} \cdot \text{s}$) | p (MPa) | ρ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$) | η ($\text{mPa} \cdot \text{s}$) |
|-----------|--|--|------------------|--|--|
| 222.51 K | | | 298.28 K | | |
| 0.1 | 932.29 | | 0.1 ^a | 862.36 ^a | 0.5536 ^a |
| 1.1 | 933.07 | | 2.1 | 864.28 | 0.5593 |
| 5.1 | 935.05 | | 5.1 | 866.59 | 0.5709 |
| 7.6 | 936.18 | | 7.6 | 868.55 | 0.5830 |
| 10.0 | 937.32 | | 20.0 | 877.02 | 0.6432 |
| 15.0 | 939.82 | | 24.3 | 879.86 | 0.6621 |
| 20.1 | 941.97 | | 30.0 | 883.85 | 0.6885 |
| 25.1 | 944.44 | | 39.8 | 890.14 | 0.7431 |
| 30.1 | 946.78 | | 50.0 | 896.29 | 0.7877 |
| 39.8 | 951.01 | | 60.0 | 901.36 | 0.8331 |
| 50.1 | 955.53 | | 70.0 | 906.88 | 0.8879 |
| 60.3 | 959.51 | | 80.1 | 912.21 | 0.9459 |
| 70.0 | 963.45 | | | | |
| 80.2 | 967.23 | | | | |
| 248.32 K | | | 323.12 K | | |
| 0.1 | 908.84 | 1.139 | 0.1 | 839.46 | 0.4207 |
| 1.1 | 909.46 | 1.146 | 2.6 | 841.76 | 0.4295 |
| 2.1 | 910.74 | 1.162 | 5.1 | 843.98 | 0.4383 |
| 5.0 | 911.81 | 1.180 | 7.5 | 846.03 | 0.4456 |
| 7.6 | 913.24 | 1.205 | 10.0 | 848.11 | 0.4552 |
| 10.4 | 914.76 | 1.236 | 15.3 | 852.56 | 0.4720 |
| 15.1 | 917.30 | 1.285 | 20.1 | 856.09 | 0.4912 |
| 20.1 | 919.94 | 1.338 | 30.0 | 863.38 | 0.5271 |
| 24.3 | 922.13 | 1.386 | 40.3 | 870.59 | 0.5648 |
| 29.9 | 924.87 | 1.453 | 50.2 | 877.06 | 0.6025 |
| 39.4 | 929.42 | 1.568 | 70.1 | 888.60 | 0.6813 |
| 49.8 | 934.41 | 1.693 | 80.3 | 894.01 | 0.7219 |
| 60.8 | 939.41 | 1.842 | | | |
| 70.0 | 943.35 | 1.974 | | | |
| 80.6 | 947.66 | 2.133 | | | |
| 273.30 K | | | 348.13 K | | |
| 0.1 | 886.07 | 0.7580 | 0.1 | 815.43 | 0.3326 |
| 1.1 | 886.71 | 0.7648 | 2.5 | 817.99 | 0.3392 |
| 2.0 | 887.37 | 0.7703 | 5.1 | 820.67 | 0.3465 |
| 5.0 | 889.33 | 0.7891 | 7.6 | 823.14 | 0.3539 |
| 7.6 | 891.03 | 0.8036 | 10.1 | 825.43 | 0.3611 |
| 11.5 | 893.58 | 0.8300 | 15.0 | 830.19 | 0.3763 |
| 15.2 | 895.87 | 0.8553 | 20.0 | 834.63 | 0.3901 |
| 20.0 | 898.81 | 0.8863 | 29.9 | 842.93 | 0.4183 |
| 25.2 | 901.87 | 0.9191 | 40.1 | 850.74 | 0.4485 |
| 30.0 | 904.57 | 0.9521 | 49.3 | 857.28 | 0.4763 |
| 40.3 | 910.33 | 1.0300 | 59.9 | 864.42 | 0.5086 |
| 49.5 | 915.04 | 1.0983 | 78.8 | 875.74 | 0.5672 |
| 59.9 | 920.23 | 1.1770 | | | |
| 70.5 | 925.18 | 1.2648 | | | |
| 80.1 | 929.67 | 1.3472 | | | |

CAPÍTULO 2. PROPIEDADES REOLÓGICAS DE LOS FLUIDOS

2.1 VISCOSIDAD

DEFINICIÓN: Todos los fluidos poseen una definitiva resistencia a cambiar de forma y muchos sólidos muestran una condescendencia gradual a las fuerzas que rigen hacia cambio de su forma. Esta propiedad, es un tipo de fricción interna, llamada **viscosidad**; esta se expresa en dinas por segundo por centímetro cuadrado o en poises. Si la fuerza tangencial por unidad de área, ejercida por una capa de fluido sobre una capa adyacente es una dina es una proporción de la variación de la velocidad tangencial (Swindells et al., 1952).

Newton expresó entre otros conceptos, la idea básica para un fluido viscoso. La resistencia del fluido representaba un esfuerzo local, el cual era el cambio de velocidad con respecto a la posición en el fluido. La proporcionalidad entre el esfuerzo local y la velocidad de deformación es la viscosidad o la carencia de deslizamiento, cuya expresión es:

$$\tau_{yx} = \eta \frac{dv_x}{dy} \quad \dots (2.1)$$

Donde τ_{yx} es el esfuerzo cortante, η es la viscosidad y $\frac{dv_x}{dy}$ es la velocidad de cambio del fluido.

Aunque el razonamiento de Newton era correcto, fue hasta 1845 cuando Stokes pudo finalmente definir la expresión matemática de la viscosidad. En 1856 se obtuvo una relación experimental de la viscosidad utilizando un reómetro de flujo capilar de Poiseuille. Por su parte, Couette probó dicha relación con mayor detalle usando un instrumento de cilindros concéntricos, encontrando los mismos resultados de acuerdo a las viscosidades determinadas con experimentos de flujo capilar.

Así, la viscosidad (η) es un término definido como el coeficiente entre el esfuerzo de corte (τ) y la velocidad de deformación ($\dot{\gamma}$);

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad \dots (2.2)$$

Existen tres tipos de viscosidad; *la viscosidad dinámica o absoluta* (η) que se refiere a la pendiente en cada punto de la curva descrita por la ecuación (2.2) de un fluido en general (preferentemente no-Newtoniano), *la viscosidad aparente* (μ) también descrita por la ecuación (2.2), donde la μ hace referencia a fluidos newtonianos. Y la viscosidad cinemática (ν) que relaciona la viscosidad dinámica con la densidad del fluido en uso.

La viscosidad absoluta se puede expresar en unidades de Poiseuille (PI), un Poiseuille equivale a 1 Pascal por segundo ($Pa * s$) o 10 Poises, siendo algunas de las unidades con las que se puede registrar la propiedad de la viscosidad. En el caso de la viscosidad cinemática la unidad más utilizada es el Stokes (st) donde, $1 \text{ stoke} = 1 \left(\frac{cm^2}{s} \right)$.

2.2 LEY DE NEWTON DE LA VISCOSIDAD

Consideremos un fluido (líquido o gas) contenido entre dos grandes láminas planas y paralelas, de área A, separadas entre sí por una distancia muy pequeña Y (véase la Figura 2.1). Supongamos que el sistema está inicialmente en reposo, pero que al cabo del tiempo $t = 0$, la lámina inferior se pone en movimiento en la dirección del eje x, con una velocidad constante V. A medida que transcurre el tiempo el fluido gana cantidad de movimiento, y, finalmente se establece el perfil de velocidad en régimen estacionario, que se indica en la Figura 2.1. Una vez alcanzado dicho estado estacionario de movimiento, es preciso aplicar una fuerza constante F para conservar el movimiento de la lámina inferior. Esta fuerza viene dada por la siguiente expresión (suponiendo que el flujo es laminar):

$$\frac{F}{A} = \mu \frac{V}{Y} \quad \dots (2.3)$$

Donde $\frac{F}{A}$ es la fuerza por unidad de área, μ es la viscosidad, V es la velocidad y Y es la distancia.

Es decir, que la fuerza por unidad de área es proporcional a la disminución de la velocidad con la distancia Y . La constante de proporcionalidad μ se denomina viscosidad del fluido.

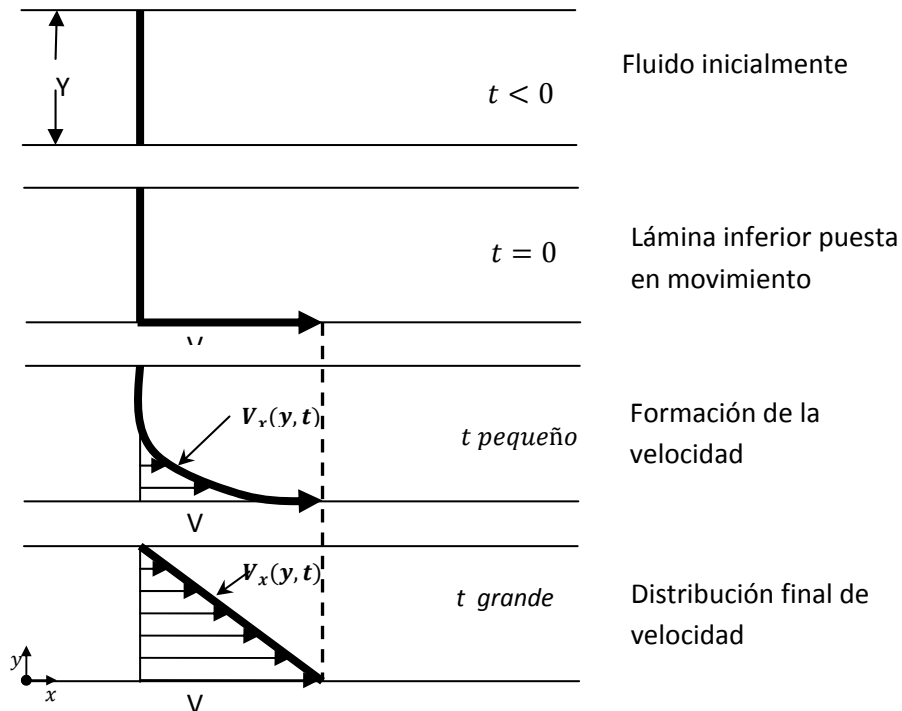


Figura 2.1 Formación del perfil de velocidad en estado estacionario para un fluido contenido entre dos láminas. Bird et al., 2006.

Para la posterior utilización de la ecuación 2.3, es conveniente expresarla en una forma más explícita. El esfuerzo cortante que se ejerce en la dirección x sobre la superficie de un fluido, situada a una distancia constante Y , por el fluido existente en la región donde Y es menor, se designa por τ_{yx} , y el componente x del vector de velocidad de fluido, por v_x , no es igual a $\frac{\partial v}{\partial x}$; de acuerdo con estos símbolos, la ecuación 2.3 queda de la siguiente forma:

$$\tau_{yx} = -\mu \frac{dv_x}{dy} \quad \dots \quad (2.4)$$

La equivalencia entre estas dos ecuaciones resulta más evidente si se tiene en cuenta que la ecuación 2.3 puede expresarse así:

$$\frac{F}{A} = -\mu \frac{0-V}{Y-0} \quad \dots (2.3.1)$$

Es decir, que la velocidad de corte por unidad de área es proporcional al gradiente negativo de la velocidad local. Esta es la *ley de Newton de la viscosidad*, y los fluidos que la cumplen se llaman *fluidos Newtonianos*. Todos los gases y la mayor parte de los líquidos sencillos, se comportan de acuerdo con la ecuación 2.2. Los fluidos que no obedecen a esta sencilla ley son esencialmente pastas, suspensiones y polímeros de elevado peso molecular.

Resulta también conveniente interpretar la ecuación 2 en esta otra forma. En las inmediaciones de la superficie que se mueve, donde $y=0$, el fluido adquiere una determinada cantidad de movimiento en la dirección del eje x . Este fluido comunica, a su vez, parte de su cantidad de movimiento a la capa adyacente de líquido, dando lugar a que se mantenga en movimiento en la dirección x . Por lo tanto, tiene lugar una transmisión de cantidad de movimiento x a través del fluido en la dirección y , por consiguiente, τ_{yx} , puede interpretarse también como la densidad de flujo viscoso de cantidad de movimiento x en la dirección y . Esta interpretación está en íntima relación con la naturaleza de los procesos de transporte de cantidad de movimiento, y corresponde con el tratamiento para el transporte de materia y energía. Por otra parte, la densidad de flujo de cantidad de movimiento resulta más conveniente para considerar el signo de τ_{yx} .

De acuerdo con la ecuación 2.4, se deduce que la densidad de flujo sigue la dirección del gradiente negativo de velocidad; es decir, que sigue la dirección de velocidad decreciente. En otras palabras, la cantidad de movimiento va cuesta abajo, en el sentido en el que desciende de una región de velocidad alta a otra de baja velocidad, de la misma forma que un trineo se desliza desde un lugar elevado hasta otro más bajo, y el calor fluye de una zona caliente hacia otra más fría. El gradiente de velocidad puede considerarse, por consiguiente, como una fuerza impulsora del transporte de cantidad de movimiento.

2.3 TIPOS DE FLUIDOS

El fluido se puede definir como una sustancia que se deforma continuamente bajo la aplicación de un esfuerzo cortante. Las características reológicas de los fluidos determinan las propiedades funcionales de las sustancias, dichas características se definen con base en la relación que existe entre el sistema de fuerzas externas (esfuerzos cortantes) y su respuesta, deformación o flujo. En la Figura 2.2 podemos observar la clasificación de los fluidos de acuerdo a su comportamiento por la acción de un esfuerzo de corte y la velocidad de corte. Los fluidos se clasifican como:

- Fluidos Newtoniano.
- Fluidos No-Newtonianos.

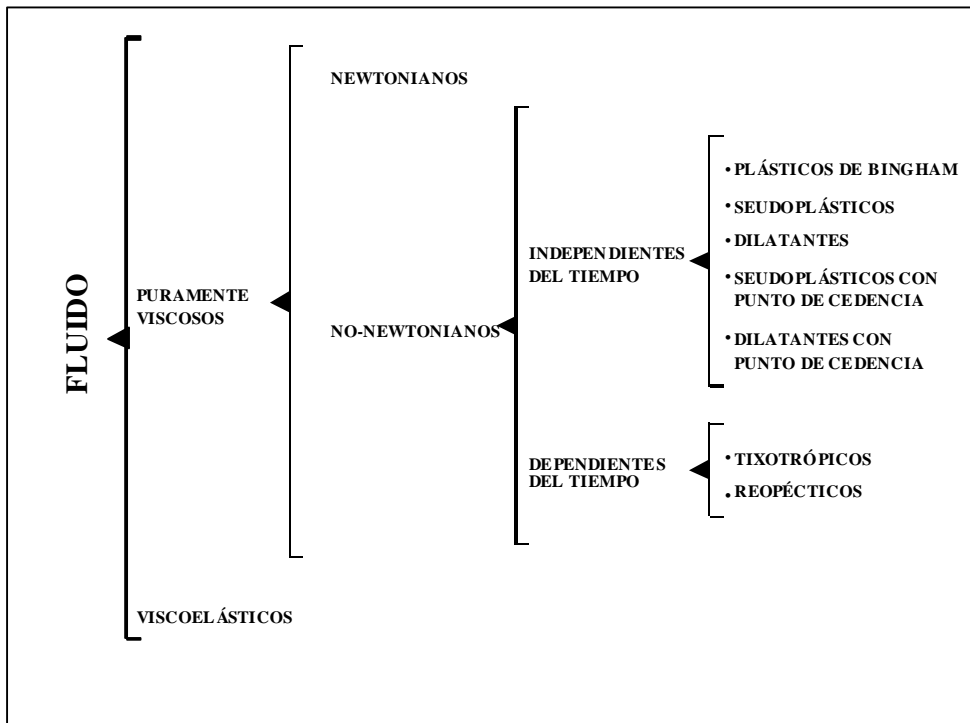


Figura 2.2 Clasificación de Fluidos.

2.3.1 FLUIDOS NEWTONIANOS

Un fluido newtoniano está descrito por la ecuación 2.3, donde el coeficiente de viscosidad es una constante independiente al esfuerzo de corte que se aplica; el nombre es en honor a Isaac Newton quien fue el primero en establecer una descripción matemática de flujo viscoso. La glicerina, el aceite de olivo y el agua son ejemplos muy comunes que obedecen la ley de Newton. Un fluido newtoniano no depende del tiempo de aplicación de esfuerzo (ver Figura 2.3), aunque si puede ser dependiente tanto de la temperatura como de la presión de las condiciones donde se encuentre.

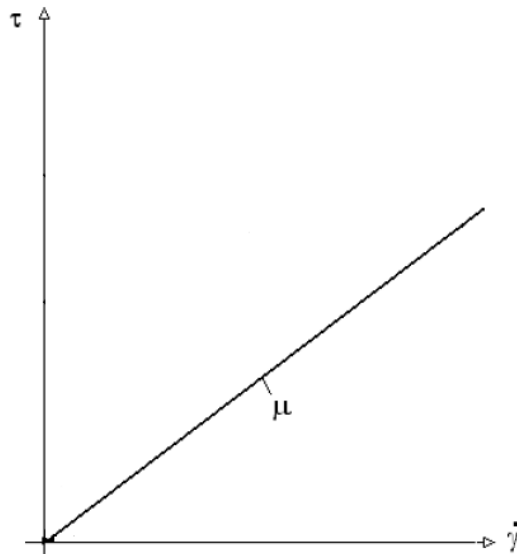


Figura 2.3 Comportamiento de los Fluidos Newtonianos.

