



**EDUCACIÓN**  
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO  
NACIONAL DE MÉXICO

**INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO**  
**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN**  
**DOCTORADO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA**



"POR MI PATRIA Y POR MI BIEN"

**TESIS**

**ESTUDIO MATEMÁTICO-EXPERIMENTAL DE EMULSIONES W/O  
UTILIZANDO MODIFICADORES PARA EL ASEGURAMIENTO DE FLUJO**

Que para obtener el grado de  
**Doctora en ciencias de la ingeniería**

Presenta

**M.C. Deneb Zamora García Rojas**  
**D11070396**  
**No. CVU de CONACyT: 740076**

Director de Tesis

**Dra. Nohra Violeta Gallardo Rivas**  
**No. CVU de CONACyT: 46724**

Co-Director de Tesis

**Dr. José Luis Mendoza de la Cruz**

Cd. Madero, Tamaulipas

mayo 2022

Ciudad Madero, Tamaulipas, 25/abril/2022

OFICIO No. : U.052/22  
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE  
IMPRESIÓN DE TESIS

**C. DENEZ ZAMORA GARCÍA ROJAS**  
**No. DE CONTROL D11070396**  
**P R E S E N T E**

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su Examen de Grado de Doctorado en Ciencias de la Ingeniería, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

**“ESTUDIO MATEMÁTICO-EXPERIMENTAL DE EMULSIONES W/O UTILIZANDO MODIFICADORES PARA EL ASEGURAMIENTO DE FLUJO”**

El Jurado está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE:	DRA. NOHRA VIOLETA GALLARDO RIVAS
SECRETARIO:	DR. NELSON RANGEL VALDEZ
VOCAL 1:	DR. JUAN JAVIER GONZÁLEZ BARBOSA
VOCAL 2:	DR. ULISES PÁRAMO GARCÍA
VOCAL 3:	DRA. SILVIA BEATRIZ BRACHETTI SIBAJA
SUPLENTE:	DR. JOSÉ LUIS MENDOZA DE LA CRUZ
DIRECTORA DE TESIS:	DRA. NOHRA VIOLETA GALLARDO RIVAS
CO-DIRECTOR DE TESIS:	DR. JOSÉ LUIS MENDOZA DE LA CRUZ

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con usted el logro de esta meta. Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

**ATENTAMENTE**

*Excelencia en Educación Tecnológica*

*"Por mi patria y por mi bien"*



**MARCO ANTONIO CORONEL GARCÍA**  
**JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE**  
**POSGRADO E INVESTIGACIÓN**



c.c.p.- Archivo  
MACG



Av. 1° de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz S/N Col. Los Mangos C.P. 89440 Cd. Madero, Tam.

Tel. 01 (833) 357 48 20, ext. 3110, e-mail: [depi\\_cdmadero@tecnm.mx](mailto:depi_cdmadero@tecnm.mx)

[tecnm.mx](http://tecnm.mx) | [cdmadero.tecnm.mx](http://cdmadero.tecnm.mx)



## **Agradecimientos**

Mi agradecimiento a CONACyT- México (**727833/740076**) por la beca de grado otorgada, así como la beca de movilidad brindada. Se agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT)/Proyectos de Desarrollo Científico para Abordar Problemas Nacionales por el apoyo financiero del proyecto No. 3676. También el financiamiento proporcionado por el Tecnológico Nacional de México con el proyecto No. 5090-19 P., gracias a esto se llevó el desarrollo satisfactorio del proyecto y como consecuencia la obtención del grado.

Mi agradecimiento al Tecnológico Nacional de México/ Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, así como al Centro de Investigación Petroquímica por las facilidades otorgadas para la realización de este proyecto.

Al Instituto Mexicano del Petróleo (IMP- SEDE), a su equipo de investigación por las facilidades y enseñanzas otorgadas para desarrollar este proyecto.

Agradeciendo, por último, a mi comité tutorial conformado por la Dra. Nohra Violeta Gallardo Rivas, Dr. José Luis Mendoza de la Cruz, Dr. Ulises Paramo Garcia, Dra. Silvia Beatriz Brachetti Sibaja y Dr. Juan José González Barbosa por su total apoyo durante este proyecto.

# **Estudio matemático-experimental de emulsiones W/O utilizando modificadores para el aseguramiento de flujo**

M.C. Deneb Zamora García Rojas

## **Resumen**

Por su alta viscosidad, el transporte de crudos pesados requiere de técnicas especiales que mejoren sus propiedades de flujo; una de estas técnicas consiste en formular emulsiones modificadas para obtener petróleos más ligeros y fluidos. El objetivo de este proyecto fue estudiar las propiedades físico-químicas de emulsiones W/O que fueron modificadas con tres agentes tensoactivos no-iónicos (SAE10, SALE9 y SALE3) y tres aminas como co-tensoactivos (TBA, DEA y TEA) con la finalidad de encontrar las condiciones a las cuales se logra un fluido de baja viscosidad, de fácil manejo y por ende obtener el mejor rendimiento del mismo en cada etapa de su manejo. Las técnicas experimentales tales como fraccionamiento SARA, cromatografía de gases, estudio de la densidad e índice de refracción, método y principio de operación del reómetro rotacional y la obtención de la viscosidad dinámica del crudo estudiado están basadas en normas ASTM (D4124-97, D3279-97, D7169-11, D7042-04, D2270, D341-03, D445-12 y D7483-08) mismas que se emplearon para evaluar las propiedades físico-químicas de las emulsiones estudiadas. De acuerdo a los resultados obtenidos, el crudo estudiado es del tipo pesado de 10.30°API, que contiene de saturados 24.53% W, aromáticos 43.29% W, resinas 18.48% W y 13.79% W de asfaltenos, predominando los componentes de cadenas largas desde C10 hasta C30 y con una viscosidad media de 160 000 cP. El uso de agentes tensoactivos y co-tensoactivos origina efectos positivos en las propiedades reológicas, tensíles, en el tamaño y distribución de las gotas asegurando el manejo de este tipo de crudos con sistemas emulsionados de alrededor de 1000 cP de viscosidad y de comportamiento newtoniano en el rango de velocidades de corte que simulan las condiciones de transporte del mismo.

# **Mathematical- experimental study of W/O emulsions using modifiers for flow assurance**

M.C. Deneb Zamora García Rojas

## **Abstract**

Due to its high viscosity, the transport of heavy crudes requires special techniques that improve its flow properties; one of these techniques consists in formulating modified emulsions to obtain lighter and more fluid oils. The objective of this project was to study the physicochemical properties of W/O emulsions that were modified with three non-ionic surfactants (SAE10, SALE9 and SALE3) and three amines as co-surfactants (TBA, DEA and TEA) with the purpose of finding the conditions to which a low viscosity fluid is achieved, easy to use and therefore to obtain the best performance thereof at each stage of its handling. Experimental techniques such as SARA fractionation, gas chromatography, study of the density and refractive index, method and principle of operation of the rotational rheometer and obtaining the dynamic viscosity of the crude oil studied are based on ASTM standards (D4124-97, D3279 -97, D7169-11, D7042-04, D2270, D341-03, D445-12 and D7483-08) which were used to evaluate the physicochemical properties of the emulsions studied. According to the results obtained, the crude oil studied is of the heavy type of 10.30 °API, which contains saturated 24.53%W, aromatic 43.29%W, resins 18.48%W and 13.79%W asphaltenes, predominantly long chain components from C10 to C30 and with an average viscosity of 160,000 cP. The use of tenso-active and co-tense-active agents causes positive effects on the rheological, tensile properties, on the size and distribution of the drops, ensuring the handling of this type of crude with emulsified systems of around 1000 cP viscosity and Newtonian behavior in the range of cutting speeds that simulate its transport conditions.

# Índice general

	<b>Pág.</b>
Resumen.....	iii
Abstract.....	iv
Índice de tablas.....	xi
Índice de figuras.....	xii
Índice de ecuaciones.....	xxii
Nomenclatura.....	xxiii
Capítulo 1. Introducción.....	1
1.1. Planteamiento del problema.....	2
1.2. Objetivos.....	3
1.2.1. Objetivos específicos.....	3
1.3. Justificación del estudio.....	4
Capítulo 2. Antecedentes.....	5
Capítulo 3. Marco teórico.....	8
3.1. Petróleo.....	8
3.1.1. Constitución del petróleo.....	9
3.1.2. Análisis SARA.....	9
3.1.3. El crudo pesado y las opciones tecnológicas para su transporte.....	10
3.2. Tensoactivos.....	10
3.2.1. Propiedades de los tensoactivos.....	11
3.2.2. Clasificación de los tensoactivos.....	13
3.3. Emulsiones.....	15
3.3.1. Ruptura de una emulsión.....	16
3.3.2. Tipos de emulsiones.....	17
3.3.3. Formación de emulsiones de agua en petróleo (W/O).....	18
3.3.4. Agentes emulsionantes y su clasificación.....	20
3.3.5. Propiedades de las emulsiones.....	20
3.4. Aminas como co-tensoactivos.....	21

3.5. Técnicas de caracterización físico-químicas de las emulsiones y sus componentes.....	22
3.5.1. Reología.....	22
3.5.1.1. Viscosidad.....	23
3.5.1.2. Viscosímetro electromagnético de fuerza constante.	24
3.5.1.3. Viscosidad de emulsiones.....	25
3.5.2. Análisis termogravimétrico (TGA).....	26
3.5.3. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	27
3.5.4. Concentración micelar crítica (CMC).....	28
3.5.4.1. Determinación de la CMC.....	29
3.5.5. Tensión superficial.....	29
3.5.5.1. Métodos de medición de la tensión superficial.....	30
3.5.6. Difracción dinámica de luz (DLS).....	32
3.5.7. Potencial Z.....	32
3.5.8. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	35
3.5.9. Resonancia magnética nuclear (RMN).....	35
3.5.10. Prueba de jarras.....	36
3.5.11. Microscopía óptica.....	37
3.5.12. Densidad.....	38
3.5.13. Gravedad específica.....	38
3.5.14. Gravedad API.....	38
Capítulo 4. Metodología.....	39
4.1. Reactivos.....	39
4.2. Equipos.....	40
4.3. Preparación de las emulsiones.....	41
4.3.1. Emulsiones W/O.....	41
4.3.2. Emulsiones W/O/S.....	42
4.3.3. Emulsiones W/O/S/A.....	42
4.4. Técnicas de caracterización.....	42

4.4.1. Caracterización SARA.....	42
4.4.2. Análisis composicional por cromatografía de gases.....	43
4.4.3. Determinación de la densidad, gravedad específica, °API e índice de refracción.....	43
4.4.4. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier.....	44
4.4.5. Determinación del tamaño promedio de gota y distribución...	44
4.4.6. Determinación de la tensión superficial.....	44
4.4.7. Microscopía óptica.....	45
4.4.8. Resonancia magnética nuclear .....	45
4.4.9. Análisis térmico (TGA y DSC).....	45
4.4.10. Estabilidad de las emulsiones por la prueba de jarras.....	45
4.4.11. Determinación de la concentración micelar crítica.....	46
4.4.11.1. Dispersión dinámica de luz .....	46
4.4.11.2. Conductimetría.....	47
4.4.12. Potencial Z.....	47
4.4.13. Estudio reológico.....	47
4.4.14. Determinación de la viscosidad dinámica.....	48
4.4.15. Determinación del modelo matemático de los sistemas emulsionados.....	48
Capítulo 5. Análisis y resultados.....	50
5.1. Caracterización del crudo.....	50
5.1.1. Análisis SARA.....	50
5.1.2. Análisis composicional por cromatografía de gases.....	51
5.1.3. Determinación de la densidad, gravedad específica y °API....	51
5.1.3.1. Análisis del comportamiento de la densidad del crudo estudiado.....	53
5.1.3.2. Índice de refracción del crudo estudiado.....	53
5.1.4. Espectro infrarrojo por transformada de Fourier.....	54
5.1.5. Determinación de la distribución y tamaño de aglomerado.	55
5.1.6. Determinación de la tensión superficial.....	55



5.1.7. Microscopía óptica.....	57
5.1.8. Estudio reológico.....	57
5.1.9. Determinación de la viscosidad dinámica del crudo estudiado.....	59
5.2. Caracterización de los tensoactivos.....	59
5.2.1 Resonancia magnética nuclear.....	60
5.2.2. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier.....	67
5.2.3. Densidad e índice de refracción.....	70
5.2.4. Análisis termogravimétrico .....	71
5.2.5. Calorimetría diferencial de barrido .....	73
5.2.6. Determinación de la concentración micelar crítica.....	75
5.2.6.1. Concentración micelar crítica por espectroscopía UV-vis.....	75
5.2.6.2. Concentración micelar crítica por conductimetría...	78
5.3. Caracterización de las emulsiones modificadas por los diferentes tensoactivos.....	80
5.3.1. Estudio de la estabilidad.....	80
5.3.2. Tensión superficial.....	83
5.3.3. Tamaño promedio de gota y distribución.....	85
5.3.4. Microscopía óptica.....	87
5.3.5. Reología de las emulsiones modificadas por los diferentes tensoactivos.....	89
5.4. Caracterización de las emulsiones modificadas con los tensoactivos y co-tensoactivos.....	94
5.4.1. Estabilidad.....	94
5.4.2. Tensión superficial.....	94
5.4.3. Tamaño promedio de gota y distribución.....	97
5.4.4. Microscopía óptica.....	98
5.4.5. Potencial Z.....	99

5.4.6. Reología de las emulsiones modificadas por los tensoactivos y co-tensoactivos.....	102
5.4.7. Modelo reológico.....	108
5.4.8. Estudio estadístico del comportamiento reológico de las emulsiones modificadas por tensoactivos y co-tensoactivos..	110
5.4.9. Modelo matemático.....	111
5.4.10. Mecanismo de reducción de la viscosidad del crudo pesado modificado.....	113
6. Conclusiones y recomendaciones.....	117
Bibliografía .....	119
Anexos.....	133
Anexo A. Determinación de la CMC por UV-vis.....	133
Anexo B. Curva DSC original de cada tensoactivo.....	135
Anexo C. Reogramas.....	137
Anexo D. Congresos.....	145
Anexo E. Diplomados.....	149
Anexo F. Artículos.....	152
Apéndices.....	154
Apéndice A. Especificaciones técnicas de los tensoactivos usados.....	154
Apéndice B. Norma ASTM D4124-97.....	156
Apéndice C. Norma ASTM D3279-97.....	162
Apéndice D. Norma ASTM D7169-11.....	165
Apéndice E. Norma ASTM D7042-04.....	169
Apéndice F. Norma ASTM D2270.....	176
Apéndice G. Norma ASTM D341-03.....	182
Apéndice H. Norma ASTM D445-12.....	186
Apéndice I. Norma ASTM D7483-08.....	199

# Índice de tablas

		<b>Pág.</b>
<b>Tabla 4.1.</b>	Tensoactivos utilizados para modificar las emulsiones.....	39
<b>Tabla 4.2.</b>	Co-tensoactivos utilizados en el desarrollo del proyecto.....	40
<b>Tabla 4.3.</b>	Solventes utilizados para las técnicas de caracterización.....	40
<b>Tabla 5.1.</b>	Análisis SARA para el crudo estudiado.....	51
<b>Tabla 5.2.</b>	Análisis composicional para el crudo estudiado.....	51
<b>Tabla 5.3.</b>	Valores de densidad y gravedad API obtenidos.....	52
<b>Tabla 5.4.</b>	Obtención de la tensión interfacial del crudo.....	56
<b>Tabla 5.5.</b>	Estructura química y fórmula condensada de los tensoactivos..	67
<b>Tabla 5.6.</b>	Índice de refracción de los tensoactivos.....	71
<b>Tabla 5.7.</b>	Prueba de jarras de las emulsiones modificadas con los tensoactivos, así como la emulsión W/O.....	82
<b>Tabla 5.8.</b>	Resultados del cálculo experimental de la tensión interfacial de las emulsiones modificadas con los tensoactivos, así como la emulsión W/O.....	84
<b>Tabla 5.9.</b>	Tamaño promedio de gota de las emulsiones modificadas con los tensoactivos y la emulsión W/O.....	87
<b>Tabla 5.10.</b>	Prueba de jarras de las emulsiones modificadas con tensoactivo y co-tensoactivo, así como la emulsión W/O.....	95
<b>Tabla 5.11.</b>	Cálculo experimental de la tensión interfacial de las emulsiones modificadas con los tensoactivos y co-tensoactivos, así como la emulsión W/O.....	96
<b>Tabla 5.12.</b>	Tamaño promedio de gota de las emulsiones modificadas con los tensoactivos y co-tensoactivos y la emulsión W/O.....	98
<b>Tabla 5.13.</b>	Valores de correlación ( $R^2$ ) de ajuste del modelo de ley de potencia.....	109

<b>Tabla 5.14.</b>	Ecuaciones del modelo de ley de potencia de cada emulsión a las diferentes temperaturas.....	110
<b>Tabla 5.15.</b>	Resultados de confiabilidad de ajuste del modelo matemático.....	113
<b>Tabla A.1.</b>	Especificaciones del SALE9.....	154
<b>Tabla A.2.</b>	Especificaciones del SALE3.....	154
<b>Tabla A.3.</b>	Especificaciones del SAE10.....	155

# Índice de figuras

	<b>Pág.</b>
<b>Figura 3.1.</b>	Representación gráfica de una molécula tensoactiva..... 11
<b>Figura 3.2.</b>	Esquema de las propiedades de los tensoactivos: (A) adsorción y (B) asociación..... 12
<b>Figura 3.3.</b>	Esquema de micelas y otras estructuras de autoasociación del tensoactivo..... 13
<b>Figura 3.4.</b>	Clasificación de los tensoactivos..... 25
<b>Figura 3.5.</b>	Representación de una emulsión..... 15
<b>Figura 3.6.</b>	Fenómenos de desestabilización de una emulsión..... 16
<b>Figura 3.7.</b>	Tipos de emulsiones..... 17
<b>Figura 3.8.</b>	a) Curva de flujo y b) curva de viscosidad para diferentes tipos de fluidos..... 23
<b>Figura 3.9.</b>	Definición gráfica de viscosidad $\mu$ ..... 24
<b>Figura 3.10.</b>	Diagrama del viscosímetro electromagnético de fuerza constante.. 25
<b>Figura 3.11.</b>	Curva característica de un análisis termogravimétrico..... 27
<b>Figura 3.12.</b>	Gráfica resultante de un análisis DSC..... 28
<b>Figura 3.13.</b>	Propiedades físico-químicas vs. concentración de tensoactivo..... 28
<b>Figura 3.14.</b>	Determinación de la CMC a partir de la tensión interfacial..... 29
<b>Figura 3.15.</b>	Gota colocada..... 31
<b>Figura 3.16.</b>	Representación esquemática del funcionamiento del equipo..... 32
<b>Figura 3.17.</b>	La doble capa y el potencial zeta..... 33
<b>Figura 3.18.</b>	Espectro FTIR..... 35
<b>Figura 3.19.</b>	Espectro de resonancia magnética nuclear..... 36
<b>Figura 3.20.</b>	Micrografía de una emulsión..... 37
<b>Figura 4.1.</b>	Diagrama de flujo del proceso del fraccionamiento SARA..... 43
<b>Figura 5.1.</b>	Efecto de la temperatura en la densidad del crudo estudiado..... 53
<b>Figura 5.2.</b>	Efecto de la temperatura en el índice de refracción del crudo estudiado..... 54

<b>Figura 5.3.</b>	Espectro FTIR del crudo.....	54
<b>Figura 5.4.</b>	Distribución de aglomerado del crudo.....	55
<b>Figura 5.5.</b>	Ángulo de contacto de una gota de crudo sobre un sustrato de acero inoxidable.....	56
<b>Figura 5.6.</b>	Micrografía óptica del crudo.....	57
<b>Figura 5.7.</b>	Comportamiento de la viscosidad del crudo en el intervalo de temperatura de 20 hasta 75°C a las velocidades de corte desde 0.01 hasta 1000 s <sup>-1</sup> .....	58
<b>Figura 5.8.</b>	Comportamiento reológico del crudo analizado.....	58
<b>Figura 5.9.</b>	Comportamiento de la viscosidad dinámica en el intervalo de temperatura de 35 a 85°C.....	59
<b>Figura 5.10.</b>	Espectro RMN del SAE10 por <sup>13</sup> C.....	60
<b>Figura 5.11.</b>	Espectro RMN del SAE10 por <sup>1</sup> H.....	61
<b>Figura 5.12.</b>	Espectro RMN del SALE9 por <sup>13</sup> C.....	63
<b>Figura 5.13.</b>	Espectro RMN del SALE9 por <sup>1</sup> H.....	64
<b>Figura 5.14.</b>	Espectro RMN del SALE3 por <sup>13</sup> C.....	65
<b>Figura 5.15.</b>	Espectro RMN del SALE3 por <sup>1</sup> H.....	66
<b>Figura 5.16.</b>	Espectro FTIR del SAE10.....	68
<b>Figura 5.17.</b>	Espectro FTIR del SALE9.....	69
<b>Figura 5.18.</b>	Espectro FTIR del SALE3.....	69
<b>Figura 5.19.</b>	Efecto de la temperatura en la densidad de los tensoactivos.....	70
<b>Figura 5.20.</b>	Termograma del SAE10.....	72
<b>Figura 5.21.</b>	Termograma del SALE9.....	72
<b>Figura 5.22.</b>	Termograma del SALE3.....	73
<b>Figura 5.23.</b>	Curva DSC del SAE10.....	74
<b>Figura 5.24.</b>	Curva DSC del SALE9.....	74
<b>Figura 5.25.</b>	Curva DSC del SALE3.....	74
<b>Figura 5.26.</b>	Intervalo de la CMC de SAE10.....	75
<b>Figura 5.27.</b>	Primera derivada de la absorbancia de SAE10.....	76
<b>Figura 5.28.</b>	Intervalo de la CMC de SALE9.....	76
<b>Figura 5.29.</b>	Primera derivada de la absorbancia de SALE9.....	77

<b>Figura 5.30.</b>	Intervalo de la CMC de SALE3.....	77
<b>Figura 5.31.</b>	Primera derivada de la absorbancia de SALE3.....	78
<b>Figura 5.32.</b>	Determinación de la CMC del SAE10 por conductimetría.....	79
<b>Figura 5.33.</b>	Determinación de la CMC del SALE9 por conductimetría.....	79
<b>Figura 5.34.</b>	Determinación de la CMC del SALE3 por conductimetría.....	80
<b>Figura 5.35.</b>	Gráfica de distribución de la emulsión W/O en comparación de las emulsiones modificadas con los diferentes tensoactivos.....	85
<b>Figura 5.36.</b>	Micrografías, a) Crudo, b) Emulsión W/O, c) Emulsión W/O/SAE10, d) Emulsión W/O/SALE9, e) Emulsión W/O/SALE3.....	88
<b>Figura 5.37.</b>	Análisis de la viscosidad para la emulsión W/O y las emulsiones modificadas por los diferentes tensoactivos a la temperatura de 20°C en un intervalo de velocidad de corte de 0.01 a 100 s <sup>-1</sup> .....	90
<b>Figura 5.38.</b>	Comportamiento reológico de la emulsión W/O y las emulsiones modificadas por los diferentes tensoactivos a la temperatura de 20°C en un intervalo de velocidad de corte de 0.01 a 100 s <sup>-1</sup> .....	90
<b>Figura 5.39.</b>	Análisis de la viscosidad para la emulsión W/O y las emulsiones modificadas por los diferentes tensoactivos a la temperatura de 65°C en un intervalo de velocidad de corte de 0.01 a 100 s <sup>-1</sup> .....	91
<b>Figura 5.40.</b>	Comportamiento reológico de la emulsión W/O y las emulsiones modificadas por los diferentes tensoactivos a la temperatura de 65°C en un intervalo de velocidad de corte de 0.01 a 100 s <sup>-1</sup> .....	92
<b>Figura 5.41.</b>	Análisis de la viscosidad para la emulsión W/O/SAE10 en un intervalo de temperatura desde 20 hasta 65°C a las velocidades de corte de 0.01 a 100 s <sup>-1</sup> .....	93
<b>Figura 5.42.</b>	Comportamiento reológico de la emulsión W/O/SAE10 en un intervalo de temperatura desde 20 hasta 65°C a las velocidades de corte de 0.01 a 100 s <sup>-1</sup> .....	93

<b>Figura 5.43.</b>	Gráfica de distribución de la emulsión W/O en comparación con las emulsiones modificadas con los tensoactivos y co-tensoactivos.....	97
<b>Figura 5.44.</b>	Micrografías. a) Emulsión W/O, b) Emulsión W/O/SAE10/TBA, c) Emulsión W/O/SAE10/DEA y d) Emulsión W/O/SAE10/TEA .....	99
<b>Figura 5.45.</b>	Valores de potencial Z de las emulsiones modificadas por tensoactivos.....	99
<b>Figura 5.46.</b>	Valores de potencial Z de las emulsiones modificadas por el tensoactivo SAE10 y los diferentes co-tensoactivos.....	100
<b>Figura 5.47.</b>	Valores de potencial Z de las emulsiones modificadas por tensoactivos omitiendo la inestabilidad electrocinética.....	101
<b>Figura 5.48.</b>	Valores de potencial Z de las emulsiones modificadas por el tensoactivo SAE10 y los diferentes co-tensoactivos omitiendo la inestabilidad electrocinética.....	101
<b>Figura 5.49.</b>	Estudio de la viscosidad para la emulsión W/O, así como para las emulsiones modificadas por los diferentes co-tensoactivos a una concentración de 0.5% wt y a la temperatura de 20°C.....	103
<b>Figura 5.50.</b>	Estudio de la viscosidad para la emulsión W/O así como para las emulsiones modificadas por los diferentes co-tensoactivos a una concentración de 0.5% wt y a la temperatura de 65°C.....	103
<b>Figura 5.51.</b>	Estudio de la viscosidad para la emulsión W/O así como para las emulsiones modificadas por los diferentes co-tensoactivos a una concentración de 0.5% wt y a la temperatura de 65°C.....	104
<b>Figura 5.52.</b>	Comportamiento reológico de la emulsión W/O así como para las emulsiones modificadas por los diferentes co-tensoactivos a una concentración de 0.5% wt y a la temperatura de 65°C.....	



	105
<b>Figura 5.53.</b>	Estudio de la viscosidad para la emulsión W/O así como para las emulsiones modificadas por los diferentes co-tensoactivos a una concentración de 3% wt y a la temperatura de 20°C..... 105
<b>Figura 5.54.</b>	Comportamiento reológico de la emulsión W/O así como para las emulsiones modificadas por los diferentes co-tensoactivos a una concentración de 3% wt y a la temperatura de 20°C..... 106
<b>Figura 5.55.</b>	Estudio de la viscosidad para la emulsión W/O así como para las emulsiones modificadas por los diferentes co-tensoactivos a una concentración de 3% wt y a la temperatura de 65°C..... 107
<b>Figura 5.56.</b>	Comportamiento reológico de la emulsión W/O así como para las emulsiones modificadas por los diferentes co-tensoactivos a una concentración de 3% wt y a la temperatura de 65°C..... 107
<b>Figura 5.57.</b>	Comportamiento reológico de las emulsiones modificadas ajustadas al modelo reológico de Ley de Potencia..... 108
<b>Figura 5.58.</b>	Gráfica de efectos principales..... 11
<b>Figura 5.59.</b>	Propuesta del mecanismo de interacción. a) Estructura química de los asfaltenos, b) Estructura química del tensoactivo SAE10, c) Estructura del tensoactivo SALE9 y d) Unión formada entre los componentes de la emulsión con cada tensoactivo..... 116
<b>Figura A.1.</b>	Curvas UV-vis del tensoactivo SAE10..... 133
<b>Figura A.2.</b>	Primera derivada de las curvas UV-vis del tensoactivo SAE10.... 133
<b>Figura A.3.</b>	Curvas UV-vis del tensoactivo SALE9..... 133
<b>Figura A.4.</b>	Primera derivada de las curvas UV-vis del tensoactivo SALE9.... 133
<b>Figura A.5.</b>	Curvas UV-vis del tensoactivo SALE3..... 134
<b>Figura A.6.</b>	Primera derivada de las curvas UV-vis del tensoactivo SALE3.... 134
<b>Figura B.1.</b>	Curva DSC del tensoactivo SAE10..... 135

<b>Figura B.2.</b>	Curva DSC del tensoactivo SALE9.....	135
<b>Figura B.3.</b>	Curva DSC del tensoactivo SALE3.....	136
<b>Figura C.1.</b>	Reograma de la emulsión W/O/SAE10 en un intervalo de temperatura de 20 a 65°C y a velocidades de corte desde 0.01 a 100 s <sup>-1</sup> .....	137
<b>Figura C.2.</b>	Comportamiento reológico de la emulsión W/O /SAE10 en un intervalo de temperatura de 20 a 65°C y a velocidades de corte desde 0.01 a 100 s <sup>-1</sup> .....	137
<b>Figura C.3.</b>	Reograma de la emulsión W/O/SALE9 en un intervalo de temperatura de 20 a 65 °C y a velocidades de corte desde 0.01 a 100 s <sup>-1</sup> .....	137
<b>Figura C.4.</b>	Comportamiento reológico de la emulsión W/O/SALE9 en un intervalo de temperatura de 20 a 65 °C y a velocidades de corte desde 0.01 a 100 s <sup>-1</sup> .....	137
<b>Figura C.5.</b>	Reograma de la emulsión W/O/SALE3 en un intervalo de temperatura de 20 a 65°C y a velocidades de corte desde 0.01 a 100 s <sup>-1</sup> .....	138
<b>Figura C.6.</b>	Comportamiento reológico de la emulsión W/O/SALE3 en un intervalo de temperatura de 20 a 65°C y a velocidades de corte desde 0.01 a 100 s <sup>-1</sup> .....	138
<b>Figura C.7.</b>	Reograma de la emulsión W/O/SAE10/TBA (0.5% wt) en un intervalo de temperatura de 20 a 65°C y a velocidades de corte desde 0.01 a 100 s <sup>-1</sup> .....	138
<b>Figura C.8.</b>	Comportamiento reológico de la emulsión W/O/SAE10/TBA (0.5% wt) en un intervalo de temperatura de 20 a 65°C y a velocidades de corte desde 0.01 a 100 s <sup>-1</sup> .....	138
<b>Figura C.9.</b>	Reograma de la emulsión W/O/SAE10/TBA (3% wt) en un intervalo de temperatura de 20 a 65°C y a velocidades de corte desde 0.01 a 100 s <sup>-1</sup> .....	138

<b>Figura C.10.</b>	Comportamiento reológico de la emulsión W/O/SAE10/TBA (3%wt) en un intervalo de temperatura de 20 a 65°C y a velocidades de corte desde 0.01 a 100 s <sup>-1</sup> .....	138
<b>Figura C.11.</b>	Reograma de la emulsión W/O/SAE10/DEA (0.5% wt) en un intervalo de temperatura de 20 a 65°C y a velocidades de corte desde 0.01 a 100 s <sup>-1</sup> .....	139
<b>Figura C.12.</b>	Comportamiento reológico de la emulsión W/O/SAE10/DEA (0.5% wt) en un intervalo de temperatura de 20 a 65°C y a velocidades de corte desde 0.01 a 100 s <sup>-1</sup> .....	139
<b>Figura C.13.</b>	Reograma de la emulsión W/O/SAE10/DEA (3% wt) en un intervalo de temperatura de 20 a 65°C y a velocidades de corte desde 0.01 a 100 s <sup>-1</sup> .....	139
<b>Figura C.14.</b>	Comportamiento reológico de la emulsión W/O/SAE10/DEA (3%wt) en un intervalo de temperatura de 20 a 65°C y a velocidades de corte desde 0.01 a 100 s <sup>-1</sup> .....	139
<b>Figura C.15.</b>	Reograma de la emulsión W/O/SAE10/TEA (0.5% W) en un intervalo de temperatura de 20 a 65 °C y a velocidades de corte desde 0.01 a 100 s <sup>-1</sup> .....	139
<b>Figura C.16.</b>	Comportamiento reológico de la emulsión W/O/SAE10/TEA (0.5%wt) en un intervalo de temperatura de 20 a 65°C y a velocidades de corte desde 0.01 a 100 s <sup>-1</sup> .....	139
<b>Figura C.17.</b>	Reograma de la emulsión W/O/SAE10/TEA (3% wt) en un intervalo de temperatura de 20 a 65°C y a velocidades de corte desde 0.01 a 100 s <sup>-1</sup> .....	140
<b>Figura C.18.</b>	Comportamiento reológico de la emulsión W/O/SAE10/TEA (3%wt) en un intervalo de temperatura de 20 a 65°C y a velocidades de corte desde 0.01 a 100 s <sup>-1</sup> .....	140
<b>Figura C.19.</b>	Reograma de la emulsión W/O/SAE9/TBA (0.5% wt) en un intervalo de temperatura de 20 a 65°C y a velocidades de corte desde 0.01 a 100 s <sup>-1</sup> .....	140

<b>Figura C.20.</b>	Comportamiento reológico de la emulsión W/O/SALE9/TBA (0.5%wt) en un intervalo de temperatura de 20 a 65°C y a velocidades de corte desde 0.01 a 100 s <sup>-1</sup> .....	140
<b>Figura C.21.</b>	Reograma de la emulsión W/O/SALE9/TBA (3% wt) en un intervalo de temperatura de 20 a 65°C y a velocidades de corte desde 0.01 a 100 s <sup>-1</sup> .....	140
<b>Figura C.22.</b>	Comportamiento reológico de la emulsión W/O/SALE9/TBA (3%wt) en un intervalo de temperatura de 20 a 65°C y a velocidades de corte desde 0.01 a 100 s <sup>-1</sup> .....	140
<b>Figura C.23.</b>	Reograma de la emulsión W/O/SALE9/DEA (0.5% wt) en un intervalo de temperatura de 20 a 65°C y a velocidades de corte desde 0.01 a 100 s <sup>-1</sup> .....	141
<b>Figura C.24.</b>	Comportamiento reológico de la emulsión W/O/SALE9/DEA (0.5%W) en un intervalo de temperatura de 20 a 65 °C y a velocidades de corte desde 0.01 a 100 s <sup>-1</sup> .....	141
<b>Figura C.25.</b>	Reograma de la emulsión W/O/SALE9/DEA (3% wt) en un intervalo de temperatura de 20 a 65°C y a velocidades de corte desde 0.01 a 100 s <sup>-1</sup> .....	141
<b>Figura C.26.</b>	Comportamiento reológico de la emulsión W/O/SALE9/DEA (3%wt) en un intervalo de temperatura de 20 a 65°C y a velocidades de corte desde 0.01 a 100 s <sup>-1</sup> .....	141
<b>Figura C.27.</b>	Reograma de la emulsión W/O/SALE9/TEA (0.5%W) en un intervalo de temperatura de 20 a 65 °C y a velocidades de corte desde 0.01 a 100 s <sup>-1</sup> .....	141
<b>Figura C.28.</b>	Comportamiento reológico de la emulsión W/O/SALE9/TEA (0.5%wt) en un intervalo de temperatura de 20 a 65°C y a velocidades de corte desde 0.01 a 100 s <sup>-1</sup> .....	141
<b>Figura C.29.</b>	Reograma de la emulsión W/O/SALE9/TEA (3% wt) en un intervalo de temperatura de 20 a 65°C y a velocidades de corte desde 0.01 a 100 s <sup>-1</sup> .....	142

<b>Figura C.30.</b>	Comportamiento reológico de la emulsión W/O/SALE9/TEA (3%wt) en un intervalo de temperatura de 20 a 65°C y a velocidades de corte desde 0.01 a 100 s <sup>-1</sup> .....	142
<b>Figura C.31.</b>	Reograma de la emulsión W/O/SALE3/TBA (0.5% wt) en un intervalo de temperatura de 20 a 65°C y a velocidades de corte desde 0.01 a 100 s <sup>-1</sup> .....	142
<b>Figura C.32.</b>	Comportamiento reológico de la emulsión W/O/SALE3/TBA (0.5% wt) en un intervalo de temperatura de 20 a 65°C y a velocidades de corte desde 0.01 a 100 s <sup>-1</sup> .....	142
<b>Figura C.33.</b>	Reograma de la emulsión W/O/SALE3/TBA (3% wt) en un intervalo de temperatura de 20 a 65°C y a velocidades de corte desde 0.01 a 100 s <sup>-1</sup> .....	142
<b>Figura C.34.</b>	Comportamiento reológico de la emulsión W/O/SALE3/TBA (3%wt) en un intervalo de temperatura de 20 a 65°C y a velocidades de corte desde 0.01 a 100 s <sup>-1</sup> .....	142
<b>Figura C.35.</b>	Reograma de la emulsión W/O/SALE3/DEA (0.5% wt) en un intervalo de temperatura de 20 a 65°C y a velocidades de corte desde 0.01 a 100 s <sup>-1</sup> .....	143
<b>Figura C.36.</b>	Comportamiento reológico de la emulsión W/O/SALE3/DEA (0.5%wt) en un intervalo de temperatura de 20 a 65°C y a velocidades de corte desde 0.01 a 100 s <sup>-1</sup> .....	143
<b>Figura C.37.</b>	Reograma de la emulsión W/O/SALE3/DEA (3% wt) en un intervalo de temperatura de 20 a 65 °C y a velocidades de corte desde 0.01 a 100 s <sup>-1</sup> .....	143
<b>Figura C.38.</b>	Comportamiento reológico de la emulsión W/O/SALE3/DEA (3%wt) en un intervalo de temperatura de 20 a 65°C y a velocidades de corte desde 0.01 a 100 s <sup>-1</sup> .....	143
<b>Figura C.39.</b>	Reograma de la emulsión W/O/SALE3/TEA (0.5% wt) en un intervalo de temperatura de 20 a 65°C y a velocidades de corte desde 0.01 a 100 s <sup>-1</sup> .....	143

<b>Figura C.40.</b>	Comportamiento reológico de la emulsión W/O/SALE3/TEA (0.5%wt) en un intervalo de temperatura de 20 a 65°C y a velocidades de corte desde 0.01 a 100 s <sup>-1</sup> .....	143
<b>Figura C.41.</b>	Reograma de la emulsión W/O/SALE9/TEA (3% wt) en un intervalo de temperatura de 20 a 65°C y a velocidades de corte desde 0.01 a 100 s <sup>-1</sup> .....	144
<b>Figura C.42.</b>	Comportamiento reológico de la emulsión W/O/SALE/TEA (3%wt) en un intervalo de temperatura de 20 a 65°C y a velocidades de corte desde 0.01 a 100 s <sup>-1</sup> .....	144

# Índice de ecuaciones

	<b>Pág.</b>
<b>Ecuación 1</b> Tensión interfacial cuando $\theta > 90^\circ$ .....	31
<b>Ecuación 2</b> Tensión interfacial cuando $\theta < 90^\circ$ .....	31
<b>Ecuación 3</b> Densidad.....	38
<b>Ecuación 4</b> °API.....	38
<b>Ecuación 5</b> Modelo matemático de la emulsión W/O.....	112
<b>Ecuación 6</b> Modelo matemático de la emulsión W/O/SAE10/TBA.....	112
<b>Ecuación 7</b> Modelo matemático de la emulsión W/O/SAE10/DEA.....	112
<b>Ecuación 8</b> Modelo matemático de la emulsión W/O/SAE10/TEA.....	112

# Nomenclatura

## Símbolo

$h$	Altura de la gota colocada
$\theta$	Ángulo de contacto de la gota
$A$	Área por donde pasa un fluido
$C$	Bobina magnética
MC	Cámara de medición
$\rho$	Densidad
$\Delta\rho$	Diferencial de densidad
$y$	Distancia entre dos láminas paralelas distantes (definición de viscosidad)
$\tau$	Esfuerzo de corte
$F$	Fuerza aplicada a un fluido
$^{\circ}\text{API}$	Grados API
$g$	Gravedad
GE	Gravedad específica
$n_D$	Índice de refracción
$m$	Masa de una sustancia
ppm	Partes por millón
$P$	Pistón inmerso
% wt	Por ciento en peso
$r$	Radio de la gota colocada
r.p.m.	Revoluciones por minuto
$Z$	Tamaño promedio de gota
$\gamma$	Tensión superficial
$\text{cm}^{-1}$	Unidad de longitud de onda
cP	Unidad de medida de la viscosidad
$\text{s}^{-1}$	Unidad de velocidad de corte
$\dot{\gamma}$	Velocidad de corte
$D$	Velocidad de deformación
$v$	Velocidad de la lámina (definición de viscosidad)



$\mu$       Viscosidad  
 $v$       Volumen de una sustancia

# Capítulo 1. Introducción

En la actualidad, el negocio del petróleo debe hacer frente a los problemas provocados por las peculiaridades interfaciales, desde las tareas de perforación hasta el moldeado de los artículos terminados; para ello, la investigación de los poderes intermoleculares se ha convertido en un tema crítico para la mejora de los enfoques mejores para la penetración, la creación y el refinado del petróleo. El desarrollo de emulsiones estables de crudos pesados en agua es una opción adecuada en contraste con las técnicas ordinarias, por ejemplo, el calentamiento o el debilitamiento con crudos ligeros o gasóleos, que incluyen colosales gastos de especulación y trabajo. [1]. La formación de emulsiones estables de crudos pesados en agua es una alternativa viable comparada con métodos convencionales tales como el calentamiento o la dilución con crudos ligeros o gasóleos, los cuales implican enormes costos de inversión y de funcionamiento.

El desarrollo de emulsiones estables de crudos pesados en agua es una opción adecuada en contraste con las técnicas ordinarias, por ejemplo, el calentamiento o el debilitamiento con crudos ligeros o gasóleos, que incluyen colosales gastos de procesamiento y trabajo. Las emulsiones de petróleo sin refinar en agua son dispersiones de aceite en agua asentadas por tensioactivos y co-tensioactivos, que reducen la tensión interfacial entre dos fluidos inmiscibles, trabajando con la dispersión de un fluido en el otro [2,3].

Para formar y estabilizar emulsiones de crudo en agua puede utilizarse una amplia variedad de tensioactivos, el producto emulsionado más conocido en el mercado es un combustible que contiene un 70% de bitumen y 30% de agua [4]. Por ello, es importante señalar que en una emulsión no sólo está presente el tensioactivo o una mezcla de éstos, sino que también se encuentra otra serie de compuestos, como los co-tensioactivos, que pueden modificar las condiciones del sistema.

Según esta perspectiva, a pesar de la utilización de tensioactivos, existe el impacto de las aminas de cadena corta como estabilizadores de las emulsiones de petróleo crudo en agua. Algunas investigaciones demuestran que el impacto de la amina consiste en iniciar los tensioactivos de tipo carboxílico regulares presentes en el petróleo sin refinar, disminuyendo así la presión interfacial de la estructura [5].

El comportamiento reológico de las emulsiones tratadas está significativamente relacionado con la construcción formada por las perlas de petróleo en el agua. Por ello, la información sobre el comportamiento no newtoniano y la consistencia del petróleo crudo contribuye considerablemente a la solución de una extraordinaria variedad de problemas en las empresas actuales, cuya sustancia natural vital es el petróleo no refinado [6].

En este proyecto se realizaron y caracterizaron emulsiones (W/O) modificadas con tensioactivos comerciales de tipo no-iónico y aminas como co-tensioactivos, estudiando el comportamiento reológico de las formulaciones, su estabilidad térmica, así como las características estructurales y morfológicas, por último, se determinará la concentración micelar crítica con base en mediciones de la tensión superficial. Estos factores a estudiar permitirán evaluar la aplicación de este tipo de emulsiones en procesos de transporte de crudos pesados que actualmente produce la industria petrolera nacional, logrando esto mediante la predicción de la viscosidad y condiciones óptimas de transporte por medio de la obtención de un modelo matemático.

### **1.1. Planteamiento del problema**

La industria petrolera debe enfrentar los problemas provocados por los fenómenos interfaciales, así como por la viscosidad del crudo en casi todos sus procesos de interés; es por ello que el uso de emulsiones de crudo modificadas con tensioactivos se ha convertido en una práctica común y rentable en las operaciones en la industria petrolera.

La aplicación de estos sistemas emulsionados y la determinación de las características físico-químicas permiten conocer las condiciones en las cuales se logra el fácil transporte y manejo de crudos pesados.

## **1.2. Objetivos**

Estudiar matemática y experimentalmente emulsiones W/O modificadas con diferentes tensoactivos mediante técnicas de caracterización físico-químicas, determinando el comportamiento reológico, morfológico y estructural para evaluar su efecto en las propiedades de transporte de estos sistemas.

### **1.2.1. Objetivos específicos**

- Determinar las propiedades físico-químicas de los tenso-activos por diferentes técnicas espectroscópicas, análisis térmicos, concentración micelar crítica y tensión interfacial.
- Caracterizar las emulsiones (A/S/O/W) por reología, espectroscopía uv- visible y tensión interfacial.
- Estudiar el comportamiento reológico de las emulsiones modificadas con diferentes tenso-activos y co-tensoactivos.
- Elucidar el modelo matemático que se ajuste a los datos experimentales del comportamiento reológico de las emulsiones.
- Evaluar la estabilidad termodinámica de las emulsiones (A/S/O/W) e interacciones electrostáticas de los sistemas de trabajo.
- Estudiar la estructura y morfología de cada componente que forma la emulsión.

### **1.3. Justificación del estudio**

La industria petrolera enfrenta dificultades durante la producción y transporte de crudos pesados y extra-pesados; por la alta viscosidad de este tipo de crudos, se requieren técnicas especiales que mejoren sus propiedades de flujo para su transportación. La formación de emulsiones agua-aceite (W/O) en combinación con tensoactivos y aminas de cadena corta puede ser empleada para reducir la viscosidad de crudos pesados y extra-pesados además de ser una alternativa económica comparada con los métodos convencionales como el calentamiento o el uso de diluyentes, los cuales implican enormes costos de inversión y de funcionamiento.

## Capítulo 2. Antecedentes

Desde la década de los 90's, diversos investigadores han estudiado la aplicación de tensoactivos en la industria petrolera, variando las condiciones experimentales como tipo de tensoactivo, concentración, temperatura, tipo de emulsión, entre otras. A continuación, se da una revisión del estado del arte acerca de este tema y las conclusiones obtenidas.

En 1998, Romo [7] estudió el comportamiento reológico de las emulsiones crudo en agua determinando que éstas presentan una estrecha relación con la estructura que forman las gotas de petróleo en el agua.

En 1999, Nehal et. al. [8] descubrieron que el tamaño ideal y la circulación de la molécula dispersa da emulsiones estables durante mayor tiempo. Demostraron que existe una apropiación del tamaño ideal de la gota, por la cual la anchura media de la gota debería estar entre los extremos de 10 a 30 micras y su difusión, conocida como circulación Rosin-Rammier, debería ser de 0,5 a 1,8 micras.

En el año 2000, Placencia y Martínez [9] realizaron un ensayo piloto de definición de emulsión de aceite pesado en agua y pruebas reológicas a temperaturas de 15, 25 y 35°C, tiempo de acopio y focos de surfactante, decidiendo el ciclo ideal para la disposición de la emulsión según las propiedades reológicas obtenidas.

En 2001, Vita y col. [10] reportaron estabilidades de hasta nueve meses para las emulsiones que contenían aproximadamente de 28 a 30% de agua. Concluyeron que la estabilidad de la emulsión mejora al agregar agentes tensoactivos de tipo aniónico, o sea, sustancias cuyas moléculas están constituidas por una parte lipofílica y otra hidrofílica. Esta propiedad hace

que se ubiquen en la interfase aceite-agua formando una capa monomolecular que disminuye considerablemente la tensión superficial.

En 2007, Delgado y Ysambertt [11] evaluaron la influencia de aminas alifáticas cortas en la estabilidad y propiedades reológicas de emulsiones preparadas con mezclas de tensoactivos no iónicos y aniónicos, demostrando que las aminas alifáticas cortas son excelentes co-tensoactivos, debido a que éstas estabilizan las emulsiones formadas en el sistema tensoactivo-agua-crudo. La evaluación se llevó a cabo con crudo pesado proveniente del campo Boscán en Venezuela.

En 2007, Delgado y Ysambertt [5] evaluaron emulsiones de crudo en agua con mezclas tensoactivos no-iónicos y aniónicos, determinando que las mezclas de tensoactivos no-iónicos y aniónicos originan una sinergia positiva incrementando la estabilidad de las emulsiones de crudo en agua, y que las aminas de cadena corta son excelentes co-tensoactivos, siendo las responsables de la estabilidad de las micelas formadas en el sistema tensoactivo-agua-crudo.

En 2008, Laurencio y Delgado [12] estudiaron las propiedades reológicas de las emulsiones de petróleo pesado en agua, observando a partir del estudio reológico, que la emulsión presenta propiedades pseudocríticas, las cuales se pueden calcular relacionando los reogramas y modelos reológico junto con la ecuación de Andrade; la presencia de la variación de temperatura no provocó variaciones en el índice de flujo, comportamiento contrario en la viscosidad aparente y el índice de consistencia, que disminuyen con el aumento de la temperatura.

En 2011, Wei Li y col. [13] evaluaron la estabilidad de emulsiones crudo en agua modificadas con aminas alifáticas de cadenas cortas, concluyendo que la estabilidad de una emulsión mejora con la adición de la amina de cadena corta debido a la adsorción de las partículas en

las interfases aceite-agua, determinada mediante la técnica de potencial Z, en un dispersor dinámico de luz (DLS).

En 2015, Wong y col. [14] estudiaron la formación, clasificación y la estabilidad de emulsiones aceite en agua, determinando que la compatibilidad de una emulsión depende de la proporción de masa total de la fracción más pesada que compone al aceite.

En 2015, Schultz y col. [15] evaluaron formulaciones W/O en mezcla con tensoactivos aniónicos y catiónicos de vital importancia en el procesamiento de los aceites, concluyendo que las mezclas con oleato de sodio- hexadeciltrimetilamonio, revelaron ser buenas emulsionantes, teniendo una viscosidad relativamente alta pero estable con el envejecimiento y con el aumento de temperatura, a lo largo del estudio experimental.



## Capítulo 3. Marco teórico

En los últimos años, las emulsiones de petróleo crudo en agua se han utilizado para concentrar y mover hidrocarburos pesados. Dado que el negocio del petróleo debe hacer frente a los problemas provocados por las peculiaridades interfaciales, la utilización de dichas emulsiones estabilizadas por tensoactivos y co-tensoactivos es una alternativa en los métodos convencionales para reducir la viscosidad y así aumentar la producción de crudos pesado y extra pesado [16].

### 3.1. Petróleo

El petróleo es una combinación homogénea de mezclas naturales de diferente estructura, principalmente hidrocarburos insolubles en agua. Por regla general, reuniendo los constituyentes del petróleo no refinado en cuatro agrupaciones naturales bien definidas: inmersos, aromáticos, jabones y asfaltenos, lo que se conoce como SARA [17]; es un fluido viscoso cuya coloración pasa del amarillo y el marrón tenue al oscuro. Además, tiene un olor único y baja densidad. Se crea en el interior de la tierra, por cambio de la materia natural recogida en los residuos del pasado topográfico y puede acumularse en las trampas geográficas normales, de donde se extrae por perforación [18].

La cantidad de carbono y la manera en que se relacionan con los átomos de las distintas mezclas le confiere al petróleo propiedades físicas y de sustancia que lo hacen excepcional. Los hidrocarburos formados por 1 a 4 partículas de carbono son vaporosos, los que contienen de 5 a 20 son fluidos y los que contienen al menos 21 son compactos a temperatura ambiente.

La proporcionalidad de carbono e hidrógeno corresponde a la cantidad de los elementos pesados en el petróleo sin refinar. Esto depende de la edad y de algunas cualidades de los depósitos. En cualquier caso, se ha demostrado que cuanto más añejos son, más hidrocarburos vaporosos y fuertes contienen, y menos fluidos contienen [19].

Se trata de un activo normal no sostenible y actualmente es el principal manantial de energía en las naciones creadas. El petróleo fluido puede producirse en relación con las capas de gas inflamable, en depósitos que han estado cubiertos durante un largo período de tiempo, cubiertos por las capas superiores del casco del mundo.

Debido a la importancia esencial para el negocio del ensamblaje y el transporte, la expansión en el coste del petróleo es responsable de enormes variedades en las economías cercanas y causa áreas de interés en la economía mundial [20].

### **3.1.1. Constitución del petróleo**

El petróleo se compone principalmente de hidrocarburos, que son mezclas de hidrógeno y carbono. La variedad de su composición depende del tipo de depósito del que procede, pero normalmente contiene un 83-86% de carbono y 11-13% de hidrógeno [21].

Aparte de los hidrocarburos, contiene diferentes compuestos que incluyen sulfuros naturales, mezclas de nitrógeno y oxígeno. Además, hay cantidades, en la petición de partes por millón, de metales como hierro (Fe), níquel (Ni), cromo (Cr), vanadio (V) y cobalto (Co) [22].

### **3.1.2. Análisis SARA**

La mayoría de los métodos desarrollados y aplicados a la investigación de la estabilidad de los aceites usan el contenido de sus fracciones (SARA). Estos dependen del origen del crudo, así como del procedimiento aplicado y la estabilidad de los equipos. Una equivocada captación de estos valores implica errores en la predicción del comportamiento de los crudos.

La separación SARA implica la división previa de los inorgánicos y asfaltenos del petróleo mediante la adición de un disolvente compatible con la solubilidad y polaridad de la fracción. Posteriormente, se apartan del petróleo desasfaltado las fracciones de saturados, aromáticos y resinas empleando diferentes normas ASTM [23].

### **3.1.3. El crudo pesado y las opciones tecnológicas para su transporte**

El problema de trasladar los crudos por un ducto, se debe a las altas viscosidades que son propias, dificultando la movilidad de los mismos. Esto implica alto gasto energético o mayor financiación de equipos y tuberías [24].

Existen diferentes métodos para ocuparse de los problemas de flujo, por una parte, reducir la viscosidad o por el otro disminuir el roce en el ducto. De este modo, se tienen seis diferentes estrategias de transporte [25].

- Dilución con aceites ligeros.
- Calentamiento y protección de la tubería.
- Flujo anular.
- Potenciadores de flujo.
- Minimizadores de fricción.
- Emulsiones crudo/agua, con aditivos añadidos.

### **3.2. Tensoactivos**

Un tensoactivo es una sustancia compleja, que, debido a su doble carga presentada por su constitución subatómica, que comprende una parte polar y otra apolar, tiene acción interfacial y se adsorbe a un punto de conexión fluido/fluido o a una superficie sólida/líquida de forma situada, disminuyendo la tensión interfacial [26]. El surfactante es una categoría animal sintética que es dinámica en el punto de interacción entre las etapas hidrofílicas e hidrofóbicas, su representación básica se muestra en la figura 3.1.

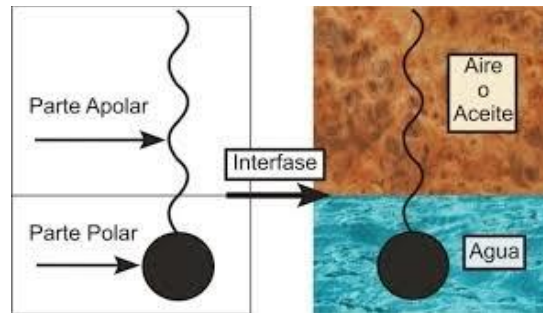


Figura 3.1. Representación gráfica de una molécula tensioactiva.

La parte polar o hidrofílica es una unión iónica o no iónica comúnmente compuesta por heteroátomos, por ejemplo, oxígeno, azufre, nitrógeno y fósforo, que permiten un nivel elevado de disolubilidad en compuestos polares, especialmente en agua. La parte apolar o lipofílica es, en general, una cadena de hidrocarburos del tipo alquilo o alquilbenceno con la presencia en casos específicos de trazas de halógeno u oxígeno, que es soluble en disolventes naturales no polares, especialmente hidrocarburos, aceites y grasas. Debido a esta propiedad polar-apolar, una partícula de tensioactivo tiende a reubicarse en un punto de interacción o en una superficie para cumplir con sus dos tipos de carga, esta característica hace que se sitúe en la interfaz aceite-agua enmarcando una capa mono molecular que disminuye de forma impresionante la tensión superficial. Sea como fuere, no todas las sustancias anfifílicas tienen esta propiedad [27].

### 3.2.1. Propiedades de los tensioactivos

Los tensioactivos tienen dos propiedades principales derivadas de su diseño, en primer lugar, su capacidad de "adsorción" en las interfaces y también su inclinación a "asociarse" para formar estructuras coordinadas conocidas como micelas (Figura 3.2). La adsorción es una peculiaridad no restringida impulsada por la disminución de la energía libre del tensioactivo a medida que se asienta en el punto de interacción y cumple, total o parcialmente, su doble cometido.

La adsorción de un tensioactivo en una superficie gas-fluido o en un punto de interacción fluido-fluido conlleva en su mayor parte una disminución de la tensión superficial o interfacial, de ahí el nombre de "tensioactivo". La disminución de la presión se inclina hacia la torsión y el agrietamiento del punto de interacción, provocando la disposición de entramados dispersos.

