

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA

ANÁLISIS REOLÓGICO DE EMULSIONES PREPARADAS CON
PETRÓLEO CRUDO ECUATORIANO Y AGUA PARA SU
TRANSPORTE POR TUBERIAS

TESIS PREVIA A LA OBTENCIÓN DEL GRADO DE MAGÍSTER EN SI STEMAS
DE TRANSPORTE DE PETRÓLEO Y DERIVADOS

HECTOR XAVIER RODRÍGUEZ PAREDES
xrodriguez@gmx.com

DIRECTOR: DR. JOHNNY ZAMBRANO
Johnny.zambrano@epn.edu.ec

Quito, agosto 2016

DECLARACIÓN

Yo, Héctor Xavier Rodríguez Paredes, declaro que el trabajo aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

La Escuela Politécnica Nacional, puede hacer uso de los derechos correspondientes a este trabajo, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y por la normatividad institucional vigente.

Xavier Rodríguez Paredes

CERTIFICACIÓN

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por el señor HÉCTOR XAVIER RODRÍGUEZ PAREDES bajo mi supervisión.

Doctor Johnny Zambrano
DIRECTOR DE PROYECTO

DEDICATORIA

El presente trabajo desarrollado lo dedico primeramente a mis padres: Marco Antonio Rodríguez y Carmen Elisa Paredes quienes han sido en la tierra y en el cielo respectivamente el apoyo incondicional en la superación y alcance de mis objetivos.

Seguidamente a mi esposa Magdalena, Doménica y Xavier Emilio mis hijos, quienes son la razón de mi vida.

AGRADECIMIENTO

Deseo expresar mi profundo agradecimiento a los directores de los Laboratorios de Química del departamento de Biotecnología, y de Reología del departamento de Ciencias de la Energía y Mecánica de la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, quienes permitieron la preparación de la emulsión y su posterior estudio en los equipos.

De igual manera mi sincero agradecimiento a la empresa Requimec, representantes de CLARIANT, quienes aportaron con los reactivos y especificaciones técnicas de los emulsificantes utilizados en la preparación de la emulsión.

Un reconocimiento especial tiene el Doctor Francisco Rubio de la Universidad de Málaga, quién a través de sus seminarios y experiencia, me encaminó en el estudio de la Reología.

Finalmente agradezco la dirección en el desarrollo de este trabajo al Magíster Edgar Cando y el Doctor Jhonny Zambrano, quienes aportaron con sugerencias y conocimiento en la elaboración de este documento.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1	Antecedentes	1
1.2	Objetivo General	3
1.3	Objetivos Específicos	3
1.4	Alcance	3
1.5	Justificación del Proyecto	4
1.6	Propiedades Generales y Clasificación del Petróleo	5
1.6.1	Fracciones y composición Química del Petróleo	5
1.6.2	Clasificación de los Crudos	6
1.6.2.1	De acuerdo a su composición química	6
1.6.2.2	Clasificación de acuerdo a la caracterización De la constante viscosidad-gravedad y factor de Kuop	7
1.6.2.3	De acuerdo a la Gravedad API	8
1.6.3	Grados API de los Crudos Ecuatorianos	9
1.7	Emulsiones	9
1.7.1	Introducción	9
1.7.2	Tipos de Emulsiones	11
1.7.3	Características de las Emulsiones	14
1.7.4	Formación de las Emulsiones	15
1.7.5	Agentes Emulsificantes	16
1.7.6	Características y Propiedades de las Emulsiones	17
1.8	Fundamentos de los Surfactantes	19
1.8.1	Energía Interfacial	19
1.8.2	Clasificación de los Surfactantes	21
1.9	Emulsiones Asfálticas	23

CAPÍTULO 2. REOLOGÍA DE CRUDOS PESADOS

2.1	Clasificación del Comportamiento de los Fluidos	24
2.1.1	Definición de Fluido Newtoniano	27
2.1.2	Fluidos No Newtonianos	31
2.1.3	Comportamiento Independiente del Tiempo	32
2.1.3.1	Fluidos de Comportamiento SHEAR-THINNING	33
2.1.3.2	Modelos Matemáticos para Comportamiento SHEAR-THINNING Y SHEAR-THICKENNING	34
2.1.3.3	Fluidos de Comportamiento SHEAR-THICKENNING	38
2.1.3.4	Comportamiento Viscoplastico	40
2.1.3.5	Comportamiento Dependiente Del Tiempo	43
2.1.3.6	Comportamiento Viscoelástico	45
2.2	Viscosidad de las Emulsiones	50
2.3	Reometría	54
2.3.1	Condiciones de Frontera o Restricciones En las Mediciones Reométricas	56
2.3.2	Tipos de Reómetros	58
2.4	Reología de las Emulsiones	62
2.5	Ecuaciones de Flujo en Estado Estacionario	64
2.5.1	Análisis Integral para un Volumen de Control	64
2.5.2	Ecuaciones de Movimiento	69
2.5.2.1	Solución a Flujo Laminar	71
2.5.2.2	Solución a Flujo Turbulento	73

CAPÍTULO 3. EXPERIMENTACIÓN

3.1	Materiales	77
3.2	Equipo Experimental	78
3.3	Procedimiento Experimental	79
3.4	Preparación de la Emulsión	79
3.5	Pruebas Reológicas en la Emulsión Preparada	90
3.5.1	Prueba Reológica en Flujo Cortante Estacionario	90
3.5.2	Prueba Reológica de Viscosidad de Corte Oscilatorio	91
3.5.3	Prueba Reológica a Diferentes Temperaturas	92

CAPÍTULO 4. ANÁLISIS DE FLUJO EN ESTADO ESTACIONARIO EN TUBERÍAS PARA FLUIDOS NO NEWTONIANOS

4.1	Características Generales	95
4.2	Líneas de Energía y Gradiente Hidráulico	95
4.3	Flujo No Newtoniano en Tuberías	97

CAPÍTULO 5. ANÁLISIS DE RESULTADOS

5.1	Curvas de Crudo Pesado a Diferentes Temperaturas	100
5.2	Curvas de la Emulsión Preparada a Diferentes Temperaturas	110
5.3	Modelos Matemáticos de Viscosidad y Comportamiento De Flujo para Crudo Pesado	118
5.4	Modelos Matemáticos de Viscosidad y Comportamiento De Flujo para la Emulsión	121
5.5	Discusión de Resultados	123

CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

6.1	Conclusiones	124
6.2	Recomendaciones	125
	Referencias	126
	Bibliografía	128
	Anexos	131

SÍMBOLOS Y NOMENCLATURA

A	Área
$\frac{A}{S}$	Área específica superficial
Cp	Centipoise
d	Diámetro de la tubería
$\frac{d}{d_0}$	Derivada material
e	Energía total
F	Fuerza
f	Factor de fricción
f^{-1}	Función inversa
g	Gravedad
G	Módulo de corte
G'	Módulo de almacenamiento
G''	Módulo de pérdida
h	Entalpía
h_{*+}	Pérdida de energía
HLB	Balance Hidrofílico-Lipofílico
h_{*+}	Factor de caracterización
L	Longitud o tramo de tubería
m	Índice de comportamiento de flujo
$\frac{m}{m_0}$	Masa de las gotas en la emulsión
$\frac{m}{m_0}$	Masa total de la emulsión
\dot{m}	Flujo másico
\vec{m}	Vector cantidad de movimiento
n	Coefficiente de consistencia de flujo
η	Viscosidad aparente
η_5	Viscosidad inicial
η_{∞}	Viscosidad infinita

4_{786}	Viscosidad después de aplicar el esfuerzo
4_{785}	Viscosidad al inicio de aplicar el esfuerzo
4)	Viscosidad compleja
4_9	Viscosidad de la fase dispersa
4.	Viscosidad de a fase continua
ξ	Vector unitario normal
nm	Nanómetro
O/W	Emulsión aceite en agua
p	Presión
=>	Variación en la presión
Q	Caudal
?1	Flujo de calor por unidad de masa
?1@7\$	Flujo de calor neto
A ¹	Flujo de calor
r, R	Radio de la tubería
B	Reynolds generalizado
B)	Reynolds generalizado para fluidos No Newtonianos
C ₇	Número de Reynolds
S	Gravedad específica
t	Tiempo
°T	Temperatura
Tb	Punto de Ebullición molal promedio
u*	Velocidad de fricción
\mathcal{E}	Energía interna
F ₇	Viscosidad dinámica de la emulsión
F.	Viscosidad dinámica del crudo
V	Velocidad
\mathcal{E}	Vector velocidad
G	Velocidad en el centro de la tubería

$G_{\#}$	Volumen de las gotas de la emulsión
G_0	Volumen de la emulsión
H^1	Trabajo mecánico
W/O	Emulsión agua en aceite
x,y,z	Ejes coordenados
$I \cdot 8 I_j$	Cotas de altura
K	Fracción de volumen de la fase dispersa
K_L	Fracción de masa dispersa
M	Densidad
M	Densidad de la fase continua
M_j	Densidad de la fase dispersa
N	Esfuerzo cortante
O1	Velocidad de deformación
P	Viscosidad cinemática
Q	Esfuerzo normal
R	Parámetro de ajuste de curva
N_s	Esfuerzo de fluencia
O	Deformación unitaria
S	Frecuencia de oscilación
T	Ángulo de desfase
U	Fracción volumétrica
V_i	Integral sobre la superficie de control
V_w	Integral sobre el volumen de control
X Y	Grupo Pi uno
Z	Factor de rugosidad
N_t	Esfuerzo cortante en la pared de la tubería

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1 ANTECEDENTES

El incremento en las necesidades energéticas y el decremento en las reservas de crudos ligeros proyectadas para los próximos 15 años en nuestro país, presentan a los crudos pesados como un recurso hidrocarburífero relevante para su explotación. Estas fuentes están ubicadas, principalmente, en las zonas de Pungarayacu en la provincia del Napo al pie de la cordillera Oriental, Oglan en Pastaza, Imuya-Tiputini-Tambococha-Ishpingo (ITT) y Conambo hacia el sur.

Ecuador, según fuentes estatales, dispone de unas reservas de crudo pesado de aproximadamente 3001 millones de barriles.

A nivel mundial, de acuerdo al boletín de la International Energy Agency (IEA) y el World Energy Council, la demanda de energía crecerá en un 66% para el año 2030 (Langevin D., 2004). Para cubrir esta necesidad será necesario contar con todas las fuentes de energía y los hidrocarburos seguirán teniendo un rol protagónico

Para satisfacer esta demanda dada la magnitud de las reservas de los crudos pesados, representarán el 15% de crecimiento de suministro de petróleo entre los años 2000 y 2030.

El transporte de estos crudos representa un alto costo para la industria el que está en función del método implementado por la empresa, siendo estos: Calentamiento, Dilución, Upgrading, Formación de Emulsiones y por Flujo Anular. (Saniere A, Henaut L., 2004).

El método por calentamiento se basa en la disminución de la viscosidad con el incremento de temperatura del hidrocarburo, el fluido se transporta por tuberías convenientemente aisladas y calentadas. Un ejemplo es el Oleoducto de Alaska que transporta crudo a 50°C.

El diseño de este tipo de oleoductos demanda muchas consideraciones técnicas, altos costos y problemas de corrosión en las líneas.

En la dilución se mezcla el crudo con un hidrocarburo menos viscoso o con un diluyente para el transporte. El diluyente puede ser gas natural condensado muy ligero (C_1 o Pentano Plus) componente del gas natural o con keroseno o nafta.

Existe aproximadamente una relación exponencial entre la viscosidad resultante de la mezcla y la fracción de volumen del diluyente, lo que hace al método muy

eficiente; pero se requiere de al menos un 30% por volumen de diluyente lo que supone aumentar la capacidad de la tubería y el reciclaje del diluyente.

El método de las emulsiones consiste en dispersar el crudo pesado en agua en forma de gotas estabilizadas empleando un surfactante lo que reduce considerablemente la viscosidad. La emulsión resultante tiene una viscosidad en el rango de 50-200 cp en condiciones de operación del oleoducto y es particularmente estable.

En el método de Upgrading se trata de modificar la composición de los crudos pesados haciéndolos menos viscosos utilizando la tecnología del hidrotratamiento tradicionalmente empleado en las refinerías.

En el método de transporte por flujo anular, una capa delgada de agua rodea al núcleo del crudo actuando como un lubricante haciendo que la presión necesaria de bombeo para el flujo lubricado sea comparable únicamente a la necesaria para bombear agua. En la Tabla 1 se resumen los cinco métodos.

Tabla 1. Métodos para el Transporte de Crudos pesados por Oleoductos

	Calentamiento	Dilución	Upgrading	Emulsiones	Flujo Anular
Diámetro de Tubería Requerido	Normal	Mayor	Normal	Mayor	Normal
Corrosión	Potencial	Ninguna	Ninguna	Potencial	Potencial
Inversiones Adicionales	Normal (Calentadores)	Alta (Sistema de diluyente paralelo)	Alto (Refinería de Campo)	Normal/Alto (Sistema de suministro)	Normal/Alto (Sistema de Aplicación)
Problemas Ambientales	Fuentes de Electricidad	No Específico	No Específico	Agua (Tratamientos de Separación)	Agua (Tratamiento)

1.2 OBJETIVO GENERAL

Evaluar los ensayos reológicos de emulsiones preparadas con muestras de petróleo pesado procedente del Oriente Ecuatoriano y agua para reducir la viscosidad y facilitar su transporte por ductos.

1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Describir las propiedades y características de los petróleos pesados ecuatorianos.
- Preparar emulsiones de petróleos pesados procedentes de varias zonas del Oriente y agua utilizando un emulsificante que resulta de la mezcla de dos surfactantes aniónicos y no-iónicos para conseguir una emulsión tipo asfáltica con reducción de la viscosidad en los crudos pesados.
- Estudiar las propiedades reológicas de las emulsiones con crudo pesado para el transporte por tuberías.
- Construir y acoplar los modelos reológicos que se ajustan a las curvas obtenidas con el propósito de predecir el comportamiento de flujo de las emulsiones en su transporte
- Comparar el comportamiento de flujo para el transporte de petróleo crudo y para el de una emulsión.

1.4 ALCANCE

Se prepararán emulsiones tipo asfálticas con crudo pesado y agua en el laboratorio de Química de la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, bajo formulaciones especificadas por el fabricante del emulsificante la empresa CLARIANT. Estas emulsiones se someterán a ensayos de flujo cortante estacionario, las mismas que muestran cómo cambia el material en respuesta a una deformación continua. El equipo utilizado será un reómetro híbrido que mide las propiedades de viscosidad y esfuerzo en función de la rapidez de deformación cuya geometría se ajustará a las recomendaciones y normas proporcionadas por el fabricante TA INSTRUMENTS.

Posteriormente se someterán las emulsiones preparadas a flujo cortante oscilatorio. En esta condición se aplicarán pequeñas deformaciones sinusoidales, haciendo que la estructura del fluido no sea afectada significativamente. Los resultados de esta prueba nos proporcionaran dos parámetros denominados G' (módulo de almacenamiento) y G'' (módulo de pérdida) que predicen un comportamiento visco-elástico de la emulsión.

Tanto los resultados tabulados como las curvas proporcionadas por el Reómetro híbrido serán analizadas para ajustarlas a modelos Reológicos convenientes y predecir el comportamiento del fluido como una emulsión según los modelos para los fluidos No- Newtonianos.

La variación de la temperatura en cada ensayo, nos permitirá comprobar la dependencia de la viscosidad con la temperatura.

1.5 JUSTIFICACIÓN DEL PROYECTO

El petróleo pesado de entre 10 y 20 grados API constituye el 15% de las reservas mundiales, pero presenta una dificultad y un costo elevado en su transporte. Los hidrocarburos son mezclas complejas de compuestos de carbono e hidrógeno desde los gases más simples como el metano hasta grandes moléculas asfálticas con altos pesos moleculares. Esta variación química se traduce en variación de viscosidad en el rango desde fracciones de Centipoise hasta millones de Centipoises y comportamientos reológicos desde perfectamente Newtonianos hasta altamente No-Newtonianos y de semejanza Visco-Elástica. Por esta razón, la descripción y la caracterización Reológica de los crudos pesados requieren una extensa variedad de técnicas experimentales y predicción de su comportamiento en el flujo en tuberías. Para el transporte de crudos pesados es necesario disminuir su viscosidad empleando técnicas como el calentamiento, dilución, flujo anular lubricado o preparación de emulsiones de petróleo crudo y agua. La última técnica es la más viable económicamente y en la actualidad está siendo empleada a nivel mundial.

En la industria hidrocarburífera ecuatoriana, el transporte por oleoducto se realiza mediante el calentamiento del crudo a una temperatura media de 60 a 70°C con un elevado costo energético siendo necesario disponer de otras alternativas de transporte por oleoductos para los petróleos pesados, como el de transportarlo empleando emulsiones de crudo pesado y agua.

Esta alternativa demanda conocer las propiedades del nuevo fluido formado y los modelos matemáticos para predecir el comportamiento durante su transporte por tuberías.

La forma eficiente de transporte se logra con la ayuda de agentes surfactantes. Se favorece la estabilidad del crudo por la concentración del surfactante que contribuye a disminuir la tensión superficial entre el crudo y el agua. De esta forma el crudo pesado se transporta en forma de finas gotas de petróleo en una fase continua que comprende agua como componente principal.

1.6 PROPIEDADES GENERALES Y CLASIFICACIÓN DEL PETRÓLEO

1.6.1 FRACCIONES Y COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL PETRÓLEO

El petróleo es una mezcla compleja de varios compuestos orgánicos. Este consiste de diferentes hidrocarburos y compuestos heteroatómicos. Una propiedad importante del petróleo es su composición fraccional. Esta propiedad se determina en el laboratorio calentando lentamente el petróleo y separándolo en fracciones que tienen rangos específicos de ebullición. Cada fracción es caracterizada por la temperatura a la que empieza la ebullición, así como la temperatura a la cual finaliza la ebullición.

Industrialmente el fraccionamiento se realiza por el método de rectificación. Usando este método las fracciones con punto de ebullición de hasta 350°C se separan a presión atmosférica. Estas se denominan fracciones ligeras. Usualmente, durante la rectificación atmosférica, se obtienen las siguientes fracciones individuales:

- a) Empieza la ebullición a 140°C; Se obtiene fracción de gasolina
- b) Entre 140°C-180°C; Se obtiene napta pesada
- c) Entre 180°C-240°C; Se obtiene fracción de keroseno
- d) Entre 240°C-350°C; Se obtiene fracción de diésel

El residuo que queda después de la destilación atmosférica. Esta fracción con un punto de ebullición superior a 350°C se sigue destilando a baja presión o en vacío.

Todas las fracciones obtenidas de los residuos atmosféricos se denominan fracciones pesadas. Por otro lado, los productos obtenidos en un proceso secundario de las fracciones pesadas se consideran fracciones ligeras si el punto de ebullición de la fracción es menor a 350°C, y para ser fracciones pesadas si su punto de ebullición empieza en los 350°C.

1.6.2 CLASIFICACIÓN DE LOS CRUDOS

1.6.2.1 De acuerdo a su Composición Química

Los hidrocarburos presentes en el crudo se clasifican en tres grupos:

- 1) Parafinas
- 2) Naftenos
- 3) Aromáticos

Existe también un cuarto grupo las Olefinas que se forman durante el proceso de deshidrogenación de las parafinas y los naftenos.

PARAFINAS

La serie parafínica de hidrocarburos se caracteriza por la regla de que los átomos de carbono se conectan mediante un simple enlace y los otros compuestos se saturan con átomos de hidrógeno. La fórmula general para las parafinas es



OLEFINAS

No se encuentran de manera natural, pero se producen artificialmente. Son similares en estructura a las parafinas, pero al menos dos átomos de carbono se juntan mediante enlace doble. La fórmula general es $C_n H_{2n}$ (McCain William., 1990)

NAFTENOS

Los hidrocarburos cicloparafínicos en los que todos los enlaces de los átomos de carbono están saturados con hidrógeno se denominan Naftenos. Hay muchos tipos de naftenos presentes en los crudos excepto en los compuestos de peso molecular bajo como el ciclopentano o ciclohexano.

ARÓMATICOS

La serie de hidrocarburos aromáticos son física y químicamente muy diferentes de las parafinas y naftenos. Los hidrocarburos aromáticos contienen anillos de benceno no saturado pero muy estable y frecuentemente se comportan como compuestos saturados.

ASFÁLTICOS

Constituyen una cuarta clase sugerida de base híbrida, que incluye crudos asfálticos con una pequeña cantidad de parafinas. En la Tabla 2 se representa la clasificación de los crudos según su composición química.

Tabla 2. Clasificación de los crudos de acuerdo a su composición química

Clase de Crudo	Composición en fracción de peso (%) a 250-300°C				
	Parafínico	Nafténico	Aromático	Cera	Asfáltico
Parafínico	46-61	22-32	12-25	1.5-10	0.6-6
Parafínico-Nafténico	42-45	38-39	16-20	1-6	0-6
Nafténico	15-26	61-76	8-13		0-6
Parafínico-Nafténico-Aromático	27-35	36-47	26-33	0.5-1	0-10
Aromático	0-8	57-78	20-25	0-0.5	0-20

Adaptado de: Simanzhenkov Vasily, Idem R., 2005

1.6.2.2 Clasificación de acuerdo a la caracterización de la constante viscosidad-gravedad

La constante viscosidad-gravedad junto con el factor de Kuop, han sido utilizados como métodos para clasificar a los crudos. Ambos parámetros se emplean para proporcionar un indicativo de la parafinidad del petróleo. Sin embargo, la constante viscosidad-gravedad es uno de los índices propuestos para caracterizar a los crudos y se calcula con:

$$K = 0.24 * \frac{0.022 \log \gamma_{48.64} - 35.5}{0.755} \quad (1)$$

Donde $\gamma_{48.64}$ es la gravedad específica a 48.64°C, ν_{99} es la viscosidad Saybolt a 99°C. Esta constante determina un valor particular que indica el predominio de la composición parafínica o cíclica. A menor número, mayor contenido parafínico.

El factor de caracterización K_{689} y la gravedad específica 60/60 °F, son las propiedades que se utilizan para la clasificación de los crudos como lo muestra la tabla 3.

Este factor tiene por fórmula (García.F., 2004):

$$K_{689} = \frac{\gamma_{60/60} \nu_{68.9}}{(\quad)} \quad (2)$$

Tb: Punto de Ebullición molal promedio, °F

S: Gravedad Específica a 60°F.

Valores típicos del factor 1_{689} para diferentes hidrocarburos y productos de petróleo se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3. Factor de 1_{689} para los hidrocarburos

Hidrocarburo	Factor 1_{689} @AB
Parafínicos Normales e ISO	13
Peso Relativo de sus cadenas y anillos son equivalentes	12
Nafténicos puros o Aromáticos	11
Aromáticos puros	10
Parafinosos	12.5-13
Nafténicos y Aromáticos	10-11

Adaptado de: García F., 2004

1.6.2.3 De acuerdo a la Gravedad API

Los crudos de acuerdo a la Gravedad API (medida de la densidad) se clasifican como lo presenta la Tabla 4.

Tabla 4. Clasificación de acuerdo al grado API (American Petroleum Institute)

Gravedad °API	Crudo
>39.0	Superligero
39.0-31.1	Ligero
31.1-22.3	Medio
22.3-10.0	Pesado
10.0	Extrapesado

Adaptado de: García F., 2004

1.6.3 GRADOS API DE LOS CRUDOS ECUATORIANOS

Los crudos que se producen en los bloques y campos hidrocarburíferos en la Amazonía Ecuatoriana presentan los grados API que constan en la Tabla 5.

Tabla 5. Grado API de los Crudos Ecuatorianos

LOCALIZACION	GRADO API	GRAVEDAD ESPECIFICA
Bermejo	30-36	0.876-0.844
Tetete	30-32	0.876-0.865
Secoya	29-33	0.881-0.860
Shuara	28-33	0.887-0.860
Shushuqui	28-32	0.887-0.865
Cuyabeno	27	0.892
Sangahuari	23-30	0.915-0.876
Charapa	20-36	0.934-0.844
Cachiyacu	18	0.946
Danta	17	0.952
Tambococha	16	0.959
Ishpingo	16	0.959
Tiputini	15	0.965
Dayuno	13	0.979
Oglan	12	0.986

Adaptado de: Rivera R., 1997

1.7 EMULSIONES

1.7.1 INTRODUCCIÓN

Las emulsiones de petróleo y agua se pueden encontrar en las diferentes etapas de las actividades hidrocarburíferas como, durante la perforación, producción, transporte y procesamiento del crudo, ya sea en los reservorios de hidrocarburos, barrenos de perforación, sistemas de transporte y refinerías.

Es necesario tener conocimiento de las emulsiones de petróleo para controlar y mejorar los procesos en todas sus etapas. En los últimos cuarenta años se han desarrollado estudios para entender estos sistemas complejos. Sin embargo, se tienen preguntas sin responder relacionadas con el comportamiento peculiar de estas emulsiones.

La complejidad proviene de la composición de los crudos, en particular de las moléculas superficiales activas contenidas en el crudo. Estas moléculas cubren un gran rango de estructuras químicas, pesos moleculares y valores del HLB (Balance Hidrofilico-Lipofílico), estos pueden interactuar entre ellos mismos y/o

Reorganizarse en la interfaz agua/aceite. Sistemas más complejos de las emulsiones de petróleo pueden contener sólidos y gases.

Una emulsión es una dispersión (gotitas) de un líquido en otro líquido inmiscible. La fase que está presente en la forma de gotas es la fase dispersa o fase interna, y la fase en que las gotas se suspenden se denomina fase continua o fase externa. En las emulsiones de petróleo uno de los fluidos es acuoso y el otro es crudo. La cantidad de agua que se emulsifica con el petróleo varía ampliamente; puede ser de menos del 1% y a veces mayor al 80%; para crudos pesados está en el rango de 10 al 35% en volumen.

Durante la fase de producción de petróleo, el agua incrementa los costos unitarios de producción; ya que debe ser separada del crudo, tratada y dispuesta adecuadamente.

La tendencia a formar emulsiones estables o inestables varía ampliamente entre los diferentes crudos. Debido a esta variedad y composición los crudos pueden exhibir amplios rangos de viscosidad y densidad, que sirven para clasificar a los crudos como ligeros, pesados y bituminosos. Ver la Tabla 6.

Tabla 6. Rangos de viscosidad y densidad para diferentes tipos de crudos

Hydrocarburo	Rango de Viscosidad(mPa*s) A la °T de la reserva	Rango de Densidad(Kg/ C ³ / A 15.6°C
Crudos Livianos	<10000	<934
Crudos Pesados	<10000	934-1000
Crudo extra-pesado	<10000	>1000
Bitumen(Alquitrán)	>10000	>1000

Adaptado de: García F., 2004

Las emulsiones pueden tener una amplia gama de viscosidades de manera particular las formadas por agua dispersa en aceite (W/O) o aceite en agua(O/W). Cuando estas diferentes clases de crudos se emulsifican, las emulsiones formadas pueden tener una mayor, igual o menor viscosidad que la componente oleosa del crudo, dependiendo de la naturaleza de la emulsión formada, concentración y características del surfactante.

Como se observa en la Tabla 7, las emulsiones pueden ser deseables o indeseables, por ejemplo, la emulsión formada por el fluido de perforación, sirve como lubricante para las puntas de la cuchilla y permite llevar los recortes hacia la superficie; esta clase de emulsión es deseable. Una emulsión puede ser deseable en un estado de la fase de producción de crudo e indeseable en la siguiente.

Tabla 7. Tipos de Emulsiones en la Industria del Petróleo

Ocurrencia	Tipo de Emulsión
Emulsiones Indeseables	
Emulsiones en el cabezal del pozo	W/O
Emulsiones con gasolina(marítimas)	W/O
Espumas, proceso de flotación se arena crudo	W/O o O/W
Espumas diluidas, proceso de flotación de arena crudo	O/W/O
Emulsiones en derrames de crudo	W/O
Emulsiones en la reducción de las cisternas	O/W
Emulsiones Deseables	
Emulsiones para el transporte por tuberías de crudos pesados	O/W
Lodos con proceso de flotación arena crudo	O/W
Emulsión con fluido de perforación y lodos	O/W
Emulsión con fluido de perforación y lodos con base de petróleo	W/O
Emulsiones de asfalto	O/W
Emulsiones de crudo recuperado	O/W

Adaptado de: Schramm L, Kutay S., 2000

1.7.2 TIPOS DE EMULSIONES

Las emulsiones de crudo y agua son clasificadas en tres amplios grupos:

- i) Agua en Aceite(W/O)
- ii) Aceite en Agua(O/W)
- iii) Sistemas Múltiples o Emulsiones Complejas(O/W/O) y (W/O/W)

Las emulsiones (W/O) consisten en gotitas de agua en una fase de aceite continua, mientras que las emulsiones(O/W) consisten en gotitas de aceite en una fase continua de agua. La figura 1, muestra los tipos básicos de emulsiones y un sistema múltiple.

La figura 2, muestra una micrografía de una emulsión W/O y de una emulsión O/W.

La figura 3, muestra una micrografía de una emulsión múltiple W/O/W.

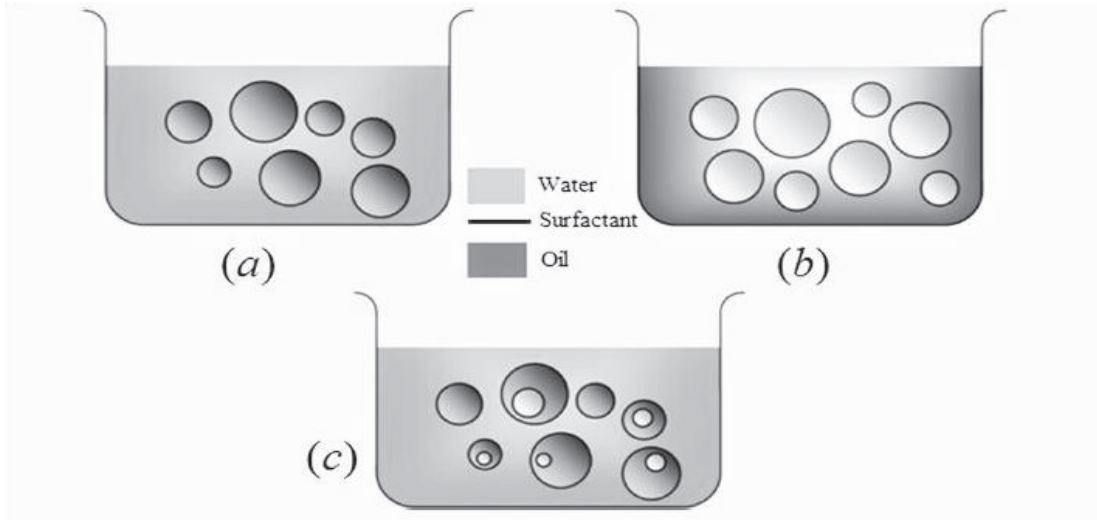


Figura 1. Tipos de Emulsiones: a) O/W b) W/O y c) W/O/W. Adaptado de: Hoshyargar V (2011)

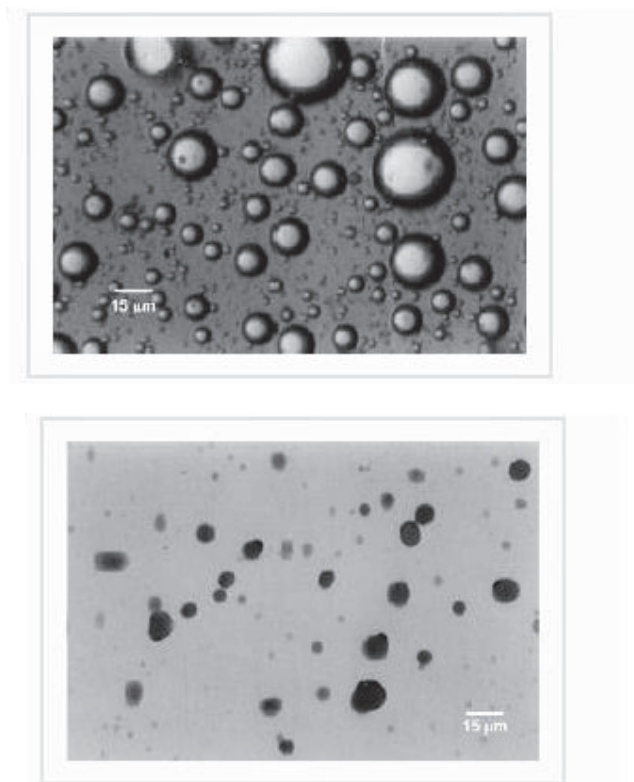


Figura 2. Foto-Micrografía de una emulsión W/O y de una emulsión O/W. Adaptado de: SPE International (2012)

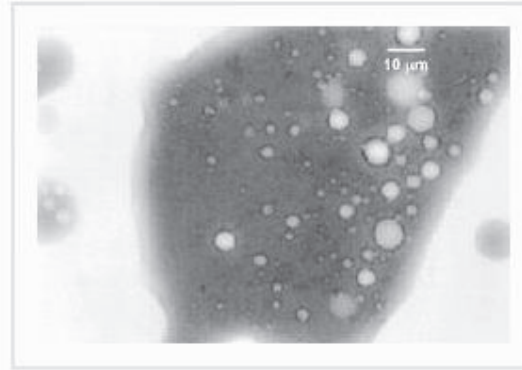


Figura 3. Foto-Micrografía de una emulsión W/O/W. Adaptado de: SPE International (2012)

Establecidas las fases de aceite y agua, el tipo de emulsión depende de varios factores. Como regla general, cuando la fracción por volumen de una fase es muy pequeña comparada con la otra, la fase que tiene la fracción menor es la fase dispersa y la otra es la fase continua. Cuando la proporción por volumen de la fase es cercana a 1 (proporción 50:50), entonces los otros factores determinan el tipo de emulsión formada.

Las emulsiones también se clasifican por el tamaño de las gotas en la fase continua. Cuando las gotas dispersadas son mayores a $0.1 \mu\text{m}$, la emulsión es una macro emulsión; son termodinámicamente inestables (las dos fases se separarán algún tiempo después a causa de la tendencia de la emulsión a reducir la energía interfacial por coalescencia y separación).

Sin embargo, la coalescencia de las gotas puede ser reducida y hasta eliminada a través de un mecanismo de estabilización. La mayor parte de las emulsiones de crudos pertenecen a esta categoría.

Las microemulsiones se forman espontáneamente cuando dos fases inmiscibles se juntan a causa su extremadamente baja energía interfacial, tienen tamaños de gotas menores a los 10 nm , y se consideran termodinámicamente estables.