2.3.2 FLUIDOS NO-NEWTONIANOS

De acuerdo con la ley de la viscosidad de Newton, al representar gráficamente τ_{yx} frente a $-\frac{dv_x}{dy}$ para un fluido determinado, debe de obtenerse una línea recta que pasa por el origen de coordenadas, y cuya pendiente es la viscosidad del fluido a una cierta temperatura y presión Figura 2.3. En efecto, la experiencia demuestra que para todos los gases y los líquidos homogéneos no polimerizados τ_{yx} es

directamente proporcional a $-\frac{dv_x}{dy}$. Sin embargo, existen algunos materiales industrialmente importantes que no se comportan de acuerdo con la ecuación 4. Se conoce a estas sustancias con el nombre de *fluidos no-Newtonianos* (M. Reiner, 1960; W. Philippoff, 1942).

El tema del flujo no-Newtoniano constituye actualmente una parte de otra ciencia más amplia que es la reología, es decir, *la ciencia del flujo y la deformación*, que estudia las propiedades mecánicas de los gases, líquidos, plásticos, sustancias asfálticas y materiales cristalinos. Por lo tanto el campo de reología se extiende, desde la mecánica de fluidos newtonianos por una parte, hasta la elasticidad de Hooke por otra. La región comprendida entre ellas corresponde a la deformación y flujo de todos los tipos de materiales pastosos y suspensiones.

El comportamiento reológico, en estado estacionario, de la mayor parte de los fluidos que se indican en la Figura 2.1 puede establecerse mediante una forma generalizada de la ecuación 2.4:

$$\tau_{yx} = -\eta \frac{dv_x}{dy} \quad \dots (2.4.1)$$

En la que η puede expresarse a su vez en función de $\frac{dv_x}{dy}$ o de τ_{yx} indistintamente.

En las regiones en que η disminuye al aumentar el gradiente de velocidad $(-\frac{dv_x}{dy})$, el comportamiento se denomina *pseudoplástico*; y *dilatante* en las que η aumenta con dicho gradiente. Si η resulta independiente del gradiente de velocidad, el fluido se comporta como newtoniano, y entonces $\eta = \mu$.

2.3.2.1 FLUIDOS INDEPENDIENTES DEL TIEMPO

Son así denominados debido a que sus propiedades reológicas no cambian con la duración del esfuerzo de corte (R.P. Chhabra, 2008). Entre éstos se encuentran:

Fluidos Plástico de Bingham: Estos tipos de fluido, para iniciar su movimiento requieren vencer un esfuerzo inicial finito, exhibiendo una relación lineal entre el esfuerzo de corte y la velocidad de corte. La Figura 2.4 muestra el comportamiento reológico de los Fluidos Plásticos de Bingham.

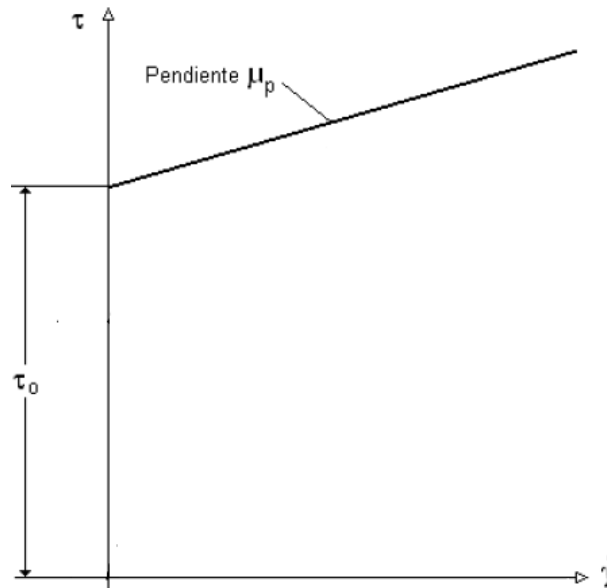


Figura 2.4 Comportamiento de los Fluidos Plásticos de Bingham.

Fluidos Pseudoplásticos: Son aquellos fluidos que con un esfuerzo cortante infinitesimal iniciarán su movimiento, la velocidad de corte se incrementará en forma no lineal; lo que nos indica que la viscosidad del fluido disminuye. La Figura 2.5 muestra el comportamiento reológico de los Fluidos Pseudoplásticos.

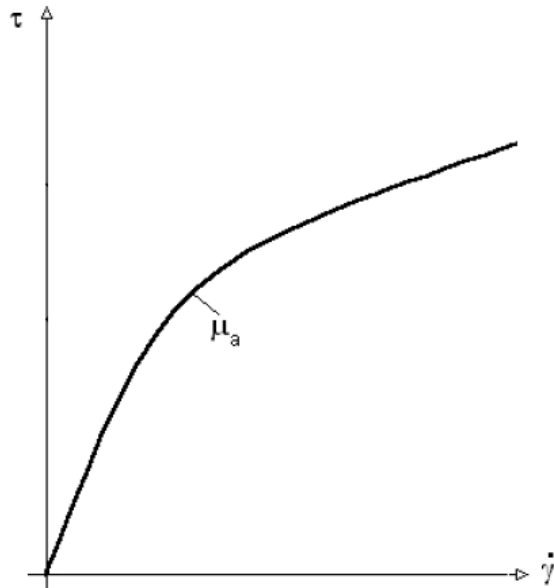


Figura 2.5 Comportamiento de los Fluidos Pseudoplásticos.

Fluidos Dilatantes: Estos fluidos presentan un comportamiento similar a los Fluidos Pseudoplásticos, con la diferencia de que en los Fluidos Dilatantes el ritmo del incremento del esfuerzo cortante con la velocidad de corte se incrementa. La Figura 2.6 muestra el comportamiento reológico de los Fluidos Dilatantes.

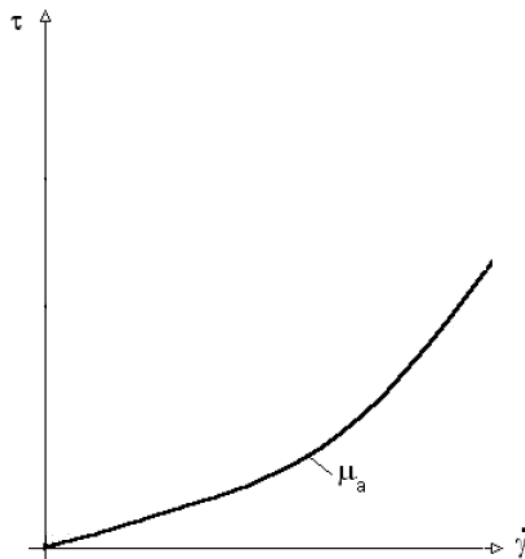


Figura 2.6 Comportamiento de los Fluidos Dilatantes.

Fluidos Pseudoplásticos y Dilatantes con punto de cedencia: Son aquellos fluidos que exhiben un esfuerzo inicial finito o punto de cedencia. Una vez que el esfuerzo inicial ha sido rebasado, la relación entre el esfuerzo cortante, con la velocidad de corte resultante no es lineal. La Figura 2.7 muestra el comportamiento reológico de los Fluidos Pseudoplásticos y Dilatantes con punto de cedencia.

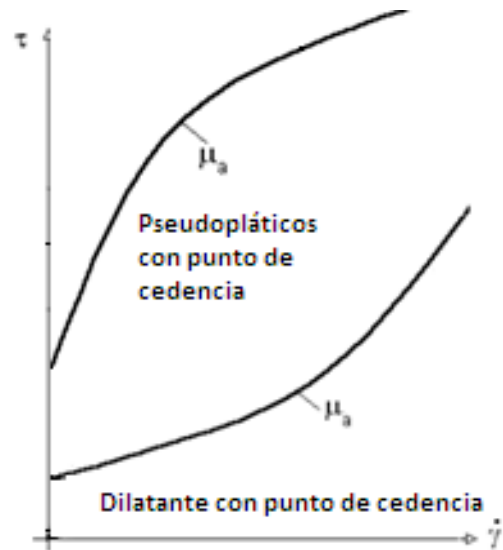


Figura 2.7 Comportamiento de los Fluidos Pseudoplásticos y Dilatantes con punto de cedencia.

2.3.2.2 FLUIDOS DEPENDIENTES DEL TIEMPO

Estos fluidos se caracterizan porque sus propiedades reológicas varían con la duración del corte (esfuerzo cortante y velocidad de corte), bajo ciertas consideraciones (R.P. Chhabra, 2008). Los Fluidos Dependientes del Tiempo se subdividen en:

Fluidos Tixotrópicos: Son aquellos fluidos en los cuales el esfuerzo cortante decrece con la duración del corte. La Figura 2.8 muestra el comportamiento de los Fluidos Tixotrópicos con respecto al tiempo en que se aplicó la velocidad de corte.

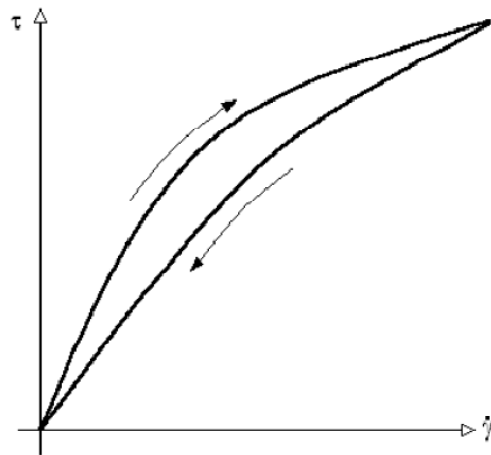


Figura 2.8 Comportamiento de los Fluidos Tixotrópicos.

Fluidos Reopécticos: A diferencia de los Fluidos Tixotrópicos, en los Fluidos Reopécticos el esfuerzo cortante se incrementa conforme se incrementa la duración del corte. La Figura 2.9 muestra el comportamiento de los Fluidos Reopécticos, con respecto al tiempo en que se aplicó la velocidad de corte.

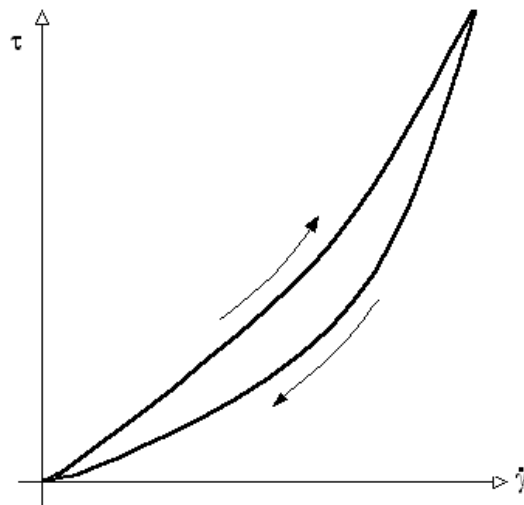


Figura 2.9 Comportamiento de los Fluidos Reopécticos.

2.4 MODELOS REOLÓGICOS

Se han propuesto numerosas ecuaciones empíricas o modelos para expresar la relación que existe, en estado estacionario, entre τ_{yx} y $\frac{dv_x}{dy}$. A continuación se presenta un resumen de cinco modelos representativos (Figura 2.10). Todas las ecuaciones contienen parámetros empíricos positivos, cuyo valor numérico puede determinarse correlacionando los datos experimentales de τ_{yx} frente a $\frac{dv_x}{dy}$ a temperatura y presión constantes.

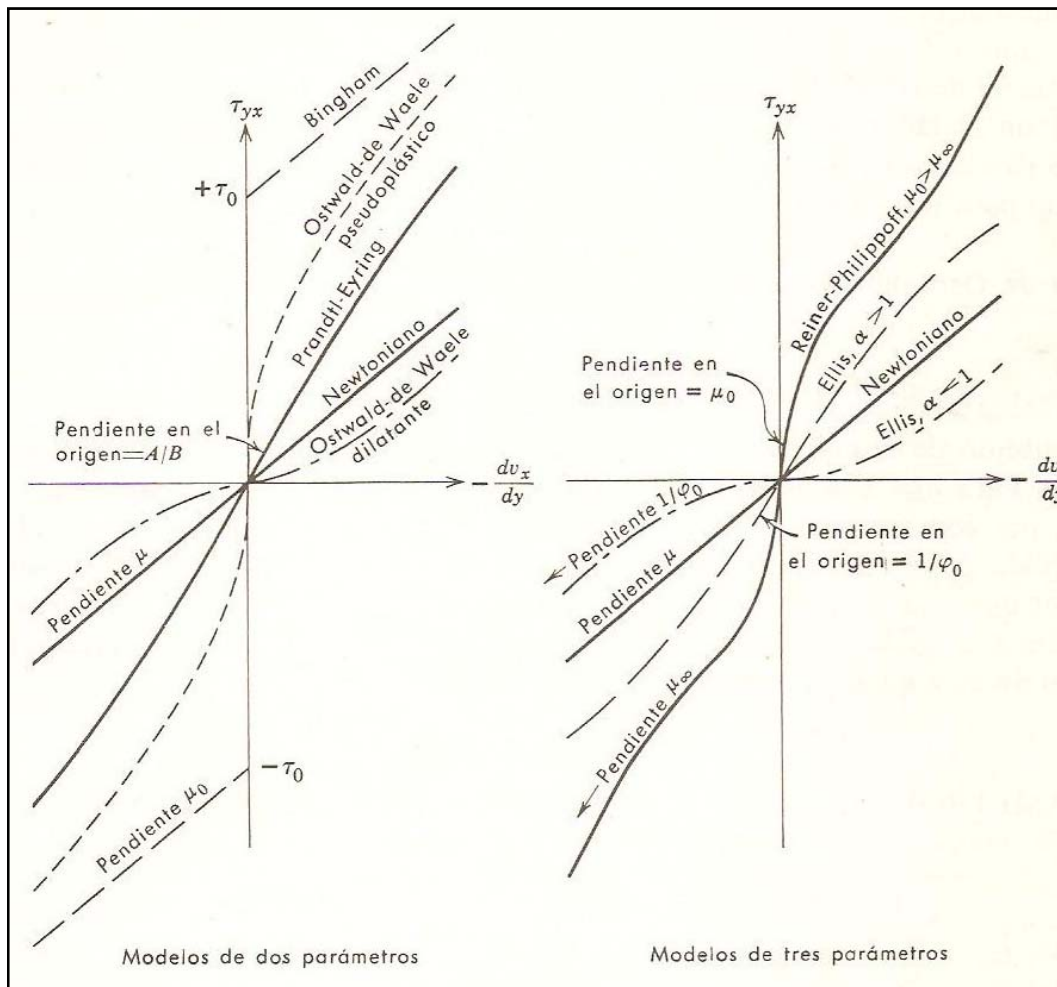


Figura 2.10 Resumen de modelos no-Newtonianos en estado estacionario (con fines comparativos se indica también el modelo newtoniano). Bird et al., 2006.

2.4.1 Modelo de Bingham

$$\tau_{yx} = -\mu_o \frac{dv_x}{dy} \pm \tau_o \quad \text{Si } |\tau_{yx}| > \tau_o \quad \dots (2.5)$$

$$\frac{dv_x}{dy} = 0 \quad \text{Si } |\tau_{yx}| < \tau_o \quad \dots (2.5.1)$$

La ecuación 2.5 se utiliza con signo + si τ_{yx} es positivo, y con signo – si es negativo. Toda sustancia que se comporta de acuerdo con este modelo se denomina *plástico de Bingham*; permanece rígida mientras el esfuerzo cortante es menor de un determinado valor τ_o , por encima del cual se comporta de forma semejante a un fluido newtoniano. Este modelo resulta suficientemente exacto para muchas pastas y suspensiones finas. En la Tabla 2.1 (J.A. Lane et al., 1958) se indican los parámetros de Bingham para suspensiones de partículas de combustibles nucleares en agua pesada.

Tabla 2.1 Parámetros del plástico de Bingham para suspensiones de combustibles nucleares.

| Material suspendido | Distribucion de tamaño de las particulas | | $k_1 = \frac{\tau_o}{\phi^4}$ (dina cm ⁻²) | $k_2 = \frac{\ln \mu_o / \mu_\omega}{\phi}$ (adimensional) |
|-----------------------------------|--|-------------------------|---|---|
| | D (micrones) | σ (adimensional) | | |
| UO ₂ | 1,4 | 1,7 | 7,2 X 10 ⁴ | 18 |
| U ₃ O ₈ | 1,3 | 2,0 | 11,0 X 10 ⁴ | 22 |
| UO ₃ .H ₂ O | 1,2 | 1,9 | 20,6 X 10 ⁴ | 22 |
| | | | $k_3 = \frac{\tau_o}{\phi^3}$ | $k_4 = \frac{\ln \mu_o / \mu_\omega}{\phi}$ |
| | 0,030 | 2,7 | 52,7 X 10 ⁴ | 24 |
| | 0,75 | 2,8 | 26,3 X 10 ⁴ | 14 |
| ThO ₂ | 1,6 | 1,5 | 4,8 X 10 ⁴ | 12 |
| | 2,4 | 1,7 | 1,6 X 10 ⁴ | 12 |

2.4.2 Modelo de Ostwald-de Waele

$$\tau_{yx} = -m \left| \frac{dv_x}{dy} \right|^{n-1} \frac{dv_x}{dy} \quad \dots (2.6)$$

Esta ecuación también se conoce con el nombre de *ley de la potencia*. Para $n = 1$ se transforma en la ley de la viscosidad de Newton, siendo $m = \mu$; por consiguiente, la desviación del valor de n con respecto a la unidad es una medida del grado de desviación del comportamiento newtoniano. Cuando n es menor que uno el comportamiento es pseudoplástico, mientras que para valores superiores a la unidad es dilatante. En la Tabla 2.2 (A. B.Metzner, 1956) se dan algunos valores aproximados de m y n para distintos fluidos.