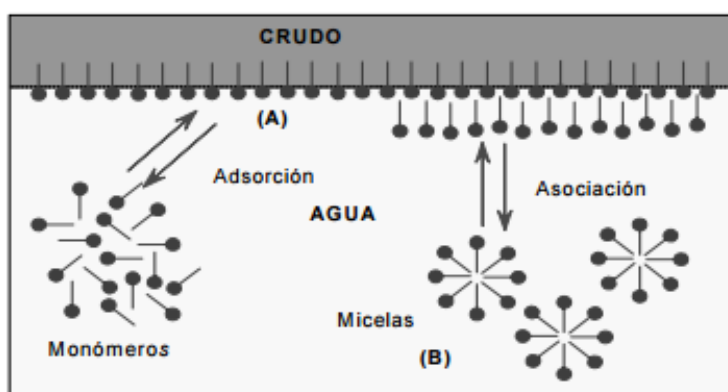


Figura 3.2. Esquema de las propiedades de los tensioactivos: (A) adsorción y (B) asociación.

Las principales partículas de tensioactivos presentes en una mezcla tienen grandes áreas de fuerza para desplazarse a un punto de interacción y adsorberse en él y el principal impulso de dicha adsorción es el impacto hidrofóbico, dado por la deducción de la cola apolar (hidrocarburo) del medio acuoso.

Cuando la fijación del tensioactivo se expande en la fase acuosa, la inmersión de la región interfacial se produce rápidamente y la cantidad de átomos rotos se incrementa en general. Con una concentración específica, el tensioactivo produce estructuras de afiliación polimérica denominadas micelas. Éstas son frecuentemente redondas y contienen varios átomos situados de forma que la parte apolar del tensioactivo se obtiene de la parte acuosa [28].

Las micelas tienen una propiedad vital llamada límite de solubilización, pueden trabajar con la unión de sustancias apolares (aceites) o anfífilas en cantidades impresionantes dentro o

en la capa exterior de las micelas. En casos extraordinarios, se pueden entregar arreglos excepcionalmente solubilizantes llamados microemulsiones o gemas fluidas, contingentes a su condición de facilidad como se muestra en la Figura 3.3.

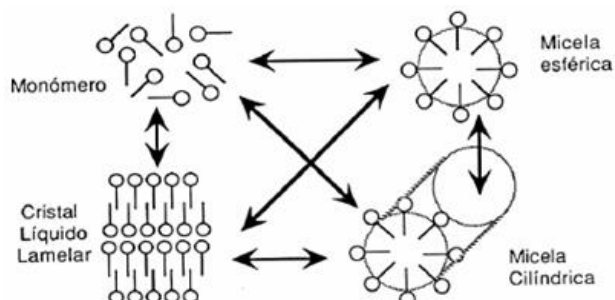


Figura 3.3. Esquema de micelas y otras estructuras de autoasociación del tensoactivo.

Cuando se forma una emulsión de petróleo pesado no refinado en agua, es esencial que en su desarrollo que haya un surfactante que se adsorba rápidamente en el punto de conexión con el agua para disminuir la energía libre interfacial y, de esta manera, permitir el arreglo de la emulsión utilizando poca energía de mezcla [29]. Por otro lado, el tensoactivo debe ser competente, y eso es lo que se pretende, con cantidades bajas de tensoactivos, se puede conformar una mezcla estable, es decir, una disposición emulsionada que es impermeable a la división de las etapas acuosa y oleica, con un tamaño de gota ideal y una apropiación que se inclina hacia la disminución de la viscosidad.

### 3.2.2. Clasificación de los tensoactivos

Según la perspectiva comercial, los tensoactivos se caracterizan por su aplicación; no obstante, se observa que un gran número de ellos son impotentes a los cambios cuando se utilizan en diversas aplicaciones, razón por la que gusta ordenarlos según su incompatibilidad con el agua como tensoactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos y anfóteros [30].

Normalmente, los agentes emulsionantes se ordenan por su ionización en la fase acuosa. Los que se separan en una partícula de tensoactivo cargada negativamente (anión) y un catión

metálico se denominan tensioactivos aniónicos. En esta clasificación tienen cabida los limpiadores o carboxilatos, los alquilbenceno-sulfonatos, los dodecil-éster-sulfatos y los xantanos. Estos son los principales tensioactivos según la perspectiva de creación; representan la mitad del conjunto.

Los tensioactivos catiónicos se separan en el agua en una partícula tensioactiva decididamente cargada y una partícula de tipo haluro, como el alquil amonio cuaternario.

Los tensioactivos no iónicos, que también representan alrededor de la mitad de la producción, no forman partículas cuando están en disposición fluida y sus agrupaciones polares son del tipo poli-líquido o potencialmente poli-éter (óxido de polietileno u óxido de polipropileno). En esta clasificación tienen cabida los alcoholes, los alquilfenoles y los ésteres de sorbitán. Otros tipos de tensioactivos que se suministran en un tamaño más limitado son los tensioactivos siliconados, fluorados, poliméricos y anfóteros [31].

Enseguida, se muestra la caracterización antes descrita (Figura 3.4).

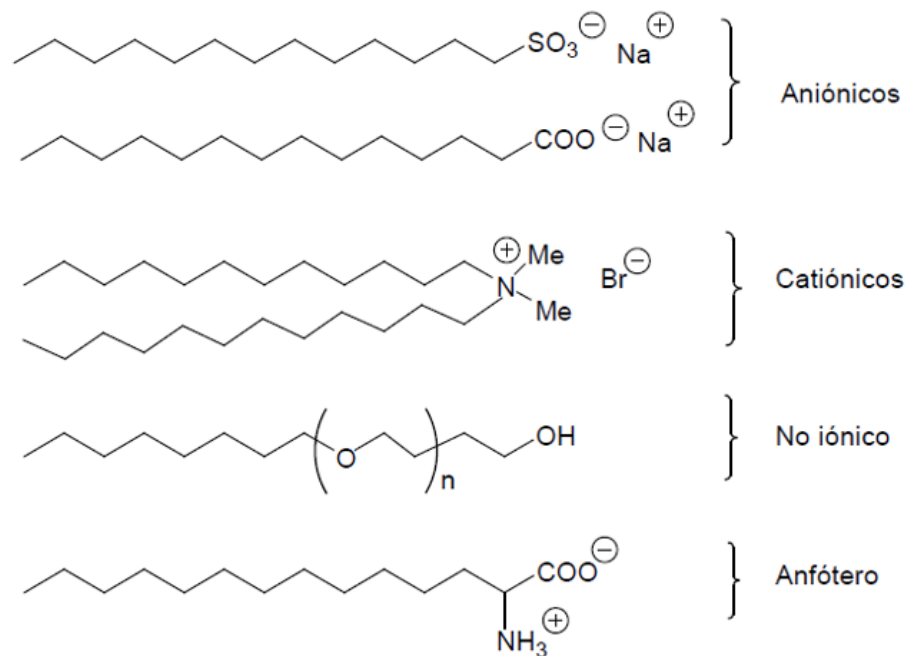


Figura 3.4. Clasificación de los tensioactivos.

### 3.3. Emulsiones

Una emulsión es una sustancia polifásica que contiene dos etapas fluidas inmiscibles, una de las cuales está dispersa en la otra, estando una etapa en estructura dividida llamada etapa dispersa dentro de la otra llamada etapa consistente, cuya construcción se establece mediante un surfactante llamado emulsionante. En la figura 3.5 se muestra la representación de una emulsión agua-aceite [32].



Figura 3.5. Representación de una emulsión [19].

La idea de fuerza es obviamente relativa, pero alude a un déficit de progreso a lo largo de un marco de tiempo indefinido adecuadamente largo con el objetivo final de la aplicación útil, que podría cambiar desde un par de momentos a un par de años. Sin ni siquiera un rastro de tensioactivo, la dispersión del fluido se combina rápidamente.

A la vista de un especialista en emulsión, la emulsión podría mostrar cierto aislamiento gravitacional, sin embargo, la mezcla de las perlas se ve extraordinariamente obstaculizada, en cualquier caso, cuando entran en contacto.

Las medidas globales de la etapa dispersa y de la etapa persistente (también denominadas etapa interior y etapa exterior) influyen en las propiedades. Por debajo del 20% de la etapa interior, se dice que una emulsión tiene un bajo contenido de etapa interior. En este tipo de emulsiones se tiende a considerar que hay poca colaboración de las perlas entre sí [33]. En aplicaciones útiles se encuentra una fijación del emulsionante en el alcance 0,2-3,0%. Por



razones de productividad y coste, la mayoría de las veces se utiliza un emulsionante compuesto por una combinación de algunos tensioactivos [34].

En aplicaciones razonables se encuentra un enfoque de emulsionante en el rango de 0,2-3,0%. Por razones de productividad se utiliza en general un emulsionante compuesto por una combinación de varios tensioactivos [34].

### 3.3.1. Ruptura de una emulsión

Existen tres fenómenos que conducen al rompimiento de las emulsiones: sedimentación, floculación y coalescencia [35]; mostrando el esquema de estos fenómenos en la Figura 3.6.

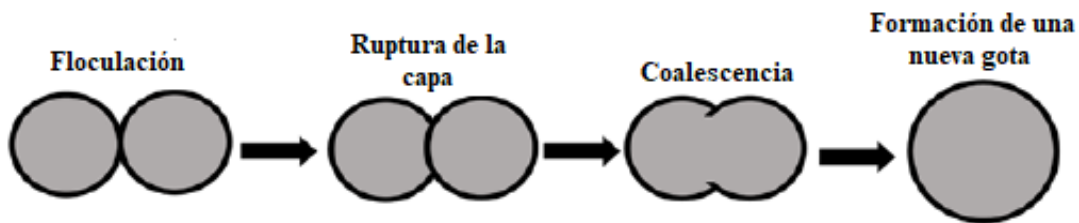


Figura 3.6. Fenómenos de desestabilización de una emulsión.

- **Sedimentación**: Es la decadencia de gotas de agua en el sistema debido a la diferencia de densidad entre las fases de una solución.
- **Floculación**: Es el proceso por el cual las partículas se agregan sin la rotura de la superficie de ellas. Puede producirse cuando las fuerzas atractivas de Van der Waals superan las fuerzas repulsivas.
- **Coalescencia**: Es una sucesión irreversible en el que dos o más gotas dispersas en una emulsión se fusionan para formar una sola gota grande. El proceso de adelgazamiento del sustrato de las gotas varía según la viscosidad y otras fuerzas que actúan en la misma [36].

### 3.3.2. Tipos de emulsiones

En general, cuando una emulsión se realiza con dos fluidos inmiscibles, uno de los fluidos es acuoso y el otro oleoso. Se utilizan las formas abreviadas O de aceite y W de agua, de acuerdo con la terminología anglosajona. Las emulsiones se ordenan [37]:

- Aceite en agua (O/W). Esta emulsión contiene gotas de aceite dispersas en el agua; es la emulsión típica para todas las aplicaciones, a excepción de la creación de aceite, donde se conoce como emulsión inversa.
- Agua en aceite (W/O). En esta emulsión la etapa dispersa es el agua, mientras que la etapa incesante es el aceite. Esta es la emulsión ordinaria en el negocio del petróleo y la emulsión inversa para cualquier otra aplicación.
- Agua en aceite en agua (W/O/W). Siempre que las perlas de aceite de una emulsión O/W contengan gotas de agua, se supone que se trata de una emulsión variada del tipo W/O/W. Las emulsiones diversas se ubican en condiciones específicas, o pueden disponerse en función de su propósito.
- Aceite en agua en aceite (O/W/O). Este tipo de emulsión no se experimenta a menudo y consta de una etapa de aceite consistente con gotas de agua dispersas en su interior.

La figura 3.7 muestra los distintos tipos de emulsiones según el orden representado anteriormente.

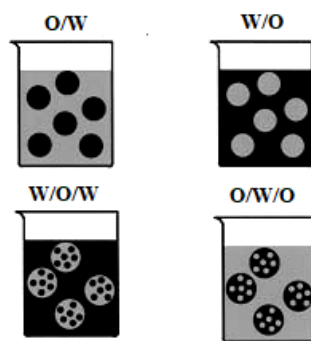


Figura 3.7. Tipos de emulsiones.

Por otra parte, según el tamaño de la molécula de la etapa de dispersión, las emulsiones pueden ordenarse en [38]:

- Macroemulsiones: emulsiones que tienen un tamaño en el ámbito de 1-200  $\mu\text{m}$ , que puede llegar a alcanzar en casos excepcionales entre 0,1-500  $\mu\text{m}$ , infinitesimal. Son las emulsiones más reconocidas en el sector petrolero.
- Microemulsiones: emulsiones que tienen un tamaño de molécula dispersa en la etapa constante entre 0,01-0,5  $\mu\text{m}$ ; esta dispersión no es exactamente una emulsión, sino una fase. La distinción fundamental entre las emulsiones y las microemulsiones, a pesar de su tamaño de molécula, es su estabilidad; las emulsiones son activamente estables mientras que las microemulsiones son termodinámicamente estables.

### **3.3.3. Formación de emulsiones de agua en petróleo (W/O)**

Durante las actividades de extracción de petróleo, la combinación de dos etapas de petróleo y agua se mueve en el medio permeable a una velocidad de 0,305 m día<sup>-1</sup>, que es deficiente para una emulsión de lugar [39]. No obstante, al atravesar todo el sistema durante la elevación y el vehículo de superficie (sifones, válvulas, codos, limitaciones, etc.), se produce una perturbación adecuada para que el agua se disperse en el petróleo como una emulsión W/O compensada por las especies de acción interfacial presentes en el petróleo crudo (asfaltenos y jabones) y por los sólidos.

Hay tres necesidades fundamentales para enmarcar una emulsión:

- Dos fluidos inmiscibles, como el agua y el petróleo.
- Una perturbación para dispersar uno de los fluidos en pequeñas perlas en el otro.
- Un especialista en emulsiones para asentar las gotas dispersas en la etapa incesante.

En el ámbito petrolero, las emulsiones se conocen como emulsiones inmediatas (agua en aceite, W/O) y emulsiones indirectas (aceite en agua, O/W). Una frase más en el negocio del petróleo es agrupar las emulsiones inmediatas creadas como duras y delicadas. Por

definición, una emulsión dura es totalmente estable y difícil de romper, fundamentalmente porque las gotas dispersas son diminutas. Por otro lado, una emulsión delicada es inestable y fácil de romper. Con todo, cuando se dispone de un enorme número de gotas de agua de gran anchura, suelen separarse eficazmente por la fuerza de gravedad. El agua que se aísla en menos de cinco minutos se llama agua libre.

En los pozos de flujo, generalmente se produce un gran revuelo debido al gas roto que emerge de la disposición (desorción del gas) a medida que disminuye la tensión; el gas también causa agitación mientras fluye junto con la mezcla de agua y aceite que trabaja deliberadamente a través de los accesorios y las limitaciones en la tubería de creación; el equivalente es válido, obviamente, cuando se utiliza el levantamiento de gas. Esta perturbación puede disminuirse, aunque no eliminarse, introduciendo un sofoco de base que provoca una disminución de la estabilidad de la emulsión, debido a varias causas:

- Hay menos tensión diferencial.
- La temperatura de fondo de pozo es impresionantemente más alta que la de superficie.
- Hay una corriente laminar durante una enorme distancia aguas abajo de la mordaza de fondo de pozo y, por tanto, menos turbulencia.

En la actualidad la mayoría de los procedimientos utilizados para la extracción de petróleo no refinado producen o perturban los problemas de emulsión. Las sustancias sintéticas utilizadas en el craqueo de la línea, la excitación del pozo, la obstaculización del consumo, etc., causan con frecuencia graves problemas de emulsión, por lo que existen estrategias para romperlas, como el calentamiento, las sustancias añadidas compuestas, el tratamiento eléctrico y la sedimentación. En los casos de poco contenido de agua (<10%), es rentable añadir agua en el fondo del pozo antes de que se produzca la emulsión, por lo que la misma será menos estable (el tamaño de las perlas aumenta y la mezcla coalesce) [40].

### **3.3.4. Agentes emulsionantes y su clasificación**

Los tensoactivos en emulsión son diversos y pueden caracterizarse por su sistema de estabilización con las fases:

- Aumenta la tensión interfacial. En general, para las emulsiones estables, la presión interfacial está en el ámbito de 30 a 36 mN m<sup>-1</sup>. Además, la presencia de sales aumenta la presión interfacial.
- Forma una capa que dificulta la combinación de gotas.
- En el caso de que el tensoactivo o la molécula adsorbida en el punto de interacción sea polar, su carga eléctrica hace que las gotas se repelan entre sí.

Otro sistema de ajuste ocurre cuando los emulsionantes son partículas fuertes extremadamente finas. Para formar las emulsiones, las partículas fuertes deben ser más modestas que las gotas en suspensión y deben ser mojadas por el aceite y el agua. Estas partículas fuertes finas o coloides (normalmente con tensoactivos conectados a su superficie) se reúnen entonces en la capa exterior de la micela y estructuran un límite real. Una parte de estos sólidos son sulfuro de hierro y lodo [41].

### **3.3.5. Propiedades de las emulsiones**

Las propiedades principales de las emulsiones son: el tipo (O/W, W/O, múltiples); la solidez, relacionada con el modo en que se desarrolla una emulsión cuando se expone a condiciones específicas de captación, transporte o cuidado; la consistencia o modo de comportamiento reológico, es decir, la obstrucción de una emulsión a la corriente bajo el uso de una presión determinada; por último, el tamaño de las gotas y la difusión del tamaño de las gotas, que alude a la polidispersidad de las emulsiones por la disposición de perlas de diversos tamaños. El tipo y las diferentes propiedades de las emulsiones tensoactivas-acuáticas adquiridas dependen básicamente del cambio de ciertos factores [42], como los factores de detalle (naturaleza del tensoactivo, etapas acuosas y oleicas, así como la temperatura), los factores de síntesis (grado relativo de fijación del agua, sin refinar y del tensoactivo), así como los

factores fluomecánicos (tipo y fuerza de tumulto y montaje mecánico utilizados para dar forma a las emulsiones). La cuestión es confusa, ya que estos factores no son autónomos, sino que con frecuencia se suman para crear resultados opuestos en alguna propiedad particular de la emulsión.

#### **3.4. Aminas como co-tensoactivos**

En sistemas tensoactivo/aceite/agua (S/O/W), los co-tensoactivos son moléculas cuya función es mejorar el comportamiento del tensoactivo, disminuyendo la tensión interfacial entre las fases acuosa y oleica, en comparación con el tensoactivo puro [43]. Los co-tensoactivos normalmente empleados son alcoholes de cadena media.

En cuanto a los co-surfactantes, se ha contemplado el impacto de estas mezclas naturales como estabilizadores de emulsiones de petróleo crudo en agua [44]. Los estudios muestran que el impacto de las aminas de afijo corto es promulgar los tensoactivos normales de tipo carboxílico presentes en el petróleo crudo, disminuyendo en consecuencia la tensión interfacial del marco. Algunos estudios de etapa han demostrado que las aminas más apropiadas para actuar como tensoactivos son la dietilamina, la isopropilamina, la etilamina y la etilendiamina [45]. Sea como fuere, el impacto de las aminas de cadena corta en el ajuste de las emulsiones de petróleo crudo en agua puede no atribuirse exclusivamente a la presencia de los tensoactivos normales en el petróleo crudo.

Es concebible que la utilización de aminas como co-tensioactivos afecte significativamente tanto a la forma de comportamiento interfacial como a las propiedades de las emulsiones en agua de petróleo sin refinar, muy probablemente debido a un impacto de equilibrio en las gotas principales que se forman y además se sitúan dentro de las micelas en la emulsión. En la actualidad no hay muchos trabajos anunciados que establezcan la conexión entre el diseño de las aminas y las propiedades de las emulsiones.

Tal vez la principal revisión [46] evaluó el impacto de las aminas en fase acuosa sobre la forma de comportamiento interfacial de los marcos emulsionados ácido/agua. Los resultados

mostraron que las aminas alifáticas solubles en agua con menos de cuatro partículas de carbono por cada átomo causaron una impresionante disminución de la tensión interfacial de las estructuras examinadas. Además, en las emulsiones de petróleo no refinado en agua organizadas con una fijación de amina constante, se observó una reducción de la amplitud de la gota normal a medida que se ampliaba el foco de cloruro de sodio.

Otra revisión [47], descubrió que la emulsión en agua de petróleo sin refinar en combinación de surfactantes NPE y DBS, utilizando n-butilamina como co-surfactante, podría ser utilizada para mover petróleo sin refinar, dada su gran estabilidad y baja viscosidad, adquiriendo un ahorro de 3 dólares/barril en contraste con los marcos regulares, como el debilitamiento con petróleo sin refinar ligero. Por último, una evaluación del impacto de cuatro tipos de aminas (etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina y tetraetilentramina), como sustancias polares añadidas en la centralización micelar básica de los tensioactivos iónicos, descubrió que esta propiedad en estos tensioactivos disminuía con la ampliación de la fijación y la longitud de la cadena de carbono de la amina [48].

### **3.5. Técnicas de caracterización físico-químicas de las emulsiones y sus componentes**

La emulsión, es una operación de tipo físico o fisicoquímico, por ello, es de gran importancia la evaluación del conjunto de variables que definen la naturaleza de las emulsiones.

#### **3.5.1. Reología**

La reología (del griego rheo = derramarse), rama de la física que estudia el comportamiento de los fluidos sometidos a diferentes tipos de esfuerzos. Para realizar estos estudios se usan aparatos llamados reómetros permitiendo graficar la relación entre el esfuerzo ( $\tau$ ) y velocidad de deformación (D). Si existe una relación lineal entre  $\tau$  y D el fluido es newtoniano, esto sucede en la mayoría de los fluidos simples, pero no de las emulsiones, las cuales presentan un comportamiento no-newtoniano con tendencia a pseudoplástico [49]. Los líquidos se delegan en dilatantes, newtonianos, plásticos generales y plásticos de Bingham, según el

ajuste del espesor cuando se exponen a diversas velocidades de cizallamiento. Según el estado de la curva de la corriente, el tipo de material en estudio no está del todo resuelto, la figura 3.8 muestra las estructuras en las que se puede introducir el tipo de líquido a considerar.

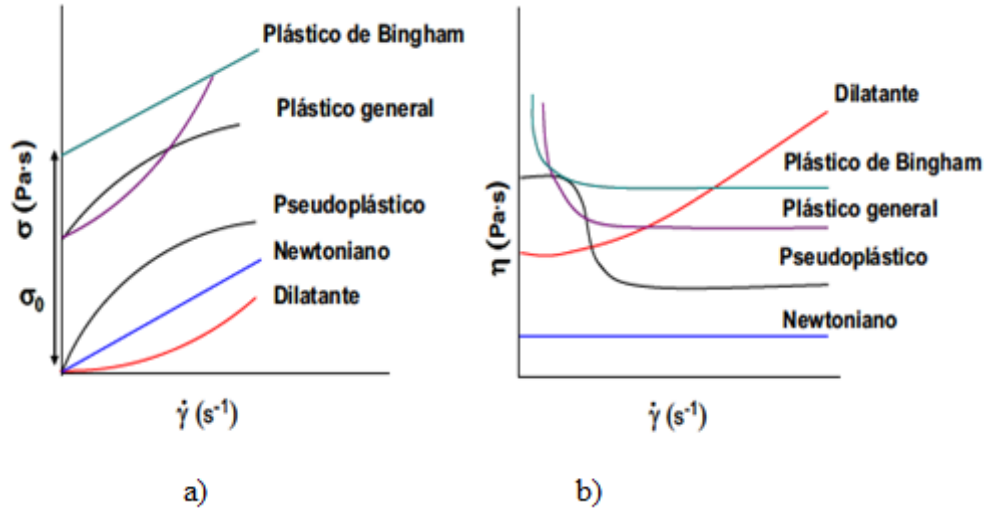


Figura 3.8. a) Curva de flujo y b) curva de viscosidad para diferentes tipos de fluidos.

### 3.5.1.1. Viscosidad

La viscosidad es la propiedad que retrata la oposición de un líquido a moverse. La estimación de la misma y la representación reológica de las emulsiones deben considerar la presencia de al menos dos etapas, lo que produce al menos un punto de conexión de distinta naturaleza. Así, la conducta del flujo puede ir desde sólo newtoniana (la consistencia es fija para cualquier presión aplicada), para marcos débiles de partículas no conectadas, hasta una forma de comportamiento profundamente no newtoniana en marcos concentrados de alto contenido de etapas internas.

Se define la viscosidad ( $\mu$ ) a partir de un caso simple en el cual un fluido se ubica entre dos láminas paralelas distantes de "y" (Figura 3.9). Una placa se mantiene fija, mientras que la otra se pone en movimiento (paralelamente a la primera) al aplicarse una fuerza F. Siendo V la rapidez y A el área correspondiente se obtiene la relación [50]:



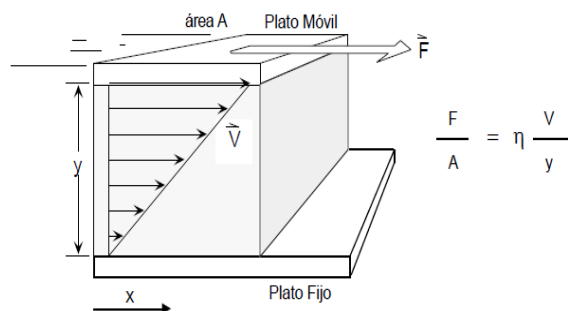


Figura 3.9. Definición gráfica de viscosidad  $\mu$  [51].

### 3.5.1.2. Viscosímetro electromagnético de fuerza constante

Para la obtención de la viscosidad dinámica de un crudo a temperaturas y presiones diferentes se puede utilizar un viscosímetro de fuerza constante. La Figura 3.10 muestra un gráfico esquemático de un viscosímetro electromagnético, en el que un cilindro (P) se inunda en una cámara de estimación (MC) que se carga con el líquido a examinar. Este viscosímetro contiene dos bucles de atracción (C) "A" y "B" dentro de un tubo de acero endurecido en forma de barril (B), que se colocan alrededor de la MC.

El cilindro dentro del MC se ve obligado a recorrer una distancia decente a través del líquido. Cuando el MC está cargado de líquido, el rizo "B" se activa y la fuerza de atracción aplicada sobre el cilindro lo arrastra hacia la base del MC. De este modo, el líquido fluye hacia la abertura del buscador. Al mismo tiempo, el bucle "A" se activa para atraer el desarrollo del cilindro en dirección hacia abajo.

En el momento en que el cilindro es atraído hacia la parte inferior del MC, el bucle "A" es promulgado y simultáneamente, el bucle "B" es utilizado para filtrar la extracción del cilindro aguas arriba. Cuando el cilindro es atraído hacia la parte superior del MC, el bucle "B" se inicia de nuevo y el ciclo se repite. Cuando se realiza la estimación del desarrollo del cilindro en las dos direcciones (aguas abajo y aguas arriba), se observa que las variedades en el tiempo de navegación debido a la vibración, la dirección y la corriente no presentan ningún impacto impresionante. La dirección del cilindro ( $45^\circ$ ) afecta a la estimación de la consistencia, por

lo que el instrumento debe ajustarse utilizando un punto similar. Durante todo el ciclo, la temperatura del líquido se estima mediante una prueba de temperatura colocada en la base del MC. Esta innovación rompe la estación de intersección bidireccional del cilindro y el tiempo esperado para que el cilindro se aventure a cada parte de la distancia adecuada, que está directamente conectada con la consistencia total del líquido contenido dentro del MC. Por lo tanto, cuanto más espeso sea el líquido dentro del MC, más lento será el desarrollo del cilindro.

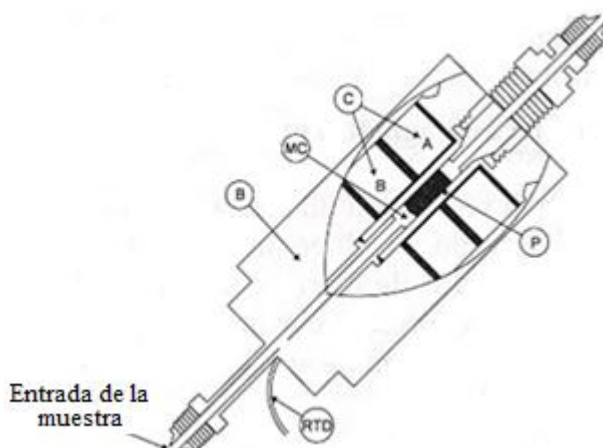


Figura 3.10. Diagrama del viscosímetro electromagnético de fuerza constante [51].

### 3.5.1.3. Viscosidad de emulsiones

La consistencia de una emulsión depende de varios elementos, algunos físicos y otros fisicoquímicos. Los principales factores que influyen en la forma de comportamiento reológico de una emulsión son el contenido de la etapa interior, el tamaño de la molécula, la forma y la apropiación del tamaño; la etapa consistente y la dispersa; la temperatura, los impactos electro-viscosos y la definición fisicoquímica.

En correspondencia con esta propiedad de la etapa exterior o no, todas las técnicas hipotéticas demuestran una relación correspondiente entre la consistencia de la emulsión y la de esta etapa, que en general contiene al tensoactivo. Esta relación es clara a bajo contenido de la

etapa interior, en todo caso, a alto contenido de la etapa interior presumiblemente no es óptima.

Estudiando el contenido de la etapa interior, se ha resuelto tentativamente que el grado de la fracción pesada en la emulsión afecta a la forma reológica de comportamiento de las emulsiones en agua sin refinar. Esta marca, en general, se incrementará de forma drástica con la ampliación del contenido de petróleo crudo. Hasta agrupaciones de 60% v/v de petróleo crudo, se nota un modo de comportamiento prácticamente newtoniano de las emulsiones; cuando están más concentradas, muestran modos de comportamiento viscoelásticos y tixotrópicos.

En cuanto a la proporción de tamaño y distribución, ambas afectan a la movilidad de las emulsiones. Los patrones observados demuestran que cuanto más modesto es el tamaño de la gota, mayor es la consistencia, mientras que cuanto más extenso es el transporte del tamaño de la gota, menor es la resistencia al flujo.

De acuerdo a la consistencia de la etapa interna, para las emulsiones de crudos de alta gravedad API en agua, se ha constatado que no tiene, a todos los efectos, ningún impacto. Esta propiedad del petróleo no refinado disminuye cuando se emulsiona como emulsión O/W utilizando tensioactivos no iónicos o aniónicos. Los aspectos positivos de estas definiciones, que contienen entre un 70 y un 85% v/v de petróleo crudo, son algunos grados significativos menos que el valor subyacente del hidrocarburo [52].

### **3.5.2. Análisis termogravimétrico**

Es un análisis térmico que estima el ajuste de las propiedades físicas y de sustancia ante el aumento de la temperatura (calentamiento a un ritmo constante) y el tiempo [53], es decir, incluye el registro incesante de la masa de un ejemplo con respecto al tiempo o la temperatura, mientras se calienta a un ritmo constante en un calentador con aire controlado, la Figura 3.11 muestra la curva de la marca que se produce. El TGA proporciona información acerca de fenómenos de de-solvatación, pérdida de compuestos volátiles, descomposición

estructural y reacciones de óxido-reducción que se relacionan con la pérdida de peso de la muestra estudiada. Los análisis más comunes de esta técnica se centran en la descomposición química, mecanismos de degradación y determinación del contenido orgánico e inorgánico [54].

Este estudio puede utilizarse en relación con diferentes procedimientos, por ejemplo, el examen diferencial en caliente (ADT) o la calorimetría diferencial de filtración (DSC), cuya utilización proporciona datos adicionales sobre el modo de comportamiento en caliente de la prueba investigada.

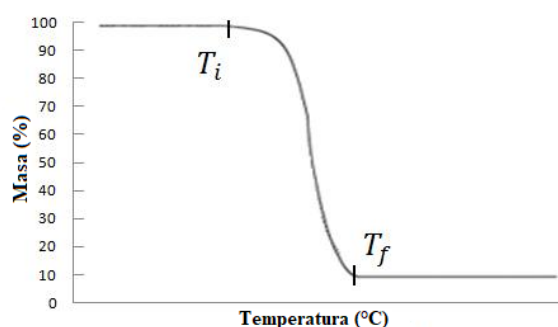


Figura 3.11. Curva característica de un análisis termogravimétrico.

### 3.5.3. Calorimetría diferencial de barrido

Una estrategia utilizada para obtener el diferencial de la energía obtenida de una muestra como un elemento de la temperatura a una tasa de calentamiento constante. Durante esta interacción, el estado real de un material puede cambiar de vítreo a viscoelástico (punto de progreso vítreo). Este límite caracteriza generalmente el último uso del material. La estrategia tamiza los impactos de intensidad relacionados con los avances de la etapa y los cambios de diseño como un elemento de la temperatura, la Figura 3.12 muestra la representación gráfica de este patrón. La diferencia en la transición térmica de una muestra y una referencia a una temperatura similar se registran como un componente de la temperatura.

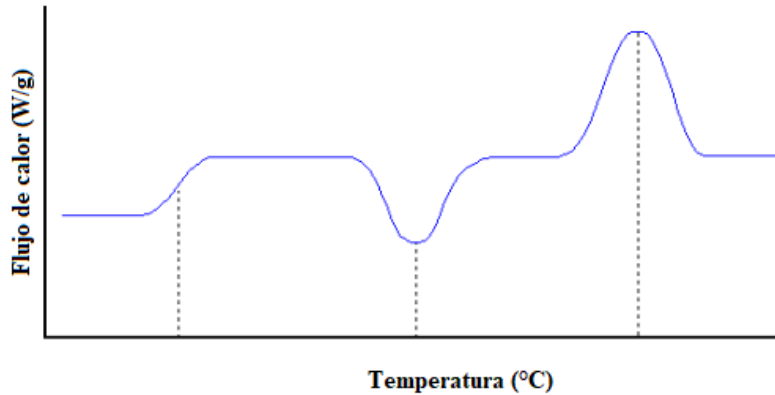


Figura 3.12. Gráfica resultante de un análisis DSC.

### 3.5.4. Concentración micelar crítica

Ciertas propiedades, como la tensión superficial, la tensión interfacial, la tensión osmótica, la conductividad idéntica o la detergencia, presentan curvaturas extraordinarias (Figura 3.13) frente al enfoque del tensioactivo en la disposición. En todos los casos existe una zona de fijación fina en la que la curva adopta una forma particular (una base o un cambio brusco). Esta estimación de la concentración coincide con la fijación micelar básica (CMC), ya que está relacionada con el desarrollo de estructuras micelares.

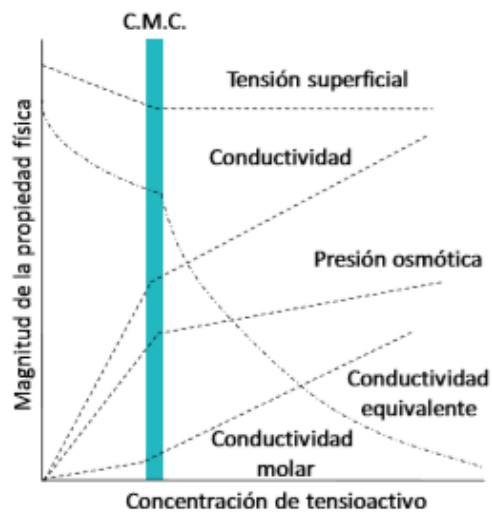


Figura 3.13. Propiedades físico-químicas vs. concentración de tensioactivo [55].

### 3.5.4.1. Determinación de la concentración micelar crítica

La interacción de micelación se produce cuando el punto de conexión de una etapa fluida se "empapa" de átomos de tensioactivo. En esta fijación por inmersión, la expansión del tensioactivo al plano provoca la solubilización por disposición de grupos de átomos anfifílicos llamados micelas. Este ciclo sugiere que las asociaciones entre las piezas hidrofóbicas de la partícula se vuelven significativas con respecto a la proporción surfactante-agua. Cuando se alcanza este punto de inmersión, la presión superficial será ahora consistente. La CMC no tiene un valor exacto, sino que se compara con una zona de progreso en un rango de fijación específico, que cambia en función de la especie de tensioactivo a la que se refiera. La Figura 3.14 muestra una ilustración del aseguramiento de la CMC a través de las estimaciones de tensión superficial observadas.

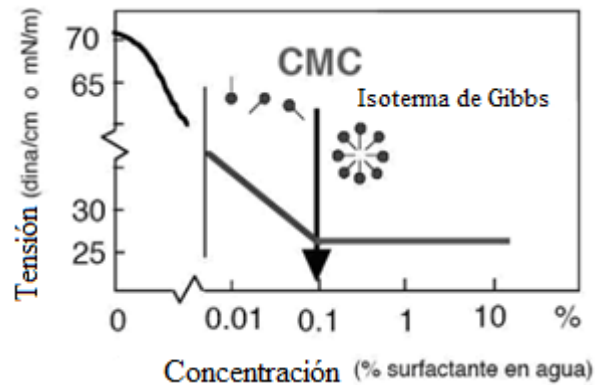


Figura 3.14. Determinación de la CMC a partir de la tensión interfacial [56].

### 3.5.5. Tensión superficial

La tensión superficial se inicia cuando dos fluidos inmiscibles entran en contacto enmarcando un punto de interacción, como resultado de una asimetría de potencias atractivas tipo Van der Waals, pero de extensiones diversas cuyo valor está dentro de las presiones superficiales singulares de cada fluido [57]. En los marcos emulsionados de petróleo crudo y agua, significa mucho recordar las propiedades interfaciales, ya que las perlas dispersas presentan

una enorme región interfacial y a pesar de que presentan una humilde energía interfacial para cada región unitaria, pueden obligar a que se cree una significativa energía interfacial de conjunto.

La tensión interfacial es un punto central; un valor alto de ésta infiere la utilización de mucha energía para hacer otra superficie, ya que hay una protección de la desfiguración del punto de interacción, lo que no es bueno para el ciclo de emulsión.

En los ciclos de recuperación mejorada de los aceites ásperos en los que se utilizan tensioactivos, el objetivo es generalmente disminuir la tensión interfacial del marco sin refinar/agua a niveles superiores de  $1 \times 10^{-3}$  dinas  $\text{cm}^{-1}$  ( $1 \times 10^{-3}$   $\text{mN m}^{-1}$ ), con la menor cantidad de tensoactivo posible [2].

#### **3.5.5.1. Métodos de medición de la tensión superficial**

Los métodos para medir la tensión superficial-interfacial se pueden clasificar en:

1.- Métodos basados en la medición de una fuerza:

a.- Método del anillo.

b.- Método del plato (Wilhelmy).

2.- Métodos basados en la medición de la presión:

a.- Método de la elevación capilar.

b.- Método de presión de burbuja.

3.- Métodos basados en las medidas geométricas o de deformación de una interfase en un campo gravitacional:

a.- Método de la gota pendiente.

- b.- Método de la gota colocada.
- c.- Método de la gota giratoria.

**Gota colocada.**

La aplicación de esta técnica consiste en colocar una alícuota contra una superficie sólida como lo indica la Figura 3.14 (de acuerdo con la diferencia de densidad de los fluidos).

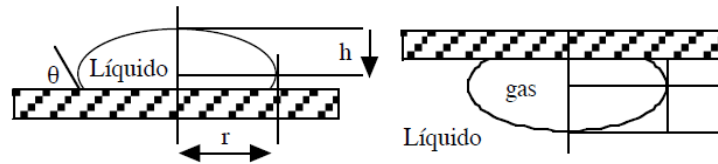


Figura 3.15. Gota colocada [34].

En el caso de que la gota esté adecuadamente nivelada ( $r \gg h$ ), la forma en el apéndice superior o inferior ("poste") es básicamente cero y la distancia  $h$  desde el "eje" hasta el "ecuador" está libre de la anchura del cordón. En tal caso se puede deducir la presión superficial o interfacial mediante la relación que se muestra en la ecuación 1.

$$\gamma = 1/2 \Delta\rho g h^2 \tag{Ec.1}$$

donde,  $\Delta\rho$  es la densidad relativa de un fluido respecto al otro.

Si la gota no está completamente aplastada se puede usar una fórmula más exacta como la que se muestra en la ecuación 2:

$$\gamma = 1/2 \Delta\rho g h^2 [1 + 0.61 h/r (1 - (4 h^2)/r^2)] \tag{Ec. 2}$$

Evidentemente, esta técnica sugiere tener una superficie no humedecida por el líquido del cordón (o la bolsa de aire), lo que no es problemático en la práctica si se dispone de vidrio, metal o teflón. Los estados de utilización de la ecuación anterior (cordón nivelado), se logran



ya sea cuando la tensión es baja y la gota pequeña, o cuando la gota es moderadamente enorme sin embargo la presión es alta.

El tensiómetro es el aparato que permite usar el método de la gota colocada y de la gota pendiente; además permite relacionar el ángulo de contacto con los parámetros requeridos para el cálculo de la tensión superficial mediante las fórmulas anteriormente citadas [58].

### 3.5.6. Dispersión dinámica de luz

En el momento en que una emisión de luz incide sobre una molécula adecuadamente pequeña (de la solicitud de la frecuencia de la radiación de ocurrencia) entrega un diseño de difracción (potencia de luz para cada punto), que es normal para el tamaño de la molécula. El patrón obtenido de una muestra compuesta por partículas de diferentes tamaños, como por ejemplo una emulsión W/O.

Por consiguiente, cuando se produce una emisión de luz sobre una suspensión de partículas o gotas, ya sea en agua o en aire, se estima el diseño de difracción creado, y es factible razonar a partir de él la dispersión de tamaños de moléculas en el ejemplo. La Figura 3.16 muestra las funciones internas de un aparato de difracción láser.

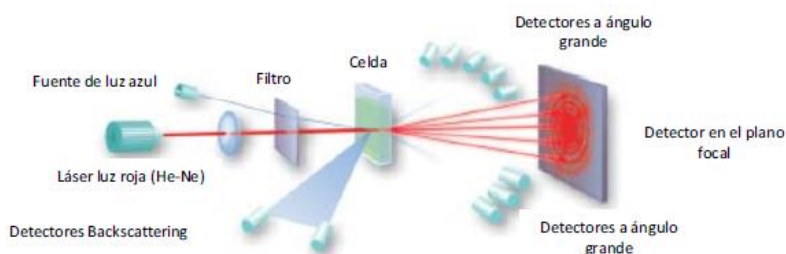


Figura 3.16. Representación esquemática del funcionamiento del equipo [59].

### 3.5.7. Potencial zeta

Las propiedades y características reales de las emulsiones se ven inequívocamente afectadas por las propiedades de los coloides. Los atributos de una suspensión pueden modificarse mediante la comprensión de las cooperaciones de un coloide singular con otro. Debido a su

diminuto tamaño, son los poderes limitantes de la capa exterior del coloide y del fluido los que deciden su forma de comportamiento.

Todo coloide contiene una carga eléctrica que generalmente es de naturaleza negativa, aunque también puede ser positiva. Estas cargas producen poderes electrostáticos espantosos entre coloides contiguos. Si la carga es suficientemente alta, los coloides permanecen discretos, dispersos y en suspensión. La eliminación de estas cargas produce el resultado contrario y los coloides se aglomeran y se asientan fuera de la suspensión [15].

El modelo de dos capas (Figura 3.17) se utiliza para visualizar el clima iónico cerca del coloide cargado y para entender cómo actúan los poderes eléctricos repugnantes. Al principio, la fascinación del coloide negativo hace que algunas partículas positivas estructuren una capa vecina alrededor de la superficie del coloide, esta capa se conoce como capa de Stern [60].

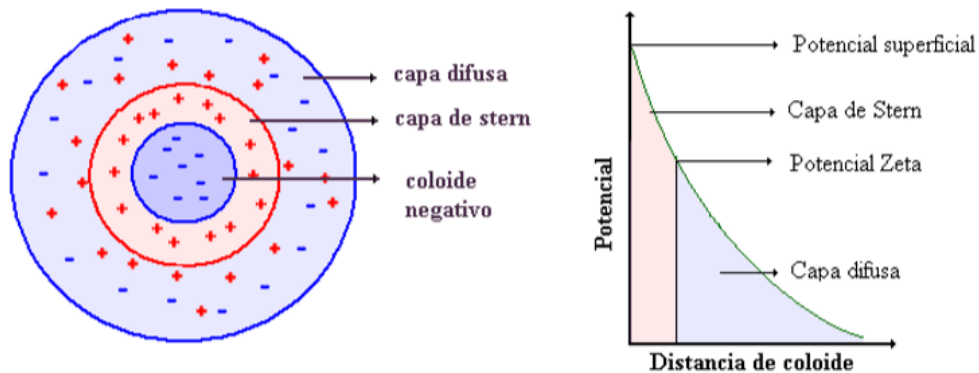


Figura 3.17. La doble capa y el potencial zeta [61].

Las partículas extra positivas son todavía atraídas hacia el coloide negativo, pero éstas son actualmente repelidas por la capa Stern, así como por otras partículas positivas que intentan moverse hacia el coloide. Esta poderosa armonía provoca el desarrollo de una capa difusa de contra partículas.

La capa difusa puede representarse como un aire cargado que rodea al coloide (véase la Figura 3.17). Los contraiones de la capa de Stern y la capa difusa se conocen como la capa doble. El grosor de esta capa doble depende del tipo y la agrupación de las partículas en el arreglo.

La carga negativa del coloide y su aire cargado enfáticamente producen una probabilidad eléctrica comparativa con el arreglo como se muestra en la Figura 1.16. Esta tiene un valor máximo en la superficie y disminuye constantemente con la distancia. Un punto focal es donde la capa de Stern y la capa difusa se encuentran, este potencial se conoce como el potencial zeta. Este potencial es significativo por el hecho de que tiende a ser estimado de manera directa, aunque no se puede estimar la carga superficial y su verdadera capacidad. Nos permite conocer las progresiones en el potencial de superficie y en las potencias horribles entre los coloides.

En el momento en que el potencial zeta resulta ser lo suficientemente pequeño como para que las micelas puedan moverse unas hacia otras, a distancias en las que los poderes de Van der Waals son ahora considerables, se atan unas a otras, y el coloide flocula. De este modo, es posible conseguir la floculación con cantidades modestas de electrolito, ya que no se espera que se produzca mucha adsorción. Este impacto de cantidades modestas de electrolito no se produce en ese marco, ya que, en ellas, aparte de las peculiaridades eléctricas, prevalece la solvatación.

En cualquier caso, la floculación también puede ser provocada por la expansión de una gran cantidad de electrolitos específicos, cuyas partículas, en la mayoría de los casos, se disolverán y rivalizarán con las micelas por los átomos disolubles. Suponiendo que la solvatación del electrolito es áreas de fuerza para extremadamente, las micelas son negadas de átomos disolubles, disminuyendo su solvatación y a largo plazo floclando [62].

### 3.5.8. Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier

La espectroscopia de infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) es la técnica utilizada para decidir los diseños de sustancia de las partículas con cualidades de asimilación de infrarrojos, tal y como indica su vibración subatómica. El rango de vibración (Figura 3.18) de un átomo se considera una propiedad real única y, por tanto, normal para esa partícula. Entre otras aplicaciones, el rango IR puede ser utilizado como una "impresión digital" en la prueba de distinción de ejemplos oscuros por correlación con los espectros de referencia.

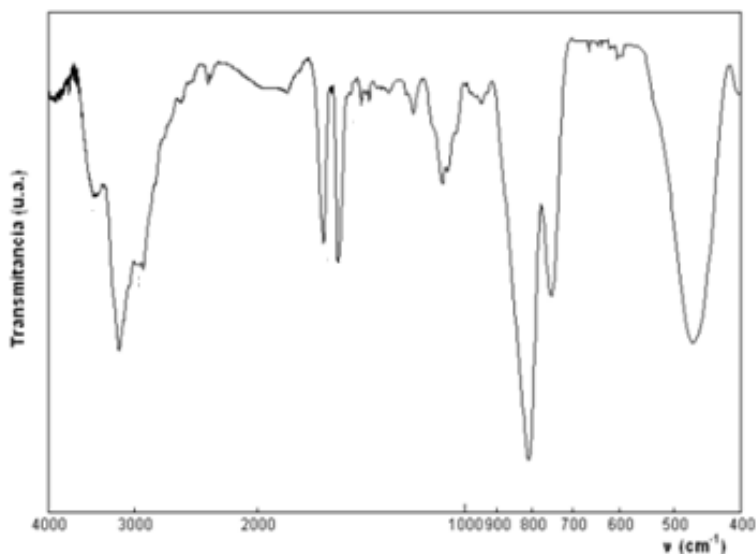


Figura 3.18. Espectro FTIR.

### 3.5.9. Resonancia magnética nuclear

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN), se concentra en el modo de comportamiento de núcleos nucleares específicos (aquellos con torsión atómica distinta de cero) a la vista de un campo atractivo exterior. El campo atractivo aplicado crea una separación de los niveles de energía de la torsión atómica, de modo que se pueden incitar cambios entre ellos como resultado de la retención de una radiación electromagnética adecuada. El plano de los niveles de energía es una propiedad tanto de los núcleos de un átomo como de su clima electrónico y de las asociaciones entre ellos. Por lo tanto, la fuerza,

la forma y la posición de las señales en el rango de un núcleo dado están firmemente conectadas con su construcción atómica, por lo que una investigación minuciosa del rango da datos significativos sobre el diseño del compuesto del que parte, un ejemplo del gráfico obtenido es la Figura 3.19. Por ello, esta técnica resulta ser de las más eficientes y útiles para el conocimiento de la estructura y dinámica de moléculas en disolución [63].

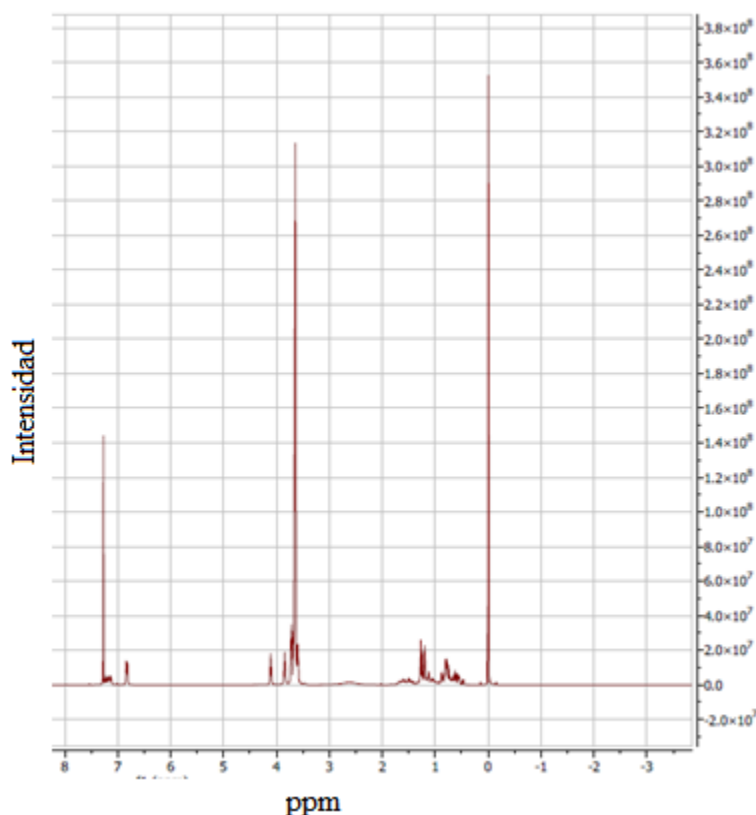


Figura 3.19. Espectro de resonancia magnética nuclear.

### 3.5.10. Prueba de jarras

Dado que las emulsiones no son termodinámicamente estables, el control de la fuerza de la emulsión se limita al control dinámico de la división de las etapas acuosa y oleica.

Existen varias técnicas para decidir la seguridad de la emulsión. La más conocida es la prueba del recipiente. Estas pruebas ayudan a averiguar qué tensioactivo puede ser el mejor para

mantener estable una emulsión. Las consecuencias de esta prueba son subjetivas, ya que demuestran externamente la forma de comportamiento de una emulsión a lo largo de cierto tiempo.

El resultado de esta prueba requiere elegir una medida de ejemplo de la emulsión y vaciarla en compartimentos de volumen conocido. La emulsión debe formarse en una fracción de segundo para evitar el impacto de la maduración y deben imitarse, en la medida de lo posible, estados similares de desestabilización y calentamiento, siempre que se espere para la revisión.

### 3.5.11. Microscopía óptica

La percepción directa o la fotografía en microscopía óptica son las técnicas menos difíciles, y las que, en particular, pueden ser consideradas de forma directa, para que el administrador emita un juicio emocional sobre la presencia de una emulsión [64]. En condiciones de gran iluminación y diferenciación, es factible adquirir imágenes de gran calidad de las emulsiones a contemplar. La investigación de las imágenes estará generalmente restringida por la conciencia del administrador durante la obtención de la micrografía y la naturaleza del instrumento de aumento óptico utilizado para la revisión. La figura 3.20 muestra una micrografía de una emulsión.

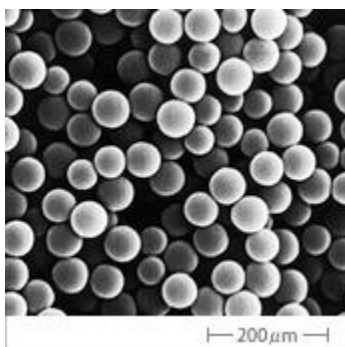


Figura 3.20. Micrografía de una emulsión [65].

### **3.5.12. Densidad**

La densidad es una propiedad general de todas las sustancias; en cualquier caso, su valor está previsto para cada sustancia, lo que permite distinguirla o separarla de otras. Es una propiedad concentrada y su valor depende de la temperatura y la tensión. Se caracteriza como la masa de una sustancia presente en la unidad de volumen (ecuación 3).

$$\rho = m/v \quad \text{Ec. 3}$$

### **3.5.13. Gravedad específica**

Es la proporción entre el espesor absoluto de una sustancia y el espesor de una sustancia de referencia, donde la última opción para los fluidos es el agua y para los gases es el aire. La gravedad explícita no tiene unidades, se utiliza para indicar con qué frecuencia es más pesada o densa una sustancia como el agua.

#### **3.5.1.4. Gravedad °API**

La gravedad API, de sus siglas en inglés (American Petroleum Institute), es una proporción de cuánto pesa el petróleo en relación a un medio acuoso. Se utiliza además para evaluar las densidades de las divisiones separadas del petróleo. El valor de este, se obtiene directamente a través de un densímetro en grados API o también puede ser adquirido numéricamente a través de la ecuación 4.

$$^{\circ}\text{API} = 141.5/(\text{GE a } 15^{\circ}\text{C}) - 131.5 \quad \text{Ec. 4}$$

Dónde GE es la gravedad específica.

## Capítulo 4. Metodología

Esta parte describe las técnicas para el desarrollo de este trabajo, que incorpora la descripción de las especies que darán forma a las emulsiones, la preparación de las emulsiones W/O, las emulsiones en mezclas con tensioactivos y co-tensioactivos, así como los reactivos y equipos utilizados para desarrollar la investigación.

### 4.1. Reactivos

Para la preparación de las emulsiones consideradas se utilizó agua desionizada y petróleo crudo pesado. Para los experimentos modificados, se utilizaron tres tensioactivos no iónicos, que se registran en la Tabla 4.1 y el Apéndice B.1 muestra las hojas de determinación especializadas para cada uno de ellos. Los co-tensioactivos utilizados en combinación con los tensioactivos y las emulsiones W/O se muestran en la Tabla 4.2. Los reactivos utilizados para fomentar los diferentes procedimientos de representación se muestran en la Tabla 4.3.

Tabla 4.1. Tensioactivos utilizados para modificar las emulsiones.

Tensioactivo	Nombre químico	Marca
SAE10	Nonoxynol-10	Química de Emulsificantes S. de R.L. de C.V.
SALE9	Alcohol láurico etoxilado de 9 moles	Química de Emulsificantes S. de R.L. de C.V.
SALE3	Alcohol láurico etoxilado de 3 moles	Química de Emulsificantes S. de R.L. de C.V.



Tabla 4.2. Co-tensoactivos utilizados en el desarrollo del proyecto.

<b>Co-tensoactivos</b>	<b>Nombre químico</b>	<b>Pureza</b>	<b>Marca</b>
TBA	Tert-butilamina	98%	Sigma-Aldrich
DEA	Dietilamina	≥ 99.5%	Sigma-Aldrich
TEA	Trietilamina	99%	Sigma-Aldrich

Tabla 4.3. Solventes utilizados para las técnicas de caracterización.

<b>Reactivo</b>	<b>Pureza</b>	<b>Marca</b>
Tolueno	99.9%	Fermont
n-Heptano	99.9%	Fermont
1-Hexeno	97%	Aldrich
Benceno	99%	Aldrich
Diclorometano	99.8%	Aldrich
Metanol	99.9%	Fermont
Cloroformo	99.9%	Fermont
Metanol	99.9%	Fermont
Ciclohexano	≥ 99.5%	Fermont
Agua desionizada	----	Fermont

## 4.2. Equipos

Los análisis de formulación y caracterización de cada componente de las emulsiones y del crudo emulsionado con los diferentes tensoactivos y co-tensoactivos se realizaron en las instalaciones del Centro de Investigación de Petroquímica Secundaria del Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Ciudad Madero (ITCM), al igual que en las instalaciones del Instituto Mexicano del Petróleo (IMP-SEDE). Mencionando a continuación los equipos que se usaron para el proyecto:

- Agitador IKA, Modelo R 1342 de 4 palas digital.
- Balanza Analítica Adventurer Pro Modelo AV264C.
- Refractómetro, Anton Paar, Abbemat 300.
- Densímetro, Anton Paar, Modelo DMATM 4200M.
- Analizador de dispersión de Luz, Malvern Instrument Zetazizer, Modelo Nano ZS.
- Microscopio petrográfico, Carl Zeiss.
- Tensiómetro, Theta Lite (TL100).
- Conductímetro, HM digital EC-3.
- Espectrofotómetro, Perkin Elmer, Spectrum 100.
- Espectrofotómetro Bruker, Ascend™ 400.
- DSC/TGA, Mettler Toledo, Serie B543676283.
- Cromatógrafo de gases Agilent 6890 series.
- Reómetro rotacional, Anton Paar, Modelo MCR-501.
- Viscosímetro electromagnético de fuerza constante Cambridge Applied Systems Inc., modelo SPL440.