1.7.3 CARACTERÍSTICAS DE LAS EMULSIONES

La concentración de las gotas en una emulsión determina un rol importante en el costo, apariencia, textura, estabilidad e inclusive el sabor como en las emulsiones alimenticias

Es por esto importante poder especificar y definir la concentración de gotas de las emulsiones. La concentración de las gotas usualmente se describe en términos de la fracción de volumen de la fase dispersa (V_d), que es igual al volumen de las gotas de la emulsión (V_E) dividido para el volumen total de la emulsión (V_F): $G = \frac{V_d}{V_F}$. Algunas veces es más conveniente expresar la concentración de las gotas en términos de la fracción de masa dispersa (G_K), que es igual a la masa de las gotas de una emulsión (M_E) dividido para la masa total de la emulsión (M_F): $G_K = \frac{M_d}{M_F}$; Frecuentemente la concentración de las gotas se expresa como porcentaje másico, o volumétrico. La fracción de masa y fracción volumétrica se relacionan a través de las ecuaciones:

$$G_K = \frac{G M_d}{M_c G N, O * G / M_c} \quad (3)$$

$$G = \frac{G_K M_c}{M_c G_K N, O * G_K / M_d} \quad (4)$$

Donde M_c y M_d son las densidades de las fases continua y dispersa, respectivamente.

Una de las características más importantes de una emulsión es su inherente inestabilidad, aún si las gotas dispersas son pequeñas, la gravedad ejerce una fuerza importante sobre ellas y después de un tiempo de juntan unas con otras para formar gotas más grandes que tienden a depositarse en el fondo o se elevan a la parte superior de la mezcla. Este último proceso hace que las fases interna y externa se separen en sus dos componentes originales. Dependiendo de cómo se formule la emulsión y el medio externo al que está expuesto, esta separación puede tomar minutos, meses o años.

1.7.4 FORMACIÓN DE LAS EMULSIONES

Para la formación de una emulsión son necesarios agua, el crudo, surfactante y energía requerida para expandir la interface. Sea PQ_R (donde PQ es el incremento en el área interfacial cuando el crudo con área Q_c produce un gran número de gotas con área Q_g ; $Q_g \gg Q_c$, T es la tensión superficial). Como T es positiva, la energía para expandir la interface es grande y positiva. Este término de energía no puede ser compensado por una pequeña entropía de dispersión ΔP (que también es positiva) y la energía libre total de formación de una emulsión P' dada por (Tharwat F., 2013):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta H - T\Delta S + \Delta P \Delta V \quad (5)$$

A temperatura constante

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S + \Delta P \Delta V \quad (6)$$

Es positiva. Así la formación de la emulsión no es espontánea y se requiere de energía para producir las gotas.

Los surfactantes juegan un rol muy importante en la formación de las emulsiones ya que disminuyen la tensión superficial y también previenen la coalescencia de formación de nuevas gotas. En la figura 4 se muestran la ruptura de las gotas, adsorción del surfactante, y colisión de las gotas.

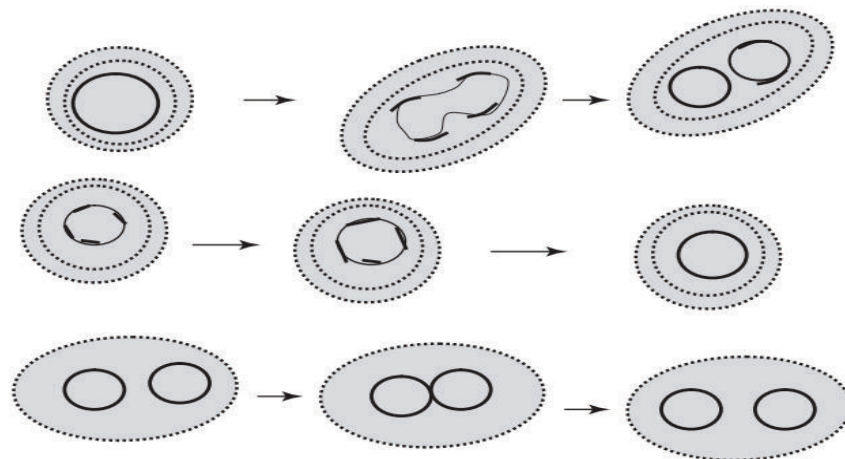


Figura 4. Representación esquemática de los procesos que ocurren en la formación de una emulsión. Adaptado de: Tharwat F. (2009)

1.7.5 AGENTES EMULSIFICANTES

Las sustancias surfactantes son moléculas anfifílicas (moléculas que pueden dividirse en dos partes, de un lado la parte polar que contiene heteroátomos como O, S, N, P y la otra parte un grupo apolar compuesto generalmente por un hidrocarburo parafínico) que tienden a ubicarse en la interfase entre fluidos que presentan diferentes grados de polaridad

El tipo más simple de surfactante es el ion Z^{\pm} , que puede ser específicamente adsorbido en las gotas de la emulsión produciendo así una carga. Una doble capa eléctrica se puede producir generando repulsión electrostática. Este proceso no es práctico. Los emulsificantes más efectivos son surfactantes noniónicos que pueden ser usados para emulsificar emulsiones del tipo O/W o W/O.

Aún más estos pueden estabilizar la emulsión contra la floculación y coalescencia. Surfactantes de tipo iónico tales como del sulfato dodecyl puede ser usado como emulsificante (para emulsiones O/W), pero el sistema es sensible a la presencia de electrolitos. La mezcla de surfactantes, por ejemplo, iónicos y noniónicos o mezclas de surfactantes noniónicos pueden ser más efectivas en la emulsificación y estabilización de una emulsión.

Algunos compuestos como los ácidos grasos de cadena corta son anfifílicos o anfipáticos, es decir, tienen una parte que tiene afinidad por un medio nopolar y una parte que tiene afinidad por un medio polar. Estas moléculas forman monocapas orientadas en interfaces y muestran actividad superficial (disminuyen la tensión superficial o la del medio en el que se encuentran disueltos). Los surfactantes se definen como moléculas capaces de asociarse para formar micelas (agregados organizados de un gran número de moléculas). También se los nombra como agentes tensoactivos, o anfifilos. Algunas propiedades no comunes de las soluciones de surfactantes acuosas pueden ser atribuidas a la presencia en la cabeza de la micela de un grupo hidrofílico y en la cola de una cadena hidrofóbica. La cabeza de tipo polar o iónico usualmente interactúa fuertemente con el ambiente acuoso en el cual es disuelto vía interacciones dipolo-dipolo o ion-dipolo. Esta naturaleza del grupo polar se utiliza para clasificar a los surfactantes.

1.7.6 CARACTERISTICAS Y PROPIEDADES DE LAS EMULSIONES

Las emulsiones de petróleo se caracterizan por sus propiedades, las que incluyen: apariencia y color, tamaño de las gotas, porciones de sedimentos básicos y agua y las viscosidades interfaciales y aparente (Schramm L.,2000).

APARIENCIA Y COLOR

El color y la apariencia son formas sencillas de caracterizar una emulsión. Esta caracterización resulta sencilla si la emulsión es transferida a un tubo de ensayo cónico y centrifugada. El color de la emulsión puede variar ampliamente dependiendo del contenido de aceite/agua, y las características del crudo y del agua.

Los colores comunes en las emulsiones son café rojizo oscuro, gris o café negruzco, sin embargo pueden presentar cualquier color dependiendo del tipo de crudo o agua presente en la región de formulación de la emulsión. La brillantez de una emulsión se utiliza para caracterizarla. Una emulsión generalmente se ve turbia y opaca a causa de la dispersión de la luz en la interface aceite/agua. Cuando una emulsión tiene un diámetro de gotas pequeño (area superficial grande), presenta un color claro. Cuando la emulsión tiene gotas de diámetro grande (area superficial interfacial pequeña), generalmente se ve oscura y menos brillante.

TEXTURA

La textura de una emulsión frecuentemente refleja la fase externa. Así las emulsiones O/W usualmente se sienten acuosas o cremosas, mientras que las emulsiones W/O se sienten oleosas o grasosas. Esta distinción se hace menos evidente mientras aumenta su viscosidad, de tal forma que una emulsión O/W muy viscosa se sentirá grasosa.

CONDUCTANCIA

Las emulsiones O/W usualmente tienen un alta conductancia específica similar a la fase acuosa en si pero las emulsiones W/O tienen una muy pequeña conductancia específica

INVERSIÓN

Si una emulsión es muy concentrada, probablemente se invertirá (transformacion de una emulsión O/W en W/O o viceversa) cuando se diluya con una fase interna adicional.

FLUORESCENCIA

Es la propiedad que tienen ciertos elementos químicos denominados fluoróforos (parte de una molécula) o fluorocromos (marcador colorante fluorescente) de emitir luz visible cuando sobre ellos incide una radiación intensa; en otras palabras, absorben una luz de una longitud de onda determinada (por ejemplo, la luz ultravioleta o luz monocromática azul) y luego emiten otra luz de una mayor longitud de onda (de un determinado color, verde, rojo, amarillo)

Si la fase oleosa de una emulsión brilla entonces la microscopía fluorescente se puede usar para determinar el tipo de emulsión si el tamaño de las gotas son mayores al límite de resolución del microscopio (mayor a $0.5\mu\text{m}$).

SEDIMENTOS BASICOS Y AGUA

Los sedimentos básicos y agua referidos como %BS&W es la porción de sólidos y la porción acuosa de una emulsión. Existen varios métodos para determinar la cantidad de agua y sólidos presentes en una emulsión, algunos de ellos están certificados por normas API y ASTM. El procedimiento más común consiste en:

- i) Añadir una sobredosis ligera de un demulsificador a una emulsión
- ii) Centrifugarla
- iii) Permitir reposar

La cantidad de sólidos y agua separados se determina directamente en los tubos para centrifugado. Cuando solamente se desea el contenido de agua, se utiliza la valoración de Karl Fischer.

TAMAÑO DE GOTA Y DISTRIBUCIÓN DEL TAMAÑO DE GOTA

Las emulsiones de petróleo presentan diámetros de gota que exceden las $0.01\mu\text{m}$ y pueden ser mayores a $100\mu\text{m}$. El tamaño de las gotas puede ser representado por una función de distribución.

La función distribución depende de varios factores como la tensión superficial, fuerzas de corte, naturaleza y cantidad de agentes emulsificantes, presencia de sólidos, propiedades del crudo y del agua.

La distribución del tamaño de las gotas en una emulsión determina hasta cierto punto, la estabilidad de la emulsión y es un factor determinante en la selección de tratamientos óptimos. Como regla general a menor tamaño de las gotas de agua dispersas, la emulsión es más fuerte requiriéndose mayor tiempo en el separador. Las fotomicrografías 2 y 3 muestran la distribución del tamaño de las gotas para varias emulsiones.

1.8 FUNDAMENTOS DE LOS SURFACTANTES

1.8.1 ENERGÍA INTERFACIAL

ÁREA SUPERFICIAL

En las dispersiones coloidales, la región intermedia o frontera se denomina interfaz; se encuentra entre las fases continua y dispersa. Cada emulsión, y suspensión representan sistemas coloidales en las que las propiedades interfaciales son importantes ya que las gotas, burbujas y partículas pueden tener áreas interfaciales grandes. Por ejemplo, la razón entre el área superficial o interfacial a la masa de un material se denomina área específica superficial de una sustancia Q_9 . Para n esferas de densidad ρ y radio R se tiene la expresión: (Schramm Laurier., 2005).

$$Q_9 = \frac{4\pi R^2 n}{\frac{4}{3}\pi R^3 n \rho} \quad (7)$$

$$Q_9 = \frac{3}{M} \quad (8)$$

TENSIONES SUPERFICIALES E INTERFACIALES

Una molécula en el interior de un líquido está bajo la acción de fuerzas de atracción en todas las direcciones y la suma vectorial de todas las fuerzas es cero. Pero una molécula en la superficie de un líquido está sometida a una fuerza cohesiva neta dirigida hacia el interior que es perpendicular a la superficie. Por lo tanto, se requiere trabajo para mover a las moléculas a la superficie contra esta fuerza opuesta ya que las moléculas en la superficie tienen mayor energía que las inferiores. La tensión superficial de un líquido es el trabajo que se debe realizar para llevar una molécula desde el seno de un líquido hacia su superficie para formar una nueva unidad de área de esa superficie como lo muestra la figura 5.

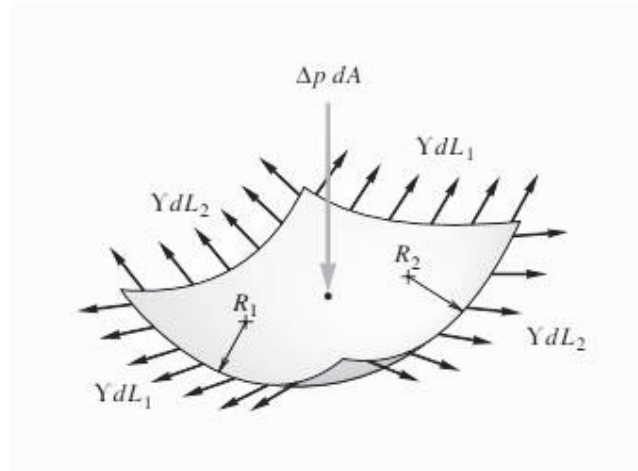


Figura 5. Gráfico de la variación de la presión en una superficie curva debido a la tensión superficial. Adaptado de: White F (1999)

Para la interface de una curva con radios de curvatura R_1 y R_2 , el incremento en la presión en el lado cóncavo es:

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{R} \quad (9)$$

TENSIÓN INTERFACIAL

Un líquido en contacto con otra sustancia (sólido, líquido o gas) posee una energía que es el resultado de la diferencia del grado de atracción de las moléculas de la superficie entre ellas con la del grado de atracción de otra sustancia. Este fenómeno se define como la cantidad de energía que hace falta para separar un área unitaria de una sustancia de otra.

Las fuerzas de atracción que existen entre las moléculas de un líquido, son de diferente magnitud dependiendo de la zona del líquido considerada. Las moléculas en su seno líquido están lo suficientemente cerca para que el efecto de las fuerzas de atracción sea considerable, pero tienden a equilibrarse. Por el contrario, las moléculas de la zona superficial, no están rodeadas completamente por otras moléculas del líquido y por lo tanto estas moléculas están desequilibradas con un efecto neto hacia el seno del líquido.

Esta fuerza neta es normal a la superficie y será más baja mientras más pequeña sea dicha superficie. Es decir, para una superficie mínima se cumple una energía mínima y por lo tanto podemos decir que la superficie de un líquido tiende a contraerse y el efecto resultante de estas fuerzas de contracción es lo que da origen a la tensión superficial, permitiendo además que la superficie sea estable.

Se llama tensión interfacial en cambio a la energía libre existente en la zona de contacto de dos fluidos inmiscibles.

1.8.2 CLASIFICACIÓN DE LOS SURFACTANTES

Los surfactantes se clasifican de acuerdo a la naturaleza de la parte polar (hidrofílica) de la molécula como se muestra en la Tabla 8.

Tabla 8. Clasificación de los Surfactantes

Iónicos	Aniónicos	En solución el grupo hidrófobo queda cargado negativamente
	Catiónicos	En solución forman iones, resultando cargado positivamente el grupo hidrófobo de la molécula.
	Anfóteros	Actúan dependiendo del medio en que se encuentran, en medio básico son aniónicos y en medio ácido son catiónicos
No-lónicos		Son aquellos que son ionizantes, se solubilizan mediante un efecto combinado de un cierto número de grupos solubilizantes débiles tales como un enlace tipo éter o grupos hidroxilos en su molécula.

Adaptado de: Salager Jean (2002)

SURFACTANTES ANIÓNICOS

Son aquellos que en solución acuosa se disocian en un anión anfífilo y un catión, el cual es generalmente un metal alcalino o un amonio cuaternio. A este grupo pertenecen la mayor parte de detergentes.

SURFACTANTES CATIÓNICOS

La disociación genera un catión anfífilo, y un anión generalmente de tipo halogenado. No son buenos detergentes ni espumantes.

SURFACTANTES NONIÓNICOS

En solución acuosa no forman iones ya que su parte hidrofílica está formada por grupos polares no ionizados como el alcohol, tiol, éter, etc.

ADSORCIÓN DEL SURFACTANTE EN LA INTERFACE LÍQUIDO/LÍQUIDO

La adsorción del surfactante en las interfaces líquidas puede influir en la estabilidad de las emulsiones disminuyendo la tensión interfacial, incrementando la elasticidad superficial, incrementando la repulsión eléctrica de doble capa (surfactantes iónicos) posiblemente incrementando la viscosidad superficial.

Los surfactantes pueden determinar el arreglo de las fases en una emulsión, es decir, que fase formará la fase dispersa versus la fase continua.

Una escala empírica desarrollada para categorizar surfactantes de componentes únicos o mezclas (usualmente noniónicos) es la escala de balance Hidrofílica-Lipofílica o Escala HLB.

Esta escala adimensional va de 0 a 20 para surfactantes noniónicos. Un valor menor a 9 se refiere a un surfactante lipofílico (soluble en aceite) y un valor mayor a 11 se refiere a un surfactante Hidrofílico (soluble en agua). La mayoría de surfactantes iónicos tienen un valor de HLB mayores a 20. En la Tabla 9 se muestran algunos valores de HLB para surfactantes. (Schramm Laurier. 2000)

Tabla 9. Valores de HLB para diferentes Surfactantes

Surfactante	HLB
Ácido Oleico	1
Triestereato de Sorbitan (SPAN 65)	2
Monooleato de Sorbitan (SPAN 80)	4
Monolaureato glicol Dietilénico	6
Monolaureato Sorbitan (SPAN 20)	9
Monoestereato de Glicerol	11
Eter cetil Polioxietilénico (BRIJ56)	13
Monooleato Polioxietilénico Sorbitan (TWEEN(80))	15
Octadecanoato de Sodio	18
Dodecanoato de Sodio	21
Octanoato de Sodio	23
Sulfocinato Dioctil de Sodio	32
Sulfato Heptadecil de Sodio	38
Sulfato Dodecil de Sodio	40
Sulfato Octil de Sodio	42

Adaptado de: Schramm L. (2000)

En general, los emulsificantes para emulsiones W/O exhiben valores de HLB entre 3-8, mientras que para emulsiones O/W los emulsificantes tienen valores de HLB de entre 8-18. Existen tablas empíricas con valores de HLB para preparar emulsiones de varios materiales, así como ecuaciones para determinar los valores los valores HLB del emulsificante.

1.9 EMULSIONES ASFÁLTICAS

Con viscosidades en el rango entre 0.5-10 Poises, las emulsiones asfálticas presentan una viscosidad considerable menor que el asfalto (100-4000 Poises), permitiendo ser utilizadas a bajas temperaturas, reduciendo las emisiones, consumo de energía, evitando la oxidación y menos riesgosas que las técnicas utilizadas con asfaltos calientes.

Las emulsiones standard de bitumen o emulsiones asfálticas son emulsiones del tipo O/W y contienen entre 40-75% asfalto, 0.1-2.5% emulsificante, y 25-60% de agua más algunos otros componentes menores. El tamaño de gotas está entre 0.1-2 micrones en diámetro (macroemulsiones). Son de color café oscuro con consistencias entre la de la leche hasta la de una crema. Hay una distribución del tamaño de partículas en la emulsión que está influenciado por su formulación y las condiciones mecánicas y de operación de la emulsión en la planta de producción. El tamaño de sus partículas y su distribución influyen grandemente en sus propiedades físicas como la viscosidad y la estabilidad en su almacenamiento. Las macroemulsiones son inherentemente inestables. Después de un período de tiempo que puede ser horas o años la fase asfáltica se separará del agua y se producirá la coalescencia.

Para la elaboración de las emulsiones asfálticas se mezclan bitumen caliente con agua que contiene los agentes emulsificantes y se aplica una energía mecánica suficiente para fraccionar el bitumen en finas gotas. El equipo utilizado es un molino coloidal. Este proceso de elaboración no solo afecta las propiedades físicas de la emulsión sino también su rendimiento.

Al proceso de emulsificación se opone la cohesión interna y la viscosidad del bitumen y la tensión superficial de la gota que resiste la creación de una nueva interfase. En la mayoría de los procesos el emulsificante se disuelve en la fase acuosa de la emulsión y esta solución jabonosa se mezcla con el asfalto caliente en el molino coloidal (James A., 2006).

CAPITULO 2. REOLOGÍA DE CRUDOS PESADOS

2.1 Clasificación del comportamiento de los fluidos

DEFINICION DE TÉRMINOS

Considérese el movimiento producido en el fluido que ocupa el espacio entre dos grandes placas paralelas (Fig. 6). La placa superior cuya área es A , está en movimiento y la placa inferior es estacionaria. El fluido que está en contacto inmediato con las fronteras, toma la velocidad de estas de acuerdo a las siguientes condiciones:

- 1) El fluido se adhiere a ambas superficies y no existe deslizamiento a lo largo de ellas
- 2) Hay condiciones de flujo laminar

La placa superior se pone en movimiento mediante la fuerza F , adquiriendo una velocidad longitudinal v . La distancia h es la distancia de separación de las placas.

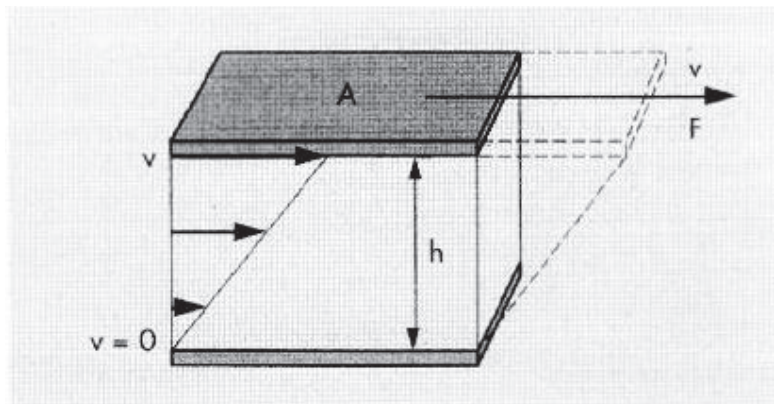


Figura 6. Perfil de velocidad de un fluido entre dos placas paralelas. Adaptado de: Mezger T. (2006)

El fluido adyacente a la placa superior adquiere una cantidad de movimiento longitudinal, que causa, a su vez, un movimiento longitudinal en la capa adyacente. Para satisfacer la condición de que la capa adyacente a la placa inferior tenga velocidad nula, la velocidad de cada capa subsecuente, a partir de la que está pegada a la placa superior, deberá disminuirse, hasta llegar a cero en la placa inferior. Las masas de fluido individuales adquieren, por lo tanto, cantidades de movimiento individuales diferentes. Cada capa adquiere una cantidad de movimiento longitudinal, debido, a la transferencia en dirección transversal de cantidades de movimiento.

La transferencia transversal de cantidad de movimiento es una cantidad del tipo gradiente, y es proporcional al gradiente transversal de la cantidad de movimiento longitudinal, por unidad de volumen del fluido.

ESFUERZO DE CORTE

Un esfuerzo de corte se define como:

$$c = \frac{d}{Q} \quad (10)$$

Indica la fuerza por unidad de área necesaria para alcanzar una deformación dada, donde A representa al área de contacto del fluido con la placa.

La unidad del esfuerzo de corte es el Pascal [Pa].

VELOCIDAD DE DEFORMACION O CIZALLAMIENTO

Un elemento de fluido cuando se somete a un esfuerzo cortante c experimenta una velocidad de deformación dada por:

$$Te \frac{-}{f} \quad (11)$$

A una velocidad v dada se requiere mayor esfuerzo en una unidad de material cuando las placas están más cercanas.

La unidad de medida para la velocidad de deformación es [1/s].

Para elementos diferenciales una pequeña variación en la velocidad dv entre dos capas de fluidos adyacentes separados una distancia dh se obtiene la ecuación (Ver figura 7):

$$Te \frac{-}{f} \quad (12)$$

Si prevalecen las dos condiciones anteriores el diferencial de velocidad entre capas vecinas permanece constante. Todas las capas se suponen que tienen el mismo espesor, por lo que la velocidad de deformación permanece constante

$$Te \frac{-}{f} = hiWjkmWkn \quad (13)$$

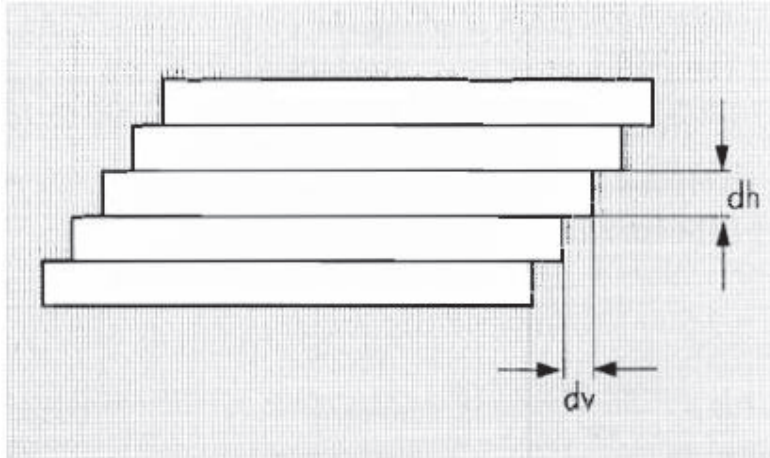


Figura 7. Flujo Laminar en forma de capas de fluido. Adaptado de: Mezger T. (2006)

VISCOSIDAD

Debido a la movilidad entre las moléculas se presentan fuerzas de fricción por lo que para todo fluido en movimiento ocurre una cierta resistencia al flujo que puede ser determinada en términos de la viscosidad.

Para fluidos idealmente viscosos medidos a una temperatura constante, el valor de la relación del esfuerzo cortante a la velocidad de deformación T_{ees} constante y se calcula por:

$$p = \frac{c}{T_e} \quad (14)$$

Las unidades en el sistema Internacional son [Kg/m.s]. También se denomina como viscosidad dinámica.

La viscosidad molecular dinámica es función de la temperatura y la presión. El efecto de la presión es prácticamente despreciable para los líquidos y es pequeña o despreciable para la mayoría de los gases y vapores a menos que sea muy elevada. El estado líquido puede visualizarse en forma de estructura de celosía o enrejado, relativamente estable, dentro del cual las moléculas vibran alrededor de una posición de equilibrio.

Bajo una fuerza tangencial las capas del fluido se deslizan unas con respecto a otras y las partículas que vibran en la capa saltarán a intervalos hacia nuevas

posiciones de equilibrio. Un incremento en la vibración molecular, el cual se manifiesta como una elevación de temperatura, disminuirá la rigidez de la estructura y las partículas serán más fácilmente desplazadas. Se incrementa la "fluidez" y la viscosidad disminuye.

Si se emplea la relación $\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$ esta se conoce como viscosidad cinemática:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (15)$$

Las unidades en el SI son $[L^2 \cdot s^{-1}]$.

2.1.1 DEFINICIÓN DE FLUIDO NEWTONIANO

No todos los fluidos muestran exactamente la misma relación entre el esfuerzo y la rapidez de deformación. Un fluido se denomina Newtoniano, si el esfuerzo tangencial es directamente proporcional a la rapidez de deformación angular partiendo de esfuerzo y deformación cero. En estos casos, la constante de proporcionalidad es definida como la viscosidad absoluta o dinámica. Así, los fluidos Newtonianos tienen la propiedad de poseer una viscosidad dinámica independiente del movimiento al que está sometido el fluido. Hay una analogía entre los fluidos Newtonianos que tienen una viscosidad constante la cual relaciona al esfuerzo con la rapidez de deformación y los sólidos que cumplen la ley de Hooke, con un módulo de elasticidad constante, el cual relaciona al esfuerzo con la magnitud de la deformación.

La respuesta de un fluido Newtoniano entre el esfuerzo de corte aplicado y la velocidad de deformación está dada por: (Deshpande A., 2010):

$$\tau = \eta \dot{\gamma} = \mu \dot{\gamma} \quad (16)$$

La figura 8 muestra una dependencia lineal entre el esfuerzo cortante aplicado y la velocidad de deformación en un fluido Newtoniano.

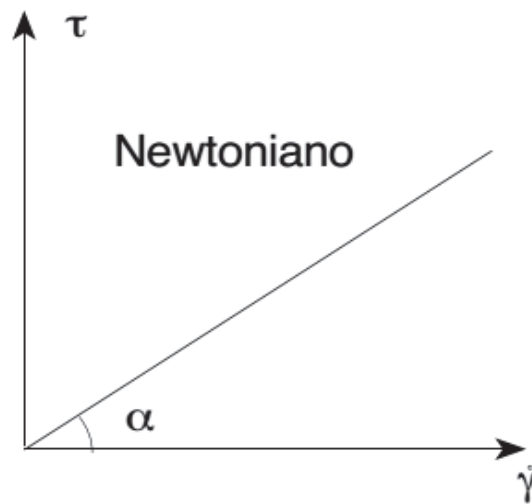


Figura 8. Comportamiento de un Fluido Newtoniano

El comportamiento de flujo se representa gráficamente usando curvas de flujo (Reogramas) y curvas de viscosidad.

La curva de flujo presenta la dependencia mutua del esfuerzo de corte τ (Graficada en el eje Y) y la velocidad de deformación $\dot{\gamma}$ (Graficada en el eje X), como lo presenta la figura 9.

La curva de viscosidad versus velocidad de deformación se representa usualmente con η en el eje Y y $\dot{\gamma}$ en el eje X.

Generalmente la pendiente en cualquier punto (X,Y) de una curva puede ser calculada como Y/X . Correspondientemente el valor de viscosidad para cualquier punto medido de la curva de flujo puede ser calculado usando el par ordenado $(\tau, \dot{\gamma})$ ya que $\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$, entonces la función $\eta(\dot{\gamma})$ se puede calcular punto por punto a partir de la función $\tau, \dot{\gamma}$.

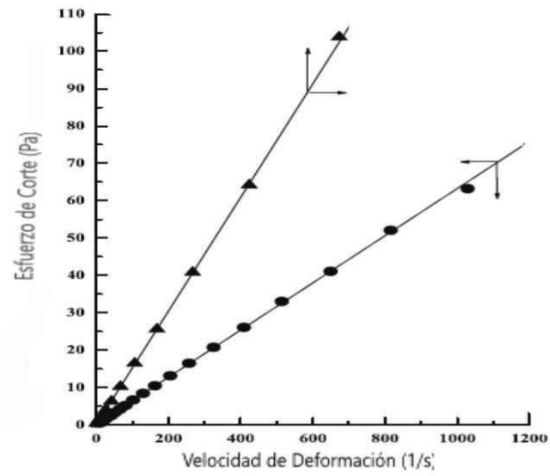


Figura.9 Curvas de flujo de dos fluidos idealmente viscosos. Adaptado de:
Deshpande A. (2010)

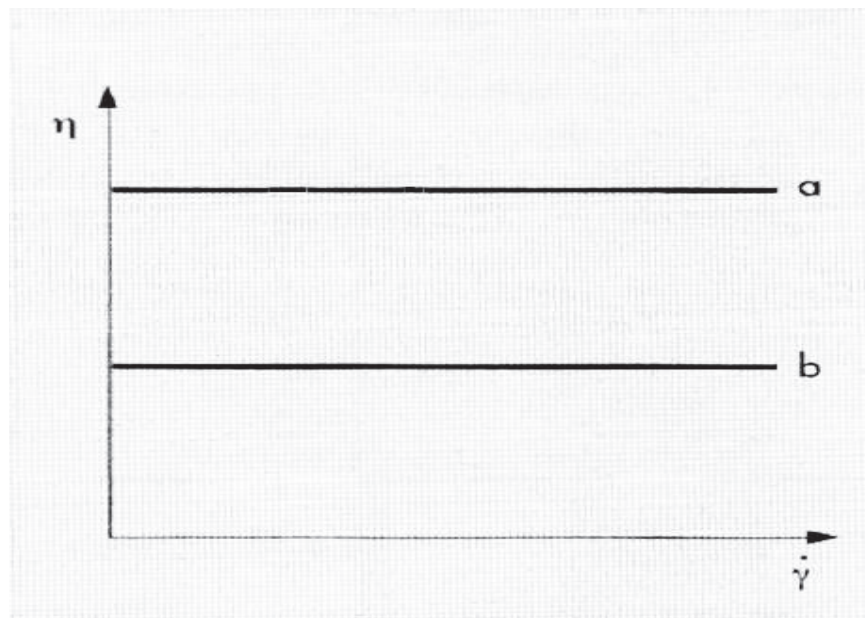


Figura.10 Curva de Viscosidad de dos fluidos idealmente viscosos. Adaptado de:
Mezger T. (2006)

La viscosidad cortante de un fluido idealmente viscoso (Newtoniano) es independiente de grado y duración de la carga aplicada; ver figura 10.

Para el caso general de flujo en las tres dimensiones existen tres componentes de esfuerzos normales y seis componentes de esfuerzos cortantes para el tensor S; ver figura 11.

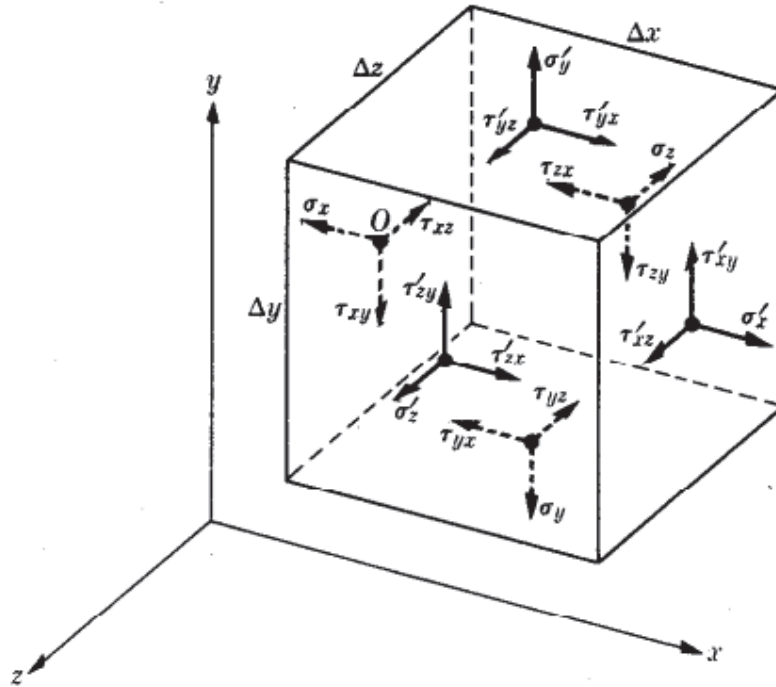


Figura 11. Sistema general de esfuerzos en el espacio. Adaptado de: Daily J. (1975)

1. Para los fluidos Newtonianos estas componentes se relacionan linealmente a la tasa de deformación de las componentes del tensor vía la viscosidad escalar. Por ejemplo, las tres componentes de esfuerzo que actúan perpendicular al eje X se escriben (Deshpande A., Krishnan M., 2010)

$$w_{ft} = *2p \frac{x\delta_t}{xy} \quad (17)$$

$$c_{ts} = *p, \frac{x\delta_t}{xz} N \frac{x\delta_s}{xy} / \quad (18)$$

$$c_{tl} = *p, \frac{x\delta_t}{x|} N \frac{x\delta_l}{xy} / \quad (19)$$

Similares relaciones se obtienen para las componentes de esfuerzo en los planos Y y Z. Para un fluido Newtoniano sujeto a cortante simple $w_{tt} = w_{ss} = w_{\zeta\zeta} = 0$, ya que $\dot{\gamma}$ solamente varía en la dirección Y. Así la definición completa de un fluido Newtoniano requiere satisfacer completamente las ecuaciones de Navier-Stokes más que simplemente exhibir un valor constante de viscosidad.