Tabla 2.2 Parámetros del modelo de la potencia para varios fluidos a temperatura ambiente.

| Composición del fluido (% en peso) | m (dina seg ⁿ cm ⁻²) | n (adimensional) |
|---|--|-----------------------|
| 23.3 %de arcilla amarilla de Illinois en agua | 55.5 | 0.229 |
| 0.67 % de CMC ^b en agua | 3.04 | 0.726 |
| 1.5 % de CMC en agua | 31.3 | 0.554 |
| 3.0 % de CMC en agua | 92.9 | 0.566 |
| 33 % de cal en agua | 71.8 | 0.171 |
| 10 % de napalm en keroseno | 42.8 | 0.520 |
| 4 % de pasta de papel en agua | 200 | 0.575 |
| 54.3 % de cemento en agua | 25.1 | 0.153 |

2.4.3 Modelo de Eyring

$$\tau_{yx} = A \operatorname{arcsenh} \left(\frac{1}{B} \frac{dv_x}{dy} \right) \quad \dots (2.7)$$

Este modelo deriva de la teoría cinética de los líquidos, de Eyring. El modelo de Eyring predice el comportamiento pseudoplástico para valores finitos de τ_{yx} , y tiende asintóticamente a la ley de la viscosidad de Newton cuando τ_{yx} tiende a cero, siendo en este caso $\mu = \frac{A}{B}$.

2.4.4 Modelo de Ellis

$$-\frac{dv_x}{dy} = \left(\varphi_0 + \varphi_1 |\tau_{yx}|^{\alpha-1} \right)_{\tau_{yx}} \quad \dots (2.8)$$

Este modelo consta de tres parámetros ajustables φ_0 , φ_1 y α . Si se toma para α un valor mayor que la unidad, el modelo tiende hacia la ley de Newton para valores bajos de τ_{yx} , mientras que si se elige para α un valor menor que la unidad la ley de Newton se establece para valores elevados de τ_{yx} . El modelo presenta una gran flexibilidad, y en él están comprendidas, como casos particulares, tanto la ley de Newton (para $\varphi_1 = 0$), como la ley de la potencia (para $\varphi_0 = 0$). En la Tabla 2.3 (J.C. Slattery, 1959) se presentan los parámetros de Ellis para soluciones de Carboximetil celulosa en agua.

Tabla 2.3 Parámetros de Ellis para soluciones de CMC en agua.

| Concentración de la solución (% Peso) | Temperatura T(°C) | Parámetros de la ecuación 2.8 | | | Intervalo experimental del esfuerzo cortante (dina cm ⁻²) |
|---------------------------------------|-------------------|-------------------------------|---|---|---|
| | | α | ϕ_0 | ϕ_1 | |
| | | (adimensional) | (cm ² seg ⁻¹ dina ⁻¹) | (cm ² seg ⁻¹ dina ⁻¹) | |
| 4.0 % de CMC bajo ^b | 29.4 | 1.170 | 0.1377 | 0.3211 | 8 a 440 |
| 5.0 % de CMC bajo | 29.4 | 1.337 | 0.0000 | 0.0521 | 8 a 1010 |
| 1.5 % de CMC medio | 29.4 | 1.185 | 0.4210 | 0.2724 | 6 a 300 |
| 2.5 % de CMC medio | 29.4 | 1.412 | 0.0383 | 0.0181 | 17 a 720 |
| 0.6 % de CMC alto | 29.4 | 1.707 | 0.2891 | 0.0280 | 8 a 270 |

2.4.5 Modelo de Reiner-Philippoff

$$-\frac{dv_x}{dy} = \left(\frac{1}{\mu_\infty + \frac{\mu_0 + \mu_\infty}{2} \left[1 + \left(\frac{\tau_{yx}}{\tau_s} \right)^2 \right]} \right) \tau_{yx} \quad \dots (2.9)$$

Este modelo contiene también tiene tres parámetros ajustables: μ_0 , μ_∞ y τ_s . Teniendo en cuenta que frecuentemente se ha observado que el comportamiento Newtoniano se presenta, tanto para valores muy bajos como muy elevados del gradiente de velocidad, la ecuación 2.9 ha sido planteada con el fin de que transforme en estos dos casos límite de la ley de Newton de la viscosidad, haciéndose $\mu = \mu_0$ y $\mu = \mu_\infty$, respectivamente. La curva que resulta al representar gráficamente τ_{yx} frente a $\frac{dv_x}{dy}$ muestra dos puntos de inflexión, que corresponden a valores de $\tau_{yx} = \pm \tau_s \sqrt{3\mu_0/\mu_\infty}$. En la Tabla 2.4 (W.Philippoff, 1953) se dan valores de μ_0 , μ_∞ y τ_s , para diversos fluidos.

Tabla 2.4 Parámetros de Reiner-Philippoff para diversos fluidos.

| Substancia | Temperatura T(°C) | Parámetros de la ecuación 2.9 | | | Intervalo experimental del esfuerzo cortante (dina cm ⁻²) |
|--|----------------------|-------------------------------|--------------|--------------------------|--|
| | | μ_0 | μ_∞ | τ_s | |
| | | (Poise) | (Poise) | (dina cm ⁻²) | |
| Azufre fundido | 120 | 0.215 | 0.0105 | 0.073 | 0.2 a 10 |
| Butirato de colesteroína 30.4% de metanol en hexano ^b | 100 | 2.4 | 0.35 | 0.05 | 0.8 a 20 |
| 0.4 % de poliestireno en tetralina ^c | 34 | 0.035 | 0.0035 | 0.5 | 0.1 a 4 |
| | 20 | 4 | 1 | 500 | 500 a 4000 |

En la Figura 2.10 podemos ver una descripción gráfica del comportamiento reológico de los modelos que hemos expuesto. Téngase presente que estas ecuaciones no son más que fórmulas empíricas de ajuste de curvas, y por consiguiente, es muy aventurado emplearlas fuera del intervalo de los datos experimentales utilizados con su obtención. Obsérvese, asimismo, que los parámetros de alguno de estos modelos son funciones de la temperatura, presión, composición, y, generalmente también, del intervalo de $\frac{dv_x}{dy}$ para el que se ha ajustado la ecuación; por lo tanto, al dar los valores de los parámetros reológicos, es preciso especificar cuidadosamente las condiciones en que han sido determinados.

En estado no estacionario pueden existir otras formas de comportamiento no-newtoniano. Por ejemplo, los fluidos que presentan una disminución limitada de η (véase la ecuación 2.4.1) con el tiempo, al aplicar repentinamente un esfuerzo cortante τ_{yx} , se denominan *tixotrópicos*, recibiendo el nombre de *reopécticos* los que dan lugar a un aumento de η con el tiempo en esas condiciones. Los fluidos que recobran parcialmente la forma original al cesar el esfuerzo cortante se denominan *viscoelásticos*.

2.5 PARÁMETROS REOLÓGICOS

Para la definición de los parámetros reológicos se tiene en cuenta el flujo laminar, en el cual se entiende el fluido como varias capas que se deslizan una sobre otra.

Esfuerzo de Corte (τ_i): Resistencia del fluido al movimiento deslizante de sus capas cuando se aplica una fuerza en forma tangencial a su superficie laminar. Tiene unidades de fuerza sobre área.

Velocidad de Corte (γ_i): Diferencia entre las velocidades de dos capas dividida entre la distancia que las separa. Tiene unidades de velocidad sobre longitud.

Punto de Cedencia (τ_y): Esfuerzo cortante mínimo requerido para que se dé la deformación del fluido. Representa el valor del esfuerzo de corte para una velocidad de deformación igual a cero. Su valor aumenta con el contenido de sólidos y disminuye con aumentos en el contenido de agua o dispersantes.

Índice de Comportamiento (n): Indica la desviación del comportamiento reológico del fluido con respecto a los fluidos newtonianos, es decir, mientras más se aleje el valor de n de la unidad más pronunciadas serán las características no newtonianas del fluido.

Índice de Consistencia (k): Caracterización numérica de la consistencia del fluido, es decir, es una medida indirecta de la viscosidad, pero sus unidades dependen de n . A medida que k aumenta el fluido se hace más espeso o viscoso.

CAPÍTULO 3. EQUIPOS DE MEDICIÓN DE VISCOSIDAD DE FLUIDOS

3.1 ANTECEDENTES

Numerosos tipos de reómetros se han utilizado para medir la viscosidad y el esfuerzo de deformación de los materiales (Tanner, 1985; Ferguson y Kembrowski, 1991; Macosko, 1994). En el presente estudio, reómetro se refiere a un dispositivo que puede medir tanto la viscosidad como el esfuerzo de deformación de un material, mientras que un viscosímetro puede medir sólo la viscosidad del material.

La medición de la viscosidad es de gran importancia en la industria; el conocimiento exacto de la viscosidad es necesario para varios procesos industriales (elaboración de productos y control de procesos, etc.). Los diversos modelos (Bingham, Ostwald-de Waele, Eyring, Ellis, Reiner-Philippoff, entre otros) que se desarrollan para la predicción o estimación de la viscosidad deben ser comprobados según datos experimentales. Los instrumentos utilizados para medir la viscosidad de los líquidos se pueden clasificar en siete categorías:

1. Viscosímetros Capilares
2. Viscosímetros de Orificio
3. Viscosímetros de Alta Temperatura y Alta Velocidad de Corte
4. Viscosímetros Rotacionales
5. Viscosímetros de Bola Descendente
6. Viscosímetros Vibracionales
7. Viscosímetros Ultrasónicos

Existe una gran variedad comercial de reómetros en el mercado a causa de la demanda de instrumentación para la investigación y caracterización de los materiales, bajo un comportamiento de flujo, tanto en procesos industriales como en laboratorios de investigación. Existen diferentes versiones de un

mismo instrumento que satisfacen las funciones básicas de caracterización, pero en algunos casos se ofrece un análisis con mayor detalle como lo es el análisis microscópico.

3.1.1 VISCOSÍMETROS CAPILARES

Los viscosímetros capilares son utilizados para medir la viscosidad de líquidos no Newtonianos. Son simples en operación, requieren un pequeño volumen de líquido de la muestra y el control de la temperatura es simple. La cantidad del líquido que fluye a través del capilar se mide, generalmente observando el tiempo necesario en que el volumen de líquido pasa a través de dos marcas graduadas.

El líquido fluye a través del tubo capilar, ya sea bajo la influencia de la gravedad o de una fuerza externa. En los instrumentos en los que se aplica una fuerza externa, el líquido es forzado a fluir a través del capilar a una velocidad predeterminada y la caída de presión en los capilares es medida. Los viscosímetros capilares son capaces de proporcionar el cálculo directo de la viscosidad, del gasto de flujo, y de la presión. Sin embargo, la mayoría de los viscosímetros capilares, deben ser primero calibrados con uno o más líquidos de viscosidad conocida, para obtener las "constantes" de un viscosímetro en particular.

Los viscosímetros capilares son instrumentos de bajo esfuerzo de corte. Normalmente los rangos de esfuerzo cortante se encuentran entre 10 y 150 dinas/cm², en caso de operar por gravedad, y sólo de 10 a 500 dinas/cm² si se aplica una presión adicional. La velocidad de corte en viscosímetros capilares va de 1 a 20.000 s⁻¹.

Los elementos esenciales de un viscosímetro capilar son:

1. Muestra de líquido,
2. Capilar de dimensiones conocidas,
3. Suministro de la presión aplicada,

4. Mecanismo de medida del volumen
5. Termostato para mantener la temperatura deseada.

Existen varios tipos de viscosímetros capilares que han sido diseñados mediante la variación de los componentes anteriores, los viscosímetros capilares se pueden clasificar en las siguientes tres categorías en función de su diseño.

1. Viscosímetro Modificado de Ostwald,
2. Viscosímetros de nivel de suspensión, y
3. Viscosímetros de flujo reverso

3.1.2 VISCOSÍMETROS DE ORIFICIO

Los viscosímetros de orificio son principalmente adoptados por la industria del petróleo, debido a su simplicidad y fácil manejo. También son conocidos como viscosímetros de salida de flujo. Los viscosímetros de orificio están compuestos por un recipiente, con un orificio y un receptor. La longitud del recipiente no debe exceder 10 veces el diámetro del orificio. Aunque el concepto original del diseño se basó en la Ley Hagen-Poiseuille, que indica que la salida de un volumen fijo de líquido a través de un capilar es proporcional a la viscosidad del fluido, el diseño real del instrumento no cumplió con el requisito de la Ley de Hagen-Poiseuille. La pérdida por fricción en la entrada del orificio resultó estar en función de la relación del área transversal de la copa del orificio, de la velocidad del fluido, y de la forma de la entrada en el orificio.

Así mismo, la presión hidrostática varía durante un plazo de experimentación, lo que debe ser considerado en el cálculo de la viscosidad. Debido a estas razones, el tiempo de salida del flujo ya no es proporcional a la viscosidad. El tiempo medido, en que un volumen fijo de muestra pasa por el orificio es tomado como una medida arbitraria de la viscosidad.

El método general de funcionamiento de la mayoría de los viscosímetros de orificio es básicamente el mismo (A. W. Nash and A. R. Bowen, 1929). El

líquido de la muestra se vierte en un recipiente que se mantiene a una temperatura constante en un baño de agua o de aceite. El nivel del líquido en el recipiente se ajusta a una altura determinada, y al líquido se le permite alcanzar la temperatura del baño. Una vez que se alcanza la temperatura deseada, una válvula en la base de la copa se abre y el tiempo necesario para que determinado volumen de líquido, se descargue a través del orificio se mide.

El tiempo de salida del volumen de líquido, medido en segundos es una expresión totalmente arbitraria de la viscosidad y es generalmente designado como segundo viscosímetro correspondiente al tipo de viscosímetro utilizado. La viscosidad se calcula utilizando una expresión empírica que es específica para cada instrumento y tiene la siguiente forma general:

$$v = \frac{\eta}{\rho} = kt - \frac{K}{t} \quad \dots (3.1)$$

donde t es el segundo viscosímetro (como segundo Redwood, segundos Saybolt, Engler o grados), k y K son constantes específicas del instrumento y deben ser determinadas para cada instrumento.

La mayoría de viscosímetros de orificio comúnmente usados por la industria petrolera se enumeran a continuación:

1. Viscosímetro Redwood
2. Viscosímetro Engler
3. Viscosímetro Saybolt

3.1.3 VISCOSÍMETROS DE ALTA TEMPERATURA Y ALTA VELOCIDAD DE CORTE

Rein *et al.* (1980) y Graham *et al.* (1984) señalaron que los viscosímetros capilares, para medir la viscosidad de aceite a condiciones de temperatura, y velocidad de corte altos son factibles. Manning y Lloyd, (1986) diseñaron un

viscosímetro capilar con una multicelda de alta temperatura y alta velocidad de corte que luego fue comercializado por instrumentos Cannon.

Este viscosímetro multicelda, es capaz de medir la viscosidad del aceite de un motor a 150 °C. En este método, se aplica presión a un volumen conocido de líquido a través de un tubo capilar de diámetro pequeño. La velocidad de corte se puede variar hasta los 10^6 s^{-1} . Esta técnica se utiliza comúnmente para simular la viscosidad de los aceites de motor en los cojinetes del cigüeñal. Esta viscosidad es llamada viscosidad de alta temperatura y alta velocidad de corte y es medida a 150 °C y 10^6 s^{-1} . Un diagrama esquemático de la celda, del viscosímetro multicelda se muestra en la Figura 3.1.

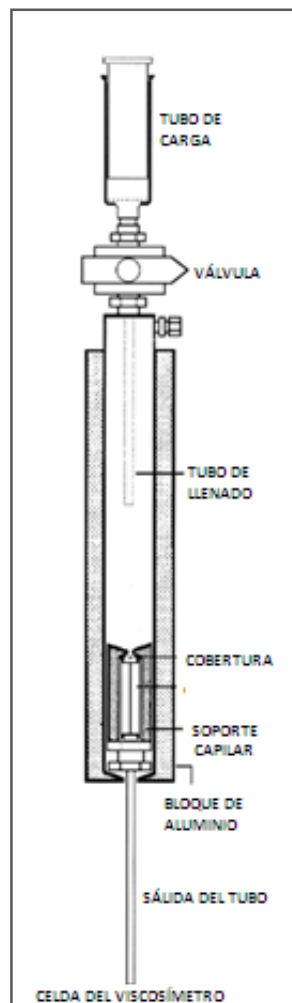


Figura 3.1. Viscosímetro de alta temperatura y alta velocidad de corte. Instrumentos Cannon USA.

3.1.4 VISCOSÍMETROS ROTACIONALES

Los viscosímetros rotacionales se basan en el siguiente principio: la fuerza requerida para rotar un objeto inmerso en un fluido puede indicar la viscosidad del fluido. En estos instrumentos el líquido se encuentra sumergido en un cilindro externo de altura h y radio r . El cilindro interno está suspendido en un alambre de torsión produciendo un torque como resultado de las fuerzas viscosas del fluido rotando sobre este, logrando un estado estacionario del movimiento. En algunos instrumentos el cilindro interno está rotando y el torque se mide en la copa, o bien, a un torque constante aplicado se observa la deformación resultante. Así a partir de una medición de torque leída, podemos estimar el tensor de esfuerzos aplicado al fluido.

Los viscosímetros rotacionales pueden tomar varias formas, y estas son normalmente descritas en términos de sus sistemas de medición, pero el principio es el mismo para todos. Algunos de ellos son:

- El viscosímetro de aguja que funciona determinando el torque requerido para lograr una cierta rotación.
- El viscosímetro de cono y plato que emplea un cono que se introduce en el fluido a muy poca profundidad haciendo contacto con el plato.

Un ejemplo de este tipo de medidores es el que se muestra en la Figura 3.2, el cual determina la viscosidad y otras características reológicas. Cuenta con una pantalla digital, que muestra directamente la lectura de la viscosidad en centipoises, centistokes o milipascales, la velocidad en rpm, la temperatura en °C o °F y la densidad en gr/cm^3 .