### **4.3. Preparación de las emulsiones**

En seguida, se muestra el procedimiento realizado para la formación de las mezclas a estudiar, siendo la nomenclatura W/O usada para la emulsión agua/aceite, W/O/S las emulsiones modificadas por los diferentes tensoactivos y W/O/S/A para las emulsiones modificadas con tensoactivos y co-tensoactivos.

#### **4.3.1. Emulsiones W/O**

Las emulsiones crudo en agua se prepararon de acuerdo a la bibliografía que establece que una relación 30/70 %wt es la más adecuada para realizar estudios de estabilidad [36, 5, 10, 11]. Para obtener la emulsión de mezcla crudo en agua se utilizó un agitador mecánico IKA Modelo RW20 digital con una hélice IKA Modelo R 1342 de 4 palas, mezclando las fases por un tiempo de 20 minutos a 200 r.p.m.

A dicha emulsión se le llamó emulsión de referencia, siendo esta el parámetro de comparación para la evaluación del resto de las formulaciones modificadas con surfactantes y posteriormente con los co-tensoactivos.

#### **4.3.2. Emulsiones W/O/S**

La emulsión formada en el apartado anterior se modificó con tres diferentes tensoactivos a una proporción 30/70/1 % wt y a las mismas circunstancias de agitación que para el caso de la emulsión W/O, obteniendo así, emulsiones modificadas, las cuales fueron caracterizadas por diferentes técnicas, para evaluar el efecto en las mismas.

#### **4.3.3. Emulsiones W/O/S/A**

Para las emulsiones cambiadas con co-tensoactivos, se procedió a la proporción 30/70, aunque para esta situación cada tensoactivo se añadió a la etapa fluida a una concentración del 1.0%wt; para la evaluación de los co-tensoactivos, éstos se añadieron a dos cantidades distintas de 0,5 y 3%wt respecto a la primera emulsión. Cuando se añadieron los agentes emulsificantes, la mezcla se sometió a una agitación mecánica durante 20 minutos a una velocidad de 200 r.p.m. para lograr una combinación homogénea para su representación resultante.

### **4.4. Técnicas de caracterización**

El procedimiento que se usó para obtener las propiedades físico-químicas de cada componente de las diferentes emulsiones se muestra a continuación.

#### **4.4.1. Caracterización SARA**

La técnica para el fraccionamiento SARA del petróleo crudo depende predominantemente de la norma ASTM D4124-97 (Apéndice B), que implica la disolubilidad y la extremidad de cada porción en varios disolventes o combinaciones de ellos. La Figura 4.1 muestra un diagrama de flujo de la partición de las porciones añadiendo primero n-heptano al petróleo crudo para adquirir las divisiones insolubles, que se comparan con los asfaltenos, y las

divisiones solventes, que se relacionan con los maltenos, como indica la técnica de la norma ASTM D3279-97 (Apéndice C). Una vez obtenidos, se aíslan las fracciones de saturados, aromáticos y resinas mediante la estrategia de cromatografía de fluidos de segmento abierto.

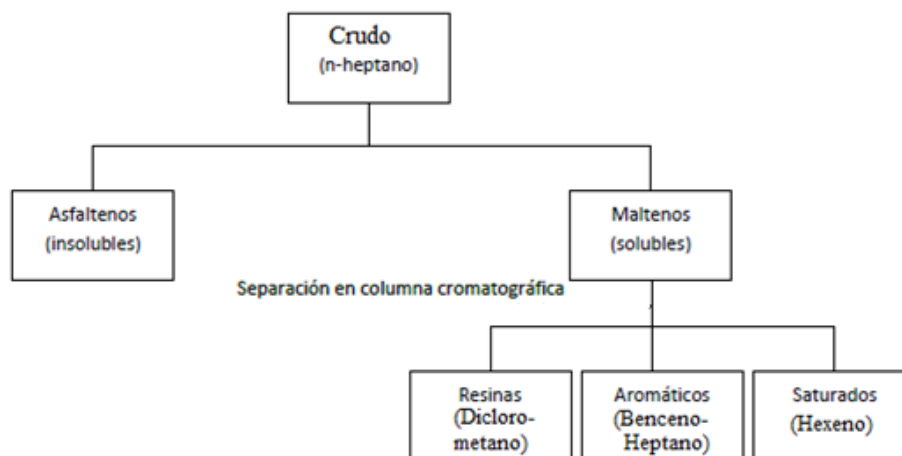


Figura 4.1. Diagrama de flujo del proceso del fraccionamiento SARA.

#### 4.4.2. Análisis composicional por cromatografía de gases

El estudio elemental del crudo se determinó empleando la norma ASTM D7169-11 (Apéndice D), se pesó 1 mg del crudo diluido en THF, a continuación, se inyectó en un cromatógrafo de gases Agilent 6890 series para obtener las señales características.

#### 4.4.3. Determinación de la densidad, gravedad específica, °API e índice de refracción

La captación de los parámetros de densidad, gravedad específica y °API se determinaron mediante un densímetro DMATM 5000M de Anton Para, inyectando aproximadamente 3 mL de la muestra en el equipo y tomando lectura de los valores a una temperatura de 15.6°C, como lo establece la metodología ASTM D7042-04 (Apéndice E). Posteriormente se realizó un estudio del efecto de la temperatura sobre la densidad y para la determinación del índice de refracción se utilizó un refractómetro Anton Paar, Abbemat 300, colocando una alícuota en el orificio de medición.

#### **4.4.4. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier**

Con el uso de la espectroscopía FTIR pueden determinarse grupos funcionales como carbonilos, anillos aromáticos, cadenas alquílicas, etc, en el crudo. Para este análisis se empleó el espectrofotómetro Perkin Elmer Spectrum 100, colocando una gota de muestra en el equipo, haciendo la medición en una ventana de 600 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  con 12 barridos para obtener los resultados.

#### **4.4.5. Determinación del tamaño promedio de gota y distribución**

La adquisición del tamaño de la gota y la forma de las formulaciones se completó con un analizador de dispersión de luz, Malvern Instrument Zetazizer, Modelo Nano ZS. Para el avance de la prueba, se preparó un arreglo de prueba a 100  $\text{mg L}^{-1}$  (pesando 0.01 g y diluyendo a 100 mL con ciclohexano) utilizando el índice de refracción previamente obtenido en un refractómetro Abbemat 300 de Anton Paar; dato requerido para hacer el análisis. Logrado esto, se tomaron alrededor de 2 mL para llenar la celda del equipo y llevar a cabo la determinación.

#### **4.4.6. Determinación de la tensión superficial**

Para obtener la tensión interfacial tentativamente, se utilizan las condiciones encontradas en el apartado 3.5.5; para utilizarlas, es importante calcular dos límites, que son el punto de contacto y el espesor de la alícuota.

Para decidir el punto de contacto del ejemplo, se dejó caer una gota de la emulsión sobre una superficie resistente, se eligió el acero tratado como sustrato para esta prueba para imitar el material del que están hechas las tuberías que transportan el petróleo sin refinar. También era importante cuantificar los elementos de la gota, el nivel y la envergadura, para la evaluación de la tensión interfacial.

La densidad se obtuvo previamente con un densímetro, Anton Paar, Modelo DMATM 5000M, que tiene como patrón de actividad un tubo vibratorio. Se introdujeron tres mL de

prueba en el cilindro, evitando hacer burbujas. Una vez alcanzada la temperatura ideal para la investigación, se peritó el espesor de la emulsión; esta estimación se actuó en tres ocasiones para validar los resultados obtenidos. Los dos límites exploratorios determinados de antemano permiten asegurar la presión interfacial.

#### **4.4.7. Microscopía óptica**

Para tomar las micrografías usó un microscopio petrográfico, Carl Zeiss, colocando las muestras sobre un portaobjetos de vidrio, procurando formar una capa fina para permitir el paso de luz del equipo, posterior a esto se tomaron las micrografías.

#### **4.4.8. Resonancia magnética nuclear**

La espectroscopia de reverberación atómica atractiva es un procedimiento utilizado esencialmente en el esclarecimiento de diseños subatómicos, a pesar de que también puede utilizarse con fines cuantitativos. Este estudio se realizó para los distintos tensoactivos mediante estrategias de  $^{13}\text{C}$  y  $^1\text{H}$  utilizando un espectrómetro Bruker, Ascend<sup>TM</sup> 400. Se utilizó una disposición de cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) con un punto de inclinación de  $75^\circ$  utilizando un tubo de vidrio de 5 mm de medida y se utilizó tetrametilsilano (TMS) como estándar de referencia interior.

#### **4.4.9. Análisis térmico (TGA y DSC)**

Para realizar los análisis térmicos se utilizó un DSC/TGA, Mettler Toledo, Serie B543676283 pesando 6.61 mg de la muestra en una charola de aluminio, el estudio se llevó a cabo en una ventana de temperatura ambiente hasta  $500^\circ\text{C}$  en atmósfera inerte con incrementos de  $5^\circ\text{C min}^{-1}$  obteniendo finalmente los termogramas correspondientes a cada técnica.

#### **4.4.10. Estabilidad de las emulsiones por la prueba de jarras**

Para la evaluación de la estabilidad de las emulsiones se realizó la prueba de jarras, con el fin de observar el comportamiento de las mismas a lo largo del tiempo.

Como primer paso, se tomaron 8 mL de muestra de las emulsiones formadas, estas se insertaron de manera cuidadosa en recipientes de volumen conocido procurando no manchar las paredes. Posteriormente el recipiente se tapó y se colocó en una superficie nivelada en un cuarto a temperatura estable.

Las observaciones se recabaron diariamente durante la primera semana del estudio, posteriormente cada tres días, después cada semana y se continuó desplazando el intervalo de tiempo para la prueba; estudiando la calidad entre las fases y el volumen separado a lo largo del tiempo.

#### **4.4.11. Determinación de la concentración micelar crítica (CMC)**

Experimentalmente, el valor de la concentración micelar crítica se calcula por diversos métodos donde se mide el cambio de alguna propiedad, para este proyecto este parámetro se calculó relacionando la tensión interfacial (apartado 3.3.5), la conductividad y dispersión dinámica de luz con respecto a la variación de la concentración de cada tensoactivo. Un cambio en la pendiente y tendencia de la propiedad estudiada indicará el punto de la CMC.

##### **4.4.11.1. Dispersión dinámica de luz (DLS)**

La dispersión dinámica de luz, es una metodología para medir el tamaño y forma de tamaño de moléculas, partículas y agregados típicamente, las aplicaciones del método es la calificación de partículas, emulsiones o moléculas dispersas o disueltas en un medio húmedo. Para la experimentación como primer paso se preparó una solución problema a  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  de cada tensoactivo en agua desionizada, con una agitación de 300 r.p.m., posteriormente se tomó aproximadamente 3 mL de la muestra y se procedió al estudio en un analizador de dispersión de luz, Malvern Instrument Zetazizer, Modelo Nano ZS. Una vez observado el cambio de linealidad de la propiedad se procedió a hacer el ajuste en la concentración de la solución problema, para encontrar el intervalo de la CMC para cada tensoactivo.

#### **4.4.11.2. Conductimetría**

Para medir la conductividad se ocupó un conductímetro HM digital EC-3, como paso inicial se calibró el equipo en una solución de 0.1 M de NaCl, obteniendo número cercano a 4.5-5 mS cm<sup>-1</sup>, posteriormente se sumerge el electrodo en la muestra. El equipo calcula internamente las constantes del electrodo con base en la solución estándar de NaCl y como resultado se aproxima la conductividad. El procedimiento para la obtención de la CMC fue el descrito en el capítulo anterior respetando la tendencia de la propiedad de conductividad.

#### **4.4.12. Potencial Z**

El potencial zeta es una propiedad que actúa sobre el potencial electrocinético en marcos coloidales; según una perspectiva actual, es el potencial eléctrico en la doble capa interfacial. La estimación del potencial zeta permite retratar y esperar la forma de comportamiento de los sólidos y partículas claramente visibles en suspensiones fluidas en un gran número de aplicaciones especializadas. En las suspensiones fluidas, el potencial zeta es una proporción de la fascinación/aversión entre las partículas cargadas electrostáticamente, lo que permite concentrarse en la solidez de las emulsiones.

Este análisis se llevó a cabo mediante el equipo de marca Malvern, modelo Zetasizer estudiando los sistemas emulsionados sin modificar y modificadas, utilizando un medio acuo-orgánico a 1000 ppm, el cual permite la desestabilización del coloide con la finalidad que la corriente eléctrica pase por todas las partículas y se obtenga una medición correcta del análisis. Se varió el pH de 1 a 14 utilizando HCl 0.1 M y NaOH 0.1 M, para observar el efecto dispersivo en las emulsiones.

#### **4.4.13. Estudio reológico**

El espesor del petróleo crudo y de las emulsiones se recopilaron utilizando un reómetro rotacional, Anton Paar, modelo MCR-501, que utiliza un cálculo de cámara concéntrica CC27. Este equipo utiliza la pauta de la viscosimetría rotacional; estima la consistencia captando la fuerza esperada para girar un eje empapado en el ejemplo líquido a velocidad



constante. La fuerza se corresponde con la obstrucción pegajosa en el eje inundado y, por tanto, con el espesor del líquido. Los índices F y G muestran las directrices de la ASTM que supervisan la técnica de estimación y la norma de actividad para esta revisión.

Para realizar las mediciones de la viscosidad colocando aproximadamente 19 mL de la muestra en el compartimiento de la geometría y se procedió al análisis, haciendo un barrido de velocidad de corte desde 0.1 a 1000 s<sup>-1</sup>, 20 a 60°C y a presión ambiental obteniendo finalmente el comportamiento reológico para un acumulado de 21 muestras incluyendo el crudo, la emulsión W/O y las emulsiones modificadas por los tensoactivos y co-tensoactivos.

#### **4.4.14. Determinación de la viscosidad dinámica**

Para determinar la viscosidad dinámica del crudo usado, se usó un viscosímetro electromagnético de fuerza constante (Cambridge Applied Systems Inc., modelo SPL440), a presión atmosférica y en un rango de temperatura de 35 hasta 85°C con incrementos de 5°C. El principio de operación se muestra en los apéndices H e I, el procedimiento a seguir puede ser modificado dependiendo del tipo de muestra a estudiar.

La temperatura del viscosímetro es medida mediante un sensor de temperatura de resistencia (RTD, por sus siglas en inglés), cuyo material es el platino colocado en la base de la cámara de medición. Dado que el espesor del líquido fluctúa totalmente con la temperatura, es fundamental conocer la temperatura exacta de la cámara de estimación. Para decidir los valores precisos de consistencia, es vital completar un ajuste cauteloso del instrumento, así como el buscador de temperatura de obstrucción (RTD) y el transductor de tensión que se utilizará en las estimaciones.

#### **4.4.15. Determinación del modelo matemático de los sistemas emulsionados**

La determinación del modelo matemático se desarrolló por medio del software Minitab 18 utilizando los datos experimentales obtenidos del estudio del comportamiento reológico de cada sistema emulsionado. Para obtener el modelo se realizó un análisis de varianza ANOVA el cual implica un ajuste de regresión lineal o no lineal, según sea el caso, evaluando el efecto

de la variable dependiente (viscosidad) en relación al cambio de las variables independientes (temperatura, velocidad de corte, concentración del co-tensioactivo, presión), obteniendo finalmente una ecuación matemática por cada variable categórica.

## **Capítulo 5. Análisis y resultados**

En el siguiente capítulo se muestran los frutos alcanzados del desarrollo del proyecto incluyendo la caracterización de los componentes que conforman las emulsiones, así como los análisis de los mismos en mezcla.

### **5.1. Caracterización del crudo**

El petróleo en su estado natural es una mezcla de compuestos de naturaleza orgánica de estructura variada y de pesos moleculares diferentes, por presentar una gran variación en sus características propias. Debido a esto, es necesaria la realización periódica de una caracterización físico-química global, que permita determinar su composición y características para lograr obtener el mejor rendimiento del producto y la comprensión de su comportamiento en cada etapa que implique su manejo. Evaluar un crudo significa encontrar la funcionalidad que rige el comportamiento termodinámico y cinético de los distintos parámetros que determinan el espectro de alternativas de aplicación de cada crudo y posibles mezclas a refinar. En el apartado siguiente se muestra la caracterización realizada para el crudo que se empleó para el desarrollo del proyecto.

#### **5.1.1. Análisis SARA**

Para el desarrollo del trabajo se utilizó un crudo pesado cuya caracterización por medio de un análisis SARA que se llevó a cabo por las normas ASTM D-6560 para la separación de los inorgánicos y asfaltenos y para el resto de los componentes por medio de la norma D4124-97 presentando en la Tabla 5.1 los resultados de este análisis.

Tabla 5.1. Análisis SARA para el crudo estudiado.

<b>Fración</b>	<b>%wt</b>
Saturados	24.53
Aromáticos	43.19
Resinas	18.48
Asfaltenos	13.79

Con base a los resultados obtenidos de las pruebas anteriores se establece que el crudo estudiado es el tipo nafténico por su valor en la relación resinas/ asfaltenos (1.34), además de tener un mayor porcentaje de componentes de cadenas largas con más de 30 carbonos en su estructura.

### **5.1.2. Análisis composicional por cromatografía de gases**

Posteriormente, se realizó un análisis composicional a dicho crudo por la norma ASTM D7169-11 mostrando los resultados en la Tabla 5.2 los valores obtenidos.

### **5.1.3. Determinación de la densidad, gravedad específica y °API**

Se obtuvieron los valores de densidad, gravedad específica y °API, a la temperatura de 15.6°C apegado a la norma ASTM mostrando los resultados en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3. Valores de densidad y gravedad API obtenidos.

Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	0.9986
Gravedad específica (g/cm <sup>3</sup> )	0.9995
°API	10.30

Con los valores de las propiedades anteriormente reportadas se establece que se trata de un crudo pesado en comparación con la clasificación de grados °API con una densidad menor a la del agua.

Tabla 5.2. Análisis composicional para el crudo estudiado.

Componente	% wt	% Mol	Componente	% wt	% Mol
C <sub>3</sub>	0.02	0.13	C <sub>14</sub>	0.87	1.64
iC <sub>4</sub>	0.05	0.30	C <sub>15</sub>	0.78	1.35
nC <sub>4</sub>	0.10	0.62	C <sub>16</sub>	0.60	0.96
iC <sub>5</sub>	0.25	1.23	C <sub>17</sub>	0.32	0.49
nC <sub>5</sub>	0.19	0.95	C <sub>18</sub>	0.34	0.48
Ciclo-C <sub>5</sub>	0.29	1.50	C <sub>19</sub>	0.17	0.23
C <sub>6</sub>	0.45	1.91	C <sub>20</sub>	0.13	0.18
Metil-ciclo-C <sub>5</sub>	1.05	4.50	C <sub>21</sub>	0.09	0.11
Benceno	0.29	1.35	C <sub>22</sub>	0.11	0.12
Ciclo-C <sub>6</sub>	0.30	1.33	C <sub>23</sub>	0.08	0.09
C <sub>7</sub>	0.64	2.34	C <sub>24</sub>	0.08	0.08
Metil-ciclo-C <sub>6</sub>	0.42	1.54	C <sub>25</sub>	0.07	0.07
Tolueno	0.09	0.35	C <sub>26</sub>	0.07	0.07
C <sub>8</sub>	1.22	3.89	C <sub>27</sub>	0.10	0.10
C <sub>2</sub> -benceno	0.13	0.45	C <sub>28</sub>	0.06	0.05
M&P-xileno	0.15	0.50	C <sub>29</sub>	0.07	0.06
O-xileno	0.19	0.64	C <sub>30+</sub>	82.56	51.19
C <sub>9</sub>	1.41	3.94	∑C <sub>n</sub>	100.00	100.00
C <sub>10</sub>	2.57	6.89			
C <sub>11</sub>	1.26	3.08			
C <sub>12</sub>	1.49	3.32			
C <sub>13</sub>	0.96	1.96			

### 5.1.3.1. Análisis del comportamiento de la densidad del crudo estudiado

La medición de la densidad del crudo estudiado se llevó a cabo usando el densímetro del apartado anterior en un intervalo de temperatura de 15.6 a 90°C y a presión atmosférica, este análisis se realizó en 5 corridas con la obtención de 10 valores por cada corrida, obteniendo un total de 50 repeticiones para cada medición. Como se puede apreciar en la Figura 5.1 el crudo presenta una densidad de comportamiento lineal a medida que aumenta la temperatura. Este comportamiento indica que el valor de la densidad va a ser menor proporcionalmente.

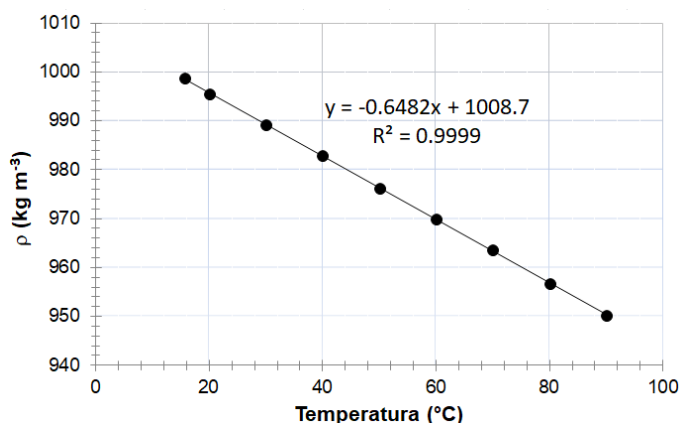


Figura 5.1. Efecto de la temperatura en la densidad del crudo estudiado.

### 5.1.3.2. Índice de refracción del crudo estudiado

El estudio del índice de refracción del crudo estudiado se llevó a cabo mediante un refractómetro Abbemat 300 de Anton Para, en un intervalo de temperatura de 20 a 80°C con incremento de 10°C, realizando un total de 50 mediciones para este estudio.

Analizando la Figura 5.2, el índice de refracción presenta una linealidad proporcional al aumento de la temperatura a lo largo del estudio; este análisis es de suma importancia, dado que para la obtención del tamaño de gota y distribución de cada muestra, estos valores son requeridos por el software para la obtención de los resultados de las pruebas antes mencionadas.

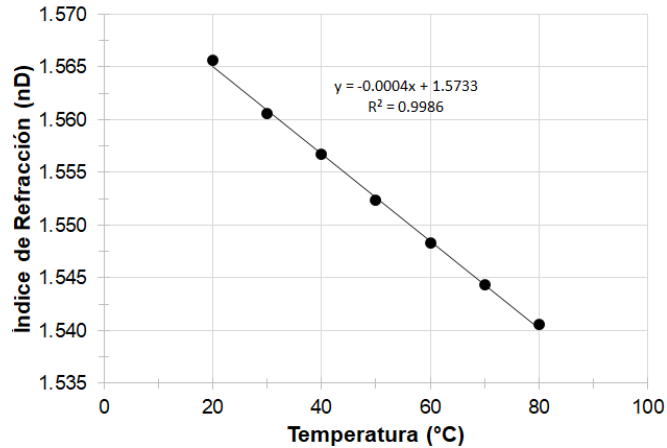


Figura 5.2. Efecto de la temperatura en el índice de refracción del crudo estudiado.

#### 5.1.4. Espectro infrarrojo por transformada de Fourier

El espectro FTIR del crudo se muestra en la Figura 5.3, con la traza de estiramientos de metilos (-CH<sub>3</sub>) y metilenos (=CH<sub>2</sub>) en la región de 2800-3300 cm<sup>-1</sup>, también se tiene una absorción característica de CH<sub>3</sub> a de 1375-1380 cm<sup>-1</sup> y una de CH<sub>2</sub> de 1450-1485 cm<sup>-1</sup>, hay presencia de una banda de alargamiento C=O a 1725 cm<sup>-1</sup> aproximadamente, existe vibración de alargamiento C=C en la región de 1600-1675 cm<sup>-1</sup> (bandas débiles), todas las señales anteriores corresponden a señales características del crudo [66].

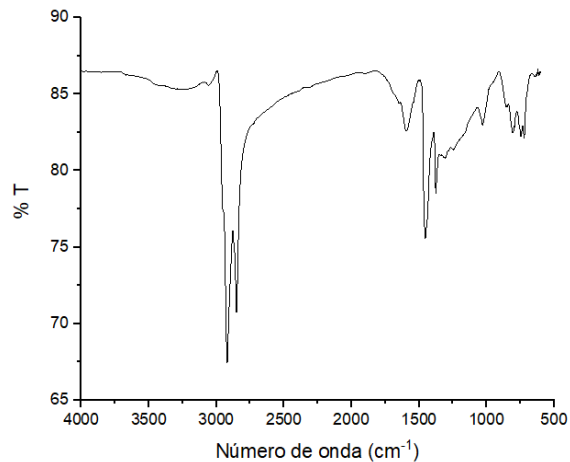


Figura 5.3. Espectro FTIR del crudo.

### 5.1.5. Determinación de la distribución y tamaño de aglomerado

El estudio de la distribución y tamaño de aglomerado es de suma importancia, debido a que esta propiedad tiene gran influencia en las características físico-químicas del sistema cuando se encuentre emulsionado, en la Figura 5.4 se muestra la gráfica resultante de este estudio para el crudo.

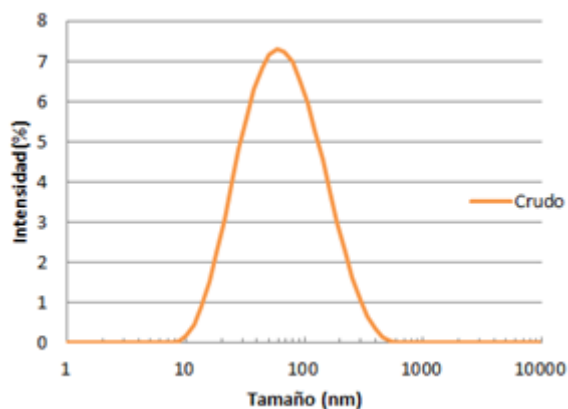


Figura 5.4. Distribución del tamaño de aglomerado del crudo.

El crudo estudiado presenta un índice de refracción de 1.5758, valor requerido por el equipo donde se realiza el estudio debido, a que la técnica involucra propiedades lumínicas de la muestra estudiada. Como resultado de este análisis se tiene un tamaño de aglomerado promedio de 52 nm y una distribución unimodal monodispersa, lo que indica que en promedio el crudo presenta un solo tamaño de aglomerado [67].

### 5.1.6. Determinación de la tensión superficial

La obtención de la tensión interfacial del crudo se llevó a cabo mediante las ecuaciones (ec. 1 y 2) que se ubican en el apartado 3.5.5.1, se requieren de parámetros como las dimensiones y ángulo de contacto de la gota al estar en contacto con el sustrato (placa de acero inoxidable) para la aplicación de dichas fórmulas. En la Figura 5.5 se muestra el ángulo de contacto del crudo en contacto con el sustrato. Este valor de tensión indica que el crudo tiene una mayor tensión superficial en comparación con la del agua ( $9.4178 \text{ mN m}^{-1}$ ).



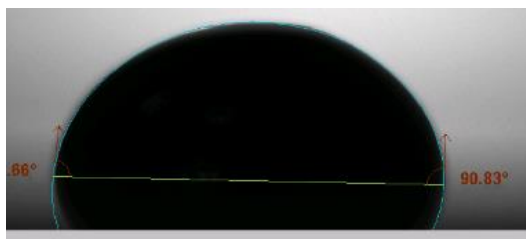


Figura 5.5. Ángulo de contacto de una gota de crudo sobre un sustrato de acero inoxidable.

Con la imagen tomada en el tensiómetro se tomaron las dimensiones de la gota y se procedió al cálculo de la tensión interfacial del crudo mostrando en la Tabla 5.4 los resultados correspondientes. Estos valores indican que el crudo por ser mayor que la tensión del agua, éste posee una mayor fuerza de atracción en sus moléculas lo que requerirá una mayor fuerza en la ruptura de su estado de equilibrio intermolecular [68].

Tabla 5.4. Obtención de la tensión interfacial del crudo.

<b>Muestra</b>	<b>Parámetros</b>	<b>Tensión superficial</b> ( $\gamma$ [=] $\text{mN m}^{-1}$ )
Agua	$r = 0.0025 \text{ m}$ $h = 0.0016 \text{ m}$ $\rho_{\text{muestra}} = 1000 \text{ kg/m}^3$ $\rho_{\text{aire}} = 1 \text{ kg/m}^3$ $\theta = 80^\circ$	9.4178
Crudo	$r = 0.0025 \text{ m}$ $h = 0.0016 \text{ m}$ $\rho_{\text{muestra}} = 989.9 \text{ kg/m}^3$ $\rho_{\text{aire}} = 1 \text{ kg/m}^3$ $\theta = 90^\circ$	14.001

### 5.1.7. Microscopía óptica

La microscopía es un método simple para apreciar la apariencia del crudo, en la Figura 5.6 se muestra la micrografía del crudo estudiado en este proyecto.

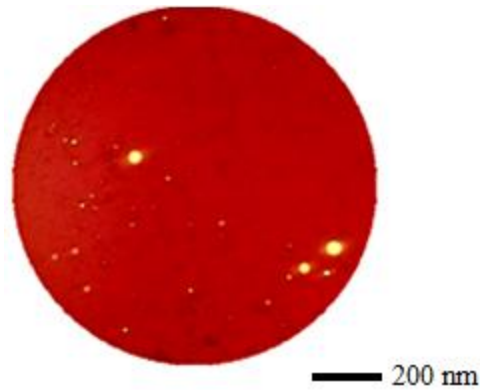


Figura 5.6. Micrografía del crudo.

Con lo obtenido en la micrografía se observa que las gotas más oscuras representan al tamaño del aglomerado característico de este crudo, es de un tamaño menor a 200 nm en comparación con la escala de la imagen, las manchas más brillantes representan el paso de la luz a través del crudo mal distribuido en el porta objetos usado para realizar el estudio

### 5.1.8. Estudio reológico

El estudio del comportamiento reológico del crudo se llevó a cabo en un intervalo de temperatura de 30 a 60°C y a velocidades de corte desde 0.1 a 100 s<sup>-1</sup>, a continuación, en la Figura 5.7 se muestra el efecto de la temperatura en la viscosidad del fluido.

Analizando a la Figura 5.7 el crudo presenta un comportamiento newtoniano desde las velocidades de corte de 0.01 hasta 10 s<sup>-1</sup> y a partir de este valor hasta 1000 s<sup>-1</sup> presenta un comportamiento no-newtoniano [69]. El crudo estudiado presenta un valor medio de viscosidad de 160 000 cP a la temperatura de 20°C y disminuye a medida que aumenta la temperatura, con un valor de 1000 cP a la temperatura de 75°C.

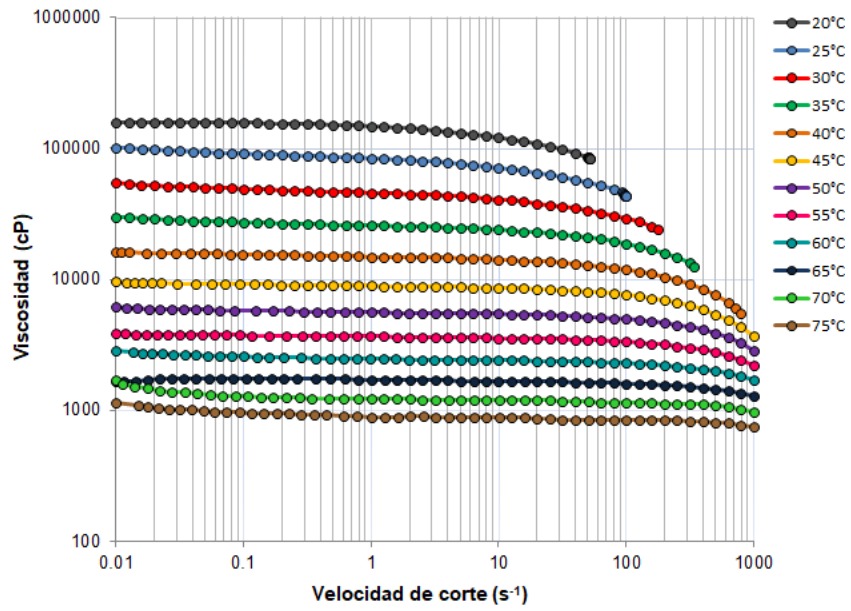


Figura 5.7. Comportamiento de la viscosidad del crudo en el intervalo de temperatura de 20 hasta 75°C a las velocidades de corte desde 0.01 hasta 1000 cm<sup>-1</sup>.

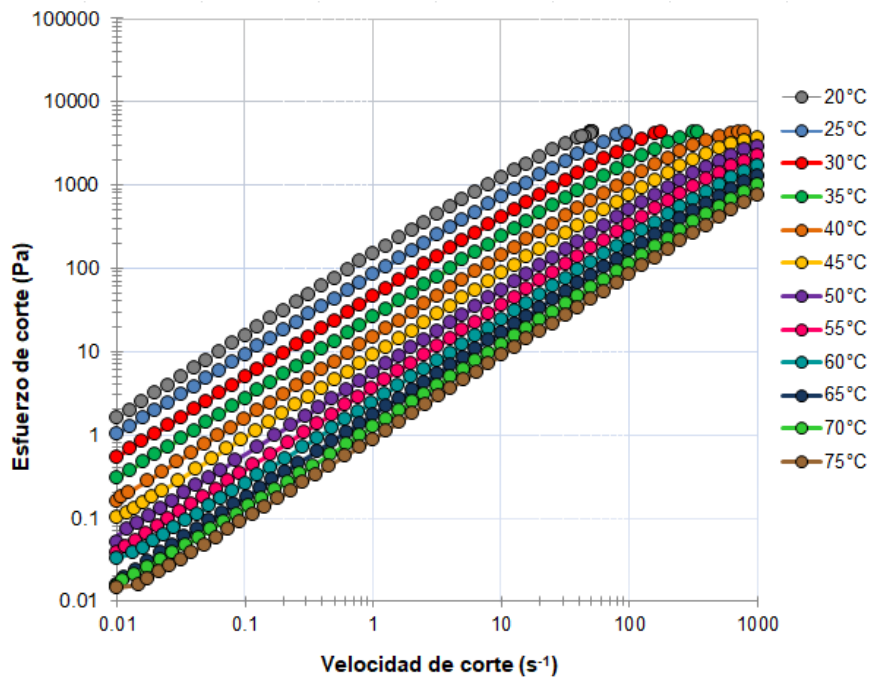


Figura 5.8. Comportamiento reológico del crudo analizado.

El comportamiento reológico se puede analizar relacionando la velocidad de corte vs el esfuerzo de corte como se muestra en la Figura 5.8, en la cual se observa una linealidad en la muestra desde la velocidad de corte de  $0.01$  a  $10 \text{ s}^{-1}$ , es decir, la velocidad de corte es proporcional al esfuerzo de corte confirmando el comportamiento newtoniano del crudo lo que se relaciona con el fácil manejo del mismo a esas condiciones y el comportamiento es inverso a medida que aumenta el índice de la velocidad de corte [70].

### 5.1.9. Determinación de la viscosidad dinámica del crudo estudiado

La determinación de la viscosidad dinámica del crudo en un intervalo de temperatura de  $35$  a  $95^\circ\text{C}$  y a presión atmosférica, tomando un total de 50 datos para cada temperatura, mostrando los resultados en la Figura 5.9 en la cual se observa un comportamiento exponencial de la viscosidad dinámica a medida que aumenta la temperatura del crudo estudiado [71].

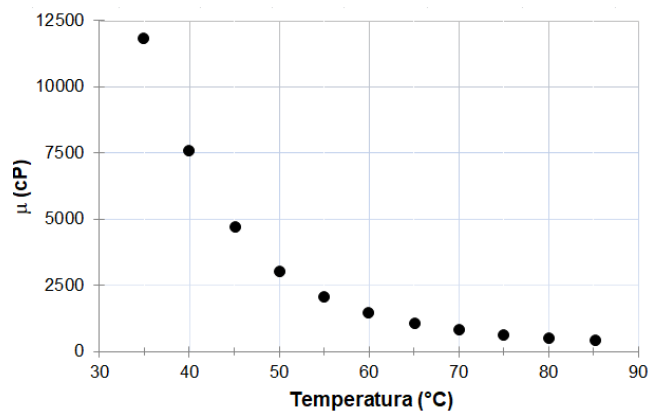


Figura 5.9. Comportamiento de la viscosidad dinámica en el intervalo de temperatura de  $35$  a  $85^\circ\text{C}$ .

### 5.2. Caracterización de los tensoactivos

Los tensoactivos no-iónicos utilizados para este proyecto son comerciales propios de la marca Química de Emulsificantes S. de R.L. de C.V., debido a esto algunas características de ellos son desconocidas. Se caracterizaron mediante diferentes técnicas para la





En la Figura 5.10 se observan 6 tipos de carbonos, es decir, 6 picos característicos, entre ellos algunos negativos, es decir, por debajo del 0 lo que indica señales correspondientes a metilos y metilenos. Se observan las señales correspondientes a los carbonos a 156.29 ppm correspondiente a carbonos aromáticos, 113.9 ppm carbono doble enlace carbono, 72.36 ppm correspondiente al solvente; 70.8, 70.62 y 70.57 ppm presentando un triplete de acuerdo a los carbonos tipo estérico, 67.33, 67.30, 67.22, 61.71 ppm correspondiente a carbonos enlazados a un OH, además de la ya mencionada señal negativa en cero.

Se observa en la Figura 5.11 los resultados de RMN de protón muestra que el tensioactivo analizado contiene 48 hidrógenos, en 7.2 y 6.8 ppm se observan los hidrógenos correspondientes a compuestos aromáticos, entre 3.7 y 3.9 ppm se observan los protones correspondientes a compuestos estéricos, en 2.5 ppm los compuestos aromáticos unidos a un metilo, mientras que entre 0 y 1 ppm se encuentran los protones correspondientes a metilos y metilenos.

Para el caso del espectro  $^1\text{H}$  el software del equipo permite hacer la integración del área bajo la curva determinando el número de hidrógenos correspondientes a la señal, al sumar estos valores se obtiene el número total de hidrógenos presentes en la molécula, el intervalo de picos determina el tipo de hidrógeno vecino respecto a la señal, lo que nos permite establecer el tipo de enlace de la estructura.

El ciclo de explicación para los diferentes tensioactivos es equivalente al de SAE10, contando la cantidad de carbonos e incorporando la región bajo la curva para decidir la cantidad de hidrógenos, por último, el diseño sintético comparado con cada tensioactivo se resuelve utilizando el procedimiento de RMN.

Con la gráfica de la Figura 5.12 se observan 23 carbonos, los cuales se encuentran agrupados de acuerdo al tipo de carbonos característicos de la molécula muestra. Se observan las señales correspondientes al solvente caracterizado por un triplete en 77.36, 77.04 y 76.72 ppm; 72.71, 71.57, 70.61, 70.56, 70.52 y 70.35 ppm presentando un sextuplete de acuerdo a los carbonos

tipo estérico, 61.86 y 61.68 ppm correspondiente a carbonos enlazados a un OH, además de la señal negativa en 15 y cero ppm correspondiente a los metilos y metilenos de la muestra.

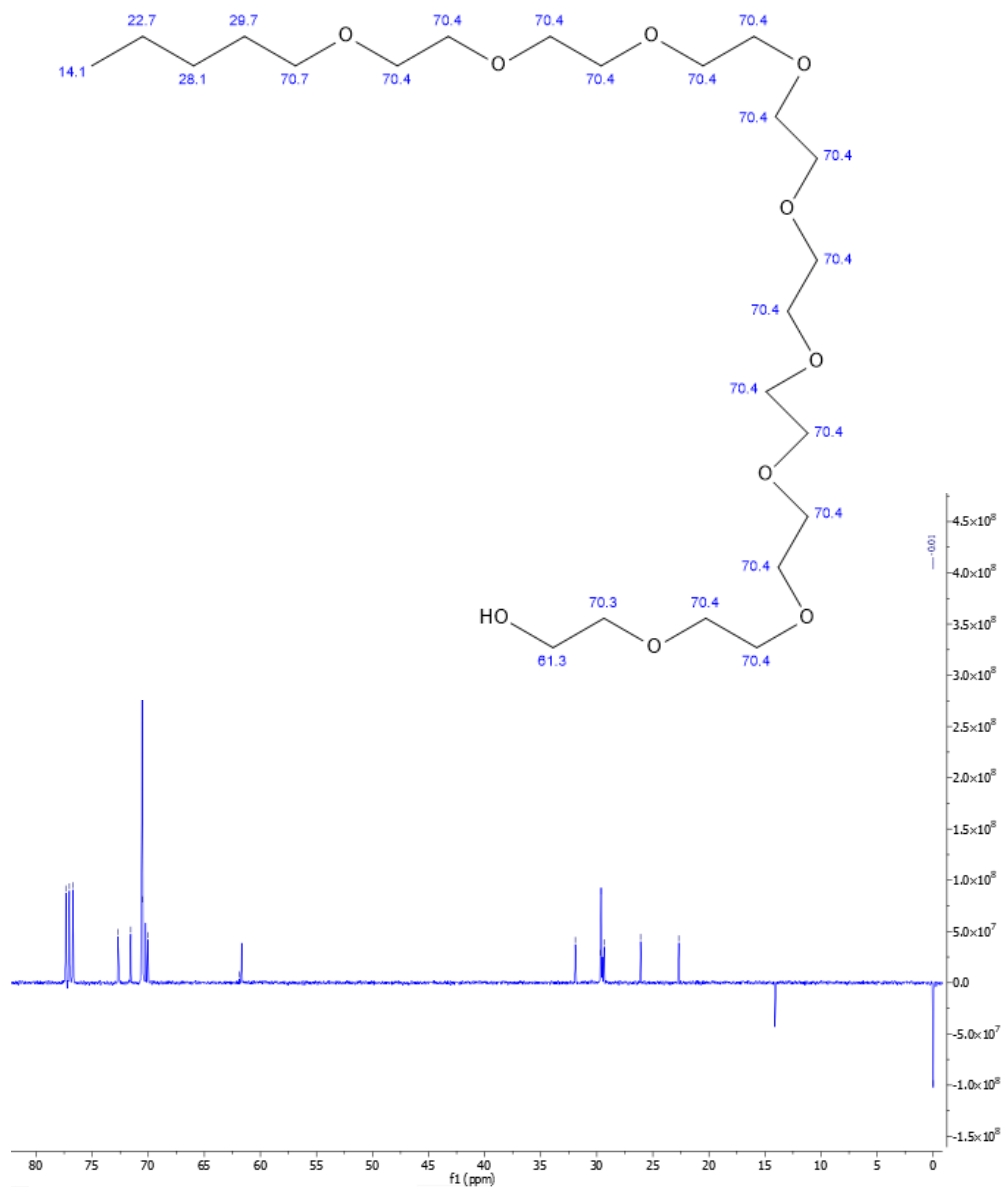


Figura 5.12. Espectro RMN del SALE9 por <sup>13</sup>C.





En la figura 5.13 los resultados de RMN de protón muestra que el surfactante analizado contiene 23 hidrógenos, en 7.35 ppm se observan los correspondientes a compuestos alifáticos, entre 3.7 y 3.9 ppm se observan las señales de compuestos estéricos, en 2.5 ppm los compuestos metilo, mientras que entre 0 y 1 ppm se encuentran los protones correspondientes a los metilenos.

De acuerdo a la Figura 5.14 se observan 18 carbonos, los cuales se encuentran agrupados de acuerdo al tipo de carbonos característicos de la molécula muestra. Se observan las señales correspondientes al solvente caracterizado por un triplete en 77.36, 77.04 y 76.72 ppm; 72.82, 72.57, 72.56 ppm presentando un triplete de acuerdo a los carbonos tipo estérico, 61.87 y 61.58 ppm correspondiente a carbonos enlazados a un OH, además de la señal en 29.67 y 29.62 correspondientes a carbonos del tipo R-CO, y picos negativos en 16.7 y cero ppm correspondiente a los metilos y metilenos.

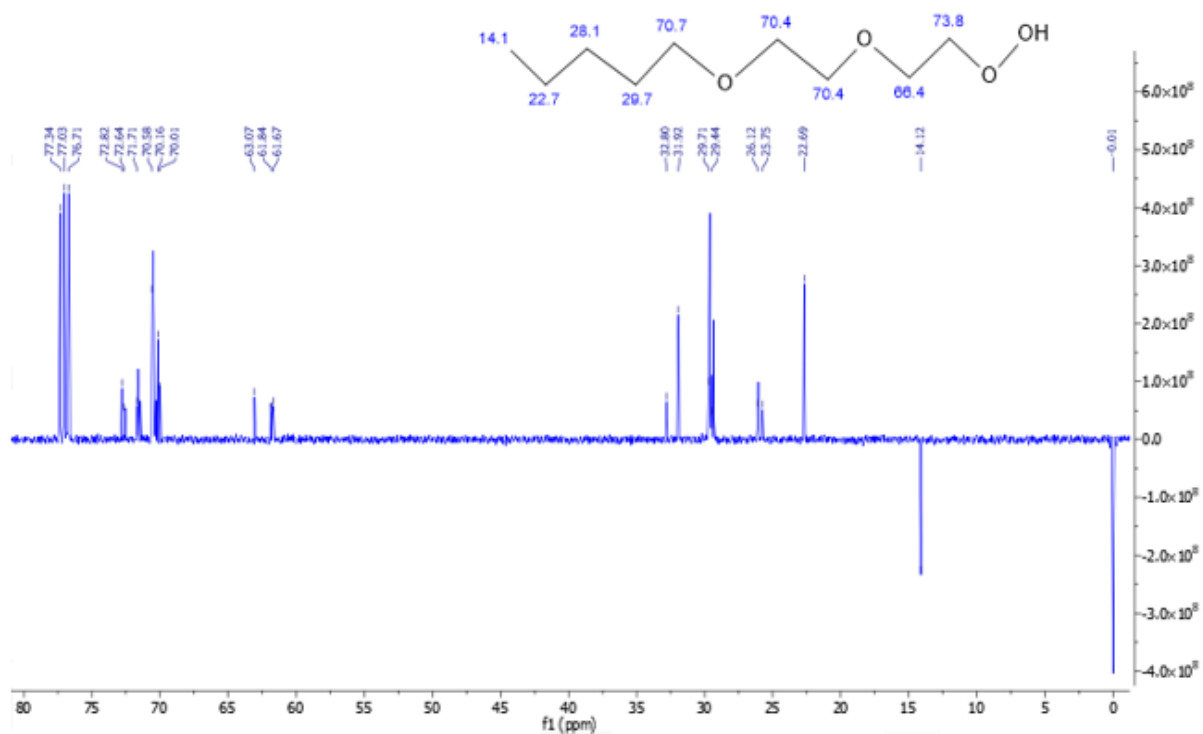


Figura 5.14. Espectro RMN del SALE3 por  $^{13}\text{C}$ .

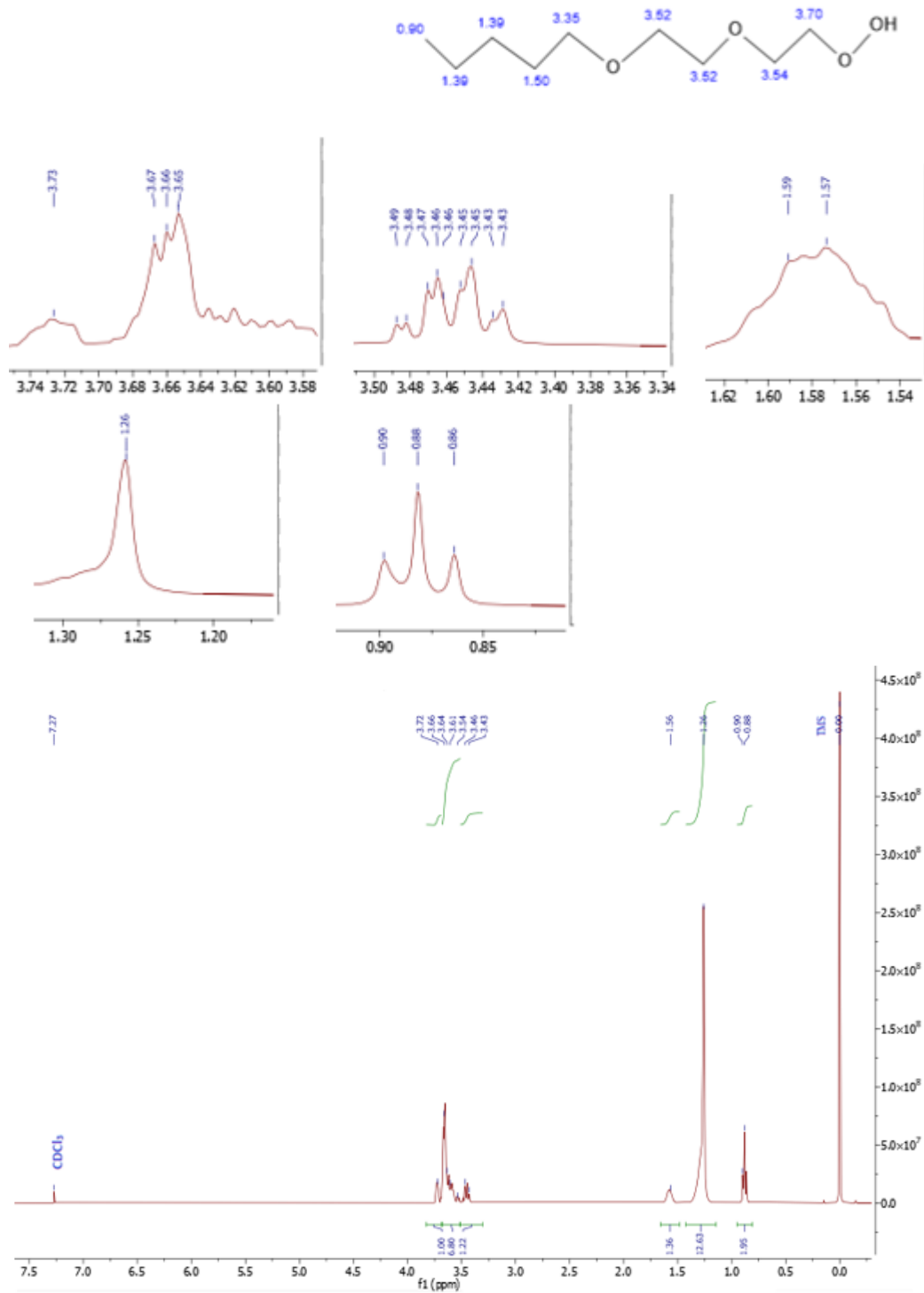
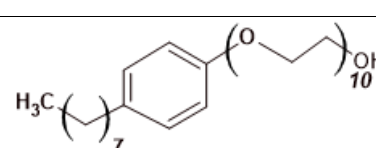
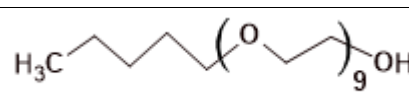
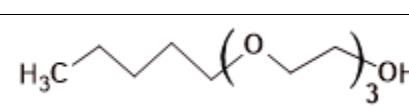


Figura 5.15. Espectro RMN del SALE3 por  $^1\text{H}$ .

En la Figura 5.15 se muestran los resultados de RMN de protón muestra que el surfactante analizado contiene 38 hidrógenos, entre 3.7 y 3.9 ppm se observan los protones correspondientes a compuestos estéricos, mientras que entre 0 y 1.5 ppm se encuentran los protones correspondientes a metilos y metilenos. Los compuestos SALE3 y SALE 9 resultan similares en el RMN salvo la longitud de sus cadenas hidrocarbonadas, por tanto, el número de protones presentes es menor.

De acuerdo a la elucidación de los espectros RMN se determinaron las estructuras químicas, así como la fórmula condensada correspondientes a cada uno de los tensoactivos, las cuales se muestran en Tabla 5.5.

Tabla 5.5. Estructura química y fórmula condensada de los tensoactivos.

Tensoactivo	Estructura química	Fórmula condensada
SAE10		C <sub>36</sub> H <sub>66</sub> O <sub>11</sub>
SALE 9		C <sub>23</sub> H <sub>48</sub> O <sub>10</sub>
SALE3		C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>

### 5.2.2. Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier

Los tensoactivos se caracterizaron por FTIR con la finalidad de conocer los grupos funcionales característicos de los mismos y corroborar la estructura obtenida en el análisis de RMN, presentado en las siguientes figuras los espectros característicos de cada uno de ellos.

Los grupos funcionales característicos de la estructura arrojada por el análisis de RMN del surfactante SAE10 se muestran en el espectro de la Figura 5.16. La banda a los 3500 cm<sup>-1</sup>

corresponde a estiramientos de enlaces OH molecular; estiramientos C-H aproximadamente a los  $2800\text{ cm}^{-1}$ ; las bandas correspondientes a los enlaces característicos de compuestos aromáticos C-H a  $2000\text{ cm}^{-1}$  y C=C a  $1678\text{ cm}^{-1}$  y la banda correspondiente a los ésteres en  $1250\text{ cm}^{-1}$  y alcoholes primarios a los  $1085\text{ cm}^{-1}$ .

Las diferencias más marcadas entre el surfactante SAE10 y los demás se observan en las bandas características de los compuestos aromáticos. Siendo los tensoactivos SALE3 y SALE9 muy similares estructuralmente hablando, es por ello que los espectros resultan ser similares (Figuras 5.17 y 5.18).

Las diferencias radican en la intensidad de las señales de los espectros SALE9 y SALE3, debido a que el tensoactivo SALE9 presenta una cadena de mayor longitud con mayor número de O presentes en su estructura y el SALE3 de misma cadena base, pero con menor número de O debido a que es una estructura química de menor tamaño.

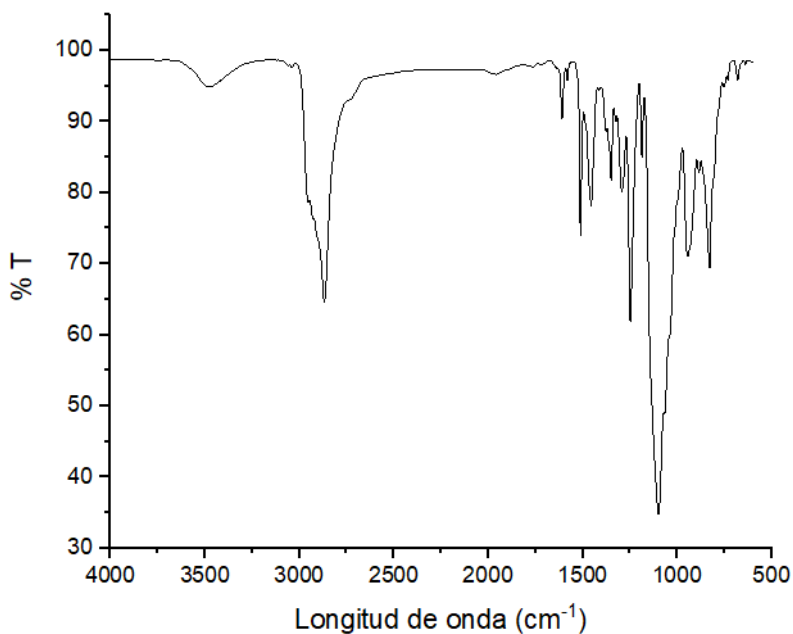


Figura 5.16. Espectro FTIR del SAE10.

De acuerdo a las figuras anteriores en ambos casos la banda a los  $3500\text{ cm}^{-1}$  corresponde a estiramientos de enlaces OH molecular; estiramientos C-H presentando un doblete aproximadamente a los  $2750\text{ cm}^{-1}$ ; la banda correspondiente a los ésteres en  $1250\text{ cm}^{-1}$  y alcoholes primarios a los  $1085\text{ cm}^{-1}$ . Ambos espectros presentan las mismas bandas características, con diferente intensidad ya que la longitud de la cadena es diferente.

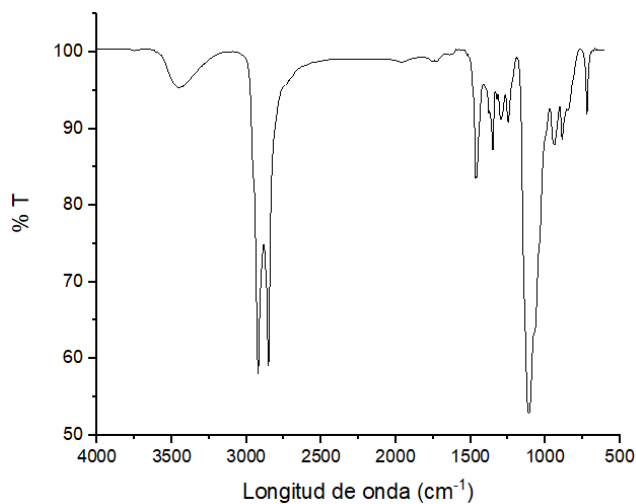


Figura 5.17. Espectro FTIR del SALE9.