2.1.2 FLUIDOS NO NEWTONIANOS

Un fluido No-Newtoniano es aquel cuya curva de flujo no es lineal o no pasa por el origen, es decir, donde la viscosidad aparente (definida como el esfuerzo cortante dividido entre la velocidad de deformación) no es constante a una temperatura y presión dada y depende de las condiciones de flujo como son su geometría, velocidad de deformación, etc y algunas veces del historial cinemático de los elementos del fluido bajo consideración. Con frecuencia, la viscosidad de estos fluidos es función de la velocidad de corte (Chhabra R., Richardson J., 2008)

$$c_{st} = \eta, \dot{\gamma} / \dot{\gamma} \quad (20)$$

Tales materiales pueden ser agrupados en tres categorías:

- 1) Fluidos para los cuales la velocidad de deformación en cualquier punto está determinada solamente por el valor del esfuerzo de corte en un punto en ese instante. Estos fluidos se conocen como "independientes del Tiempo", "Puramente Viscosos", "Inelásticos", o "Fluidos Newtonianos Generalizados (GNF)".
- 2) Fluidos más complejos para los que la relación entre el esfuerzo de corte y la velocidad de deformación dependen de la duración del esfuerzo cortante y de su historial cinemático. Se denominan "Fluidos dependientes del Tiempo".
- 3) Sustancias que exhiben características tanto de fluidos ideales y sólidos elásticos y muestran recuperación parcial elástica después de deformarse conocidos como "Visco-elásticos".

Esta clasificación es bastante arbitraria, aunque conveniente, ya que la mayoría de materiales en la realidad exhiben dos o más de las características anteriores (ver figura 12).

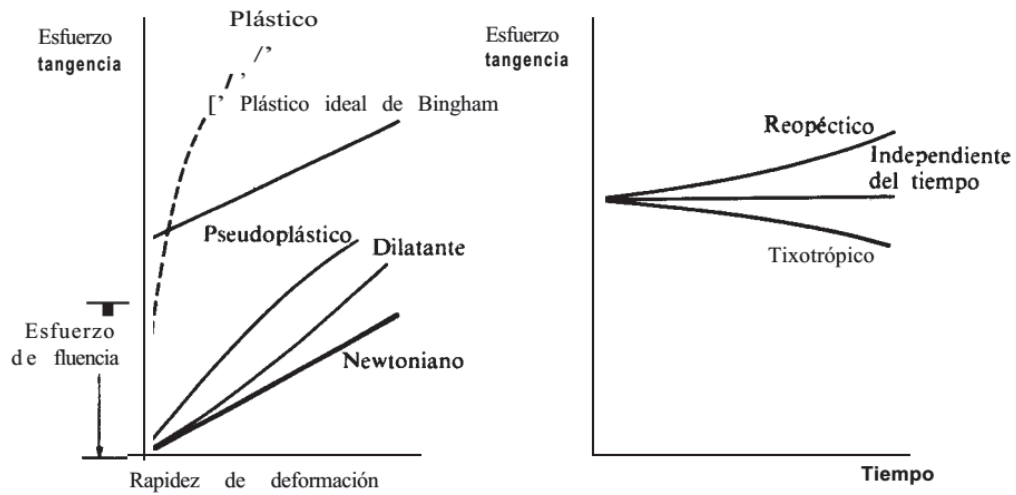


Figura. 12 Comportamiento de los Fluidos. Adaptado de: Daily J. (1975)

2.1.3 COMPORTAMIENTO INDEPENDIENTE DEL TIEMPO

Bajo carga cortante simple unidireccional, estos subconjuntos de fluidos están caracterizados por que su valor actual de la velocidad de deformación en un punto en el fluido está determinado por el valor correspondiente de esfuerzo de corte y viceversa. Es decir, tales fluidos no tienen memoria de su historial pasado. Por lo tanto, se pueden describir mediante la relación de la forma:

$$\tau_{st} = \eta c_{st} / \quad (21)$$

O, en términos de función inversa:

$$c_{st} = \eta^{-1} \tau_{st} / \quad (22)$$

Dependiendo de si se pueden describir como función directa o inversa utilizando las ecuaciones anteriores, se pueden tener tres clases de comportamiento (Deshpande A., Krishnan M., 2010):

2. Shear-Thinning o comportamiento Pseudoplástico
3. Visco-Plástico con o sin comportamiento Shear-Thinning
4. Shear-Thickening o comportamiento Dilatante.

2.1.3.1 Fluidos de comportamiento SHEAR-THINNING

Este quizá sea el tipo de comportamiento más encontrado de fluidos No Newtonianos independientes del tiempo en aplicaciones de ingeniería. Está caracterizado por una viscosidad aparente que gradualmente disminuye con el incremento en la velocidad de deformación. En sistemas poliméricos (fundiciones y soluciones) a bajas velocidades de deformación la viscosidad se hace constante con un valor (μ_0), pero en algún punto empieza a decrecer y usualmente limita con una línea recta en una gráfica de ejes logarítmicos (Deshpande A., Krishnan M., 2010):

$$\mu \sim \frac{C_{st}}{\dot{\gamma}} = \mu_0 \quad (23)$$

En un punto muy inferior en la curva de viscosidad se distingue una línea horizontal, y si existen suficientes datos de esfuerzo de corte o de velocidad de deformación se pueden apreciar una segunda región de viscosidad constante con valor de (μ_{∞}), como en la figura 13 (Barnes H., 2000):

$$\mu \sim \frac{C_{st}}{\dot{\gamma}} = \mu_{\infty} \quad (24)$$

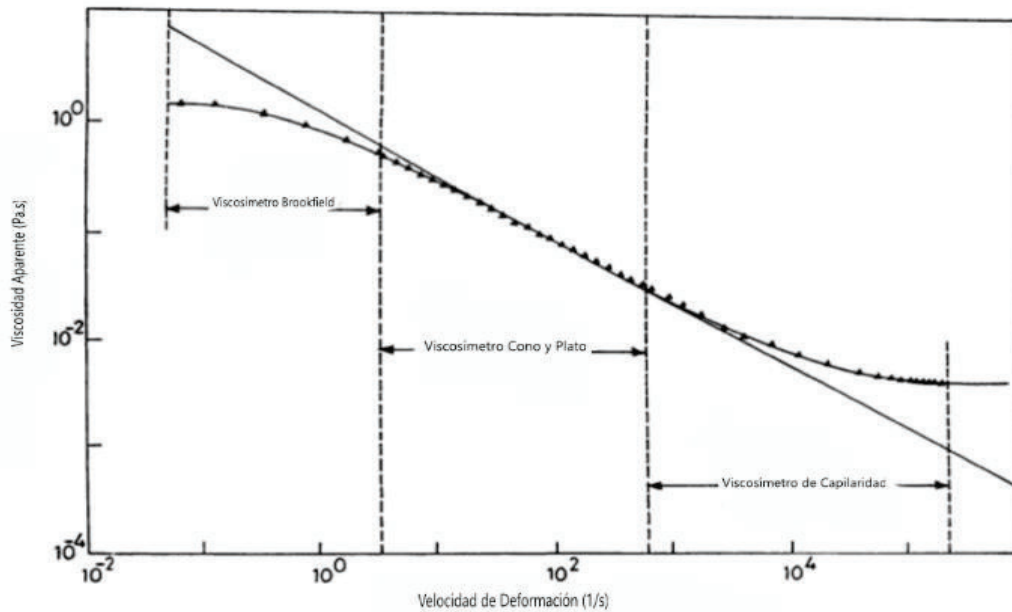


Figura.13 Comportamiento de un fluido Shear-Thinning. Adaptado de: Chhabra R., Richardson J. (2008)

2.1.3.2 Modelos Matemáticos para comportamiento

Shear-Thinning y Shear-Thickening

Muchas ecuaciones se han propuesto para describir el comportamiento de los fluidos Shear-Thinning, algunos son el resultado cuando se construyen las curvas obteniéndose relaciones empíricas para la viscosidad aparente y otras basadas en fundamentos teóricos de mecánica estadística como extensión de la teoría cinética del estado líquido. Algunos de estos modelos se tratan a continuación.

LEY DE POTENCIA O ECUACIÓN DE OSTWALD DE WAELE

Cuando se grafica empleando escalas logarítmicas, la relación entre el esfuerzo de corte vs velocidad de deformación para un fluido Shear-Thinning, esta puede aproximarse a una línea recta sobre un intervalo del esfuerzo de corte. Entonces la relación se convierte en una ecuación de la forma (Deshpande A., Krishnan M., 2010):

$$\tau = L \cdot \dot{\gamma}^n \quad (25)$$

Utilizando la definición de viscosidad aparente (relación esfuerzo a gradiente de velocidad respecto al radio). (Zsilas P., 1985):

$$\eta = L \cdot \dot{\gamma}^{n-1} \quad (26)$$

Para $n < 1$, el fluido exhibe propiedades Shear-Thinning

Para $n = 1$, el fluido es Newtoniano

Para $n > 1$, el fluido presenta propiedades Shear-Thickening.

La constante n representa el coeficiente de consistencia del fluido y mientras menor es el valor de n , el fluido exhibe más características Shear-Thinning. La otra constante m es una medida del índice de comportamiento de flujo.

Aunque la ecuación de Ostwald es una aproximación sencilla del comportamiento Shear-Thinning, esta no explica el comportamiento en las regiones cuando $\tau \rightarrow 0$ o $\dot{\gamma} \rightarrow 0$. Además, los valores de m y n son constantes solamente en rangos muy pequeños del esfuerzo de corte.

Las líneas rectas mostradas en la figura 14, se denominan "Líneas límite de viscosidad Newtonianas".

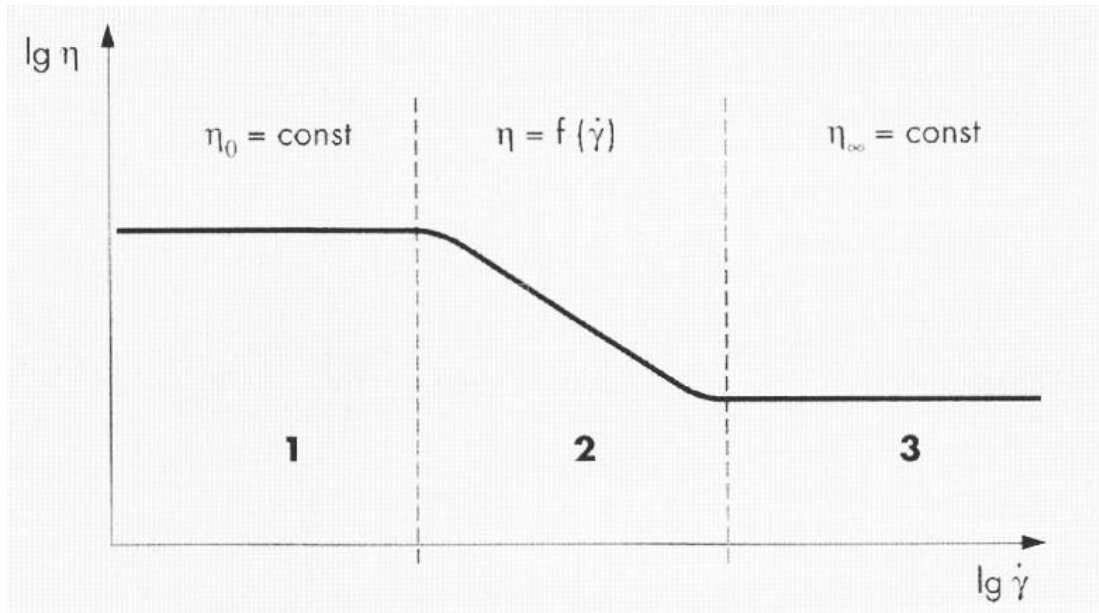


Figura 14. Función viscosidad de un polímero. Adaptado de: Mezger T. (2006)

EL MODELO DE CROSS

Para poder describir el comportamiento en las dos regiones 1 y 3 de la figura 14, Malcolm Cross presentó una ecuación empírica con mucha aceptación (Deshpande A., Krishnan M., 2010)

$$\frac{\eta - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = \frac{1}{1 + \left(\frac{\dot{\gamma}}{C}\right)^n} \quad (27)$$

Se puede observar que para $n < 1$, el modelo predice comportamiento Shear-Thinning. Cross propuso inicialmente que $n = 2/3$, valor que se mostraba satisfactorio en la mayoría de sustancias. Sin embargo, hoy se busca determinar un valor de n como parámetro ajustable. La ecuación de Cross predice correctamente:

$$\eta = \eta_{\infty} + (\eta_0 - \eta_{\infty}) \frac{1}{1 + \left(\frac{\dot{\gamma}}{C}\right)^n} \quad (28)$$

$$\eta = \eta_{\infty} + (\eta_0 - \eta_{\infty}) \frac{1}{1 + \left(\frac{\dot{\gamma}}{C}\right)^n} \quad (29)$$

Para valores de $n = 0$, la ecuación describe a fluidos Newtonianos.

EL MODELO DE ELLIS

Cuando las desviaciones del modelo propuesto por Ostwald son significativas a bajas velocidades de corte es más apropiado utilizar el modelo de Ellis:

$$p = \frac{p_0}{O N \frac{c}{c_0} / \#l} \quad (30)$$

El límite Newtoniano se obtiene cuando $c \ll c_0$. Cuando la relación $\frac{v}{v_0} \ll 1$, la ecuación anterior se reduce al modelo de Ostwald. El índice $\#l$ es una medida del grado de comportamiento Shear-Thinning (a mayor valor de $\#l$ mayor es el comportamiento Pseudo-plástico).

El esfuerzo c_0 representa el valor de esfuerzo cortante para el cual la viscosidad aparente se ha reducido a la mitad de su valor a cizallamiento cero (Deshpande A., Krishnan M., 2010).

EL MODELO DE SSKO

Para muchos fluidos complejos o fluidos estructurados cuyas propiedades inusuales se deben a grandes estructuras poliatómicas mucho mayores que las moléculas del agua y cuya curva de viscosidad se desvía de la región de la Ley de Potencia y tiende hacia $p \propto \dot{\gamma}^n$. Su tendencia se puede describir usando la ecuación (Barnes Howard., 2000):

$$p = L T e^{\#l} N p \dots \quad (31)$$

donde

$$\bullet \# = L \quad (32)$$

ó también

$$c = L T e^{\#} N p \dots T e \quad (33)$$

La ecuación de Sisko, describe el comportamiento de las emulsiones y suspensiones en el rango de 0.1 hasta 1000 (1/s) de velocidad de deformación.

LA ECUACIÓN DE CARREAU

Si existen desviaciones notables en el modelo de Ostwald a bajas o altas velocidades de deformación como lo muestra la figura 15, es necesario utilizar un modelo que tome en cuenta los parámetros p_{∞} y $p_{0\dot{\gamma}}$.

La ecuación que considera ambos límites de viscosidad basados en la red molecular para las sustancias es:

$$\frac{p^* p_{\infty}}{p_{\infty}^* p_{0\dot{\gamma}}} = \dot{\gamma}^n \left(1 + \frac{\dot{\gamma}^2}{\dot{\gamma}_c^2} \right)^{-\frac{n}{2}} \quad (34)$$

Donde $n < 1$ y $\dot{\gamma}_c$ (en unidades de tiempo) son parámetros de ajuste de curvas. Este modelo puede predecir comportamiento Shear-Thinning en un amplio rango de velocidades de deformación siempre que se especifiquen los cuatro parámetros. Si $n = 1$ o $\dot{\gamma}_c = 0$ o ambos, entonces se está tratando con un fluido Newtoniano.

LA ECUACIÓN DE CARREAU-YASUDA

Es un modelo que describe comportamiento Shear-Thinning con viscosidades asintóticas a velocidad de deformación cero p_{∞} y velocidad de deformación infinita $p_{0\dot{\gamma}}$ sin esfuerzo de fluencia.

$$\frac{p^* p_{\infty}}{p_{\infty}^* p_{0\dot{\gamma}}} = \left(\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_c} \right)^n \left(1 + \frac{\dot{\gamma}^2}{\dot{\gamma}_c^2} \right)^{-\frac{n}{2}} \quad (35)$$

Donde el parámetro $\dot{\gamma}_c$ es una constante con unidades de tiempo, y el valor $1/\dot{\gamma}_c$ es la velocidad de deformación crítica a la que la viscosidad empieza a disminuir, y a es el parámetro que representa el ancho de la región de transición entre p_{∞} y la región II en la figura 14.

La figura 15 muestra las zonas para las cuales algunos de los modelos matemáticos describen mejor el comportamiento Shear-Thinning de un fluido.

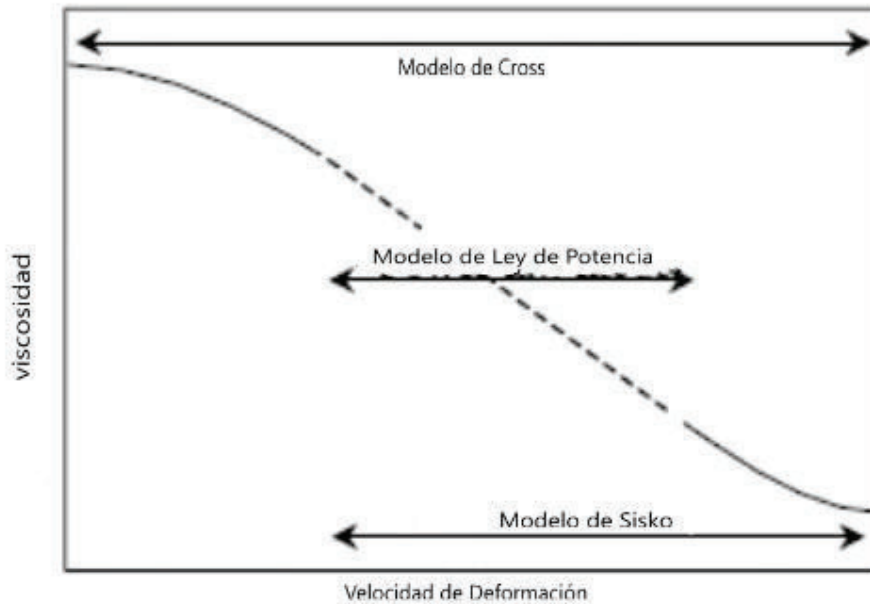


Figura 15. Modelos Matemáticos para los rangos Shear-Thinning. Adaptado de: Barnes H. (2000)

2.1.3.3 Fluidos de comportamiento Shear-Thickening o Dilatantes

Para esta clase de fluidos la viscosidad aparente aumenta con el incremento en la velocidad de deformación. En reposo las cavidades de este tipo de fluidos son mínimas y el líquido presente es suficiente para llenar los espacios vacíos. A bajas velocidades de deformación, el líquido lubrica el movimiento de cada partícula sobre las otras y el esfuerzo resultante es consecuentemente pequeño. A altas velocidades de deformación, por otro lado, el material se expande o dilata ligeramente de tal forma que no exista suficiente líquido para llenar las cavidades y prevenir el contacto directo sólido-sólido lo que aumenta la fricción y los esfuerzos de corte. Esto se puede ver en la figura 16 a) y 16 b).

La figura 17, muestra una curva de esfuerzo vs velocidad de deformación típica para el dióxido de titanio acuoso en varias concentraciones. Las líneas rectas segmentadas con pendiente unitaria (comportamiento Newtoniano) se muestran también. Se puede apreciar que la región Shear-Thickening se extiende sobre una década en el rango de la velocidad de deformación. En esta región se puede utilizar el modelo de Ostwald para ajustar los datos con valores de $n > 1$.

El comportamiento dilatante puede ser observado en suspensiones moderadamente concentradas a altas velocidades de deformación y aún la misma suspensión puede exhibir comportamiento Shear-Thinning a bajas velocidades de deformación.

2.1.3.4 Comportamiento Viscoplastico

Este tipo de comportamiento se caracteriza por la existencia de un esfuerzo de fluencia τ_c , denominado también como esfuerzo de fluencia aparente, el cual se debe superar para que el fluido se deforme o fluya. Opuestamente la sustancia se comportará como un sólido elástico cuando un esfuerzo cortante externo aplicado sea menor que el esfuerzo de fluencia τ_c . Si el esfuerzo aplicado supera el valor de τ_c , el fluido se comportará como fluido Newtoniano (con viscosidad constante), o tendrá un comportamiento Shear-Thinning, por lo tanto, en la ausencia de efectos de tensión superficial el material no se nivelará bajo la gravedad formando una superficie plana libre absoluta.

Un fluido que posee que presente una curva de flujo lineal en la que " $\tau_{st} = \tau_c + \mu_p \dot{\gamma}$ " se denomina un plástico de Bingham y se caracteriza por una viscosidad plástica constante μ_p (la pendiente de la curva esfuerzo de corte vs velocidad de deformación) y un esfuerzo de fluencia. Para cortante unidimensional, el modelo de Bingham se escribe como (Deshpande A., Krishnan M. 2010):

$$\tau_{st} = \tau_c + \mu_p \dot{\gamma} \quad (36)$$

Si " $\tau_{st} > \tau_c$ "

$$\tau_{st} = 0 \quad (37)$$

Si " $\tau_{st} < \tau_c$ "

Cuando un material visco-plástico muestra comportamiento Shear-Thinning a valores de esfuerzo que exceden τ_c se denomina fluido pseudoplástico en fluencia y su comportamiento puede describirse con el modelo Herschel-Bulkey que para una dimensión se escribe como:

$$\tau_{st} = c_{st} \dot{\gamma}^n + \tau_c \quad (38)$$

Si $c_{st} \cdot \tau_c > \tau_c$

$$\tau_c = 0 \quad (39)$$

Si $c_{st} \cdot \tau_c < \tau_c$

En general, para el modelo Herschel-Bulkey aplica:

Si $n < 1$, se trata de un fluido de comportamiento Shear-Thinning

Si $n > 1$, se trata de un fluido de comportamiento Shear-Thickening

Si $n = 1$, se trata de un plástico de Bingham.

Otro modelo utilizado para describir el comportamiento viscoelástico es el modelo de Casson, que se ha utilizado en el modelamiento de sangre y de otras sustancias.

$$\tau_{st} = \left(\tau_c + \sqrt{\tau_c^2 + N \dot{\gamma}^2} \right)^2 \quad (40)$$

Si $c_{st} \cdot \tau_c > \tau_c$

$$\tau_c = 0 \quad (41)$$

Si $c_{st} \cdot \tau_c < \tau_c$

FUNCIONES POLINOMICAS

Este modelo de funciones son expresiones puramente matemáticas para describir las curvas de flujo. Estos modelos representan la aproximación más cercana al análisis de curvas y se pueden acoplar a cualquier tipo de curva. Sin embargo, el número de coeficientes que se deben determinar se pueden superar usando programas computacionales. Para un polinomio de tercer orden la función se escribe:

$$c = \left(N_0 + N_1 \tau_c + N_2 \tau_c^2 + N_3 \tau_c^3 \right) \tau_c \quad (42)$$

Donde el coeficiente de orden cero τ_0 , representa el punto de fluencia de una sustancia en particular. También se puede expresar como una función inversa en la forma (Rojas O., 1999):

$$\tau_e = \tau_0 + c N^{-n} \quad (43)$$

La figura 18, muestra un comportamiento visco-plástico de una solución de polímero de un extracto de carne.

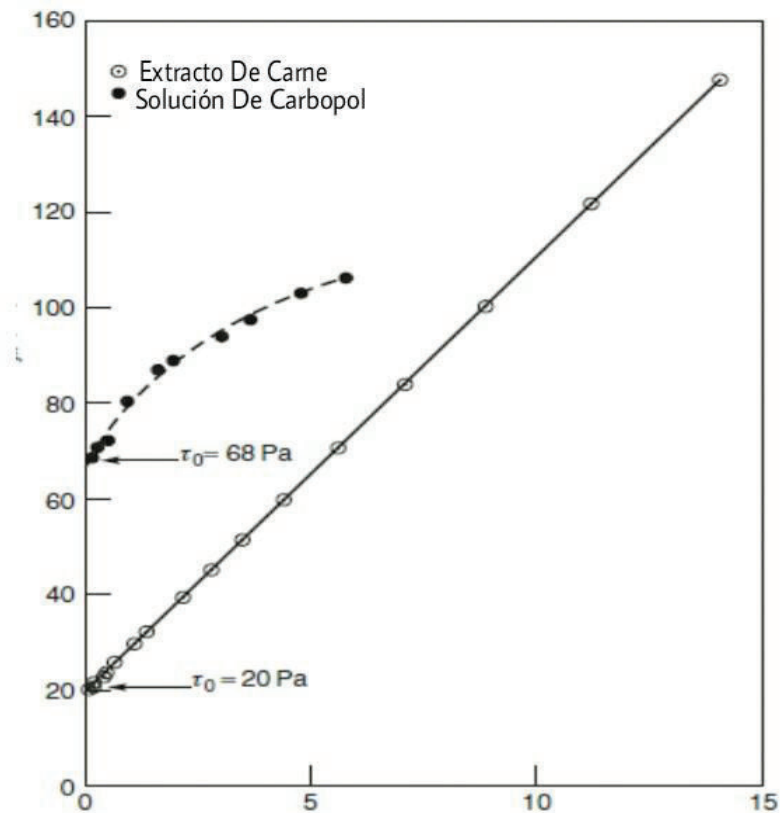


Figura 18. Curva de comportamiento visco-plástico de dos sustancias. Adaptado de: Deshpande A., Krishnan M. (2010)

2.1.3.5 Comportamiento Dependiente del Tiempo

Dependiendo de la respuesta del material al esfuerzo cortante sobre un período de tiempo, es común subdividir el comportamiento de un fluido dependiente del tiempo en dos tipos denominados tixotropía y reopexia (incrementan su viscosidad aparente) (Szilas P., 1985).

TIXOTROPÍA

Un material se clasifica como tixotrópico, si cuando se somete a un esfuerzo cortante a velocidad constante su viscosidad aparente (ó su correspondiente esfuerzo de corte) disminuye con la duración del esfuerzo. El cambio en la viscosidad tiene que ver con la duración del esfuerzo más que con la velocidad de deformación. Dichos fluidos bajo esfuerzo cortante solo pueden recuperar su viscosidad inicial después de un tiempo de reposo. La microestructura es llevada a un nuevo equilibrio por competencia entre el proceso de separación por desgarramiento debido al cortante y por la acumulación debido al flujo y colisiones inducidas de movimiento Browniano por un tiempo que pueden ser minutos. Entonces cuando el flujo cesa el movimiento Browniano es capaz de mover los elementos de la microestructura alrededor a posiciones más favorables y así reconstruir la estructura. Esto puede tomar horas en completarse. El proceso es completamente reversible (ver figura 20).

Un ejemplo típico de un comportamiento tixotrópico de un fluido se muestra en la figura 19, donde la parte superior de la curva fue medida mientras se aumentaba la velocidad de deformación. En la medición de reversa (la velocidad de deformación disminuye de máximo a mínimo) la viscosidad es menor que en la curva de ascenso. La parte más baja de la curva representa la viscosidad de un medio con estructura alterada debida a deformación previa. Las mediciones se utilizan para caracterizar las propiedades tixotrópicas de un material y su medida cuantitativa es un área de un lazo de histéresis entre dos curvas.

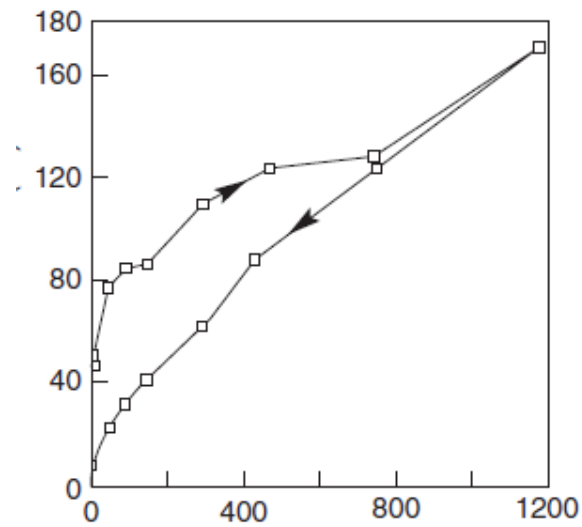


Figura 19. Comportamiento tixotrópico de una pasta de cemento. Adaptado de: Chhabra R., Richardson J. (2008)

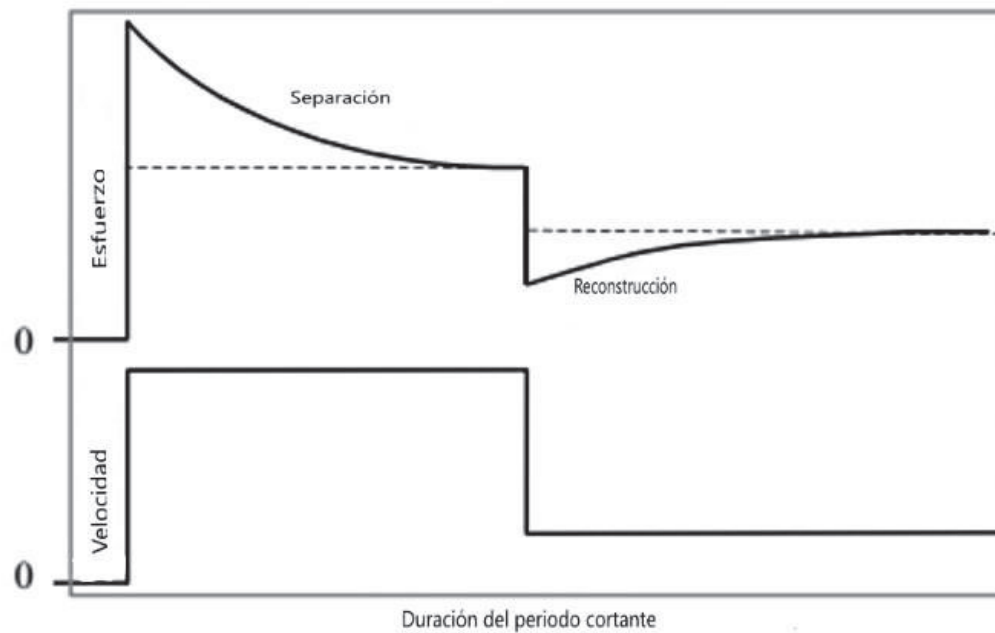


Figura. 20 Comportamiento tixotrópico de un líquido. Inicialmente en reposo y luego sometido a una velocidad de deformación alta y seguidamente baja. Adaptado de: Barnes H. (2000)

Los mejores ensayos para medir la tixotropía son aquellos en que la muestra se somete a esfuerzo cortante a una velocidad de deformación constante hasta que se obtiene el equilibrio, entonces inmediatamente se cambia el valor del esfuerzo a otro valor. La respuesta típica para tal salto de la condición de estado estacionario a otro es en términos de la viscosidad según el modelo exponencial extendido (Barnes H., 2000):

$$p = p_{\infty} + (p_0 - p_{\infty}) e^{-\dot{\gamma} t / \lambda} \quad (44)$$

Donde p_0 es la viscosidad al inicio de la aplicación del esfuerzo, p_{∞} la viscosidad después de aplicado el esfuerzo para un tiempo infinito y λ es una constante de tiempo.

2.1.3.6 Comportamiento Viscoelástico

Los materiales visco-elásticos combinan las propiedades de los sólidos elásticos y de los fluidos viscosos. Los esfuerzos en un cuerpo elástico dependen del estado de deformación actual frente al cuerpo sin deformación, sin considerar la escala de tiempo de deformación. A pesar de que los esfuerzos hayan sido aplicados por un largo período de tiempo, tales materiales siempre retornarán a un estado de deformación nula cuando cese el esfuerzo. Por eso los materiales elásticos ideales pueden considerarse como que poseen una memoria perfecta para su configuración de estado de deformación nula de referencia. Un líquido por el otro lado no tiene este estado de memoria, y por ello cuando el esfuerzo de corte cesa este se mantiene en su última posición. Energéticamente el trabajo realizado en una deformación elástica se almacena en el material como energía potencial y puede recuperarse cuando el material retorna a su estado original de deformación nula.

Los sólidos elásticos que obedecen la ley de Hooke tienen una proporcionalidad expresada por:

$$F = k \Delta L \quad (45)$$

ó

$$C = \frac{F}{\Delta L} = \frac{1}{L} T \quad (46)$$

Donde G^* es el módulo de corte y es independiente de la tensión aplicada (para valores pequeños).

La viscosidad es una propiedad de los líquidos en la teoría clásica de hidrodinámica en la que según la ley de Newton

$$\tau = \eta \frac{dv}{dy} \quad (47)$$

ó

$$\tau = \mu \frac{dv}{dy} \quad (48)$$

Donde η es la viscosidad y es independiente de la velocidad de deformación (para valores pequeños).

Deformaciones perfectamente elásticas y flujos perfectamente viscosos son los casos límite del comportamiento visco-elástico. La respuesta de un material depende no solamente de su estructura sino de las condiciones (Cinemática) a las que ha sido sujeto; ver figura 21.