Figura 3.2 Viscosímetro Rotacional

Un número de viscosímetros rotacionales con diferentes diseños están disponibles comercialmente. Estos viscosímetros se pueden clasificar en categorías generales basadas en la configuración de diseño, algunas de ellos son:

1. Viscosímetro de cilindros coaxiales
2. Viscosímetro de cono y plato

3.1.5 VISCOSÍMETROS DE BOLA DESCENDENTE

En los viscosímetros bola descendente, un cuerpo sólido se deja caer por gravedad a través de un medio viscoso. Después de un período de aceleración inicial, el cuerpo sólido alcanza una velocidad uniforme, cuando la fuerza de gravedad es equilibrada por la resistencia viscosa del fluido. Mediante la medición de la velocidad de la caída del cuerpo, la viscosidad puede ser determinada. Sin embargo, un cuerpo sólido de cualquier forma y tamaño no se puede utilizar, una esfera geométrica es preferible debido a la simplicidad de la obtención de la teoría.

Considere el sistema mostrado en la Figura 3.3 en la cual una esfera que se está cayendo a través de un líquido homogéneo. Si el movimiento de la esfera

es lo suficientemente lento, los términos de inercia son insignificantes. Bajo estas condiciones y suponiendo que el fluido tiene una extensión infinita, la resistencia viscosa al movimiento de la esfera, que se mueve con una velocidad v es igual a la fuerza motriz, debido a la diferencia de densidad entre la esfera y el fluido. Esto se conoce como la ley de Stokes y está dada por:

$$6\pi r\eta v = \frac{3}{4}\pi r^3(\sigma - \rho)g \quad \dots (3.2)$$

donde

η : es la viscosidad del fluido

ρ : es la densidad del fluido

σ : es la densidad de esfera

r : es el radio de la esfera

g : es la aceleración de la gravedad

La ecuación 3.2, puede describirse de la siguiente forma para obtener la viscosidad del fluido:

$$\eta = \frac{2gr^2(\sigma - \rho)}{9v\pi} \quad \dots (3.3)$$

Para un sistema dado, r , σ y ρ son fijos. Por lo tanto, la viscosidad puede ser obtenida mediante, la medición de la velocidad de la esfera a través del fluido. La ecuación 3.3, es para una situación ideal y se corrige para los viscosímetros.

El principal error es debido al efecto de la pared de los viscosímetros. Para una esfera que cae en un cilindro de longitud finita, Ladenburg mostro que la viscosidad calculada a partir de la ley de Stokes debe ser corregido como sigue:

$$\eta_{verdadera} = \frac{\eta_{medida}}{\left(1 + 2.4 \frac{r}{R}\right) \left(1 + 3.3 \frac{r}{h}\right)} \quad \dots (3.4)$$

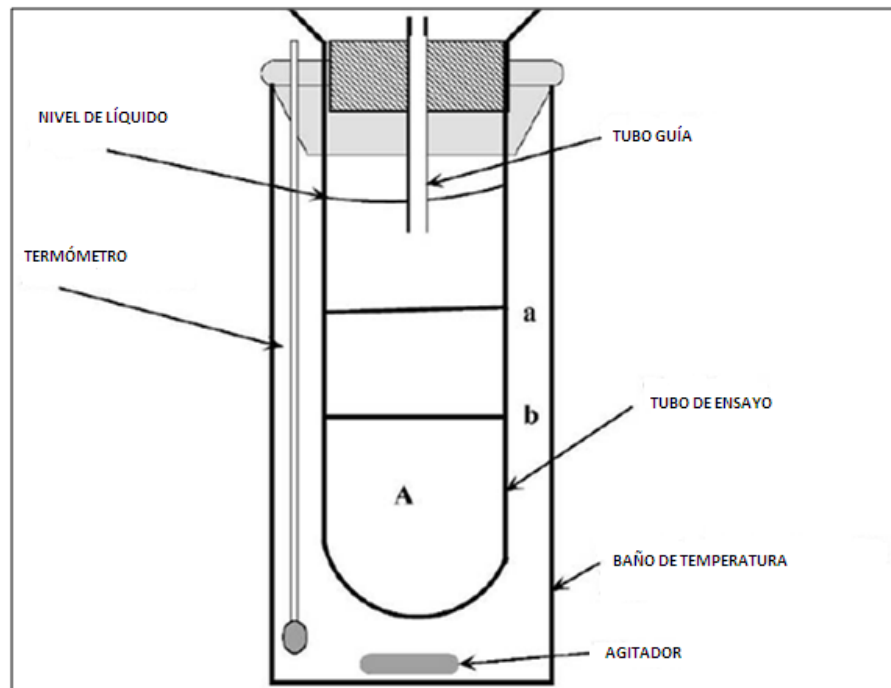


Figura 3.3 Esquema de un viscosímetro bola descendente.

donde r es el radio de la esfera, R es el radio del cilindro que contiene el líquido y h es la altura del cilindro que contiene líquido. El primer término en el denominador es una corrección para el efecto de pared, donde el segundo término se corrige por la profundidad finita del fluido.

Aunque un número de factores de corrección se han propuesto, la expresión Faxen parece proporcionar el mejor resultado. El factor de corrección Faxen se da como sigue:

$$\eta_{verdadera} = \eta_{medida} \left[1 - 2.104 \frac{r}{R} + 2.09 \left(\frac{r}{R} \right)^3 - 0.95 \left(\frac{r}{R} \right)^5 \right] \quad \dots (3.5)$$

El sistema experimental básico se muestra en la Figura 3.3. El tubo A, cerrado en la parte inferior, se llena con la muestra a analizar. El tubo A se coloca dentro de un baño a temperatura constante que podría mantenerse ± 0.1 °C. El tubo se mantiene en el baño durante una hora aproximadamente hasta que la muestra está a temperatura uniforme y libre de burbujas. Una vez que se

alcanza la temperatura deseada, la esfera se introduce en el tubo a lo largo del eje, por medio de un tubo guía.

Es recomendable limpiar la esfera y llevarla a la temperatura del líquido de prueba, por un medio externo antes de caer en el líquido. La posición de la esfera es seguida y el momento en que pasa la referencia de las marcas A y B se observa. Varios sistemas, incluyendo telescopios, dispositivos ópticos, o sensores magnéticos se utilizan para seguir el movimiento de la esfera y determinar con exactitud el tiempo de viaje entre las marcas A y B. Si se utiliza la misma esfera y el mismo tubo, la expresión para el cálculo de la viscosidad puede ser escrita como:

$$\eta = Kt(\sigma - \rho) \quad \dots (3.6)$$

donde t es el momento en que cae entre las marcas de referencia A y B, K es una constante específica del instrumento, σ es la densidad del fluido y ρ es la densidad de la esfera.

Cho et al. (1980) estudiaron el efecto de pared para fluidos viscoelásticos. Señalaron que con una elasticidad creciente, la magnitud de la corrección necesaria llegó a ser más pequeña.

La inercia (resistencia al cambio de movimiento), y los efectos finales en un viscosímetro de bola descendente son un área interesante de investigación, y varios investigadores en el pasado han abordado estas cuestiones (H. Faxen, 1923; W. L. Haberman and R. M. Sayre, 1958; H. Brenner, and H. Happel, 1958; Feng et al., 2006).

3.1.6 VISCOSÍMETROS VIBRACIONALES

En la industria petroquímica el control de la viscosidad, es un parámetro de medición fundamental para mantener la calidad del producto. Los viscosímetros

vibracionales son los más adecuados para este propósito. Las características importantes de los viscosímetros vibracionales son:

- Volumen pequeño de la muestra,
- Operan con alta sensibilidad,
- Facilidad de operación,
- Lecturas continuas
- Fácil de limpiar.

Los viscosímetros vibracionales miden la amortiguación de un resonador electromecánico oscilante sumergido en el líquido de prueba. El resonador puede ser una viga en voladizo, o una esfera oscilando. La amortiguación del resonador se mide por varios métodos, algunos de ellos son:

1. La potencia necesaria para mantener el oscilador vibrando con amplitud constante, se mide. Cuanto mayor es la viscosidad, más potencia se necesita para mantener la amplitud de oscilación. La sonda vibrante acelera el fluido y la entrada de potencia es proporcional al producto de la viscosidad y la densidad.
2. La vibración del resonador se detiene y el tiempo de decaimiento de la oscilación se mide. Cuanto mayor es la viscosidad, más rápido decae la señal.

3.1.7 VISCOSÍMETRO ULTRASÓNICO

Los viscosímetros ultrasónicos proporcionan la medición instantánea y continua de la viscosidad, por medio de alta frecuencia de las ondas de sonido. El primer viscosímetro ultrasónico, llamado "Ultra-Viscoson" fue desarrollado por los Laboratorios Rich-Roth, Hartford, Connecticut, USA (W. Roth and S. R. Rich, 1953). Las características básicas de un viscosímetro ultrasónico se muestran esquemáticamente en la Figura 3.4. Se compone de un elemento sensor pequeño o una sonda que se sumerge en el líquido que se está probando.

El instrumento puede operar en un rango de temperatura de $-93\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $315\text{ }^{\circ}\text{C}$, así como en vacío. Este instrumento tiene gran utilidad en relación con los sistemas de destilación en vacío de las refinerías.

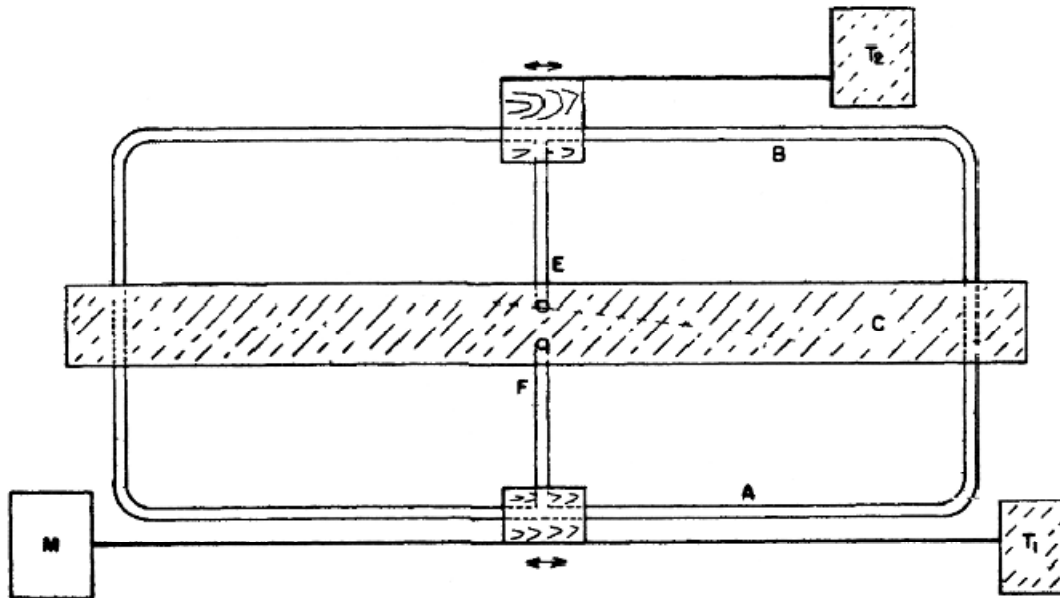


Figura 3.4 Diagrama esquemático del viscosímetro ultrasónico.

El movimiento oscilatorio de una esfera en un líquido viscoso, se utiliza para medir la viscosidad. El dispositivo consta de dos transformadores eléctricos dinámicos, a lo largo de un eje común. Las bobinas de los transformadores se mantienen en un campo eléctrico permanente unidas entre sí por medio de una varilla. Cuando las mediciones se realizan a los líquidos, una esfera se une a la varilla, mientras que los materiales viscoelásticos son fijados al extremo de la varilla. La fem (fuerza electromotriz, medida por un osciloscopio) es inducida en las bobinas del transformador, con una magnitud proporcional a la velocidad y al desplazamiento de la fase. La viscosidad de los líquidos se puede determinar con menor exactitud, cuando se aplican frecuencias de oscilación en un rango de 0.05-0.07 kilociclos. La amortiguación de las vibraciones de un alambre fino que se extiende entre los dos soportes rígidos, se muestra como una medida de la viscosidad de los líquidos.

Algunos investigadores han diseñado y estudiado los diversos tipos de viscosímetros ultrasónicos (I. N. Kogan, L. I. Menes, and N. Y. Parlashkevich,

1960; N. Y. Parlashkevich and I. N. Kogan, 1965; S. G. R. Ruttle and M. I. Stephenson, 1975). Recientemente, Sheen et al. (1998), diseñaron y utilizaron un viscosímetro ultrasónico para la medición de la viscosidad de los líquidos radiactivos. Greenwood et al. (2002) desarrollaron un sensor en línea capaz de medir la viscosidad en forma continua. Su sistema se muestra en la Figura 3.5, donde B, C, D, E y F son transductores longitudinales y A es un transductor de corte de onda, los cuales están montados en una cuña, los transductores tienen un centro de frecuencia de 2.25 MHz.

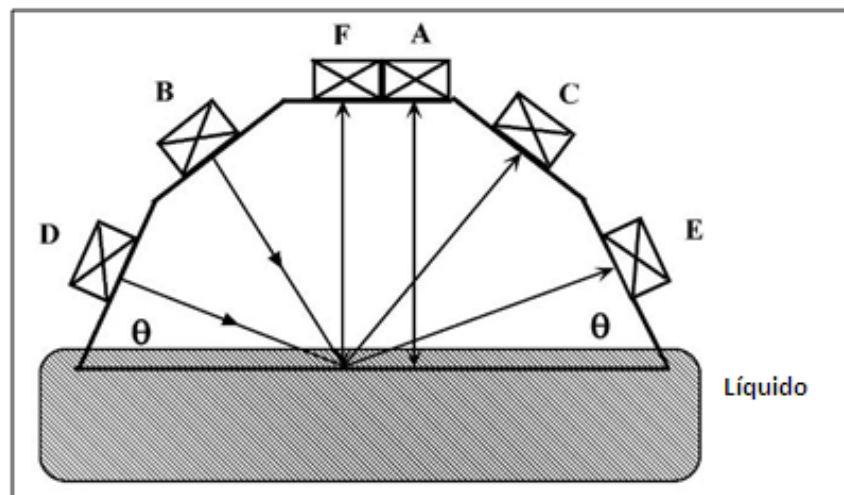


Figura 3.5 Cuña de ultrasonidos sumergida en el fluido para la medición de la viscosidad y otras propiedades. M. S. Greenwood and J. A Bamberger, 2002.

CAPÍTULO 4. MEDICIÓN DE REOLOGÍA

4.1 DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO

4.1.1 Teoría de operación

Los resultados presentados en este trabajo, se realizaron con un equipo de reología de la marca Grace Instrument, modelo M7500 de alta presión y alta temperatura, de tipo rotacional. Este reómetro trabaja bajo el principio de cilindros coaxiales, los cuales se mueven por la presencia de dos magnetos los cuales provocan la rotación de dichos cilindros. Conectado al cilindro interior (Bob), se tiene un resorte en espiral.

El torque aplicado a la superficie exterior del cilindro interior debido a la fricción generada por el fluido bajo estudio, provoca que el resorte se deflecte. Dicho equipo cuenta con un magnetómetro, localizado en la parte superior del compartimiento de medición, el cual se utiliza para medir la deflexión angular que sufre el resorte. Además cuenta con una sonda localizada en el centro del cilindro interno para medir la temperatura del fluido.

Básicamente la operación del reómetro consiste en sumergir el Bob, en el fluido de prueba. Un motor provee la velocidad angular necesaria al eje del Bob, para iniciar el arrastre del fluido e iniciar el flujo del mismo. Este equipo cuenta con dos geometrías diferentes de Bob. Las características principales del equipo se muestran en la Tabla 4.1

Tabla 4.1 Rangos de medición

| | |
|--------------------------------|---|
| Rango de Velocidad: | 0.01 a 600 rpm continuas |
| Velocidad de Corte: | 0.0082 a 1020 sec ⁻¹ |
| Rango de Temperatura: | Ambiente (20 °F w/enfriador) a 500 °F |
| Rango de Presión: | Atmosférica a 20 000 o 30 000 psi |
| Rango de la Viscosidad: | 0.5 a 5000 000 centipoise |
| Tamaño de la muestra: | 132 ml |
| Torque: | 7 μN.m a 10 mN.m |
| Esfuerzo Cortante: | 2 a 1 600 dina/cm ² |
| Resolución: | 0.3% de rango de escalas completo o mejor |
| Repetición: | ± 1 % de rango de escala completo o mejor |

Este equipo cuenta con dos geometrías diferentes de Bob. Las especificaciones de dichas geometrías se muestran en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2 Especificaciones de la geometría del bob

| SET | ANILLO (pg/cm) | VOLUMEN DE LA MUESTRA (ml) | RADIO DEL BOB (pg/cm) |
|-----|----------------|----------------------------|-----------------------|
| B1 | 0.046/0.117 | 132 | 0.6790/1.7245 |
| B2 | 0.098/0.241 | 132 | 0.6294/1.5987 |

En la Figura 4.1 se observa el equipo utilizado en este trabajo para realizar las mediciones de reología.



Figura 4.1 Equipo de reología utilizado.

4.1.2 SOFTWARE

El reómetro incluye, un programa de software diseñado para conectar el reómetro con una PC, y de esta forma mantener monitoreado el comportamiento de la viscosidad, con la variación de la velocidad de corte, a condiciones de presión y temperatura establecidas.

El software tiene tres menús funcionales principales:

- Crear y modificar las secuencias* de las pruebas utilizando la pantalla de configuración.
- Ejecutar y supervisar las pruebas en tiempo real.
- Analizar y gestionar los datos de la prueba desde la pantalla principal.

En la Figura 4.2 se muestra la pantalla principal del software utilizado en el equipo para el control de su funcionamiento.

*NOTA: Las secuencias de las pruebas son creadas bajo las especificaciones de la Norma Internacional ISO 3219, ver Apéndice.