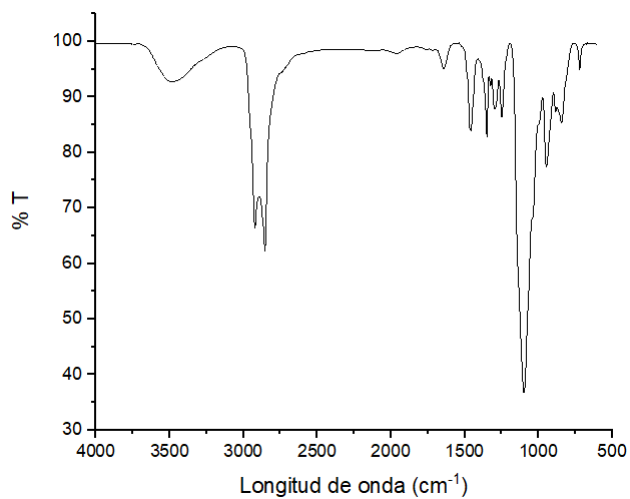


Figura 5.18. Espectro FTIR del SALE3.

De acuerdo a las figuras anteriores en ambos casos la banda a los  $3500\text{ cm}^{-1}$  corresponde a estiramientos de enlaces OH molecular; estiramientos C-H presentando un doblete aproximadamente a los  $2750\text{ cm}^{-1}$ ; la banda correspondiente a los ésteres en  $1250\text{ cm}^{-1}$  y alcoholes primarios a los  $1085\text{ cm}^{-1}$ . Ambos espectros presentan las mismas bandas características, con diferente intensidad ya que la longitud de la cadena es diferente.

### 5.2.3. Densidad e índice de refracción

La densidad es una magnitud que sirve para categorizar e identificar el comportamiento de una sustancia o material, dado que los tensoactivos se emplearon como modificadores del crudo, se determinó la densidad (Figura 5.19) e índice de refracción (Tabla 5.6) para líquido no iónico.

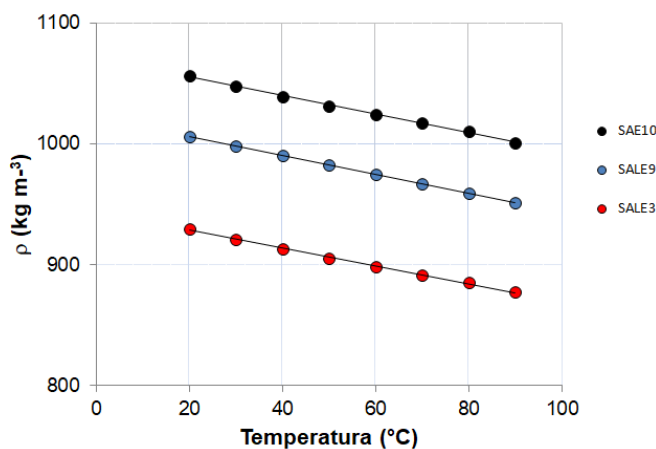


Figura 5.19. Efecto de la temperatura en la densidad de los tensoactivos.

De acuerdo con las cualidades anteriores, se observa que con el aumento de la temperatura disminuye la estimación del espesor, observándose un impacto similar en cada uno de los tensoactivos [72].

Para el estudio del tamaño de los aglomerados y como característica de la representación de los tensoactivos, la refracción no se ha establecido completamente para conocer el límite de las investigaciones adicionales.

Tabla 5.6. Índice de refracción de los tensoactivos.

Tensoactivo	Índice de refracción (nD)
SAE10	1.4886
SALE9	1.4555
SALE3	1.4511

#### 5.2.4. Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico del surfactante SAE10, mostrado en la Figura 5.20, muestra que la descomposición del material respecto a la temperatura comienza aproximadamente a los 200°C correspondiente a la deshidroxigenación del material, posterior a ello se observa una caída paulatina desde los 300°C correspondiente a la pérdida de materia orgánica hasta estabilizarse asintóticamente a los 410°C donde ya no existe surfactante en el equipo. En la primera derivada de la pérdida de peso se observa un esbozo del comportamiento del material al aplicarse temperatura, ya que la línea asintótica varía justamente en la temperatura a la cual la deshidroxilación termina y comienza la pérdida de materia orgánica, esto se representa mediante una parábola, la cual termina en la misma temperatura a la cual el surfactante ya no existe [73].



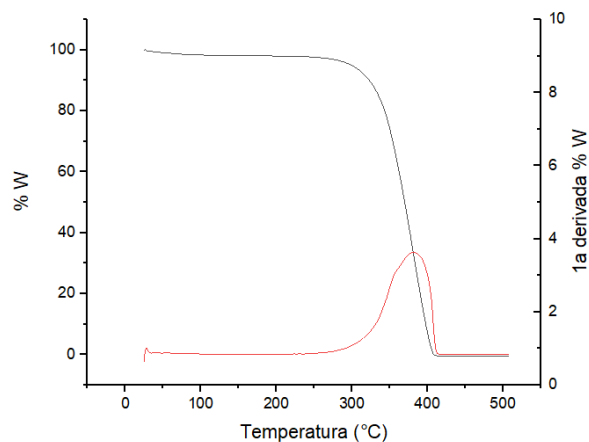


Figura 5.20. Termograma del SAE10.

A diferencia del surfactante SAE10 en la Figura 5.21 se observa que el proceso de deshidroxilación del material permite una ligera estabilización entre 100 y 150°C esto puede inferirse a la diferencia entre las moléculas del SAE10 respecto al SALE9, ya que la temperatura necesaria para descomponer un compuesto aromático no es la misma. La caída presentada en la gráfica de pérdida de peso termina a una temperatura similar, es decir, la descomposición se lleva a cabo a las mismas temperaturas.

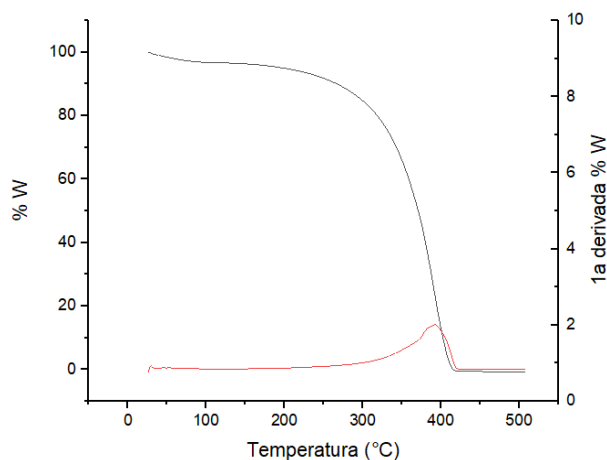


Figura 5.21. Termograma del SALE9.

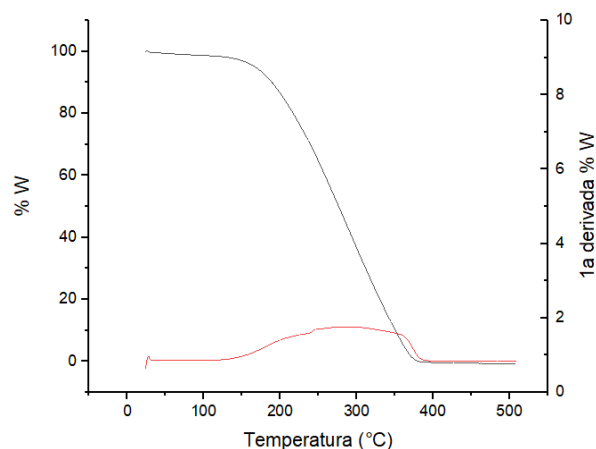


Figura 5.22. Termograma del SALE3.

La diferencia notoria entre las moléculas obtenidas por RMN entre los tensoactivos puede ser observado en los resultados de TGA del SALE3 (Figura 5.22), ya que la pérdida de peso es prácticamente una recta entre 150 y 375°C, es decir, la variación estructural del tensoactivo respecto a la temperatura es mayor en comparación a los demás, por tanto, la estabilidad térmica es menor.

### 5.2.5. Calorimetría diferencial de barrido

Los análisis de calorimetría diferencial de barrido muestran solamente un cambio de fase, el cual se alcanza hasta las temperaturas finales del análisis, esto debido a la estructura y fase del surfactante, ya que no presenta ningún cambio de fase hasta muy cercano a la temperatura de descomposición. Este cambio de fase se caracteriza por una fase exotérmica seguida de una endotérmica hasta terminar en la descomposición completa del material analizado [74]. En las Figuras 5.23, 5.24 y 5.25 se muestran los resultados de este estudio para cada agente tensoactivo.

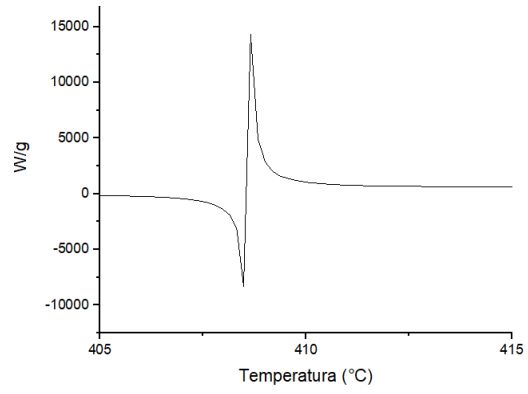


Figura 5.23. Curva DSC del SAE10.

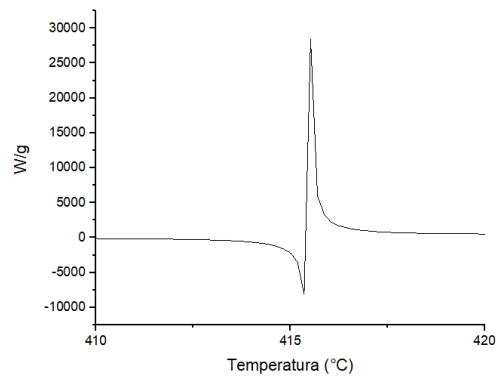


Figura 5.24. Curva DSC del SALE9.

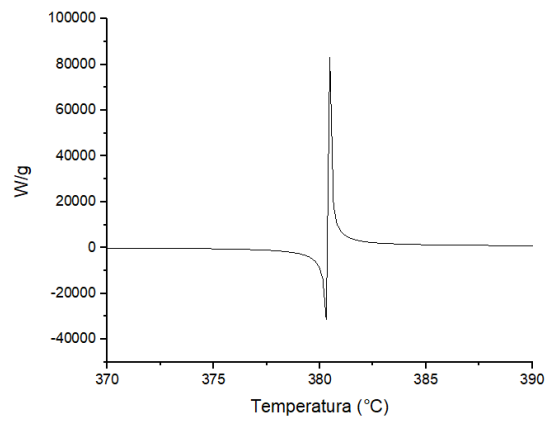


Figura 5.25. Curva DSC del SALE3.

### 5.2.6. Determinación de la concentración micelar crítica

El valor de la concentración micelar crítica se calculó mediante tres técnicas únicas que relacionan la diferencia de una propiedad en cuanto a la fijación del surfactante; la estima del CMC denota el cambio de potencia de la variable de comparación tentativa [75].

#### 5.2.6.1. Concentración micelar crítica por espectroscopía UV-vis

La diferencia de la CMC con respecto a la variedad de la centralización de cada uno de los tensioactivos nos permitió decidir la CMC por el procedimiento de UV-vis, partiendo de una disposición de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  del tensioactivo, debido a lo cual se obtuvo un gráfico con conmoción, por lo que los signos no podían valorarse claramente; en consecuencia, el tramo de revisión se modificó de  $10$  a  $100 \text{ mg L}^{-1}$  (Anexo A). En las figuras 5.26-5.31 se muestran las curvas de marca con los mejores resultados del examen con los gráficos relativos al principal subordinado de cada tensioactivo, trabajando con el aseguramiento de la CMC.

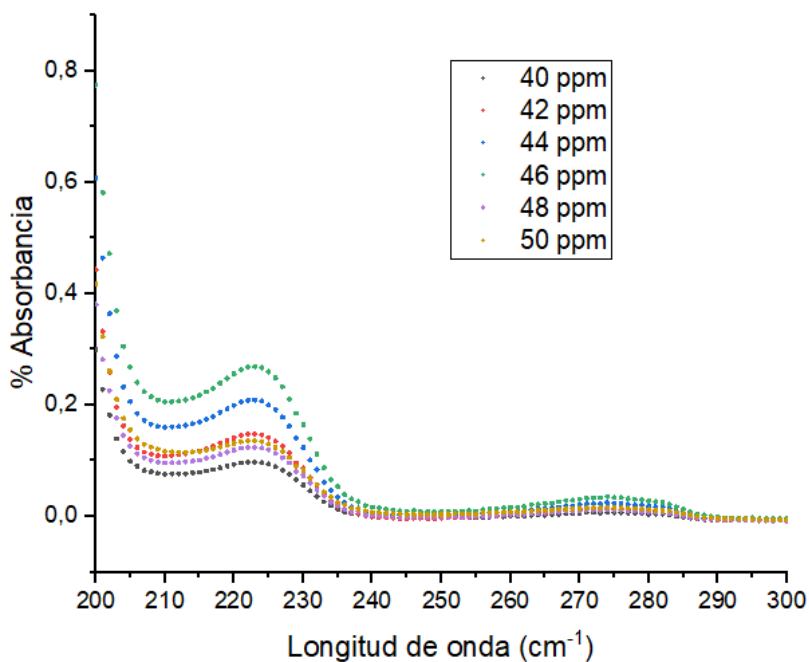


Figura 5.26. Intervalo de la CMC de SAE10.

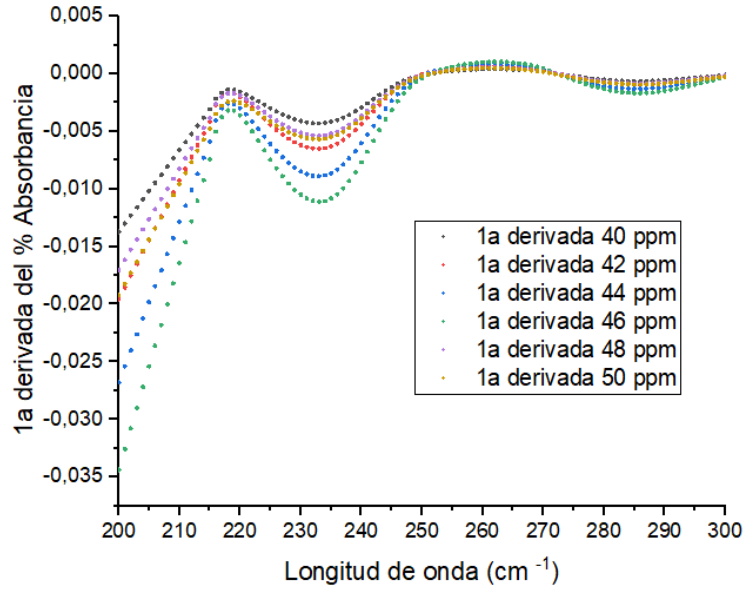


Figura 5.27. Primera derivada de la absorbancia de SAE10.

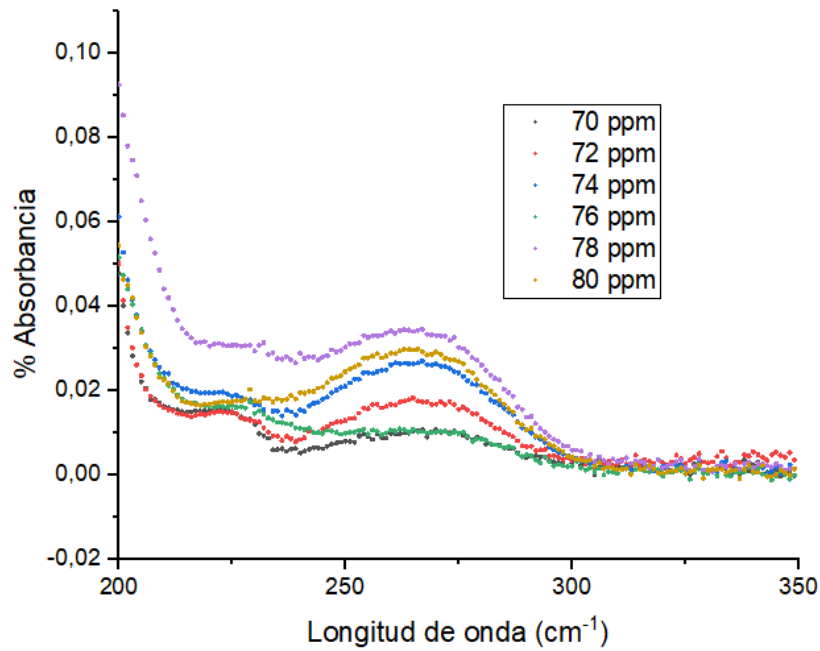


Figura 5.28. Intervalo de la CMC de SALE9.

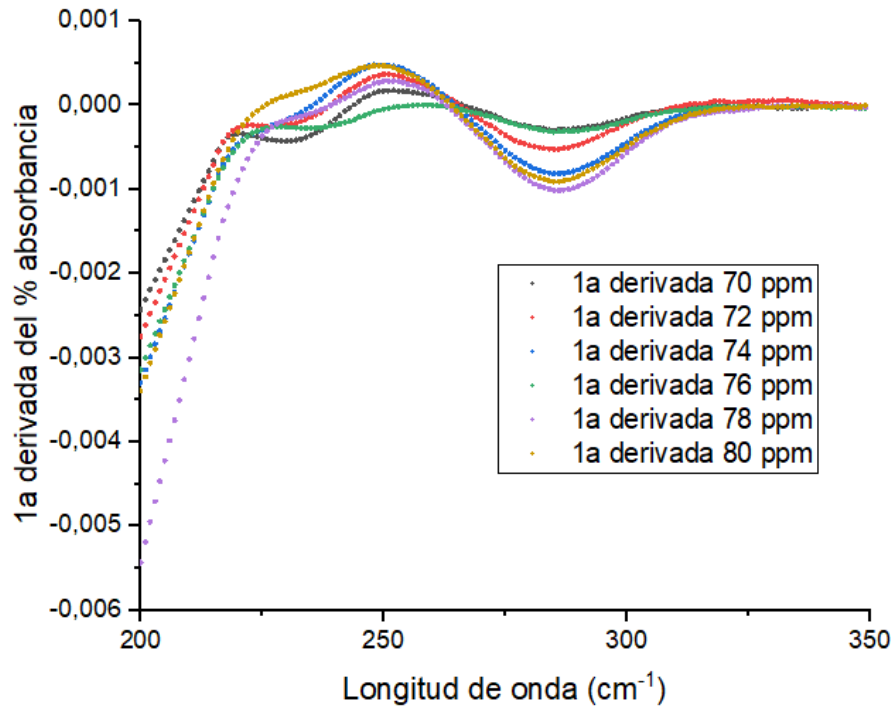


Figura 5.29. Primera derivada de la absorbancia de SALE9.

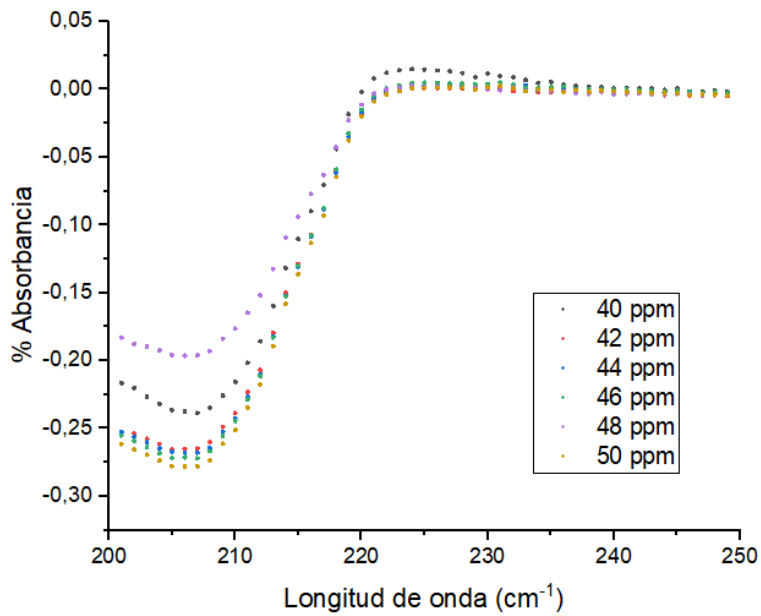


Figura 5.30. Intervalo de la CMC de SALE3.

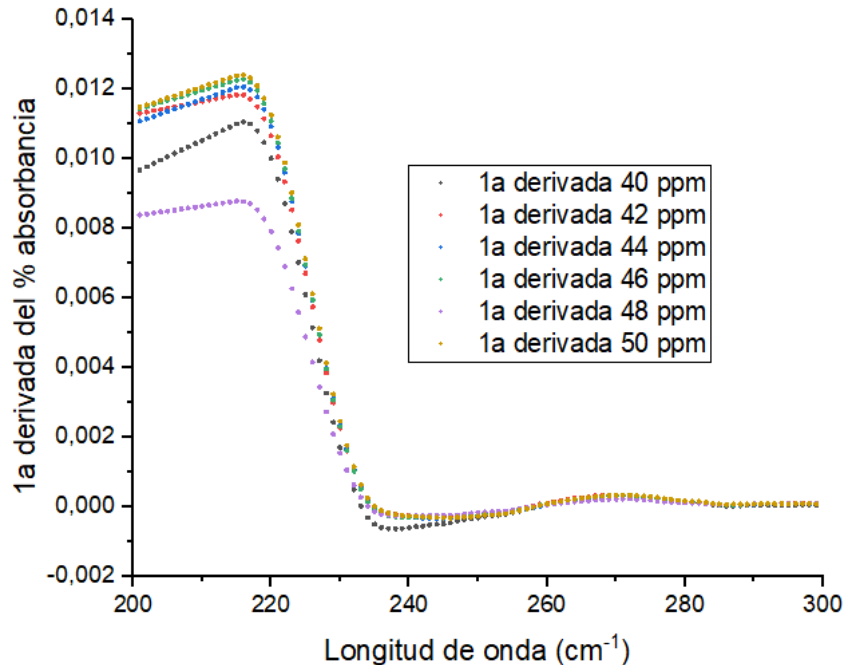


Figura 5.31. Primera derivada de la absorbancia de SALE3.

Lo que se observa en esta técnica es una tendencia que va aumentando la concentración del tensoactivo se van generando curvas con una determinada apariencia, es decir, tomando como referencia el tensoactivo SAE10 a la concentración de 40 ppm se genera una curva con un valor de valor máximo de 0.1 en el % de absorbancia a la longitud de onda aproximada de 225 cm<sup>-1</sup>, para la segunda concentración la curva se ubica por encima de la primera, cuando la siguiente curva caiga por debajo de la tendencia anterior; en ese valor de concentración encontraremos la concentración micelar crítica. Determinando por medio del método de espectroscopía UV-vis que la CMC para el tensoactivo SAE10 es de 46 ppm, para el SALE9 es de 78 ppm y por último para el SALE3 es de 42 ppm.

### 5.2.6.2. Concentración micelar crítica por conductimetría

Una vez determinado el intervalo de la CMC se procedió a determinar el valor por conductimetría de manera individual de los tensoactivos mostrando en las Figuras 5.32-5.34 las curvas obtenidas, para corroborar el valor obtenido por la técnica UV-vis. Retomando la

literatura [76] la conductividad presenta una linealidad característica, de observarse un doblez se tendrá el valor de la CMC correspondiente a cada tensoactivo.

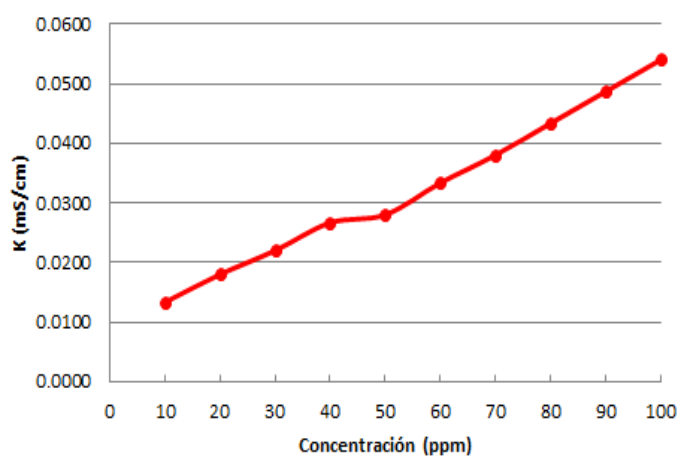


Figura 5.32. Determinación de la CMC del SAE10 por conductimetría.

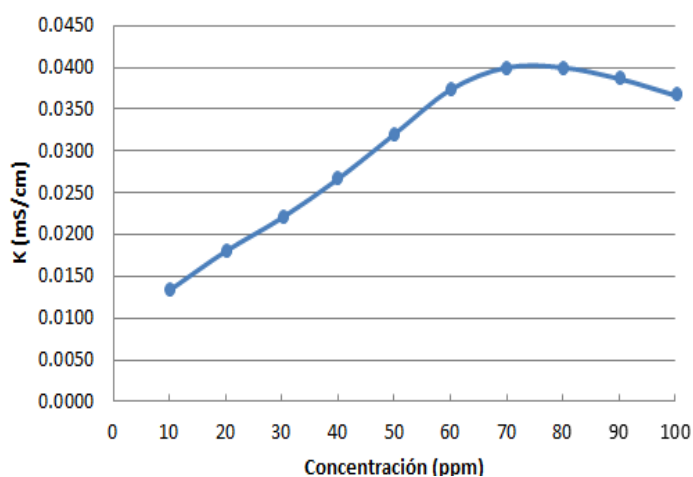


Figura 5.33. Determinación de CMC del SALE9 por conductimetría.

En la CMC por conductimetría se observa una tendencia de línea recta conforme aumenta la concentración añadida de tensoactivo y hay un cambio de pendiente ya sea positivo o negativo para después continuar su comportamiento lineal, al notar ese cambio en el comportamiento de la curva ese cambio de pendiente indicará el dato de la CMC, un tensoactivo puede presentar varios cambios de pendiente a lo largo del intervalo de estudio



pero se toma el primer cambio para la obtención de la CMC dado que se busca adicionar la menor cantidad de tensoactivo para la modificación de sistemas emulsionados lo que traería ventajas económicas con su uso [77].

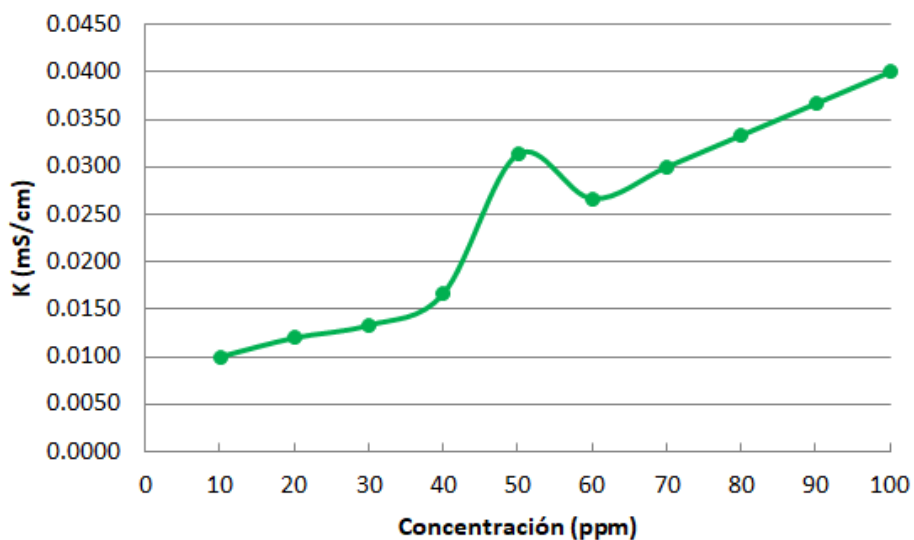


Figura 5.34. Determinación de CMC del SALE3 por conductimetría.

### 5.3. Caracterización de las emulsiones modificadas por los diferentes tensoactivos

En este apartado se muestran los resultados obtenidos de las diferentes pruebas mencionadas en la metodología para las emulsiones modificadas únicamente con los tensoactivos.

#### 5.3.1. Estudio de la estabilidad

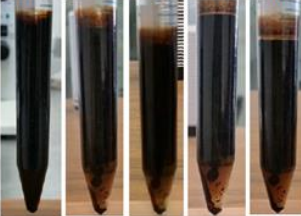
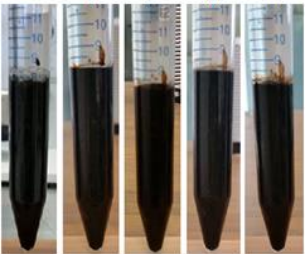
La fiabilidad de una emulsión de petróleo sin refinar depende de muchas variables, por ejemplo, la organización del petróleo crudo, la salinidad, el pH del agua, la proporción de petróleo crudo/agua, el tamaño de las gotas, la polidispersidad, la temperatura, el enfoque y el tipo de tensoactivo y la energía de mezcla [48], de ahí la importancia de esta revisión.

La evaluación de la estabilidad de las emulsiones modificadas por los tensoactivos SAE10, SALE9 y SALE3 se realizó por una prueba de jarras, para el desarrollo de la misma, se tomó aproximadamente 8 mL de muestra y se vaciaron en viales de plástico de volumen graduado

a temperatura ambiente, observando la calidad y el comportamiento de las mismas. Se evaluó la estabilidad de las muestras a los días 0, 1, 3, 10 y 30 mostrando en la Tabla 5.7 los resultados obtenidos para esta técnica.

De acuerdo a los resultados obtenidos de la prueba de estabilidad, se observa que la emulsión tomada como referencia, así como las emulsiones modificadas por los tensoactivos SAE10 y SALE3 son más estables conforme a su envejecimiento a diferencia de la emulsión modificada por el surfactante SALE9. Durante la experimentación en un lapso de tiempo de 1 a 3 días se aprecia una ruptura de fases observándose el fenómeno de coalescencia, de 3 a 10 días se lleva a cabo la floculación y posterior a 10 días la muestra se clarifica hasta máximo tiempo (30 días) de este estudio [78].

Tabla 5.7. Prueba de jarras de las emulsiones modificadas con los tensoactivos, así como la emulsión W/O.

Muestra	Experimento
W/O	<p style="text-align: center;">Dias</p> <p style="text-align: center;">0    1    3    10    30</p> 
W/O/SAE10	<p style="text-align: center;">Dias</p> <p style="text-align: center;">0    1    3    10    30</p> 
W/O/SAE9	<p style="text-align: center;">Dias</p> <p style="text-align: center;">0    1    3    10    30</p> 
W/O/SAE3	<p style="text-align: center;">Dias</p> <p style="text-align: center;">0    1    3    10    30</p> 

### 5.3.2. Tensión superficial

La estabilidad de la emulsión depende de las propiedades interfaciales y superficiales, tales como la concentración micelar crítica (CMC), tensión superficial, interfacial y ángulo de contacto entre las fases de la emulsión, todas estas propiedades cobran una gran importancia para evaluar la consecuencia de la estabilidad de una emulsión modificada [79].

La captación de la tensión interfacial de las emulsiones modificadas por los agentes tensoactivos se llevó a cabo mediante las ecuaciones para el cálculo de la tensión superficial cuyo uso se diferencia en el apartado 3.5.5.1, dichas ecuaciones requieren de ciertos parámetros para llevar a cabo la aplicación de la misma.

En análisis preliminares se obtuvieron los parámetros requeridos para la aplicación de las fórmulas, siendo éstos las extensiones de la gota y el ángulo de contacto que forma la emulsión al estar en contacto con el sustrato (placa de acero inoxidable). De igual manera se determinó la densidad de las muestras estudiadas mediante un densímetro. Por último, se midió el valor de la tensión interfacial de la emulsión de referencia, así como de las emulsiones modificadas por los tensoactivos SAE10, SALE9 y SALE3, en la Tabla 5.8 se demuestran los valores obtenidos del estudio. De acuerdo a los resultados de la tabla se observa que las emulsiones modificadas por los surfactantes presentan una tendencia fílica dado que el ángulo de contacto que forman con la superficie sólida es menor a  $90^\circ$  en contraste con la muestra de referencia la cual presenta un ángulo de contacto de  $91^\circ$  y un comportamiento fóbico [80].

Tabla 5.8. Resultados del cálculo experimental de la tensión interfacial de las emulsiones modificadas con los tensoactivos, así como la emulsión W/O.

<b>Muestra</b>	<b>Parámetros</b>	<b>Tensión interfacial (<math>\gamma</math> [=] mN/m)</b>
W/O	$r = 0.0025 \text{ m}$ $h = 0.0016 \text{ m}$ $\rho \text{ muestra} = 989.9 \text{ kg/m}^3$ $\rho \text{ aire} = 1 \text{ kg/m}^3$ $\theta = 91^\circ$	14.018
W/O/SAE10	$r = 0.003 \text{ m}$ $h = 0.0015 \text{ m}$ $\rho \text{ muestra} = 989.4 \text{ kg/m}^3$ $\rho \text{ aire} = 1 \text{ kg/m}^3$ $\theta = 21^\circ$	9.34806
W/O/SAE9	$r = 0.003 \text{ m}$ $h = 0.0017 \text{ m}$ $\rho \text{ muestra} = 989.4 \text{ kg/m}^3$ $\rho \text{ aire} = 1 \text{ kg/m}^3$ $\theta = 26^\circ$	9.3179
W/O/SAE3	$r = 0.003 \text{ m}$ $h = 0.0017 \text{ m}$ $\rho \text{ muestra} = 988.5 \text{ kg/m}^3$ $\rho \text{ aire} = 1 \text{ kg/m}^3$ $\theta = 28^\circ$	9.3178

De acuerdo a los resultados de la tabla se observa que las emulsiones modificadas por los surfactantes presentan un comportamiento fílico dado que el ángulo de contacto que forman con la superficie sólida es menor a  $90^\circ$  en contraste con la muestra de referencia la cual presenta un ángulo de contacto de  $91^\circ$  y un comportamiento fóbico [81].

### 5.3.3. Tamaño promedio de gota y distribución

Las propiedades reológicas de las emulsiones están íntimamente ligadas a las gotas suspendidas y a la forma en que micelan. Sin embargo, es prácticamente imposible estudiar estos factores independientemente, ya que para variar dicho tamaño o distribución se deben variar otros factores como la tensión interfacial o el tipo y la concentración de tensoactivo [82].

La percepción de tensoactivos en una emulsión puede contribuir al aumento del diámetro de las gotas, debido a los gradientes de tensión superficial que se generan desde la zona de alta concentración hacia la zona de baja concentración de tensoactivo.

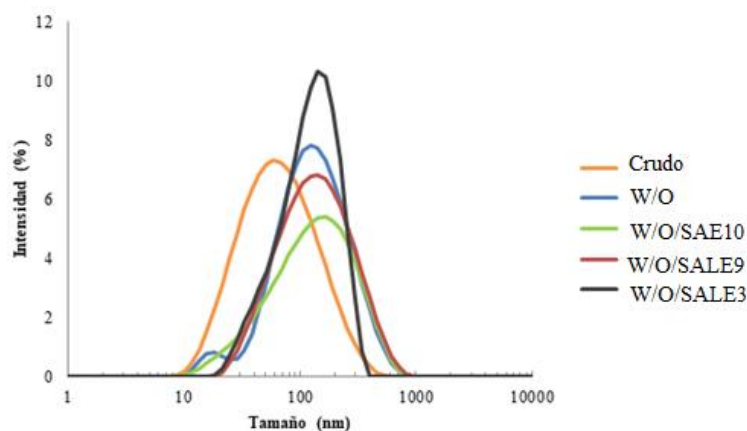


Figura 5.35. Gráfica de distribución de la emulsión W/O en relación con las emulsiones modificadas con los diferentes tensoactivos.

El estudio del tamaño promedio de gota y de la distribución de tamaño promedio de gotas es de suma importancia en el estudio de las propiedades de los sistemas emulsionados, ya que

ejerce gran influencia sobre otras propiedades. En la Figura 5.35 se muestran los resultados obtenidos para esta prueba, correspondiente a la distribución de la emulsión W/O, así como las emulsiones modificadas por los surfactantes SAE10, SALE9 y SALE3.

Al comparar las distribuciones de tamaño de las cinco muestras estudiadas se observan las curvas características de sistemas polidispersos y unimodales. La formación de gotas de mayor tamaño normalmente indica una mayor inestabilidad por lo que las curvas tenderán a desplazarse hacia la derecha del plano como lo hacen las emulsiones formadas [83].

Estudios demuestran que la viscosidad de los sistemas dispersos es también función de la forma y amplitud de la distribución de tamaños. La polidispersidad de una emulsión disminuye de manera proporcional la viscosidad, debido a que las gotas más pequeñas se aglomeran en el seno del fluido dando lugar a gotas de mayor tamaño reduciendo así las interacciones en las fuerzas intermoleculares y por ende la viscosidad del sistema.

La relación de tamaños entre las partículas grandes y las pequeñas es también importante. Por un lado, a medida que aumenta esta relación (tamaño grande entre tamaño pequeño) la viscosidad disminuye. Se ha determinado teóricamente que la mayor reducción de viscosidad ocurre cuando la relación de tamaños es del orden de 10, para suspensiones de partículas unimodales [84]. Sin embargo, la viscosidad depende fuertemente de la parte de partículas más pequeñas, especialmente las de tamaño coloidal [85]. A continuación, en la Tabla 5.9 se presenta el tamaño promedio de gota obtenido característico de cada sistema que fue estudiado en este apartado.

Tabla 5.9. Tamaño promedio de gota de las emulsiones modificadas con los tensoactivos y la emulsión W/O.

Muestra	Tamaño promedio de gota (Z [=] nm)
Crudo	42 a 52
W/O	100 a 110
W/O/SAE10	170 a 180
W/O/SAE9	120 a 135
W/O/SAE3	140 a 150

De acuerdo a lo anterior se observa el aumento en el tamaño promedio de gota de las emulsiones modificadas por los tres diferentes surfactantes relacionando esto con las muestras de crudo y la emulsión W/O. Originando como consecuencia una disminución en la viscosidad de los sistemas estudiados, pero con la desventaja de crear un sistema inestable.

#### **5.3.4. Microscopía óptica**

La observación directa o por medio de un estudio microscópico, son los métodos más simples para caracterizar una emulsión, permitiendo al operador pronunciar un juicio subjetivo acerca del tamaño y distribución de las gotas de las mismas.

Se tomaron micrografías del crudo, de la emulsión W/O y de los sistemas emulsión W/O modificada con los diferentes surfactantes con el objetivo de apreciar la distribución y tamaño de las gotas de agua en las emulsiones además de observar cambios físicos en el sistema al agregar el agente tensoactivo, mostrando los resultados obtenidos en la Figura 5.36.



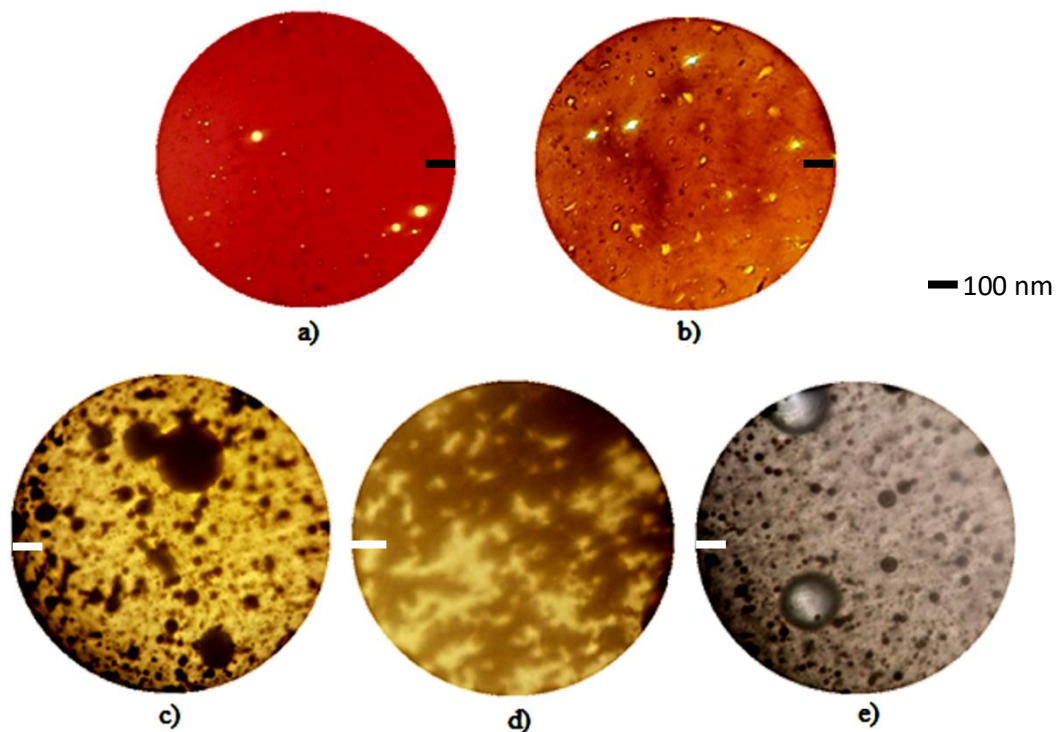


Figura 5.36. Micrografías. a) Crudo, b) Emulsión W/O, c) Emulsión W/O/SAE10, d) Emulsión W/O/SALE9, e) Emulsión W/O/SALE3.

De acuerdo a los resultados obtenidos, se observa que la micrografía correspondiente a la Figura 5.36 a) por ser el crudo sin modificación presenta un tamaño de partícula menor en comparación con las otras muestras, en la Figura 5.36 b) se tiene un ligero aumento de tamaño en comparación de la muestra anterior sin llegar a ser muy significativo indicando solamente la formación de una emulsión al apreciar una buena distribución de las gotas. En contraste, en las Figuras 5.36 c), 5.36 d) y 5.36 e), se observa el aumento significativo en el tamaño de gota de la muestra con respecto a las micrografías anteriores esto es atribuido a la adición de los surfactantes modificadores de las emulsiones, respecto a la distribución de estas soluciones se observan sistemas polidispersos dado que presentan gotas de diferentes tamaños y repartidos sobre toda el área estudiada por microscopía.

De las observaciones mencionadas, se concluye que la técnica de microscopía permite corroborar visualmente los resultados obtenidos mediante la caracterización por reología además de las pruebas empleadas para evaluar la estabilidad y calidad de las emulsiones anteriormente realizadas en este capítulo. De acuerdo a los resultados, la característica primordial para formar emulsiones estables se requieren tamaños de partículas de menor tamaño con una distribución monodispersa dificultando la ruptura de fases, ahora bien, desde el punto de vista reológico para dar lugar a una emulsión con bajo valor de viscosidad es necesario la formación de tamaños de gota de mayor tamaño y con una formación polidispersa, lo que permitirá que las gotas ocupen un área interfacial mayor facilitando la ruptura de fases del sistema [86].

### **5.3.5. Reología de las emulsiones modificadas por los diferentes tensoactivos**

El estudio de la viscosidad se llevó a cabo para la muestra de referencia (emulsión W/O) así como para las emulsiones modificadas con los tres surfactantes, presentando en el Anexo C las gráficas correspondientes al estudio mismo que se realizó en un intervalo de temperatura desde 20 a 65°C y a velocidades de corte desde 0.01 a 100 s<sup>-1</sup> y mostrando en esta sección los resultados más sobresalientes.

A continuación, en la Figura 5.37 se muestra que la muestra de referencia presenta una viscosidad mayor en comparación con las emulsiones que fueron modificadas por los diferentes tensoactivos a la temperatura de 20°C y en un intervalo de velocidad de corte de 0.01 a 100 s<sup>-1</sup>.

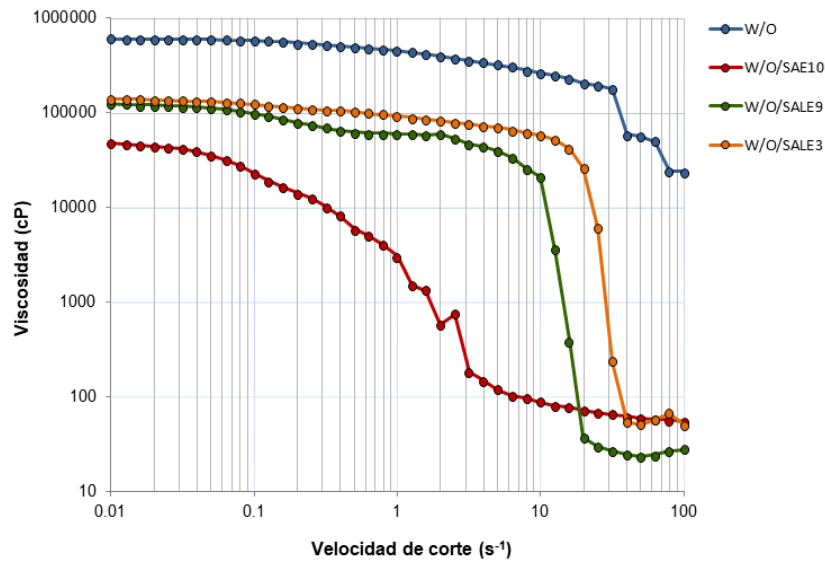


Figura 5.37. Análisis de la viscosidad para la emulsión W/O y las emulsiones modificadas por los diferentes tensoactivos a la temperatura de 20°C en un intervalo de velocidad de corte de 0.01 a 100 s<sup>-1</sup>.

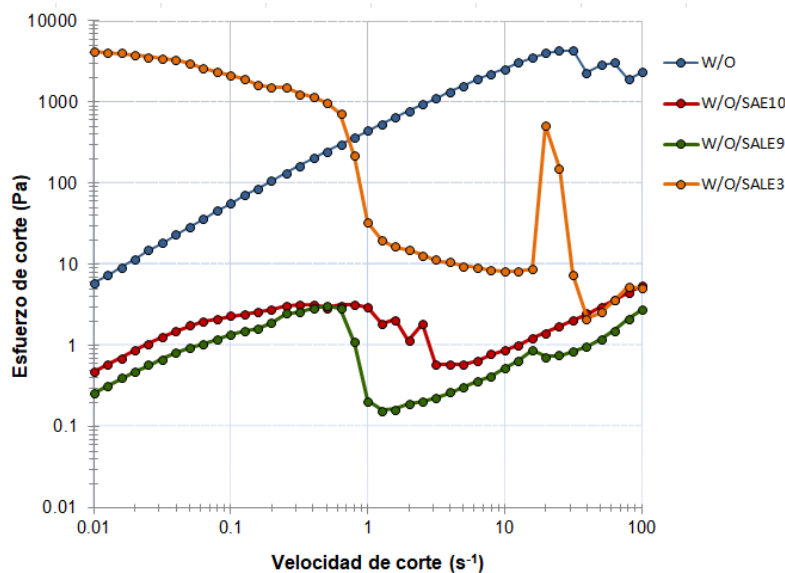


Figura 5.38. Comportamiento reológico de la emulsión W/O y las emulsiones modificadas por los diferentes tensoactivos a la temperatura de 20°C en un intervalo de velocidad de corte de 0.01 a 100 s<sup>-1</sup>.

En la Figura 5.38 se presenta el comportamiento reológico de la muestra de referencia, así como de las emulsiones modificadas por los diferentes tensoactivos a la temperatura de 20°C y en un intervalo de velocidad de corte de 0.01 a 100 s<sup>-1</sup>. De acuerdo a la gráfica obtenida se observa un comportamiento newtoniano a velocidades de corte por debajo de 0.1 s<sup>-1</sup>, en el intervalo de 1 a 100 s<sup>-1</sup> las emulsiones presentan un cambio de comportamiento al tipo pseudoplástico [87].

Para observar el efecto de la temperatura en los sistemas emulsionados se muestra la Figura 5.39, donde se aprecia el valor de viscosidad de las mezclas a la temperatura de 65°C en el intervalo de velocidad de corte desde 0.01 a 100 s<sup>-1</sup>. De acuerdo a los resultados obtenidos se aprecia que el aumento de la temperatura favorece a la disminución de la viscosidad en todos los sistemas emulsionados, lo que permite una mayor linealidad a mayores velocidades de corte (10 s<sup>-1</sup>) es decir las emulsiones tienden a un comportamiento newtoniano a medida que aumenta la temperatura como se presenta en la Figura 5.40. De igual manera que a la temperatura de 20°C la emulsión en mezcla con tensoactivo SAE10 presenta el valor más bajo de viscosidad en comparación con los demás sistemas [88].

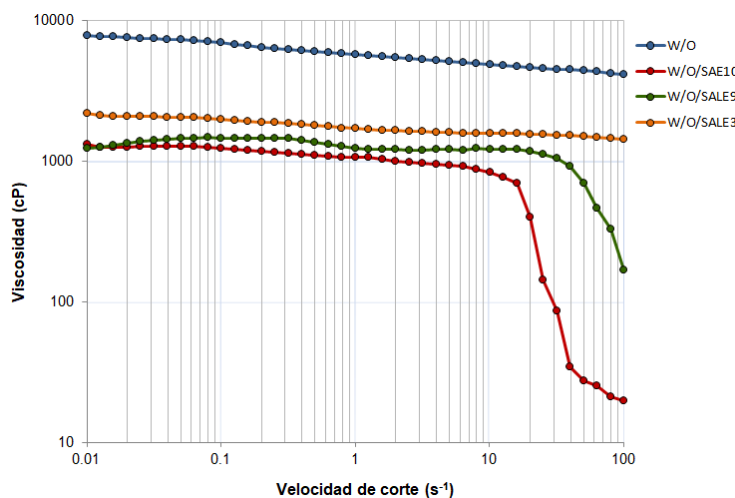


Figura 5.39. Análisis de la viscosidad para la emulsión W/O y las emulsiones modificadas por los diferentes tensoactivos a la temperatura de 65°C en un intervalo de velocidad de corte de 0.01 a 100 s<sup>-1</sup>.

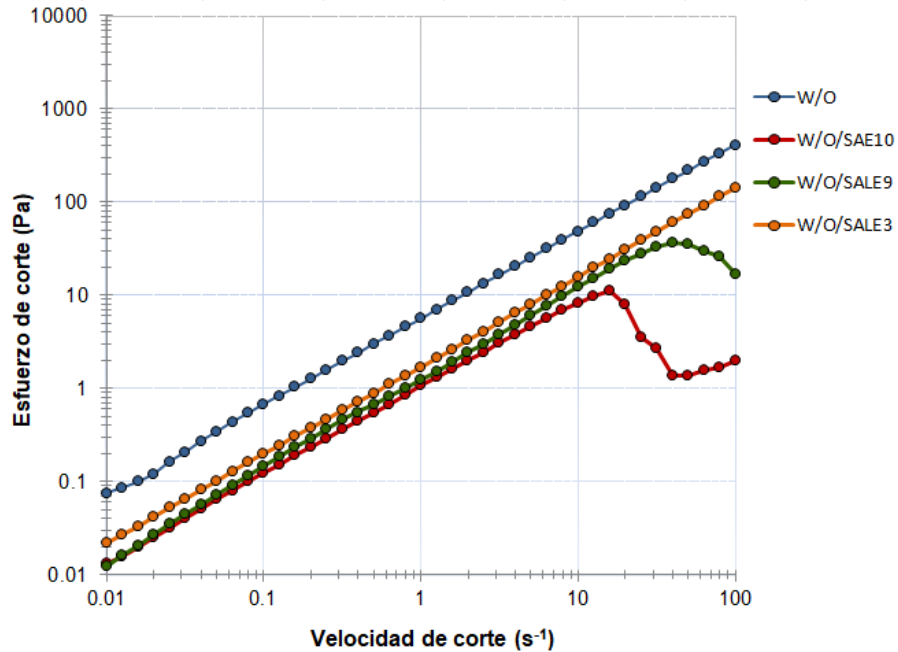


Figura 5.40. Comportamiento reológico de la emulsión W/O y las emulsiones modificadas por los diferentes tensoactivos a la temperatura de 65°C en un intervalo de velocidad de corte de 0.01 a 100 s<sup>-1</sup>.

Debido a los resultados anteriormente mostrados se determina que el surfactante SAE10 es el que favorece en mayor medida a la disminución de la viscosidad en comparación con los otros dos surfactantes. En la Figura 5.41 se muestra el efecto de la temperatura en la viscosidad de la emulsión W/O/SAE10, la cual se caracteriza por tener un valor medio de viscosidad de 10 000 cP y a medida que aumenta la temperatura este valor disminuye. De igual manera se observa un comportamiento newtoniano (Figura 5.42) por debajo de la velocidad de corte de 1 s<sup>-1</sup> y en el intervalo de 1 a 10 s<sup>-1</sup> se observa una inestabilidad reológica lo que indica que un elevado valor en la velocidad de corte provoca la ruptura de la emulsión generando la dispersión que presentan ambas gráficas.

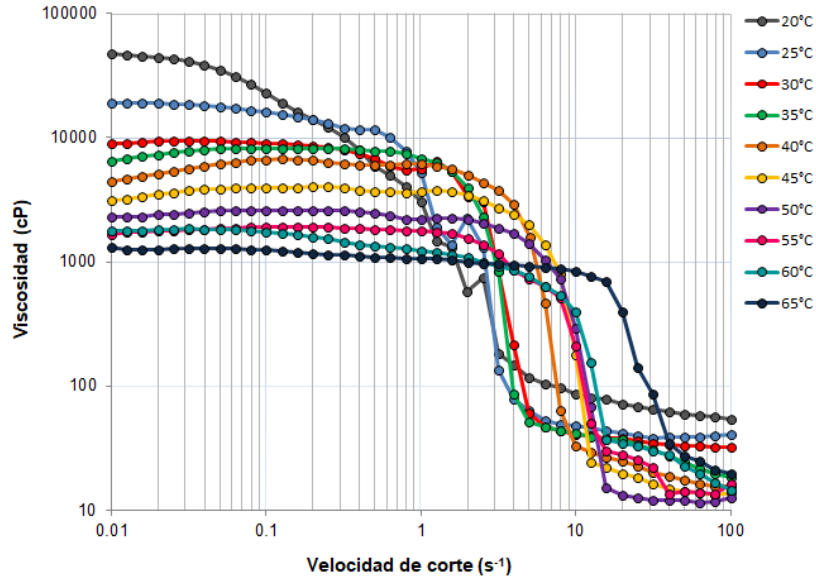


Figura 5.41. Análisis de la viscosidad para la emulsión W/O/SAE10 en un intervalo de temperatura desde 20 hasta 65°C a las velocidades de corte de 0.01 a 100 s<sup>-1</sup>.

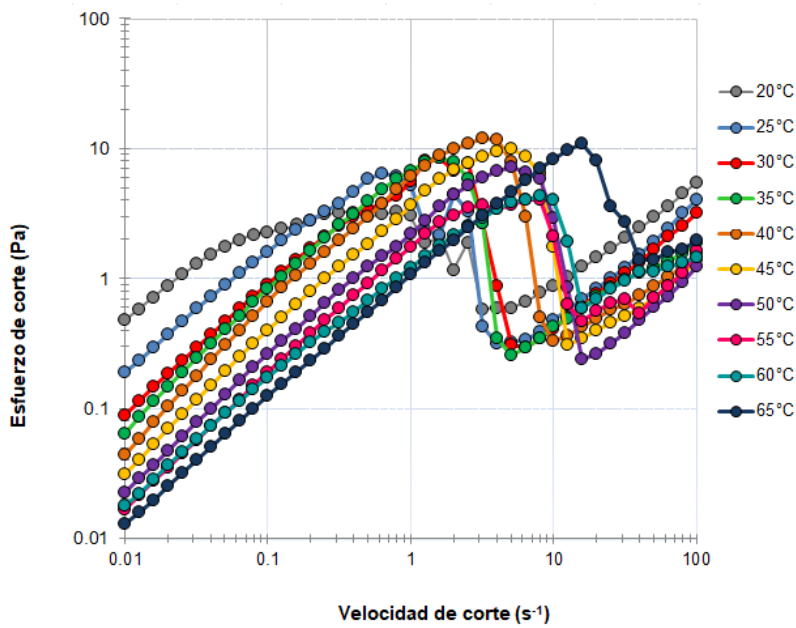


Figura 5.42. Comportamiento reológico de la emulsión W/O/SAE10 en un intervalo de temperatura desde 20 hasta 65°C a las velocidades de corte de 0.01 a 100 s<sup>-1</sup>.

#### **5.4. Caracterización de las emulsiones modificadas con los tensoactivos y co-tensoactivos**

En este apartado se muestran los resultados obtenidos de la caracterización de las emulsiones modificadas con tensoactivos y co-tensoactivos.