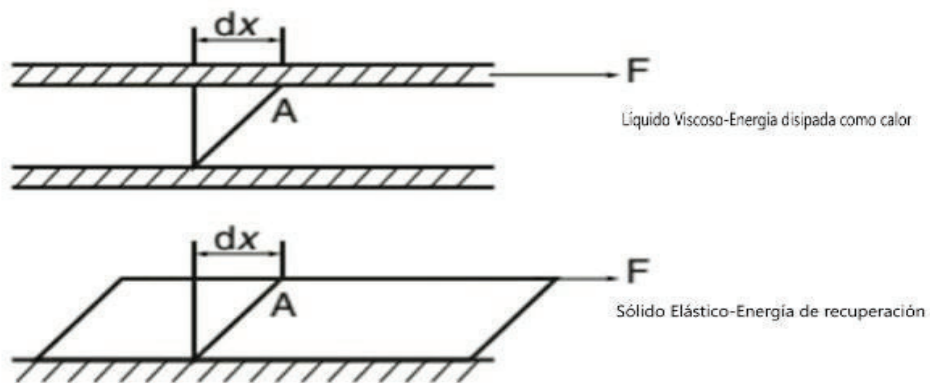


Figura 21. Diferencias Cualitativas entre un fluido viscoso y un sólido elástico.

Adaptado de: Chhabra R., Richardson J. (2008)

Un procedimiento para determinar la naturaleza de un material es repentinamente aplicar una deformación cortante constante. Para un sólido elástico, el esfuerzo resultante se mantendría constante indefinidamente. En un líquido el esfuerzo sería muy grande cuando se aplique una deformación repentina, puesto que la velocidad de deformación sería extremadamente grande. Después de que esa deformación se detenga no habría flujo y el esfuerzo tendería a llegar a cero. En un material visco-elástico el esfuerzo disminuiría en el tiempo un fenómeno denominado esfuerzo de relajación. Si el material visco-elástico es un sólido el esfuerzo se relajaría solo parcialmente y se estabilizaría en un valor finito. En los líquidos visco-elásticos el esfuerzo se relajaría a cero.

En materiales visco-elásticos lineales el esfuerzo es proporcional a la tensión, mientras que, en un flujo oscilatorio en vez de velocidad continua, el plato superior ejecuta un movimiento sinusoidal; por lo tanto, el flujo oscilatorio de tales materiales puede ser descrito por una ley general de Hooke usando el módulo a cortante G^* que no supone tener al esfuerzo y deformación en fase:

$$c = \tau / T \quad (49)$$

Así como el esfuerzo, el módulo se puede descomponer en dos componentes G' y G'' . Generalmente esto se expresa en notación compleja. Entonces la parte real en fase G' describe la componente de esfuerzo elástico: el módulo de almacenamiento. La parte que no está en fase o parte imaginaria G'' o módulo de pérdida representa la parte viscosa:

$$c = G' N'' / T \quad (50)$$

Esta proporcionalidad entre el esfuerzo y la deformación solo se aplica en la región lineal es decir para deformaciones muy pequeñas. Se debe tener en cuenta que la naturaleza visco-elástica de un material depende de la frecuencia. Los fluidos visco-elásticos tienden a ser más elásticos a altas frecuencias y más viscosos a bajas frecuencias.

La función del esfuerzo en función del tiempo producido por una deformación de pequeña amplitud es proporcional a la amplitud aplicada τ y se expresa por:

$$T = T_0 \cos(\omega t + \phi) \quad (51)$$

Entonces

$$c = c_0 \cos(\omega t + \phi) / N \quad (52)$$

Donde ω representa la frecuencia de oscilación, c_0 la amplitud del esfuerzo y ϕ el ángulo de desfase entre el esfuerzo y la deformación.

Si se descompone la onda en dos de la misma frecuencia la una en fase y la otra desfasada en $\pi/2$, se obtienen:

$$c = c' N c'' + \quad (53)$$

Y

$$c = c' \cos(\omega t + \phi) / N c'' \sin(\omega t + \phi) \quad (54)$$

El ángulo de fase entre el esfuerzo y la deformación está dado por:

$$\frac{c''}{c'} = \frac{c''}{c'} \quad (55)$$

Si $\delta = 0$ se trata de un sólido perfectamente elástico, para $\delta = 90^\circ$ es un líquido perfectamente viscoso, y para $0 < \delta < 90^\circ$, se trata de un sistema visco-elástico. (Tharwat F., 2012). Descomponiendo obtenemos:

$$c' = \frac{c''}{T} \quad (56)$$

y

$$c'' = \frac{c''}{T} \quad (57)$$

Un material visco-elástico puede ser descrito por una generalización de la viscosidad más que por su módulo. El resultado sería una viscosidad compleja, similar al módulo complejo G^* y se escribiría como:

$$c = p^1 T = ,p' * e^{i\delta} p'' / T e \quad (58)$$

La viscosidad dinámica se relacionaría con el módulo de pérdida:

$$p' = \frac{c''}{\omega} \quad (59)$$

y

$$p'' = \frac{c'}{\omega} \quad (60)$$

Su módulo sería:

$$G^* = \frac{c'}{\omega} \quad (61)$$

La figura 22 muestra un ensayo dinámico para la determinación del módulo de almacenamiento y el módulo de pérdida para un material visco-elástico.

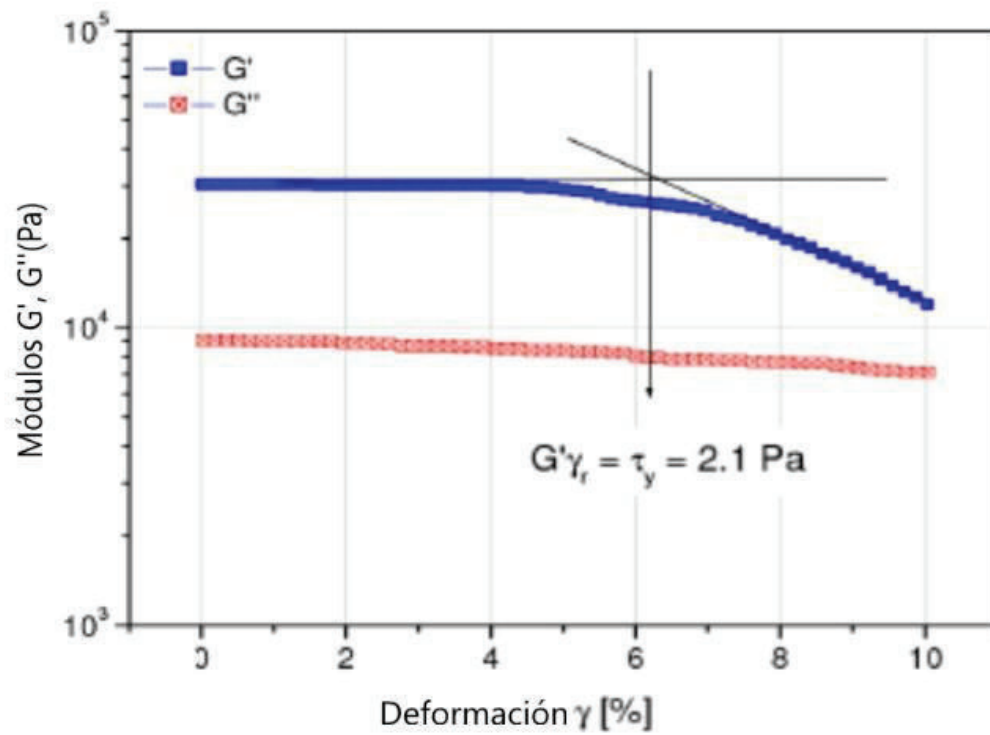


Figura 22. Propiedades dinámicas de un material Visco-Elástico (G' módulo de almacenamiento, G'' módulo de pérdida). Adaptado de: TA INSTRUMENTS (2016)

2.2 VISCOSIDAD DE LAS EMULSIONES

NOMENCLATURA DE LA VISCOSIDAD

Las siguientes definiciones corresponden a los términos utilizados para la viscosidad, como lo muestra la Tabla 10.

Tabla 10. Fórmulas para la Viscosidad

	SIMBOLO	DEFINICION
Viscosidad Absoluta	#	$\rho = \frac{C}{T_e}$
Viscosidad Aparente	ρ_{99}	$\rho_{99} = \frac{C}{T_e}$
Viscosidad Diferencial	ρ_E	$\rho_E = \frac{C}{T_e}$
Viscosidad Inherente	$\rho_{X\#}$	$\rho_{X\#} = \left[\frac{C}{\rho_s} \right] \frac{\rho}{\rho_s}$
Viscosidad Intrínseca	'p'	$'p' = \left[\frac{C}{\rho_s} \right] \frac{\rho}{\rho_s} \pm$
Viscosidad Cinemática	q	$z = \frac{\rho}{M}$
Viscosidad Reducida	$\rho_{3\cdot\mu}$	$\rho_{3\cdot\mu} = \frac{\rho}{\rho_s}$
Viscosidad Relativa	$\rho_{3\cdot\eta}$	$\rho_{3\cdot\eta} = \frac{\rho}{\rho_s}$
Incremento Específico en Viscosidad	ρ_{19}	$\rho_{19} = \rho_{3\cdot\eta} - \rho_s$

ρ_s = Viscosidad del Solvente puro
 C= Concentración de Fase dispersa

Adaptado de: Shramm L. (2005)

La propiedad más importante de una emulsión es su viscosidad. En ciertas aplicaciones es deseable que las emulsiones sean viscosas como en las mayonesas o pinturas o por el contrario ligeramente viscosas como en el transporte de fluidos por tuberías.

La viscosidad de una emulsión según Johnsen y Ronningsen está afectada por los siguientes factores: fracción volumétrica de la fase dispersa(ϕ), viscosidad de

la fase continua (ρ_c), la deformación cortante ($\dot{\gamma}$), temperatura (T), tamaño promedio de la gota (d) y su distribución, viscosidad de la fase dispersa (ρ_d), densidad de la fase continua (M_c), densidad de la fase dispersa (M_d), la naturaleza y concentración de los agentes emulsificantes y la presencia de sólidos a más de la fase dispersa (Manar El-Sayed., 2012).

Se han establecido varias ecuaciones empíricas para describir el efecto de la proporción de la fase interna en la viscosidad de la emulsión, pero estas son válidas en casos específicos.

LA ECUACIÓN DE EINSTEIN

La viscosidad de las suspensiones diluidas se puede derivar de varias maneras. Einstein calculó la energía de disipación en una esfera de radio R alrededor de la partícula cuando $\dot{\gamma} \neq 0$. Para calcular la disipación de energía adicional causada por la presencia de las partículas solamente el campo de flujo cerca de la superficie de las partículas necesita conocerse. Esto se puede obtener con la integral de superficie sobre la superficie de la partícula. Esta aproximación se puede generalizar a otros sistemas heterogéneos. Todos los métodos obviamente conducen a la relación de Einstein (Schramm L., 2005):

$$\rho = \rho_c + 2.5 \phi \quad (62)$$

Donde ϕ es la fracción volumétrica.

Experimentalmente la concentración de partículas a menudo se expresa como concentración másica C ($\frac{1}{K}$). La fracción volumétrica se obtiene al dividir C para la densidad de la partícula M_d . La ecuación mencionada también se puede expresar por:

$$\rho_{3\mu} = \rho_c + 2.5 \frac{C}{M_d} \quad (63)$$

Esta ecuación contiene el término de viscosidad intrínseca que para esferas sólidas tiene por valor:

$$[\eta] = \frac{2.5}{M_d} \quad (64)$$

Esta expresión puede ser utilizada para determinar la densidad de la partícula en solución. Por lo tanto, la ecuación también se aplica a partículas coloidales más pequeñas. Finalmente la ecuación de Einstein está basada en la Ley de Stokes donde la inercia se supone despreciable.

ECUACIÓN DE TAYLOR

Algunos autores extendieron la ecuación de Einstein en forma de polinomios e introdujeron las viscosidades de las fases dispersa y continua para emulsiones concentradas:

$$\rho = \rho_{\text{c}} \left[1 + 2.5 \cdot \frac{\rho_{\text{d}}}{\rho_{\text{c}}} \phi + 0.4 \left(\frac{\rho_{\text{d}}}{\rho_{\text{c}}} \right)^2 \phi^2 \right] \quad (65)$$

ECUACIÓN DE BRINKHAM

Basada en la ecuación de Einstein (Barnes H., 2000) argumentó que la viscosidad de una emulsión con gotas de superficie esférica está dada por:

$$\rho = \rho_{\text{c}} \left[1 + \frac{2.5 \phi}{1 - \phi} \right] \quad (66)$$

ECUACIÓN DE SMITH-ARNOLD

La estimación de la viscosidad aparente de una emulsión es aun riesgosa.

Smith y Arnold (1987) recomiendan utilizar la ecuación (Tharwat F., 2009):

$$\frac{\rho_{\text{a}}}{\rho_{\text{c}}} = \left[1 + 2.5 \left(\frac{\rho_{\text{d}}}{\rho_{\text{c}}} \right) \phi + 0.4 \left(\frac{\rho_{\text{d}}}{\rho_{\text{c}}} \right)^2 \phi^2 \right] \quad (67)$$

Donde:

ρ_{a} = viscosidad de la emulsión [cp]

ρ_{c} = viscosidad del crudo [cp]

ϕ = fracción volumétrica de la fase dispersa

ECUACIÓN DE PHAN-THIEN Y PHAM

Partiendo de la ecuación de Taylor y utilizando los conceptos de médium efectivo, Phan-Thien y Pham desarrollaron otra ecuación para las emulsiones concentradas:

$$\mu_{\text{eff}} = \frac{2\mu_1 \mu_2 N}{2N + 1} \quad (68)$$

Donde K es la relación entre la viscosidad de la fase dispersa a la viscosidad de la fase continua:

$$K = \frac{\mu_1}{\mu_2} \quad (69)$$

EXPANSIONES VIRIALES

Muchas otras ecuaciones para la viscosidad de las emulsiones son expansiones viriales y tienen la forma (Schramm L., 2005):

$$\mu = \mu_0 \left(1 + N_1 \phi + N_2 \phi^2 + N_3 \phi^3 + \dots \right) \quad (70)$$

Y ecuaciones como la de Oliver-Ward para esferas cuyo desarrollo tiene coeficientes crecientes:

$$\mu = \mu_0 \left(1 + N_1 \phi + N_2 \phi^2 + N_3 \phi^3 + \dots \right) \quad (71)$$

2.3 REOMETRÍA

La única forma de determinar si una ecuación constitutiva refleja el comportamiento de un material de manera exacta es medir las propiedades de ese material y comparar los resultados de las mediciones con las predicciones realizadas con la ecuación constitutiva. Las mediciones de las funciones de las propiedades reológicas de los materiales se denomina Reometría. Para medir una función material se debe diseñar un experimento que reproduzca la cinemática prescrita en la definición de la función material y posteriormente se debe medir las componentes de esfuerzo necesarias para calcular la función material.

La mayoría de mediciones reológicas se realizan en una de estas cuatro geometrías: Flujo capilar, Flujo entre platos paralelos, Flujo torsional entre cono y plato, y Flujo de Couette, mostradas en la figura 26. El objetivo principal de estos ensayos es:

- i) Convertir la fuerza aplicada F a un esfuerzo cortante c
- ii) Convertir la velocidad V a velocidad de deformación T_e

Esto se realiza usando constantes geométricas y se evalúan en un punto de referencia estándar como una vecindad inmediata de la pared del tubo, el cilindro interno, o la esquina externa del cono y plato. Entonces se puede graficar el esfuerzo c y la velocidad de deformación T_e como una función de uno de ellos, o también el esfuerzo puede ser dividido por la velocidad de deformación para dar la viscosidad p .

Los instrumentos que miden las propiedades visco-elásticas de los sólidos, semi-sólidos y fluidos se denominan Reómetros. Los instrumentos que tienen un uso limitado para medir el comportamiento de los fluidos viscosos se denominan viscosímetros.

El flujo de cortante inducido en los líquidos puede ocurrir en 4 modelos de flujo laminar (Schramm G., 2004); ver figura 23.

- i) Flujo entre dos platos planos paralelos
Cuando un plato se mueve y el otro está fijo. Esto crea un flujo laminar de capas que se asemeja al desplazamiento de un mazo de cartas. Las condiciones se mantienen similares cuando el plato superior actúa como cuchilla usada en láminas planas de procesos de recubrimiento.

- ii) Flujo en el espacio anular entre dos cilindros concéntricos
 Uno de los dos se supone fijo, mientras el otro puede rotar. Este flujo puede entenderse como el desplazamiento de capas concéntricas situadas entre ellas.
- iii) Flujo a través de tuberías, tubos o capilares
 Un diferencial de presión entre la entrada y salida de las fuerzas capilares en un fluido Newtoniano que se mueve con una distribución parabólica a través del diámetro.
- iv) Flujo entre dos platos paralelos o entre cono y plato de reómetros rotacionales
 Cuando uno de los dos es fijo y el otro rota. Este modelo se parece a la acción de torcer una pila de monedas para ser desplazadas un pequeño ángulo con respecto a las monedas adyacentes. Este tipo de flujo se realiza en Reómetros rotacionales con muestras colocadas en el espacio dentro de platos paralelos o del sistema plato-cono. Ver figuras 24 y 25

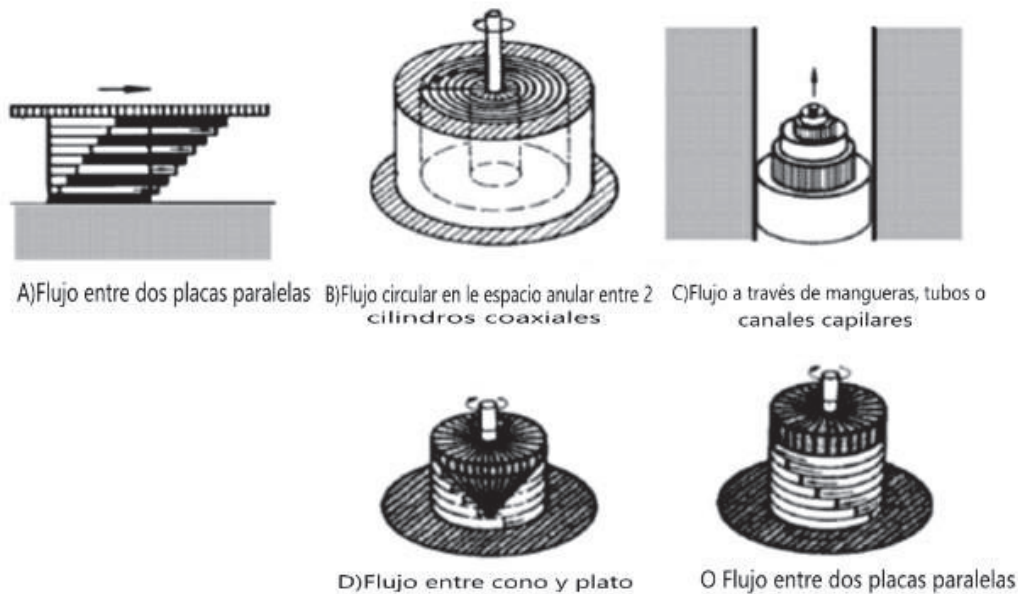


Figura 23. Varios Tipos de Modelos de Flujo Laminar. Adaptado de: Schramm G. (2004)

2.3.1 CONDICIONES DE FRONTERA O RESTRICCIONES EN LAS MEDICIONES REOMÉTRICAS

El tratamiento matemático del problema físico de un fluido que se deforma bajo la influencia de las fuerzas cortantes da lugar a ecuaciones diferenciales complejas que deben ser resueltas numéricamente. La otra alternativa es restringir los ensayos o sujetarlos a condiciones de frontera. (Shramm G. 2004). Estas condiciones se pueden enumerar como:

FLUJO LAMINAR

El esfuerzo cortante aplicado debe producir solamente flujo laminar. En la medida en que el flujo laminar evita intercambio de elementos volumétricos entre capas, las muestras deben ser lo suficiente homogéneas para empezar.

Por otro lado, este requisito evita usar un mezclador como un sensor para la medición de la viscosidad absoluta. Los mezcladores comúnmente generan flujo turbulento que requiere más energía que el flujo laminar. Así el torque medido no es proporcional a la verdadera viscosidad de la muestra. Si se permite flujo turbulento en un ensayo las medidas de viscosidad introducirán errores del 50%, 100% o más.

ESTADO ESTACIONARIO

En reometría el esfuerzo cortante aplicado se correlaciona con la velocidad de deformación. Este esfuerzo cortante es el único que mantiene una tasa de flujo constante. La energía para acelerar o desacelerar el flujo no son tomadas en cuenta.

CERO DESLIZAMIENTO

El esfuerzo cortante aplicado debe ser transmitido desde el plato en movimiento a través de las fronteras de la capa líquida al líquido. En el caso en que la adherencia entre el plato móvil y el líquido sea insuficiente para transmitir el esfuerzo de corte, el plato móvil desliza sobre la muestra fija. Cualquier resultado no tendrá ningún significado.

LAS MUESTRAS DEBEN SER HOMOGÉNEAS

Este requisito significa que la muestra debe reaccionar al esfuerzo cortante uniformemente por todas partes. Si las muestras son dispersiones o suspensiones entonces todos los ingredientes, gotas o burbujas tienen que ser muy pequeñas con respecto al espesor de la capa líquida cortada. Por lo tanto, tiene que estar uniformemente distribuida.

NO DEBEN EXISTIR CAMBIOS FÍSICOS NI QUÍMICOS EN LA MUESTRA

Los cambios debido a procesos químicos tales como endurecimiento o degradación de polímeros o transformaciones físicas como en materiales polivinílicos, plastisol con interacciones de partículas plastizantes tendrían efectos secundarios en la viscosidad. Esto se debe evitar en reometría salvo si estas influencias se deben estudiar en los ensayos.

CERO ELASTICIDAD

Los líquidos pueden presentar el siguiente fenómeno: dos líquidos transparentes sin pigmento tales como agua o soluciones poliméricas de caucho en reposo ópticamente no pueden ser diferenciadas. Pero bajo la acción de un rotor ellas responden diferente: el agua es lanzada hacia afuera y hacia arriba de las paredes del recipiente debido a las fuerzas centrífugas creadas por la rotación, mientras que para el líquido elástico los esfuerzos normales superarán a los esfuerzos de corte estrangulando el líquido hacia arriba del rotor del mezclador.

Las muestras de fluido deberían ser puramente viscosas para obedecer a la ley de Reometría Simple. La energía total de entrada en flujo estacionario debe conducir a un flujo bien documentado y finalmente a una conversión total de la energía de corte en calor.

2.3.2 TIPOS DE REÓMETROS

Los reómetros miden las características de los fluidos viscosos. Un reómetro es más que un viscosímetro el cual provee una sola medida de viscosidad que define al líquido. Un reómetro sin embargo también provee de un conjunto de parámetros para describir fluidos más complejos que simplemente viscosidad. Estos dispositivos realizan las mediciones por medio de oscilaciones dinámicas. También son capaces de medir fuerzas normales, rampa de esfuerzo, o efectos de la deformación.

Hay dos tipos diferentes de reómetros, rotacionales o reómetros cortantes que controlan el esfuerzo cortante aplicado y los reómetros extensionales que aplican esfuerzo o deformación extensional.

REÓMETROS CORTANTES

1) ROTACIONALES

Este tipo de reómetro tiene un receptáculo que consiste de un cilindro dentro de otro. Este mide la viscosidad en proporción al torque aplicado por un eje en rotación. La velocidad de un reómetro de cilindro rotacional puede variar desde 3 a 600 rotaciones por minuto dependiendo del fluido y el tipo específico de modelado requerido.

2) CONO Y PLATO

Los reómetros de cono y plato se utilizan principalmente para esfuerzos de corte en estado estacionario y ensayos de esfuerzos normales. El fluido a ser ensayado se coloca en un plato horizontal sobre el cual se coloca un cono de poca profundidad soportado por una barra de torsión. Se somete al plato a rotación y la barra de torsión mide la fuerza que el fluido ejerce sobre el cono.

3) REÓMETROS CS-CR

Algunos reómetros modernos pueden incorporar las geometrías anteriores en un solo equipo y si se controla el esfuerzo de entrada para determinar la velocidad de deformación resultante el reómetro se denomina Reómetro CS y su esquema está representado en la figura 27. Para el caso en el que se controla la velocidad de deformación y determina el esfuerzo cortante resultante estos equipos se denominan Reómetros CR, representado en la figura 28. Los equipos más avanzados pueden trabajar controlando los dos tipos de entrada. (Shramm G., 2004)

4) TUBOS O CAPILARES

Los reómetros capilares consisten en un tubo con una sección transversal constante y dimensiones conocidas. Estos miden la viscosidad cinemática basados en el tiempo que necesita un fluido pasar a través de una boquilla controlada. Ver figura 29.



Figura. 24 Geometría de Platos Paralelos



Figura. 25 Geometría de Copa y Cono

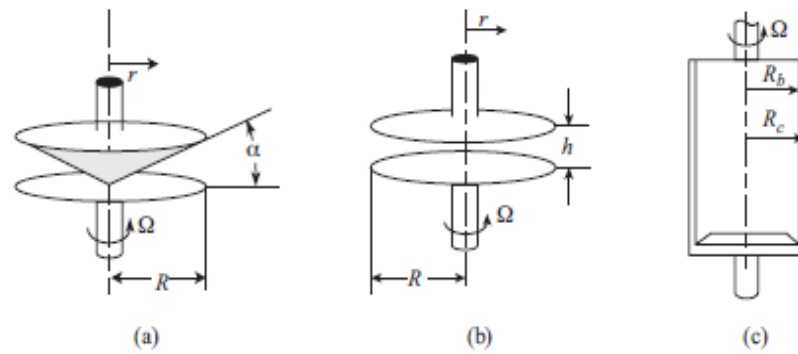


Fig. 26 Geometrías utilizadas en Reómetros Rotacionales. a) cono y plato, b) discos paralelos; c) cilindros coaxiales. Adaptado de: Mewis J.,Wagner N. (2012)

Reómetros CS y CR

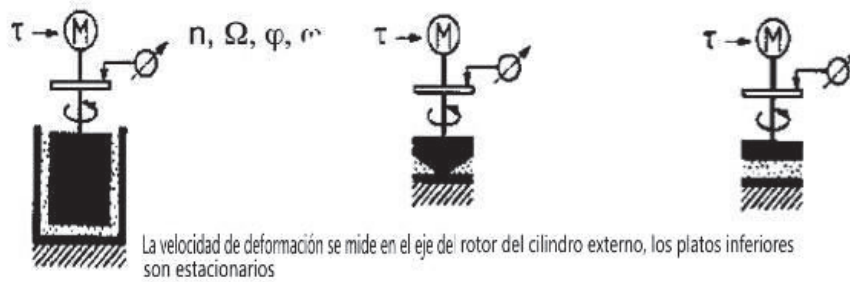


Figura 27. Reómetros CS. Adaptado de: Schramm G. (2004)

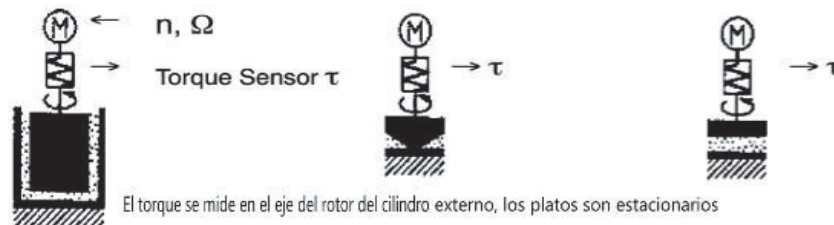


Figura 28. Reómetro CR. Adaptado de: Schramm G. (2004)

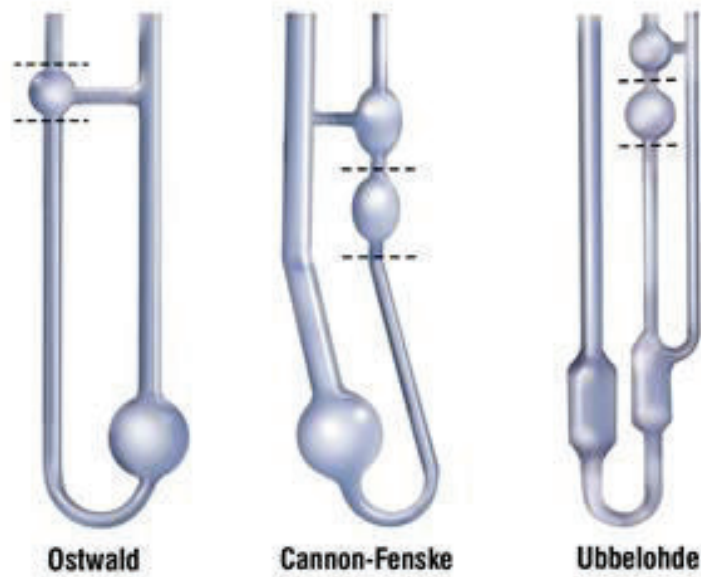


Figura 29. Viscosímetros capilares

REÓMETROS EXTENSIONALES

El desarrollo de los reómetros extensionales ha sido más lento que el de los reómetros cortantes por motivos de los retos asociados en generar flujo extensional homogéneo. Aún más los niveles en las velocidades de deformación y esfuerzo deben ser suficientes para estirar las cadenas poliméricas más allá de su radio normal de giro lo que requiere instrumentos de gran rango de deformación y distancia de viaje grande. En un flujo extensional los elementos de un fluido se estiran hacia afuera o se exprimen hacia abajo lo que corresponde al flujo experimentado real y que corresponden a una medición de su viscosidad extensional. Estos equipos son utilizados para polímeros disolventes (Barnes H., 2000).

2.4 REOLOGÍA DE LAS EMULSIONES

Se ha establecido que el agrupamiento de gotas deformables y burbujas en emulsiones concentradas conduce a propiedades mecánicas y reológicas, que no aparecen en los constituyentes de las fases por separado. A esfuerzos cuasi-estáticos bajos estos sistemas responden como sólidos puramente elásticos, caracterizados por un único módulo G . Bajo condiciones dinámicas, el módulo tiene una parte real elástica (módulo de almacenamiento G') y una compleja, componente viscosa (módulo de pérdida G''). Una vez excedidos los esfuerzos críticos o de fluencia, el sistema fluye y se comporta como visco-elástico, cuya viscosidad efectiva disminuye desde el infinito (en el punto de fluencia) con un aumento en la rapidez de deformación, así en términos reológicos son fluidos plásticos con comportamiento visco-elástico sólido por debajo del esfuerzo de fluencia y comportamiento visco-elástico fluido sobre el esfuerzo de fluencia.

El esfuerzo de fluencia es un parámetro de tal importancia que permite decidir por ejemplo que el shampoo puede ser dispensado desde una botella o la consistencia de una crema. En producción, el esfuerzo de fluencia determina la fuerza necesaria para empezar a bombear a través de una tubería o llenar un dispensador con un producto. El valor del esfuerzo a viscosidad máxima, que es fácilmente medible para la gran mayoría de materiales estructurados suministra un valor representativo y reproducible del esfuerzo de fluencia. La viscosidad máxima es pronunciada, si el material en reposo se comporta como visco-elástico y el esfuerzo dependiente del tiempo y el incremento en la viscosidad compite con el decremento en la viscosidad debido a la ruptura en la estructura con el incremento del esfuerzo.

La figura 30 muestra la medición del punto de fluencia de una crema cosmética utilizando el método de la viscosidad máxima para un esfuerzo tipo rampa.

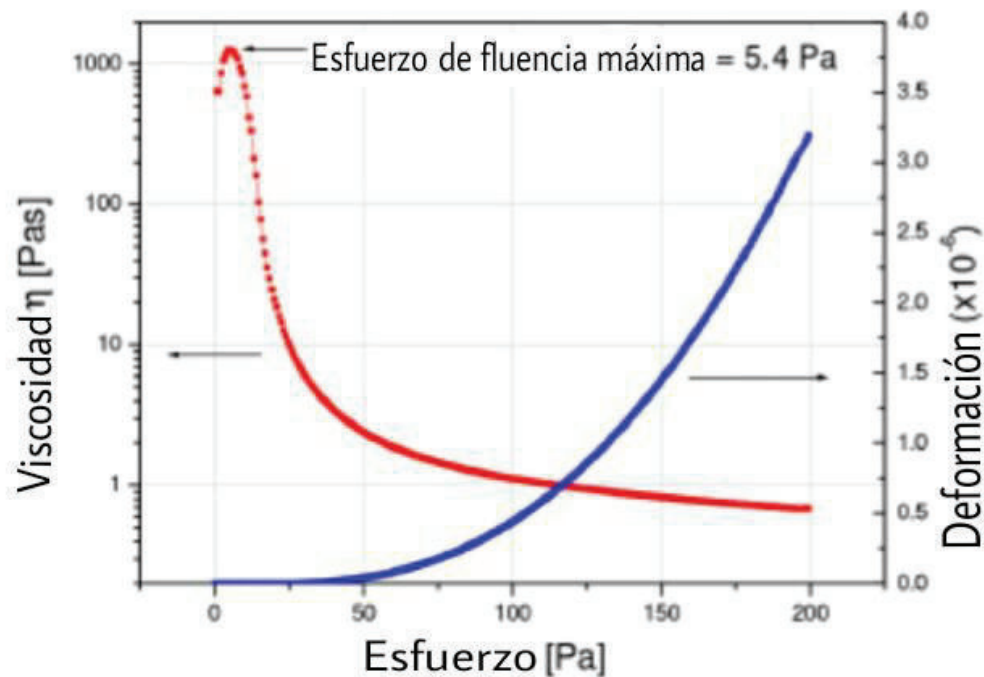


Figura.30 Determinación del Punto de Fluencia. Adaptado de: TA INSTRUMENTS (2016)

En 1983, Steinborn y Flock estudiaron la reología de emulsiones de agua en petróleo. Las emulsiones con altas proporciones de agua exhibieron un comportamiento pseudo-plástico y fueron ligeramente dependientes del tiempo a rapidezces de deformación altas. Las emulsiones no Newtonianas exhiben comportamiento pseudo-plástico y seguido de un modelo predicho por la ley de Ostwald, mientras que emulsiones más estables mostraron comportamiento visco-elástico y una interface parecida a un sólido.

Tadros encontró que las emulsiones estabilizadas por películas surfactantes tienen comportamiento visco-elástico. Las emulsiones de agua en aceite muestran una transición desde predominantemente viscosas a predominantemente elásticas cuando se excede un valor crítico de oscilación.

En 1996, Pal determinó que el efecto del tamaño de la gota tenía una influencia predominante en la reología de las emulsiones. Emulsiones muy finas tienen una viscosidad y módulo de almacenamiento más altos que las emulsiones formadas por gotas de mayor diámetro.