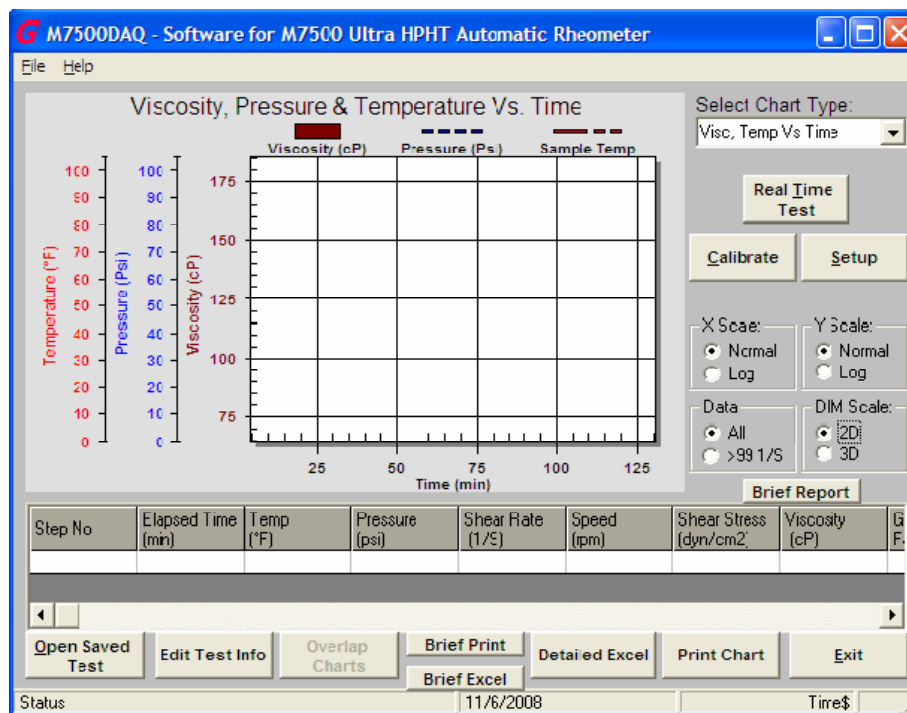


Figura 4.2 Pantalla de inicio del Software

Con este equipo es posible realizar un estudio reológico completo, pues proporciona resultados de mediciones con los cuales es posible realizar los siguientes tipos de gráficos:

1. Viscosidad y Temperatura vs Tiempo
2. Esfuerzo de Corte vs Velocidad de Corte
3. Viscosidad vs Temperatura de la muestra
4. Viscosidad vs Velocidad de Corte
5. Esfuerzo Cortante vs Tiempo
6. Viscosidad vs Tiempo

4.2 CALIBRACIÓN DEL EQUIPO

El equipo debe ser calibrado periódicamente para garantizar lecturas precisas. Se recomienda la calibración después de la instalación inicial, y después de cada 40 horas de prueba. A continuación se describe brevemente el procedimiento para realizar la calibración.

Una vez llena la celda de prueba con el fluido de calibración, se selecciona la opción de calibración. Antes de iniciar la prueba, es necesario cargar la información requerida, la cual consiste de los valores de referencia de viscosidad del fluido desde los 20°C hasta los 40°C. En la Figura 4.3 se muestra el resultado típico del proceso de calibración que proporciona el equipo.

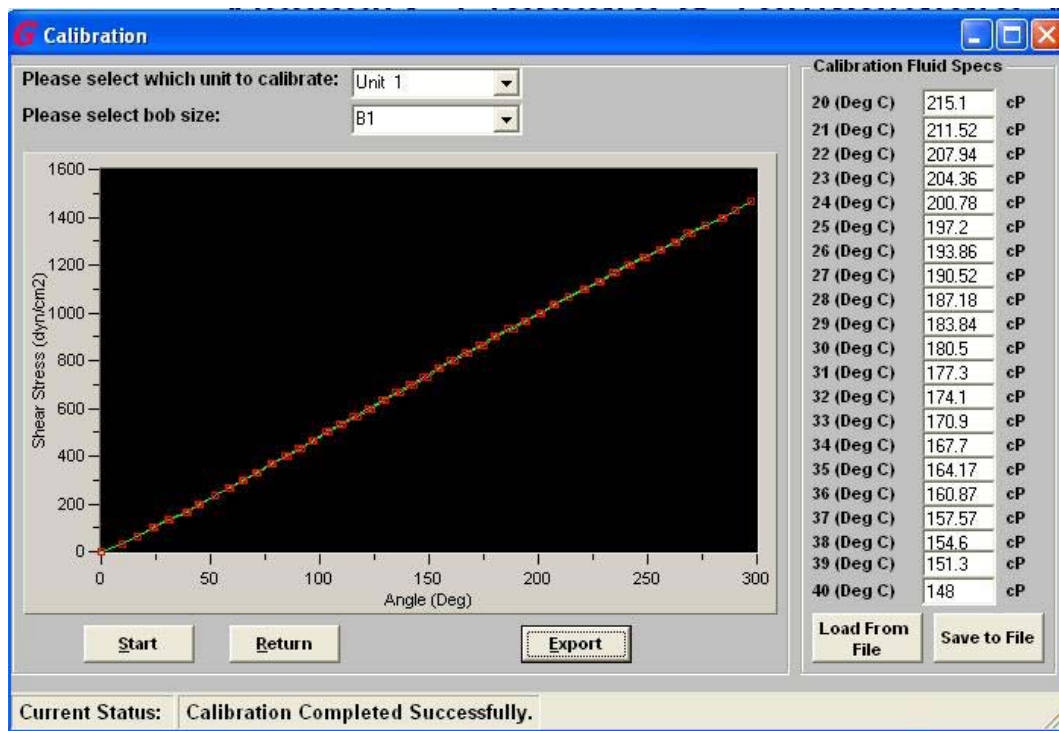


Figura 4.3 Gráfico obtenido por el software

En la Figura 4.3 se muestra el comportamiento del esfuerzo cortante aplicado sobre el resorte como función del ángulo de deflexión que sufre el mismo debido al movimiento rotacional de los cilindros. Para obtener dicho gráfico, se procede a la medición del esfuerzo cortante que sufre el fluido como función del

ángulo de deflexión que sufre el resorte al rotar el cilindro exterior de menor a mayor velocidad y posteriormente de mayor a menor velocidad de rotación.

Para tener la seguridad de que el equipo proporcionara valores confiables, esta gráfica debe presentar una línea recta con ángulo de inclinación igual a 45°. En la Tabla 4.3 se muestra el resultado de la calibración efectuada antes de realizar las mediciones del sistema realizados en este trabajo.

Tabla 4.3 Datos obtenidos de la calibración del equipo.

| Esfuerzo cortante (dyn/cm ²) | Ángulo (Grados) | Esfuerzo cortante (dyn/cm ²) | Ángulo (Grados) |
|---|-----------------|---|-----------------|
| 0 | 0 | 1464.69 | 296.9 |
| 33.2885 | 9.7 | 1431.4 | 290 |
| 66.577 | 16.7 | 1398.12 | 284.3 |
| 99.8654 | 23.8 | 1364.83 | 276.6 |
| 133.154 | 30.9 | 1331.54 | 270.3 |
| 166.442 | 38.6 | 1298.25 | 263.3 |
| 199.731 | 44.6 | 1264.96 | 256.2 |
| 233.019 | 51.8 | 1231.67 | 249.3 |
| 266.308 | 58.2 | 1198.39 | 242.3 |
| 299.596 | 64.4 | 1165.1 | 235.5 |
| 332.885 | 71.1 | 1131.81 | 228.6 |
| 366.173 | 77.6 | 1098.52 | 221.7 |
| 399.462 | 84.2 | 1065.23 | 214 |
| 432.75 | 90.5 | 1031.94 | 207.8 |
| 466.039 | 96.3 | 998.654 | 201.3 |
| 499.327 | 102.6 | 965.366 | 194.5 |
| 532.616 | 109 | 932.077 | 188.6 |
| 565.904 | 115.2 | 898.789 | 180.8 |
| 599.193 | 122.1 | 865.501 | 174.7 |
| 632.481 | 128.5 | 832.212 | 168.2 |
| 665.77 | 134.8 | 798.924 | 161.8 |
| 699.058 | 141.2 | 765.635 | 154.8 |
| 732.347 | 147.4 | 732.347 | 149.1 |
| 765.635 | 154.1 | 699.058 | 142.9 |
| 798.924 | 159.8 | 665.77 | 136.7 |
| 832.212 | 167 | 632.481 | 129.8 |
| 865.501 | 173.2 | 599.193 | 123.6 |
| 898.789 | 179.9 | 565.904 | 117.1 |
| 932.077 | 185.8 | 532.616 | 110.4 |
| 965.366 | 193.6 | 499.327 | 104.4 |
| 998.654 | 200.7 | 466.039 | 97.3 |
| 1031.94 | 207.1 | 432.75 | 91.4 |
| 1065.23 | 213.7 | 399.462 | 85.2 |
| 1098.52 | 220.8 | 366.173 | 78.4 |
| 1131.81 | 227.5 | 332.885 | 71.6 |
| 1165.1 | 234.3 | 299.596 | 65.5 |
| 1198.39 | 241.3 | 266.308 | 58.8 |
| 1231.67 | 247.9 | 233.019 | 52.1 |
| 1264.96 | 255.5 | 199.731 | 44.9 |
| 1298.25 | 262.7 | 166.442 | 39.3 |
| 1331.54 | 268.4 | 133.154 | 31.5 |
| 1364.83 | 276.1 | 99.8654 | 24.3 |
| 1398.12 | 284.4 | 66.577 | 17 |
| 1431.4 | 290.1 | 33.2885 | 9.8 |
| 1464.69 | 297 | 0 | 0 |

Con el fin de determinar el error generado por el ángulo de deflexión creado por el equipo durante el proceso de calibración, se procede a calcular el mismo graficando los resultados obtenidos, cálculo de forma estadística, utilizando la ecuación 4.1.

$$ERROR = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^n (Ascenso - Descenso)^2}}{n} * 100 \quad \dots (4.1)$$

En la Figura 4.4 se presentan los datos obtenidos del proceso de calibración del reómetro Grace M7500.

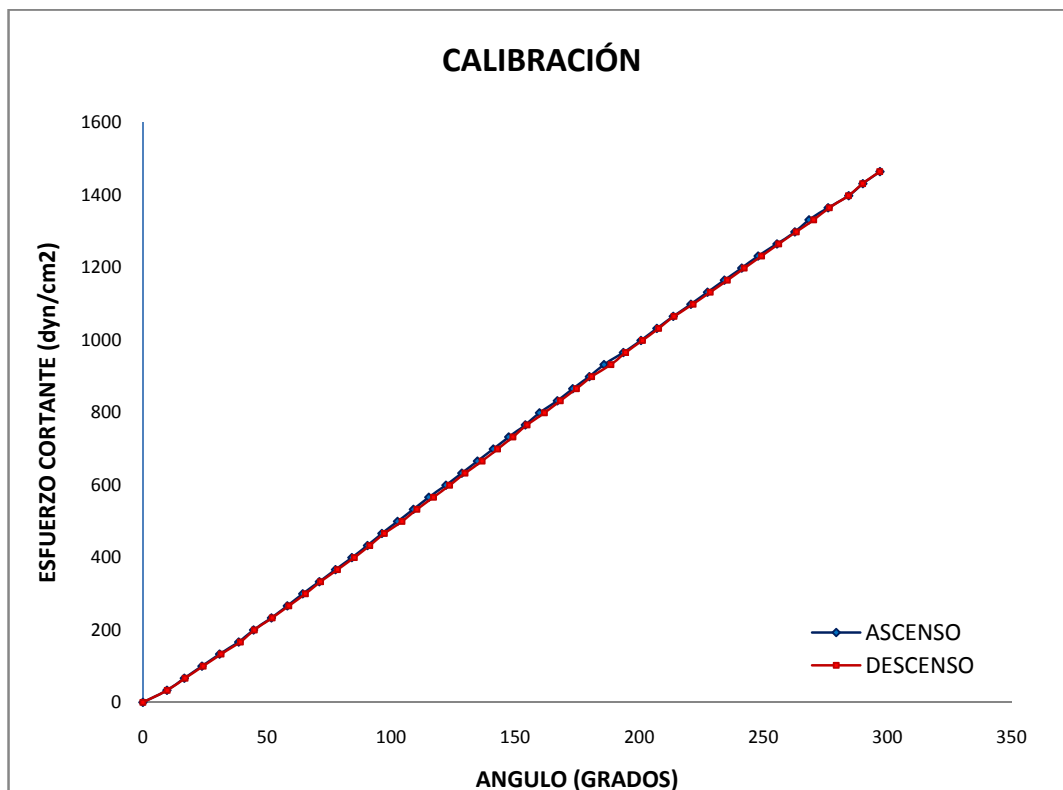


Figura 4.4 Resultados de calibración del equipo.

Para aplicar la ecuación 4.1, se construye la Tabla 4.4 en la que simplemente se ponen los resultados obtenidos para el caso de las mediciones ascendentes y descendentes de la velocidad rotacional. De esta forma es más sencillo aplicar la ecuación correspondiente.

Tabla 4.4 Datos obtenidos de la calibración, de manera ascendente y descendente.

| <i>ESFUERZO CORTANTE (dyn/cm²)</i> | <i>ÁNGULO (Grados)</i> | |
|---|------------------------|--------------------|
| | <i>ASCENDENTE</i> | <i>DESCENDENTE</i> |
| 0 | 0 | 0 |
| 33.2885 | 9.7 | 9.8 |
| 66.577 | 16.7 | 17 |
| 99.8654 | 23.8 | 24.3 |
| 133.154 | 30.9 | 31.5 |
| 166.442 | 38.6 | 39.3 |
| 199.731 | 44.6 | 44.9 |
| 233.019 | 51.8 | 52.1 |
| 266.308 | 58.2 | 58.8 |
| 299.596 | 64.4 | 65.5 |
| 332.885 | 71.1 | 71.6 |
| 366.173 | 77.6 | 78.4 |
| 399.462 | 84.2 | 85.2 |
| 432.75 | 90.5 | 91.4 |
| 466.039 | 96.3 | 97.3 |
| 499.327 | 102.6 | 104.4 |
| 532.616 | 109 | 110.4 |
| 565.904 | 115.2 | 117.1 |
| 599.193 | 122.1 | 123.6 |
| 632.481 | 128.5 | 129.8 |
| 665.77 | 134.8 | 136.7 |
| 699.058 | 141.2 | 142.9 |
| 732.347 | 147.4 | 149.1 |
| 765.635 | 154.1 | 154.8 |
| 798.924 | 159.8 | 161.8 |
| 832.212 | 167 | 168.2 |
| 865.501 | 173.2 | 174.7 |
| 898.789 | 179.9 | 180.8 |
| 932.077 | 185.8 | 188.6 |
| 965.366 | 193.6 | 194.5 |
| 998.654 | 200.7 | 201.3 |
| 1031.94 | 207.1 | 207.8 |
| 1065.23 | 213.7 | 214 |
| 1098.52 | 220.8 | 221.7 |
| 1131.81 | 227.5 | 228.6 |
| 1165.1 | 234.3 | 235.5 |
| 1198.39 | 241.3 | 242.3 |
| 1231.67 | 247.9 | 249.3 |
| 1264.96 | 255.5 | 256.2 |
| 1298.25 | 262.7 | 263.3 |
| 1331.54 | 268.4 | 270.3 |
| 1364.83 | 276.1 | 276.6 |
| 1398.12 | 284.4 | 284.3 |
| 1431.4 | 290.1 | 290 |
| 1464.69 | 297 | 296.9 |

El procedimiento de cálculo para obtener el error correspondiente se presenta a continuación.

$$ERROR = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^n (Ascenso - Descenso)^2}}{n} * 100 \quad \dots (4.1)$$

Los valores arrojados durante la calibración (ver Tabla 4.4) son sustituidos en la ecuación 4.1; donde finalmente obtenemos el siguiente % de error.

$$\sum_{i=1}^n (Ascenso - Descenso)^2 = 58.53$$

$$\sum_{i=1}^n = 58.53$$

$$\sqrt{\sum_{i=1}^n (Ascenso - Descenso)^2} = 7.6504$$

$$\sqrt{\Sigma} = \sqrt{58.53} = 7.6504$$

$$ERROR = \frac{\sqrt{\Sigma}}{n} = \frac{7.6504}{45} = 0.17001 * 100 = 17.001 \%$$

El *error* obtenido durante la calibración del equipo es de **17.001 %**

4.3 MUESTRA

El tolueno es a menudo considerado como una sustancia de referencia para varias propiedades termofísicas, tales como la conductividad térmica, y la viscosidad. Por tal motivo, se han realizado varios estudios a esta sustancia, sin embargo, algunas discrepancias entre los resultados de diferentes autores se pueden encontrar en la literatura. Los datos de viscosidad por debajo de la temperatura ambiente y en particular, a presiones superiores a la atmosférica son escasos.

Las propiedades reológicas (esfuerzo cortante y viscosidad) de tolueno han sido medidas en este estudio, en el cual utilizamos un reómetro de cilindros coaxiales, equipo que presenta una incertidumbre de 17.001 %, a temperaturas de 25 °C, 35 °C y 50 °C, y presión atmosférica, con variaciones en la velocidad de corte; es decir obtuvimos valores de viscosidad para cada velocidad de corte. Ya que la temperatura, la presión y la velocidad de corte son parámetros que se deben indicar al equipo, los valores resultantes de viscosidad están en función de estos tres parámetros.

Una vez determinada la secuencia que va a ejecutar el equipo para el fluido de interés, la muestra se introduce en el reómetro, se selecciona la secuencia de datos que se va a ejecutar y se monitorean los datos arrojados por el software en la PC, en tiempo real.

CAPÍTULO 5. CASO DE ESTUDIO

En el presente trabajo, la viscosidad del tolueno fue medida a diferentes temperaturas (25 °C, 35 °C y 50 °C), y presión atmosférica, en un reómetro de cilindros coaxiales descrito previamente en el capítulo 4.