##### **5.4.1. Estabilidad**

Durante el desarrollo de esta sección se ha mencionado la importancia del estudio de la estabilidad, por lo que en este apartado se realizó el estudio de estabilidad de las emulsiones modificadas con tensoactivos y co-tensoactivos mediante la prueba de jarras por un intervalo de 30 días presentando en la Tabla 5.10 los resultados obtenidos de esta prueba.

De acuerdo a este estudio se observa que la adición de las aminas tiene como consecuencia una mayor estabilidad durante el envejecimiento de las emulsiones debido a que respecto al paso del tiempo (lapso de 30 días) no hay una separación entre las fases que conforman la formulación, esto en comparación con las emulsiones que solo se le adicionaron los tensoactivos y que cuya estabilidad dura un periodo de tiempo aproximado de 3 días.

##### **5.4.2. Tensión superficial**

Se realizaron medidas de tensión interfacial a los sistemas emulsionados modificados por tensoactivo y co-tensoactivo utilizando la misma metodología descrita anteriormente. Estas medidas se realizaron con el fin de establecer la relación entre el comportamiento de la amina como co-tensoactivo y la disminución de la tensión superficial que produce en el sistema.

En la Tabla 5.11 se muestran los resultados del cálculo experimental de la tensión interfacial de las emulsiones estudiadas en esta sección. Se observa que las muestras presentan un valor de tensión interfacial por debajo del valor que presenta la emulsión de referencia (W/O), pero con un aumento en las fuerzas tensiles y ángulo de contacto en comparación con las emulsiones modificadas únicamente por los surfactantes [89].

Tabla 5.10. Prueba de jarras de las emulsiones modificadas con tensoactivo y co-tensoactivo, así como la emulsión W/O.

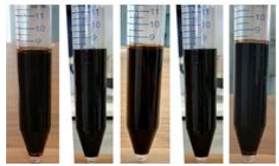
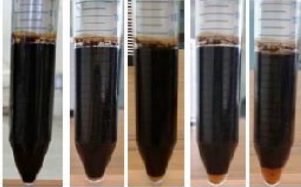
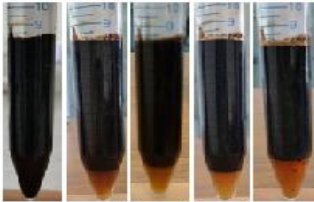
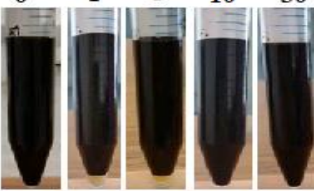
Muestra	Experimento
W/O	<p style="text-align: center;">Dias</p> <p style="text-align: center;">0    1    3    10    30</p> 
W/O/SAE10/TBA	<p style="text-align: center;">Dias</p> <p style="text-align: center;">0    1    3    10    30</p> 
W/O/SAE10/DEA	<p style="text-align: center;">Dias</p> <p style="text-align: center;">0    1    3    10    30</p> 
W/O/SAE10/TEA	<p style="text-align: center;">Dias</p> <p style="text-align: center;">0    1    3    10    30</p> 



Tabla 5.11. Cálculo experimental de la tensión interfacial de las emulsiones modificadas con los tensoactivos y co-tensoactivos, así como la emulsión W/O.

Muestra	Parámetros	Tensión interfacial ( $\gamma$ [=] mN/m)
W/O	$r = 0.0025 \text{ m}$ $h = 0.0016 \text{ m}$ $\rho \text{ muestra} = 989.9 \text{ kg/m}^3$ $\rho \text{ aire} = 1 \text{ kg/m}^3$ $\theta = 91^\circ$	14.0180
W/O/SAE10/TBA	$r = 0.0025 \text{ m}$ $h = 0.0016 \text{ m}$ $\rho \text{ muestra} = 988.5 \text{ kg/m}^3$ $\rho \text{ aire} = 1 \text{ kg/m}^3$ $\theta = 29^\circ$	9.3094
W/O/SAE10/DEA	$r =$ $h =$ $\rho \text{ muestra} =$ $\rho \text{ aire} = 1 \text{ kg/m}^3$ $\theta =$	9.2332
W/O/SAE10/TEA	$r = 0.0025 \text{ m}$ $h = 0.0016 \text{ m}$ $\rho \text{ muestra} = 979.0 \text{ kg/m}^3$ $\rho \text{ aire} = 1 \text{ kg/m}^3$ $\theta = 32^\circ$	9.2198

### 5.4.3. Tamaño promedio de gota y distribución

La evaluación del tamaño promedio de gota y de la distribución de tamaño promedio de gotas es de suma importancia en el estudio de las propiedades de los sistemas emulsionados, ya que ejerce gran influencia sobre otras propiedades de estas formulaciones. Así, el efecto del tamaño de gota y su distribución sobre las propiedades reológicas de emulsiones de crudo en agua se vuelve importante.

Por ello, se estudió la distribución de las gotas (Figura 5.43) y el tamaño promedio de gota (Tabla 5.12) de las emulsiones modificadas por tensoactivos y co-tensoactivos.

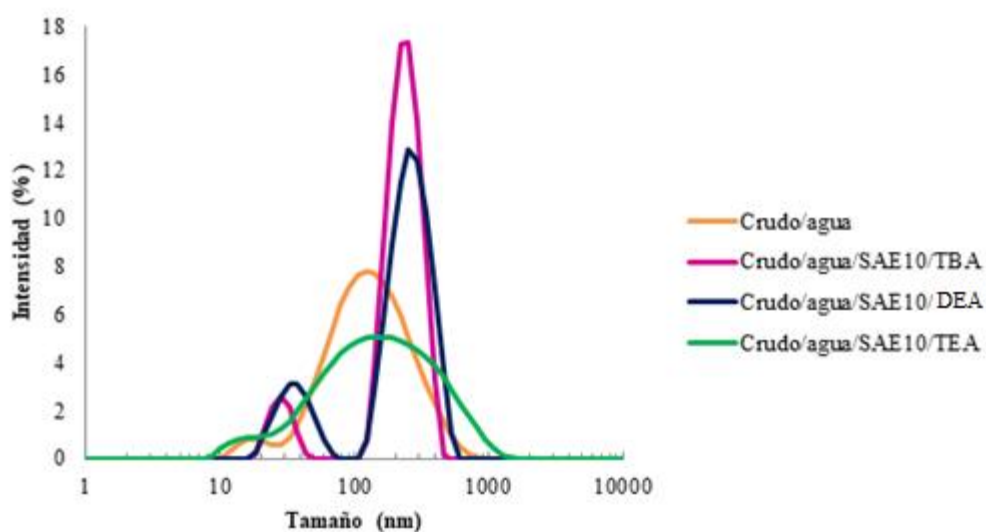


Figura 5.43. Gráfica de distribución de la emulsión W/O en comparación con las emulsiones modificadas con los tensoactivos y co-tensoactivos.

De lo anterior se observan distribuciones unimodales y monodispersas para el caso de la emulsión WO y aquella modificada por la amina TEA, para el caso de la amina TBA existe una distribución bimodal polidispersa con un mayor porcentaje de gotas de mayor tamaño [90].

Tabla 5.12. Tamaño promedio de gota de las emulsiones modificadas con los tensoactivos y co-tensoactivos y la emulsión W/O.

<b>Muestra</b>	<b>Tamaño promedio de gota (Z [=] nm)</b>
W/O	100 - 110
W/O/SAE10/TBA	240 - 250
W/O/SAE10/DEA	180-190
W/O/SAE10/TEA	130 - 140

#### **5.4.4. Microscopía óptica**

Se tomaron micrografías de la emulsión de referencia y de los sistemas emulsionados modificados con tensoactivos y co-tensoactivos con el objetivo de apreciar la distribución y tamaño de las gotas de agua en las emulsiones además de observar cambios físicos en el sistema al agregar los agentes tensoactivos, mostrando los resultados obtenidos en la Figura 5.44.

De acuerdo a los resultados obtenidos de microscopía, se observa que la micrografía correspondiente a la Figura 5.44 a) por ser la emulsión correspondiente crudo/agua sin modificación presenta un tamaño de partícula menor en comparación con las otras muestras, en la Figura 5.44 b) se tiene un aumento de tamaño en comparación de la muestra anterior debido a que se presenta la formación de micelas esféricas de diferentes tamaños, esto puede atribuirse al proceso de floculación el cual consiste en la unión de gotas pequeñas para formar otras de mayor [91].

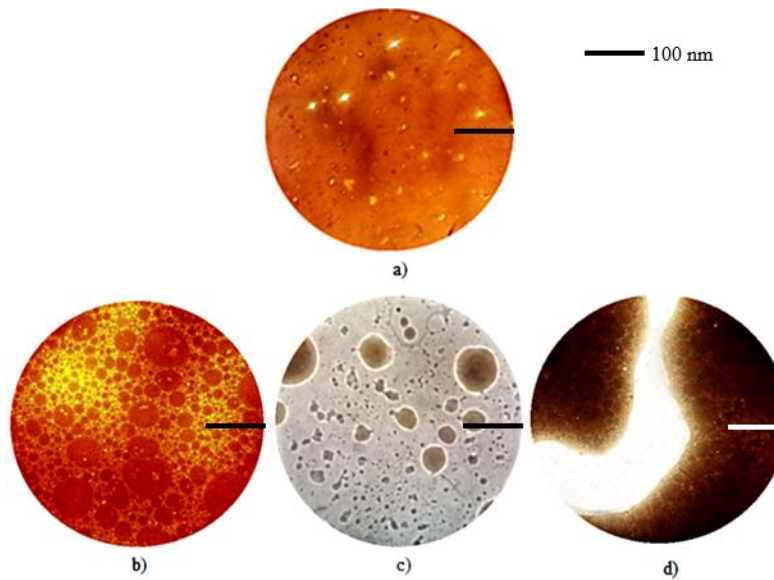


Figura 5.44. Micrografías. a) Emulsión W/O, b) Emulsión W/O/SAE10/TBA, c) Emulsión W/O/SAE10/DEA y d) Emulsión W/O/SAE10/TEA.

#### 5.4.5. Potencial Z

De acuerdo a los resultados de este estudio se presentan los valores obtenidos del potencial Z de las emulsiones modificadas por los tensoactivos en la Figura 1 y las modificadas por el tensoactivo SAE10 y los tres diferentes co-tensoactivos en la Figura 2.

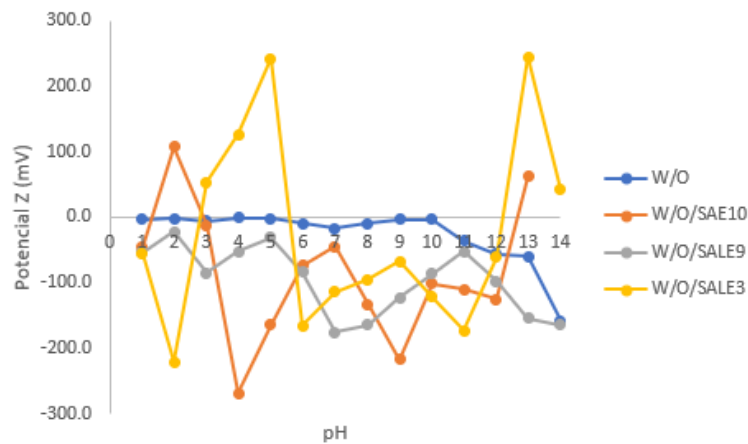


Figura 5.45. Valores de potencial Z de las emulsiones modificadas por tensoactivos.

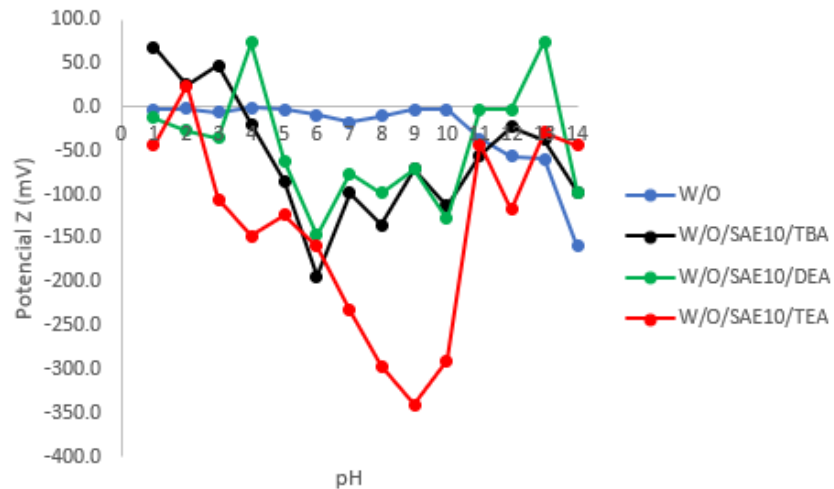


Figura 5.46. Valores de potencial Z de las emulsiones modificadas por el tensoactivo SAE10 y los diferentes co-tensoactivos.

De acuerdo a los resultados de este estudio se observa que los sistemas emulsionados tienen carga mayormente negativa y alejado del cero en cuanto al valor de potencial Z, esto indica de acuerdo a la literatura, que mientras más alejado del potencial cero se encuentre la formulación mayor será la estabilidad conferida debido a la relación entre las fuerzas intermoleculares [92]; la estabilidad de un sistema emulsionado depende del equilibrio entre las diferentes fuerzas que actúan sobre la interfaz, que incluyen las fuerzas de repulsión electrostática y las fuerzas de atracción de van der Waals [93].

Las fuerzas repulsivas en la interfaz son causadas por las moléculas de tensoactivo presentes en la interfaz aceite-agua. En una emulsión de aceite en agua, la cabeza hidrófila cargada de las moléculas de tensoactivo se orienta hacia la fase acuosa [6]. Por tanto, las gotas de aceite dispersas tienen una barrera de carga positiva que las rodea. Esta fuerza repulsiva evita que las gotas de fase dispersa interactúen y se fusionen, evitando así la coagulación y separación de fases de la microemulsión [94].

De acuerdo a lo anterior las formulaciones estudiadas en este estudio presentan una inestabilidad debido a que en valores de pH de 1-4 y cercanos a 14 mostrando la inestabilidad electrocinética de las emulsiones [95] tanto para las modificadas por los tensoactivos y co-tensoactivos.

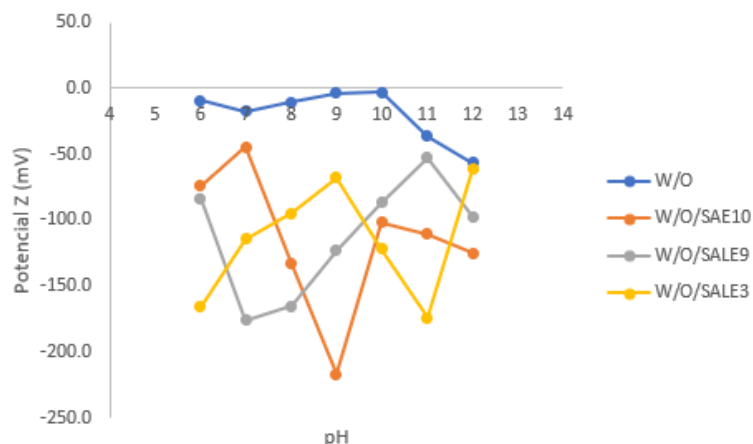


Figura 5.47. Valores de potencial Z de las emulsiones modificadas por tensoactivos omitiendo la inestabilidad electrocinética.

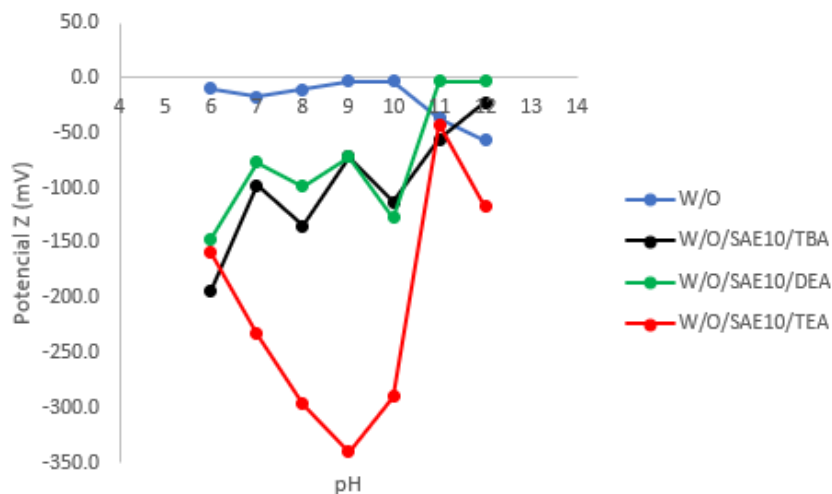


Figura 5.48. Valores de potencial Z de las emulsiones modificadas por el tensoactivo SAE10 y los diferentes co-tensoactivos omitiendo la inestabilidad electrocinética.

La barrera repulsiva electrostática formada alrededor de la fase dispersa desarrolla una doble capa cargada eléctricamente debido a las moléculas de tensioactivo. Así, mayor valor del potencial zeta corresponde a las mayores fuerzas repulsivas entre la fase dispersa y simultáneamente conduce a una mayor estabilidad de la suspensión. Es decir, mientras más negativo o más alejado del cero en la propiedad de potencial Z más estables serán las emulsiones este comportamiento se observa en las emulsiones modificadas con los co-tensioactivos por tener valor negativos de mayor orden; los valores positivos de potencial Z obtenidos corresponden a una inestabilidad electrocinética entre las fuerzas intermoleculares de estas formulaciones por lo que se desprecian del estudio, este comportamiento se observa en mayor medida en las emulsiones modificadas sólo por los tensioactivos.

#### **5.4.6. Reología de las emulsiones modificadas por los tensioactivos y co-tensioactivos**

De acuerdo a los resultados obtenidos en el apartado 5.3.5 se seleccionó el tensioactivo SAE10 como el más efectivo para disminuir la viscosidad del crudo estudiado, debido a que este logra disminuir la viscosidad con una eficiencia del 98% en comparación a la emulsión W/O, por lo que en este apartado se muestran el análisis reológico correspondiente a la mezcla de esta emulsión con los tres diferentes co-tensioactivos a dos diferentes concentraciones. Dicho estudio en un intervalo de temperatura de 20 hasta 65°C con incrementos de 5°C a velocidades de corte desde 0.01 a 100 s<sup>-1</sup>. A continuación se muestran los resultados más importantes de esta prueba sin embargo en el Anexo C se encuentran las gráficas correspondientes a cada emulsión evaluada.

En las Figuras 5.45 y 5.46 se presentan el estudio de la viscosidad y el comportamiento reológico que presentan las emulsiones modificadas por el tensioactivo SAE10 y cada uno de los tres diferentes co-tensioactivo a una concentración de 0.5 %wt a la temperatura de 20°C en un intervalo de velocidad de corte de 0.01 hasta 100 s<sup>-1</sup>. De acuerdo a la Figura 5.49 se observa que las emulsiones modificadas presentan curvas de viscosidad por debajo de la emulsión de referencia.

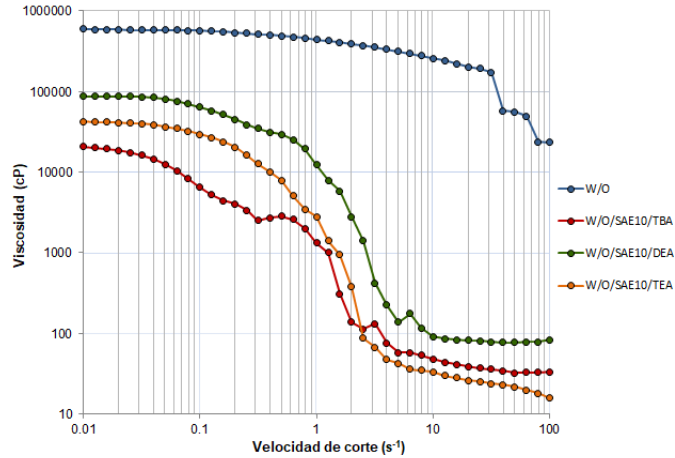


Figura 5.49. Estudio de la viscosidad para la emulsión W/O así como para las emulsiones modificadas por los diferentes co-tensoactivos a una concentración de 0.5% wt y a la temperatura de 20°C.

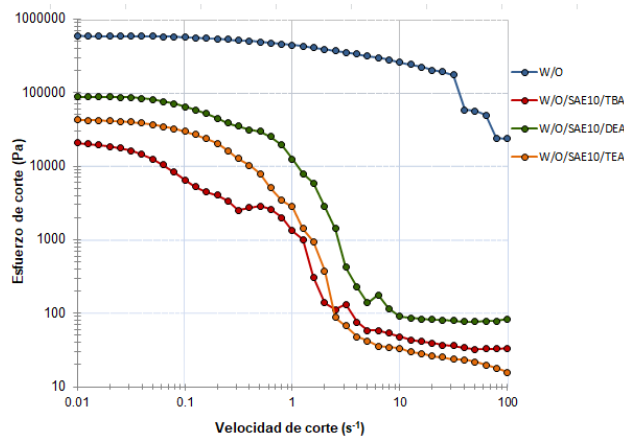


Figura 5.50. Comportamiento reológico la emulsión W/O así como para las emulsiones modificadas por los diferentes co-tensoactivos a una concentración de 0.5% wt y a la temperatura de 20°C.

En la Figura 5.50 se observa que el comportamiento de las emulsiones W/O/SAE10 modificadas por los diferentes co-tensoactivos presenta un comportamiento newtoniano por debajo de la velocidad de corte de 1 s<sup>-1</sup> y tiende a ser pseudoplástico a medida que aumenta la velocidad de corte [96].



Ahora bien, en las Figuras 5.51 y 5.52 se muestra el efecto de la temperatura sobre las emulsiones anteriormente mencionadas, pero a la temperatura de 65°C.

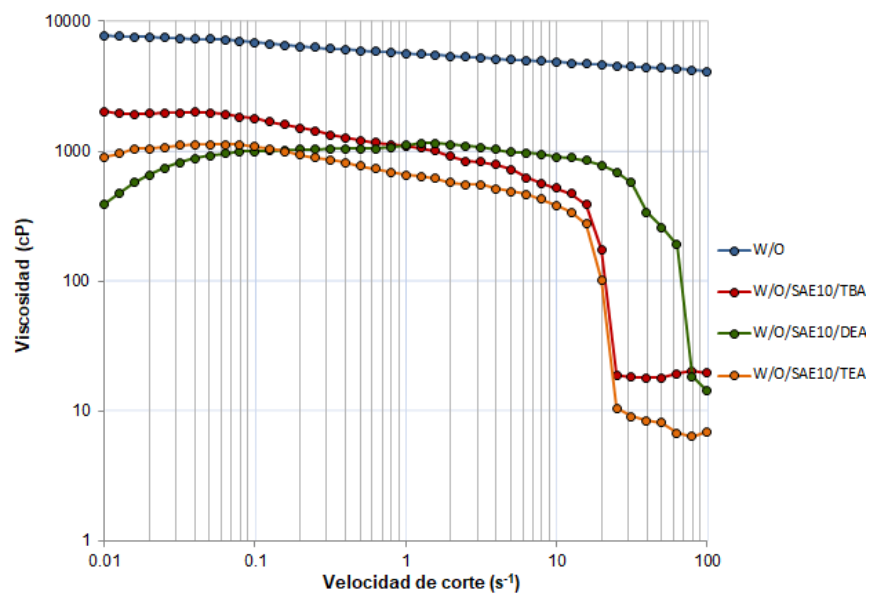


Figura 5.51. Estudio de la viscosidad para la emulsión W/O así como para las emulsiones modificadas por los diferentes co-tensoactivos a una concentración de 0.5% wt y a la temperatura de 65°C.

De acuerdo a la Figura 5.41 se observa que el incremento de la temperatura favorece a la disminución de la viscosidad. Del análisis de la Figura 5.42 se observa que las muestras presentan un comportamiento newtoniano es decir el esfuerzo de cizalla es proporcional a la velocidad de deformación observándose este efecto a partir de una velocidad de corte de 0.01 hasta 10 s<sup>-1</sup> [97].

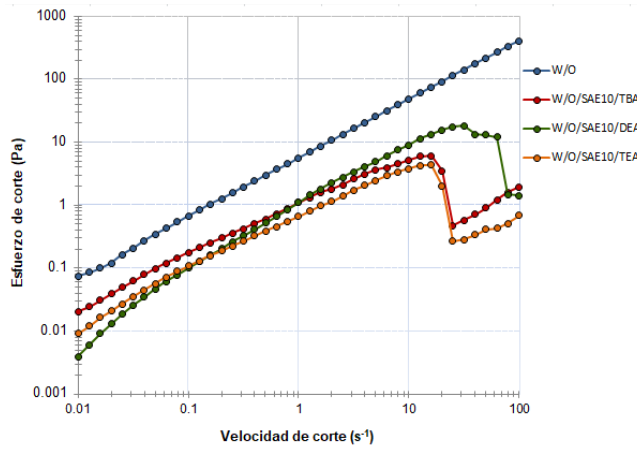


Figura 5.52. Comportamiento reológico de la emulsión W/O así como para las emulsiones modificadas por los diferentes co-tensoactivos a una concentración de 0.5wt y a la temperatura de 65°C.

Para analizar el efecto de la concentración del co-tensoactivo adicionado a las emulsiones W/O/SAE10 se muestran las Figuras 5.53 y 5.54, que corresponde a una cantidad de 3% wt adicionada y cuyos resultados corresponden a la temperatura de 20°C.

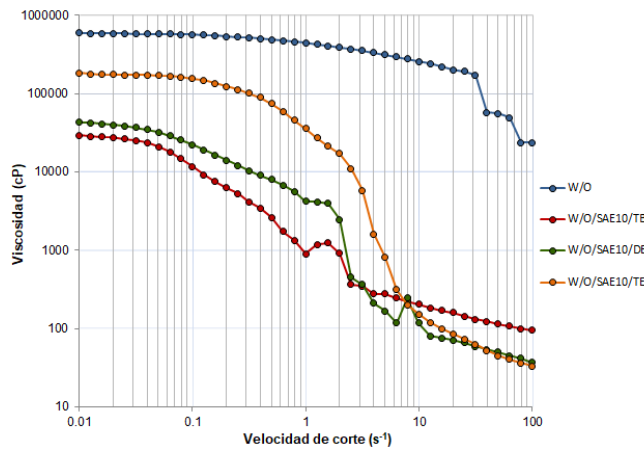


Figura 5.53. Estudio de la viscosidad para la emulsión W/O así como para las emulsiones modificadas por los diferentes co-tensoactivos a una concentración de 3% wt y a la temperatura de 20°C.

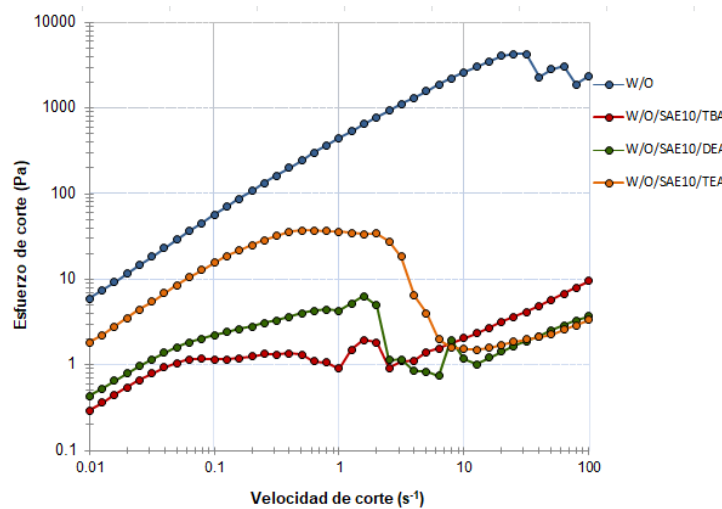


Figura 5.54. Comportamiento reológico de la emulsión W/O así como para las emulsiones modificadas por los diferentes co-tensoactivos a una concentración de 3% wt y a la temperatura de 20°C.

De los resultados mostrados anteriormente se observa un incremento en el valor medio de la viscosidad de los sistemas emulsionados en comparación a los valores obtenidos a la concentración de 0.5% wt adicionado de cada co-tensoactivo. Además, las muestras presentan un comportamiento no-newtoniano en el intervalo de 0.01 hasta 1 s<sup>-1</sup> esto debido a que no existe un incremento proporcional del esfuerzo de corte respecto a la velocidad de corte, ahora bien, a partir del valor de 1 s<sup>-1</sup> las emulsiones tienden a un comportamiento pseudoplástico [98].

En las Figuras 5.55 y 5.56 se muestra el efecto de la temperatura sobre las emulsiones modificadas al 3% wt de cada co-tensoactivo. De acuerdo a los resultados obtenidos se observa que la temperatura favorece a la disminución de la viscosidad de estas emulsiones en comparación con los valores obtenidos para la concentración de 0.5% wt.

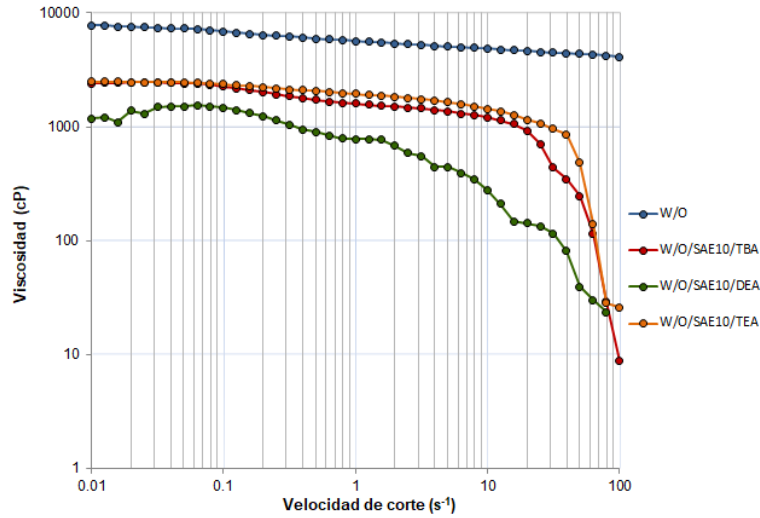


Figura 5.55. Estudio de la viscosidad para la emulsión W/O así como para las emulsiones modificadas por los diferentes co-tensoactivos a una concentración de 3% wt y a la temperatura de 65°C.

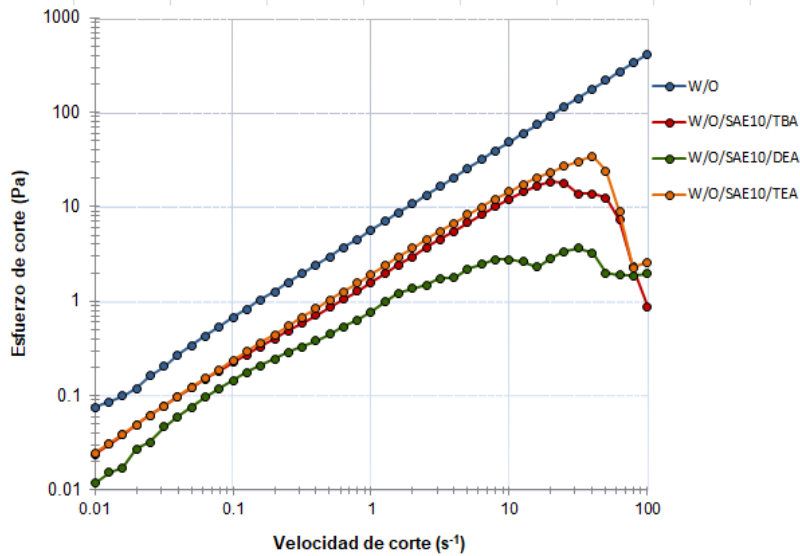


Figura 5.56. Comportamiento reológico de la emulsión W/O así como para las emulsiones modificadas por los diferentes co-tensoactivos a una concentración de 3% wt y a la temperatura de 65°C.

### 5.4.7. Modelo reológico.

De acuerdo a los datos experimentales obtenidos en el apartado anterior se procede a realizar un modelamiento reológico; los modelos reológicos son una relación numérica que permite describir la idea reológica de un líquido concentrándose en la deformación dada a una velocidad de cizallamiento determinada [99-102].

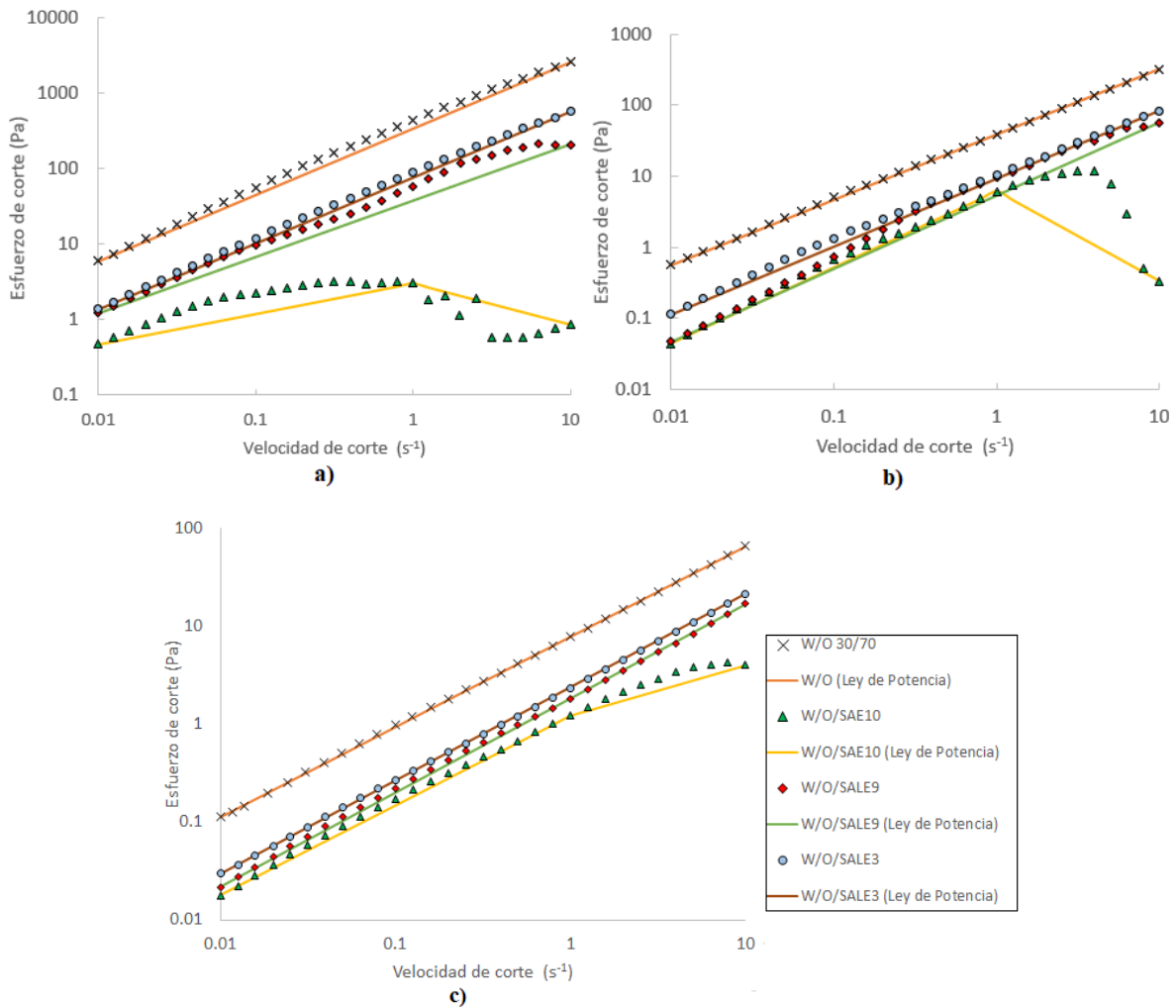


Figura 5.57. Comportamiento reológico de las emulsiones modificadas ajustadas al modelo reológico de Ley de Potencia.

La reología permite examinar la potencia a través de la presión en la perforación giratoria. Por esta razón, los modelos de Plástico de Bingham y de la Ley de Potencia se utilizan habitualmente, debido a la facilidad de las condiciones de flujo y a la sencillez con la que se evalúan los límites incluidos [103, 104]. En la Figura 5.57 se presenta el comportamiento reológico de las emulsiones modificadas por los tensoactivos SAE10, SALE9 y SALE3 a las temperaturas de 20, 40 y 60°C respectivamente en un intervalo de velocidades de corte de 0.01 a 10 s<sup>-1</sup>, el comportamiento observado es del tipo pseudoplástico, por lo tanto, el modelo reológico seleccionado para ajustar es el de Ley de Potencia [105-107]. Como resultado de este análisis se tiene un buen ajuste a este modelo reológico con un valor de correlación (R<sup>2</sup>) para la mayoría de las emulsiones (Tabla 5.13), sin embargo, la emulsión SAE10 muestra una inestabilidad reológica que hace que la predicción con este modelo no sea confiable por tener un valor de R<sup>2</sup> alejado del 1 [108].

Tabla 5.13. Valores de correlación (R<sup>2</sup>) de ajuste del modelo de ley de potencia.

	<b>20°C</b>	<b>40°C</b>	<b>60°C</b>
<b>W/O</b>	0.9939	0.9999	0.9999
<b>W/O/SAE10</b>	0.7084	0.8856	0.9063
<b>W/O/SALE9</b>	0.9308	0.9652	0.9998
<b>W/O/SALE3</b>	0.9970	0.9992	0.9998

Sin embargo, de acuerdo a la bibliografía [107-110], se considera que estos modelos no siempre tienen la capacidad de caracterizar el fluido en un rango amplio de tasas de corte y extienden el análisis a otros modelos y analizar el comportamiento del sistema en secciones dependiendo del estudio de interés.

Las ecuaciones que rigen a las emulsiones son las presentadas en la Tabla 5.14 para las temperaturas de 20, 40 y 60°C respectivamente.

Tabla 5.14. Ecuaciones del modelo de ley de potencia de cada emulsión a las diferentes temperaturas.

	20°C	40°C	60°C
<b>W/O</b>	$\tau = 342.627\gamma^{0.88015}$	$\tau = 38.5834\gamma^{0.91603}$	$\tau = 7.90364\gamma^{0.92237}$
<b>W/O/SAE10</b>	$\tau = 6.11\gamma^{1.06982}$	$\tau = 1.22\gamma^{0.91675}$	$\tau = 1.22\gamma^{0.51570}$
<b>W/O/SAE9</b>	$\tau = 38.0942\gamma^{0.74548}$	$\tau = 5.36131\gamma^{1.02813}$	$\tau = 1.83121\gamma^{0.96515}$
<b>W/O/SAE3</b>	$\tau = 77.4385\gamma^{0.87297}$	$\tau = 9.29272\gamma^{0.95562}$	$\tau = 2.3992\gamma^{0.95439}$

Donde:

$\tau$  = Esfuerzo de corte (Pa)

$\gamma$  = Velocidad de corte ( $s^{-1}$ )

#### **5.4.8. Estudio estadístico del comportamiento reológico de las emulsiones modificadas por tensoactivos y co-tensoactivos.**

En función al comportamiento reológico anteriormente presentado se decide hacer un análisis estadístico más completo de las propiedades que afectan directamente a la viscosidad. Los resultados reológicos obtenidos de las emulsiones modificadas con tensoactivos y co-tensoactivos, se evaluaron estadísticamente mediante el software Minitab 18, el cual permitió evaluar mediante una gráfica de efectos principales (Figura 5.57) el efecto de las variables independientes ubicadas en el eje horizontal sobre la variable de viscosidad que se ubica en eje vertical de esta gráfica.

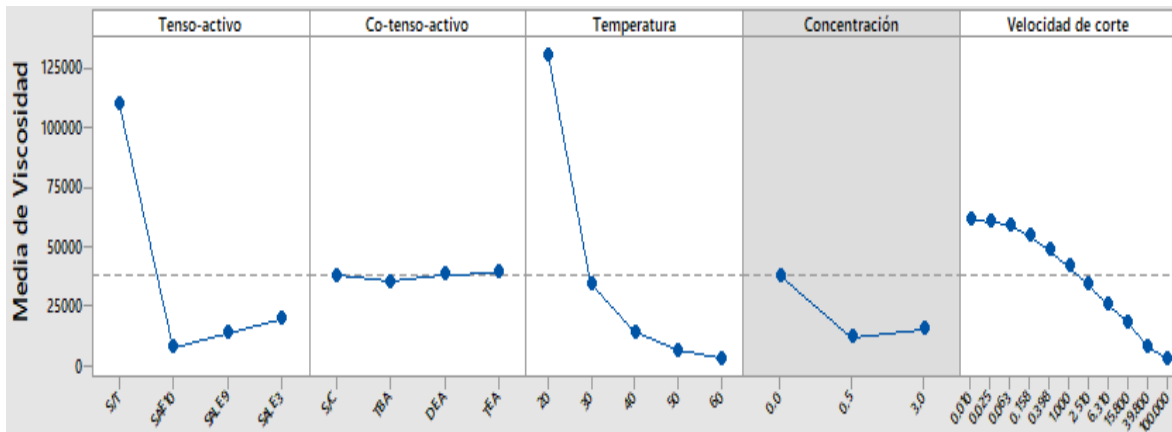


Figura 5.58. Gráfica de efectos principales.

De acuerdo al estudio estadístico en el software Minitab 17, la muestra denotada por el término S/T que corresponde a la emulsión de referencia muestra un valor medio de viscosidad de 109 684 cP, el uso de tensoactivos y co-tensoactivos da lugar a emulsiones con viscosidades muy por debajo de este valor, se aprecia que la comparación entre el efecto de la concentración no provoca un cambio drástico en la variable de estudio por lo que se selecciona la concentración de 0.5 % w para estudios posteriores. Se coteja también la consecuencia de la temperatura en la viscosidad de las emulsiones dándose un comportamiento inversamente proporcional es decir al aumentar la temperatura las muestras presentan menor viscosidad [111].

Actualmente existen herramientas que permiten analizar y predecir el comportamiento de un sistema reológico por medio de la construcción y posterior simulación de un modelo matemático. Un modelo matemático es una representación de un proceso experimental que relacionan las variables dependientes e independientes que describen el comportamiento del sistema a estudiar.

#### 5.4.9. Modelo matemático.

El análisis de varianza de ANOVA es una herramienta que se utiliza para conocer la varianza que existe en uno o más factores con respecto a una variable dependiente cuantitativa y que



mediante una estimación lineal se determina el modelo matemático que describe un proceso [112].

Partiendo de los datos experimentales obtenidos del estudio reológico se determinó el modelo matemático teórico que describe el comportamiento de las emulsiones estudiadas, esto se llevó a cabo mediante un análisis de varianza y la estimación lineal del conjunto de datos recopilados. Los parámetros elegidos para el modelamiento fueron el intervalo de temperatura de 30 a 60 °C, dos valores de concentración de 0.5 y 3 % w y por último la velocidad de corte, acotando este parámetro con base a los antecedentes el cual establece que para simular condiciones de transporte en tuberías se maneja un rango de velocidad de 10 a 100 s<sup>-1</sup> [113].

A continuación, en la ecuación 5 se muestra la ecuación matemática correspondiente a la emulsión W/O, seguida por la ecuación 6 de la emulsión de W/O/SAE10/TBA, en la ecuación 7 la emulsión W/O/SAE10/DEA y por último en la ecuación 8 representa el comportamiento de la emulsión W/O/SAE10/TEA.

$$\mu = 90725.3709 - 2698.3286*T - 274.7900*V + 20.5*T^2 + \dots \quad \text{Ec. 5}$$

$$\dots + 0.2604*V^2 + 4.3135*T*V$$

$$\mu = 315.8165 - 6.7827*T - 0.7070*V + 0.0466*T^2 + 0.4401*C^2 + \dots \quad \text{Ec. 6}$$

$$\dots + 0.0024*V^2 - 0.0148*T*C + 0.0045*T*V + 0.0300*C*V$$

$$\mu = 267.3116 - 10.1103*T - 0.5670*V + 0.1334*T^2 + 7.5398*C^2 + \dots \quad \text{Ec. 7}$$

$$\dots + 0.0041*V^2 - 0.8737*T*C - 0.0123*T*V + 0.1977*C*V$$

$$\mu = 238.3908 - 6.7571*T - 0.7592*V + 0.0526*T^2 - 3.0761*C^2 + \dots \quad \text{Ec.8}$$

$$\dots + 0.0021*V^2 + 0.1958*T*C + 0.0088*T*V + 0.0001*C*V$$

Donde:

$\mu$  = Viscosidad (cP)

T = Temperatura ( $^{\circ}$ C)

C= Concentración (% wt)

V = Velocidad de corte ( $s^{-1}$ )

De acuerdo al análisis de varianza anterior en la Tabla 5.15 se muestran los valores recopilados de la estimación lineal, los cuales indican la confiabilidad del ajuste de los modelos teóricos anteriormente reportados.

Tabla 5.15. Resultados de confiabilidad de ajuste del modelo matemático.

Muestra	Error típico de estimación	R <sup>2</sup>	F	Suma de cuadrados de la regresión	% Error
Crudo/agua	0.4752	0.9925	478.5	156946	$\pm 5$
Crudo/agua/SAE10/TBA	0.0089	0.9940	810.2	38016	$\pm 4$
Crudo/agua/SAE10/DEA	0.0644	0.9889	10.9	26445	$\pm 6$
Crudo/agua/SAE10/TEA	0.0141	0.9598	116.6	13551	$\pm 8$

Se observa que la mayoría de las muestras presentan un factor de correlación ( $R^2$ ) cercano al valor de 1 lo que indica que el ajuste del modelo matemático es muy confiable, debido a los valores obtenidos de este análisis los modelos matemáticos mostrados son confiables debido a que predicen con gran exactitud el valor de la variable de respuesta (viscosidad).

#### 5.4.10. Mecanismo de reducción de la viscosidad del crudo pesado modificado.

Una propuesta de las interacciones de las especies analizadas en este trabajo se muestra en la Figura 5.59, la molécula modelo de una estructura clásica de asfaltenos, representada en negro (Figura 5.59 a) [114]; Estructura del tensioactivo SAE10, en rojo (Figura 5.59 b), SALE9, en verde (Figura 5.59 c), y finalmente la representación química del agua, en azul. En esta figura se pueden observar los átomos y las interacciones internas de la estructura de

la emulsión formada por los diferentes componentes. Con lo anterior, se propone un posible mecanismo de interacción entre los componentes de la emulsión, que resulta en la reducción de la viscosidad del crudo pesado.

La viscosidad del crudo pesado depende en gran medida de su composición y comportamiento reológico [115,116], debido a que las fracciones más pesadas (asfaltenos y resinas) que predominan en este tipo de crudos son grandes estructuras moleculares que pueden agregarse y formar grumos de hidrocarburos. provocando un aumento de la viscosidad. Para reducir esta propiedad, se deben agregar aditivos para mitigar la agregación o coagulación de los componentes más pesados; esto eventualmente reducirá la viscosidad del crudo pesado [117].

El mecanismo de interacción responsable de disminuir la viscosidad se representa en la Figura 5.59 c), esto se logra mediante interacciones físicas débiles. La carga neta de la fracción pesada es mayoritariamente positiva, mientras que el tensioactivo no iónico SAE10, debido a su doble polaridad, tiende a ubicarse donde mejor se adapta al sistema, formando interacciones débiles dipolo-dipolo entre la parte negativa del tensioactivo SAE10 y generar un desplazamiento en el espacio molecular sin llegar a una ruptura por causas químicas. Añadiendo agua, se consigue un efecto potencializador del tensioactivo en la emulsión formando puentes de hidrógeno, aumentando el efecto polar y permitiendo la coexistencia de las especies de la emulsión (W/O/SAE10) [118]. De la misma forma, se observa la existencia de interacciones del tipo CH- $\pi$ , debido a los anillos aromáticos presentes en el sistema, estos pueden describirse como interacciones no covalentes que adquieren su fuerza por la participación de electrones altamente polarizados en los anillos aromáticos y el enlace polar CH [119,120], estos permiten una mejor apertura del espacio intermolecular entre los componentes de la emulsión y el propio crudo.

En cuanto al tensioactivo SALE9, también se pueden observar algunas interacciones débiles (O  $\cdots$  N, O  $\cdots$  S, O  $\cdots$  H), que permiten la generación de espacio intermolecular entre las fracciones brutas, provocando como consecuencia una disminución de la viscosidad de este

sistema en menor medida en comparación con SAE10. Esto se explica por la ausencia del anillo aromático en este tipo de tensioactivos (SALE9 y SALE3) ya que se reducen las interacciones entre las estructuras de asfaltenos (interacciones del tipo CH- $\pi$ ), teniendo en cuenta también la diferencia en la estructura de ambos. (tamaño de la cadena). La Figura 5.59 e) muestra la interacción propuesta entre las especies que forman esta emulsión (W/O/SALE9).

Se observó que el tensioactivo no iónico con una longitud de cadena más larga tiene una eficiencia del 99% en la reducción de la viscosidad debido al efecto de la longitud de la cadena de alquilo en el núcleo de los hidrocarburos más grandes, esto se observa mediante simulaciones moleculares [121]. Debe tenerse en cuenta la posibilidad de un impedimento estérico de asfaltenos / resinas debido a la presencia de cadenas laterales alifáticas de las moléculas funcionalizadas (tensioactivos no iónicos) que inhiben su acumulación.

A continuación, en la Figura 5.59 se muestra la representación gráfica de la propuesta del mecanismo de interacción del crudo emulsionado modificado por dos diferentes tensioactivos siendo estos los más eficientes para la reducción de la viscosidad.

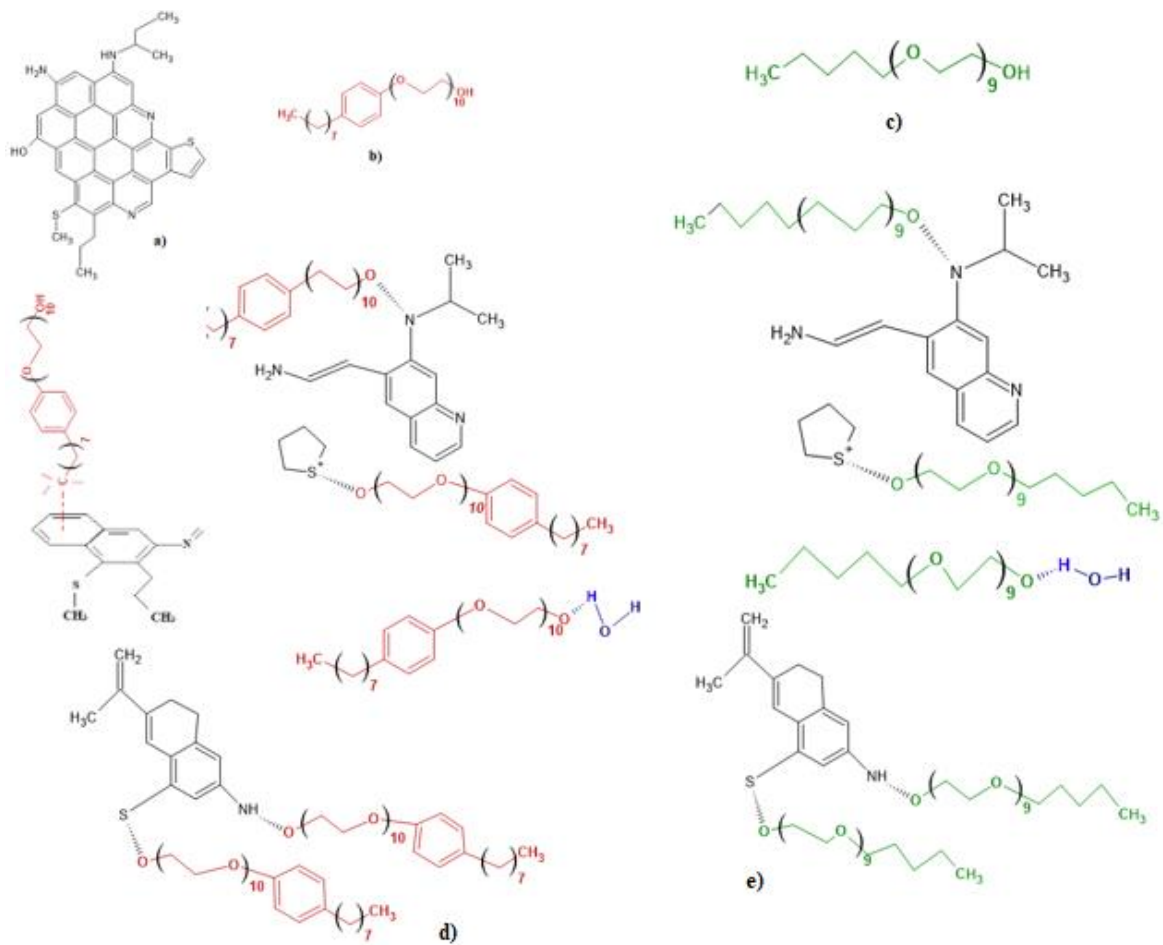


Figura 5.59. Propuesta del mecanismo de interacción. a) Estructura química de los asfaltenos, b) Estructura química del tensoactivo SAE10, c) Estructura del tensoactivo SALE9 y d, e) Unión formada entre los componentes de la emulsión con cada tensoactivo.

## Conclusiones y recomendaciones

En este proyecto de investigación se estudió matemática y experimentalmente emulsiones W/O modificadas con diferentes tensoactivos; el efecto de la adición de estos agentes emulsionantes fue positivo, debido a que se lograron formulaciones de baja viscosidad, estables y de fácil transporte, estas características permitieron determinar un modelo matemático predictivo confiable que describe su comportamiento.

Los tensoactivos no iónicos utilizados para las emulsiones son comerciales por lo que se estudiaron sus propiedades físico-químicas, se determinó que son tensoactivos del tipo alcoholes laúricos polietoxilados de cadenas grandes de 10, 9 y 3 moles respectivamente, siendo el SAE10 el que presenta un anillo aromático en su estructura molecular; dichos agentes alcanzan una temperatura entre 350 y 400°C antes de perder sus características originales y descomponerse químicamente, en cuanto a su concentración micelar crítica tienen un intervalo de concentración de 42 a 78 ppm valor que indica la mínima cantidad requerida para formar emulsiones estables, por último, son líquidos de comportamiento fílico de fácil interacción con la fase acuosa de una emulsión.

Se caracterizaron las emulsiones modificadas con los tensoactivos y co tensoactivos (A/S/O/W) obteniendo emulsiones de viscosidad media del orden de 30,000 cP de comportamiento newtoniano con tendencia a pseudoplástico, con una estabilidad de al menos 30 días, de comportamiento fílico con una tensión mayor a las emulsiones modificadas únicamente por los tensoactivos.

Las emulsiones presentan un comportamiento favorable al ser modificadas por los agentes emulsionantes, permitiendo una reducción notable en el valor de la viscosidad antes del estudio; pasando de un comportamiento no newtoniano a uno del tipo newtoniano con tendencia a pseudoplástico, permitiendo ajustar los resultados a el modelo reológico de Ley de Potencia, sin embargo, para el tensoactivo SAE10 se recomienda realizar un mejor ajuste y una evaluación seccionada en intervalos de velocidades de corte según el estudio de interés.

Debido a que el ajuste de los modelos reológicos no es exacto, se elucidó un modelo matemático del tipo polinomial por medio de una regresión múltiple y un análisis de varianza ANOVA, siendo estos altamente confiables en la predicción del comportamiento reológico y condiciones ideales de las emulsiones estudiadas.

Las emulsiones presentaron una estabilidad termodinámica de al menos 30 días permaneciendo unidas todas sus fases; se observaron gotas de mayor tamaño con una distribución unimodal y monodispersa ocasionando como efecto secundario la disminución del valor de la viscosidad y de la tensión interfacial de las emulsiones estudiadas. Estas formulaciones presentaron una sensibilidad electrocinética con la variación de pH, presentando estabilidad solamente en el intervalo de 6 a 10.

Se estudió la estructura y morfología de las emulsiones modificadas, de acuerdo a esto, se propuso un mecanismo de interacción entre los componentes de las mismas, las interacciones son de carácter físico débiles, predominando las del tipo ion dipolo- dipolo, sin embargo se presentaron interacciones CH-  $\pi$  debido al anillo presente en el tensoactivo SAE10 de mayor longitud de cadena y mejor eficiencia para el propósito de esta investigación; con la carga neta de la fracción pesada es mayormente positiva, el agua de característica polar y la de los tensoactivo con doble polaridad se logró una exacta coexistencia entre todas las fases con una mejor apertura del espacio intermolecular en el sistema, dando lugar a emulsiones de baja viscosidad y con estabilidad reológica.