2.5 ECUACIONES DE FLUJO EN ESTADO ESTACIONARIO

2.5.1 ANÁLISIS INTEGRAL PARA UN VOLUMEN DE CONTROL

Las bases del análisis finito de un volumen de control se fundamentan en las leyes de conservación de masa, segunda ley de Newton, y primera y segunda ley de la termodinámica. La ley de conservación de masa establece para flujo estacionario el balance entre el flujo másico a la entrada y salida del volumen de control. La segunda ley de Newton relaciona el efecto del cambio en la cantidad de movimiento (magnitud y dirección de la velocidad del fluido) con las fuerzas que producen este cambio. Los momentos o torques se deben también a cambios en la cantidad de movimiento del fluido. Estas fuerzas y momentos se pueden atribuir a un trabajo mecánico.

La primera ley de la termodinámica es la aplicación del principio de conservación de la energía a los procesos de calor. La segunda ley de la termodinámica enuncia que no es posible un proceso que convierta todo el calor absorbido en trabajo. Con estas leyes enunciadas se pueden analizar el flujo en estado estacionario (Munson B., 2009).

Ecuación de Continuidad

La ley de conservación de masa en forma matemática establece (White F., 1999):

$$\frac{d}{dt} \int_{CV} \rho \, dV = 0 \quad (72)$$

Para un sistema de control fijo como el caso de una tubería, se tiene:

$$\frac{d}{dt} \int_{CV} \rho \, dV + \sum \dot{m}_{out} - \sum \dot{m}_{in} = 0 \quad (73)$$

Para flujo estacionario se convierte en

$$\sum \dot{m}_{out} - \sum \dot{m}_{in} = 0 \quad (74)$$

Si el volumen de control tiene solamente una entrada y salida y la densidad del fluido permanece constante, la ecuación se puede escribir como:

$$\dot{m}_1 = \dot{m}_2 \quad (75)$$

Donde los sufijos 1 se toma para la entrada a la tubería y 2 a su salida.

Ecuación de Cantidad de Movimiento Lineal

La segunda ley de Newton establece que la resultante sobre un sistema es igual a la variación de la cantidad de movimiento lineal. Aplicando el Teorema de Transporte de Reynolds para un volumen fijo se tiene:

$$\frac{d}{dt} \int_{V} \rho \mathbf{v} dV = \sum \dot{M}_i \mathbf{v}_i - \sum \dot{M}_e \mathbf{v}_e \quad (76)$$

Tasa de cambio respecto al tiempo de la cantidad de movimiento lineal del sistema = Tasa de cambio con respecto al tiempo de la cantidad de movimiento presente en el volumen de control + Tasa Neta de flujo de la cantidad de movimiento a través de la superficie de control (Munson B., 2009).

Si se expresa la cantidad de movimiento por M se tiene:

$$\dot{M} = \dot{M}_e - \dot{M}_i \quad (77)$$

Si la sección del volumen de control es unidimensional y los flujos son uniformes sobre toda el área, integrando se tiene

$$\dot{M} = \rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{A} = \rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{A} \quad (78)$$

Para la entrada.

Aplicando el mismo principio para la salida y si el flujo es estacionario la ecuación resulta

$$V d \dot{M} = \rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{A} - \rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{A} \quad (79)$$

Ecuación de la Energía

La primera ley de la termodinámica establece:

El incremento con respecto al tiempo de la energía total almacenada del sistema = Velocidad de adición de energía añadida por transferencia de calor neta en el sistema + Velocidad neta de adición de energía por transferencia de trabajo en el sistema (Munson B., 2009). Por lo tanto:

$$\frac{\dot{E}}{\dot{M}} = \dot{e} + \dot{q} + \dot{w} \quad (80)$$

Donde e es la energía total almacenada por unidad de masa para cada partícula en el sistema y se relaciona con la energía interna u por unidad de masa, la energía cinética por unidad de masa $\frac{H^2}{2}$, y la energía potencial por unidad de masa gz mediante la ecuación:

$$e = u + \frac{H^2}{2} + gz \quad (81)$$

Para un volumen de control que es coincidente con el sistema en un instante de tiempo

$$\frac{\dot{E}}{\dot{M}} = \dot{e} + \dot{q} + \dot{w} \quad (82)$$

Para un volumen de control fijo, el teorema de Reynolds permite afirmar

$$\frac{\dot{E}}{\dot{M}} = \dot{e} + \dot{q} + \dot{w} \quad (83)$$

Combinando estas ecuaciones se obtiene la ecuación para la primera ley de la termodinámica para un volumen de control

$$\frac{\dot{E}}{\dot{M}} = \dot{e} + \dot{q} + \dot{w} \quad (84)$$

La transferencia de trabajo también puede ocurrir en la superficie de control cuando una fuerza o cuando un esfuerzo normal en el fluido actúa a distancia. Para este caso el esfuerzo normal es igual a la presión en el fluido:

$$w = p \cdot v \quad (85)$$

El trabajo transferido asociado con la fuerza F que actúa sobre un objeto que se mueve a una velocidad V está dado por:

$$\dot{W}_{\#8^3K^{\eta}} = \dot{d}A_{\#8^3K^{\eta}} \cdot \hat{A} \quad (86)$$

Expresando esta ecuación junto con la anterior se tiene

$$\dot{W}_{\#8^3K^{\eta}} = w \hat{A} \cdot \hat{Q} \cdot \hat{A} = \hat{A} \cdot \hat{A} \cdot \hat{Q} \quad (87)$$

Para todas las partículas de fluido en la superficie de control en el instante considerado la transferencia de trabajo debido a los esfuerzos normales es

$$\dot{W}_{\#8^3K^{\eta}} = \hat{A} \cdot w \hat{A} \cdot \hat{Q} = \hat{A} \cdot \hat{A} \cdot \hat{Q} \quad (88)$$

Si se selecciona una superficie de control perpendicular al fluido, entonces la fuerza tangencial es también perpendicular a la velocidad, por ello el trabajo de las fuerzas tangenciales es cero en esa parte de la superficie de control. Combinando las ecuaciones anteriores se puede escribir la ecuación para la primera ley de la termodinámica para un volumen de control

$$\frac{d}{dt} \int_{\hat{A}} \rho \hat{M} \cdot \hat{A} \cdot \hat{Q} = \int_{\hat{A}} \rho \cdot \hat{u} \cdot \hat{A} \cdot \hat{A} \cdot \hat{Q} \quad (89)$$

Utilizando la relación de la energía total almacenada por unidad de masa se obtiene finalmente la ecuación de energía

$$\frac{d}{dt} \int_{\hat{A}} \rho \hat{M} \cdot \hat{A} \cdot \hat{Q} = \int_{\hat{A}} \rho \cdot \hat{u} \cdot \hat{A} \cdot \hat{A} \cdot \hat{Q} \quad (90)$$

Para una entrada y una salida en el volumen de control la integral

$$\begin{aligned} \hat{A} \cdot \int_{\hat{A}} \rho \cdot \hat{u} \cdot \hat{A} \cdot \hat{Q} \\ = \int_{\hat{A}} \rho \cdot \hat{u} \cdot \hat{A} \cdot \hat{Q} + \int_{\hat{A}} \rho \cdot \hat{u} \cdot \hat{A} \cdot \hat{Q} \end{aligned} \quad (91)$$

Utilizando la propiedad entalpía definida por $h = \int_{\hat{E}} \rho$, para flujo estacionario unidireccional la ecuación anterior, estableciendo la entrada como 1 y la salida como 2 la ecuación se simplifica quedando

$$Le \frac{\dot{m}}{N} \frac{D_c}{2} \frac{\rho}{\rho_c} \frac{N \hat{E}}{N \hat{E}_c} = \frac{\dot{Q}}{\dot{m} u} \frac{N \hat{E}}{N \hat{E}_c} \quad (92)$$

Dividiendo para el flujo másico

$$\frac{D_c}{M} \frac{\rho}{2} \frac{N \hat{E}}{N \hat{E}_c} = \frac{D_c}{M} \frac{\rho}{2} \frac{N \hat{E}_c}{N \hat{E}_c} + \dot{N} \frac{\dot{Q}}{u} \quad (93)$$

Arreglando los términos y utilizando la relación $T = M\hat{E}$ y la transferencia de calor por unidad de masa

$$\dot{N} = \frac{\dot{Q}}{Le} \quad (94)$$

Analizando el término entre paréntesis como una pérdida de energía, la ecuación de energía toma la forma

$$\frac{D_c}{M} \frac{\rho}{2} \frac{N \hat{E}}{N \hat{E}_c} = \frac{D_c}{M} \frac{\rho}{2} \frac{N \hat{E}_c}{N \hat{E}_c} + \dot{Q} \quad (95)$$

Si se desea expresar la ecuación en términos de unidades de longitud se tiene

$$\frac{D_c}{T} \frac{\rho}{2E} \frac{N \hat{E}}{N \hat{E}_c} = \frac{D_c}{T} \frac{\rho}{2E} \frac{N \hat{E}_c}{N \hat{E}_c} + \dot{Q} \quad (96)$$

Donde \dot{Q} representa las pérdidas de energía en unidades lineales.

Se puede asumir funcionalmente que:

$$c_0 = d, \mu, \rho, u \quad (97)$$

Realizando el análisis dimensional respectivo tomando las 6 variables se forman 3 grupos Pi:

$$\Pi_1 = \frac{c_0}{M \rho} \quad (98)$$

$$\Pi_2 = \frac{D_c}{T} \quad (99)$$

$$\Pi_3 = \frac{D_c \rho}{T} \quad (100)$$

Cuyas relaciones conducen a:

$$\frac{1}{M} \frac{d\theta}{dx} = \frac{f}{2} \frac{V}{\nu} \quad (101)$$

Donde f representa el factor de fricción de Darcy, y K puede ser evaluado experimentalmente. Igualando las dos ecuaciones anteriores donde aparece f se obtiene:

$$f = \frac{K}{2E} \quad (102)$$

Esta es la ecuación de Darcy-Weisbach válida para flujo en ductos para régimen Laminar o Turbulento. La ecuación también puede ser escrita en términos de caída de presión:

$$\Delta P = \frac{M}{2} \frac{K}{E} \quad (103)$$

Nótese que f es una cantidad adimensional.

2.5.2 ECUACIONES DE MOVIMIENTO

Para flujo laminar o turbulento, la ecuación de continuidad en coordenadas cilíndricas es (White F., 1999):

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r v_r \right) + \frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(v_\theta \right) = 0 \quad (104)$$

Suponiendo que no existen remolinos o variaciones circunferenciales $v_\theta = 0$ y en condiciones de flujo desarrollado $u = u(r)$. Entonces, la ecuación anterior se reduce a:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r v_r \right) + \frac{\partial v_x}{\partial x} = 0 \quad (105)$$

o

$$\Delta u = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial u}{\partial r} \right) = 0 \quad (106)$$

Pero en la pared se tiene que $r = R$, $\tau = 0$ (deslizamiento nulo), por lo que $\tau = 0$ se verifica en todo lugar. En flujo completamente desarrollado solo existe una componente de velocidad $u = u(r)$. Aplicando la ecuación de momentum a coordenadas cilíndricas:

$$\mu \frac{d^2 u}{dr^2} = \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \tau \right) = \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \mu \frac{du}{dr} \right) \quad (107)$$

Donde τ representa un esfuerzo cortante laminar o turbulento. Como $u = u(r)$ y sabiendo que $\tau = \mu \frac{du}{dr}$ la ecuación se transforma en:

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \mu \frac{du}{dr} \right) = \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \tau \right) \quad (108)$$

El lado izquierdo de la ecuación solo varía con r y el lado derecho varía solo con x , entonces ambos lados deben ser igual a la misma constante, por lo que se puede integrar la ecuación anterior para determinar la distribución del esfuerzo cortante a lo largo del tubo con la condición que $\tau = 0$ en $r = R$. Se puede asumir y reemplazar que:

$$\tau = -C r \quad (109)$$

Con lo que la ecuación queda:

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \mu \frac{du}{dr} \right) = \frac{-C r}{r} = -C \quad (110)$$

Denominando al término:

$$G = \frac{-C r}{r} = -C \quad (111)$$

Integrando

$$\int \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \mu \frac{du}{dr} \right) dr = \int -C dr \quad (112)$$

se obtiene

$$c = \frac{\mu \frac{du}{dr}}{r} = \frac{-C r}{r} = -C \quad (113)$$

Lo que significa que el esfuerzo cortante varía linealmente desde el centro hacia la pared, para flujo laminar o turbulento. Para cuando $r = R$ el valor del esfuerzo cortante es:

$$\tau_w = \frac{R}{2} \frac{\Delta p}{L} \quad (114)$$

2.5.2.1 Solución para flujo laminar

Utilizando la definición de viscosidad de Newton y la figura 31, podemos escribir la ecuación (White F., 1999):

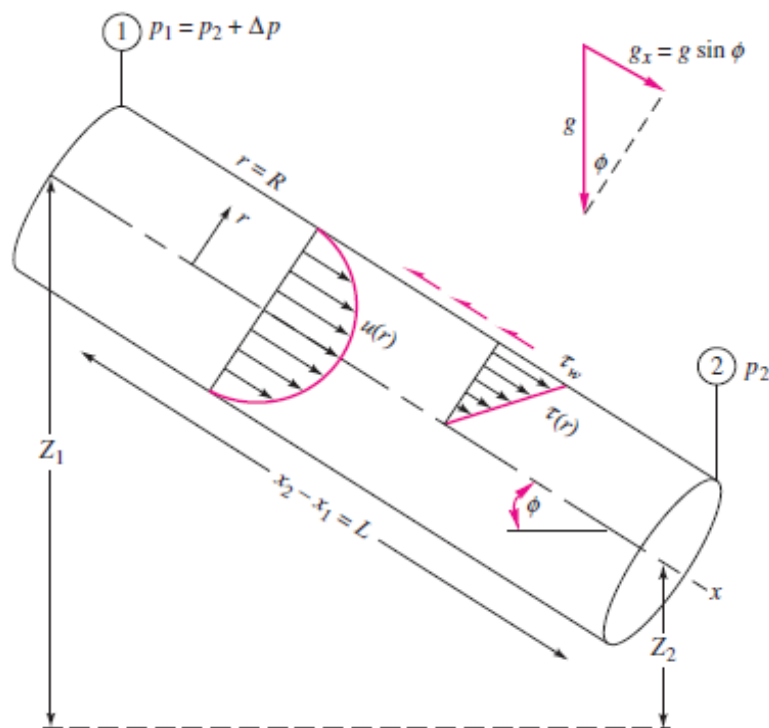


Figura 31. Volumen de control para un fluido completamente desarrollado entre dos secciones de una tubería. Adaptado de: White F., (1999)

$$\tau_w = \frac{R}{2} \frac{\Delta p}{L} \quad (115)$$

Denominando

$$1 = \frac{\Delta p R^4}{8 \mu L Q} \quad (116)$$

Y reemplazando

$$\frac{1}{4} Y = \frac{\Delta p R^4}{8 \mu L Q} \quad (117)$$

Integrando

$$\Delta p Y = \frac{1}{2^{1/2}} \Delta p R^4 \quad (118)$$

$$Y = \frac{1}{4^{1/2}} \Delta p R^4 \quad (119)$$

Donde K se obtiene de la condición para $u = 0$, $r = R$:

$$K = \frac{1}{4^{1/2}} \Delta p R^4 \quad (120)$$

Reemplazando el valor de K , se obtiene la solución exacta para flujo laminar completamente desarrollado

$$Y = \frac{\Delta p R^4}{4^{1/2}} \left(\frac{1}{4} - \frac{r^2}{R^2} \right) \quad (121)$$

Cuya gráfica corresponde a una parábola como en la figura 33. En el vértice de la parábola se tiene $r = 0$, obteniéndose:

$$Y_{Kát} = \frac{\Delta p R^4}{4^{1/2}} \quad (122)$$

La distribución laminar a menudo se conoce como el flujo de Hagen-Poiseuille.

El caudal está dado por:

$$\dot{Q} = \int_0^R Y \, dA = \int_0^R Y_{Kát} \, dA = \int_0^R \frac{\Delta p R^4}{4^{1/2}} \, dA = \frac{\Delta p R^4}{4^{1/2}} \int_0^R 2\pi r \, dr = \frac{\Delta p R^4}{4^{1/2}} \pi R^2 \quad (123)$$

Para un tubo horizontal $z = 0$, obteniéndose:

$$a^{\wedge} = \frac{U_{1/2} R^{\wedge}}{U_{\infty}} \quad (124)$$

El esfuerzo de corte se calcula usando el gradiente de velocidad en la pared

$$\tau_w = \mu \left. \frac{\partial u}{\partial y} \right|_y=0 = \frac{2\mu u_{\text{máx}}}{\delta} = \frac{2\mu}{\delta} \left(\frac{N \mu \epsilon}{\rho} \right)^{1/2} \quad (125)$$

Obteniéndose la ecuación de Darcy para flujo laminar:

$$\tau_w = \frac{\rho U_{\text{máx}}}{M} = \frac{\rho U_{\text{máx}}}{M} = \frac{\rho U_{\text{máx}}}{n} \quad (126)$$

2.5.2.2. Solución para flujo turbulento

Para flujo turbulento la velocidad media $u(r)$ a lo largo del tubo según la ecuación de la capa de traslape logarítmica (ver figura 32), es:

$$\frac{u}{u_*} = \frac{1}{k} \ln \left(\frac{y u_*}{\nu} \right) \quad (127)$$

Donde $k=0.41$ y $B=5$ son constantes adimensionales en la ecuación.

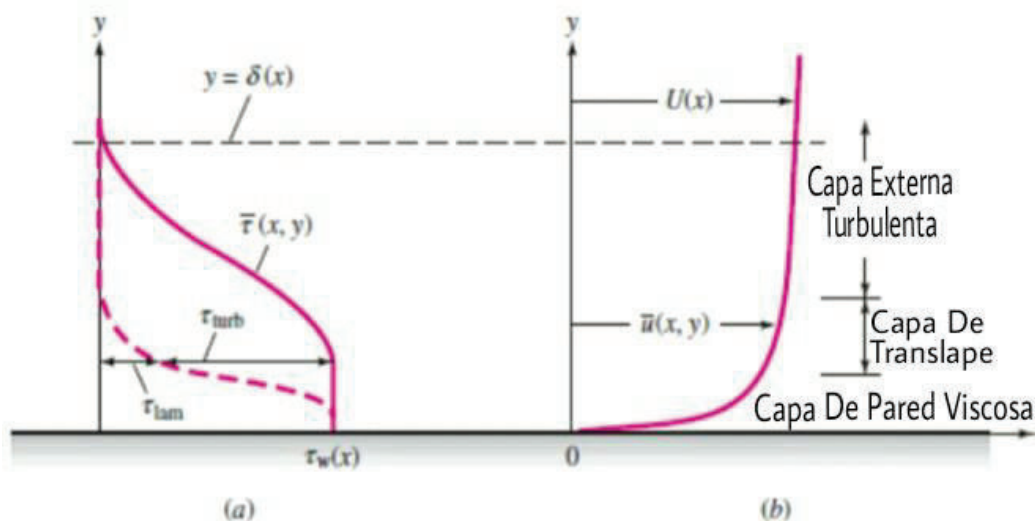


Figura. 32 Distribuciones de velocidad y esfuerzo cerca de una pared en flujo turbulento. Adaptado de: White F. (2008)

Esta razón varía con el número de Reynolds. El perfil de velocidad del flujo turbulento es muy plano en el centro y decae hasta cero en la pared como lo muestra la figura 33 (White F.,1999).

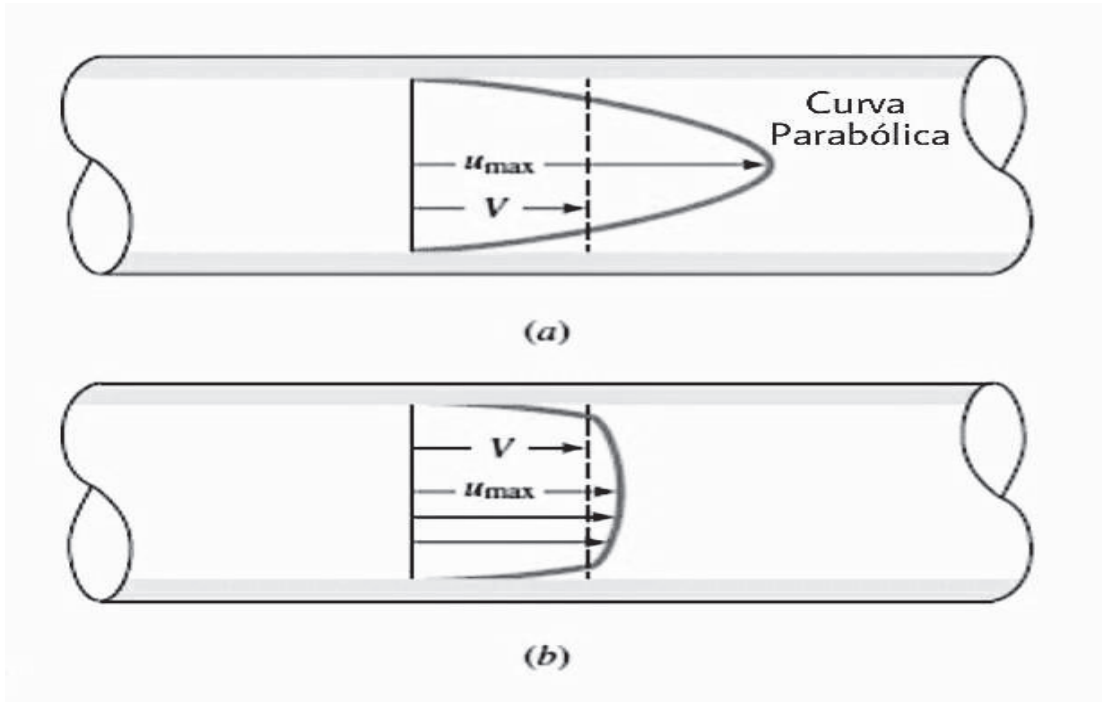


Figura. 33 Perfiles de velocidad en flujo laminar y turbulento. Adaptado de: White F. (1999)

No fue hasta que en 1800 Coulomb determinó que la rugosidad superficial tenía un efecto en la resistencia a la fricción sobre todo en flujo turbulento. La capa viscosa sublaminaar solo se extiende hasta un valor $z'' = \frac{5\delta}{\zeta} = 5$. Así comparado con el diámetro el espesor de la subcapa es:

$$\frac{z_1}{\delta} = \frac{5q}{Y_1} = \frac{0.4 \cdot 0}{n \cdot \delta} \quad (136)$$

Mediciones experimentales de $u(y)$ realizadas por Nikuradse mostraron que la fricción turbulenta se incrementa monótonicamente con la relación $\frac{\delta}{\mu}$. Para cualquier valor de $\frac{\delta}{\mu}$ el factor de fricción llega a ser constante para altos números de Reynolds. Estos puntos de cambio son valores de $\bar{O} = \frac{\delta \delta}{\zeta}$:

$$\frac{\bar{O} Y_1}{q} \sim 5 \delta \Delta m \bar{O} (n_j + f_-) \bar{O} \dot{a} Y \dot{a} _ h m L n W k n + j Y m - n_j$$

$$5 \dot{i} \frac{\bar{O} Y_1}{q} \dot{i} 70 \dot{e} \dot{Y} \dot{E} i j _ m) + n + k \bar{O} m W j _ h \dot{o} W$$

$$\frac{\bar{v}}{q} \cdot 70 \approx \frac{\bar{v}}{a} \cdot W \cdot \bar{v}^{0.35} \quad (137)$$

Para flujo completamente rugoso, $\bar{v} \approx 70$ la reducción en la ley logarítmica + B es:

$$\bar{v} \approx \frac{\bar{v}}{a} \cdot W \cdot \bar{v}^{0.35} \quad (137)$$

Por lo que la ley logarítmica llega a ser:

$$\bar{v} = \frac{\bar{v}}{a} \cdot W \cdot \bar{v}^{0.35} \quad (138)$$

La viscosidad desvanece por lo tanto el flujo completamente rugoso es independiente del número de Reynolds. Para tubos rugosos la distribución de la velocidad es:

$$\frac{\bar{v}}{Y} = \frac{\bar{v}}{a} \cdot W \cdot \bar{v}^{0.35} \quad (139)$$

ó

$$\frac{\bar{v}}{a} = \frac{\bar{v}}{3.7} \cdot \bar{v}^{0.35} \quad (140)$$

Para flujo completamente desarrollado en paredes rugosas.

En 1939, Colebrook combinó las ecuaciones para flujo en paredes suaves y completamente rugosas en una sola fórmula:

$$\frac{\bar{v}}{a} = \frac{\bar{v}}{3.7} \cdot \bar{v}^{0.35} \cdot \left(\frac{2.5 \bar{v}}{a} \right)^{-0.75} \quad (141)$$

Esta ecuación fue llevada a una gráfica en 1944 por Moody. Esta es la fórmula más aceptada para diseño en flujo turbulento (White F., 1999).

CAPÍTULO 3. EXPERIMENTACIÓN

3.1 MATERIALES

La emulsión que se preparó estuvo compuesta por dos fases: una fase acuosa y una fase de aceite (crudo ecuatoriano). Para la fase acuosa se utilizó agua común con un pH de 7.3 cuyo valor fue cambiado para la formulación de la emulsión. La fase oleosa la constituyó petróleo crudo ecuatoriano de API 14.2 procedente de la región amazónica. (En el Anexo se adjunta el reporte del Análisis API de la muestra).

Las sustancias químicas que se añadieron a las dos fases estuvieron constituidas por un emulsificante formado por una mezcla de surfactantes aniónicos y noniónicos con un pH entre 4.5-6 de apariencia viscosa de color café oscuro negruzco completamente soluble en agua denominado Emulsiv 196/95 (en el Anexo se adjunta la hoja de producto con sus características), un segundo emulsificante catiónico tipo etoxilato de amina denominado Genamin Tap 100 (especificaciones del producto en Anexo), y ácido clorhídrico en solución concentrada al 10%.

La emulsión modelo fue preparada en el Laboratorio de Química del Departamento de Biotecnología de la Universidad de las Fuerzas Armadas, ESPE. Los instrumentos utilizados fueron:

- Balanza analítica AEAdam, capacidad máxima 2500 g, precisión de 0.01 g
- Medidor de PH marca Thermo Scientific modelo Orión 3 Star
- Calentador de placa Isotemp con Agitador magnético (0-1200 rpm), marca Fisher Scientific
- Dos Buretas de 500 ml
- Agitador magnético
- Termómetro de mercurio rango 0-100°C
- Vasos de precipitación 250 ml
- Agitador de Vidrio
- Matraz de 250 ml
- Soporte de Buretas
- Pipetas
- Dos Mordazas
- Cronómetro
- Goteros

3.2 EQUIPO EXPERIMENTAL

El equipo utilizado para la caracterización de la emulsión fue el reómetro híbrido Discovery HR-2; equipo de propósito general destacado para un gran rango de utilización en los campos analíticos, de investigación y producción. Sus características lo hacen adecuado para las mediciones más demandantes y suministra lecturas verdaderas de esfuerzo, velocidad de deformación, control de esfuerzo y exactitud en la fuerza normal. Suministra datos precisos a mayores frecuencias en fluidos poco viscosos durante y después de la medición. Se puede medir propiedades como la viscosidad cortante estacionaria, determinación de los módulos de almacenamiento y pérdida en ensayos dinámicos, estudios de tixotropía y visco-elasticidad, utilizando diferentes geometrías como placas paralelas, cono y placa, Couette y otras. El reómetro híbrido HR-2 dispone un excelente sistema de control de temperatura debido al sistema de Plato Peltier. Se pueden controlar las temperaturas en el rango de entre -40°C hasta 200°C con velocidades de calentamiento de hasta $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Las especificaciones se muestran en la Tabla 11.

Tabla 11. Especificaciones del Reómetro Discovery HR- 2

Especificación	Valor
Mínimo Torque de oscilación (nN-m)	2
Mínimo torque al corte estacionario (nN-m)	10
Torque máximo (mN-m)	200
Resolución del Torque (nN-m)	0.1
Frecuencia mínima (Hz)	1.0 E-07
Frecuencia máxima (Hz)	100
Mínima velocidad angular (rad/s)	0
Máxima velocidad angular (rad/s)	300
Resolución del desplazamiento (nrad)	10
Máxima Fuerza Normal (N)	50
Sensitividad en la fuerza normal (N)	0.005
Resolución en Fuerza Normal (mN)	0.5

3.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El procedimiento seguido para preparar la emulsión se resume en los siguientes pasos:

- 1) Preparación de la emulsión siguiendo la formulación sugerida por el fabricante del emulsificador la empresa CLARIANT.
- 2) Medición de los valores de viscosidad y esfuerzo, con el fin de obtener las curvas de comportamiento reológico.
- 3) Variar la condición de temperatura de la emulsión en los ensayos reológicos
- 4) Registro de los datos obtenidos

La emulsión preparada fue sometida a un ensayo de corte estacionario con geometría de cilindros concéntricos, inmediatamente después de ser preparada. Transcurridas 24 horas, se procedió a realizar los ensayos estacionarios y dinámicos.

3.4 PREPARACIÓN DE LA EMULSIÓN

Las emulsiones de crudo y agua pueden prepararse como tipo O/W o W/O. En este trabajo se preparó una emulsión del tipo O/W donde la fase acuosa fue controlada cuidadosamente en cuanto al valor del PH de la misma. La proporción de las fases de la emulsión fue: 40% de la fase acuosa y 60% de la fase oleosa en masa La cantidad de emulsificante utilizado en la preparación fue del 1% en masa.

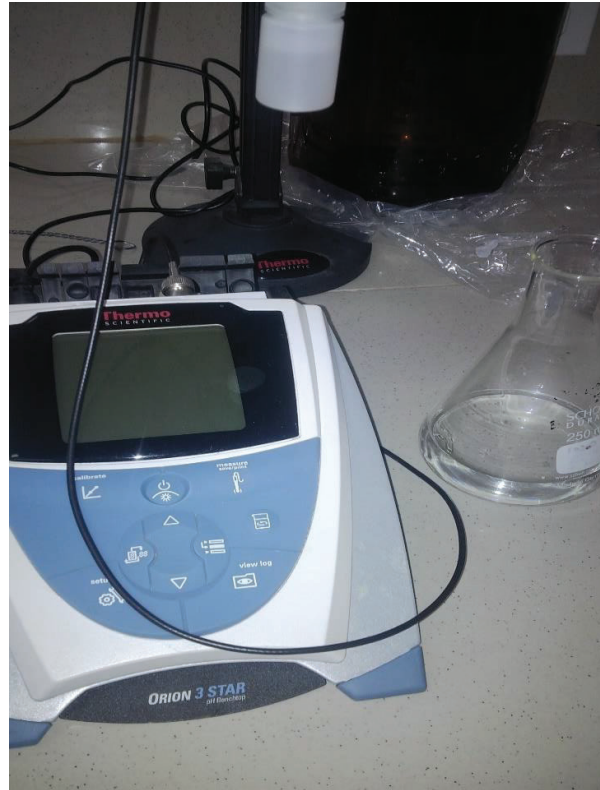
Para la preparación de 250 g de emulsión, se pesan 97.35 g de agua, la misma que se disminuyó su valor de pH desde 7.3 hasta 2.0 mediante la adición gota a gota de ácido clorhídrico al 10%; inmediatamente se adicionó 2.2 g de Emulsiv 196/95, 0.18 g de Genamin Tap 100B, que son las sustancias emulsificantes o surfactantes. Esta solución fue calentada mediante la plancha Isotemp hasta una temperatura de 60°C. Mientras tanto, se pesaron 150 g de crudo, el cual se calentó hasta alcanzar la temperatura de 140°C en una plancha similar. Este procedimiento se aprecia en las fotografías 1-6.



Fotografía 1. Pesaje del agua



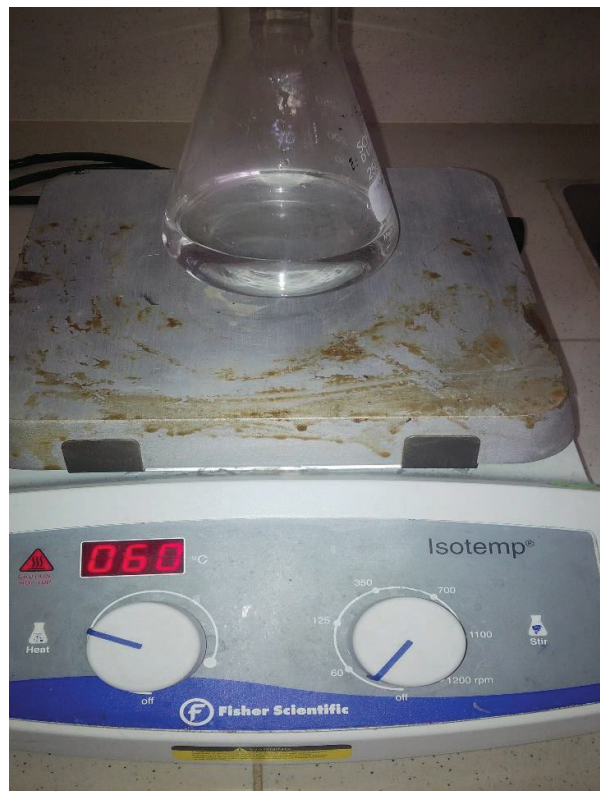
Fotografía 2. Modificación del pH del agua



Fotografía 3. Medidor del pH del agua



Fotografía 4. Pesaje del crudo



Fotografía 5. Control de Temperatura de la fase acuosa



Fotografía 6. Adición de los surfactantes al agua

Una vez que las temperaturas de la fase acuosa y del crudo se controlaron en las planchas Isotemp, se vertió la fase acuosa en la bureta de 500 ml. A continuación, se procedió a abrir la válvula de la bureta, permitiendo que la solución acuosa caiga por gravedad gota a gota sobre el crudo. Esto se aprecia en las fotografías 7-9.