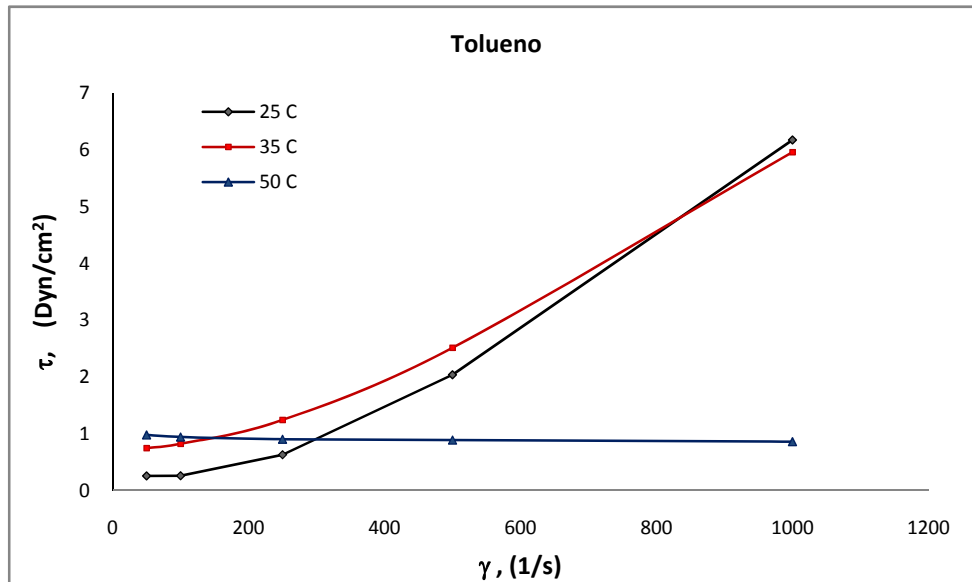
Las mediciones aplicadas a este fluido (tolueno) tomado arbitrariamente debido a la sencillez de su estructura molecular, se realizaron con el fin de mostrar una aplicación del equipo experimental en uso. Para iniciar el trabajo experimental, se utilizó el criterio de ensayo y error, esto debido a que no se conocía a detalle el funcionamiento del mismo. Las mediciones preliminares se efectuaron en todo el intervalo de valores de velocidad de corte, hasta conocer el rango de medición del equipo, para el tolueno como fluido de interés. En la Tabla 5.1 se pueden observar los datos medidos de viscosidad y esfuerzo cortante, de tolueno. Estos datos fueron obtenidos variando la velocidad de corte desde 50 s^{-1} hasta 1000 s^{-1} .

Tabla 5.1 Viscosidad y esfuerzo cortante de tolueno, sin definir el rango de medición del equipo.

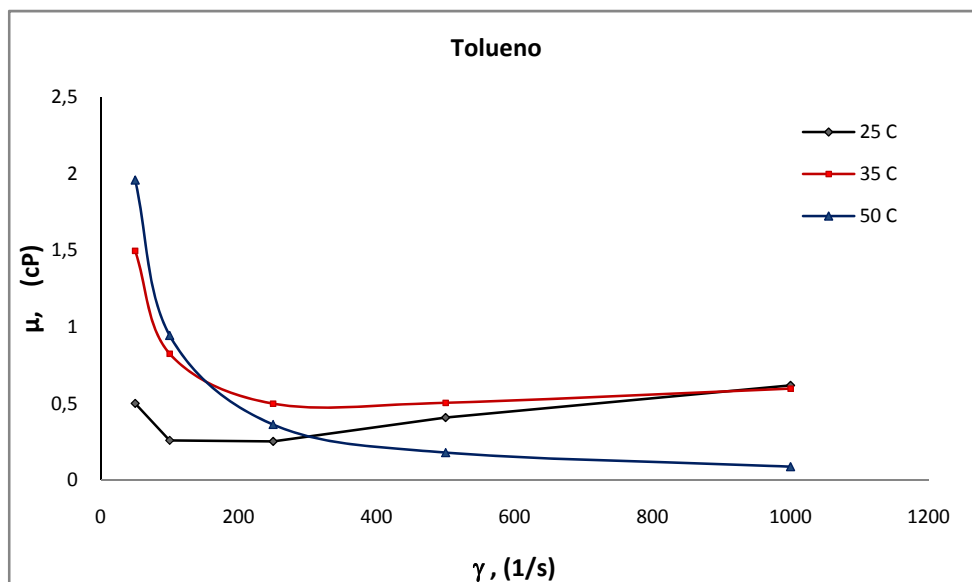
| Velocidad de corte (s^{-1}) | $P_{\text{atm}}, 25 \text{ °C}$ | | $P_{\text{atm}}, 35 \text{ °C}$ | | $P_{\text{atm}}, 50 \text{ °C}$ | |
|--|---|-----------------|---|-----------------|---|-----------------|
| | Esfuerzo Cortante (dyn/cm^2) | Viscosidad (cP) | Esfuerzo Cortante (dyn/cm^2) | Viscosidad (cP) | Esfuerzo Cortante (dyn/cm^2) | Viscosidad (cP) |
| 50 | 0.2562 | 0.5000 | 0.7481 | 1.4963 | 0.9792 | 1.9584 |
| 100 | 0.2587 | 0.2588 | 0.8237 | 0.8238 | 0.9433 | 0.9434 |
| 250 | 0.6300 | 0.2520 | 1.2450 | 0.4980 | 0.9042 | 0.3617 |
| 500 | 2.0387 | 0.4078 | 2.5162 | 0.5032 | 0.8900 | 0.1780 |
| 1000 | 6.1775 | 0.6178 | 5.9625 | 0.5962 | 0.8608 | 0.0861 |

El comportamiento gráfico de estos resultados se presenta a continuación. En la Figura 5.1 (a) se puede observar que a la temperatura de 25 °C y 35 °C el comportamiento reológico es no-Newtoniano del tipo dilatante, debido a que el ritmo del incremento del esfuerzo cortante con la velocidad de corte se incrementa de manera notable (ver Tabla 5.1), mientras a 50 °C podemos decir que se trata de un comportamiento reológico pseudoplástico debido a que el esfuerzo cortante disminuye conforme aumenta la velocidad de corte.

En la Figura 5.1 (b) se puede observar que a la temperatura de 25 °C y 35 °C, la viscosidad se comporta de manera descendente, hasta que se alcanza una velocidad de corte superior a 250 s⁻¹, a partir de la cual la viscosidad comienza a ascender, a 50 °C como ya mencionamos; la viscosidad se comporta de manera descendente con el ascenso de la velocidad de corte.



(a)



(b)

Figura 5.1 (a) Reograma de tolueno. **(b)** Curva de viscosidad de tolueno.

Sin definir el rango de medición del equipo para tolueno (Tabla 5.1).

Los datos obtenidos en este estudio han sido comparados con los datos que se encuentran en la literatura.

Se aprecian variaciones notables entre los valores de viscosidad obtenidos en este estudio y los valores que se encuentran en la literatura (ver Tabla 5.2), ya que los valores más cercanos a los de la literatura son @ P_{atm} y 25 °C con una velocidad de corte de 50 s^{-1} ; se obtuvo un valor de viscosidad de 0.50003 cP en este trabajo, mientras que @ P_{atm} y 50 °C con una velocidad de corte de 250 s^{-1} , se obtuvo un valor de viscosidad igual a 0.3616 cP.

Tabla 5.2 Comparación de los valores de viscosidad encontrados en la literatura.

| Investigadores | Condiciones | Viscosidad [cP] |
|--------------------------|-----------------------|-----------------|
| Vieira Dos Santos et. al | P_{atm} y 25 °C | 0.5549 |
| | P_{atm} y 50 °C | 0.4219 |
| Assael et. al | P_{atm} y 49.639 °C | 0.4219 |
| Avelino et. al | P_{atm} y 25.13 °C | 0.5536 |
| | P_{atm} y 49.97 °C | 0.4207 |
| IMP | P_{atm} y 25 °C | 0.50003 |
| | P_{atm} y 50 °C | 0.3616 |

Debido a las variaciones de viscosidad observadas, se procedió a definir el rango de aplicación del equipo para el tolueno como fluido de interés, con la ayuda de la Figura 5.2. Con los valores de viscosidad encontrados en la literatura, a las temperaturas de interés de este caso de estudio, podemos decir que el valor de viscosidad se encuentra en un rango de 0.4 a 1 cP aproximadamente; por lo que definimos el rango de medición del equipo para tolueno de acuerdo a la Figura 5.3.

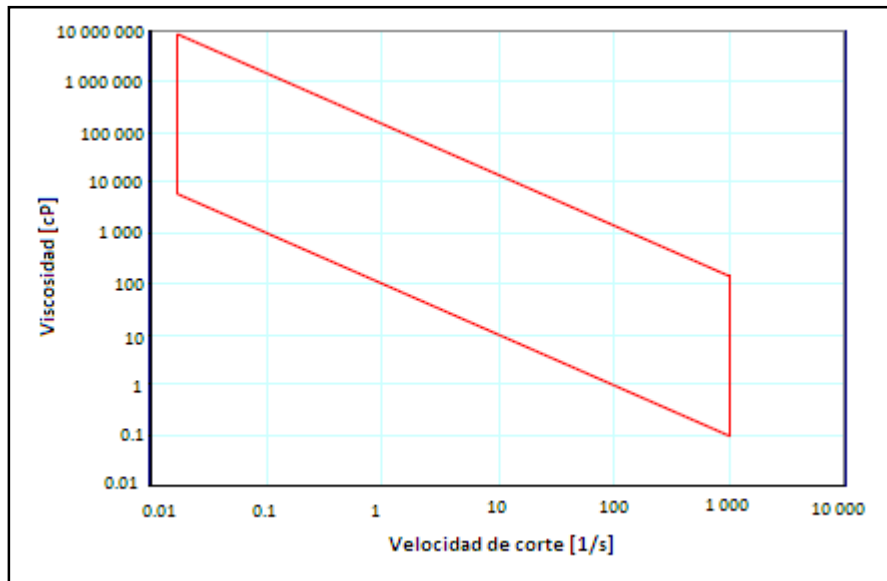


Figura 5.2 Rango de medición del reómetro M7500.

En la Figura 5.3 se observa que las mediciones para el caso en estudio (tolueno), deben de efectuarse en el intervalo de velocidad de corte de 500s^{-1} a 1000s^{-1} aproximadamente, todos los valores de viscosidad medidos fuera de este intervalo serán incorrectos; ya que los datos de viscosidad proporcionados por el equipo fuera del área sombreada carecerán de sentido físico.

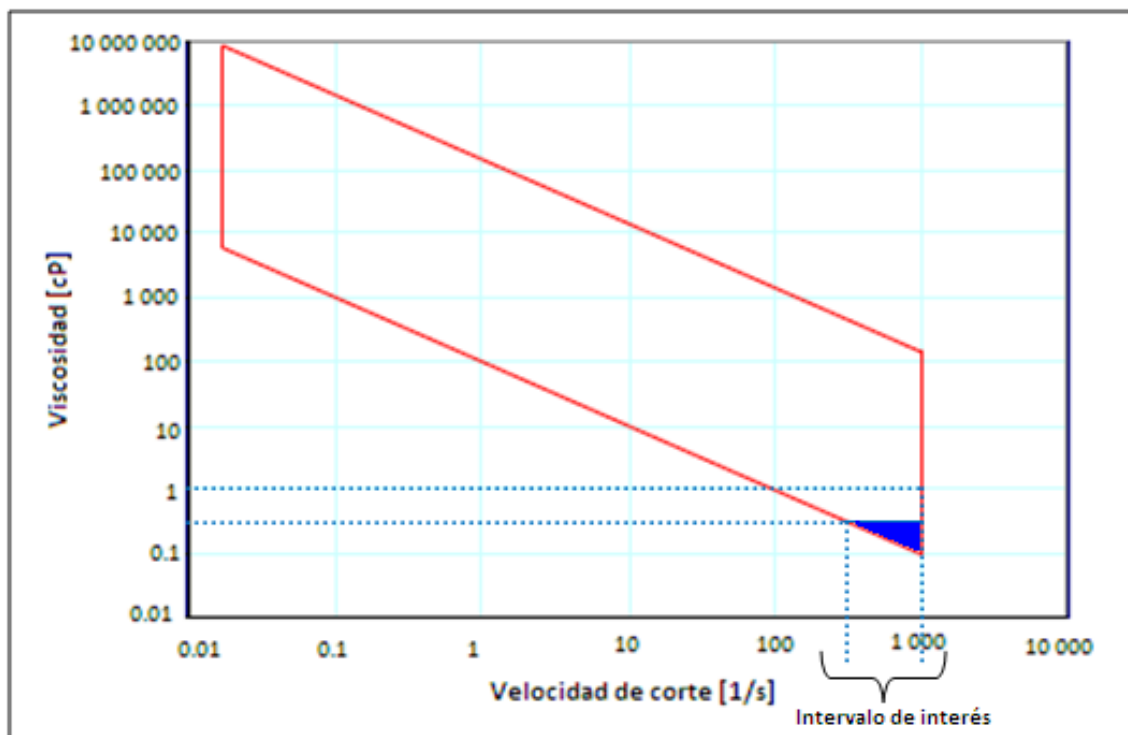


Figura 5.3 Intervalo de medición para tolueno.

Una vez definido el intervalo de medición para el fluido en estudio, se procede a realizar nuevamente las mediciones, a las condiciones de presión y temperatura establecidas en este estudio. En la Tabla 5.3 se pueden observar los valores de viscosidad y esfuerzo cortante medidos, de tolueno. Estos datos fueron obtenidos variando la velocidad de corte en el intervalo de interés, es decir, desde 510.6881 s^{-1} (300 rpm) hasta 1021.3762 s^{-1} (600 rpm).

Los valores presentados en la Tabla 5.3, muestran variaciones importantes con respecto a los resultados anteriores (ver Tabla 5.1), lo que nos indica la importancia de definir el rango de aplicación del equipo no solo para el fluido de interés de este estudio, en general para todos los fluidos que se deseen caracterizar con este equipo.

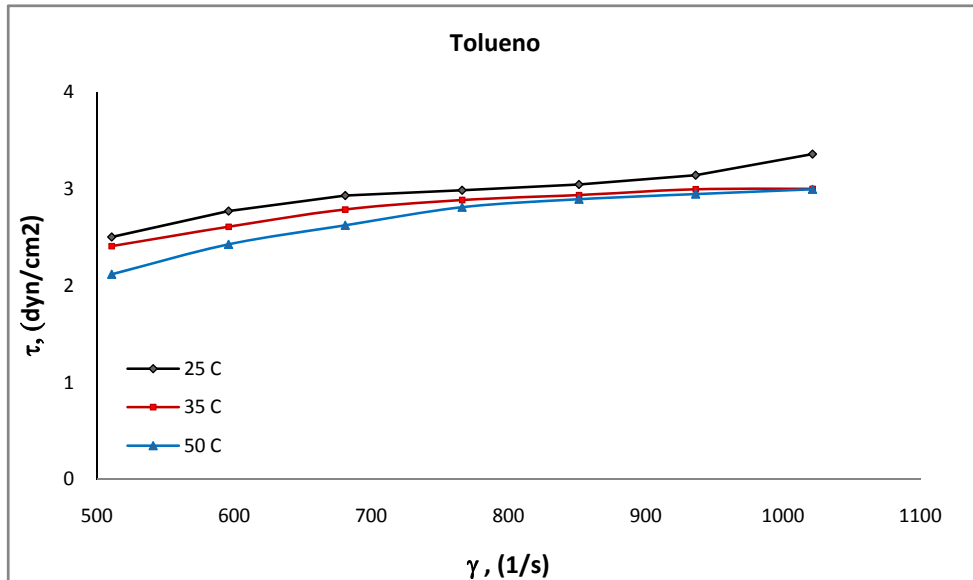
Tabla 5.3 Viscosidad y esfuerzo cortante de tolueno.

| Velocidad de corte (S^{-1}) | $P_{\text{atm}}, 25^\circ$ | | $P_{\text{atm}}, 35^\circ$ | | $P_{\text{atm}}, 50^\circ$ | |
|--|---|-----------------|---|-----------------|---|-----------------|
| | Esfuerzo Cortante (dyn/cm^2) | Viscosidad (cP) | Esfuerzo Cortante (dyn/cm^2) | Viscosidad (cP) | Esfuerzo Cortante (dyn/cm^2) | Viscosidad (cP) |
| 510.6881 | 2.5016 | 0.5163 | 2.4080 | 0.4716 | 2.1161 | 0.4132 |
| 595.8028 | 2.7700 | 0.4840 | 2.6080 | 0.4540 | 2.4250 | 0.4035 |
| 680.9175 | 2.9298 | 0.4595 | 2.7864 | 0.4182 | 2.6225 | 0.3882 |
| 766.0322 | 2.9851 | 0.4148 | 2.8833 | 0.3865 | 2.8100 | 0.3712 |
| 851.1469 | 3.0435 | 0.3947 | 2.9348 | 0.3647 | 2.8925 | 0.3540 |
| 936.2615 | 3.1401 | 0.3756 | 2.9937 | 0.3444 | 2.9450 | 0.3247 |
| 1021.3762 | 3.3583 | 0.3658 | 3.0000 | 0.3216 | 2.9940 | 0.3042 |

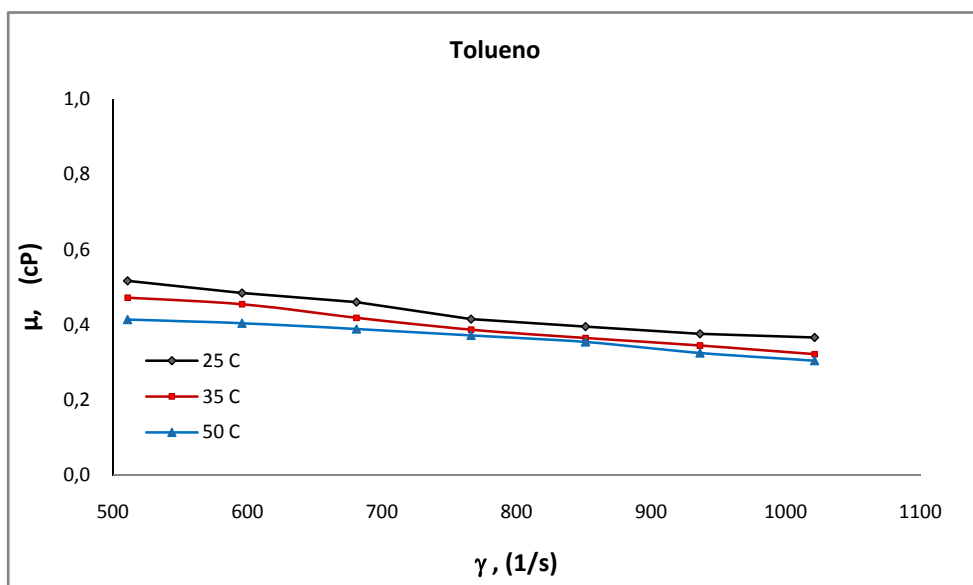
El comportamiento reológico de estos resultados se presenta a continuación. En la Figura 5.4 (a) se puede observar que a las condiciones de presión y temperatura (25°C , 35°C y 50°C) de este estudio, el comportamiento reológico es Newtoniano, debido a que el esfuerzo cortante aumenta con el incremento de la velocidad de corte (ver Tabla 5.3), esto a las diversas condiciones de temperatura.