## **Bibliografía**

- 1.- Schramm L.L., “Surfactants: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry”, Cambridge University Press, Cambridge, pp. 7-13, **2000**.
- 2.- Rivas H., Gutiérrez X., “Los tensoactivos: Comportamiento y algunas de sus aplicaciones en la industria petrolera”, Acta científica venezolana, Vol. 50, No. 1, pp. 54-65, **1999**.
- 3.- Zaki N., “Surfactant stabilized crude oil-in water emulsions for pipeline transportation of viscous crude oils”, Colloids Surfaces A: Physicochem and Engineering Aspects, Vol. 125, pp. 19-25 **1997**.
- 4.- Zaki N., Butz T. y Kessel, D., “Rheology, Particle Size Distribution, and Asphaltene Deposition of Viscous Asphaltic Crude Oil-In-Water Emulsions for Pipeline Transportation”, Journal of Petroleum Science and Technology, Vol. 19, No. 3&4, pp. 4-9, **2001**.
- 5.- Delgado N., Ysambertt F., “Influencia de aminas alifáticas cortas en la estabilidad y propiedades reológicas de emulsiones preparadas con mezclas de tensoactivos no-iónicos y aniónicos”, Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Zulita, Vol. 30, Edición especial, pp. 126-135, **2007**.
- 6.- Al-Sahhaf, T., Elsharawy, A., y Fahim, M., “Stability of water-in-crude oil emulsions: effect of oil aromaticity, resins to asphaltene ratio, and pH of water”, Petroleum Science and Technology, Vol. 26, No. 17, pp. 2009-2022, **2008**.
- 7.- Romo L., “Formulación de emulsiones de petróleo pesado en agua”, Petroecuador-ESPE, Informe Convenio 96058, pp. 44-45, **1998**.
- 8.- Nehal A., “Stability and Rheology of Heavy Crude Oil-in-Water Emulsion Stabilized by an Anionic-Noionic Surfactant Mixture”, Journal of Petroleum Science and Technology, Vol. 17, No.5, pp. 553-576, **1999**.



- 9.- Placencia A., Martínez D., “Formulación de emulsiones de petróleo pesado en agua a nivel piloto y estudio de las pérdidas friccionales en tuberías”, Informe Unidad de Investigación y Desarrollo Tecnológico petroecuador, pp. 24-28, **2000**.
- 10.- Vita M., Alejandro M., Arriola M., Manzanares E., Romo C., Yeri R., “Nueva tecnología para la emulsificación de residuos del petróleo en agua”, Instituto de Investigaciones Eléctricas, Boletín IIE, pp. 131-135, **2001**.
- 11.- Delgado N., Ysambertt F., “Evaluación de emulsiones de crudo en agua con mezclas de surfactantes no iónicos y aniónicos de uso potencial en la industria petrolera”, Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Zulita, Vol. 30, No.2, pp. 118-127, **2007**.
- 12.- Laurencio H., Ysambertt D., “Propiedades reológicas de emulsiones de petróleo pesado en agua”, Inginiare, Revista chilena de ingeniería, Vol. 16, No. 1, pp. 244-249, **2008**.
- 13.- Wei L., Lijie Y., Guopeng L., Junjun T., Shangying L., Dejun S., “Oil-in-water emulsions stabilized by Laponite particles modified with short- chain aliphatic amines”, Journal of Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol.400, pp. 44-51, **2012**.
- 14.- Wong S.F., Lim J.S., Dol S.S., “Crude oil emulsion: A review on formation, classification and stability of water in oil emulsions”, Journal of Petroleum Science and Engineering, Vol.135, pp. 498-504, **2015**.
- 15.-Schultz E., “Evaluation of oil-water emulsions with cationic- anionic surfactants mixtures for potencial use in the oil industry”, Coll. And Surf. A: Physicochem Eng. Aspects, Vol. 490, pp. 145-154, **2016**.
- 16.- Filho D.C., Ramalho J.B.V., Spinelli L.S., Lucas E.F., “Agning of in water in crude oil emulsions: Effect on water content, droplet size distribution, dynamic viscosity and

stability”, Journal of Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 396, No.20, pp. 208-221, **2012**.

17.- Chow-Pangtay S., "Petroquímica y sociedad", Fondo de cultura económica, México, pp. 41-50, **1998**.

18.- Medí S., “Mechanistic Study of Wettability Alteration Using Surfactants with Applications in Naturally Fractured Reservoirs”, Langmuir, pp. 14099- 14107, **2008**.

19.- Ashrafizadeh, S., y Kamran, M., “Emulsification of heavy crude oil in water for pipeline transportation”, Journal of Petroleum Science and Engineering, Vol. 71, pp. 205-211, **2010**.

20.- Rodríguez I., Vidales H., Castañeda M., Leal G., Barrero R., Garzón J., “Impacto de los Estudios Reológicos en el Transporte por Oleoducto de Crudos Parafínicos”, Ciencia, Tecnología y Futuro, Vol. 2, No. 1, pp. 19-29, **2000**.

21.- Salager J., “Formulación, Composición y Fabricación de Emulsiones para Obtener las Propiedades deseadas”, Estado del Arte Parte B. Propiedades de las Emulsiones y su Medición Cuaderno FIRP S747-B. Mérida, Venezuela: Universidad de los Andes, pp. 5-17, **1999**.

22.- Gafonova, O.V., Yarranton, H.W., “The stabilization of water-inhydrocarbon emulsions by asphaltenes and resins”, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 241, No. 2, 469-478, **2001**.

23.- Castro L., Vázquez F., “Fractional and Characterization of Mexican Crude Oils”, Energy & Fuels, Vol. 23, pp. 1603-1609, **2009**.

24.- Bensakhria A., Peysson Y., Antonini G., “Experimental study to de pipeline lubrication for heavy oil transport”, Oil Gas Science technology, Vol. 59, pp. 523-533, **2004**.

- 25.- Johnston R., Luzon P., Pierce J., "Enhance the flow and reduce the drag", *Hydrocarbon Engineer*, pp. 89-92, **2008**.
- 26.- Purcell E.M., "Life at low Reynolds number," *American Journal of Physics*, Vol. 45 pp. 3-11, **1977**.
- 27.- Sukkary M.M., Nagla S., Aiad W., Azab I., "Synthesis and Characterization of some Alkyl Polyglycosides Surfactants", *Journal of Surfactants and Detergents*, Vol. 11, pp.129, **2008**.
- 28.- Gray M.R., Tykwinski R.R., Stryker J.M., Tan X., "Supramolecular assembly model for aggregation of petroleum asphaltenes", *Energy and Fuels*, No. 25, Vol. 7, pp. 19, **2011**.
- 29.- Mabilille C., Leal F., Bibette J., Schmitt V., "Monodisperse fragmentation in emulsions: Mechanisms and kinetics," *Europhysics Letters*, Vol. 61, pp. 708-714, **2003**.
- 30.- Sandoval L.S., Cañas W., Martínez R., "Rheological behavior of water-in-oil emulsions of heavy and extra-heavy live oils: experimental evaluation", *Journal of Oil, Gas and Alternative Energy Sources*, Vol. 5, No. 4, pp. 5-24, **2014**.
- 31.- Kalra A., Venkatraman A., Raney K.H., Dindoruk B., "Prediction and experimental measurements of water-in-oil emulsion viscosities during alkaline/surfactant injections", *Oil and Gas Facilities*, No. 1, Vol. 3, pp. 34-43, **2012**.
- 32.- Langevin D., Poteau S., Hénaut J.F., "Crude Oil Emulsion Properties and their Application to Heavy Oil Transportation", *Oil & Gas Science and Technology*, Vol. 59, pp. 511-521, **2004**.
- 33.- Chen T.Y., Mohamed R.A., Bailey A.I., Luckham P.F., Taylor S.E., "Dewatering of crude oil emulsions", Emulsion resolution by the application of an electric field, *Colloids Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 83, No. 4, pp. 273-284, **1994**.

- 34.- McKenna A.M., Donald L.J., Fitzsimmons J.E., Juyal P., Spicer V., Standing K.G., Rodgers R.P., “Heavy petroleum composition. Asphaltene Aggregation”, *Energy Fuels*, Vol. 27, No. 3, pp. 1246-1256, **2013**.
- 35.- Dalzzone C., Noik C., Clause D., “Application of DSC for Emulsified System Characterization”, *Oil & Gas Science and Technology*, Vol. 64, pp. 543-555, **2009**.
- 36.- Clause D., Gomez F., Dalzzone C., Noik C., “A method for the characterization of emulsions, thermogravimetry: Application to water-in-crude oil emulsion”, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 287, pp. 694-703, **2005**.
- 37.- Sunil K., “Crude-Oil Emulsions: A State-Of-The-Art Review”, *Society of Petroleum Engineers*, pp. 5-13, **2005**.
- 38.- Zhang D., Creek J., Jamaluddin J., Marshall A.G., Rodgers R.P., Mullins O.C., “Asphaltenes- Problematic but rich in potential, Oilfield review, pp. 22-43, **2007**.
- 39.- Gradzielski M., “Effect of the Cosurfactant Structure on the Bending Elasticity in Nonionic Oil-in-Water Microemulsions”. *Langmuir*, Vol. 14, pp. 6037-6044, **1998**.
- 40.- Rivas H., Gutiérrez X., Silva F., Chirinos M., “Sobre Emulsiones de Bitumen en Agua”. *Acta Científica Venezolana*, Vol. 54, pp. 216-234, **2003**.
- 41.- Gutiérrez X., Silva F., Morles A., Pazos D., Rivas H., “The Use of Amines in the Stabilization of Acidic Hydrocarbons in Water Emulsions”, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Vol. 21, 7&8, pp. 1219-1240, **2003**.
- 42.- Montiel C., “Evaluación de Emulsiones de Crudo en Agua con Mezcla de Tensoactivos No-Iónicos y Aniónicos de Uso Potencial en la Industria Petrolera”, Tesis de Licenciatura de la Universidad del Zulia. Facultad de Ingeniería, Escuela de Petróleo, Maracaibo-Venezuela, pp. 30-68, **2004**.

- 43.- Jiang B.; Du J., Cheng S., Wang Q., Zeng X., “Effects of Amine Additives on Critical Micelle Concentration of Ionic Surfactants”, *Journal of Dispersion Science and Technology*, Vol. 24, pp. 755- 760, **2003**.
- 44.- Marfisi S., Salager J.L., “Deshidratación de crudo. Principios y Tecnología”, *Escuela de Ingeniería química, Universidad De Los Andes*, pp.30- 40, **2004**.
- 45.- Bourrel M.; Schechter R.S., “Microemulsions and Related Systems”, New York, USA. Marcel Dekker, pp. 1- 477, **1988**.
- 46.- Rodríguez J.C., “Ruptura de emulsions petroleras O/W y W/O mediante la medición de la tensión interfacial, usando un tensiómetro de gota giratoria”, *Tesis de Licenciatura, Universidad de Oriente, Puerto La Cruz*, pp. 16, **2011**.
- 47.- Miñana M., Jarry P., Sánchez M., Gouveia M., Salager J. L., “Surfactant-Oil-Water Systems near the Affinity Inversion Part V: Properties of Emulsions”, pp. 331-343, **1986**.
- 48.- Pierre C., Barré L., Pina A., Moan M., “Composition and Heavy Oil Rheology”, *Journal of Oil & Gas Science and Technology*, Vol. 59, pp. 489-501, **2004**.
- 49.- Pal R., “Rheology of Blends of Suspensions and Emulsions”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol. 38, pp. 5005-5010, **1999**.
- 50.- Larson R.G., *The Structure and Rheology of Complex Fluids*, Oxford University Press, USA, **1999**.
- 51.- Calderon F., Schmitt V. and Bibette J.C., “Emulsions Science: Basic Principles”, Springer Science Business Media, USA, 2nd edition, **2007**.
- 52.- Morrison F.A., *Understanding Rheology*. Oxford University Press, USA, **2001**.
- 53.- Barnes H.A., *A Handbook of Elementary Rheology*. Cambrian Printers, England, **2000**.

- 54.- Dong X.G., Q.F. Lei, W.J. Fang y Q.S. Yu, Thermogravimetric analysis of petroleum asphaltenes along with estimation of average chemical structure by nuclear magnetic resonance spectroscopy, *Thermochimica Acta*, Vol. 427, No. 1-2, pp. 149-153, **2005**.
- 55.- Velásquez I., Comportamiento reológico de disoluciones acuosas de tensoactivos comerciales no-iónicos, Tesis de Doctorado, Universidad de Granada, España, pp.37, **2009**.
- 56.- Villanueva D.L., Formulación de emulsiones aceite en agua (O/W) para reducir la viscosidad de crudos pesados empleando biotensoactivos como agentes emulsificantes, Universidad Nacional Autónoma de México, México, pp. 38, **2013**.
- 57.- Schorling P.C., Kessel D.G. y Rahimian I., Influence of the crude oil resin/ asphaltene ratio on the stability of oil/ water emulsions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 152, pp 95-102, **1999**.
- 58.- Pérez R., Aplicación de microondas en el tratamiento de emulsiones del tipo agua en aceite (w/o) y aceite en agua (o/w), Tesis de doctorado, Valencia, España, pp. 137-140, **2009**.
- 59.- Kang W., Guo L., Fan H., Meng L. y Li Y., Flocculation, coalescence and migration of dispersed phase droplets and oil-water separation in heavy emulsion, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Vol. 81, pp. 177-181, **2012**.
- 60.- Drelich I., Fang Ch., White C. I., "Measurement of Interfacial Tension in Fluid Systems", In *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*". 2nd Edition. New York, USA. Marcel Dekker, pp. 3152-3166, **2002**.
- 61.- Salager J., "Métodos de medición de la tensión superficial o interfacial", Módulo de enseñanza en fenómenos interfaciales, Cuaderno FIRP S205-B. Mérida, Venezuela: Universidad de los Andes, pp.15-17, **2005**.
- 62.- Fernández A., Preparación, caracterización y estabilidad de emulsiones y microemulsiones O/W, Tesis de doctorado, Granada, España, pp.19-23, **2006**.

63. Gallacher J., Snape C., Dennison P.R., Bales J.R., Holder K.A., "Elucidation of the nature of naphtheno-aromatic groups in heavy petroleum fractions by  $^{13}\text{C}$  r.m.n. catalytic dehydrogenation", *Fuel*, Vol.70, pp. 1266-1270, **1991**.
- 64.- Rouessac F., Rouessac A., "Análisis químico método y técnicas instrumentales modernas", Mc Graw-Hill, **2003**.
- 65.- Riley B., Lennard C., Fuller S., Spikmans V., "An FTIR method for the analysis of crude and heavy fuel oil asphaltenes to assist in oil fingerprinting", *Forensic Science International*, Vol. 266, pp. 555-564, **2016**.
- 66.- Da Silva M, Sad C, Pereira B, Corona R, Bassane J, Dos Santos F, Neto D, Silva S, Castro E, Filgueiras P. Study of the stability and homogeneity of water in oil emulsions of heavy oil. *Fuel*, Vol. 226, pp. 278- 285, **2018**.
- 67.- Kant K., Prabhansu M.K., Chatterjee P.K., "Thermal degradation, characterization and kinetic modeling of different particle size coal through TGA", *Thermal Science and Engineering Progress*, Vol. 18, pp. 100523, **2020**.
- 68.- Rodríguez J., Meza E., Azebedo A.C., "Propiedades interfaciales del surfactante pdms-peganhídrido maléico-ácido fumárico (pdms-peg-am-af) en solución acuosa", Vol. 41, No. 1, pp. 61-74, **2012**.
- 69.- Mandal A, Kumar R, Kumar A, "RSM optimization of oil in water microemulsion stabilized by synthesized zwitterionic surfactant and its properties evaluation for application in enhanced oil recovery". *Chem Eng Res Des.*, Vol. 147, pp. 399-411, **2019**.
- 70.- Mandal A, Pal N, Saxena N. "Phase behavior, solubilization, and phase transition of a microemulsion system stabilized by a novel surfactant synthesized from castor oil." *J. Chem. Eng. Data.*, Vol. 62, pp. 1278-1291, **2017**.
- 71.- Marfisi S., Salager J.L., "Deshidratación de crudo. Principios y Tecnología", Escuela de Ingeniería química, Universidad De Los Andes, pp.30- 40, **2004**.

- 72.- Rodríguez J.C., “Ruptura de emulsions petroleras O/W y W/O mediante la medición de la tensión interfacial, usando un tensiómetro de gota giratoria”, Tesis de Licenciatura, Universidad de Oriente, Puerto La Cruz, pp. 16, **2011**.
- 73.- Villanueva D.N., “Formulación de emulsiones aceite en agua (o/w) para reducir la viscosidad de crudos pesados empleando biotensoactivos como agentes emulsificantes”, Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma de México, México, pp. 28-57, **2013**.
- 74.- Lendínez M.C., “Estudio de emulsiones altamente concentradas de tipo W/O: relación entre tamaño de gota y propiedades”, Tesis de Doctorado, Universidad de Barcelona, Barcelona, pp. 13-39, **2015**.
- 75.- Farris R.J., “Prediction of the viscosity of unimodal suspensions from unimodal viscosity data”, Transactions of the Society of Rheology, pp. 281-301, **1968**.
- 76.- Barnes H., “A handbook of elementary rheology”, Institute of non-newtonian fluid mechanics, University of Wales, pp. 7, **2000**.
- 77.- Drelich I., Fang Ch., White C. I., “Measurement of Interfacial Tension in Fluid Systems”, In Encyclopedia of Surface and Colloid Science”. 2nd Edition. New York, USA. Marcel Dekker, pp. 3152-3166, **2002**.
- 78.- Giermanska-Kahn J., Schmitt V., Binks B. P., Leal-Calderon., “A New Method To Prepare Monodisperse Pickering Emulsions”. Langmuir, Vol. 18, pp. 2515-2518, **2002**.
- 79.- Lim J.C., “Syntheses and surface active properties of cationic surfactants having multi ammonium and hydroxyl groups”, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 18, No. 4, pp. 1406-1411, **2012**.
- 80.- Mandal A, Kumar N. Surfactant stabilized oil in water nanoemulsion: stability, interfacial tension and rheology study for enhanced oil recovery application. Energy and Fuels., Vol. 32, pp. 6452-6466, **2018**.



- 81.- Martínez P., Mosqueira M.L., Zapata B., Mar E., Bernal C., Aburto J., “Transportation of heavy and extra-heavy crude oil by pipeline”, A review, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Vol. 75, pp. 274-282, **2011**.
- 82.- Del Valle N., “Estabilización de emulsiones de crudo pesado en agua con mezclas de surfactantes no-iónicos y aniónicos y aminas como co-surfactantes”, Tesis de Maestría, Maracaibo, pp. 37-56, **2007**.
- 83.- Wei J., Dong F., “Relationship analysis between surface free energy and chemical composition of asphalt binder”, *Journal of Construction and buildings materials*, Vol. 71, pp. 116-123, **2014**.
- 84.- León O, Rogel E, Urbina A, Andújar A, Lucas A, “Study of the adsorption of alkyl benzene derived amphiphiles on asphaltene particles”, *Lagmuir.*, pp. 7653- 7657, **1999**.
- 85.- Hunter R., “Mechanistic study of wettability alteration of oil-wet sandstone surface using different surfactants”, *Science direct*, Vol.1, pp. 123- 145, **1981**.
- 86.- Kumar A., Kumar R., Mandal A., “Characterization of rock-fluid and fluid–fluid interactions in presence of a family of synthesized zwitterionic surfactants for application in enhanced oil recovery”, *Chem. Eng. Res. And Des.*, Vol. 147, pp. 399- 411, **2019**.
- 87.- Abdolmaleki K., Mohammadifar, M.A., Mohammadi, R., Fadavi, “The effect of pH and salt on the stability and physicochemical properties of oil-in-water emulsions prepared with gum tragacanth”, *Carbohydr. Polym*, Vol. 140, pp. 342-3348, **2016**.
- 88.- Ohshima H., Makino K., “Colloid and interface science in pharmaceutical research and development”, *Col. and Int. Sci. and Pharm. Res. and Dev.*, **2014**.
- 89.- Samanta A., Ojha K., Mandal A., “Interactions between acidic crude oil and alkali and their effects on enhanced oil recovery”, *Energy and fuels*, Vol. 25, pp. 1642- 1649, **2011**.

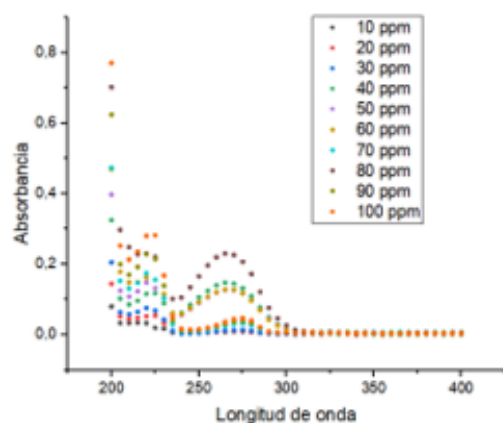
- 90.- Thomas S., “Enhanced oil recovery – an overview”, *Oil Gas Sci. Technol.*, Vol. 63, pp. 9-19, **2008**.
- 91.- Shindu P., Kumar S., Iqbal B., Ali J., Baboota S., “Duloxetine loaded-microemulsion system to improve behavioral activities by upregulating serotonin and norepinephrine in brain for the treatment of depression. *J. Psychiatr. Res.*, Vol. 99, pp. 83-95, **2018**.
- 92.- Maurya N.K., Mandal A., “Investigation of synergistic effect of nanoparticle and surfactant in macro emulsion based EOR application in oil reservoirs”, *Chem. Eng. Res. Des.*, Vol. 132, pp. 370-384, **2018**.
- 93.- Katepalli H., Bose A., “Response of surfactant stabilized oil-in-water emulsions to the addition of particles in an aqueous suspension”, *Langmuir*, Vol.30, pp. 12736- 12742, **2014**.
- 94.- Torres L.G., Iturbide R., Snowden M.J., Chowdhry B.Z., Leharne S.A., “Preparation of o/w emulsions stabilized by solid particles and their characterization by oscillatory rheology”, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, Vol.32, pp. 439- 448, **2007**.
- 95.- Atta AM, Elsaheed AM, Use of rosin-based nonionic surfactants as petroleum crude oil sludge dispersants. *J. Appl. Polym. Sci.*, pp. 183-192, **2011**.
- 96.- Dan, D., Jing, G., “Apparent viscosity prediction of no-Newtonian waterin Crude oil emulsions”, *Journal of Petroleum Science & Engineering*, Vol. 53, pp. 113-122, **2006**.
- 97.- Farah, M., Oliveira, R., Caldas, J., Rajagopal, K., “Viscosity of water-in-oil emulsions: variation with temperature and water volume fraction”. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Vol. 48, pp. 169-184, **2005**.
- 98.- Faroughi, S., Huber, C., “A generalized equation for rheology of emulsions and suspensions of deformable particles subject to simple shear at low Reynolds number”. *Rheol Acta*, Vol. 54, pp. 85-108, **2015**.

- 99.- Bailey W., Weir I., “Investigation of methods for direct rheological model parameter estimation”, Journal of petroleum science and engineering, Vol. 21, pp. 1-13, **1998**.
- 100.- Soto E., Ramírez P., Martínez U., “Effects of temperature on the non-newtonian behavior of heavy oils”, Energy and Fuels, Vol. 29, No. 5, pp. 2883- 2889, **2015**.
- 101.- Mortazavi S., Shaw J., “Thixotropic rheological behavior of Maya crude oil”, Energy and Fuel., Vol.28, pp. 972- 979, **2014**.
- 102.- Visintin R., Lapasin R., Vignati E., D’Antona P., Lockhart T., “Rheological behavior and structural interpretation of waxy crude oil gels”, Langmuir, Vol. 21, pp. 6240- 6249, **2005**.
- 103.- Speight J., “Chemical and physical structure of petroleum: effects on recovery operations”, Journal of petroleum science and engineering, Vol. 22, pp. 3-15, **1999**.
- 104.- Behzadfar E., Hatzikiriakos S., “Viscoelastic properties and constitutive modelling of bitumen”, Fuel, Vol.108, pp. 391-399, **2013**.
- 105.- Barrufet M., Setiadarma A., “Experimental viscosities of heavy oil mixtures up to 450 K and high pressures using a mercury capillary viscometer”, Journal of petroleum science and engineering, Vol. 40, pp. 17-26, **2003**.
- 106.- Huttemann S., Pollak S., Quiñones S., Weidner E., “Development of a capillary rheometer for characterization pf heavy and extra-heavy oils”, Energy and Fuels, Vol. 29, No. 5, pp. 2876-2882, **2015**.

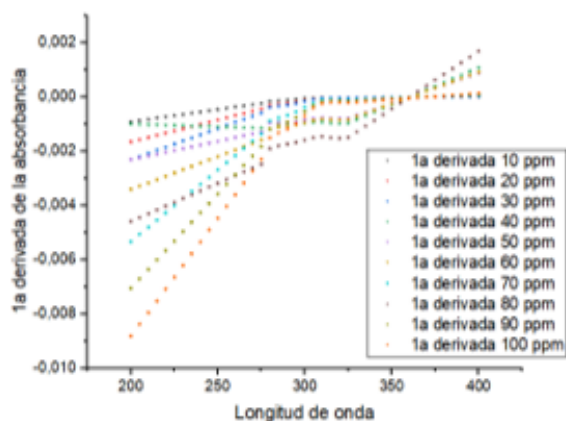
- 107.- Ramírez P., Quiñones S., “Rheological behavior of heavy and extra-heavy crude oils at high pressure”, *Energy and Fuels*, Vol. 34, pp. 1268-1275, **2020**.
- 108.- Ramírez P., “Rheological behavior from light to heavy oils: Construction of master curves”, *Energy and Fuels*, Vol. 30, pp. 7094- 7099, **2016**.
- 109.- Ramírez P., Aguayo J.P., Quiñones S., Deiters U., “Non-newtonian viscosity modelling of crude oils – Comparison among models”, *International Journal of thermophysics*, Vol. 30, pp. 1089-1105, **2009**.
- 110.- Farris RJ. Prediction of the viscosity of unimodal suspensions from unimodal viscosity data. *J. Rheol.*, p.12, **1968**.
- 111.- Evdokimov, I. “The Importance of Asphaltene Content in Petroleum II-Multi-peak Viscosity Correlations”, *Petroleum Science and Technology*, Vol. 28, pp. 920 – 924, **2010**.
- 112.- Naseri, A., Nikazar M., Mousavi S., “A correlation approach for prediction of crude oil viscosities”, *Journal of petroleum science and engineering*, Vol. 47, pp. 163 – 174, **2005**.
- 113.- Alomair O., Jumaa M., Alkorie M., Hamed M., “Heavy oil viscosity and density prediction at normal and elevated temperatures”, *Journal of petroleum exploration and production technology*, Vol. 6, pp. 253 – 263, **2016**.
- 114.- Sattarin, M., Modarresi H., Bayat M., Teymori, M., “New viscosity correlations for dead crude oils”, *Petroleum & Coa*, Vol. 49, No. 2, pp. 33 – 39, **2007**.

- 115.- Knežević D., Savić, V., “Mathematical modeling of changing of dynamic viscosity, as a function of temperature and pressure, of mineral oils for hydraulic systems”, *Facta Universitatis Series: Mechanical Engineering*, Vol. 4, pp. 27 – 34, **2006**.
- 116.- Kralova I., Sjoblom J., Øye G., Simon S., Grimes B., Paso K., “Heavy crude oils/Particle stabilized emulsions”, *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 169, pp. 106–27, 2011.
- 117.- Velusamy S, Sakthivel S, Sangwai J. Effect of imidazolium based ionic liquids on the rheological behavior of heavy crude oil under high pressure and high temperature conditions. *Energy Fuels.*, Vol. 31, pp. 8764- 8775, **2017**.
- 118.- Subramanian D, Wu K, Firoozabadi A. Ionic liquids as viscosity modifiers for heavy and extra-heavy crude oils. *Fuel.*, Vol. 143, pp. 519- 526, **2014**.
- 119.- Tsuzuki, S., & Fujii, A. (2008). Nature and physical origin of CH/ $\pi$  interaction: significant difference from conventional hydrogen bonds. *Physical Chemistry Chemical Physics.*, Vol. 10, No.19, pp. 2584-2594, **2008**.
- 120.- Takahashi O., Yamasaki K., Kohno, Y., Ueda K., Suezawa, H., & Nishio, M. (2009). The origin of the ikgeneralized anomeric effect: possibility of CH/ $n$  and CH/ $\pi$  hydrogen bonds. *Carbohydrate research*, Vol. 344, No. 10, pp. 1225-1229, **2009**.
- 121.- Jian C, Tang T, Bhattacharjee S. “A dimension map for molecular aggregates”, *Journal of molecular graphics and modelling*”, Vol. 58, pp. 10-15, **2015**.

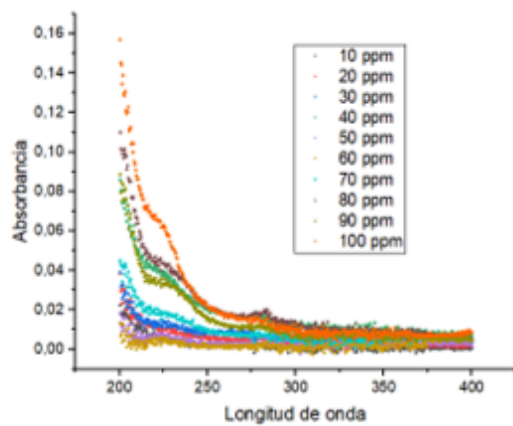
## Anexo A. Determinación de la CMC por UV-vis



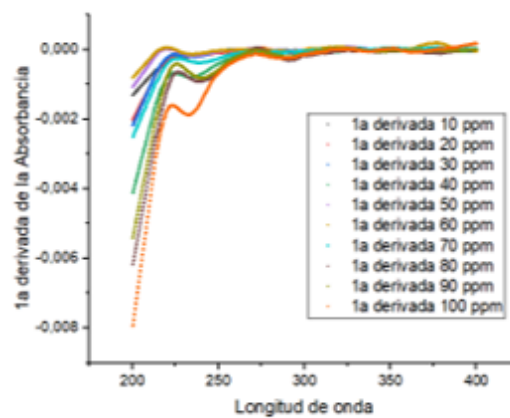
A.1. Curvas UV-vis del tensoactivo SAE10.



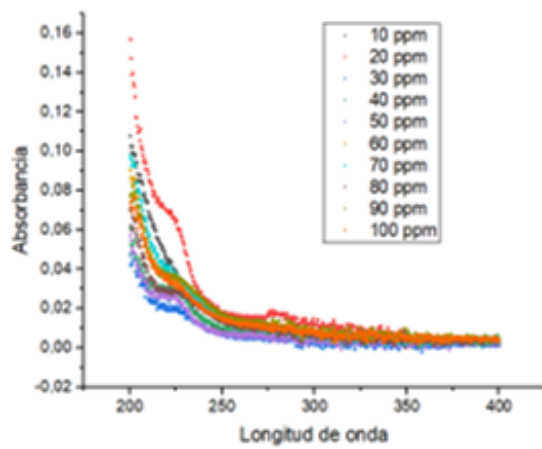
A.2. Primera derivada de las curvas UV-vis del tensoactivo SAE10.



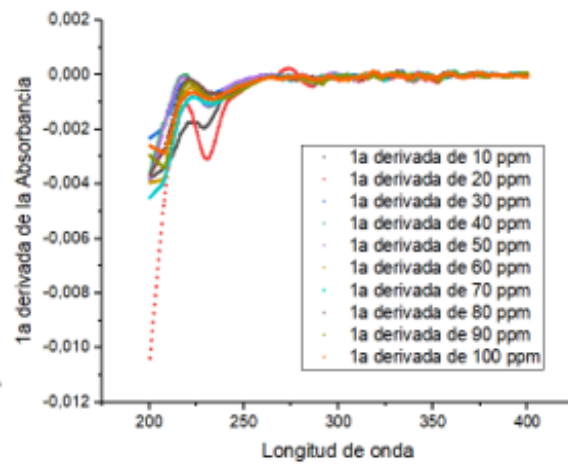
A.3. Curvas UV-vis del tensoactivo SALE9.



A.4. Primera derivada de las curvas UV-vis del tensoactivo SALE9.

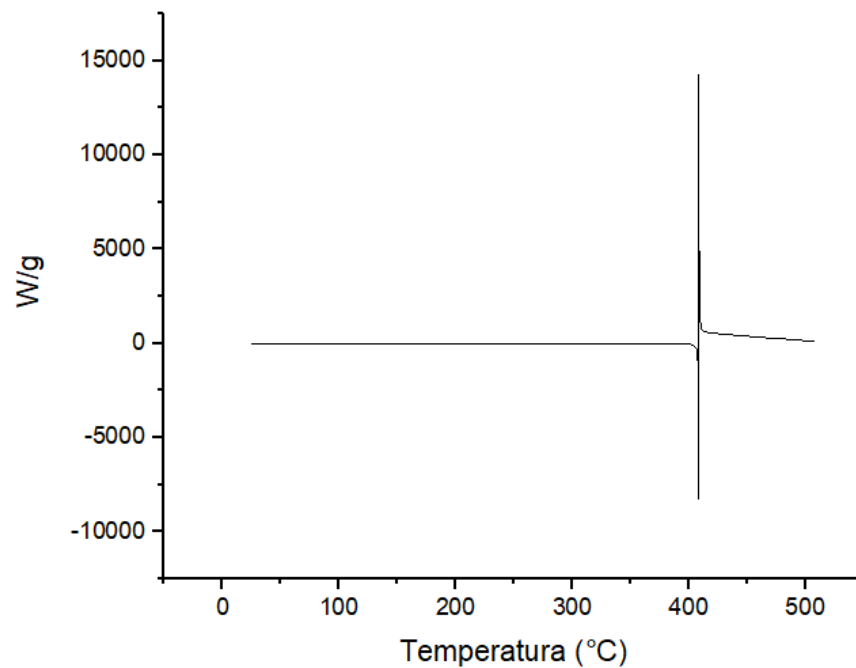


A.5. Curvas UV-vis del tensoactivo SALE3.

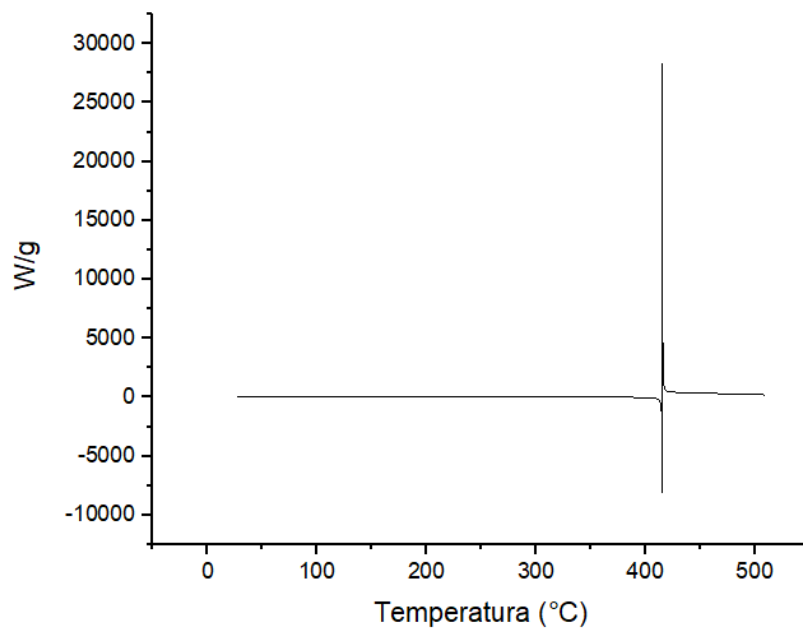


A.6. Primera derivada de las curvas UV-vis del tensoactivo SALE3.

## Anexo B. Curva DSC original de cada tensoactivo

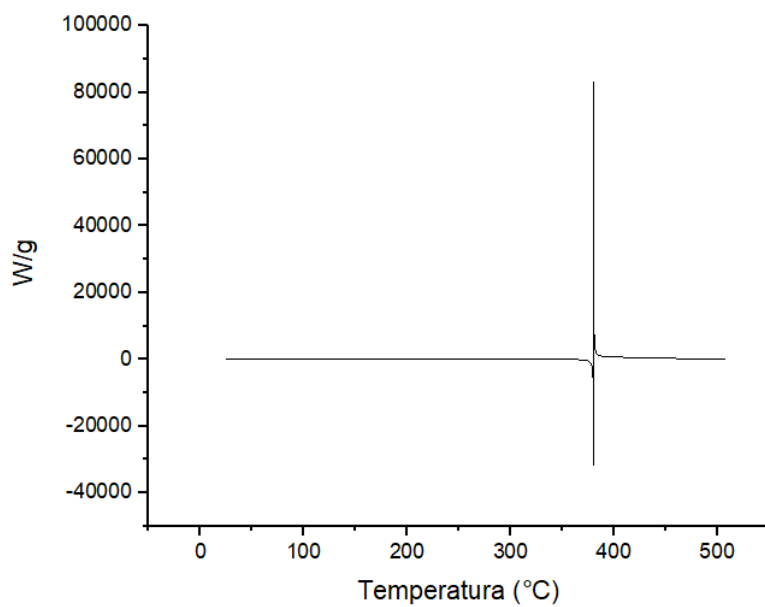


B.1. Curva DSC del tensoactivo SAE10.



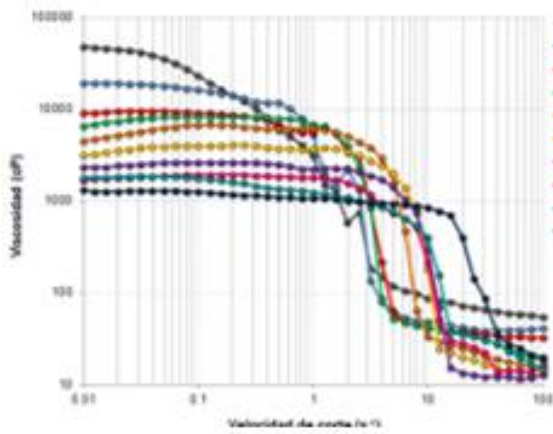
B.2. Curva DSC del tensoactivo SALE9.



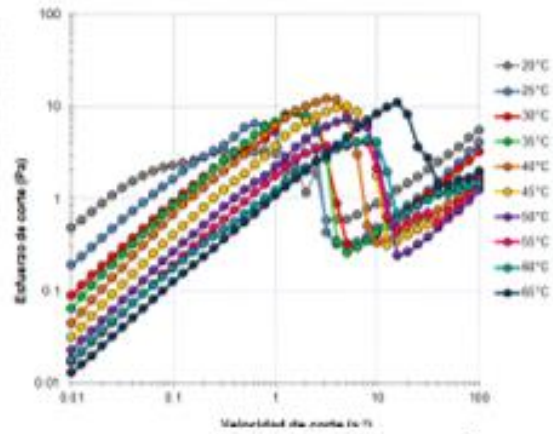


B.3. Curva DSC del tensoactivo SALE3.

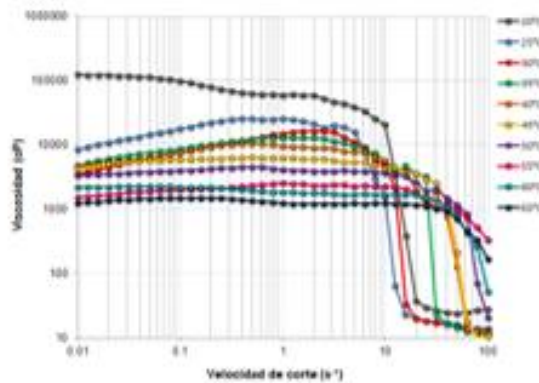
## Anexo C. Reogramas



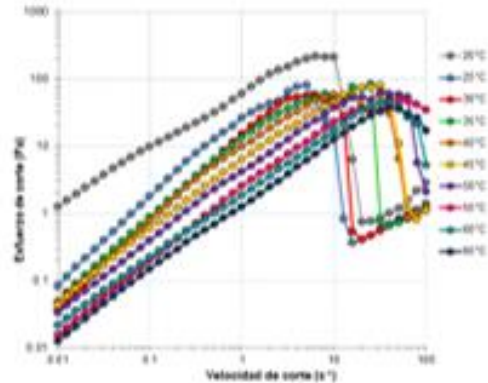
C.1. Reograma de la emulsión W/O/SAE10 en un intervalo de temperatura de 20 a 65 °C y a velocidades de corte desde 0.01 a 100 s<sup>-1</sup>.



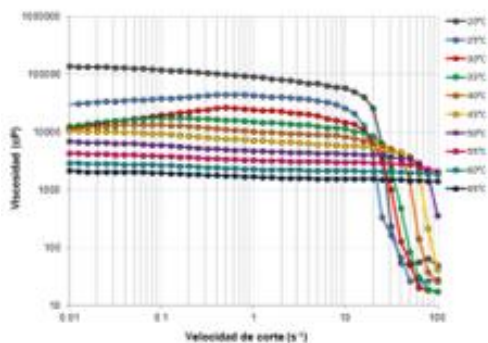
C.2. Comportamiento reológico de la emulsión W/O/SAE10 en un intervalo de temperatura de 20 a 65 °C y a velocidades de corte desde 0.01 a 100 s<sup>-1</sup>.



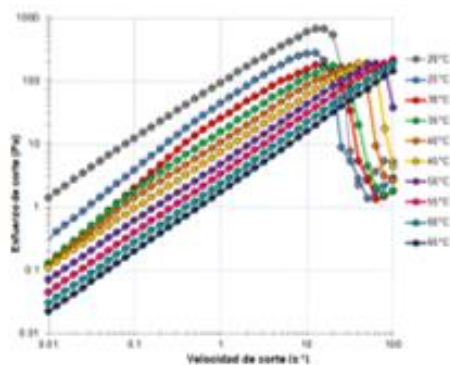
C.3. Reograma de la emulsión W/O/SAE9 en un intervalo de temperatura de 20 a 65 °C y a velocidades de corte desde 0.01 a 100 s<sup>-1</sup>.



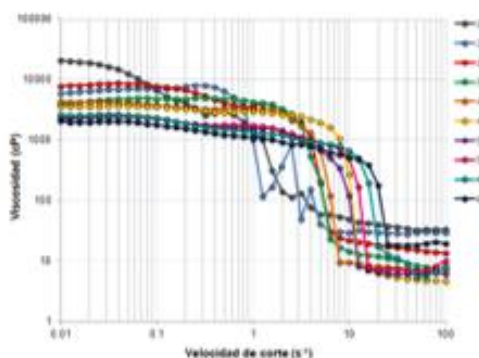
C.4. Comportamiento reológico de la emulsión W/O/SAE9 en un intervalo de temperatura de 20 a 65 °C y a velocidades de corte desde 0.01 a 100 s<sup>-1</sup>.



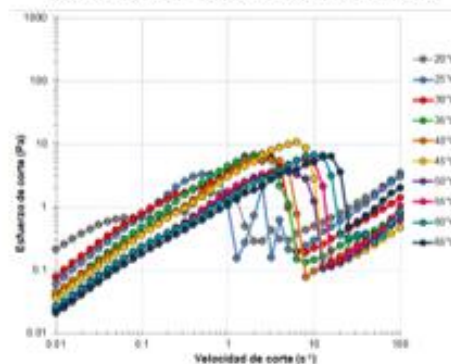
C.5. Reograma de la emulsión W/O/SAE3 en un intervalo de temperatura de 20 a 65 °C y a velocidades de corte desde 0.01 a 100 s<sup>-1</sup>.



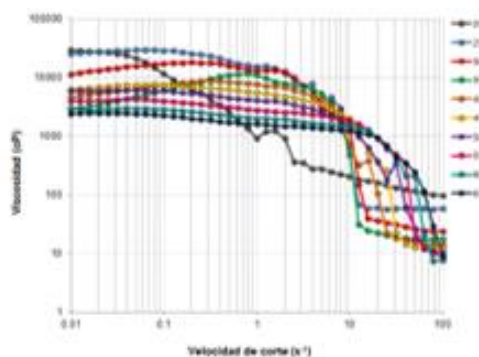
C.6. Comportamiento reológico de la emulsión W/O/SAE3 en un intervalo de temperatura de 20 a 65 °C y a velocidades de corte desde 0.01 a 100 s<sup>-1</sup>.



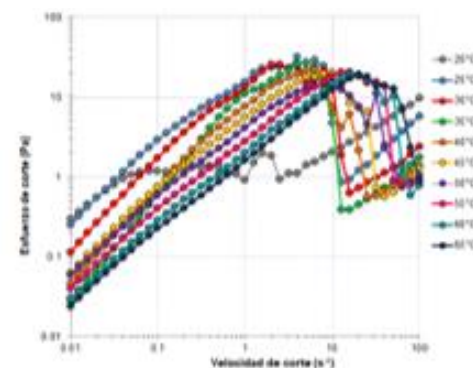
C.7. Reograma de la emulsión W/O/SAE10/TBA (0.5%W) en un intervalo de temperatura de 20 a 65 °C y a velocidades de corte desde 0.01 a 100 s<sup>-1</sup>.



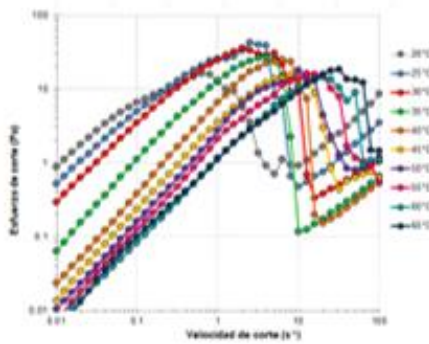
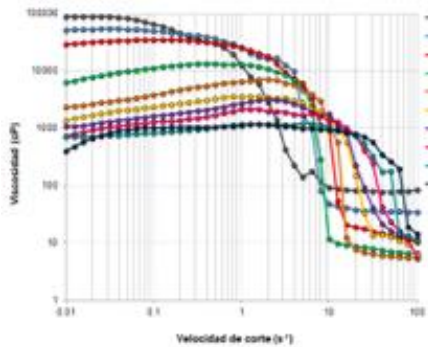
C.8. Comportamiento reológico de la emulsión W/O/SAE10/TBA (0.5%W) en un intervalo de temperatura de 20 a 65 °C y a velocidades de corte desde 0.01 a 100 s<sup>-1</sup>.



C.9. Reograma de la emulsión W/O/SAE10/TBA (3%W) en un intervalo de temperatura de 20 a 65 °C y a velocidades de corte desde 0.01 a 100 s<sup>-1</sup>.

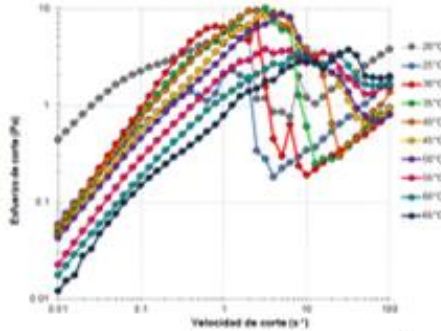
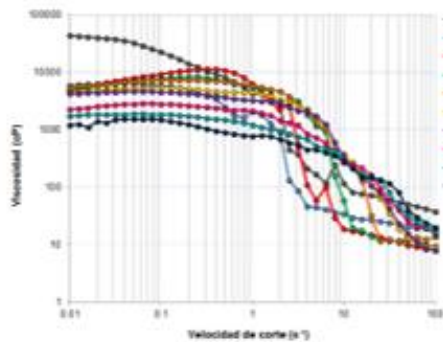


C.10. Comportamiento reológico de la emulsión W/O/SAE10/TBA (3%W) en un intervalo de temperatura de 20 a 65 °C y a velocidades de corte desde 0.01 a 100 s<sup>-1</sup>.



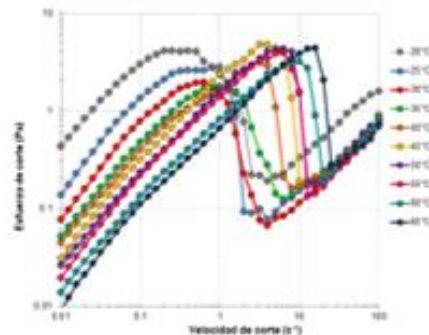
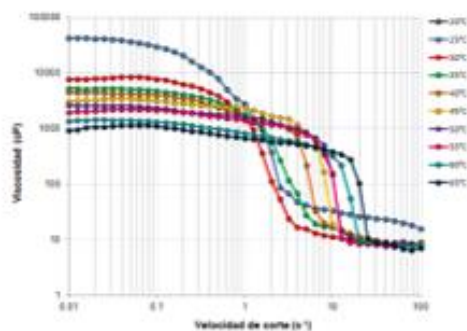
C.11. Reograma de la emulsión W/O/SAE10/DEA (0.5%W) en un intervalo de temperatura de 20 a 65 °C y a velocidades de corte desde 0.01 a 100 s<sup>-1</sup>.

C.12. Comportamiento reológico de la emulsión W/O/SAE10/DEA (0.5%W) en un intervalo de temperatura de 20 a 65 °C y a velocidades de corte desde 0.01 a 100 s<sup>-1</sup>.



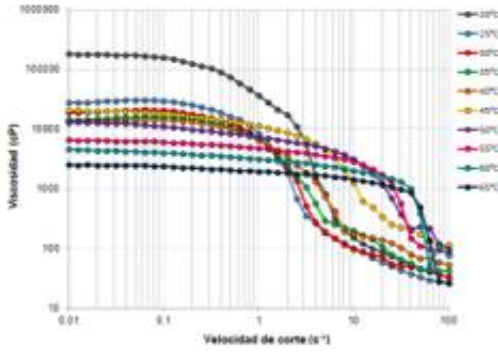
C.13. Reograma de la emulsión W/O/SAE10/DEA (3%W) en un intervalo de temperatura de 20 a 65 °C y a velocidades de corte desde 0.01 a 100 s<sup>-1</sup>.

C.14. Comportamiento reológico de la emulsión W/O/SAE10/DEA (3%W) en un intervalo de temperatura de 20 a 65 °C y a velocidades de corte desde 0.01 a 100 s<sup>-1</sup>.

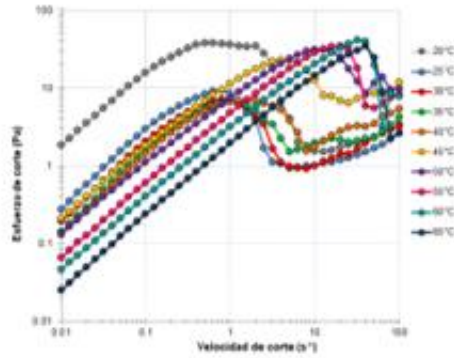


C.15. Reograma de la emulsión W/O/SAE10/TEA (0.5%W) en un intervalo de temperatura de 20 a 65 °C y a velocidades de corte desde 0.01 a 100 s<sup>-1</sup>.

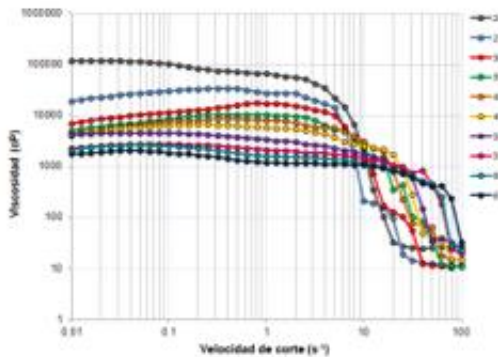
C.16. Comportamiento reológico de la emulsión W/O/SAE10/TEA (0.5%W) en un intervalo de temperatura de 20 a 65 °C y a velocidades de corte desde 0.01 a 100 s<sup>-1</sup>.



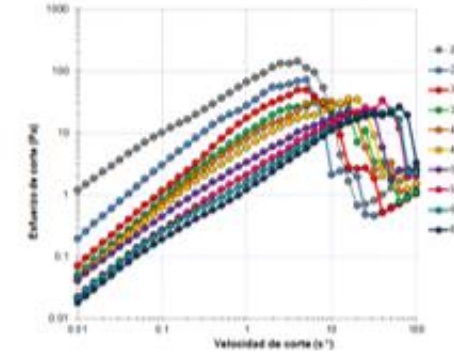
C.17. Reograma de la emulsión W/O/SAE10/TEA (3%W) en un intervalo de temperatura de 20 a 65 °C y a velocidades de corte desde 0.01 a 100 s<sup>-1</sup>.



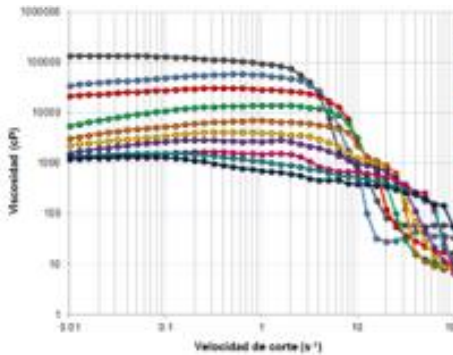
C.18. Comportamiento reológico de la emulsión W/O/SAE10/TEA (3%W) en un intervalo de temperatura de 20 a 65 °C y a velocidades de corte desde 0.01 a 100 s<sup>-1</sup>.



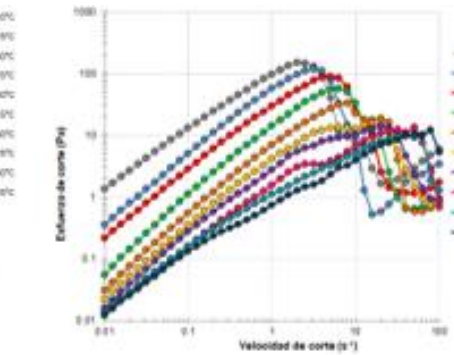
C.19. Reograma de la emulsión W/O/SAE9/TBA (0.5%W) en un intervalo de temperatura de 20 a 65 °C y a velocidades de corte desde 0.01 a 100 s<sup>-1</sup>.



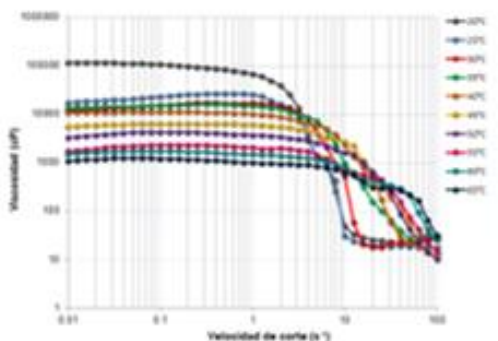
C.20. Comportamiento reológico de la emulsión W/O/SAE9/TBA (0.5%W) en un intervalo de temperatura de 20 a 65 °C y a velocidades de corte desde 0.01 a 100 s<sup>-1</sup>.



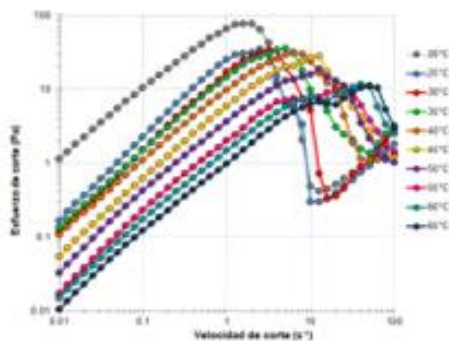
C.21. Reograma de la emulsión W/O/SAE9/TBA (3%W) en un intervalo de temperatura de 20 a 65 °C y a velocidades de corte desde 0.01 a 100 s<sup>-1</sup>.



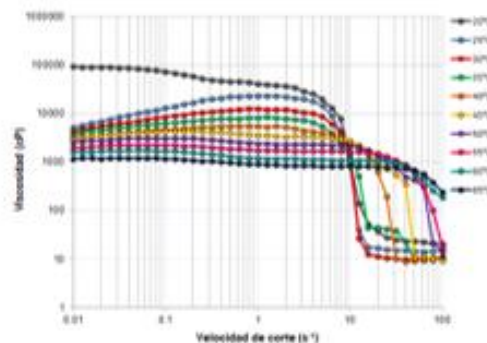
C.22. Comportamiento reológico de la emulsión W/O/SAE9/TBA (3%W) en un intervalo de temperatura de 20 a 65 °C y a velocidades de corte desde 0.01 a 100 s<sup>-1</sup>.



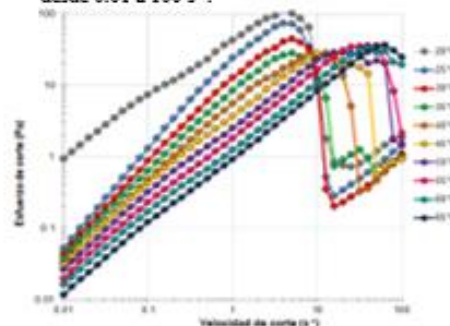
C.23. Reograma de la emulsión W/O/SALE9/DEA (0.5%W) en un intervalo de temperatura de 20 a 65 °C y a velocidades de corte desde 0.01 a 100 s<sup>-1</sup>.



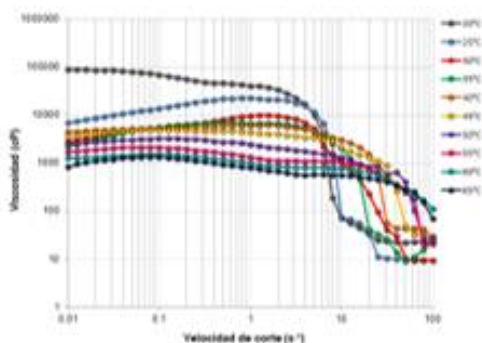
C.24. Comportamiento reológico de la emulsión W/O/SALE9/DEA (0.5%W) en un intervalo de temperatura de 20 a 65 °C y a velocidades de corte desde 0.01 a 100 s<sup>-1</sup>.