Fotografía 7. Control de la temperatura de la fase acuosa

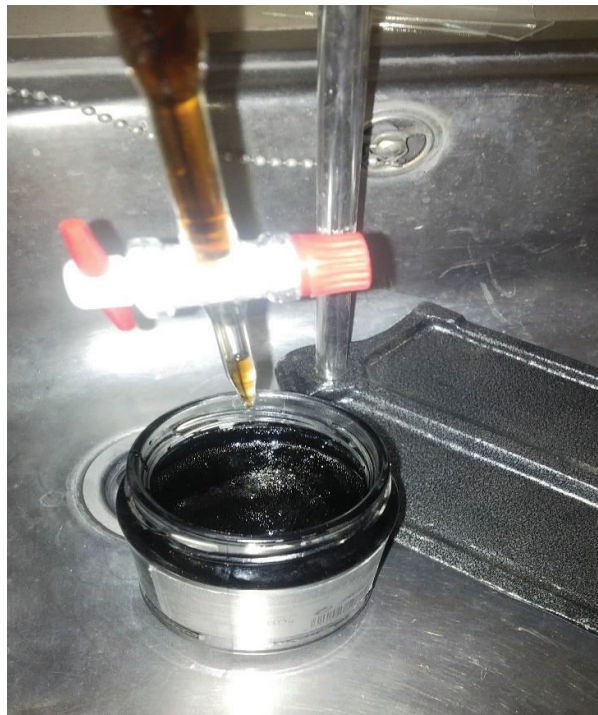


Fotografía 8. Control de temperatura del crudo

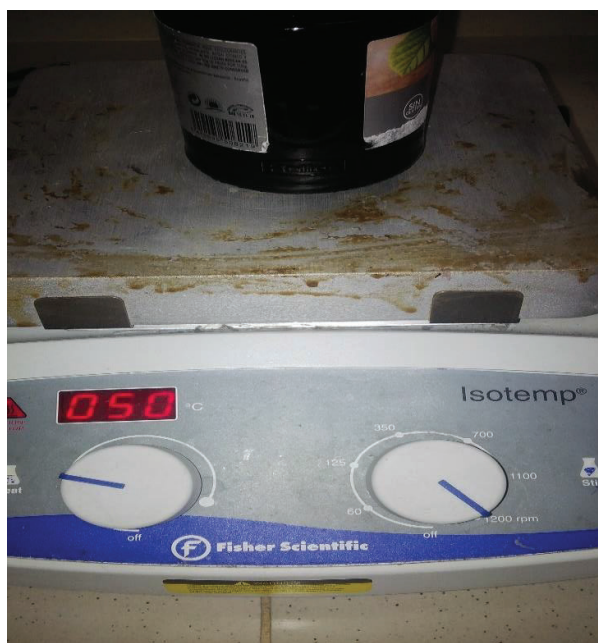


Fotografía 9. Vertido de la fase acuosa en el crudo

En las fotografías 10-12, se puede visualizar el inicio de la emulsión y la formación de las gotas de crudo sobre la fase acuosa. Inmediatamente la emulsión formada se sometió a un sistema de agitación magnético a una velocidad de 1200 rpm, por 5 minutos.



Fotografía 10. Formación de la emulsión



Fotografía 11. Sistema de agitación magnético



Fotografía 12. La emulsión formada

Posterior a la agitación se dejó reposar y se pesó la emulsión preparada como lo muestra la fotografía 13.



Fotografía 13. Pesaje de la emulsión formada

3.5 PRUEBAS REOLÓGICAS EN LA EMULSIÓN PREPARADA

Dado que las emulsiones son sistemas metaestables (varios estados de equilibrio), su estructura inicial evoluciona con el tiempo durante el almacenamiento o transporte de las mismas a causa de los efectos térmicos y esfuerzos mecánicos sufridos. Resulta entonces un importante desafío para las emulsiones de petróleo entender y controlar las interacciones coloidales, microestructura y propiedades reológicas durante la formulación y almacenaje.

El objetivo de este trabajo es estudiar el comportamiento reológico de una emulsión de crudo pesado en agua y un emulsificante resultante de una mezcla de dos tipos de surfactantes: aniónico y noniónico, y su influencia en la viscosidad para el transporte por tuberías.

3.5.1 PRUEBA REOLÓGICA EN FLUJO CORTANTE ESTACIONARIO

La emulsión preparada fue sometida a un ensayo de cortante estacionario a las pocas horas de haber sido preparada utilizando el Reómetro Híbrido Discovery HR-2, a temperatura ambiente de 293°K y, posteriormente a 303°K, empleando primero la geometría de cilindros concéntricos. La fotografía 14 muestra al Reómetro Discovery HR-2.



Fotografía 14. Reómetro Discovery HR-2

Transcurridas 24 horas la emulsión fue sometida a un barrido de deformación cortante. El intervalo de rapidez de deformación fue desde 0.1 hasta 100 j^{L} . con 10 mediciones por década. Se utilizó la geometría de platos paralelos de diámetro 25 mm. a una temperatura constante de 293°K. Posteriormente se varió la temperatura y se registraron las curvas de viscosidad y esfuerzo cortante vs velocidad de deformación en cada ensayo.

3.5.2 PRUEBAS REOLÓGICAS DE VISCOSIDAD DE CORTE OSCILATORIO

Una característica de las emulsiones es su visco-elasticidad (propiedades de los sólidos elásticos y de los fluidos viscosos). Para esto se sometió la emulsión a una prueba reológica de cortante oscilatorio utilizando la geometría de platos paralelos con diámetro de 25 mm, debido a la alta viscosidad en los componentes de la emulsión, iniciando con una temperatura de 20°C hasta 50°C en incrementos de 10°C.

Los ensayos se realizaron para un intervalo de velocidad angular de 0.1 hasta 100 j^{L} , en una duración de 120s. En estas pruebas se aplicó una deformación sinusoidal de amplitud pico constante sobre el intervalo de frecuencias y se midieron las propiedades de la emulsión en las frecuencias seleccionadas.

La amplitud pico de deformación fijada fue del 10%, en un régimen lineal (región en la que G' y G'' , son independientes de la amplitud máxima del esfuerzo de la oscilación).

En este régimen la amplitud de deformación es muy pequeña y no interfiere con la microestructura de la emulsión, por lo que no se alteran las propiedades reológicas durante los ensayos.

3.5.3 PRUEBAS REOLÓGICAS A DIFERENTES TEMPERATURAS

Los valores de viscosidad dependen de la temperatura de la muestra. En casi todos los casos la viscosidad disminuye cuando la muestra es calentada. La figura 34 muestra este comportamiento

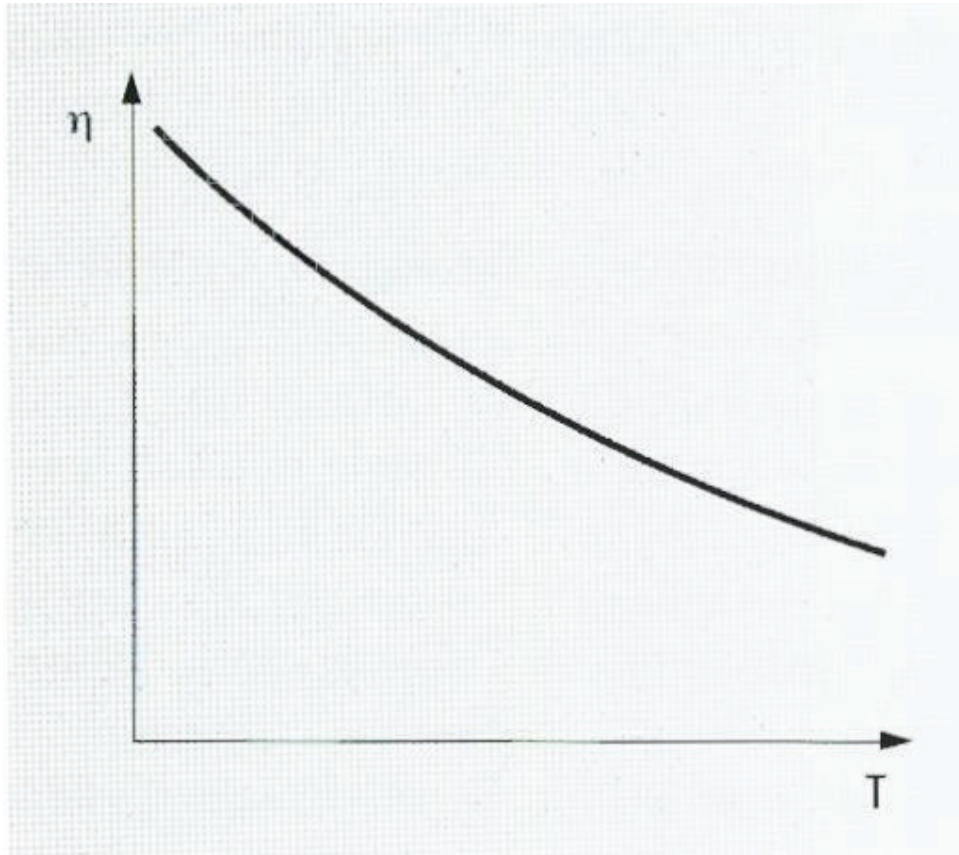


Figura 34. Curva de dependencia de la viscosidad con la temperatura. Adaptado de: Mezger T (2006)

Los ensayos variando la temperatura se realizaron inicialmente con la fase de petróleo crudo empezando con una temperatura de 20°C y luego llevándola hasta 50°C en incrementos de 10°C. Posteriormente se ensayó con la emulsión preparada para los mismos valores de temperatura.

El control preciso de temperatura en los platos superior e inferior del reómetro es vital para obtener medidas reológicas precisas.

Una de las cualidades del reómetro Discovery HR-2 es la de disponer de un sistema de temperatura cilíndrico concéntrico Peltier que permite un control exacto de la temperatura de la muestra durante el ensayo. Esto se aprecia en la figura 35.



Figura 35. Sistema cilíndrico concéntrico Peltier

CAPÍTULO 4. ANÁLISIS DE FLUJO EN ESTADO ESTACIONARIO EN TUBERÍAS PARA FLUIDOS NO NEWTONIANOS

4.1 CARACTERÍSTICAS GENERALES

En el capítulo 2 se estableció la ecuación de energía cuyos componentes son: la energía debido a la presión (trabajo necesario para mover a un elemento de fluido una distancia), la energía potencial (debido a su elevación sobre un nivel de referencia) y la energía cinética (debido a la velocidad) del fluido en movimiento.

La ecuación de energía en términos de unidades de longitud se puede expresar como energía total en altura:

$$H = Z + \frac{v^2}{2g} + \frac{p}{\rho g} \quad (142)$$

Donde el término Z se conoce como altura de elevación; $\frac{v^2}{2g}$ como altura de velocidad; y $\frac{p}{\rho g}$ como altura de presión, cuando no se consideran pérdidas energéticas. El término $Z + \frac{p}{\rho g}$ se conoce también como altura estática o altura piezométrica ya que representa el nivel al cual el fluido se elevaría en un piezómetro.

4.2 LÍNEAS DE ENERGÍA Y DE GRADIENTE HIDRÁULICO

LÍNEA DE ENERGÍA TOTAL

La línea de energía es una representación gráfica de la energía en cada sección y tiene una altura constante si el fluido se mueve sin fricción y sin transferencia de calor o trabajo realizado.

LÍNEA DE GRADIENTE HIDRÁULICO

La línea de gradiente hidráulico está por debajo de la línea de energía en una cantidad igual a la altura de velocidad en la sección. Las líneas son paralelas para todas las secciones de área transversales iguales. El segmento entre el centro de las líneas de corriente y la línea de gradiente hidráulico representa la altura de presión en la sección (Giles Ranald.,1962); ver figura 36.

La ecuación de energía definida para dos puntos en una tubería sin fricción y sin transferencia de calor o trabajo realizado se denomina ecuación de Bernoulli de un fluido ideal.

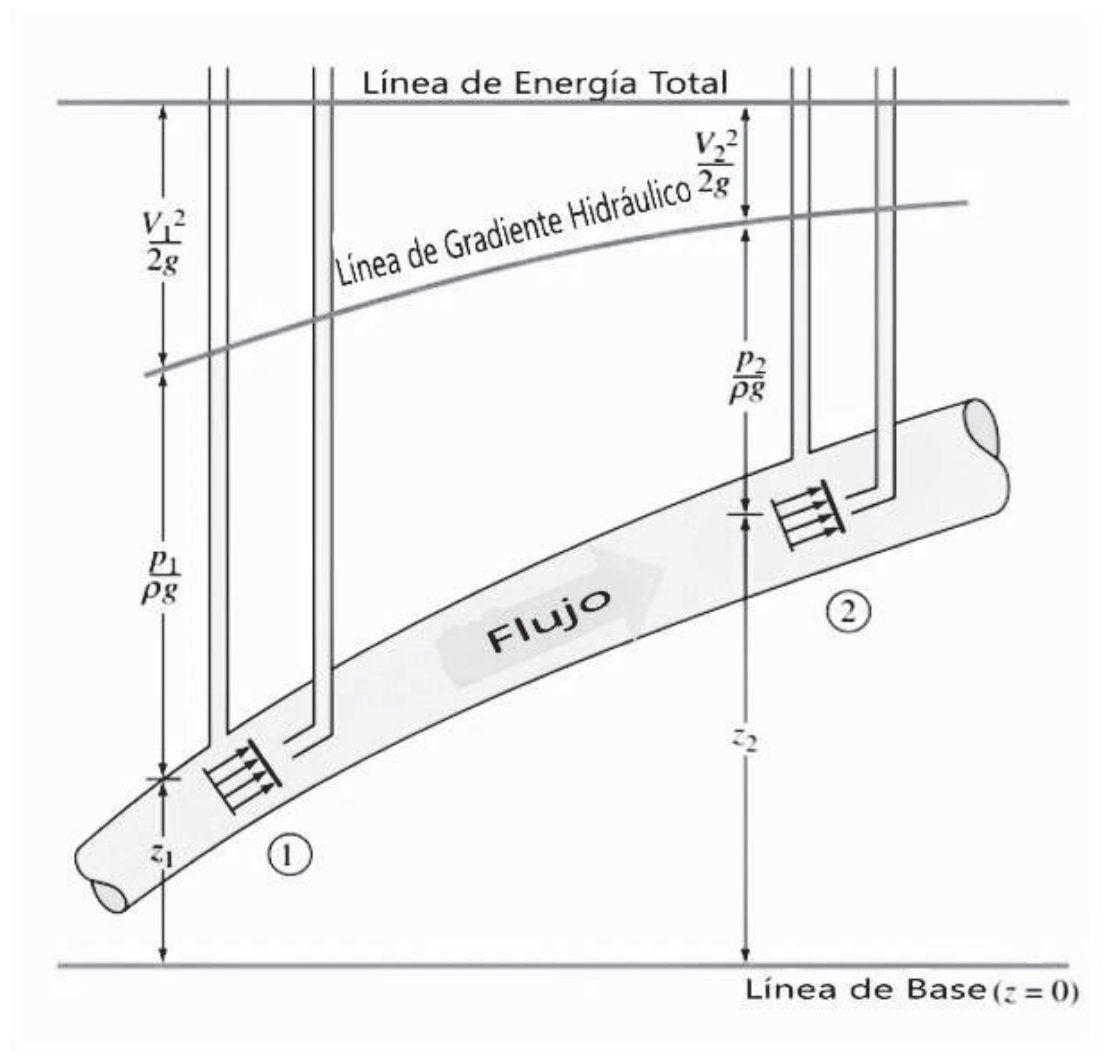


Figura 36. Líneas de energía y de gradiente hidráulico para flujo sin fricción en una tubería. Adaptado de: White F. (1999)

En condiciones de flujo más generales la línea de energía seguirá una ligera pendiente negativa debido a las pérdidas por fricción y disminuirá bruscamente debido a una pérdida sustancial (cambio en la sección de la tubería, presencia de un accesorio) o debido a la extracción de energía (a una turbina). La línea de gradiente hidráulico generalmente sigue el comportamiento de la línea de energía con respecto a las pérdidas de energía o trabajo transferido (White F., 1999).

4.3 FLUJO NO NEWTONIANO EN TUBERÍAS

Considerando un elemento cilíndrico de fluido de longitud dx y radio r en un tubo horizontal de radio a como en la figura 37, se tiene:

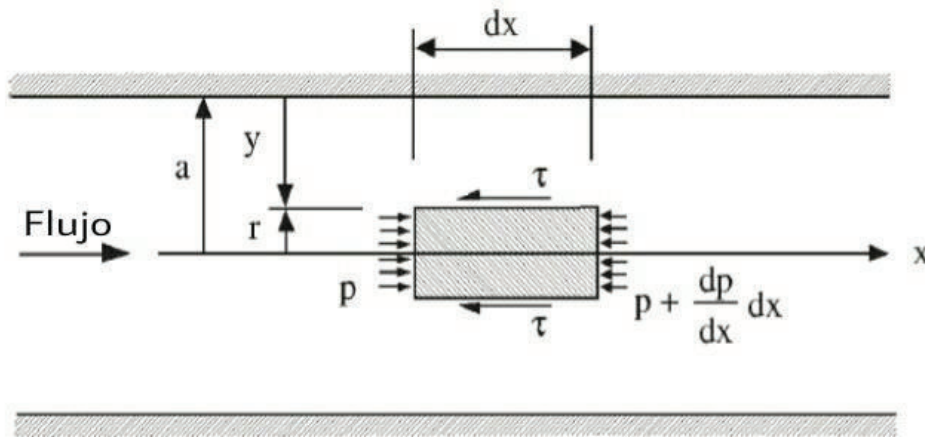


Figura 37. Balance de fuerzas en un elemento de fluido cilíndrico de longitud dx y radio r . Adaptado de: Liu H. (2005)

Utilizando la ecuación de Momentum se tiene:

$$c = \frac{\rho}{2} \frac{dy}{dx} = \frac{\rho P}{2} \frac{dx}{dx} \quad (143)$$

Donde c es el esfuerzo cortante en la superficie del elemento; p es la presión; x la coordenada en la dirección del flujo; dp/dx es la rapidez en el incremento de la presión en la dirección de flujo; L es la longitud del tubo; y , $+p!$ es la caída de presión en la dirección de flujo medidos en la distancia L . De la ecuación anterior el esfuerzo cortante en la pared es

$$c_8 = \frac{mP}{2} \frac{dx}{dx} \quad (144)$$

Las dos ecuaciones anteriores son aplicables a fluidos Newtonianos como No Newtonianos, tanto para regímenes laminar como turbulento. La ecuación 143 requiere la determinación de la función entre el esfuerzo cortante c y el gradiente de velocidad du/dy , que depende tanto del fluido No Newtoniano como de la ley reológica utilizada. En este trabajo se analizará la ley reológica de Ostwald De Waele o ley de potencia y el modelo de Sisko.

LEY DE POTENCIA

En la figura 37 se puede observar que:

$$z = m * \dot{\gamma} \quad (145)$$

Diferenciando

$$\dot{\gamma} = m^{-1} z \quad (146)$$

Utilizando la ecuación (25)

$$c = L, * \frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_0} / \# \quad (147)$$

Combinando las ecuaciones (143) y (147), se obtiene

$$* \frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_0} = \frac{\dot{\gamma}_0 P \Delta \leq}{2L \textcircled{R}} / \# \quad (148)$$

Integrando esta ecuación, y aplicando la condición $u=0$ para $r=a$

$$Y = \hat{\frac{P \Delta \leq}{2L \textcircled{R}}}, \frac{W}{WNO} / m^{\frac{\# \leq}{\#}} * \dot{\gamma}_0^{\frac{\# \leq}{\#}} / \quad (149)$$

La velocidad en el centro de la tubería sería

$$\& = \hat{\frac{P \Delta \leq}{2L \textcircled{R}}}, \frac{W}{WNO} / m^{\frac{\# \leq}{\#}} \quad (150)$$

Por lo que el caudal de descarga es

$$\dot{Q} = 2U \dot{A} \quad (151)$$

Sustituyendo la ecuación (149) en la (151) e integrando, se obtiene:

$$\dot{Q} = \frac{WU}{3WN} \frac{P^{\frac{1}{n}}}{2L} \frac{1}{m^{\frac{1}{n}}} \quad (152)$$

La velocidad media en la tubería está dada por:

$$U = \frac{W}{3WN} \frac{P^{\frac{1}{n}}}{2L} \frac{1}{m^{\frac{1}{n}}} \quad (153)$$

De la ecuación (150) y (154) simplificando

$$\frac{U}{U} = \frac{3WN}{WN} \quad (154)$$

Utilizando la ecuación (153)

$$\frac{P^{\frac{1}{n}}}{2L} = \frac{2L, 3WN}{W} \frac{U}{n^{\frac{1}{n}}} \quad (155)$$

Empleando la ecuación de Darcy-Weisbach para fluidos Newtonianos

$$\Delta P = \frac{4mP^{\frac{1}{n}}}{\rho M} \quad (156)$$

Sustituyendo la ecuación (155) en la (156) se obtiene

$$\Delta P = \frac{U}{\rho} \frac{3WN^2}{W} \quad (157)$$

Donde

$$\tilde{n} = \frac{M \Delta P^{\frac{1}{n}}}{L} \quad (158)$$

\tilde{n} , representa el número de Reynolds general para fluidos No Newtonianos que siguen la ley de Potencia. Se puede definir otro número de Reynolds como:

$$\tilde{n}^1 = U \frac{W}{3WN^2} \tilde{n} \quad (159)$$

Si se sustituye en la ecuación (159) en la (157) se tiene:

$$\gamma = \frac{\beta_4}{\tilde{n}^1} \quad (160)$$

Que es una ecuación semejante a la empleada para fluidos Newtonianos en régimen laminar.

Si en las ecuaciones anteriores se reemplaza $n=1$, se obtienen las ecuaciones para fluidos Newtonianos (Liu H., 1998).

MODELO DE SSKO

Para un fluido moviéndose en una tubería que se comporta según el modelo de Sisko (ecuación 31), la caída de presión con una buena aproximación es

$$P^{\wedge} = \frac{2\mu}{m} L^{\wedge} \frac{4\gamma}{m} \frac{3W N^4 (N O^{\#}}{W N (} N p \dots \frac{4\gamma}{m} \frac{3W N^4 (N O^{\#}}{W N (} \quad (161)$$

Donde

$$\gamma = \frac{p \dots}{L, \frac{4\gamma}{m} / \# [< } \quad (162)$$

V es la velocidad promedio en la tubería de radio a y longitud L . Esta ecuación describe el flujo de la mayoría de emulsiones y dispersiones en tuberías (Barnes H., 2000).

CAPÍTULO 5. ANÁLISIS DE RESULTADOS

5.1 CURVAS DE CRUDO PESADO A DIFERENTES TEMPERATURAS

La densidad del crudo en una muestra de 250 ml se presenta en la Tabla 12.

Tabla 12. Ensayo de Densidad API

ENSAYO	NORMA	UNIDAD	VALOR OBTENIDO
Densidad API	ASTM D1298-12b	API	14.2
Densidad relativa a 15.6°C	ATTM D1298-12b	g/cm ³	0.9709

ANÁLISIS REOLÓGICO DEL CRUDO PESADO

En en la Tabla 13, 14,15 y 16 constan los datos del Reómetro Híbrido Discovery HR-2 para la muestra de crudo pesado sometido al ensayo de flujo cortante estacionario para las temperaturas indicadas. En las figuras 38, 39, 40 y 41 se puede apreciar las curvas de comportamiento de la viscosidad para las temperaturas indicadas.

Tabla 13. Datos de las pruebas en flujo cortante estacionario

Fluido	Crudo Pesado
Temperatura	20°C
Ensayo Reológico	Flujo cortante estacionario
Geometría del ensayo	Platos paralelos 25mm
Intervalo Rapidez de deformación	0.1-1000 (1/s)
Puntos por década	10

Stress	Shear rate	Viscosity	Step time	Temperature	Normal stress
Pa	1/s	Pa.s	s	°C	Pa
80,7966	0,0999035	808,747	34,9909	19,978	10134,9
102,936	0,125813	818,163	70,1221	19,998	-1717,16
124,747	0,158403	787,528	105,191	19,999	-3346,61
150,23	0,199389	753,454	140,229	19,999	-3453,24
182,776	0,251001	728,188	175,282	19,999	-3147,78
220,837	0,31609	698,651	210,351	20	-2991,13
268,481	0,397957	674,647	245,388	20	-2818,83
326,872	0,50056	653,012	280,473	20,001	-2899,58
398,16	0,630552	631,447	315,511	20	-2315,6
484,996	0,793744	611,024	350,579	20	-1706,6
589,294	0,99928	589,718	385,648	20	-1355,73
714,836	1,25821	568,135	420,717	20,001	-1796,9
864	1,58415	545,405	455,77	20	-2623,82
1040,34	1,99406	521,72	490,824	19,999	-2961,44
1248,23	2,51021	497,259	525,924	20	-1157,29
1494,26	3,16067	472,765	560,977	20,001	-1569,75
1779,47	3,97844	447,277	596,046	20	-966,273
2115,86	5,00944	422,375	631,083	20,001	-736,036
2503,13	6,30639	396,919	666,152	20	-294,889
2948,25	7,93883	371,371	701,206	20	-658,036
3457,18	9,9947	345,901	736,259	20	-1056,89
4047,51	12,5837	321,648	771,359	20	38,6271
4711,73	15,8412	297,434	806,412	20	-855,848
5477,42	19,9428	274,656	841,465	20	-49,5798
6343,79	25,1077	252,664	876,519	20	-498,598
7327,11	31,6081	231,811	911,556	20	-659,633
8416,76	39,7933	211,512	946,61	20	-939,631
9433,1	50,1003	188,284	981,663	20	-375,936
9595,1	63,0817	152,106	1016,75	20	2713,12

9220,45	79,3934	116,136	1051,8	20	6449,87
9949,8	99,9539	99,5439	1086,87	20	7476,51
10238,2	125,835	81,3621	1121,94	20	7342,74
10299,5	158,4	65,0224	1156,96	20	8337,93
10879,9	199,42	54,5576	1192,03	20	8919,83
10248,1	251,035	40,8236	1227,07	19,999	10556,9
10136,7	316,046	32,0734	1262,14	20,001	11121,9
8856,66	397,852	22,2612	1297,19	20	11013,4
7655,38	500,825	15,2855	1332,24	20	9921,54
6339,16	630,477	10,0545	1367,31	20	8504,7
2503,09	793,563	3,15424	1402,36	20	2573,81
3722,31	998,921	3,72633	1437,43	20	1944,81

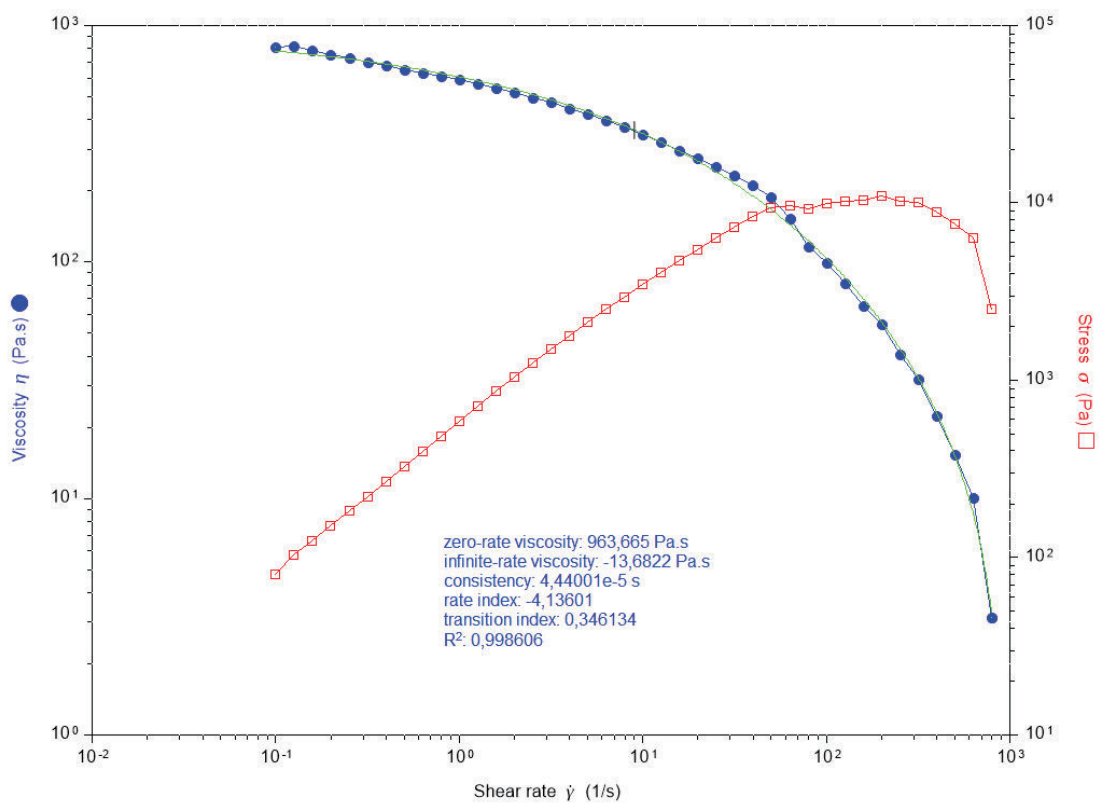


Figura 38. Curva de viscosidad y flujo para crudo pesado a T=20°C

Tabla 14. Datos de las pruebas en flujo cortante estacionario

Fluido	Crudo Pesado
Temperatura	30°C
Ensayo Reológico	Flujo cortante estacionario
Geometría del ensayo	Platos paralelos 25mm
Intervalo Rapidez de deformación	0.1-1000 (1/s)
Puntos por década	10

Stress	Shear rate	Viscosity	Step time	Temperature	Normal stress
Pa	1/s	Pa.s	s	°C	Pa
14,9168	0,100785	148,006	34,9753	30,004	379,839
18,1728	0,12695	143,149	70,0129	30,002	189,532
21,9658	0,159782	137,473	105,113	30,001	165,598
26,5315	0,201268	131,822	140,135	30,001	110,495
32,4716	0,253266	128,212	175,22	30,001	88,0663
39,684	0,31895	124,421	210,273	30,001	48,1714
48,7138	0,401386	121,364	245,326	30	9,46312
59,9261	0,505356	118,582	280,395	30,002	6,06941
73,8249	0,636146	116,05	315,433	30	-13,5647
91,1237	0,800795	113,792	350,486	30	-30,3664
112,642	1,00779	111,772	385,508	30	-24,5164
138,991	1,26924	109,507	420,592	30	103,765
171,372	1,59795	107,245	455,661	30	143,604
210,968	2,01173	104,869	490,73	30,001	-64,9903
258,757	2,53234	102,181	525,783	30	-273,806
317,513	3,18847	99,5818	560,852	30	212,209
388,871	4,01389	96,8811	595,952	30	-156,828
474,895	5,0528	93,9864	631,021	29,999	259,24
578,57	6,36157	90,9477	666,074	30,001	25,361
704,328	8,00845	87,948	701,128	30	114,772
854,704	10,0827	84,7693	736,15	30	-42,2892
1033,56	12,6916	81,437	771,219	30	302,318
1246,58	15,9783	78,0168	806,256	30	143,316
1495,62	20,1155	74,3517	841,356	30,001	204,424
1790,22	25,3251	70,6895	876,41	30,001	148,662
2134,23	31,8857	66,9338	911,494	29,999	317,855
2533,56	40,1414	63,1159	946,563	30,001	281,639
2996,98	50,5329	59,3076	981,601	30	402,662
3534,17	63,6193	55,5518	1016,68	30	387,377
4149,69	80,092	51,8116	1051,74	30	389,388

4850,75	100,835	48,1059	1086,79	30,002	454,565
5624,19	126,951	44,3022	1121,84	30,001	512,815
6372,96	159,822	39,8753	1156,91	30	735,554
6153,76	201,195	30,586	1191,98	30	2570,98
6056,89	253,27	23,9148	1227,05	29,999	3312,93
6231,56	318,859	19,5433	1262,14	30	3701,38
6397,99	401,406	15,939	1297,2	29,999	3826,75
6373,09	505,328	12,6118	1332,26	30,001	3956,3
6126,15	636,137	9,63024	1367,3	30,001	4530,25
5907,05	800,805	7,37639	1402,35	30,001	4500,4
5307,37	1008,16	5,26441	1437,42	30	4554,45

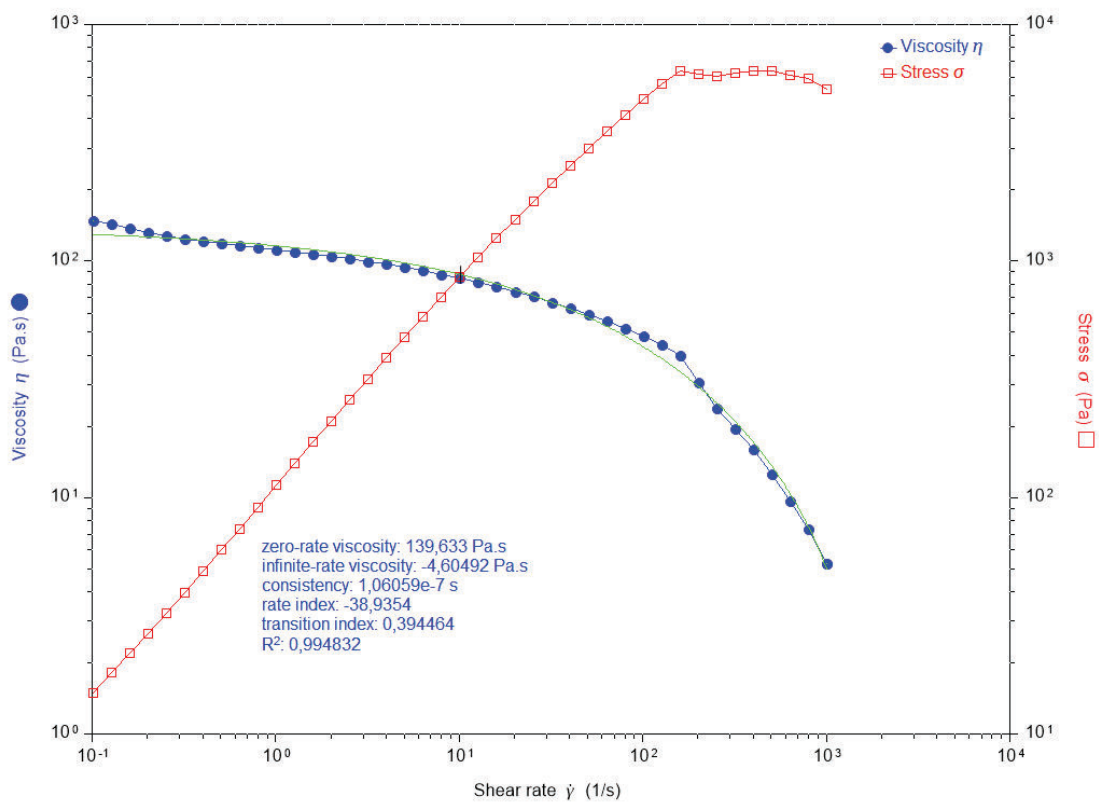


Figura 39. Curva de viscosidad y flujo para crudo pesado. T=30°C

Tabla 15. Datos de las pruebas en flujo cortante estacionario

Fluido	Crudo Pesado
Temperatura	40°C
Ensayo Reológico	Flujo cortante estacionario
Geometría del ensayo	Cilindros concéntricos
Intervalo Rapidez de deformación	0.1-1000 (1/s)
Puntos por década	10