En la Figura 5.4 (b) se puede observar que la curva de viscosidad es casi una línea recta, muestra un descenso muy ligero de la viscosidad con el aumento

de la velocidad de corte (ver Tabla 5.3), este comportamiento se presenta a las diferentes temperaturas de trabajo.



(a)



(b)

Figura 5.4 (a) Reograma de tolueno. (b) Curva de viscosidad de tolueno. (Tabla 5.3).

Los nuevos valores de viscosidad obtenidos en este caso de estudio se compararon nuevamente con los valores de la literatura, obteniendo así la Tabla 5.4.

Tabla 5.4 Comparación de los valores de viscosidad encontrados en la literatura y los reportados en este estudio.

| Investigador | Literatura | | Instituto Mexicano del Petróleo | | | Error [%] |
|--------------------------|-----------------------|-----------------|---------------------------------|-------------------|-----------------|-----------|
| | Condiciones | Viscosidad [cP] | Velocidad de corte [s^{-1}] | Condiciones | Viscosidad [cP] | |
| Vieira Dos Santos et. al | P_{atm} y 25 °C | 0.5549 | 510.6881 | P_{atm} y 25 °C | 0.5163 | 6.9527 |
| | P_{atm} y 50 °C | 0.4219 | 510.6881 | P_{atm} y 50 °C | 0.4132 | 2.0560 |
| Assael et. al | P_{atm} y 49.639 °C | 0.4219 | 510.6881 | P_{atm} y 50 °C | 0.4132 | 2.0560 |
| Avelino et. al | P_{atm} y 25.13 °C | 0.5536 | 510.6881 | P_{atm} y 25 °C | 0.5163 | 6.7342 |
| | P_{atm} y 49.97 °C | 0.4207 | 510.6881 | P_{atm} y 50 °C | 0.4132 | 1.7766 |

En la Tabla 5.4, podemos observar variaciones, entre los valores de viscosidad reportados por el equipo y los valores reportados en la literatura. Esto puede ser consecuencia de diversos parámetros, como es el caso de la geometría del equipo utilizado, ya que no hay valores de viscosidad reportados en la literatura por un equipo igual al descrito en el capítulo 4.

Otro factor a considerar es la velocidad de corte ya que en la literatura se reportan valores puntuales de viscosidad del fluido en estudio (tolueno) y en este trabajo se presenta el comportamiento reológico del tolueno, es decir la variación de la viscosidad con la aplicación de diferentes velocidades de corte.

CONCLUSIONES

Una de las propiedades fundamentales para la caracterización de los fluidos es la viscosidad, que nos indicará con qué facilidad se moverán los fluidos, por ello la importancia de conocer las variaciones que tiene dicha propiedad a diferentes condiciones de presión y temperatura.

En este trabajo se presentan los valores obtenidos de viscosidad para el tolueno a diferentes temperaturas y presión atmosférica. El reómetro utilizado es un equipo de la compañía Grace, de la marca HPHT M7500. Éste es un equipo versátil, capaz de manejar rangos de presión de hasta 30 000 psi, temperatura hasta de 260 °C, y de viscosidades de hasta 5 000 000 cP, lo que lo hace un equipo de grandes alcances.

Como primer fluido se introdujo el tolueno que fue tomado arbitrariamente, además es considerado una sustancia de referencia, de la cual se deben conocer sus propiedades físicas y químicas, así como el comportamiento de la viscosidad con la variación de la presión y la temperatura, así como la variación de la velocidad de corte.

Los valores de viscosidad medidos, presentan una incertidumbre reportada durante la calibración del 17.001 %, aunque existen diferencias entre los datos encontrados en la literatura y los medidos en este estudio; las causas pueden ser variadas; entre ellas podemos mencionar la geometría del equipo, así como la aplicación de la velocidad de corte, el tiempo en el que las muestras estuvieron dentro del equipo, también puede ser un parámetro que afecte los valores medidos de viscosidad.

Podemos decir que el equipo reporta valores de viscosidad dentro de un rango permisible; ya que los valores de viscosidad arrojados por el equipo presentan una incertidumbre con respecto a los valores de la literatura de 1.77% a 6.9 %.

Como resultado de las mediciones realizadas a base de ensayo y error, se concluye que los valores de viscosidad arrojados por el equipo dependerán ampliamente del rango de velocidades de corte que sea aplicado a las muestras; ya que este rango definirá si los valores arrojados por el equipo; se encuentran dentro del rango de medición del equipo definido por el fabricante.

Los crudos pesados para México, son de suma importancia, ya que el porcentaje de reservas pertenecientes a este tipo de crudos rebasa el 50%, por lo que hace imposible ignorar los proyectos de explotación de estos crudos, ya que, se debe definir un método de producción adecuado que nos permita recuperar la mayor cantidad de hidrocarburos; por lo que conocer el comportamiento de la viscosidad del aceite en todo el yacimiento, es vital para el modelado de la producción y la predicción del factor de recuperación de las reservas.

Por otra parte, se pretende extender las mediciones de las propiedades reológicas de los fluidos, con aceites ligeros y pesados de hasta 10 °API o menos, con el fin de conocer el comportamiento de dichas propiedades con la variación de la presión, la temperatura y la velocidad de corte, de esta manera podremos saber el comportamiento de la viscosidad del aceite desde el yacimiento hasta su recorrido por la tubería de producción, así como por las tuberías de recolección, con el fin de darle un mejor tratamiento.

En la actualidad, el conocimiento del comportamiento reológico de determinados fluidos contribuye sustancialmente a la solución de una gran variedad de problemas en las industrias modernas, en particular en la industria petrolera.

APÉNDICE

Norma Internacional ISO 3219

Determinación de la viscosidad utilizando un viscosímetro rotacional con velocidad de corte definida.

1. ALCANCE

Esta Norma Internacional especifica los principios generales de un método para determinar la viscosidad de los polímeros y resinas, emulsificadas o en estado disperso, incluyendo dispersiones de polímeros, a una velocidad de corte definidas por medio de viscosímetros rotacionales con geometría estándar.

La determinación del valor de viscosidad, de acuerdo con esta norma consiste en establecer la relación entre el esfuerzo cortante y la velocidad de corte. Los resultados obtenidos con diferentes instrumentos, de acuerdo con esta norma son comparables y se aplican a una velocidad de corte controlada.

2. REFERENCIA NORMATIVA

La siguiente norma contiene disposiciones que mediante referencia a este texto, constituyen disposiciones de esta Norma Internacional. Todas las normas están sujetas a revisión, y las partes en los acuerdos basados en esta Norma Internacional son alentadas a investigar la posibilidad de aplicar la edición más reciente de la norma que se indica a continuación. Los miembros de IEC e ISO mantienen registros de las normas internacionales actualmente en vigor.

3. PRINCIPIO

La viscosidad de una muestra de fluido se mide mediante un viscosímetro de rotación con características definidas, que permite la medición simultánea de la velocidad de corte utilizada y el esfuerzo cortante aplicado.

La viscosidad η se determina mediante la siguiente ecuación:

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

donde

τ = es el esfuerzo cortante

$\dot{\gamma}$ = es la velocidad de corte

De acuerdo al Sistema Internacional de Unidades (SI), la unidad de la viscosidad dinámica es el pascal por segundo (Pa * s):

$$1 \text{ Pa}\cdot\text{s} = 1 \text{ N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$$

NOTAS

1. Los símbolos son de acuerdo con la norma ISO 31-3:1992, cantidades y unidades - Parte 3: Mecánica.
2. Si la viscosidad depende de la velocidad de corte en la que se realiza la medición, es decir, $\eta = f(\dot{\gamma})$ se dice que los líquidos exhiben un comportamiento no-newtoniano. Los líquidos con una viscosidad independiente de la velocidad de corte se dice que muestran un comportamiento newtoniano.

4. APARATO

4.1 Viscosímetro Rotacional

4.1.1 Sistema de Medición

El sistema de medición consiste de dos superficies rígidas, simétricas y coaxiales entre las cuales el fluido cuya viscosidad se desea medir se coloca. Una de estas superficies deberá girar a una velocidad angular constante, mientras que el otro permanece en reposo. El sistema de medición deberá ser tal que la velocidad de corte se pueda definir para cada medición.

Un dispositivo de medición de torque estará conectado a una de las superficies, lo que permite determinar el torque necesario para vencer la resistencia viscosa del fluido.

Los sistemas de medición apropiados son: los sistemas de cilindros coaxiales y los sistemas de cono y placa, entre otros. Las dimensiones del sistema de medición quedará registrado de tal manera que se satisfagan las condiciones especificadas en los anexos A y B, que tienen por objeto asegurar un campo de flujo geoméricamente semejantes para todos los tipos de medición y todos los tipos comunes del instrumentos básicos.

4.1.2 Instrumentos básicos

El instrumento básico deberá ser diseñado para permitir que los rotores y estatores puedan montarse, para la generación de un rango de frecuencias de rotación definidas (en forma escalonada o continuamente variable), y para medir el torque resultante, o viceversa (es decir, la generación de un torque definido y medición de la frecuencia de rotación resultante).

El aparato tendrá una exactitud de medición del torque de un 2% de la lectura de escala completa. Dentro del rango normal de trabajo del instrumento, la exactitud de la frecuencia de rotación medida debe estar dentro del 2% del valor medido. La repetitividad de las mediciones de viscosidad será del $\pm 2\%$.

NOTA 3. Mediante el uso de diferentes sistemas de medición y frecuencia de rotación, los instrumentos más comerciales abarcan una gama de viscosidad de al menos 10^{-2} Pa • s de 10^3 Pa • s.

El rango de velocidades de corte varía en gran medida con diferentes equipos. La elección de un instrumento básico en particular, cuando procede a la medición se efectuará considerando el rango de viscosidades y velocidades de corte a medir.

4.2 Dispositivo de control de temperatura

La temperatura del líquido en circulación, o la temperatura de las paredes de calentamiento eléctrico se mantiene constante en un ± 0.2 ° C en el rango de temperatura de 0 ° C a 50 ° C y una precisión de ± 0.5 ° C en las temperaturas más allá de de estos límites.

Tolerancias más estrechas (por ejemplo, ± 0.1 °C) pueden ser necesarias para realizar mediciones más precisas.

4.3 Termómetro

La precisión del termómetro debe ser de ± 0.05 ° C.

5. TOMA DE MUESTRAS

El método de muestreo, incluyendo algunos métodos especiales de preparación de la muestra e introducción en el viscosímetro, debe ser especificado en la prueba estándar para el producto en cuestión. Las muestras no deben contener impurezas visibles o burbujas de aire.

Si las muestras son higroscópicas o contienen algún ingrediente volátil, los envases de muestra deberán estar bien cerrados para minimizar algún efecto sobre la viscosidad.

6. CONDICIONES DE LA PRUEBA

6.1 Calibración

El viscosímetro se calibrará periódicamente, por ejemplo, mediante la medición de las características de torque o usando líquidos de referencia con viscosidad conocida (fluidos newtonianos). Si la recta de mejor ajuste que pasa por los puntos de medición de referencia para el líquido, no pasa por el origen del sistema de coordenadas, dentro de los límites de exactitud del método, el procedimiento y el aparato se comprobarán más ampliamente, de conformidad con las instrucciones del fabricante.

La viscosidad de los líquidos de referencia utilizados para la calibración debe encontrarse en el mismo rango que la muestra que se medirá.

6.2 Prueba de Temperatura

Por lo general, debido a que la viscosidad depende de la temperatura, medidos para efectos de comparación se llevará a cabo a la misma temperatura. Si las mediciones son necesarias a temperatura ambiente, una medida de temperatura de $23.0\text{ °C} \pm 0.2\text{ °C}$ es lo preferible.

Otros datos deben ser especificados en la prueba estándar para el producto en cuestión.

NOTA 4. El calor se disipa en la muestra durante la medición. En el caso de los líquidos newtonianos bajo condiciones de prueba adiabática, la tasa de disipación de calor está dado por $\eta * \dot{\gamma}^2$ (unidades $\frac{W}{m^3}$) y podría causar un aumento de la temperatura de la muestra.

6.3 Selección de la Velocidad de Corte

La velocidad de corte será especificada en la prueba estándar para el producto en cuestión.

Es ventajoso en el caso de todos los productos Newtonianos, y especialmente recomendado en el caso de productos no-Newtoniano, que son medidos para el mayor número de esfuerzos de corte (por lo menos cuatro) que sea posible, dependiendo de los ajustes o los programas de rotación de frecuencia (o el torque en el caso de instrumentos de esfuerzo cortante fijo) permitido por el instrumento de base, y a diferentes velocidades de corte de manera que una gráfica completa de la viscosidad frente a la velocidad de corte puede ser dibujada.

A fin de comparar las viscosidades medidas en diferentes instrumentos, se recomienda que la velocidad de corte sea seleccionada de una serie que consta de los siguientes valores:

1.00 s^{-1} , 2.50 s^{-1} , 6.30 s^{-1} , 16.0 s^{-1} , 40.0 s^{-1} , 100 s^{-1} , 250 s^{-1}

o

1.00 s^{-1} , 2.50 s^{-1} , 5.00 s^{-1} , 10.0 s^{-1} , 25.0 s^{-1} , 50.0 s^{-1} , 100 s^{-1}

estos valores multiplicados o divididos por 100.

Si determinado instrumento de base no permite respetar estos valores, los valores de velocidad de corte que se elegirán serán seleccionados a partir de la curva de viscosidad.

En el caso de fluidos no-Newtonianos, las mediciones se pondrán en marcha con el aumento de la velocidad de corte, es decir, aumentando la velocidad hasta que la velocidad máxima se alcance, y después reducir la velocidad, haciendo más mediciones en el descenso de la velocidad de corte.

NOTA 5. De esta manera, tixotropía y reopexia puede apreciarse, aunque sólo cualitativamente. En el caso de los líquidos tixotrópicos y reopecticos, las condiciones de prueba serán las especificados en la prueba estándar para el producto en cuestión. Antes de la medición, la muestra en el viscosímetro tendrá tiempo suficiente para recuperar cualquier estructura tixotrópica. Este tiempo dependerá de la naturaleza de la muestra en particular.

Si las lecturas de la velocidad de corte aumentan y disminuyen muestran sólo diferencias debidas al azar, las dos lecturas podrán ser promediadas. Si una diferencia importante se observa, como en el caso de los sistemas tixotrópicos, ambos valores deberán ser registrados.

6.4 Procedimiento

A menos que se especifique lo contrario por la prueba estándar para el producto en cuestión, hacer tres determinaciones, de conformidad con el anexo A o B, según corresponda, cada uno con una nueva porción de la muestra.

Para la evaluación de las mediciones de viscosidad, véanse los anexos A y B. Si la viscosidad de un producto en particular está obligado a medirse a diferentes temperaturas, determine la curva de viscosidad a cada temperatura con la misma porción de la muestra, siempre que el sistema de medición del tamaño elegido siga siendo adecuado (el hecho de que la viscosidad varía con la temperatura significa que puede ser necesario cambiar el sistema de medición).

Para cada repetición, use una nueva muestra si es posible, y determine la viscosidad iniciando con temperaturas en aumento y, posteriormente con la disminución de las temperaturas.

Antes de la medición, la muestra en el viscosímetro deberá tener suficiente tiempo para alcanzar la temperatura requerida.

7. EXPRESIÓN DE RESULTADOS

Calcular la viscosidad η en (Pa*s), usando las relaciones que figuran en el manual de instrucciones o las tablas o nomogramas conectados al aparato. Calcular la media aritmética de las tres determinaciones.

Cuando los valores de viscosidad dados entre paréntesis, la temperatura y velocidad de corte al que la viscosidad fue medida,

$$\eta (23 \text{ }^\circ\text{C}, 1\,600 \text{ s}^{-1}) = 4,25 \text{ Pa}\cdot\text{s}$$

Donde las mediciones de viscosidad son hechas a diferentes temperaturas y velocidades de corte, grafique las curvas demostrativas de estas relaciones.