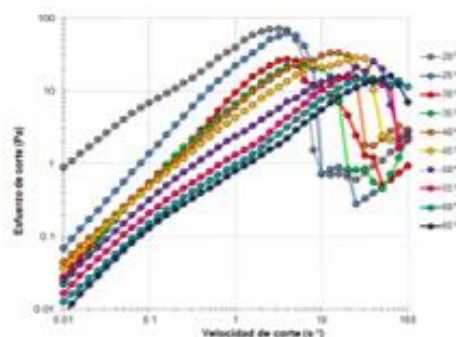
C.25. Reograma de la emulsión W/O/SALE9/DEA (3%W) en un intervalo de temperatura de 20 a 65 °C y a velocidades de corte desde 0.01 a 100 s<sup>-1</sup>.



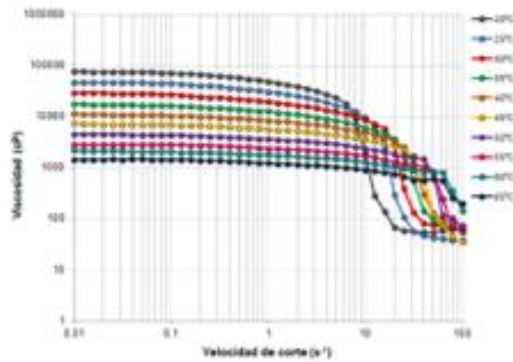
C.26. Comportamiento reológico de la emulsión W/O/SALE9/DEA (3%W) en un intervalo de temperatura de 20 a 65 °C y a velocidades de corte desde 0.01 a 100 s<sup>-1</sup>.



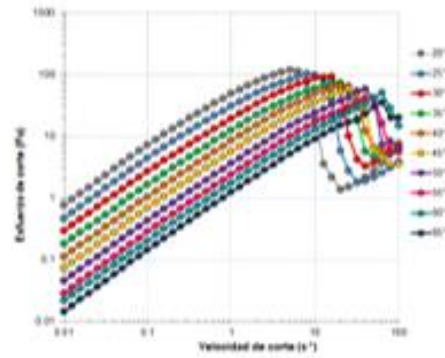
C.27. Reograma de la emulsión W/O/SALE9/TEA (0.5%W) en un intervalo de temperatura de 20 a 65 °C y a velocidades de corte desde 0.01 a 100 s<sup>-1</sup>.



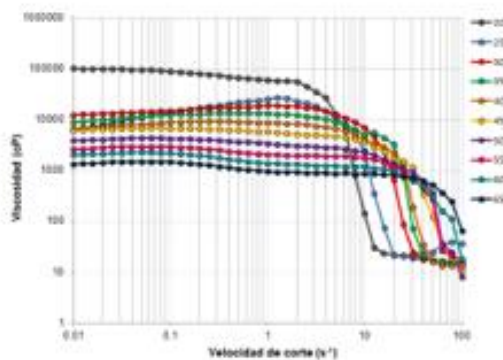
C.28. Comportamiento reológico de la emulsión W/O/SALE9/TEA (0.5%W) en un intervalo de temperatura de 20 a 65 °C y a velocidades de corte desde 0.01 a 100 s<sup>-1</sup>.



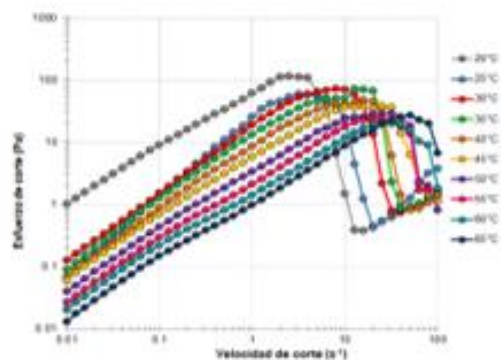
C.29. Reograma de la emulsión W/O/SALE9/TEA (3%W) en un intervalo de temperatura de 20 a 65 °C y a velocidades de corte desde 0.01 a 100 s<sup>-1</sup>.



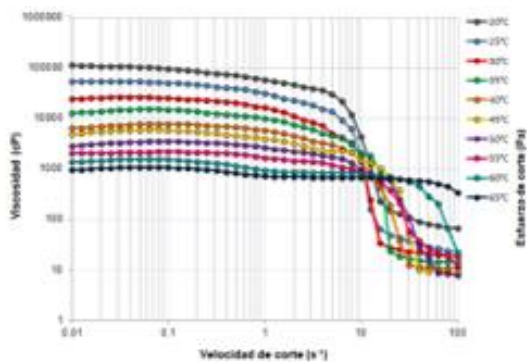
C.30. Comportamiento reológico de la emulsión W/O/SALE9/TEA (3%W) en un intervalo de temperatura de 20 a 65 °C y a velocidades de corte desde 0.01 a 100 s<sup>-1</sup>.



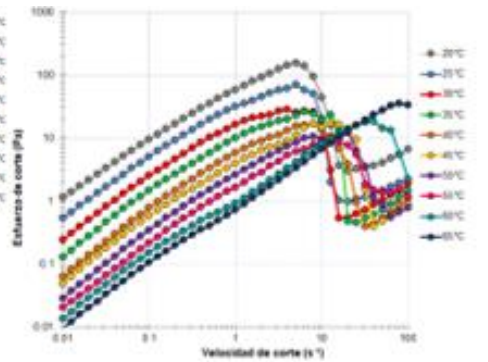
C.31. Reograma de la emulsión W/O/SALE3/TBA (0.5%W) en un intervalo de temperatura de 20 a 65 °C y a velocidades de corte desde 0.01 a 100 s<sup>-1</sup>.



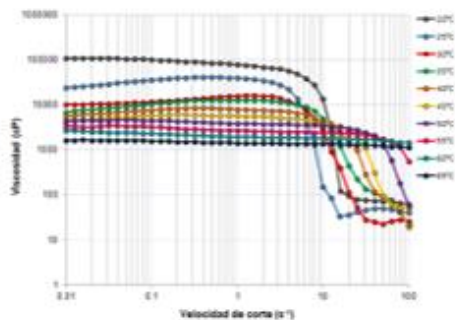
C.32. Comportamiento reológico de la emulsión W/O/SALE3/TBA (0.5%W) en un intervalo de temperatura de 20 a 65 °C y a velocidades de corte desde 0.01 a 100 s<sup>-1</sup>.



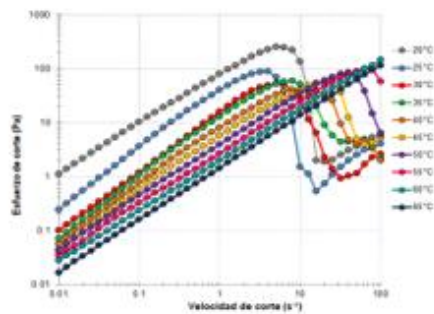
C.33. Reograma de la emulsión W/O/SALE3/TBA (3%W) en un intervalo de temperatura de 20 a 65 °C y a velocidades de corte desde 0.01 a 100 s<sup>-1</sup>.



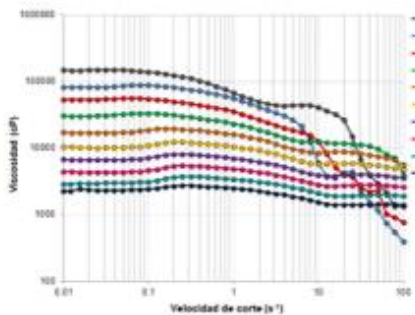
C.34. Comportamiento reológico de la emulsión W/O/SALE3/TBA (3%W) en un intervalo de temperatura de 20 a 65 °C y a velocidades de corte desde 0.01 a 100 s<sup>-1</sup>.



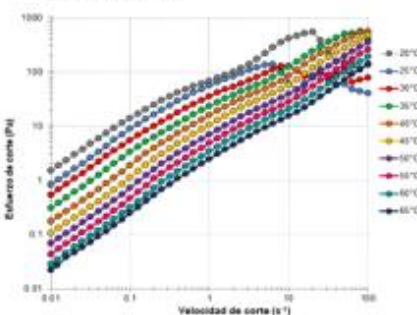
C.35. Reograma de la emulsión W/O/SALES3/DEA (0.5%W) en un intervalo de temperatura de 20 a 65 °C y a velocidades de corte desde 0.01 a 100 s<sup>-1</sup>.



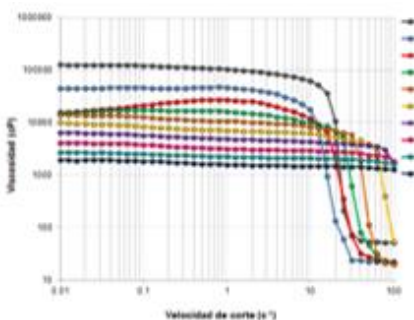
C.36. Comportamiento reológico de la emulsión W/O /SALES3/DEA (0.5%W) en un intervalo de temperatura de 20 a 65 °C y a velocidades de corte desde 0.01 a 100 s<sup>-1</sup>.



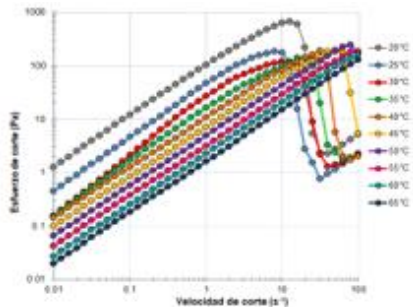
C.37. Reograma de la emulsión W/O/SALES3/DEA (3%W) en un intervalo de temperatura de 20 a 65 °C y a velocidades de corte desde 0.01 a 100 s<sup>-1</sup>.



C.38. Comportamiento reológico de la emulsión W/O /SALES3/DEA (3%W) en un intervalo de temperatura de 20 a 65 °C y a velocidades de corte desde 0.01 a 100 s<sup>-1</sup>.

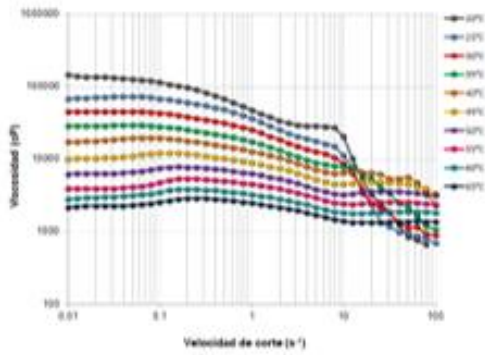


C.39. Reograma de la emulsión W/O/SALES3/TEA (0.5%W) en un intervalo de temperatura de 20 a 65 °C y a velocidades de corte desde 0.01 a 100 s<sup>-1</sup>.

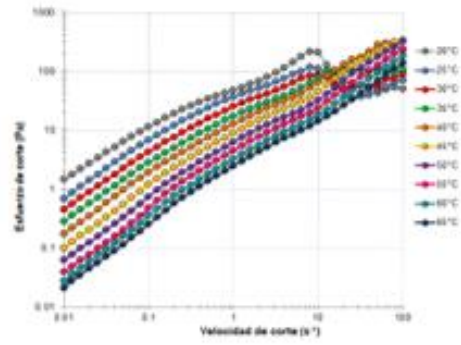


C.40. Comportamiento reológico de la emulsión W/O /SALES3/TEA (0.5%W) en un intervalo de temperatura de 20 a 65 °C y a velocidades de corte desde 0.01 a 100 s<sup>-1</sup>.





C.41. Reograma de la emulsión W/O/SALES/TEA (3%W) en un intervalo de temperatura de 20 a 65 °C y a velocidades de corte desde 0.01 a 100 s<sup>-1</sup>.



C.42. Comportamiento reológico de la emulsión W/O/SALES/TEA (3%W) en un intervalo de temperatura de 20 a 65 °C y a velocidades de corte desde 0.01 a 100 s<sup>-1</sup>.

## Anexo D. Congresos



ACADEMIA TAMAULIPECA DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA  
Y TECNOLÓGICA, A.C.



Campo Experimental Las Huastecas  
INIFAP



Otorgan el presente:

ATICTAC **DIPLOMA**

A: *Deneb Zamora García Rojas*

Por su destacada participación en el XXXI Encuentro Nacional de  
Investigación Científica y Tecnológica del Golfo de México, con el tema:

*EFFECTO DE UN LIQUIDO IÓNICO EN LA TENSIÓN  
SUPERFICIAL DE EMULSIONES CRUDO/AGUA*

Altamira, Tamaulipas, 23 y 24 de Mayo de 2019

M.C. Julio César García Rodríguez  
Jefe del Campo Experimental Las Huastecas,  
INIFAP en Villa Cuauhtémoc

Dr. Guillermo Sandoval Robles  
Presidente de la Academia

Dra. Ma. Elia E. Hoz Zavala  
Presidente del Comité Organizador

ACADEMIA TAMAULIPECA DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA  
Y TECNOLÓGICA, A.C.



Campo Experimental Las Huastecas  
INIFAP



Otorgan el presente:

ATICTAC **DIPLOMA**

A: *Deneb Zamora García Rojas*

Por su destacada participación en el XXXI Encuentro Nacional de  
Investigación Científica y Tecnológica del Golfo de México, con el tema:

*Análisis geoquímico de suelos contaminados de la zona norte de Veracruz*

Altamira, Tamaulipas, 23 y 24 de Mayo de 2019

M.C. Julio César García Rodríguez  
Jefe del Campo Experimental Las Huastecas,  
INIFAP en Villa Cuauhtémoc

Dr. Guillermo Sandoval Robles  
Presidente de la Academia

Dra. Ma. Elia E. Hoz Zavala  
Presidente del Comité Organizador

ACADEMIA TAMAULIPECA DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA  
Y TECNOLÓGICA, A.C.



TNM/INSTITUTO TECNOLÓGICO DE ALTAMIRA

Otorgan el presente:



# DIPLOMA

A: *Deneb Zamora García Rojas*

Por su destacada participación en el 32° Encuentro Nacional de Investigación Científica y Tecnológica del Golfo de México, con el tema:

*Estudio del comportamiento reológico de un crudo pesado emulsionado con tensoactivos no-iónicos.*

Altamira, Tamaulipas, 21 y 22 de Mayo de 2020

  
Dr. Guillermo Sardoval Robles  
Presidente de la Academia

  
Dra. Ma. Elia E. Hoz Zavala  
Presidente del Comité Organizador

ACADEMIA TAMAULIPECA DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA  
Y TECNOLÓGICA, A.C.



TNM/INSTITUTO TECNOLÓGICO DE ALTAMIRA

Otorgan el presente:



# DIPLOMA

A: *Deneb Zamora García Rojas*

Por su destacada participación en el 32° Encuentro Nacional de Investigación Científica y Tecnológica del Golfo de México, con el tema:

*CARACTERIZACIÓN DE CRUDOS EXTRA PESADOS PARA EL AJUSTE DE MODELOS REOLÓGICOS*

Altamira, Tamaulipas, 21 y 22 de Mayo de 2020

  
Dr. Guillermo Sardoval Robles  
Presidente de la Academia

  
Dra. Ma. Elia E. Hoz Zavala  
Presidente del Comité Organizador



## CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN ACADEMIA JOURNALS, CELAYA, 2020

### CERTIFICADO

otorgado a

**M.C. SERGIO IVÁN PADRÓN ORTEGA  
DRA. NOHRA VIOLETA GALLARDO RIVAS  
DR. JOSÉ LUIS MENDOZA DE LA CRUZ  
M.C. DENEZ ZAMORA GARCÍA ROJAS**

por su artículo titulado

**IDENTIFICACIÓN DE LOS GRUPOS CROMÓFOROS DE UN CRUDO EXTRA PESADO POR  
UV-VIS**

( Artículo No. CCC-076 )

El congreso, con fechas 4 al 6 de noviembre de 2020, fue organizado con la colaboración de Academia Journals y el Tecnológico Nacional de México en Celaya; la ponencia fue presentada en este congreso. El artículo fue publicado en las siguientes modalidades: (1) en el portal de Internet AcademiaJournals.com, con **ISSN 1946-5351 online**, Vol. 12, 2020 e indexación en la base de datos Fuente Académica Plus de EBSCOHOST, MASSACHUSETTS, Estados Unidos y (2) libro digital ebook online intitulado *Diseminación de la Investigación en la Educación Superior: CELAYA 2020*, con **ISBN 978-1-939982-63-6**

Dr. Rafael Moras, P.E.  
Editor Principal  
Academia Journals

MC. Moises Tapia Esquivias  
Coordinador General del  
Congreso Internacional de Investigación  
Academia Journals, Celaya, 2020.

## Anexo E. Diplomados



**Resumen.** El software Python es una herramienta de código abierto con complementos como Spyder, Jupiter, Julia, R, etc., que con las bibliotecas adecuadas nos permitirá analizar y graficar una amplia base de datos para obtener funciones o modelos descriptivos, además de obtener un completo análisis estadístico tomando en cuenta el modelo matemático obtenido, los residuos, el histograma generado del estudio y además hacer una comparativa entre las variables de estudio.



SciData Math otorga la presente

## Constancia

a **Deneb Zamora García Rojas**

por haber concluido satisfactoriamente el  
**MINICURSO DE EXCEL AVANZADO CON VBA**  
con **duración de 9 horas** realizado en la Ciudad de México  
del 9 de enero al 11 de enero de 2020

Enero 2020

Mtro. Héctor Manuel Garduño Castañeda  
Instructor SciData

**Resumen.** Microsoft VBA (Visual Basic for Applications ) es un lenguaje de macros que se emplea para crear aplicaciones que permiten ampliar la funcionalidad de programas en este caso un complemento para Excel. Esta herramienta permite analizar una base de datos mediante un diseño de experimentos logrando la ejecución de cálculos complejos de forma sencilla, esto se puede lograr a través de la creación de funciones. De esta manera podemos optimizar y mejorar tiempos de resolución de cálculos complejos.



**SciData**  
Matemáticas para la ciencia de datos

**SciData Math**

Otorga la presente

**Constancia**

a **Deneb Zamora García Rojas**

por haber concluido satisfactoriamente el

**DIPLOMADO INFERENCIA ESTADÍSTICA PARA ANÁLISIS DE DATOS**

con **duración de 60 horas** realizado en la Ciudad de México

del 7 de abril al 16 de mayo de 2020

Mayo 2020

Mtro. Héctor Manuel Garduño Castañeda  
Instructor SciData

**Resumen.** La estadística inferencial es una parte de la estadística que comprende los métodos y procedimientos que por medio de la inducción determina propiedades de una serie de datos o población estadística a partir de métodos inferenciales. El objetivo de este curso fue obtener a partir de un conjunto de datos conclusiones útiles para hacer deducciones sobre una totalidad de los datos, basándose en la información numérica de las muestras estudiadas y mediante la interpretación de resultados por las principales técnicas estadísticas para el diseño de experimentos; se aprendió cómo hacer los cálculos tanto “a mano” como con RStudio.



## Anexo F. Artículos

# Effects of imidazolium-based ionic liquids on the viscosity of Mexican heavy crude oil: experimental and modeling study

N.V. Gallardo-Rivas\*, D. Zamora-García Rojas, U. Páramo-García,  
R.D. Martínez-Orozco, E.E. Banda-Cruz

Tecnológico Nacional de México/ Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, Profr. Bahía de Aldahar y Av. De las Bahías,  
Parque de la Pequeña y Mediana Industria, 89600, Altamira, Tamaulipas, México.

*Efecto de líquidos iónicos base imidazol en la viscosidad de un crudo pesado mexicano: estudio experimental y de modelado*

*Efecte de líquids iònics base imidazole en la viscositat d'un cru pesat mexicà: estudi experimental i de modelatge*

RECEIVED: 24 JULIO 2020; REVISED: 31 MARCH 2021; ACCEPTED: 31 MAY 2021

### ABSTRACT

Ionic liquids (IL) are compounds designed according to the application of interest; in this study, the transport properties of heavy crude oil were modified. This is because of the interaction at the molecular level with the asphalt, which are responsible for viscosity. Potential factors affecting viscosity and IL-crude interactions are diverse (temperature, emulsion phenomena, concentration and structure of the ion liquid). In this study, a statistical analysis of dependent and independent variables (simple mathematical model) is presented, generated from experimental temperature viscosity data (25, 50 and 80°C), type of functionalized molecule with different alkyl chain size (C12, C14, C16 and C18) and IL concentration (0.01, 0.1, 1.0 and 10.0 %w). Viscosity decreases 81.51% to 80°C, using a IL decreases by 70% for C14 and C16 and decreases above 80% by the effect of IL concentration. All these phenomena are observed and ratified in the main effects graph of the built mathematical model, allowing to generate a series of five equations, one for each categorical variable of this study (Heavy crude oil, C12, C14, C16 and C18); the use and application of the Simple mathematics allows to know the trend of dependent variable behavior (viscosity) based on independent and categorical.

**Keywords:** Heavy oil, ionic liquid, rheology, variance analysis.

### RESUMEN

Los líquidos iónicos (LI) son compuestos diseñados según la aplicación de interés, en este estudio se utilizaron para modificar las propiedades de transporte

de crudos pesados. Dicho efecto se produce por la interacción a nivel molecular con los asfaltenos, que son los responsables de la viscosidad. Los factores que afectan la viscosidad y las interacciones LI-crudo pesado son diversos (temperatura, fenómenos de emulsión, concentración y estructura del líquido iónico). En este estudio, se presenta un análisis estadístico de variables dependientes e independientes (modelo matemático simple), generado a partir de datos experimentales de viscosidad en función de la temperatura (25, 50 y 80°C), tipo de molécula funcionalizada con diferente tamaño de cadena alquílica (C12, C14, C16 y C18) y concentración de LI (0.01, 0.1, 1.0 y 10.0 %w). Se observa la disminución de la viscosidad por efecto de la temperatura (80.51% a 80°C), y al utilizar un LI también se presenta un decremento siendo un 70% para C14 y C16. Y por encima de 80% por efecto de la concentración de LI. Todos estos fenómenos se observan y ratifican con la gráfica de efectos principales del modelo matemático construido, permitiendo generar una serie de cinco ecuaciones, una por cada variable categórica de este estudio (crudo pesado, C12, C14, C16 y C18), el uso y aplicación de las matemáticas simples permite conocer la tendencia y comportamiento de la variable dependiente (viscosidad) en función de las independientes y categóricas.

**Palabras clave:** Crudo pesado, líquido iónico, Reología, Análisis de varianzas.

\*Corresponding author: nohivgari@itcm.edu.mx

ZIN | AFRIDAD | XXXX | 005



Contents lists available at ScienceDirect

Fuel

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/fuel](http://www.elsevier.com/locate/fuel)

Full Length Article

## Effect of non-ionic surfactants on the transport properties of an emulsified heavy oil

Deneb Zamora García Rojas<sup>a</sup>, Nohra Violeta Gallardo Rivas<sup>a,\*</sup>, José Luis Mendoza de la Cruz<sup>b</sup>, Beatriz Adriana Salazar Cruz<sup>c</sup>, Ulises Páramo García<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Tecnológico Nacional de México/ Instituto Tecnológico de Cd. Madero, Centro de Investigación en Petroquímica, Prol. Bahía de Aldhair y Av. De las Bahías s/n, Parque de la Pequeña y Mediana Industria, 89600 Altamira, Tamaulipas, Mexico

<sup>b</sup> Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas Norte 152, San Bartolo Atepehuacan, Del. Gustavo A. Madero 07730, Ciudad de México, Mexico

<sup>c</sup> Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Cd. Madero, Primero de Mayo, Los Mangos, 89460 Cd. Madero, Tamaulipas, Mexico



### ARTICLE INFO

#### Keywords:

W/O emulsion  
Heavy crude oil  
Rheology  
Interfacial tension  
Average droplet size

### ABSTRACT

Recent studies in emulsion design are focused on developing systems that reduce the viscosity and interfacial tension of crude oils, to enhance heavy crude oil recovery.

In this work, water-heavy crude oil emulsions (W/O) were evaluated at a ratio of 30/70 (w/w %); then, they were modified with three different non-ionic surfactants (viscosity reducers). The W/O/SAE10 emulsion at a 29/70/1 (w/w %) ratio was the most efficient in the heavy crude oil emulsification, improving its flow behavior, since this emulsion exhibits a Newtonian behavior with a viscosity of 150 cP at 35.0 °C. The interfacial tension analysis was carried out at atmospheric conditions. W/O/SAE10 emulsion exhibited interfacial tension values of 9.13 mN m<sup>-1</sup>, drop sizes of 150 to 200 nm and unimodal and polydispersed distributions. The addition of a non-ionic surfactant to the W/O emulsions showed a favorable effect on the rheological behavior, stress, droplet size, distribution, and transport properties of the emulsified systems.

### 1. Introduction

Currently, most of the recoverable oil resources in Mexico and many other countries are heavy crude oils with API gravity between 10.1 and 22.3, usually containing high concentrations of asphaltenes, resins and paraffins [1]. The complex composition of this type of crude oil makes it difficult to handle and transport through pipelines due to its low mobility and flowability [2]. Various well-developed strategies are used to facilitate the transport of these resources, such as dilution with organic solvents, the addition of lighter crude oils or condensates, the application of heat to pipelines, and the use of flow improvers and drag-reducing additives [3]. An emulsion is a thermodynamically unstable dispersion of two immiscible liquids, usually of polar and non-polar nature. One of them forms small size droplets known as the dispersed or internal phase and the second as the continuous or external phase [4]. These emulsions must be stable when transported and stored; however, they must be easy to break to separate the crude oil from the water. To form and stabilize a W/O emulsion, a surfactant (surface property modifier) is needed, i.e., an amphiphilic substance that promotes

emulsion formation by decreasing the interfacial tension between the non-polar phase (oil) and the polar phase (water). This surfactant must also provide physical stability for a long time; the above will depend on composition and processing characteristics as well as external conditions during the aging of the emulsion [5]. Moreover, the surfactant must be efficient at low concentrations to form a stable emulsion. In recent decades, non-ionic surfactants have been used to emulsify water and oil. These non-ionic surfactants have several advantages over other materials; they are inexpensive and insensitive to the salinity of the aqueous phase, causing a reduction in the interfacial tension of the W/O mixture, thus modifying the system conditions facilitating the transport of heavy crude oil [6].

The determination of the transport fluid properties for emulsified systems, namely the viscosity, is a complicated process; the rheological study of these complex mixtures [7] acquires particular importance when viscosity reducing agents are used [8,9]. This study shows it is possible to determine the operating and transport conditions [10] to make them more economically feasible. The dynamic behavior of a W/O emulsion governed mainly by the structure formed by the water droplets

\* Corresponding author at: Tecnológico Nacional de México/ Instituto Tecnológico de Cd. Madero. Centro de Investigación en Petroquímica, Prol. Bahía de Aldhair y Av. De las Bahías s/n, Parque de la Pequeña y Mediana Industria, 89600 Altamira, Tamaulipas, Mexico.

E-mail addresses: [nohvigari@itcm.edu.mx](mailto:nohvigari@itcm.edu.mx), [nohra.gr@cdmadero.tecnm.mx](mailto:nohra.gr@cdmadero.tecnm.mx), [nohvigari@gmail.com](mailto:nohvigari@gmail.com) (N.V. Gallardo Rivas).

<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120934>

Received 8 November 2020; Received in revised form 20 April 2021; Accepted 23 April 2021

0016-2361/© 2021 Elsevier Ltd. All rights reserved.

# Apéndices

## Apéndice A. Especificaciones técnicas de los tensoactivos usados



- SALE9: De naturaleza no iónica, es compatible con tensoactivos aniónicos y catiónicos, se caracteriza por ser un excelente emulsificante, dispersante, lubricante y agente antiestático. A continuación, sus especificaciones en la Tabla A.1.

Tabla A.1. Especificaciones SALE9.

Apariencia a 25° C (*)	Pasta suave
Color Pt-Co	100 Máximo
pH (Al 1% en solución agua/IPA, 50/50)	6.0-8.0
Punto de Enturbiamiento	78.81
% Humedad	1,0 Máximo

(\*) Este producto a temperaturas inferiores a 25 °C, puede convertirse en una pasta dura o tener sedimentación, lo cual es una característica propia del material.

- SALE3: De naturaleza no iónica es compatible con tensoactivos aniónicos y catiónicos, se caracteriza por ser un excelente emulsificante, dispersante, lubricante y agente antiestático. Sus especificaciones están en la Tabla A.2.

Tabla A.2. Especificaciones del SALE3.

Apariencia a 25°C (*)	Líquido Claro u opalescente
Color Pt-Co	100 máximo
pH (Al 1% en solución agua/IPA, 50/50)	6.0-8.0
Punto de enturbiamiento	40-42
% Humedad	1,0 Máximo

(\*) Este producto a temperaturas inferiores a 25°C, puede enturbiarse o convertirse en un semisólido o tener sedimentación, lo cual es característica propia el material.

- SAE10: Agente etoxilado (10 moles) de carácter no iónico, estable en medios fuertemente ácidos o alcalinos, su comportamiento no es afectado por la dureza del agua. (véase Tabla A.3.)

Tabla A.3. Especificaciones del SAE10.

Apariencia a 25°C	Líquido transparente a amarillo ligero
Punto de Enturbiamiento	70 °C
pH ( al 1%)	5-8
Color Gardner	2 Máximo
Gravedad Especifica a 25°C/25 °C	1.06 Aproximadamente

# Apéndice B. Norma ASTM D4124-97.

## Standard Test Methods for Separation of Asphalt into Four Fractions<sup>1</sup>

This standard is issued under the fixed designation D 4124; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon ( $\epsilon$ ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

### 1. Scope

1.1 These test methods cover the separation of four defined fractions from petroleum asphalts. The four fractions are defined as saturates, naphthene aromatics, polar aromatics, and  $nC_7$ -asphaltenes. These methods can also be used to isolate saturates, naphthene aromatics, and polar aromatics from distillate products such as vacuum gas oils, lubricating oils, and cycle stocks. These distillate products usually do not contain asphaltenes.

1.2 The values stated in SI units are to be regarded as the standard.

1.3 *This standard does not purport to address all of the*

*safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.* Specific precautionary statements are given in Section 8 and 15.

### 2. Referenced Documents

#### 2.1 ASTM Standards:

C 670 Practice for Preparing Precision and Bias Statements for Test Methods for Construction Materials<sup>2</sup>

C 802 Practice for Conducting an Interlaboratory Test Program to Determine the Precision of Test Methods for Construction Materials<sup>2</sup>

D 140 Practice for Sampling Bituminous Materials<sup>3</sup>

D 3279 Test Method for  $n$ -Heptane Insolubles<sup>3</sup>

#### 2.2 Other Documents:

Manual on Hydrocarbon Analysis<sup>4</sup>

### 3. Terminology

#### 3.1 Definitions of Terms Specific to This Standard:

3.1.1 *asphaltenes or n-heptane insolubles*—insoluble matter that can be separated from asphalt following digestion of the asphalt in  $n$ -heptane under the specified conditions in these test methods.

3.1.2 *naphthene aromatics*—material that is adsorbed on calcined F-20 alumina in the presence of  $n$ -heptane, and

desorbed by toluene, after removal of the saturates under the conditions specified.

3.1.3 *petrolenes*—the  $n$ -heptane-soluble matter recovered following separation of the asphaltenes from the digested mixture under the specified conditions in these test methods.

3.1.4 *polar aromatics*—material desorbed from calcined F-20 alumina absorbent, after the saturates and naphthene aromatics have been removed, using toluene and trichloroethylene eluants under the conditions specified.

3.1.5 *saturates*—material that, on percolation in a  $n$ -heptane eluant, is not absorbed on calcined F-20 alumina absorbent under the conditions specified.

## METHOD A

### 4. Summary of Test Method

4.1 The sample containing the four defined fractions is first separated into  $n$ -heptane-insoluble asphaltenes and the  $n$ -heptane-soluble petrolenes. Petrolenes are then adsorbed on calcined F-20 alumina and further fractionated into the saturate, naphthene aromatic and polar aromatic fractions by downward solvent elution in a glass chromatographic column. Eluted fractions are recovered by solvent removal prior to final weighing. The three eluted fractions plus the  $n$ -heptane-precipitated ( $nC_7$ ) asphaltenes comprise the four fractions defined in Section 3.

### 5. Significance and Use

5.1 This test method separates asphalts into four well-defined fractions. Analysis of these fractions can be used to evaluate asphalt composition. For example, one can compare the ratios of the fractions with other asphalt systems to evaluate processing and aging parameters that relate to performance properties of the asphalt.

### 6. Apparatus and Materials

6.1 *Glass Chromatographic Column*,<sup>5</sup> 1000 mm long and 31 mm in inside diameter with features as specified in Fig. 1.

6.2 *Utilities*—Steam bath, vacuum source, nitrogen source, and drying oven (Rotavapor solvent stripper and electric heating mantles optional).

6.3 *Beakers*, graduated; *Erlenmeyer flasks*, 400-mL; *Round-Bottom Flasks*, 500-mL, if Rotavapor is used for solvent removal.

<sup>1</sup> This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee D-4 on Road and Paving Materials and is the direct responsibility of Subcommittee D04.47 in Miscellaneous Asphalt Tests.

Current edition approved Aug. 10, 1997. Published April 1998. Originally published as D 4124 - 82. Last previous edition D 4124 - 91.

<sup>2</sup> *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 04.02.

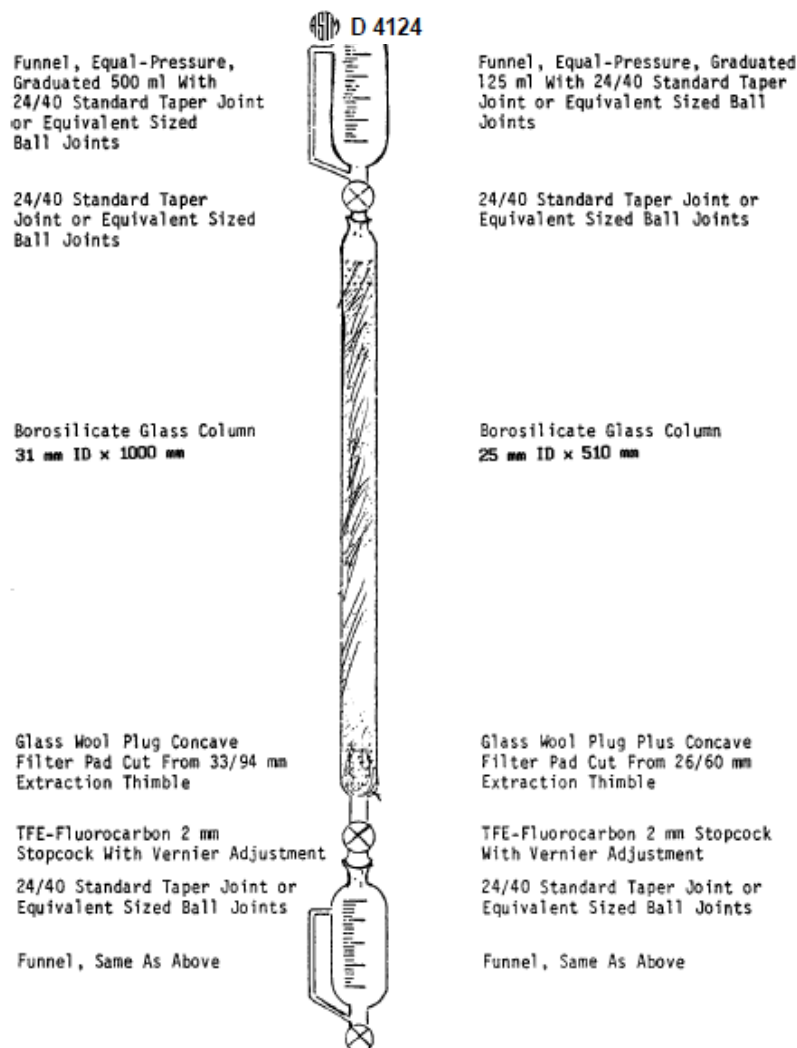


FIG. 1 Chromatographic Column for Separation of Asphalt by Elution-Adsorption (Method A or B)

- 6.4 Funnels, two, pressure-equalizing, 500-mL.
- 6.5 Funnel, Büchner, 12.5-cm.
- 6.6 Funnel, Separatory, 1-L, TFE-fluorocarbon stopcock preferred.
- 6.7 Flask, Suction, 2-L.
- 6.8 Flask, Erlenmeyer, 2-L, with foil-covered rubber stopper.
- 6.9 Rinse Squeeze Bottle, 0.5 L size, polyethylene or TFE-fluorocarbon.
- 6.10 Evaporating Dishes, porcelain, 16 and 28-cm.
- 6.11 Analytical Balance.
- 6.12 Filter Paper, slow to medium filter speed, qualitative grade, 12.5-cm diameter.
- 6.13 Extraction Thimble, 33/94 mm.
- 6.14 Stirrer, air-powered.
- 6.15 Stirring Rod with suitable foil-covered rubber stopper to fit 2-L Erlenmeyer flask.
- 6.16 Glass Wool, borosilicate.
- 6.17 Electric Heat Lamp or Hot Plate.

## 7. Reagents and Absorbent

7.1 *Alumina*,<sup>6</sup> F-20 chromatographic grade, calcined at 413°C for 16 h and stored in an evacuated desiccator or airtight bottles.

7.2 *n-Heptane* (Note 1), 99 minimum mol % (pure grade).

NOTE 1—*n*-Heptane should be totally free of moisture. Pretreatment of *n*-heptane with 5A molecular sieves or by refluxing over calcium hydride may be necessary to remove residual moisture in the solvent.

7.3 *Methanol*, anhydrous, reagent grade.

7.4 *Toluene*, reagent grade.

7.5 *Trichloroethylene*, boiling point 86.5 to 87.5°C.

## 8. Safety Precautions

8.1 Most organic solvents used in these methods are flammable and to some degree toxic. Reference should be made to Material Safety Data Sheets available from the supplier. These solvents should be handled with care and only in well-ventilated areas. All working areas should be kept free of sparks, flames, or other sources of high temperature.

## 9. Sampling and Sample Preparation

9.1 Bulk samples taken in accordance with Practice D 140 shall be representative and free of foreign substances. Samples for testing in 10.1.1 can be transferred by chilling to facilitate fracturing the sample or by heating the sample until it has become sufficiently fluid to pour. Caution: In no case shall the samples be heated more than 110°C above the expected softening point. Transfer of a representative portion from the bulk sample to a smaller container may be necessary for determination of sample mass to the nearest 0.01 g in 10.1.1.

## 10. Procedure

### 10.1 Separation of Asphaltenes and Petrolenes:

10.1.1 Weigh to the nearest 0.01 g and place into a 2-L Erlenmeyer flask a sufficient quantity of asphalt (Note 2) so that it yields about 10 g of petrolenes as indicated by the following equation:

$$\text{Sample mass, g} = 1000/100 - \% \text{ asphaltenes} \quad (1)$$

For paving asphalts, this would be 11 to 13 g of asphalt and slightly more for airblown asphalts. Unless the asphalt is in granular form, warm the flask gently with a heat lamp or hot

NOTE 2—The quantity of asphalt required for 10 g of petrolenes can easily be predetermined in accordance with Test Method D 3279.

10.1.2 Install an air-powered stirrer assembly into the flask prior to placing flask and its contents on a steam bath. The stirring rod should rotate inside a foil-covered rubber stopper that is used to seal the Erlenmeyer flask to reduce the evaporation of *n*-heptane. Maintain the solvent temperature near its boiling point and stir the contents of the flask at a moderate rate until there is no visual evidence of undispersed asphalt adhering to the sides of the flask. Begin timing and

continue stirring for an additional 1 h. Normally 1 h is sufficient time for straight reduced asphalts but for airblown or chemically modified asphalts the digestion time should be extended to 1.5 h. After digestion, remove the flask and stirring assembly from the steam bath. Rinse the stirring assembly as it is removed from the flask with *n*-heptane from a squeeze bottle. Cover the flask with a foil-covered rubber stopper and set aside overnight at ambient temperature so the precipitated asphaltenes can settle to the bottom of the flask.

10.1.3 Set up a 12.5-cm diameter Büchner funnel appropriately fitted with a slow to medium filter speed, qualitative-grade filter paper and a 2-L suction flask. The 1-L separatory funnel should be suspended about 25 mm above the center of the filter paper.

10.1.4 Decant as much of the clear heptane-petrolene solution as possible from the mixture prepared in 10.1.2 and place it directly in the separatory funnel.

10.1.5 Wet the filter paper in the Büchner funnel with *n*-heptane from a squeeze bottle and apply sufficient suction to the flask to secure the filter paper firmly to the funnel surface before beginning the filtration step. Add petrolene solution from the separatory funnel at a closely controlled rate and in such a manner that all of the filtering takes place in the center of the paper. The filter paper should be wetted periodically from the squeeze bottle to ensure a tight seal with the funnel surface. After the filtering is completed, it is advisable to empty or replace the suction flask before proceeding with the final phase of filtration process.

10.1.6 Test the filtrate from 10.1.5 for insolubles by placing a drop of the filtrate on a filter paper. Refilter if a ring appears.

10.1.7 Transfer the contents remaining in the Erlenmeyer flask directly to the Büchner funnel, using additional solvent from the squeeze bottle and repeatedly wash the asphaltene cake until the filtrate becomes colorless. Take care to ensure that no insolubles creep over the edges of the filter paper into the filtrate. Next, transfer the filter paper and its contents to a 500-mL beaker and add 150 mL of *n*-heptane. Heat the contents in the beaker for about 30 min with occasional stirring to remove *n*-heptane-soluble materials entrained in the asphaltene cake. Filter the hot solution through the same Büchner funnel fitted with a tared, fresh piece of filter paper, using the 10.2 solvent evaporation.

10.2.1 Transfer the asphaltene cake on the filter papers (10.1.5 and 10.1.7) to a 16-cm evaporating dish and dry in a 104°C oven until a constant mass is achieved. Record the net mass of asphaltenes recovered and store if desired in a screw-cap bottle.

10.2.2 Heptane can be removed from filtrates containing petrolenes (10.1.5 and 10.1.7) using standard laboratory procedures. Concentrate the petrolene solution to about 50 mL and then transfer the concentrate to a 150-mL beaker. Sufficient fluidity should remain in the petrolene concentrate to permit easy transfer of concentrate to a chromatographic column for subsequent separation into the three defined fractions.

<sup>6</sup> Available from Aluminum Company of America, Pittsburgh, PA.

### 10.3 Separation of Petrolene Concentrate into Three Defined Fractions:

10.3.1 Set up the chromatographic column with appurtenances as shown in Fig. 1. Place a concave filter pad, cut from the bottom of an extraction thimble (6.13), on the bottom of the column, and follow by 25 mm of a glasswool plug. Add 450 g of calcined alumina while gently tapping the column with a rubber-coated object. Place a glass wool plug on top of the alumina bed, add 50 mL of *n*-heptane to prewet the column, and proceed immediately to 10.3.2.

10.3.2 Transfer the petrolene concentrate from 10.2.2 to the column, using minimum amount of *n*-heptane. Start addition of eluants with 200 mL of *n*-heptane (see Table 1) from the equal-pressure funnel at a drip rate of about 5 mL/min (Fig. 1); simultaneously collect eluate at the rate of  $5 \pm 1$  mL/min in the receiving funnel; and subsequently drain the eluate into tared containers (weighed to 0.01 g) in accordance with the schedule in Table 1.

10.3.2.1 **Caution:** At no time should the liquid level in the column be allowed to drop below the top of the alumina bed until the final hold-up is removed.

10.3.3 Add the new eluant to the column before the final eluate cut from the previous eluant is taken. Based on earlier studies, such procedure replicates fractionation, provided eluate by the descent of the black polar aromatic ring. The elution volume will vary with the composition of the feed, and the cut point should be made as the black ring reaches the bottom of the alumina bed. The naphthene aromatics fraction produces a yellow to deep red color eluate whereas the polar aromatics eluate is almost black. The hold-up in the column is that solvent collected by gravity drainage at the end of the elution process and should be essentially colorless.

10.3.4 Recover the three fractions by solvent removal procedures using standard laboratory procedures and record the net mass of each fraction.

## 11. Calculation and Report

11.1 Calculate the weight percent of the fractions, *F*, as the mass percent of the original samples as follows:

$$F, \% = (A/B) \times 100 \quad (2)$$

TABLE 1 Separation Schedule

Column Feed Volumes Eluant Solvent	Volumes mL	Fractions Received in Tared Containers	
		Eluate Fraction	mL <sup>a</sup>
<i>n</i> -Heptane	200	Saturates (S)	300
Toluene	100		
Toluene	300	Naphthene-aromatics	600
Methanol/toluene 50/50	300	(N-A)	
Trichloroethylene	600	Polar-aromatics (P-A)	600 + hold up
Column hold-up	...		

<sup>a</sup>Approximate eluate volumes since cut points may be adjusted (10.3.3) and hold-up can vary.

TABLE 2 Repeat Composition Analysis (Asphalt Cement, 89 Penetration)

Fraction	Mass on Sample	
	Run 1	Run 2
Saturates	10.8	11.1
Naphthene aromatics	39.3	39.9
Polar aromatics	36.6	35.5
Asphaltenes	13.0	12.8
Total	99.7	99.3

TABLE 3 Acceptability Criteria of Test Results

	Weight % of Sample	
	Standard Deviation	Acceptable Range of Two Results
Single Operator Precision:		
Asphaltenes 9 to 29 %	0.32	0.9
Saturates 8 to 16 %	0.44	1.2
Naphthene Aromatics 27 to 41 %	1.03	2.9
Polar Aromatics 20 to 41 %	0.78	2.2
Multilaboratory Precision:		
Asphaltenes 9 to 29 %	0.95	2.7
Saturates 8 to 16 %	0.70	1.9
Naphthene Aromatics 21 to 41 %	2.26	6.4
Polar Aromatics 20 to 41 %	2.37	6.7

12.1 Criteria for judging the acceptability of test results obtained by this test method are provided in Table 3. Data were obtained from tests by seven rather than ten laboratories as recommended in Practice C 802.

12.2 Material and range covered are described in Table 3. These numbers represent the (1S) and (D2S) limits as described in Practice C 670. This precision statement applies only to the ranges covered in the precision study. The results of tests which are far outside the ranges studied may have different precision values.

## METHOD B—SHORT PROCEDURE

### 13. Apparatus and Materials

13.1 *Glass Chromatographic Column*<sup>7</sup>, 510 mm long and with a 25-mm inside diameter and features as specified in Fig. 1.

13.2 *Utilities*—Steam bath, vacuum source, nitrogen source and drying oven.

13.3 *Beakers*, graduated; 100 and 150-mL.

13.4 *Funnels*, two pressure-equalizing, 125-mL.

13.5 *Crucible, Gooch*<sup>8</sup>.

13.6 *Funnel, Separatory*, 500-mL (TFE-fluorocarbon stop-cock preferred).

<sup>7</sup> Available from Ace Glass Inc., Vineland, NJ, or can be custom made by any professional glassblower.

<sup>8</sup> Gooch Crucible, Coor No. 27009 available from Gooch Porcelain.



13.7 *Funnel, Erlenmeyer*, wide-mouth, 500-mL, with foil-covered rubber stopper.

13.8 *Flask*, suction, 500-mL.

13.9 *Evaporating Dish*, porcelain, 16-cm.

13.10 *Glass-Fibre Filter Pad*, 3.2-cm Diameter<sup>9</sup>.

13.11 *Extraction Thimble*, 26/60 mm.

13.12 *Stirring Rod*, with suitable foil-covered rubber stopper to fit a 500-mL Erlenmeyer flask.

13.13 *Glass Wool*, borsilicate.

#### 14. Reagents and Absorbent

14.1 *Alumina*, <sup>5</sup> F-20 chromatographic grade, calcined at 775°F (413°C) for 16 h and stored in an evacuated desiccator or airtight bottles.

14.2 *n-Heptane* (Note 3), 99 minimum mol % (pure grade).

NOTE 3—*n*-Heptane should be totally free of moisture. Pretreatment of *n*-heptane with 5A molecular sieves or by refluxing over calcium hydride may be necessary to remove residual moisture in the solvent.

14.3 *Methanol*, anhydrous, reagent grade.

14.4 *Toluene*, reagent grade.

14.5 *Trichloroethylene*, boiling point 86.5 to 87.5°C.

#### 15. Safety Precautions

15.1 Most organic solvents used in this method are flam-

16.1 Bulk samples taken in accordance with Practice D 140 shall be representative and free of foreign substances. Samples for testing in 10.1.1 can be transferred by chilling to facilitate fracturing the sample or by heating the sample until it has become sufficiently fluid to pour. **Caution:** In no case shall the samples be heated more than 110°C above the expected softening point. Transfer of a representative portion from the bulk sample to a smaller container may be necessary for determination of sample mass to the nearest 0.01 g in 10.1.1.

#### 17. Procedure

17.1 *Separation of Asphaltenes and Petrolenes:*

17.1.1 Weigh to the nearest 0.001 g and place into a 500-mL Erlenmeyer flask a sufficient quantity of asphalt so that it yields about 2 g of petrolenes as indicated by the following equation:

$$\text{Sample weight, g} = 200 / (100 - \% \text{ asphaltenes}) \quad (3)$$

17.1.1.1 For paving asphalts, this would be 2.3 to 2.5 g of asphalt and slightly more for airblown asphalts. Unless the asphalt is in granular form, warm the flask gently with a heat lamp or hot plate and disperse the asphalt over the bottom and lower sides of the flask before adding the *n*-heptane solvent in the ratio of 100 mL solvent per 1 g of sample.

NOTE 4—The quantity of asphalt required for 2 g of petrolenes can easily be predetermined in accordance with Test Method D 3279.

<sup>9</sup> Glass Filter Pads, No. 934AH, available from Reeve Angel and Co., Clifton, NJ.

17.1.2 Install an air-powered stirrer assembly into the flask prior to placing flask and its contents on a steam bath. The stirring rod should rotate inside a foil-covered rubber stopper that is used to seal the Erlenmeyer flask to reduce the evaporation of *n*-heptane. Maintain solvent temperature near the boiling point and stir contents at a moderate rate for ½ h. After digestion, remove the flask and stirring assembly from the steam bath. Rinse the stirring assembly, as it is removed from the flask, with *n*-heptane from a squeeze bottle. Cover the flask with a foil-covered rubber stopper and set aside overnight at ambient temperature so the precipitated asphaltenes can settle to the bottom of the flask.

17.1.3 Set up a tared Gooch crucible appropriately fitted with a glass-fibre filter pad and a 500-mL suction flask. The 500-mL separatory funnel shall be suspended about 25 mm above the center of glass-fibre filter pad.

17.1.4 Decant as much of the clear heptane-petrolene solution as possible from the mixture prepared in 17.1.2 and place it directly in the separatory funnel.

17.1.5 Wet the glass-fibre pad in the Gooch Crucible with *n*-heptane from a squeeze bottle and apply sufficient suction to the flask to firmly secure the filter pad to the crucible surface before commencing the filtration step. Add petrolene solution from separatory funnel at a closely controlled rate.

17.1.7 Asphaltene components adhering to flask, stirrer, etc., can be recovered by dissolving residue in a solvent.

17.1.8 Remove the solvent using standard laboratory procedures, record net mass, and add to net mass determined in 17.2.1.

17.2 *Solvent Evaporation:*

17.2.1 Remove the crucible from the holder and allow it to stand at room temperature for about 10 min to allow most of the heptane to evaporate. Next, place the Gooch crucible containing the asphaltenes in an oven at 104°C and dry until a constant mass is achieved. Record the net mass of asphaltenes recovered.

17.2.2 Filtrates containing petrolenes (14.1.5) shall be transferred to a 160-mm evaporating dish and the solvent volume reduced using a steam bath and a light nitrogen sparge. Do not overfill the evaporating dish. Concentrate the petrolene solution to about 20 mL, then quantitatively transfer the concentrate to a 100-mL beaker. Sufficient fluidity should remain in the petrolene concentrate to permit easy transfer of concentrate to chromatographic column for subsequent separation into the three defined fractions.

17.2.3 The column with appurtenances is set up as shown in Fig. 2. A concave filter pad, cut from the bottom of an extraction thimble (9.13), is placed on the bottom of the column followed by a 25-mm plug of glass-wool. Loosen the top clamp-holding column about 0.5 in., then add 150 g of calcined F-20 alumina while gently shaking the column. After alumina is added, gently tap the column with a rubber-coated

object if necessary to reduce the height of the alumina bed to  $380 \pm 10$  mm. Place a glass-wool plug on top of the alumina bed.

17.2.4 Immediately prewet the column with 20 mL of *n*-heptane, then quantitatively transfer the petroleum concentrate with 17.2.2 to the column using a minimum amount of *n*-heptane. Start the addition of eluants with *n*-heptane (see Table 4) from the equal-pressure funnel at a drip rate of 2 to 3 mL/min (Fig. 1); simultaneously collect the eluate at the rate of 2 to 3 mL/min in the receiving funnel; and subsequently drain the eluate into tared 150-mL beakers (weighed to 0.001 g) in accordance with the schedule in Table 4.

17.2.5 Add the new eluant to the column before the final eluate, cut from the previous eluant, is taken. Based on earlier studies, such procedures regulate fractionation, provided eluate cuts are taken in accordance with the schedule in Table 1. This procedure requires close attention, especially during the collection of the saturates and naphthene aromatics fractions. The eluate volume of the saturates may vary and the cut point should be made if a yellow color is present before the prescribed eluate volume is obtained. The cut point between the naphthene aromatics and polar aromatics fractions is more obvious and may be improved by either cutting short or increasing the volume of this cut as observed by the descent of the black polar aromatic ring. The elution volume will vary with the composition of the feed, and the cut point should be made as the black ring reaches the bottom of the alumina bed.

TABLE 4 Separation Schedule

Column Feed Volumes Eluant Solvent	Fractions Received in Tared Containers of Eluate		
	mL	Fraction	Total mL <sup>A</sup>
<i>n</i> -Heptane	65		
Toluene	35	saturates (S)	100
Toluene	100		
Methanol/toluene 50/50	100	naphthene aromatics (N-A)	200
Trichloroethylene <sup>B</sup>	200		
Column hold-up		polar aromatics (P-A)	200 hold-up

<sup>A</sup>Approximate eluate volumes since cut points may be adjusted (14.2.5) and hold-up can vary.

<sup>B</sup>Asphalt components remaining on the column packing following the Trichloroethylene eluate can be removed by a 100-mL eluate of methanol.

black. The hold-up in the column is that solvent collected by gravity drainage at the end of the eluation process and should be essentially colorless.

## 18. Calculation and Report

18.1 Calculate the mass percent of the fractions, *F* as the percentage by mass of the original sample as follows:

$$\% F = (A/B) \times 100 \quad (4)$$

where:

*A* = mass of the fraction, and

*B* = mass of the sample.

18.2 Report percentages to the nearest 0.1 % mass.

## 19. Precision and Bias

19.1 Criteria for judging the acceptability of test results obtained by Method B are provided in Table 5.

## 20. Keywords

20.1 asphaltenes; naphthene; aromatics; polar aromatics; saturates

TABLE 5 Acceptability Criteria for Method B

NOTE 1—The numbers represent the (1S and D2S) limits as described in Practice C 670. This precision statement applies only to the ranges

Material and Range Covered	Standard Deviation	Acceptable Range of Two Results
<i>Single Operator Precision:</i>		
Asphaltenes	9 to 29 %	0.32
Saturates	8 to 16 %	0.44
Naphthene aromatics	27 to 41 %	1.03
Polar aromatics	20 to 41 %	0.78
<i>Multilaboratory Precision:</i>		
Asphaltenes	9 to 29 %	0.95
Saturates	8 to 16 %	0.70
Naphthene aromatics	21 to 41 %	2.26
Polar aromatics	20 to 41 %	2.37

The American Society for Testing and Materials takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.

This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, at the address shown below.

This standard is copyrighted by ASTM, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States. Individual reprints (single or multiple copies) of this standard may be obtained by contacting ASTM at the above address or at 610-832-9585 (phone), 610-832-9555 (fax), or service@astm.org (e-mail); or through the ASTM website (www.astm.org).

# Apéndice C. Norma ASTM D3279-97

## Standard Test Method for *n*-Heptane Insolubles<sup>1</sup>

This standard is issued under the fixed designation D 3279; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon ( $\epsilon$ ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

### 1. Scope

1.1 This test method covers determination of the mass percent of asphaltenes as defined by insolubility in normal-heptane solvent. It is applicable to all solid and semi-solid petroleum asphalts containing little or no mineral matter, to gas oils, to heavy fuel oils, and to crude petroleum that has been topped to a cut-point of 343°C or higher.

1.2 The values stated in SI units are to be regarded as the standard.

1.3 *This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use. See Section 7 for a specific hazard statement.*

### 2. Referenced Documents

2.1 *ASTM Standards:*

D 670 Practice for Preparing Precision and Bias Statements for Test Methods for Construction Materials<sup>2</sup>

### 3. Summary of Test Method

3.1 The sample is dispersed in *n*-heptane and filtered through a glass-fiber pad. The insoluble material is washed, dried, and weighed.

### 4. Significance and Use

4.1 This test method is useful in quantifying the asphaltene content of petroleum asphalts, gas oils, heavy fuel oils, and crude petroleum. Asphaltene content is defined as those components not soluble in *n*-heptane.

### 5. Apparatus and Materials

5.1 The assembly of the dispersing apparatus is illustrated in Fig. 1 with details of the component parts as follows:

5.1.1 *Erlenmeyer Flask*, of 250-mL capacity adapted to an Allihn-type reflux condenser, each with a 35/25 ball joint.