Stress	Shear rate	Viscosity	Step time	Temperature	Normal stress
Pa	1/s	Pa.s	s	°C	Pa
41,3589	0,60001	68,9304	41,0905	40,058	0,312966
54,6285	0,880689	62,0293	82,1965	40,095	0,307578
72,8446	1,29267	56,3519	123,318	40,037	0,304464
97,9298	1,89739	51,613	164,44	40,016	0,303324
132,457	2,78497	47,5613	205,546	40,007	0,297346
179,572	4,08778	43,929	246,636	40,002	0,296037
243,679	6,00003	40,613	287,727	40,008	0,294415
330,751	8,80685	37,5561	328,833	40,011	0,293042
446,648	12,9266	34,5526	369,955	40	0,292203
602,455	18,9737	31,7521	411,061	40,01	0,289161
808,289	27,8496	29,0234	452,167	40,007	0,290616
1075,68	40,8776	26,3146	493,273	40,009	0,29373
1417,27	60	23,6211	534,379	40,006	0,296049
1837,56	88,0682	20,8652	575,501	40,007	0,292345
2328,39	129,266	18,0123	616,607	40,004	0,304062
2862,08	189,737	15,0844	657,713	40	0,27392
3248,56	252,35	12,8732	698,819	40,023	0,242711
3248,54	286,962	11,3205	739,94	40,028	0,234245
3248,53	328,041	9,90281	781,047	40,023	0,215395
3247,57	374,396	8,67416	822,153	40,017	0,197791

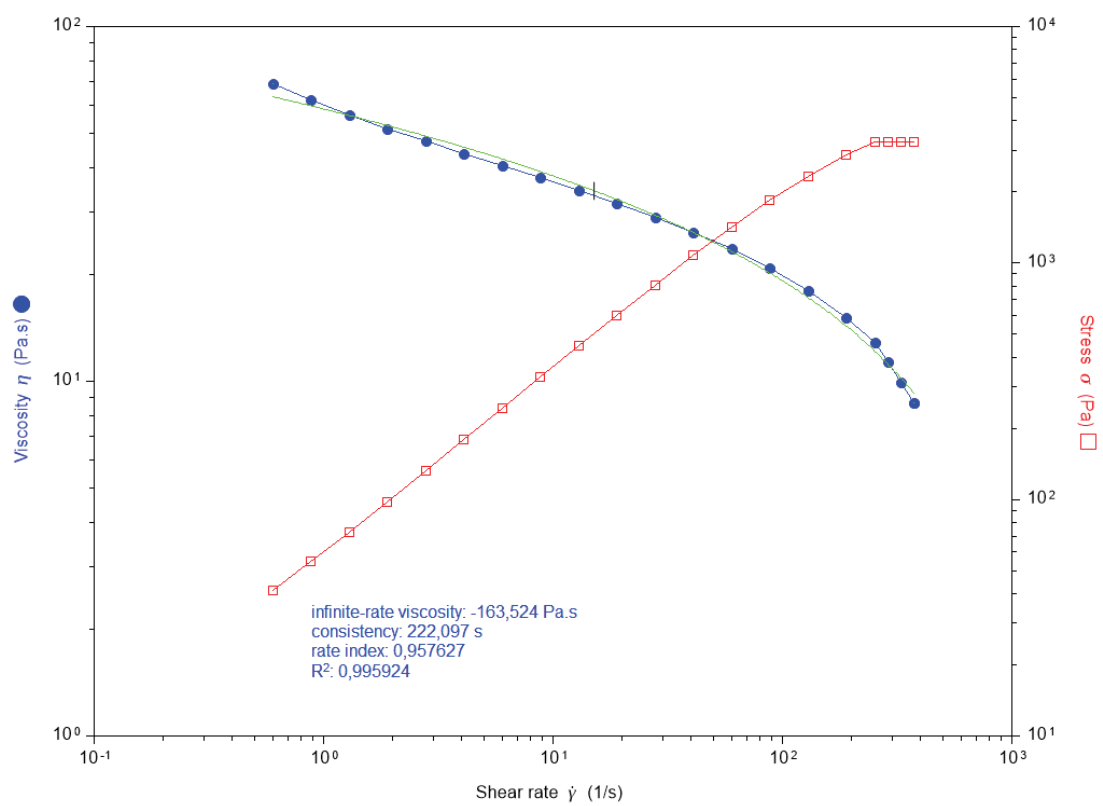


Figura 40. Curva de viscosidad y flujo para crudo pesado. T=40°C

Tabla 16. Datos de las pruebas en flujo cortante estacionario

Fluido	Crudo Pesado
Temperatura	50°C
Ensayo Reológico	Flujo cortante estacionario
Geometría del ensayo	Cilindros concéntricos
Intervalo Rapidez de deformación	0.1-1000 (1/s)
Puntos por década	10

Stress	Shear rate	Viscosity	Step time	Temperature	Normal stress
Pa	1/s	Pa.s	s	°C	Pa
10,4083	0,600005	17,3469	41,0905	50,063	0,290863
14,1259	0,880688	16,0397	82,1809	50,092	0,288248
19,3393	1,29266	14,9608	123,287	50,032	0,285038
26,6991	1,89737	14,0717	164,377	50,013	0,282299
37,0908	2,78498	13,3182	205,484	50,007	0,280165
51,7279	4,08774	12,6544	246,605	50,012	0,277311
72,2374	6,00002	12,0395	287,727	50,005	0,27437
100,95	8,8068	11,4628	328,817	50,012	0,271504
140,919	12,9266	10,9015	369,908	50,003	0,268398
196,374	18,9736	10,3499	411,014	50,013	0,266664
272,614	27,8495	9,78881	452,136	50,005	0,265322
376,657	40,8775	9,21429	493,257	50,009	0,263128
517,36	60	8,62267	534,363	50,01	0,259363
704,873	88,0681	8,00373	575,454	50,005	0,259602
949,109	129,266	7,34227	616,56	50,005	0,26089
1253,42	189,737	6,60612	657,682	50,005	0,254944
1609,28	278,495	5,77847	698,788	50,009	0,24711
1969,98	408,776	4,81922	739,925	50,024	0,241717
2280,55	600,001	3,80092	781,015	50,007	0,215378
2307,59	740,003	3,11835	822,121	50,012	0,177937

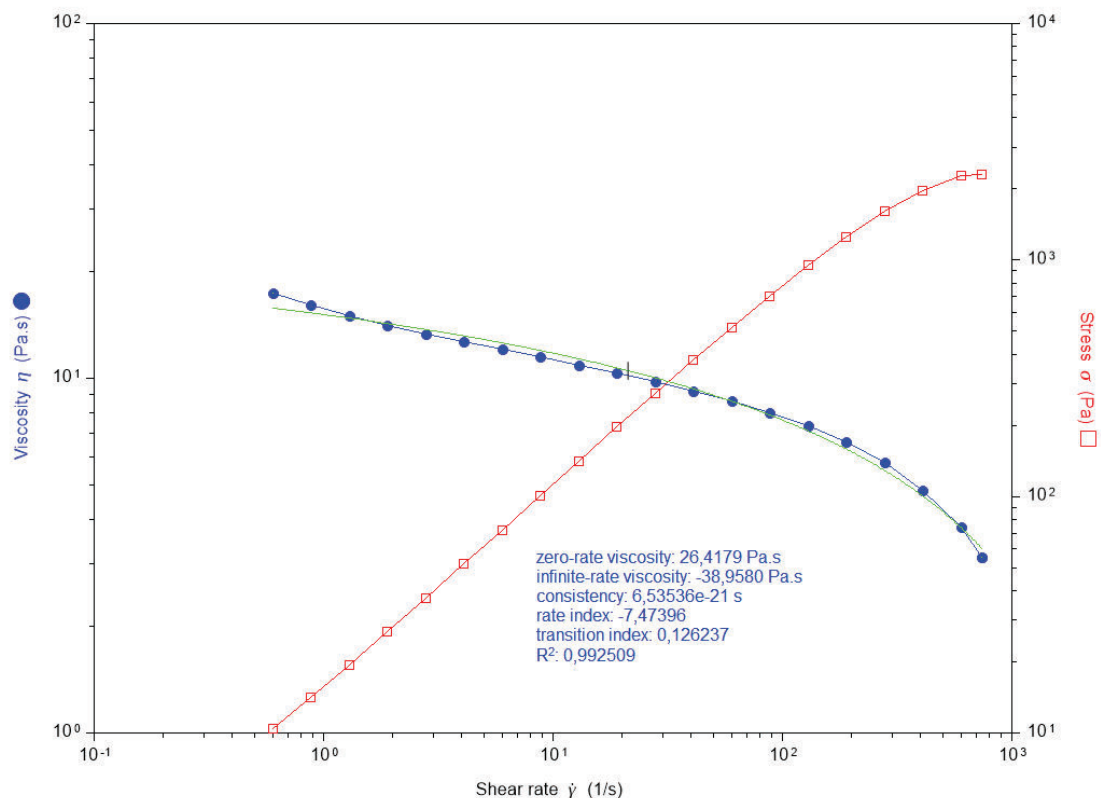


Figura 41. Curva de viscosidad y flujo para crudo pesado. T=50°C

5.2 CURVAS DE LA EMULSIÓN PREPARADA A DIFERENTES TEMPERATURAS

ANÁLISIS REOLÓGICO DE LA EMULSIÓN PREPARADA

En las Tablas 17, 18, 19 y 20 constan los datos del Reómetro Híbrido Discovery HR-2 para la muestra de crudo pesado sometido al ensayo de flujo cortante estacionario para las temperaturas indicadas. En las figuras 42, 43, 44 y 45 se puede apreciar las curvas de comportamiento de la viscosidad para las temperaturas indicadas.

Tabla 17. Datos de las pruebas en flujo cortante estacionario

Fluido	Emulsión
Temperatura	20°C
Ensayo Reológico	Flujo cortante estacionario
Geometría del ensayo	Platos paralelos 25mm
Intervalo Rapidez de deformación	0.1-1000 (1/s)
Puntos por década	10

Stress	Shear rate	Viscosity	Step time	Temperature	Normal stress
Pa	1/s	Pa.s	s	°C	Pa
53,7272	0,101049	531,697	34,9753	19,987	5622,65
70,0967	0,127186	551,134	70,0129	19,999	-2142,68
87,7032	0,160149	547,634	105,097	19,999	-2784
108,799	0,201719	539,356	140,135	19,999	-2398,4
134,766	0,253907	530,768	175,204	19,999	-2152,53
166,306	0,319555	520,431	210,257	19,999	-1965,41
204,737	0,402303	508,913	245,31	20	-1778,51
251,479	0,506203	496,794	280,379	19,999	-1495,68
307,896	0,637639	482,869	315,417	20	-1413,26
376,149	0,802486	468,729	350,486	20	-1539,25
457,62	1,01042	452,901	385,539	20	-1529,71
554,961	1,27218	436,23	420,577	20	-1542,66
670,416	1,60136	418,654	455,63	19,999	-1078,44
804,401	2,01613	398,983	490,683	19,999	-188,125
955,514	2,53815	376,461	525,737	19,999	-842,271
1123,85	3,19578	351,668	560,759	20,001	-1278,12
1295,98	4,02291	322,15	595,874	20	1012
1466,27	5,06513	289,483	630,943	20,001	657,821
1669,26	6,37592	261,807	665,981	20	2250,12
1909,88	8,02704	237,931	701,05	20	1664,23
2005,17	10,1061	198,413	736,118	20	-359,339
2082,07	12,7212	163,669	771,187	20,001	5237,14
2337,14	16,0177	145,91	806,241	20	2805,89
2243,64	20,1617	111,282	841,325	20,001	5018,9
2172,03	25,3839	85,5672	876,378	19,999	3103,04
1920,78	31,9532	60,1122	911,447	19,999	2737,98
1987,24	40,2259	49,4022	946,516	20	2805,09
1907,17	50,6425	37,6595	981,538	20,001	2891,56
1722,2	63,7552	27,0127	1016,64	20	6732,36
1350,01	80,2536	16,8218	1051,69	20,001	4486,19

830,796	101,045	8,22206	1086,76	20	2072,5
584,414	127,203	4,59436	1121,83	20	2044,14
269,092	160,134	1,68042	1156,91	20,001	976,98
128,369	201,585	0,636801	1191,97	19,999	94,7715
52,4221	253,793	0,206555	1227	20,001	-48,1828
39,463	319,498	0,123516	1262,09	20	-175,478
21,4543	402,25	0,0533358	1297,14	20	-296,747
24,4666	506,408	0,0483141	1332,2	20	-246,437
27,5458	637,562	0,0432049	1367,25	20	-74,7529
28,1597	802,629	0,0350843	1402,3	20	67,4202
35,0878	1010,38	0,0347275	1437,37	20	72,4103

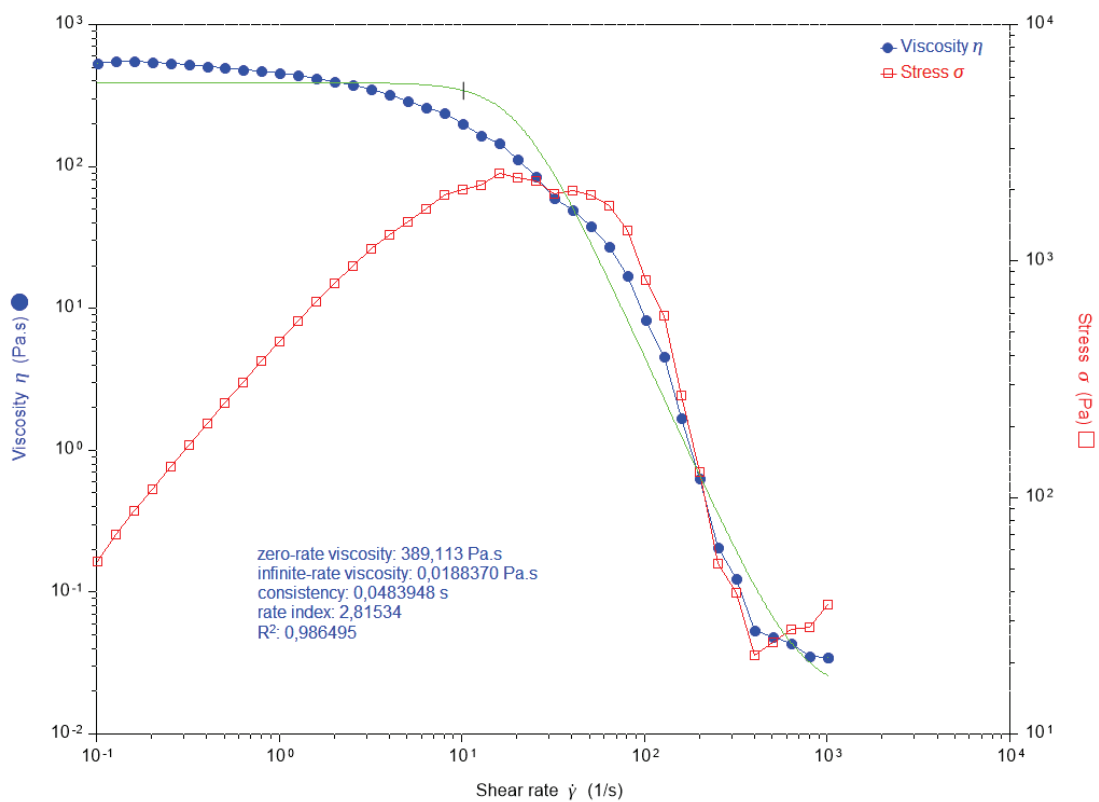


Figura 42. Curva de viscosidad y flujo para la Emulsión preparada. T=20°C

Tabla 18. Datos de las pruebas en flujo cortante estacionario

Fluido	Emulsión
Temperatura	30°C
Ensayo Reológico	Flujo cortante estacionario
Geometría del ensayo	Platos paralelos 25mm
Intervalo Rapidez de deformación	0.1-1000 (1/s)
Puntos por década	10

Stress	Shear rate	Viscosity	Step time	Temperature	Normal stress
Pa	1/s	Pa.s	s	°C	Pa
10,0335	0,100992	99,3492	34,9909	30,001	-127,602
12,6287	0,127143	99,3274	70,0129	30,001	-114,295
15,8588	0,160073	99,0718	105,129	30	-107,771
19,8369	0,20145	98,4705	140,197	30,002	-155,519
24,8212	0,253655	97,8543	175,282	30	-116,873
31,0509	0,31921	97,2741	210,335	29,999	-96,0161
38,832	0,401892	96,623	245,373	30,001	-109,888
48,4608	0,50623	95,7289	280,457	30	-125,554
60,402	0,637034	94,8175	315,511	30	-82,9699
75,1561	0,802173	93,6906	350,564	30	-76,3748
93,4168	1,00974	92,5153	385,633	30	-57,5815
115,927	1,27118	91,1967	420,686	30	-238,061
143,468	1,60046	89,642	455,755	30	-224,277
177,323	2,01466	88,0164	490,792	30	-169,422
218,784	2,53601	86,2708	525,861	30,002	45,4359
269,823	3,19319	84,4995	560,915	29,999	-240,411
331,891	4,01981	82,564	595,999	30	134,352
408,183	5,0609	80,6543	631,052	30,001	-164,685
500,505	6,37155	78,5531	666,106	30,001	-137,171
611,725	8,02072	76,2682	701,159	30	-86,6348
745,648	10,0963	73,8534	736,212	29,999	137,379
907,674	12,712	71,4029	771,297	30,001	-55,9963
1099,46	16,004	68,6988	806,35	29,998	12,524
1329,3	20,148	65,9765	841,403	30,001	114,8
1600,32	25,3651	63,0914	876,441	30	215,734
1922,11	31,9319	60,1941	911,494	30	171,682
2299,57	40,1991	57,2046	946,547	30	273,204
2741,55	50,6115	54,1685	981,601	30	343,071
3250,42	63,7196	51,0113	1016,67	30	414,634
3826,12	80,2138	47,6991	1051,71	30	472,909

4443,93	100,991	44,0033	1086,74	29,999	682,687
4723,92	127,139	37,1555	1121,81	30	1195,57
4943,09	160,05	30,8847	1156,87	30	2043,75
5088,82	201,478	25,2575	1191,92	30	2523,95
5259,55	253,678	20,7332	1226,97	29,999	2948,97
5561,45	319,326	17,4162	1262,07	30,001	3033,27
5911,97	402,01	14,706	1297,14	30,001	3612,23
6272,15	506,102	12,393	1332,2	30,001	4059,15
6586,23	637,168	10,3367	1367,25	29,999	4520,4
6302,39	802,098	7,85739	1402,32	30	4560,96
5239,28	1009,81	5,1884	1437,4	30,001	5552,46

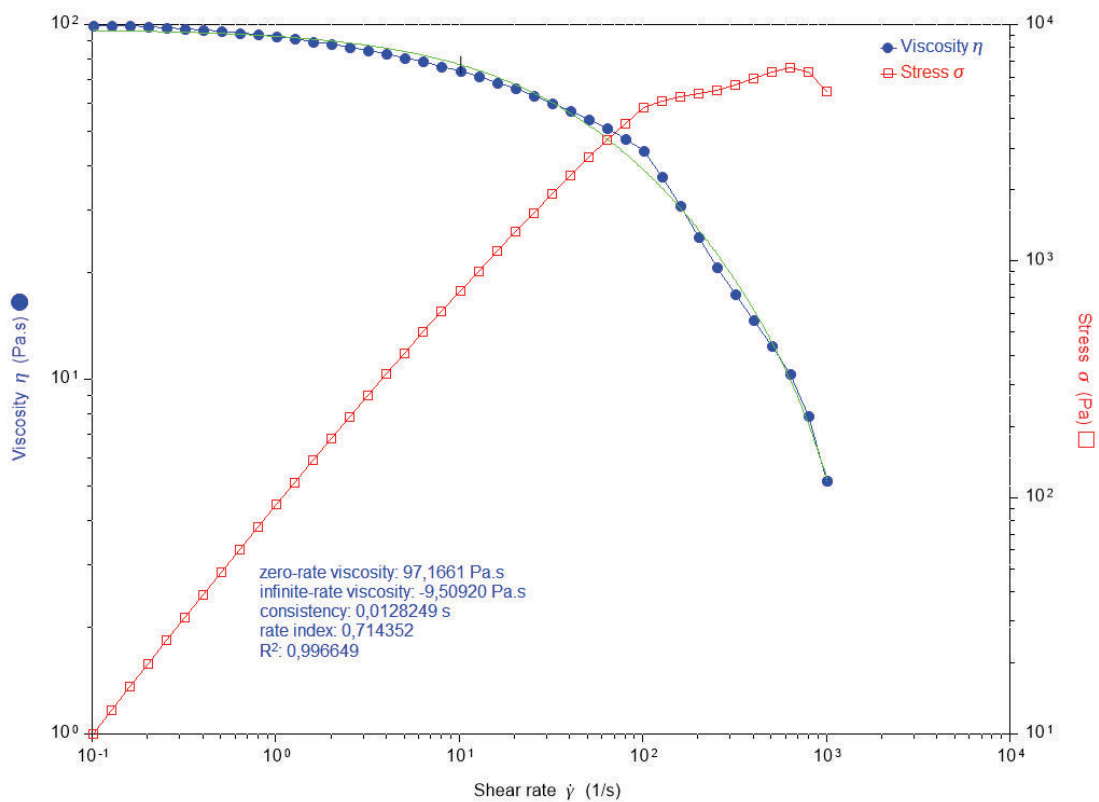


Figura 43. Curva de viscosidad y flujo para la Emulsión preparada. T=30°C

Tabla 19. Datos de las pruebas en flujo cortante estacionario

Fluido	Emulsión
Temperatura	40°C
Ensayo Reológico	Flujo cortante estacionario
Geometría del ensayo	Platos paralelos 25mm
Intervalo Rapidez de deformación	0.1-1000 (1/s)
Puntos por década	10

Stress	Shear rate	Viscosity	Step time	Temperature	Normal stress
Pa	1/s	Pa.s	s	°C	Pa
2,15791	0,100962	21,3735	34,9779	40,009	-97,582
2,69523	0,127137	21,1995	70,0366	40	-103,401
3,3709	0,160073	21,0586	105,109	39,999	-112,336
4,20201	0,201463	20,8575	140,164	40,002	-130,078
5,24032	0,253663	20,6586	175,217	40,001	-132,235
6,5258	0,319306	20,4374	210,255	40,001	-148,822
8,15111	0,402007	20,2761	245,324	40	-142,733
10,1975	0,506422	20,1364	280,393	39,999	-117,826
12,7449	0,637224	20,0006	315,462	40	-98,2509
15,9314	0,802042	19,8635	350,562	40,002	-114,657
20,1103	1,00977	19,9158	385,63	39,998	-146,007
25,1002	1,27125	19,7445	420,684	40,001	-145,319
31,2353	1,60033	19,5181	455,737	40	-142,547
39,2124	2,01472	19,4629	490,759	39,999	-128,229
49,0068	2,53645	19,3211	525,859	39,999	-123,299
61,182	3,19345	19,1586	560,881	40,001	-168,945
76,2946	4,01993	18,9791	595,966	40,001	-99,3629
95,1837	5,06093	18,8075	631,034	40	-134,292
118,229	6,3716	18,5556	666,088	39,999	-151,75
146,56	8,02093	18,2721	701,157	40	-143,297
181,605	10,0973	17,9856	736,179	40,001	-95,381
225,204	12,7131	17,7143	771,294	40	-146,248
278,413	16,0045	17,3959	806,332	40	-125,6
343,407	20,1486	17,0437	841,37	40	-142,376
423,004	25,3642	16,6772	876,438	40	-107,559
520,199	31,9318	16,2909	911,507	40	-104,343
639,284	40,2029	15,9014	946,576	40	-78,4216
785,238	50,6078	15,5161	981,629	40	-80,7263
961,805	63,7195	15,0943	1016,7	40	-63,1183
1174,5	80,2068	14,6434	1051,77	39,999	-51,3487

1426,37	100,981	14,1251	1086,8	40	-12,6005
1727,19	127,127	13,5863	1121,86	40,001	-33,031
2123,52	160,045	13,2683	1156,93	40	-47,9787
2599,25	201,497	12,8997	1192	40	-123,96
3142,28	253,661	12,3877	1227,03	40	-143,34
3530,91	319,349	11,0566	1262,12	39,999	289,538
3470,32	402,029	8,63201	1297,17	40,001	722,963
3623,81	506,097	7,1603	1332,24	40	1109,42
3905,59	637,159	6,1297	1367,29	40	1463,01
4113,68	802,154	5,12828	1402,35	40,001	1609,83
4428,93	1009,87	4,38566	1437,42	39,999	1856,5

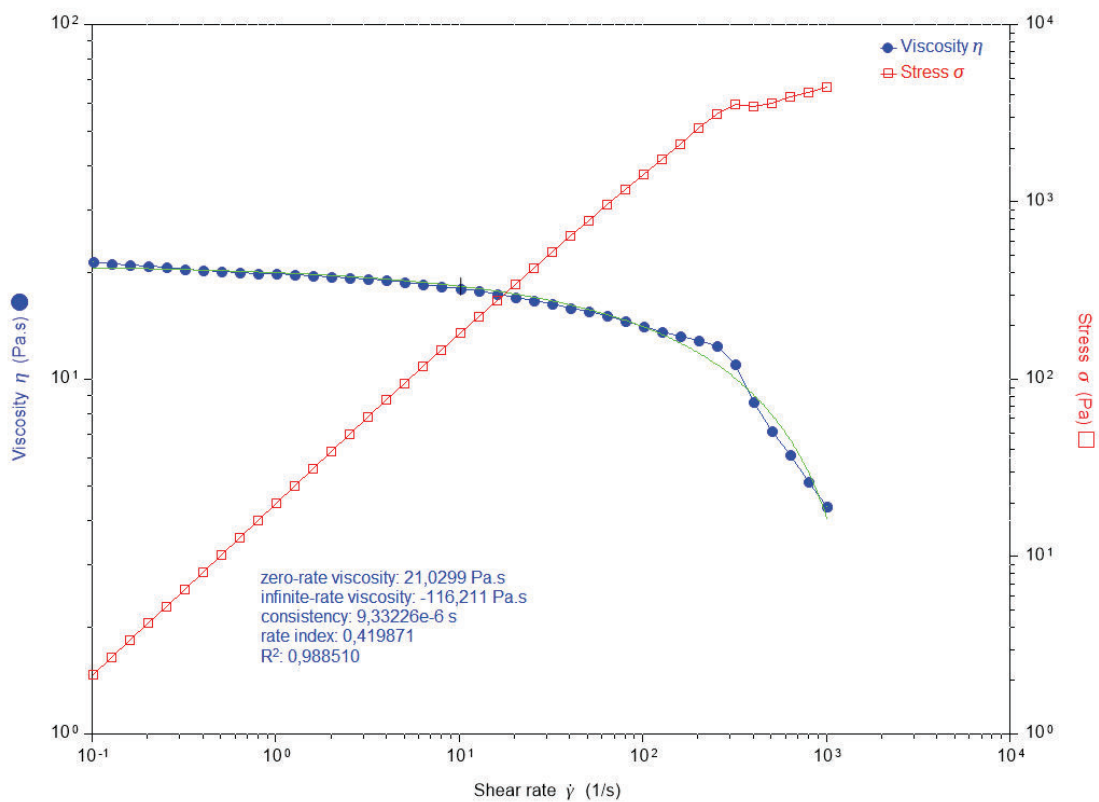


Figura 44. Curva de viscosidad y flujo para la Emulsión preparada. T=40°C

La Tabla 20 muestra el ensayo de corte oscilatorio para la emulsión preparada a una temperatura de 30°C.

Tabla 20. Datos de las Pruebas Dinámicas para flujo cortante oscilatorio

Fluido	Emulsión
Temperatura	30°C
Ensayo Reológico	Flujo cortante oscilatorio
Geometría del ensayo	Platos paralelos 25mm
Intervalo Rapidez de deformación	0.1-100 (rad/s)
Puntos por década	10

Storage modulus	Loss modulus	Tan(delta)	Angular frequency	Step time	Oscillation displacement	Complex viscosity
Pa	Pa		rad/s	s	rad	Pa.s
0,222564	3,2364	14,5415	0,1	65,7541	5,88E04	32,4405
53,2645	198,035	3,71796	10,1001	72,5245	9,28E04	20,3041
107,91	343,923	3,18713	20,1001	79,2793	6,13E04	17,933
158,516	469,522	2,96198	30,0998	85,8938	6,04E04	16,4639
207,22	584,037	2,81844	40,0998	92,4146	6,02E04	15,4542
254,74	692,161	2,71713	50,0998	98,9354	6,01E04	14,7216
300,94	794,531	2,64017	60,1002	105,597	6,00E04	14,1366
346,297	893,535	2,58026	70,1009	112,211	6,00E04	13,6702
390,719	989,104	2,5315	80,0999	118,732	6,00E04	13,2769
434,861	1082,14	2,48848	90,0996	125,268	6,00E04	12,944
478,052	1171,77	2,45114	100	131,758	6,00E04	12,6554

La figura 45 muestra los módulos de almacenamiento y de pérdida obtenidos del ensayo dinámico de la emulsión.

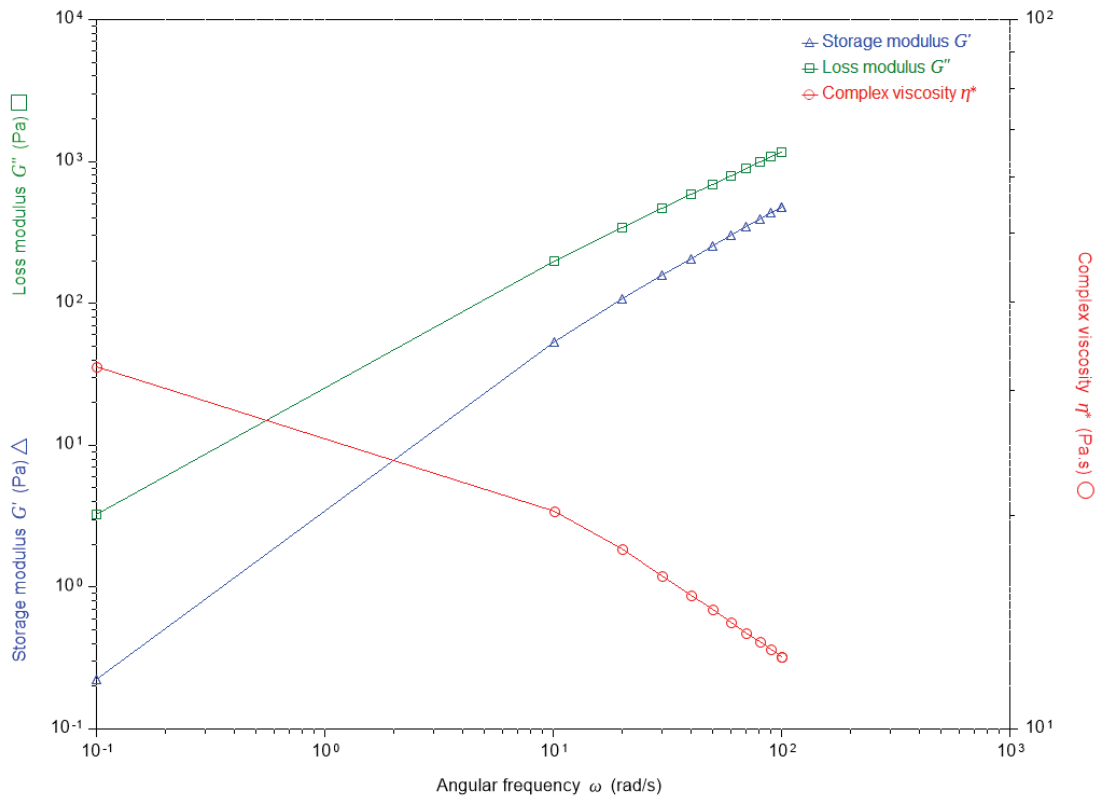


Figura 45. Módulos de almacenamiento (G') y pérdida (G'') para la emulsión preparada

5.3 MODELOS MATEMÁTICOS DE VISCOSIDAD Y

COMPORTAMIENTO DE FLUJO PARA CRUDO PESADO

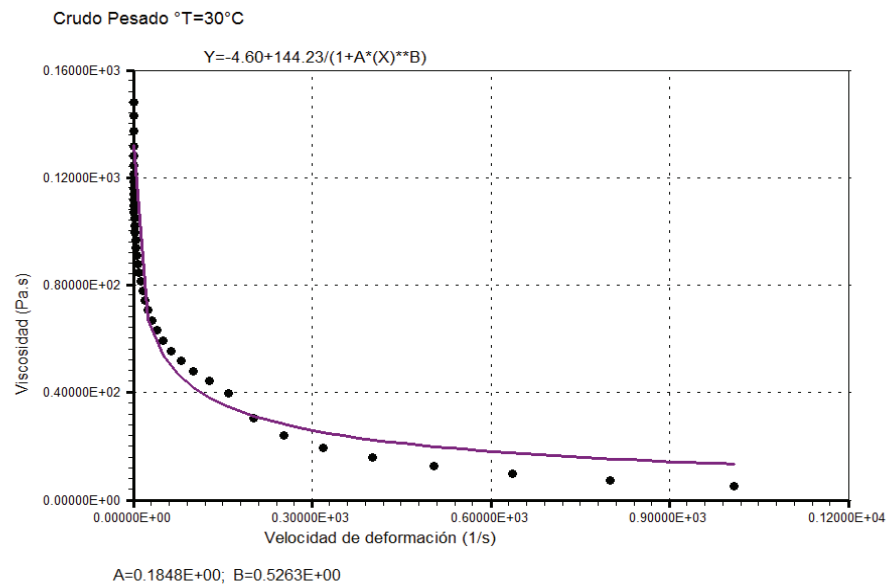
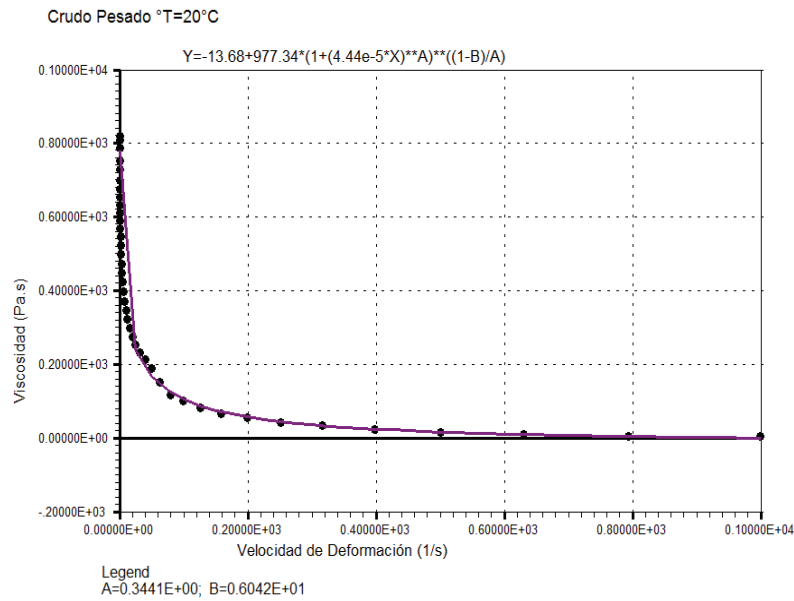
Los valores correspondientes a la Tabla 21 fueron obtenidos utilizando el Software LabFit V7.2.