8. INFORME DE LA PRUEBA

El informe de la prueba incluirá la siguiente información:

- a) El número y año de publicación de esta Norma Internacional;
- b) Todos los datos necesarios para la identificación del material en cuestión;

- c) Los datos de la muestra
- d) La temperatura de la prueba en grados Celsius;
- e) Información detallada de la preparación de la muestra;
- f) Una descripción del sistema de medición del viscosímetro utilizado;
- g) Una curva de viscosidad trazada a partir de todos los valores correspondientes del esfuerzo cortante, en Pascales, y la velocidad de corte en segundos recíprocos, obtenidos;
- h) En el caso de las mediciones de un solo punto, la viscosidad, incluyendo la temperatura y la velocidad de corte en la que se llevó a cabo la determinación
- i) En el caso de los líquidos tixotrópicos y reopecticos, las condiciones, por ejemplo, tiempos de rampa y el total de corte, utilizado;
- j) Los tiempos de medición (es decir, los períodos de tiempo transcurrido, después de la velocidad de corte sea alcanzada, antes incluso que la lectura sea realizada);
- k) Los resultados individuales de las determinaciones de viscosidad, en Pascales* segundos o mPascales*s, y la media aritmética de los resultados;
- l) Las condiciones de prueba que hayan acordado, pero que se alejen de esta Norma Internacional, por ejemplo, el uso de sistemas de medición de diferentes dimensiones;
- m) La fecha de la prueba.

ANEXO A VISCOSÍMETRO DE CILINDROS COAXIALES

A.1 CARACTERÍSTICAS DEL SISTEMA

El sistema de medición consta de una taza (es decir, el cilindro exterior con una base cerrada) y un bob (es decir, el cilindro interior con el eje como se muestra en Figura A.1). El bob puede actuar como el rotor y la copa como el estator, o viceversa.

A.2 MÉTODOS DE CÁLCULO

El esfuerzo cortante τ y la velocidad de corte γ no son constantes sobre la sección transversal anular de los viscosímetros rotacionales con cilindros coaxiales, pero van disminuyendo desde el interior hacia el exterior (tipo Searle) o viceversa (tipo Conette). Por otra parte, la variación de γ también depende de las propiedades reológicas del material en prueba.

Es conveniente calcular τ y γ como valores representativos, que no se producen en la superficie del sistema de medición (es decir, al r_e radio externo o el radio interior r_i), pero a cierta distancia en el interior del anillo. Se ha demostrado (tanto por la teoría y experimento) que los valores representativos de τ_{rep} y γ_{rep} , según los cálculos de las ecuaciones (A.2) y (A.3), describen, una muy buena aproximación, el comportamiento del flujo de fluidos con un índice de poder de la ley local en el rango de 0,3 a 2.

El esfuerzo cortante, expresado en pascales, se calcula, utilizando las ecuaciones (A.1) y (A.2), desde el torque M medido en el cilindro interior (es decir, en el r_i) o en el cilindro exterior (es decir, en r_e), estos dos radios se expresan en metros.

$$\tau_i = \frac{M}{2\pi l r_i^2 C_L}$$

$$\tau_e = \frac{M}{2\pi l r_e^2 C_L} \quad \dots(A1)$$

$$\tau_{rep} = \frac{\tau_i + \tau_e}{2} = \left(\frac{1+\delta^2}{2\delta^2}\right) * \tau_i = \left(\frac{1+\delta^2}{2}\right) * \tau_e = \left(\frac{1+\delta^2}{2\delta^2}\right) * \left(\frac{M}{2\pi l r_i^2 C_L}\right) \quad \dots(A2)$$

donde, además de las mencionadas cantidades:

M = es el Torque, expresado en Newtons- metro;

δ = es la relación entre el radio del cilindro exterior y la del cilindro interior;

L = es la longitud, en metros, del interior del cilindro;

C_L = es un factor de corrección de efecto final que tiene en cuenta el torque que actúa en el extremo de las caras del sistema de medición (este factor de corrección depende de la geometría del sistema de medición y de las propiedades reológicas del líquido, y debe ser determinado experimentalmente para cada tipo de geometría de sistema de medición).

La representación de la velocidad de corte, expresado en radianes por segundo, se obtiene de:

$$\dot{\gamma}_{rep} = \omega * \frac{1+\delta^2}{\delta^2-1} \quad \dots(A3)$$

Donde ω es la velocidad de rotación, en radianes por segundo.

Si la frecuencia n de rotación se expresa en revoluciones por minuto, entonces,

$$\omega = \frac{2\pi n}{60} = 0.1047 n \quad \dots (A4)$$

A.3 GEOMETRÍA ESTÁNDAR (véase la Figura A.1)

Las dimensiones de este tipo de sistema de medición coinciden con un viscosímetro, se basan en las siguientes proporciones garantizar, un campo de flujo geoméricamente semejante para todas las tareas y los instrumentos básicos:

BIBLIOGRAFÍA

1. **A. H. Krall, Jan V. Songers.** *“Viscosity of Liquid Toluene at Temperatures from 25 to 150 °C and at Pressures up to 30 MPa”*, J. Chem. Eng. (1992), 37, 349-355.
2. **A. I. Victorov, N A. Smirnova.** *“Description of asphaltene polydispersity and precipitation by means of thermodynamic model of self-assembly Fluid Phase Equilibria”* 158-160 (1-2): 471-480.
3. **A. L. Burlingame, R. K. Boyd, S. J. Gaskell.** *“Mass Spectrometry”*, Anal. Chem. 70(16):647.
4. **A. Werner, F. Behar, J.C. Hemptinne, E. Behar** *“Thermodynamic properties of petroleum fluids during expulsion and migration from source rocks”*, Org. Geochem. 24 (1996), 1079-1095.
5. **A. Werner, F. Behar, J.C. Hemptinne, E. Behar** *“Viscosity and phase behaviour of petroleum fluids with high asphaltene content”*, Fluid Phase Equilibria 147 (1998), 343-356.
6. **A. Werner, F. Behar, J.C. Hemptinne, E. Behar.** *“A new viscosity model for petroleum fluids with high asphaltene content”*, Fluid Phase Equilibria 147 (1998), 319-341.
7. **A. W. Nash, A. R. Bowen.** *“The Principles and Practice of Lubrication”*, Chapman and Hall, London, 1929.
8. **B. P. Tissot, D.H. Welte.** *“El petróleo su formación y localización”*, Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, 1982.
9. **C. Curtis, R. Kopper, E. Decoster, A. Guzmán-García, C. Huggins.** *“Yacimientos de petróleo pesado”*, Oilfield Review, 2002.
10. **C. Ordoñez, L.F. Romero, M. Vargas.** *“Mecánica de fluidos”*, Mc Graw Hill.
11. **C. Pierre, L. Barré, A. Pina y M. Moan.** *“Composition and heavy oil reology”*, Oil & Gas Science and Technology, Vol. 59, No. 5, pp. 489-501, 2004.

12. **Eduardo Buenrostro-Gonzalez, Carlos Lira-Galeana.** “*Asphaltene Precipitation in Crude Oils: Theory and Experiments*”, American Institute of Chemical Engineers Journal, Vol. 50, No. 10, 2004.
13. **E. E. Graham, E. E. Klaus, and R. S. Badgley.** “*Determination of the viscosity shear behavior of polymer containing fluids using a single pass, high shear capillary viscometer*”, SAE Paper No. 841391 (1984).
14. **E. W. Merrill.** “*Coaxial-cylinder viscometer for non-Newtonian fluids*”, ISA J. **3**, 124-128 (1956).
15. **E. Y. Sheu, M. De Tar, D. A. Storm.** “*Rheological Properties of vacuum residue fraction in organic solvents*”, Fuel. 70:1151-1156, 1991.
16. **Fernando J. V. Santos, Carlos A. Nieto de Castro.** “*Standard Reference Data for the Viscosity of Toluene*”, J. Phys. Chem. Vol. 35, No. 1, 2006.
17. **F. J. Vieira dos Santos, C. A. Nieto de Castro.** “*Viscosity of Toluene and Benzene Under High Pressure*”, International Journal of Thermophysics, Vol. 18, No. 2, 1997.
18. **F. R. Eirich.** “*Rheology. Theory and Applications*”, Academic Press Inc. Publishers N.Y. 1956.
19. **Guillermo Centeno, Fernando Trejo, Jorge Ancheyta, Antonio Carlos.** “*Precipitación de asfaltenos del crudo Maya en un sistema a presión*”, Rev. Soc. Quím. Méx. 2004, 48, 179-188.
20. **G. Palma, G. Pezzin, L. Busulini.** “*Viscous heating in coaxial cylinder viscometers*”, Rheologica Acta, **6**(3), 259-264 (1967).
21. **H. Alboudwarej, R. Badry, A. Baker.** “*La importancia del petróleo pesado*”, Oilfield Review. Otoño 2008.
22. **H.A. Barnes, J.E Hutton y K. Walters F. R. S.** “*An Introduction to Rheology*”, Third impression, Elsevier Science Publishers B.V., 1993.
23. **H. Brenner, H. Happel.** “*Slow viscous flow past a sphere in a cylindrical tube*”, J. Fluid Mech. **4**, 195-213 (1958).

-
24. **H. Faxen**, "Die bewegung einer starren kugel langs der achse eines mit zaherer fussigkeit gefullten rohres", *Arkiv. Mat. Astronom. Fys.* **17**(1), 45-46 (1923).
25. **H. M. T. Avelino, J. M. N. A. Fareleira, W. A. Wakeham**. "Simultaneous Measurement of the Density and Viscosity of Compressed Liquid Toluene", *International Journal of Thermophysics*, Vol. 24, No. 2, 2003.
26. **Hakki Gücüyener, Mustafa Versan Kok, Taner Batmaz**. "End Effect Evaluation in Rheological Measurement of Drilling Fluids Using Coutte Coaxial Cylinder Viscometer", *Energy Sources*, 24:441–449, 2002.
27. **I. A. Wiehe**. "Asphaltene precipitation and solvent properties of crude oil Petroleum", *Sci & Tech. Int.* 16: 251.
28. **I. N. Kogan, L. I. Menes, N. Y. Parlashkevich**. "Continuous viscosity measurement with an ultrasonic viscometer", *Veshchestva*, **10**, 33-45 (1960).
29. **ISO 3219**. "Plastics –Polymers/resins in the liquid state or as emulsion or dispersions- Determination of viscosity using a rotational viscometer with defined shear rate", Second Edition, International Standard, 1993.
30. **J. C. Harper**. "Coaxial cylinder viscometer for non-Newtonian fluids", *Rev. Sci. Instrum.* **32**, 425-428 (1961).
31. **J. G. Delgado**. "Asfaltenos: composición, agregación y precipitación", Universidad de los Andes.
32. **J. G. Speight, R. B. Long, T. D. Trowbridge**. *Fuel*, 1984, 63, 616-620.
33. **J. G. Speight**, "Petroleum asphaltenes Part 1, Asphaltenes, Resins and the estructura of petroleum", *Oil & Gas Science and Tecnology*, Vol. 59, No. 5, pp. 467-477, 2004.
34. **K. Akbarzadeh, S. Allenson, J. Creek**. "Los asfaltenos: Problemáticos pero ricos en potencial", *Oilfield Review*, 2007.
35. **Kenneth R. Harris**. "Temperature and Density Dependence of the Viscosity of Toluene", *J. Chem. Eng.* (2000), 45, 893-897.
-

-
36. **K. Burdova, M. Porubska.** "New method for measuring the viscosities of dilute solutions using an ultrasonic viscometer", *Makrotest*, 67-69 (1980).
37. **K. Masuda, O. Okuma, M. Kanaji, T. Matsumara,** "Chromatographic characterization of preasphaltenes in liquefied products from Victorian Brown coal", *Fuel*. 75(9) 1065, 1996.
38. **L. Artok. Y. Su, Y. Hirose, M. Hosokawa, S. Murata, M. Nomura.** "Structure and Reactivity of Petroleum-Derived Asphaltene", *Energy & Fuel*. 13: 287-296, 1999.
39. **M. Alayon** "Asfaltenos: ocurrencia y floculación", Universidad de los Andes.
40. **M. J. Assael, N. K. Dalaouti, S. Polimatidou.** "The Viscosity of Toluene in the Temperature Range from 210 to 370 K at Pressures up to 30 MPa", *International Journal of Thermophysics*, Vol. 20, No. 5, 1999.
41. **M. J. Assael, N. K. Dalaouti, J. H. Dymond.** "The Viscosity of Toluene in the Temperature Range 210 to 370 K", *International Journal of Thermophysics*, Vol. 21, No. 2, 2000.
42. **M. J. Assael, H. M. T. Avelino, N. K. Dalaouti, J. M. N. A. Fareleira, K. R. Harris.** "Reference Correlation for the Viscosity of Liquid Toluene from 213 to 373 K at Pressures to 250 MPa", *International Journal of Thermophysics*, Vol. 22, No. 3, 2001.
43. **M. N Siddiqui, M. F. Ali.** "Studies on the aging behavior of the Arabian asphals", *Fuel*. 78(9): 1005-1015.
44. **M. S. Greenwood, J. A Bamberger.** "Ultrasonic sensor to measure the density of a liquid or slurry during pipeline transport", *Ultrasonics*, **40**(1), 413-417 (2002).
45. **M. S. Greenwood, J.C. Lail.** "Ultrasonic Fluid Densitometry and Densitometer", US Patent 5,708,191 (1998).
46. **M. S. Greenwood, R.V Harris.** "Pitch-catch Only Ultrasonic Fluid Densitometer", US Patent 5,886,250 (1999).
47. **N. Y. Parlashkevich, I. N. Kogan.** "Determining the viscosity of concentrated polymer solutions with an ultrasonic viscometer" *Plasticheskie Massy*, **1**, 49-52 (1965).
-

-
48. **Okechukwu, Bayo A.** "The effects of temperature and shear rate on the apparent viscosity of Nigerian oil sand bitumen", *Fuel Processing Technology* 60 (1999), 95-101.
49. **O. P. Strausz.** "Molecular Recognition in Aggregates Formed by Asphaltene and Resin Molecules from the Athabasca Oil Sand", *Energy & Fuel*. 13(2): 278-286, 1999.
50. **P. R. Herrington, F.A. Ball.** "Temperature dependence of asphalt oxidation mechanism", *Fuel*. 75: 1129.
51. **R. B. Bird, W.E. Steward, E.N. Lightfoot.** "Fenómenos de transporte", Ed. Reverté.
52. **R. E. Manning and W. A. Lloyd.** "Multicell high temperature high shear capillary Viscometer", *SAE Paper No. 861562* (1986).
53. **R. Mohamed, A. Ramos.,** *Energy & Fuels*, 13 (1999), 323.
54. **R.P. Chhabra, J.F. Richardson.** "Non-Newtonian Flow and Applied Rheology: Engineering Applications", Second edition, 2008.
55. **S. Acevedo, G. Escobar, M. A. Ranaudo, A. Rizzo.** "Molecular weight properties of asphaltenes calculated from GPC data for octylated asphaltenes", *Fuel*. 77(8): 853-858.
56. **S. Feng, A. L. Graham, P. T. Reardon, J. Abbot, L. Mondy.** "Improving Falling Ball Tests for Viscosity Determination", *J. Fluids Eng.* 128(1), 157-163 (2006).
57. **S. G. R. Ruttle, M. I. Stephenson.** "A high-pressure ultrasonic viscometer, in *Ultrason*". Int. Conf. Proc. Ed. L. J. Browne, I, 224-227, IPC Sci. Technol. Press, Guildford, England (1975).
58. **S. H. Sheen, H. T. Chien, A. C. Raptis.** "An ultrasonic instrument for measuring density and viscosity of tank waste", in *Science and Technology for Disposal of Radioactive Tank Wastes, Proceedings of the American Chemical Society Symposium on Science and Technology for Disposal of Radioactive Tank Wastes*, Ed. W. W. Schulz and N. J. Lombardo, 439-447, Plenum, New York, N. Y. (1998).
59. **S. L. Kokal, J. Najman, S. G. Sayegh, A. E. George.** "Measurement and Correlation of Asphaltene Precipitation from Heavy Oils by Gas Injection," *J. Can. Petrol. Technol.*, 31, 24 (1992).
-

-
60. **S. W. Rein, D. L. Alexander.** "Development of a high shear rate capillary viscometer", SAE Paper No. 800363 (1980).
61. **S. Peramanu, B. B. Pruden, P. Rahimi.** "Molecular Weight and Specific Gravity Distributions for Athabasca and Cold Lake Bitumens and Their Saturate, Aromatic, Resin and Asphaltene Fractions," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 3121 (1999).
62. **T. Bohlin.** "On the drag on a rigid sphere moving in a viscous liquid inside a cylindrical tube", *Trans. R. Inst. Tech.* (Stockholm), 155, 1-63 (1960).
63. **T. F. Yen, G. V. Chilingarian.** "Asphaltenes and asphalts 1: Development in petroleum science: 40A", Elsevier, The Netherlands, 1994.
64. **T. Nagy, K. Koczó.** "Correction of data measured with a rotational viscometer in the case of non-Newtonian liquids", 31(4), 221-231 (1987).
65. **V. N. Bindal, M. Chandra, J. N. Som.** "An ultrasonic viscometer for the measurement of dynamic shear viscosity of liquids", *Indian J. Pure and Appl. Phys.*, 21(3), 176-179 (1983).
66. **William D. Jr. McCain.** "The properties of petroleum fluids", Second Edition, Penn Well Books, 1990.
67. **W. L. Haberman, R. M. Sayre.** "David Taylor Model Basin", Report No. 1143, U.S. Navy Department, Washington DC. (1958).
68. **Yarranton, H. W., J. H. Masliyah.** "Molar Mass Distribution and Solubility Modeling of Asphaltenes," *AIChE J.*, 42, 3533 (1996).
69. **Y. I. Cho.** "The study of non-Newtonian flows in the falling ball viscometer", Ph. D. Dissertation, University of Illinois, Chicago, IL, USA. *Diss. Abstr. Int. B*, 41(1), 304-305 (1980).
70. **Y. I. Cho, J. P Hartnett, E. Y. Kwack.** "A study of wall effect for viscoelastic fluids in the falling ball viscometer", *Chem. Eng. Comm.* 6(1-3), 141-149 (1980).