Tabla 21. Modelos Reológicos para Crudo Pesado a diferentes temperaturas

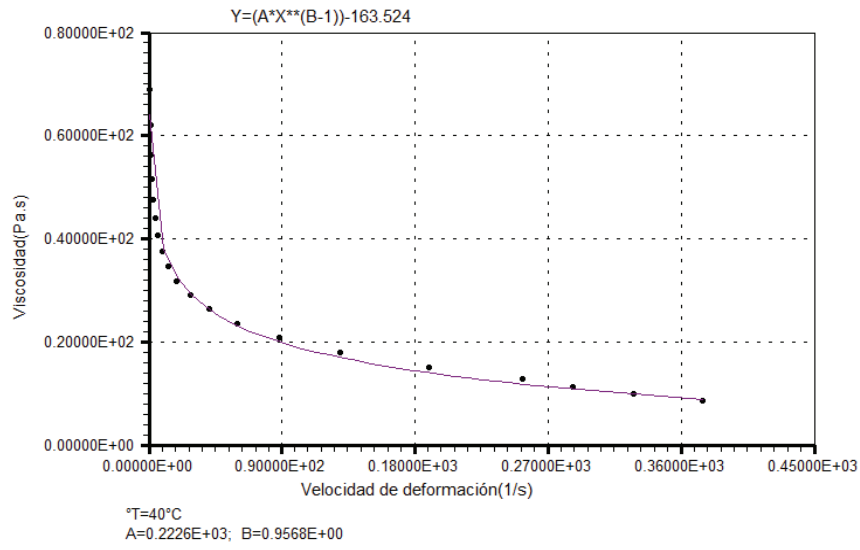
Modelo Reológico	Temperatura °C	Ecuación	$\hat{\sigma}$	a	n	m
Carreau Yasuda	20	$\tau = 0.3 \cdot \dot{\gamma}^n \left[1 + \frac{0.44 \dot{\gamma}^m}{1 + 0.44 \dot{\gamma}^m} \right]^{1/n}$	0.9969	0.344	0.604E1	
Cross	30	$\tau = 4 \cdot \dot{\gamma}^n \left[1 + \frac{0.44 \dot{\gamma}^m}{1 + 0.44 \dot{\gamma}^m} \right]^{1/n}$	0.9819		0.526	0.184
Sisko	40	$\tau = \epsilon \cdot \dot{\gamma}^n \left[1 + \frac{0.44 \dot{\gamma}^m}{1 + 0.44 \dot{\gamma}^m} \right]^{1/n}$	0.9959		0.95682	0.2226E3
Cross	50	$\tau = 3 \cdot \dot{\gamma}^n \left[1 + \frac{0.44 \dot{\gamma}^m}{1 + 0.44 \dot{\gamma}^m} \right]^{1/n}$	0.986		0.1468	0.206

Las gráficas para las Tablas 21 y 22 fueron elaboradas utilizando el software LabFit V7.2 (Silva W. P., 2011)

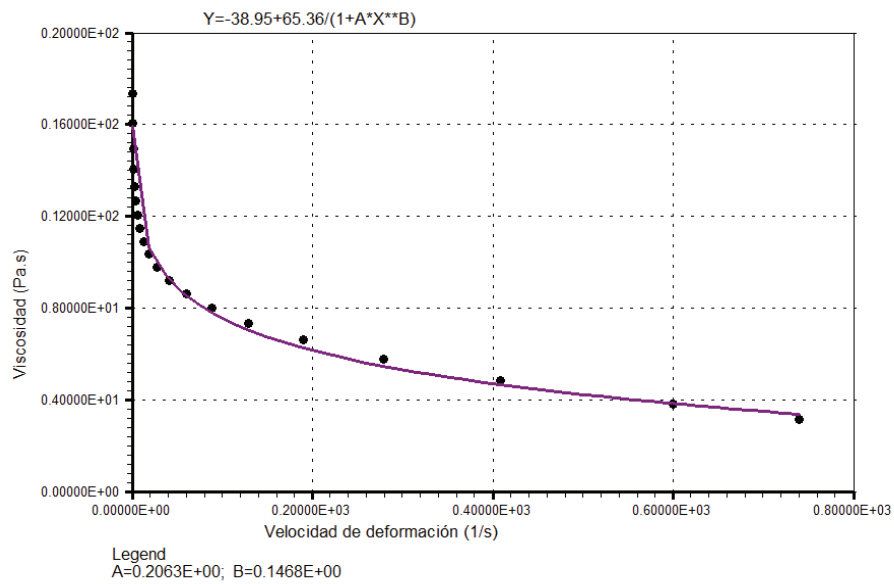
Gráficas de las ecuaciones y ajustes de curva para la Tabla 21.



Modelo Sisko para crudo pesado



Crudo Pesado °T=50°C



5.4 MODELOS MATEMÁTICOS DE VISCOSIDAD Y

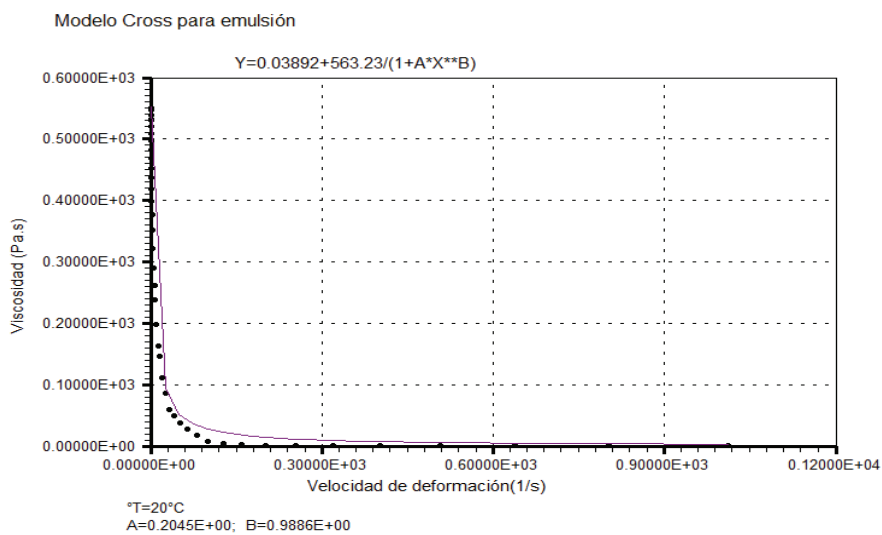
COMPORTAMIENTO DE FLUJO PARA LA EMULSIÓN

Los valores correspondientes a la Tabla 22 fueron obtenidos utilizando el Software LabFit V7.2.

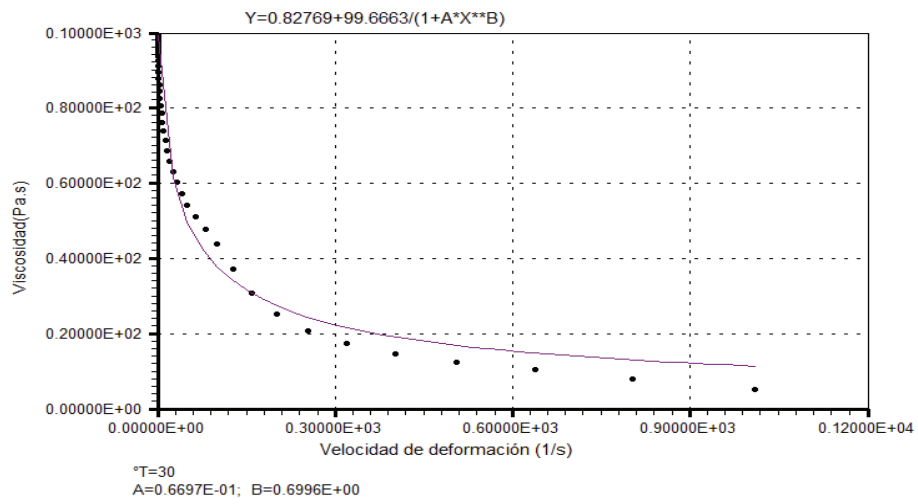
Tabla 22. Modelos Reológicos para la Emulsión Preparada a diferentes temperaturas

Modelo Reológico	Temperatura °C	Ecuación	δ^{δ}	a	n	m
Cross	20	$\tau = \frac{5\beta 3.0^a O}{O N L T e^{\#}} N 0.03 \ddot{U}^a 2$	0.9864		0.9885	0.20449
Cross	30	$\tau = \frac{aa. \beta \beta \beta 3}{O N L T e^{\#}} N 0. \ddot{U} 27 \beta^a$	0.9966		0.6995	0.6696E-1
Cross	40	$\tau = \frac{O 37.240^a}{O N L T e^{\#}} * O O \beta .200$	0.9885		0.4153	0.7895E-2

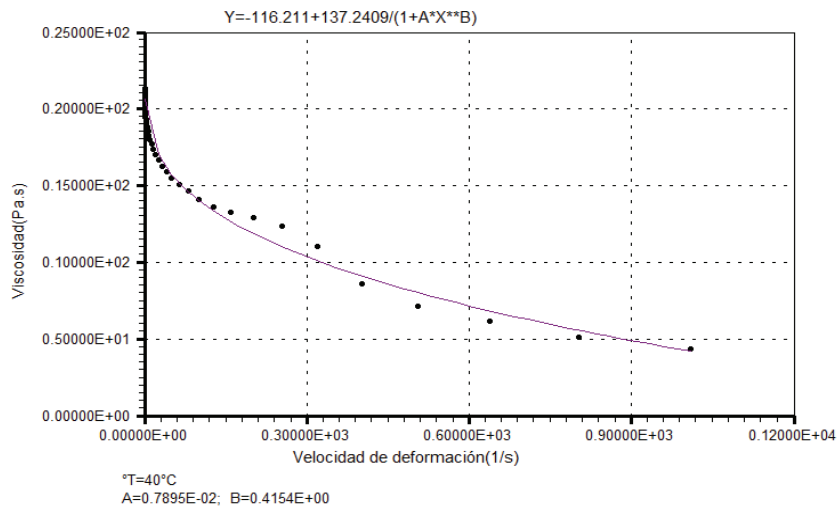
Gráficas de las ecuaciones y ajustes para la Tabla 22 .



Modelo Cross para emulsión



Modelo Cross para emulsión



5.5 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Análisis de Flujo en Cortante Estacionario para Crudo Pesado

Los ensayos realizados en condiciones de flujo cortante estacionario se realizaron en forma individual, para cada valor de temperatura. Para valores de temperatura de 20 y 30 grados Celsius se utilizó la geometría de platos paralelos, mientras que para valores de temperatura de 40 y 50 grados Celsius se usó la geometría de cilindros concéntricos.

Como se puede apreciar en las figuras 38-41 (páginas 100-106), los ensayos se realizaron en el intervalo de 0.1-1000 (1/s) para la velocidad de deformación, siendo estos valores típicos para movimiento de fluidos en tuberías. En estas gráficas la viscosidad es función de la velocidad de deformación y muestra un descenso en la viscosidad con el aumento en la velocidad de deformación. El comportamiento es claramente de un fluido No-Newtoniano y de carácter Shear-Thinning. Para el ensayo a temperatura de 20°C, la viscosidad inicial del crudo alcanza los 963.6 Pa.s y se puede predecir una viscosidad infinita en -13.68 Pa.s. El modelo reológico que mejor se adapta es el modelo de Carreau-Yasuda con un coeficiente de determinación de 0.996.

Para el ensayo a temperatura de 30°C, la viscosidad inicial del crudo alcanza los 139.63 Pa.s y se puede predecir una viscosidad infinita en -4.64 Pa.s. Un modelo reológico que se adapta bien es el modelo de Cross con un coeficiente de determinación de 0.981. Se muestra un descenso considerable en la viscosidad aparente.

Para el ensayo a temperatura de 40°C, se puede predecir una viscosidad infinita en -163.52 Pa.s. El modelo reológico que mejor se adapta es el modelo de Sisko con un coeficiente de determinación de 0.995

Para el ensayo a temperatura de 50°C, la viscosidad inicial del crudo alcanza los 26.41 Pa.s y se puede predecir una viscosidad infinita en -38.95 Pa.s. Un modelo reológico que se adapta bien es el modelo de Cross con un coeficiente de determinación de 0.986. Es notorio la disminución de la viscosidad aparente, respecto de las temperaturas anteriores, con lo que se verifica la dependencia de la viscosidad en función de la temperatura.

Análisis de Flujo en Cortante Estacionario para la Emulsión Preparada

Los ensayos realizados en condiciones de flujo cortante estacionario para las emulsiones se hicieron bajo condiciones isotérmicas y con valores de temperatura de 20, 30, 40°C. Se utilizó la geometría de Platos Paralelos.

En las figuras 42-44 se muestran las curvas de viscosidad y comportamiento de flujo para las emulsiones preparadas. Se utilizó el intervalo de 0.1-1000 (1/s) para la velocidad de deformación. La viscosidad de la emulsión es función de la velocidad de deformación. El comportamiento es claramente No-Newtoniano y puede ser descrito con las ecuaciones para fluidos Shear-Thinning.

Para el ensayo a temperatura de 20°C, la viscosidad inicial de la emulsión alcanza los 563.23 Pa.s y se puede predecir una viscosidad infinita en 0.038 Pa.s. Mediante la preparación de la emulsión y realizando el ensayo a la misma temperatura de 20°C que en el crudo pesado, se logra disminuir la viscosidad desde 963.6 hasta 563.23 Pa.s. Un modelo reológico que se adapta bien es el modelo de Cross con un coeficiente de determinación de 0.986.

Para el ensayo a temperatura de 30°C, la viscosidad inicial de la emulsión alcanza los 100.49 Pa.s y se puede predecir una viscosidad infinita en 0.827 Pa.s. Un modelo reológico que se adapta bien es el modelo de Cross con un coeficiente de determinación de 0.996.

Finalmente, para el ensayo a temperatura de 40°C, la viscosidad inicial del crudo alcanza los 21.03 Pa.s y se puede predecir una viscosidad infinita en -116.21 Pa.s. El modelo reológico que mejor se adapta es el modelo de Cross con un coeficiente de determinación de 0.988. Es completamente notorio a esta temperatura la disminución en la viscosidad aparente de la emulsión.

Propiedades Visco-elásticas en Pruebas Dinámicas

La prueba de flujo cortante oscilatorio fue realizada para estudiar el comportamiento de la emulsión preparada en cuanto a sus propiedades viscosas y elásticas. La geometría utilizada fue de Platos Paralelos. La temperatura del ensayo fue de 30°C. La amplitud de deformación se fijó en 10%. En estas pruebas se midió el módulo de almacenamiento G' , el módulo de pérdida G'' , y la viscosidad compleja $-\eta$. El intervalo de frecuencia fue 0.1-100 rad/s.

Los fluidos estructurados (emulsiones, dispersiones) presentan características elásticas y viscosas que a través de la dependencia en la medición de la amplitud de deformación de los módulos de almacenamiento y pérdida caracterizan este comportamiento. Las curvas para estos dos parámetros se muestran en la figura 45. Se puede apreciar dos regiones lineales aproximadamente. La primera corresponde para $0 < \omega < 10$ (rad/s) y la segunda para $\omega > 10$ (rad/s). Sin embargo, en las dos regiones se cumple $G'' > G'$ con lo que la emulsión tiene comportamiento viscoso y muestra el carácter líquido en el intervalo 0.1-100 (rad/s). Las ecuaciones lineales para estas regiones se muestran en las Tablas 23 y 24. La Tabla 25 muestra la parte real e imaginaria de la viscosidad compleja en función de la frecuencia angular.

Tabla 23. Módulo de Almacenamiento para la Emulsión

Intervalo de Frecuencia angular ω (rad/s)	Temperatura °C	Ecuación	δ
$0 < \omega < 10.1$	30	$G' = 53.037 \omega^{0.307}$	1
$10.1 < \omega < 100$	30	$G' = 4.304 \omega^{0.202}$	0.9994

Tabla 24 Módulo de Pérdida para la Emulsión

Intervalo de Frecuencia angular ω (rad/s)	Temperatura °C	Ecuación	δ
$0 < \omega < 10.1$	30	$G'' = 0.47 \omega^{0.202}$	1
$10.1 < \omega < 100$	30	$G'' = 0.34 \omega^{0.35}$	0.9949

Tabla 25. Parte Real e Imaginaria de la Viscosidad Compleja

Módulo Almacen	Módulo Pérdida	Frecuencia Angular	Viscosidad Compleja PR	Viscosidad Compleja PC
Pa	Pa	rad/s	Pa.s	Pa.s
0,222564	3,2364	0,1	32,364	2,22564
53,2645	198,035	10,1001	19,60723161	5,273660657
107,91	343,923	20,1001	17,11051189	5,368630007
158,516	469,522	30,0998	15,59884119	5,266347285
207,22	584,037	40,0998	14,56458636	5,167606821
254,74	692,161	50,0998	13,81564397	5,084651037
300,94	794,531	60,1002	13,22010576	5,007304468
346,297	893,535	70,1009	12,74641267	4,939979373
390,719	989,104	80,0999	12,34837996	4,877896227
434,861	1082,14	90,0996	12,01048617	4,82644762
478,052	1171,77	100	11,7177	4,78052

CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

6.1 CONCLUSIONES

En el presente trabajo se analizó reológicamente una emulsión asfáltica del tipo O/W (aceite en agua) preparada con crudo pesado ecuatoriano de API 14.2 y agua, bajo formulación sugerida por el fabricante del emulsificante la empresa CLARIANT. Debido a las significativas reservas en los campos ecuatorianos es necesario estudiar un método de transporte de este tipo de crudo que sea económico y con el menor consumo energético. A la vez es importante determinar sus propiedades reológicas para conocer el comportamiento de flujo en tuberías.

Uno de los parámetros para obtener el menor consumo energético es la disminución de la viscosidad. Si comparamos las curvas de viscosidad versus velocidad de deformación correspondientes al crudo y a la emulsión (figuras 38-41 y figuras 42-44) podemos ver claramente que se redujo la viscosidad del crudo pesado cuando se formula como una emulsión.

El transporte por tuberías exige conocer el comportamiento de la emulsión bajo condiciones de flujo. Por esta razón se sometió la emulsión preparada a ensayos de flujo cortante estacionario isotérmico, utilizando un Reómetro Híbrido con diferentes geometrías como las de Couette, platos paralelos, cono y copa. Se encontró que las curvas bajo geometría de platos paralelos mostraban la menor distorsión en las gráficas en cuanto a continuidad debido probablemente a la alta viscosidad de las muestras.

La emulsión preparada se sometió también a ensayos de flujo cortante dinámico con el propósito de establecer si poseía características visco-elásticas. Se encontró efectivamente que la emulsión tiene características visco-elásticas ya que en la curva del ensayo existe un valor definido para G' y G'' . En las regiones lineales el módulo de pérdida (G'') se superpone al módulo de almacenamiento (G'), lo que quiere decir es que la emulsión se comporta como un líquido más que como sólido y que la pérdida de energía viscosa es importante.

Las curvas obtenidas de estos ensayos se ajustaron a modelos reológicos y se pudo comprobar que la emulsión se comporta como un fluido No Newtoniano en el rango de velocidad de deformación de 0.1-1000 (1/s) con características de un fluido Shear-Thinning o adelgazante; es decir, su viscosidad aparente disminuye al aumentar la velocidad de deformación.

Finalmente, conocidos los costos de los constituyentes de la emulsión se puede concluir que la preparación de emulsiones de crudos pesados y agua tienen un costo muy bajo de insumos químicos. Es importante que el emulsificante sea de un valor $HLB > 11$ para la formación de la emulsión tipo O/W, caso contrario la emulsión se vuelve del tipo W/O. Su vida útil alcanzó una vez preparada un período de una semana antes de su coalescencia.

6.2 RECOMENDACIONES

- Preparar otras emulsiones prototipo de laboratorio en un molino coloidal para registrar y comparar los datos del Reómetro.
- Se deben preparar emulsiones de tipo asfáltico utilizando otros emulsificantes y con otras formulaciones para comparar las propiedades físicas resultantes.
- Microfotografiar las emulsiones con el propósito de establecer el diámetro de las gotas para saber el tipo de emulsión formada y sus características, así como predecir su estabilidad.
- Realizar un test de las propiedades químicas para establecer si la emulsión preparada altera la composición química de los crudos.
- Establecer los métodos para la separación de la fase acuosa una vez transportada la emulsión.
- El pH del agua es de suma importancia y debe estar en el rango sugerido por el fabricante del emulsificante, caso contrario la emulsión no se formará.
- Investigar el consumo energético de transporte por tuberías y compararlo con el método de calentamiento para decidir si las emulsiones preparadas constituyen la técnica óptima de transporte de crudo pesado en oleoductos.
- Diseñar un equipo prototipo de formación de emulsiones a gran escala para el transporte por tuberías.
- Establecer los tiempos y condiciones óptimas para almacenar las emulsiones preparadas durante su coalescencia.

REFERENCIAS

- Barnes, H. (2000). A Handbook of Elementary Rheology, Uniliver Research. Wirral, p.56,60,120,132,151,162
- Chhabra, R. Richardson, J. (2008), Non-Newtonian flow and applied Rheology, Segunda Edición, Wales, p.1,5,8,15,19,32
- Daily, J., Harleman, D. (1975). Dinámica de los Fluidos. Editorial Trillas, México, p.16
- Deshpande, A, Krishnan, M, Kumar, P. (2010). Rheology of Complex Fluids, Springer, New York, p.5,6,7,8,9,11,12,13,14,15,24.
- García, F. (2004). Principios Básicos de Refinación, México, p.9,10,20,21,22,26.
- Giles, R. (1962). Fluids Mechanics and Hydraulics, Shaum Publishing Co, New York, p.74.
- James, A. (2006), Asphalt Emulsion Technology., Número E-C102., Washington, p.1,3,5,9,11.
- Liu, H. (2003). Pipeline Engineering., Lewis Publishers, Washington, p.119,120,121,122
- Manar, El-Sayed. (2012), Crude Oil Emulsions- Composition Stability., Intech., Croacia, p.19.
- McCain W. (1990). The Properties of Petroleum Fluids., Segunda Edición., Penwell Books., Tulsa, p.18.
- Mewis, J, Wagner, N. (2012), Colloidal and Suspension Rheology., Cambridge University Press., New York, p.292
- Mezger, T. (2006), The Rheology Handbook., Segunda Edición., Hannover., p.17,19,25,36
- Morrison, F. (2001) Understanding Rheology., Oxford University Press., New York., p.159,429
- Munson, B, Young D. (2009). Fundamental of Fluid Mechanics., Sexta Edición., Wiley., USA., p.187,200,201,223,224,226,391,392,393,397
- Rivera, R. (1998). La Explotación de los Crudos Pesados en el Ecuador., IAEN ,p.9

- Rojas, O, Briceño, M, Avendaño J. (2012). Fundamentos de Reología., Universidad de los Andes, Mérida, p6,10.
- Salager, J. (2002). Surfactantes Tipos y Usos., Universidad de los Andes., Mérida Venezuela, p.2,3
- Saniere, A, Henaut, L, Argillier, J. (2004). Oil and Gas Science and Technology, Vol. 59, Instituto Francés de Petróleo, p.460.
- Schramm, G. (2004). A Practical Approach to Rheology and Rheometry, Segunda Edición, Karlsruhe, Alemania., p.5,6,23,24,25,28,29,30,31,62.
- Schramm, L. (2000). Surfactants Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry., Cambridge University Press., p5,16,40.
- Schramm, L. (2005). Emulsions, Foams, and Suspensions., Weinheim, p14,23,179,183,186
- Szilas, A. (1985). Production and Transport of Oil and Gas., Part A., Segunda Edición., Hungría., p31, 33.
- Tharwat, F. (2009). Emulsion Formation and Stability, Wiley, United Kingdom, p.6,18,26,34,38,53,54
- Tharwat, F. (2010). Rheology of Dispersions., Wiley.,United Kingdom, p.39,40,43,45,76,77.
- White, F. (1999). Fluid Mechanics., McGraw Hill., Cuarta Edición., p30,141,178,335,340,341,344,346.

BIBLIOGRAFÍA

- Barnes, H, Hutton, J, Walters, K. (1993). An Introduction to Rheology., Elsevier, Amsterdam.
- Barnes, H. (2000). A Handbook of Elementary Rheology, Wales, United Kingdom.
- Bastidas, J. (2008). Estudio de la Interacción entre Surfactantes Catiónicos presentes en Emulsiones Asfálticas y Rocas de Diferentes Regiones del Territorio Venezolano., Caracas, Venezuela.
- Bobok, E. (1993). Fluid Mechanics for Petroleum Engineers, Budapest, Hungría.
- Chhabra, R, Richardson, J. (2008). Flujo No-Newtoniano y Reología Aplicada, 2da Edición, Reino Unido, Oxford.
- Deshpande, A, Krishnan, M, Kumar, P. (2010). Rheology of Complex Fluids, Springer, New York.
- Daily, J., Harleman, D. (1975). Dinámica de los Fluidos. Editorial Trillas, México
- García, F. (2004). Principios Básicos de Refinación, México.
- Giles, R. (1962). Fluids Mechanics and Hydraulics, Shaum Publishing Co, Segunda Edición, New York.
- James, A. (2006), Asphalt Emulsion Technology., Número E-C102., Washington.
- Leal-Calderón, F, Schmitt, V. (2010). Emulsion Science Basic Principles, 2da Edición, Bourdeaux, Francia.
- Manar, El-Sayed. (2012), Crude Oil Emulsions- Composition Stability., Intech., Croacia
- Marchesini, F. (2010). Reometrías Rotacional y Extensional, Río de Janeiro, Brazil.
- McCain W. (1990). The Properties of Petroleum Fluids., Segunda Edición., Penwell Books., Tulsa. USA.
- Mewis, J, Wagner, N. (2012), Colloidal and Suspension Rheology., Cambridge University Press., New York
- Mezger, T. (2006), The Rheology Handbook., Segunda Edición., Hannover

- Morrison, F. (2001) *Understanding Rheology.*, Oxford University Press., New York
- Munson, B, Young D. (2009). *Fundamental of Fluid Mechanics.*, Sexta Edición., Wiley., USA.
- Rivera, R. (1998). *La Explotación de los Crudos Pesados en el Ecuador.*, IAEN, Quito, Ecuador.
- Rojas, O, Briceño, M, Avendaño J. (2012). *Fundamentos de Reología.*, Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela.
- Romo, L. (1993). *Emulsiones Fundamentos Físico-Químicos Formulación y Aplicaciones*, Editorial Universitaria, Quito, Ecuador.
- Rubio, F, Gómez, A, Del Pino, C, Parras, L. (2013). *Perspectives in Fundamental and Applied Rheology*, 2da Edición, Málaga, España.
- Salager, J. (2002). *Surfactantes Tipos y Usos.*, Universidad de los Andes., Mérida Venezuela.
- Sánchez, K. (2012). Tesis! “Comportamiento! Reológico! de! Crudo! Pesado! del! Oriente!Ecuatoriano”,!Universidad Central del Ecuador, Quito, Ecuador.
- Saniere, A, Henaut, L, Argillier, J. (2004). *Oil and Gas Science and Technology*, Vol. 59, Instituto Francés de Petróleo
- Schramm, G. (2004). *A Practical Approach to Rheology and Rheometry*, 2da Edición, Alemania.
- Schramm, L. (2000) *Surfactants: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry*, United Kingdom.
- Schramm, L. (2005). *Emulsions, Foams, and Suspensions.*, Weinheim
- Sjoblom, J. (2001) *Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology*, Trondheim, Noruega.
- Szilas, P. (1985), *Production and Transport of Oil and Gas*, Amsterdam, Holanda.
- Tharwat, F. (2009). *Emulsion Formation and Stability*, Wiley, United Kingdom.
- Tharwat, F. (2010). *Rheology of Dispersions.*, Wiley.,United Kingdom
- Triantafillopoulos, N. (1988). *Measurement of Fluid Rheology and Interpretation of Rheograms*, 2da Edición, USA.

White, F. (1999). Fluid Mechanics., McGraw Hill., Cuarta Edición. USA

Temas Afines

Abdurahman, N. (2012). Pipeline transportation of Viscous Crudes as Concentrated Oil in Water Emulsions, Malaysia.

Langevin, D, Poteau, S. (2004). Crude Oil Emulsions Properties and their Application to heavy Oil Transportation, Paris, Francia.

Ronningsen, H. (2012). Rheology of Petroleum Fluids, Statoil, Noruega.

Shadi, H. (2007). Thesis "Rheology of Heavy Crude Oil and Viscosity Reduction for pipeline Transport", Montreal, Canada.

Otras Publicaciones

Madjid, M, Hamou, Z. (2001). Rheological Behaviors of Crude Oil in the Presence of Water, Chlef, Algeria.

Mamdouh, T, Ghannam, B. (2014). Experimental Investigation of Crude Oil-Xanthan Emulsions Flow Behavior, United Arab Emirates.

Morales, C, Riebel, U. (2001) Formulation of Water in Paraffin Emulsions., Bahia Blanca, Argentina.

ANEXOS



REPORTE DE ANÁLISIS N°. ALPEP 047-016
ORDEN DE TRABAJO 4673

INFORMACIÓN GENERAL:

CLIENTE	XAVIER RODRIGUEZ		
MUESTRA	Petróleo	NÚMERO DE MUESTRAS	1
FECHA RECEPCIÓN	13-07-2016	FECHA DE ENTREGA INFORME	21-07-2016

IDENTIFICACIÓN DE LA MUESTRA:

IDENTIFICACIÓN	CÓDIGO LABORATORIO	TIPO MUESTRA	TIPO ENVASE	CAPACIDAD
Petróleo	LPM267-JUL	Petróleo	Vidrio	0.25 L

RESULTADOS OBTENIDOS:

MUESTRA	ENSAYO	NORMA MÉTDO	UNIDAD	VALOR OBTENIDO
LPM267-JUL	Densidad API	ASTM D1298-12b	API	14.2
	Densidad Relativa a 15.6 °C/15.6°C	ASTM D1298-12b	g/cm ³	0.9709

Ing. Liliana Guzmán	Ing. Tania Parra
Jefe del Laboratorio de Petróleos	Analista del Laboratorio de Petróleos

NOTA: El muestreo es responsabilidad del cliente, la Escuela Politécnica Nacional no responde por posibles variaciones ocasionadas por la toma de muestra.

EMULSIV 196/95[®]

 Chemical Industry

Chemical Name

Blend of anionic and non ionic surfactants.

Name INCI

N/A

CAS Number:

N/A

Structure

N/A

Chemical/Physical Data

Appearance at 20 °C	Viscous Liquid
Color	Dark Brown to Black
Active Material	Min. 72.0% to Max. 76.0%
pH ! value	4.5 ! 6.0 As Such
Solubility	
Soluble in organic solvents.	
Completely and easily soluble in water.	

components in order to achieve its emulsifying properties. This provides an efficient and rapid way of producing an asphalt emulsion of the slow setting type.

Another advantage is that Emulsiv 196/95 is a free flowing viscous fluid what makes it easy to manipulate in the asphalt emulsion production plant.

Usage

The quantity of Emulsiv 196/95 needed for each 1,000 g of emulsion is 8.0 to 10.0 g. The product is indicated for cold pre-mixes and asphalt milk.

Suggested Formulation

For the production of 1.000 g of emulsion:

Water	389.40 g
Hydrochloric Acid	0.90 g
Emulsiv 196/95 [®]	9.00 g
Genamin TAP 100 B	0.70 g
Total water phase	400 g (pH = 1.8 ! 2.5)
Total asphalt phase:	600 g
Total emulsion:	1.000 g

Characteristics

Properties

Emulsiv 196/95 is an emulsifier prepared specifically for the production of slow setting asphalt emulsions.

It presents the advantage of being a complete formulation that does not need to be mixed to other

Preparation of the water phase

In a recipient add half of the water calculated that will be needed. This water has to be heated to 50° 60° C. Add the required acid quantity, immediately after add all indicated quantity of Emulsiv 196/95. Mix until total dispersion. Add the Genamin Tap

This information is based on our present state of knowledge and is intended to provide general notes on our products and their uses. It should not be construed as guaranteeing specific properties of the products described or their suitability for a particular application. Any existing industrial property rights must be observed. The quality of our products is guaranteed under our General Conditions of Sale.

EMULSIV 196/95[®]Chemical Industry

100 B and homogenize until all components are dissolved.

Complete with the rest of the water and homogenize.

The end temperature should be between 40° and 50° C.

Emulsion Properties

The asphalt emulsions produced with Emulsiv 196/95 present the following properties:

- x Good stability.
- x Good compatibility with different aggregates.
- x Mixes well with cement.

Packing

- x 190 kg drums.
- x In bulk.

Storing

Store protected from the sun, preferably in fresh environment.

Manipulation

All chemicals must be manipulated with Individual Protection Equipment

Remarks

In case of application questions please refer to our technicians.

This information is based on our present state of knowledge and is intended to provide general notes on our products and their uses. It should not be construed as guaranteeing specific properties of the products described or their suitability for a particular application. Any existing industrial property rights must be observed. The quality of our products is guaranteed under our General Conditions of Sale.



CLARIANT

!
•
•
•
!

"	" #
# \$ %	\$
	%
	%
)	&
	# ' &
'	%
% - *	%
\$	() * (+
	. " # / 0

% %

! 1



Clariant International Ltd



0
 1 2
 3
 4
 5
 6 2

0
 1
 2
 3
 4
 5
 6 2

0
 1
 2
 3
 4
 5
 6 2