5.1.2 *Magnetic Stirrer and Magnetic-Stirrer Hot Plate*, equipped with a voltage regulator.

5.1.3 *Gooch Crucible*, glazed inside and outside with the exception of the outside bottom surface. The approximate dimensions shall be a diameter of 44 mm at the top tapering to 36 mm at the bottom and a depth of 28 mm.

5.1.4 *Filter Pad*, glass-fiber 32 mm in diameter.<sup>3</sup>

5.1.5 *Filter Flask*, heavy-wall with side tube, 500-mL capacity.

5.1.6 *Filter Tube*, 40 to 42 mm in inside diameter.

5.1.7 *Rubber Tubing*, or adapter for holding Gooch crucible on the filter tube.

NOTE 1—Other suitable assemblies permitting vacuum filtration with a Gooch crucible may be used.

### 6. Solvent

6.1 *n*-Heptane, 99.0 minimum mol % (Pure Grade).

### 7. Hazards

7.1 *n*-Heptane has a boiling point of 98°C and a flash point of -1°C, which means that it should be handled with care. It is recommended that both the reflux dispersion and filtration steps be conducted in a ventilated hood and away from flames or other sources of heat.

### 8. Procedure

8.1 Into the 250-mL Erlenmeyer flask, weigh to the nearest 0.1 mg a quantity of the sample to be tested, using 0.5 to 0.6 g for airblown asphalts, 0.7 to 0.8 g for asphalt paving binders and crude residues, and 1.0 to 1.3 g for gas oils and heavy fuel oils (Note 2). Add *n*-heptane in the ratio 100 mL of solvent per 1 g of sample, using proportionally less or more solvent as dependent upon the sample size. Unless the asphalt is in a granular form, heat the flask gently and turn it to cause the sample to be distributed somewhat over the bottom or lower sides of the flask.

NOTE 2—Tests show a small amount of insolubles ( $\pm 0.3$  mass %) remain on walls of the precipitation flask despite repeated washings. When expected level of *n*-C<sub>7</sub> insolubles is 6% or less, use of a tared 250-mL Erlenmeyer flask is recommended. After all possible precipitate has been washed from the flask to the filtering crucible in 8.3, include the flask with the crucible for the drying, weighing, and calculation procedures in 8.3 and 9.1.

8.2 Place the Erlenmeyer flask, containing the sample plus solvent with magnetic stirrer added, on the magnetic-stirrer hot

<sup>1</sup> This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee D04 on Road and Paving Materials and is the direct responsibility of Subcommittee D04.47 on Miscellaneous Asphalt Tests.

Current edition approved Aug. 10, 1997. Published April 1998. Originally published as D 3279 - 73 T. Last previous edition D 3279 - 90.

<sup>2</sup> *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 04.02.

<sup>3</sup> Glass filter pads No. 934-AH (Hunibut) may be purchased from Reeve Angel and Company, Clifton, NJ.

30 min is recommended. In all cases, allow the dispersed mixture to cool to room temperature for a period of 1 h.

8.3 Place the Gooch crucible plus one thickness of the glass-fiber filter pad in an oven at about 107°C for 15 min, allow to cool in a desiccator, and then weigh to the nearest 0.1 mg. Set up the filtering crucible plus filter pad in the suction flask and pre-wet with 5 mL of *n*-heptane (see Fig. 2). Warm the flask containing the sample plus solvent to 38 to 49°C on the hot plate and pour its contents (except for the magnetic stirrer) through the filter using a gentle vacuum. Filtration will proceed most rapidly if the supernatant liquid is filtered first with the insolubles transferred to the filter last. Police the beaker or flask while transferring the final precipitate, using either a rubber policeman or stainless steel spatula with a squared end. Wash the precipitate with three portions of *n*-heptane of about 10 mL each, first rinsing out the flask therewith. Place the crucible in the 107°C oven for a period of 15 min, cool in a desiccator, and weigh.

## 9. Calculation and Report

9.1 Calculate the mass percent of normal-heptane insolubles (NHI) as the percentage by weight of the original sample as follows:

$$\text{NHI, \%} = (A/B) \times 100 \quad (1)$$

where:

*A* = total mass of insolubles, and

*B* = total mass of sample.

For percentages of insolubles less than 1.0, report to the nearest 0.01 %; for percentages of insolubles of 1.0 or more, report to the nearest 0.1 %.

## 10. Precision and Bias

10.1 Precision of the method has been determined as follows:

	Standard Deviation <sup>a</sup>	Acceptable Range of Two Results <sup>a</sup>
Single-operator	0.53 % NHI	1.51 % NHI
Multilaboratory	0.93 % NHI	2.78 % NHI

<sup>a</sup> These numbers represent, respectively, the (1S) and (D2S) limits as described in Practice C 670. The precision is for samples covering a range from 4.0 to 29.0 % HI.



FIG. 1 Dispersing Apparatus



**FIG. 2 Filtration Apparatus**

*The American Society for Testing and Materials takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.*

*This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, at the address shown below.*

*This standard is copyrighted by ASTM, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2050, United States. Individual reprints (single or multiple copies) of this standard may be obtained by contacting ASTM at the above address or at 610-832-9585 (phone), 610-832-9555 (fax), or service@astm.org (e-mail); or through the ASTM website (www.astm.org).*

## Apéndice D. Norma ASTM D7169-11.

### Standard Test Method for Boiling Point Distribution of Samples with Residues Such as Crude Oils and Atmospheric and Vacuum Residues by High Temperature Gas Chromatography<sup>1</sup>

This standard is issued under the fixed designation D7169; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon ( $\epsilon$ ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

#### 1. Scope\*

1.1 This test method covers the determination of the boiling point distribution and cut point intervals of crude oils and residues by using high temperature gas chromatography. The amount of residue (or sample recovery) is determined using an external standard.

1.2 This test method extends the applicability of simulated distillation to samples that do not elute completely from the chromatographic system. This test method is used to determine the boiling point distribution through a temperature of 720°C. This temperature corresponds to the elution of  $n\text{-C}_{100}$ .

1.3 This test method is used for the determination of boiling point distribution of crude oils. This test method uses capillary columns with thin films, which results in the incomplete separation of  $\text{C}_4\text{-C}_8$  in the presence of large amounts of carbon disulfide, and thus yields an unreliable boiling point distribution corresponding to this elution interval. In addition, quenching of the response of the detector employed to hydrocarbons eluting during carbon disulfide elution, results in unreliable quantitative analysis of the boiling distribution in the  $\text{C}_4\text{-C}_8$  region. Since the detector does not quantitatively measure the carbon disulfide, its subtraction from the sample using a solvent-only injection and corrections to this region via quenching factors, results in an approximate determination of the net chromatographic area. A separate, higher resolution gas chromatograph (GC) analysis of the light end portion of the sample may be necessary in order to obtain a more accurate description of the boiling point curve in the interval in question (see Appendix X1).

1.4 This test method is also designed to obtain the boiling point distribution of other incompletely eluting samples such as atmospheric residues, vacuum residues, etc., that are characterized by the fact that the sample components are resolved from the solvent.

1.5 This test method is not applicable for the analysis of materials containing a heterogeneous component such as polyesters and polyolefins.

1.6 The values stated in inch-pound units are to be regarded as standard. The values given in parentheses are mathematical conversions to SI units that are provided for information only and are not considered standard.

1.7 *This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.* Specific warning statements are given in Section 8.

#### 2. Referenced Documents

##### 2.1 ASTM Standards:<sup>2</sup>

D2887 Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography

D2892 Test Method for Distillation of Crude Petroleum (15-Theoretical Plate Column)

D4057 Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products

D6352 Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Distillates in Boiling Range from 174 to 700°C by Gas Chromatography

D6729 Test Method for Determination of Individual Components in Spark Ignition Engine Fuels by 100-Metre Capillary High Resolution Gas Chromatography

D6730 Test Method for Determination of Individual Components in Spark Ignition Engine Fuels by 100-Metre Capillary (with Precolumn) High-Resolution Gas Chromatography

<sup>1</sup> This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee D02 on Petroleum Products and Lubricants and is the direct responsibility of Subcommittee D02.04.0H on Chromatographic Distribution Methods.

Current edition approved May 1, 2011. Published July 2011. Originally approved in 2005. Last previous editing approved in 2005 as D7169-05. DOI: 10.1520/D7169-11.

<sup>2</sup> For referenced ASTM standards, visit the ASTM website, [www.astm.org](http://www.astm.org), or contact ASTM Customer Service at [service@astm.org](mailto:service@astm.org). For *Annual Book of ASTM Standards* volume information, refer to the standard's Document Summary page on the ASTM website.

E594 Practice for Testing Flame Ionization Detectors Used in Gas or Supercritical Fluid Chromatography  
 E1510 Practice for Installing Fused Silica Open Tubular Capillary Columns in Gas Chromatographs

### 3. Terminology

3.1 *Definitions of Terms Specific to This Standard:*

3.1.1 *cut point interval, n*—the mass % obtained between two selected temperatures of the interval.

3.1.2 *data acquisition rate, n*—the speed of conversion of the analog signal to a digital signal, expressed in Hz (cycles/second).

3.1.3 *final boiling point (FBP), n*—the temperature, for fully eluting samples (recovery = 100 %), at which 99.5 % of the sample is eluted.

3.1.4 *final elution time (FET), n*—the retention time of the component of the reference time standard sample that elutes at the end of the temperature ramp of the oven.

3.1.5 *final elution temperature (FET), n*—the boiling point of the normal paraffin that elutes at the time when the oven reaches its final temperature.

3.1.6 *initial boiling point (IBP), n*—the temperature corresponding to an accumulated 0.5 % of the total area of the eluted sample after correcting for the percent of sample recovery.

3.1.7 *quenching factor (QF), n*—a number that corrects for the diminished response due to the solvent profile co-eluting with sample components.

3.1.7.1 *Discussion*—Data acquired during the quenching interval (QI) shall be corrected by applying the quenching factor.

3.1.8 *quenching interval (QI), n*—the time interval of the start and end of elution of the CS<sub>2</sub> used as a solvent.

3.1.8.1 *Discussion*—Sample components that elute during this time interval shall be corrected by a factor due to their diminished response resulting from the co-elution of the relatively large amount of solvent present in the sample with the light sample components.

3.1.9 *residue (R), n*—the mass % of the sample that has not eluted at the temperature of calculation.

3.1.9.1 *Discussion*—Residue is calculated from the %recovery.

3.1.10 *response factor (RF), n*—the factor used in order to calculate the %recovery of the sample.

3.1.10.1 *Discussion*—The response factor is determined from the net area of the standard ( $A_{STD}$ ), mass of standard ( $M_{STD}$ ), and mass of solvent ( $M_{SLSTD}$ ) used in the solution of the standard. A fully eluting sample, such as Reference Oil 5010, is used in obtaining the response factor.

3.1.11 *sample area obtained (A<sub>SMP</sub>), n*—the net chromatographic area (after baseline subtraction) obtained for the sample at the final elution time or temperature.

3.1.12 *slice, n*—the reciprocal of the data acquisition rate; the time interval used to accumulate data, expressed in seconds.

3.1.12.1 *Discussion*—Normally 0.1 s is used. In cases where sample elutes immediately after injection, 0.05 s is used.

3.1.13 *start elution temperature (SET), n*—the temperature at which the first amount of hydrocarbon is detected by the flame ionization detector above a predetermined threshold.

3.1.14 *%recovery (RC), n*—percentage of the sample eluted.

3.1.14.1 *Discussion*—%Recovery is calculated from the sample area ( $A_{SMP}$ ), the response factor ( $RF$ ), the sample mass, ( $M_{SMP}$ ), and the solvent mass ( $M_{SLSMP}$ ) used in sample dissolution.

3.1.15 *%recovery threshold (R<sub>t</sub>), n*—if the %recovery falls above a preset limit, the sample is considered fully eluted and its recovery is assumed to be 100 %.

3.1.15.1 *Discussion*—If the %recovery values found for duplicate analyses of a nearly completely eluting sample are 99.6 and 101.2 %, the %recovery threshold ( $R_t$ ) may be set to 99.6 % and thus either of these results may be considered as fully eluted and set to 100 %.

3.2 *Symbols:*

$A_{SMP}$  = net area of the sample

$A_{STD}$  = net area of the response factor standard

$M_{SL}$  = mass of solvent used in preparing sample solution

$M_{SLSTD}$  = mass of solvent used in preparing the response factor standard solution

$M_{SMP}$  = sample mass used in sample preparation

$M_{STD}$  = mass of the standard used in preparing the response factor solution

### 4. Summary of Test Method

4.1 This is a gas chromatographic method utilizing an inlet and a capillary column, both of which are subject to a temperature program. A flame ionization detector is used as a transducer that converts mass to an electrical signal. A data acquisition system operating in the slice mode and chromatography software is used to accumulate the electronic signal. A retention time calibration mixture is used to develop a retention time versus boiling point curve. A solution of the Reference Oil 5010, which fully elutes from the column under the conditions of the test method and whose boiling point distribution has been characterized in Test Method D6352, is used to determine the detector response factor. Solvent injections are made, and the resulting signal is subtracted from both the response factor standard and the sample chromatogram. Finally, the sample solution is injected and with the use of the response factor, the amount of sample recovered is calculated. After converting the retention times of the sample slices to temperature, the boiling point distribution can be calculated up to the recovered amount.

### 5. Significance and Use

5.1 The determination of the boiling point distribution of crude oils and vacuum residues, as well as other petroleum fractions, yields important information for refinery operation. These boiling point distributions provide information as to the potential mass percent yield of products. This test method may provide useful information that can aid in establishing operational conditions in the refinery. Knowledge of the amount of residue produced is important in determining the economics of the refining process.

### 6. Apparatus

6.1 *Gas Chromatograph*—A gas chromatograph provided with a cryogenic valve for cooling the oven to sub ambient

**TABLE 1 Gas Chromatographic Conditions<sup>A</sup>**

Initial Oven Temperature	-20°C
Initial Oven Time	0 min
Oven Temperature Program	15°C/min
Final Oven Temperature	425 to 435°C <sup>B</sup>
Final Hold Time	10 min
Inlet Initial Temperature <sup>C</sup>	50°C
Inlet Temperature Program	15°C/min
Inlet Final Temperature	425°C
Column	5 m × 0.53 mm × 0.09 <sup>B</sup> -0.15 μm PDMS
Column Flow	20 mL/min
Carrier Control	Constant Flow
Detector <sup>D</sup>	FID
Detector Temperature	435°C
Detector Gases:	
Hydrogen	40 mL/min
Air	450 mL/min
Make-Up (N <sub>2</sub> , He)	15 mL/min
Volume Injected	0.2 μL-0.5 μL-1.0 μL <sup>B</sup>
Sample Concentration	2.0 % (m/m)
Data Acquisition Rate	10 Hz
Total Acquisition Time	40 to 50 min

<sup>A</sup> Conditions used for the interlaboratory study.

<sup>B</sup> Several participants used these conditions also.

<sup>C</sup> Use lowest temperature recommended by manufacturer.

<sup>D</sup> Use GC manufacturer's recommendations.

temperatures is required. The conditions of operating the Gas Chromatograph are given in Table 1. It shall also have the following components:

6.1.1 *Flame Ionization Detector (FID)*—A flame ionization detector capable of maintaining a temperature 5 to 10°C higher than the highest column temperature. The flame ionization detector should possess a jet orifice of about 0.018 in. (0.45 mm) in order to delay the plugging of the orifice due to column

6.1.2 *Inlet*—Either a temperature programmable inlet with a glass liner or a cool-on-column inlet can be used. The inlet shall be capable of operating in a temperature-programmed mode from 50°C to the final temperature of the oven. It is important that the temperature of the inlet, at any time during the analysis, be either equal to or greater than the oven temperature. With the use of either inlet, frequent replacement of the liner or removal of a section of the column may be required due to accumulation of non-volatile sample components. It is important that a leak free seal be reestablished after replacement of the liner or the removal of a small section of the column.

6.2 *Carrier Gas Purification System*—Gas purifiers are used in order to remove traces of oxygen as well as moisture and other impurities present in the carrier gas. The purification system should contain a hydrocarbon trap and an oxygen trap. The latter should preferably have a visible indicator in order to assess the remaining capacity of the oxygen trap.

6.3 *Data System*—A data system composed of a computer and software for data acquisition, which digitizes the detector signal, is recommended. Some instrumentation digitizes the signal at the electrometer board in order to reduce noise. The data system is used at acquisition rates of about 10 Hz, which

correspond to slices of 0.1 s. This rate of data acquisition is necessary to obtain a minimum number of slices void of sample or solvent elution immediately after injection. Data acquisition systems facilitate the inspection of the baseline under high magnification and allow the inspection of the retention time calibration mixture chromatogram. Retention time shifts can be measured. Overlaying chromatograms is also possible to ascertain similar signal amplitude.

6.4 *Integrator*—An integrator that digitizes the signal can also be used to acquire chromatograms of the retention time calibration mixture, the sample, the solvent and the reference oil standard.

6.5 *Automatic Sample Injector*—It is mandatory to use an auto sampler since the external standard technique used in this analysis requires identical volumes for all injections. Additionally, small volumes (0.1 to 0.2 μL) shall be injected in a reproducible manner. Syringes of 5 to 10 μL having needle gauges of size 23 to 26 are to be used.

6.6 *Carrier Gas Control*—The gas chromatograph shall be operated under constant flow conditions. The flow rate at the beginning of the oven temperature program shall not differ by more than 1 % from the flow measured at the final oven temperature. Electronic pneumatic control is highly recommended.

## 7. Column and Column Performance Criteria

7.1 A 100 % bonded polydimethylsiloxane column having a nominal inside diameter of 0.5 mm and a film thickness of 0.09 to 0.17 μm is used.

7.2 The column used should be capable of sustaining temperatures of 435°C under temperature programming. Alu-

7.3 The column should be capable of eluting carbon number 100 at its highest temperature. It is important that C<sub>100</sub> be eluted during the temperature program cycle of the oven.

7.4 Column resolution is determined from the separation of carbons 50 and 52 in the retention time calibration mixture chromatogram. The resolution should be between 1.8 to 4.0. See Eq 1 in 13.1.

7.5 The column shall be capable of allowing the start of the elution of *n*-C<sub>5</sub> prior to the solvent elution, which is CS<sub>2</sub>, at -20°C. The descending edge of the *n*-C<sub>5</sub> peak co-elutes with the solvent. It is to be noted that at these low temperatures liquid phases may turn solid, and retention shifts may be observed during the elution of compounds at these low oven temperatures.

7.6 *Column Overloading*—The prevention of column overloading is carried out by determining the skewness of a selected peak among the components of the retention time calibration mixture chromatogram. Any paraffin with a carbon number between C<sub>12</sub> and C<sub>24</sub> may be chosen. The skewness should be between 0.8 to 1.2. See Eq 2 in 13.2.

7.7 *Column Flow*—Helium is used as carrier. Column flow rate is set to 20 mL/min.



**8. Reagents and Materials**

8.1 *Carbon Disulfide (CS<sub>2</sub>)*, 99+ % pure. (**Warning**—Extremely flammable and toxic liquid.) Used as a solvent to dilute the sample and standards as well.

8.2 *Polywax 655 or Polywax 1000*—Used as a component of the retention time calibration mixture. Since these Polywaxes have carbon 22 as the first component, it shall be complemented with the mixture of paraffins described in 8.4.1 and 8.4.3 so that the entire range of carbon numbers (C<sub>5</sub>-C<sub>100</sub>) is present in the sample.

8.3 *Paraffins*—The following normal paraffins are used in the preparation of the retention time calibration mixture:

pentane	undecane	heptadecane
hexane	dodecane	octadecane
heptane	tridecane	nonadecane
octane	tetradecane	eicosane
nonane	pentadecane	tetracontane
decane	hexadecane	

8.3.1 The purities of these compounds should be 99 % or greater.

8.4 *Retention Time Calibration Standard*—This standard can be obtained from chromatography supply companies. This standard is composed of a mixture of Polywax (either P655 or P1000) as well as a mixture of paraffins. The addition of the paraffin mixture is necessary to cover the range of C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub> since these paraffins are absent in the Polywax. Furthermore the amounts of the paraffins are chosen so as to facilitate identifying the carbons in the retention time calibration mixture chromatogram. Alternatively, a successful mixture that has been used may be prepared by the procedure described in 8.4.1-8.4.3 which requires the preparation first of the *n*-paraffin mixture (see 8.3) and then spiking an aliquot of this mix to a weighed amount of Polywax 655 or 1000.

8.4.1 Place approximately 20 mL of CS<sub>2</sub> into a round bottom 50 mL flask. Transfer with care.

8.4.2 Prepare a mixture of the paraffins listed in 8.3 as follows. Weigh 500 mg of each component into a 20 mL vial. Add an additional 500 mg for dodecane and about 20 mg of tetracontane. Store this mixture at 4°C and use it as a spiking mixture in the preparation of the Polywax 655 retention time calibration mixture.

8.4.3 Weigh about 25 mg of the Polywax 655 and add it to the vessel prepared in 8.4.1. Add approximately 10 mg of the paraffin spiking mixture prepared in 8.4.2. Stir the solution under a fume hood and heat with an infrared lamp (about 200 watts) placed at a safe distance (about 15 to 20 cm) from the mixture for a period of 20 min or until the solution is clear. Other precautionary methods of dissolution are acceptable. Careful attention should be given to avoid the ignition of the CS<sub>2</sub> (see 8.1).

8.4.4 Transfer a 2 mL aliquot of the final mixture obtained in 8.4.3 into a 2 mL auto sampler vial and seal it firmly. This solution can be used for about one week if stored at 4°C. The contents of this vial are injected in order to obtain the retention time-boiling point curve.

*Note* 1—Polywax is a trademark of the Baker Petrolite Corporation (Barnsdall, OK). This retention time calibration mixture is commercially available from chromatographic supply houses as well as from companies that build simulated distillation analyzers. The retention time calibration

mixture may differ among supply houses in that docosane, tetracosane and hexacosane are also added to the Polywax 655 or Polywax 1000 in order to enhance the concentration of these hydrocarbons in the polywaxes.

8.5 *Detector Relative Response Test Mixture*—It is necessary to initially validate the response of the entire gas chromatographic system. Since this test method assumes that all hydrocarbons have the same relative response regardless of their retention time, a solution shall be prepared in order to determine the relative response factors.

8.5.1 Prepare a solution containing the following normal paraffins:

decane	octacosane
tetradecane	dotriacontane
octadecane	tetracontane
eicosane	pentacosane

8.5.2 Weigh about 100 mg of each paraffin to the nearest 0.1 mg into a 50 mL volumetric flask. Mix well and add CS<sub>2</sub> to the mark. Ensure that the paraffins are completely dissolved. Record the masses of the paraffins, which will be used in Eq 3 in order to calculate the relative response factor of each of the paraffins.

8.5.3 Record the assayed purity of each paraffin for use in Eq 3.

8.5.4 Transfer an aliquot of the mixture prepared in 8.5.2 to a 2 mL injection vial. Ensure that the components are in solution prior to the transfer. Warm the vial if necessary. Inject 0.1 to 0.2 µL.

8.6 *Reference Oil 5010*—In order to determine the sample recovery, the detector response factor has to be determined. For this purpose, utilize Reference Oil 5010 as an external standard. This material is obtainable from various chromatography suppliers.

8.7 *Gases*—The following compressed gases are utilized for the operation of the gas chromatograph:

8.7.1 *Nitrogen, 99.999 %*. (**Warning**—Compressed gas under high pressure.) Total impurities should not exceed 10 mL/m<sup>3</sup>. This gas is used as detector makeup. Helium may be used as makeup gas.

8.7.2 *Hydrogen, 99.999 %*. (**Warning**—Extremely flammable gas under high pressure.) Total impurities should not exceed 10 mL/m<sup>3</sup>. This gas is used as fuel for the operation of the detector.

8.7.3 *Air, 99.999 %*. (**Warning**—Compressed gas under high pressure and supports combustion.) Total impurities should not exceed 10 mL/m<sup>3</sup>. This gas is used to sustain combustion in the FID detector.

8.7.4 *Helium, 99.999 %*. (**Warning**—Compressed gas under high pressure.) This gas is used as carrier gas and should not contain more than 5 mL/m<sup>3</sup> of O<sub>2</sub>. The total amount of impurities should not exceed 10 mL/m<sup>3</sup>.

**9. Preparation of the Gas Chromatograph**

9.1 A summary of the conditions used for developing the precision statement is given in Table 1.

9.2 *Column Installation*—The column is installed using graphite ferrules and an electronic leak detector is used to ascertain the absence of leaks. Follow the instructions given in Test Method D2887 and Practice E1510 for the installation of silica or aluminum clad silica columns. Metal columns require

# Apéndice E. Norma ASTM D7042-04

## Standard Test Method for Dynamic Viscosity and Density of Liquids by Stabinger Viscometer (and the Calculation of Kinematic Viscosity)<sup>1</sup>

This standard is issued under the fixed designation D 7042; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon ( $\epsilon$ ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

### 1. Scope

1.1 This test method specifies a procedure for the concurrent measurement of both the dynamic viscosity,  $\eta$ , and the density,  $\rho$ , of liquid petroleum products and crude oils, both transparent and opaque. The kinematic viscosity,  $\nu$ , can be obtained by dividing the dynamic viscosity,  $\eta$ , by the density,  $\rho$ , obtained at the same test temperature.

1.2 The result obtained from this test method is dependent upon the behavior of the sample and is intended for application to liquids for which primarily the shear stress and shear rate are proportional (Newtonian flow behavior).

1.3 While the precision has only been determined for base oils in the viscosity range from 2.05 to 456 mPa·s at 40°C and from 0.83 to 31.6 mPa·s at 100°C and in the density range from 0.82 to 0.92 g/mL at 15°C (see 15.4), the test method can be applied to a wider range of materials, viscosity, density, and temperature. For materials not listed in Precision and Bias (Section 15), the precision and bias may not be applicable.

1.4 The values stated in SI units are to be regarded as the standard. No other units of measurement are included in this standard. The accepted units of measure for density are grams per millilitre (g/mL) or kilograms per cubic metre (kg/m<sup>3</sup>).

1.5 *This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and to determine the applicability of regulatory limitations prior to use.*

### 2. Referenced Documents

#### 2.1 ASTM Standards:<sup>2</sup>

D 445 Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (the Calculation of Dynamic Viscosity)

D 2162 Test Method for Basic Calibration of Master Viscometers and Viscosity Oil Standards

D 2270 Practice for Calculating Viscosity Index From Kinematic Viscosity at 40 and 100°C

D 4052 Test Method for Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter

D 6299 Practice for Applying Statistical Quality Assurance Techniques to Evaluate Analytical Measurement System Performance

D 6300 Practice for Determination of Precision and Bias Data for Use in Test Methods for Petroleum Products and Lubricants

D 6617 Practice for Laboratory Bias Detection Using Single Test Result from Standard Material

D 6708 Practice for Statistical Assessment and Improvement of the Expected Agreement Between Two Test Methods that Purport the Same Property of a Material

#### 2.2 ISO Standards:<sup>3</sup>

ISO 5725 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results

ISO/IEC 17025 General Requirements for the Competence of Testing and Calibration Laboratories

#### 2.3 Other Documents:<sup>4</sup>

NIST Technical Note 1297, Guideline for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Results

### 3. Terminology

#### 3.1 Definitions:

3.1.1 *dynamic viscosity* ( $\eta$ ),  $n$ —the ratio between the applied shear stress and rate of shear of a liquid.

3.1.1.1 *Discussion*—It is sometimes called the coefficient of dynamic viscosity or, simply, viscosity. Thus, dynamic viscosity is a measure of the resistance to flow or to deformation of a liquid under external shear forces.

3.1.1.2 *Discussion*—The term dynamic viscosity can also be used in a different context to denote a frequency-dependent quantity in which shear stress and shear rate have a sinusoidal time dependence.

3.1.2 *kinematic viscosity* ( $\nu$ ),  $n$ —the ratio of the dynamic viscosity ( $\eta$ ) to the density ( $\rho$ ) of a liquid.

<sup>1</sup> This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee D02 on Petroleum Products and Lubricants and is the direct responsibility of Subcommittee D02.07 on Flow Properties.

Current edition approved July 1, 2004. Published July 2004.

<sup>2</sup> For referenced ASTM standards, visit the ASTM website, [www.astm.org](http://www.astm.org), or contact ASTM Customer Service at [service@astm.org](mailto:service@astm.org). For *Annual Book of ASTM Standards* volume information, refer to the standard's Document Summary page on the ASTM website.

<sup>3</sup> Available from American National Standards Institute (ANSI), 25 W. 43rd St., 4th Floor, New York, NY 10036.

<sup>4</sup> Available from National Institute of Standards and Technology (NIST), 100 Bureau Dr., Stop 3460, Gaithersburg, MD 20899-3460.

3.1.2.1 *Discussion*—For gravity flow under a given hydrostatic head, the pressure head of a liquid is proportional to its density ( $\rho$ ). Therefore the kinematic viscosity ( $\nu$ ) is a measure of the resistance to flow of a liquid under gravity.

3.1.3 *Density* ( $\rho$ ),  $n$ —mass per unit volume.

3.1.4 *Relative density (also called specific gravity (SG))*,  $n$ —the ratio of the density of a material at a stated temperature to the density of a reference material (usually water) at a stated temperature.

#### 4. Summary of Test Method

4.1 The test specimen is introduced into the measuring cells, which are at a closely controlled and known temperature. The measuring cells consist of a pair of rotating concentric cylinders and an oscillating U-tube. The dynamic viscosity is determined from the equilibrium rotational speed of the inner cylinder under the influence of the shear stress of the test specimen and an eddy current brake in conjunction with adjustment data. The density is determined by the oscillation frequency of the U-tube in conjunction with adjustment data. The kinematic viscosity is calculated by dividing the dynamic viscosity by the density.

#### 5. Significance and Use

5.1 Many petroleum products, and some non-petroleum materials, are used as lubricants and the correct operation of the equipment depends upon the appropriate viscosity of the liquid being used. In addition, the viscosity of many petroleum fuels is important for the estimation of optimum storage, handling, and operational conditions. Thus, the accurate determination of viscosity is essential to many product specifications.

5.2 Density is a fundamental physical property that can be used in conjunction with other properties to characterize both the light and heavy fractions of petroleum and petroleum products.

5.3 Determination of the density or relative density of petroleum and its products is necessary for the conversion of measured volumes to volumes at the standard temperature of 15°C.

#### 6. Apparatus

##### 6.1 *Stabinger Viscometer*<sup>5,6</sup>

6.1.1 *Viscosity measurement*—The Stabinger viscometer uses a rotational coaxial cylinder measuring system. The outer cylinder (tube) is driven by a motor at a constant and known rotational speed. The low-density inner cylinder (rotor) is held in the axis of rotation by the centrifugal forces of the higher density sample and in its longitudinal position by the magnet

and the soft iron ring. Consequently, the system works free of bearing friction as found in rotational viscometers. A permanent magnet in the inner cylinder induces eddy currents in the surrounding copper casing. The rotational speed of the inner cylinder establishes itself as the result of the equilibrium between the driving torque of the viscous forces and the retarding eddy current torque. This rotational speed is measured by an electronic system (Hall effect sensor) by counting the frequency of the rotating magnetic field (see Fig. 1 and Fig. 2, No. 2).

6.1.2 *Density Measurement*—The digital density analyzer uses a U-shaped oscillating sample tube and a system for electronic excitation and frequency counting (see Fig. 2, No. 3).

6.1.3 *Temperature Control*—The copper block surrounds both the viscosity and the density measuring cell in a way that both cells are held at the same temperature. A thermoelectric heating and cooling system (see Fig. 2, No. 1) ensures the temperature stability of the copper block within  $\pm 0.005^\circ\text{C}$  from the set temperature at the position of the viscosity cell over the whole temperature range. The uncertainty ( $k = 2$ ; 95 % confidence level) of the temperature calibration shall be no more than  $\pm 0.03^\circ\text{C}$  over the range from 15 to 100°C. Outside this range the calibration uncertainty shall be no more than  $\pm 0.05^\circ\text{C}$ .

6.1.4 The thermal equilibration time depends on the heat capacity and conductivity of the liquid and on the difference between injection temperature and test temperature. Adequate temperature equilibration of the test specimen is automatically determined when successive viscosity values are constant within  $\pm 0.07\%$  over 1 min and successive density values are constant within  $\pm 0.00003\text{ g/mL}$  over 1 min.

6.2 *Syringes*, commercially available, at least 5 mL in volume, with a Luer tip. All construction materials for syringes shall be fully compatible with all sample liquids and cleaning agents, which contact them.

6.3 *Flow-Through or Pressure Adapter*, for use as an alternative means of introducing the test specimen into the measuring cells either by pressure or by suction, provided that sufficient care and control is used to avoid any bubble formation in the test specimen. All construction materials for adaptors shall be fully compatible with all sample liquids and cleaning agents, which contact them.

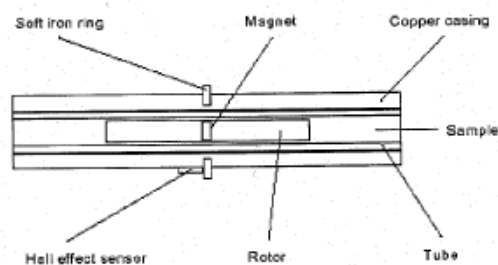


FIG. 1 Viscosity Cell

<sup>5</sup> The Stabinger viscometer is covered by a patent. Interested parties are invited to submit information regarding the identification of an alternative to this patented item to the ASTM International headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend.

<sup>6</sup> The sole source of supply of the apparatus known to the committee at this time is Anton Paar GmbH, Anton-Paar-Str. 20, A-8054 Graz, Austria. If you are aware of alternative suppliers, please provide this information to ASTM International headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend.

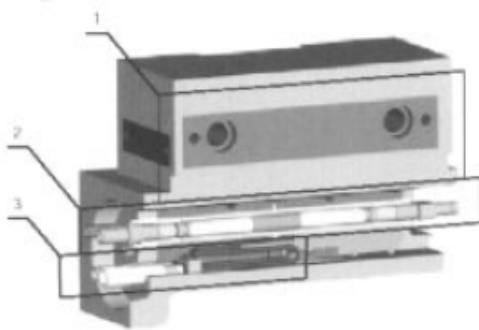


FIG. 2 Cell Block

6.4 *Screen*, with an aperture of 75  $\mu\text{m}$ , to remove particles from the sample.

6.5 *Magnet*, strong enough to remove iron fillings from the sample. Magnetic stirring rods are suitable.

7. Reagents and Materials

7.1 *Sample Solvent*, completely miscible with the sample.

7.1.1 For most samples, a volatile petroleum spirit or naphtha is suitable. If the solvent dries up without residues in an applicable time frame, the use of a separate drying solvent is not required.

7.1.2 For residual fuels, a prewash with an aromatic solvent such as toluene or xylene may be necessary to remove asphaltic material.

7.2 *Drying Solvent*, a volatile solvent miscible with the sample solvent (see 7.1).

7.2.1 Highly concentrated ethanol (96 % or higher) is suitable.

7.3 *Dry Air or Nitrogen*, for blowing the measuring cells.

7.3.1 If the measuring cell temperature is below or near the dew point temperature of the ambient air, the use of an appropriate desiccator is required.

8. Sampling, Test Specimens, and Test Units

8.1 Sampling is defined as all the steps required to obtain an aliquot of the contents of any pipe, tank, or other system, and to place the sample into the laboratory test container. The laboratory test container and sample volume shall be of sufficient capacity to mix the sample and obtain a homogeneous sample for analysis.

8.2 *Particles*—For samples that are likely to contain particles (for example, used oils or crude oils) pass the sample through a 75- $\mu\text{m}$  screen to remove the particles. For the removal of iron filings the use of a magnet is appropriate. Waxy samples must be heated to dissolve the wax crystals prior to filtration and a preheated filter shall be used.

8.3 *Test Specimen*—A portion or volume of sample obtained from the laboratory sample and delivered to the measuring cells. The test specimen is obtained as follows:

8.3.1 Mix the sample, if required, to homogenize. Mixing at room temperature in an open container can result in the loss of

volatile material; mixing in closed, pressurized containers, or at sub-ambient temperatures is recommended.

8.3.2 Draw the test specimen from a properly mixed laboratory sample using an appropriate syringe. Alternatively, if the proper attachments and connecting tubes are used, the test specimen can be delivered directly to the measuring cells from the mixing container. For waxy or other samples with a high pour point, before drawing the test specimen, heat the laboratory sample to the desired test temperature, which has to be high enough to dissolve the wax crystals.

9. Calibration and Verification

9.1 Use only a calibrated apparatus as described in 6.1. The calibration shall be checked periodically using certified reference standards as described in 9.2 and 9.3. The recommended interval for viscosity and density calibration is once a month, for temperature control once a year. For the calibration procedure follow the instructions of the manufacturer of the apparatus.

9.2 *Certified Viscosity and Density Reference Standards*—These are for use as confirmatory checks on the procedure in the laboratory. Certified viscosity and density reference standards shall be certified by a laboratory, which has shown to meet the requirements of ISO/IEC 17025 or a corresponding national standard by independent assessment. Viscosity standards shall be traceable to master viscometer procedures described in Test Method D 2162. Density standards shall have a certified uncertainty of the density values of 0.0001 g/mL. The uncertainty of the reference standards shall be stated for each certified value ( $k = 2$ ; 95 % confidence level). See ISO 5725 or NIST 1297.

9.3 *Thermometer*—For calibration and adjustment of the temperature control, a digital thermometer with a probe diameter of 6.25 mm and a maximal length of 80 mm shall be used. For smaller probes the use of an adapter is suitable. The uncertainty ( $k = 2$ ; 95 % confidence level) of this thermometer must be no more than  $\pm 0.01^\circ\text{C}$  and has to be certified by a laboratory which has shown to meet the requirements of ISO/IEC 17025 or a corresponding national standard by independent assessment. A suitable thermometer is available from the manufacturer of the apparatus.

9.4 *Acceptable Tolerance*—If the determined values of a calibration check measurement do not agree within the acceptable tolerance band of the certified values, as calculated from Annex A1, re-check each step in the procedure, including the special cleaning procedure from 12.2, to locate the source of error.

NOTE 1—Values exceeding the acceptable tolerance are generally attributable to deposits in the measuring cells that are not removed by the routine flushing procedure.

10. Adjustment

10.1 An adjustment has to be carried out when repeated calibration check measurements do not agree with the Acceptable Tolerance Band as stated in 9.4 and the error cannot be located elsewhere. For the adjustment procedure follow the instructions of the manufacturer of the apparatus.

10.2 For an adjustment, use only certified viscosity and density reference standards that fulfill the requirements as

stated in 9.2. The reference standards have to be within the viscosity, density, and temperature range specified by the manufacturer of the apparatus.

10.3 After an adjustment procedure a calibration check measurement shall be performed.

## 11. Procedure

### 11.1 Standard procedure (rinsing and drying)

11.1.1 Set the internal temperature control to the desired measuring temperature.

11.1.2 Make sure that the measuring cells are clean and dry as described in 12.1.

11.1.3 Load a minimum of 3 mL of the test specimen to the syringe if enough sample is available it is recommended to fill the entire syringe. Pour at least 2 mL of the test specimen into the measuring cells. Leave the syringe in the inlet opening and start the measurement. Wait for the instrument to indicate that the determination is valid and record the values.

11.1.4 Inject a further 1 mL without taking off the syringe and repeat the measurement.

11.1.5 If the deviation between two consecutive determinations exceeds the repeatability precision values as stated in 15.1.1 for this product, repeat step 11.1.4 until the deviation is within these limits. Discard all previously determined values and report the values of the last determination as the result.

11.1.5.1 For products not listed in the precision section, it is the responsibility of the user of this standard to establish a repeat precision by a series of tests.

11.1.5.2 If the syringe is empty before obtaining a valid determination, rinse and dry the measuring cells as described in 12.1 and repeat step 11.1.3. If it is not possible to obtain a valid result within an applicable number of repetitions, report the robust mean value and the standard deviation ( $k = 2$ ; 95 % confidence level) together with a remark indicating that the repeat precision exceeded the limits stated in 15.1.1 for this product.

11.1.6 Remove the test specimen immediately, rinse and dry the measuring cells as described in 12.1.

11.2 *Alternative Procedure (sample displacement)*—For a series of samples that are mutually soluble (for example, various diesel fuels). It is the responsibility of the user of this standard to determine the applicability or the procedure to each class of samples.

11.2.1 Set the internal temperature control to the desired measuring temperature.

11.2.2 Make sure that the measuring cells are clean and dry as described in 12.1.

11.2.3 Load a minimum of 5 mL of the test specimen to the syringe if enough sample is available it is recommended to use a 10 mL or larger syringe and to fill the entire syringe. Pour slowly at least 3 mL of the test specimen into the measuring cells. A slow flow ensures that the new test specimen displaces the old one rather than merging with it. Leave the syringe in the inlet opening and start the measurement. Wait for the instrument to indicate that the determination is valid and record the values.

11.2.4 Inject slowly a further 2 mL without taking off the syringe and repeat the measurement.

11.2.5 If the deviation between two consecutive determinations exceeds the repeatability precision values as stated in 15.1.1 for this product, repeat step 11.2.4 until the deviation is within these limits. Discard all previously determined values and report the values of the last determination as the result.

11.2.5.1 For products not listed in the precision section it is the responsibility of the user of this standard to establish a reasonable repeat precision by a series of tests.

11.2.5.2 If the syringe is empty before obtaining a valid determination repeat step 11.2.3. If it is not possible to obtain a valid result within an applicable number of repetitions, report the robust mean value and the standard deviation ( $k = 2$ ; 95 % confidence level) together with a remark indicating that the repeat precision exceeded the limits stated in 15.1.1 for this product.

11.2.6 For the next sample of this series repeat the steps 11.2.3-11.2.5.

11.2.7 After the last sample of a series perform a cleaning procedure as described in 12.1.

## 12. Cleaning of the Measuring Cells

12.1 Fill the density cell with at least 3 mL of the sample solvent (see 7.1). Check if the density cell is filled completely by examining the displayed density value. Start the motor for at least 10 s. For poorly soluble samples, extend this time and repeat the procedure. Then rinse the measuring cells with the drying solvent (see 7.2) and pass through a stream of dry air or nitrogen until the last trace of solvent is removed. Make sure that the measuring cells are clean and dry by checking if the air density value is lower than 0.0020 g/mL. If the value exceeds this limit repeat the procedure or parts of it.

12.2 *Special Cleaning Procedure*—If necessary, clean the viscosity measuring cell by manually wiping and brushing the measuring rotors using a suitable sample solvent. If necessary clean the density oscillator using suitable cleaning agents. This procedure must be carried out when repeated calibration check measurements do not agree with the acceptable tolerance as stated in 9.4. Follow the instructions of the manufacturer of the apparatus.

## 13. Calculation of Results

13.1 The recorded values are the final results, expressed either as dynamic viscosity in mPa·s or as kinematic viscosity in mm<sup>2</sup>/s and as density in g/mL or kg/m<sup>3</sup>.

13.2 *Viscosity Index*—If results are available from the same sample at 40 and at 100°C the Viscosity Index (VI) can be calculated according to Test Method D 2270 from the kinematic viscosity results at the above temperatures.

13.3 *Density extrapolation*—If results are available from the same sample at 40 and at 100°C density values at other temperatures can be calculated by linear extrapolation from the density results at the above temperatures. The limit for this extrapolation temperature is given by the point where changes of state (for example, cloud point or gassing) of the involved sample occur. It is the responsibility of the user of this standard to determine the applicability of this calculation to each class of samples.

**TABLE 1 Repeatability (95 %)**

Note—X is the average of results being compared.

	15°C	40°C	100°C
Dynamic viscosity of base oils	not available	0.00101 X (0.10 %)	0.0003516 (X+5)
Kinematic viscosity of base oils	not available	0.00094 X (0.09 %)	0.0003473 (X+5)
Density of base oils	0.00046 g/mL	0.00030 g/mL	0.00033 g/mL

**TABLE 2 Reproducibility (95 %)**

Note—X is the average of results being compared.

	15°C	40°C	100°C
Dynamic viscosity of base oils	not available	0.00540 X (0.54 %)	0.002563 (X+5)
Kinematic viscosity of base oils	not available	0.00584 X (0.58 %)	0.002889 (X+5)
Density of base oils	0.00177 g/mL	0.00147 g/mL	0.00131 g/mL

#### 14. Report

Report the following information:

- 14.1 The type and identification of the product tested.
- 14.2 The reference to this test method.
- 14.3 Any deviation, by agreement or otherwise, from the procedure specified.
- 14.4 The test results for the dynamic or kinematic viscosity, or both, to four significant figures, optionally also for the density to three decimal places in g/mL or integer in kg/m<sup>3</sup> (example: 0.877 g/mL or 877 kg/m<sup>3</sup>), together with the test temperature to the second decimal place.
- 14.5 Date and time of the test.
- 14.6 Name and address of the test laboratory.

#### 15. Precision and Bias

##### 15.1 Comparison of Results

15.1.1 *Repeatability (r)*—The difference between successive results obtained by the same operator in the same laboratory with the same apparatus under constant operating conditions on identical test material would, in the long run, in the normal and correct operation of this test method, exceed the values indicated only in one case in twenty (see Table 1).

15.1.2 *Reproducibility (R)*—The difference between two single and independent results obtained by different operators working in different laboratories on nominally identical test material would, in the long run, in the normal and correct operation of this test method, exceed the values indicated only in one case in twenty (see Table 2).

15.2 *Bias*—No information can be presented on the bias of the procedure in this test method, because no material having an accepted reference value has been tested.

15.3 *Relative Bias*—No bias to Test Methods D 445 and D 4052 was found to exist (see Appendix X1 and Appendix X2).

15.4 *Interlaboratory Study*—These precision values were obtained by statistical examination of interlaboratory results obtained by twelve laboratories from ten mineral oils (base oils without additive package) in the dynamic viscosity range from 2.05 to 456 mPa·s at 40°C and from 0.83 to 31.6 mPa·s at 100°C and in the density range from 0.82 to 0.92 g/mL at 15°C. Density results at 15°C were calculated by linear extrapolation from the results obtained at 40 and 100°C. The number of replicates was two, obtained in the shortest possible time interval, typically ten minutes, using the standard procedure described in 11.1.

15.4.1 The interlaboratory study was performed according to Practices D 6300 and D 6708. For the determination of the bias the samples were also tested by kinematic viscometers according to Test Method D 445 and by digital density meters according to ASTM D 4052 in the same laboratories.

15.4.2 Precision data were first published in 2003.<sup>7</sup>

#### 16. Keywords

16.1 density; dynamic viscosity; kinematic viscosity; Stabinger viscometer; viscosity; viscosity index

<sup>7</sup> Supporting data have been filed at ASTM International Headquarters and may be obtained by requesting Research Report RR:D02-1555.

(Mandatory Information)

**A1. CALCULATION OF ACCEPTABLE TOLERANCE ZONE<sup>8</sup> (BAND) TO DETERMINE CONFORMANCE WITH A CERTIFIED REFERENCE MATERIAL**

A1.1 Determine the standard deviation for site uncertainty,<sup>9</sup>  $\sigma_{site}$ , from a laboratory quality control program.

A1.1.1 If the standard deviation for site uncertainty,  $\sigma_{site}$ , is not known, use the value 0.30 % for viscosity and 0.0005 g/mL for density.

A1.2 Determine the combined extended uncertainty, CEU, of the accepted reference value (ARV) of the certified reference material (CRM) from the supplier's label or included documentation. If the density uncertainty is not known use the value 0.0005 g/mL for the CEU.

A1.3 Calculate the standard error of the accepted reference value,  $SE_{ARV}$ , by dividing the CEU by the coverage factor,  $k$ , listed on the supplier's label or included documentation.

A1.3.1 If the coverage factor,  $k$ , is not known, use the value 2.

A1.4 Construct the acceptable tolerance zone:

$$TZ = \pm 1.44 \sqrt{\sigma_{site}^2 + SE_{ARV}^2} \quad (A1.1)$$

A1.4.1 Worked out example for viscosity tolerance band:

$$\sigma_{site} = 0.30 \% \quad (A1.2)$$

$$CEU_{ARV} = 0.35 \%$$

$$TZ = \pm 1.44 \sqrt{0.30^2 + 0.175^2} = \pm 1.44 \sqrt{0.09 + 0.03} = \pm 0.50 \%$$

A1.4.2 Worked out example for density tolerance band:

$$\sigma_{site} = 0.0005 \text{ g/mL} \quad (A1.3)$$

$$CEU_{ARV} = 0.0005 \text{ g/mL}$$

$$\begin{aligned} TZ &= \pm 1.44 \sqrt{0.0005^2 + 0.00025^2} \\ &= \pm 1.44 \cdot 0.00056 \\ &= \pm 0.0008 \text{ g/mL} \end{aligned}$$

<sup>8</sup> These calculations are based on Test Method D 6617.

<sup>9</sup> See Test Method D 6299.

APPENDIXES

(Nonmandatory Information)

**XI. KINEMATIC VISCOSITY BIAS AT 100°C COMPARED TO TEST METHOD D 445**

X1.1 The bias calculation according to Test Method D 6708 applied to the results of the interlaboratory study on base oils (see 15.4) suggested a bias correction of ( $Y = 0.998 X$ ) at 100°C. This corresponds to a deviation of 0.2 % of the measured value. A comparison to the precision data from this test method and from the reference test method shows that the suggested bias correction is less than even the repeatability of

both test methods over the whole viscosity range tested in this interlaboratory study and also less than the uncertainty of certified viscosity reference standards (see Table X1.1). Therefore the bias can be considered insignificant.

X1.2 The kinematic viscosity bias at 40°C was found to be 1.000 X, corresponding to 0.0 %.

TABLE X1.1 Kinematic Viscosity Precision versus Bias (Base Oils at 100°C)

NOTE—X is the average of results being compared.

	Test Method D 445	Test Method D 445 at this study	Test Method D 7042
Reproducibility, $R$ (95 %)	0.0065 X (0.65 %)	0.008916 X (0.89 %)	0.002889 (X+5)
Repeatability, $r$ (95 %)	0.0011 X (0.11 %)	0.002299 X (0.23 %)	0.000347 (X+5)
Bias against Test Method D 445			0.998 X (0.2 %)
Reference standard oil uncertainty		0.30 % to 0.32 % for the viscosity range of this study	

**X2. DENSITY BIAS AT 40°C COMPARED TO TEST METHOD D 4052**

X2.1 The bias calculation according to Practice D 6708 applied to the results of the interlaboratory study (see 15.4) suggested a bias correction of ( $Y = 1.0053 X - 0.0046 \text{ g/mL}$ ) at 40°C. This corresponds to a maximum deviation of 0.0003 g/mL over the density range tested in this interlaboratory study. A comparison to the precision data from this test method and from the reference test method shows that the suggested bias correction is less than even the repeatability of this test method

over the whole density range tested in this interlaboratory study and also less than the uncertainty of certified viscosity reference standards (see Table X2.1). Therefore the bias can be considered insignificant.

X2.2 The density bias at 15°C was found to be 0.0000 g/mL.

**TABLE X2.1 Density Precision versus Bias (Base Oils at 40°C)**

*Note*—X is the average of results being compared.

	Test Method D 4052	Test Method D 4052 at this study	Test Method D 7042
Reproducibility, R (95 %)	0.0005 g/mL	0.00044 g/mL	0.0015 g/mL
Repeatability, r (95 %)	0.0001 g/mL	0.00010 g/mL	0.0003 g/mL
Bias against Test Method D 4052			0.0053 X - 0.0046 g/mL
Reference standard oil uncertainty		Typically 0.0005 g/mL	

*ASTM International takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.*

*This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM International Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, at the address shown below.*

*This standard is copyrighted by ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States. Individual reprints (single or multiple copies) of this standard may be obtained by contacting ASTM at the above address or at 610-832-9585 (phone), 610-832-9555 (fax), or service@astm.org (e-mail); or through the ASTM website (www.astm.org).*



# Apéndice F. Norma ASTM D2270

## Standard Practice for Calculating Viscosity Index From Kinematic Viscosity at 40 and 100°C<sup>1</sup>

This standard is issued under the fixed designation D 2270; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon ( $\epsilon$ ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

*This is also a standard of the Institute of Petroleum issued under the fixed designation IP 226. The final number indicates the year of last revision.*

*This standard has been approved for use by agencies of the Department of Defense.*

### 1. Scope

1.1 This practice<sup>2</sup> specifies the procedures for calculating the viscosity index of petroleum products, such as lubricating oils, and related materials from their kinematic viscosities at 40 and 100°C.<sup>3</sup>

1.1.1 *Procedure A*—For petroleum products of viscosity index up to and including 100.

1.1.2 *Procedure B*—For petroleum products of which the viscosity index is 100 or greater.

1.2 Table 1 given in this practice applies to petroleum products with kinematic viscosities between 2 and 70 mm<sup>2</sup>/s (cSt) at 100°C.<sup>4</sup> Equations are provided for calculating viscosity index for petroleum products having kinematic viscosities above 70 mm<sup>2</sup>/s (cSt) at 100°C.

1.3 The kinematic viscosity values are determined with reference to a value of 1.0038 mm<sup>2</sup>/s (cSt) at 20.00°C for distilled water. The determination of the kinematic viscosity of a petroleum product shall be carried out in accordance with Test Methods D 445, IP 71, ISO 3104, or ISO 2909.

1.4 The values stated in SI units are to be regarded as the standard.

### 2. Referenced Documents

#### 2.1 ASTM Standards:

<sup>1</sup> This practice is under the jurisdiction of ASTM Committee D-2 on Petroleum Products and Lubricants and is the direct responsibility of Subcommittee D02.07 on Flow Properties.

In the IP, this practice is under the jurisdiction of the Standardization Committee. Current edition approved March 15, 1993. Published May 1993. Originally published as D 2270 – 64. Last previous edition D 2270 – 91.

<sup>2</sup> Metrication of Viscosity Index System Method D 2270 is available from ASTM Headquarters. Request RR: D02-1009.

<sup>3</sup> The results obtained from the calculation of VI from kinematic viscosities determined at 40 and 100°C are virtually the same as those obtained from the former VI system using kinematic viscosities determined at 37.78 and 98.89°C.

<sup>4</sup> 1 cSt = 1 mm<sup>2</sup>/s = 10<sup>-6</sup>m<sup>2</sup>/s.

D 341 Viscosity-Temperature Charts for Liquid Petroleum Products<sup>5</sup>

D 445 Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and the Calculation of Dynamic Viscosity)<sup>5</sup>

D 1695 Terminology of Cellulose and Cellulose Derivatives<sup>6</sup>

#### 2.2 ISO Standards:

ISO 2909 Petroleum products—Calculation of Viscosity Index from kinematic viscosity<sup>7</sup>

ISO 3104 Petroleum products—Transparent and opaque liquids—Determination of kinematic viscosity and calculation of dynamic viscosity<sup>7</sup>

#### 2.3 IP Document:

IP 71<sup>8</sup>

### 3. Terminology

#### 3.1 Definitions of Terms Specific to This Standard:

3.1.1 *viscosity index, n*—an arbitrary number used to characterize the variation of the kinematic viscosity of a petroleum product with temperature.

3.1.1.1 *Discussion*—For oils of similar kinematic viscosity, the higher the viscosity index the smaller the effect of temperature on its kinematic viscosity.

NOTE 1—Viscosity index is also used in Terminology D 1695 in a definition unrelated to that in 3.1.1.

<sup>5</sup> *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 05.01.

<sup>6</sup> *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 06.03.

<sup>7</sup> Available from American National Standards Institute, 11 W. 42nd St., 13th Fl., New York, NY 10036.

<sup>8</sup> Available from Institute of Petroleum, 61 New Cavendish St., London W1M 8AR, United Kingdom.

**TABLE 1 Basic Values for L and H for Kinematic Viscosity in 40–100°C System**

Kinematic Viscosity at 100°C, mm <sup>2</sup> /s (cSt)	Kinematic Viscosity at 100°C, mm <sup>2</sup> /s (cSt)			Kinematic Viscosity at 100°C, mm <sup>2</sup> /s (cSt)			Kinematic Viscosity at 100°C, mm <sup>2</sup> /s (cSt)			Kinematic Viscosity at 100°C, mm <sup>2</sup> /s (cSt)			Kinematic Viscosity at 100°C, mm <sup>2</sup> /s (cSt)				
	L	H		L	H		L	H		L	H		L	H			
2.00	7.994	6.394	7.00	78.00	48.57	12.0	201.9	108.0	17.0	369.4	180.2	24.0	683.9	301.8	42.5	1935	714.9
2.10	8.640	6.894	7.10	80.25	49.61	12.1	204.8	109.4	17.1	373.3	181.7	24.2	694.5	305.6	43.0	1978	728.2
2.20	9.309	7.410	7.20	82.39	50.69	12.2	207.8	110.7	17.2	377.1	183.3	24.4	704.2	309.4	43.5	2021	741.3
2.30	10.00	7.944	7.30	84.53	51.78	12.3	210.7	112.0	17.3	381.0	184.9	24.6	714.9	313.0	44.0	2064	754.4
2.40	10.71	8.496	7.40	86.66	52.88	12.4	213.6	113.3	17.4	384.9	186.5	24.8	725.7	317.0	44.5	2108	767.6
2.50	11.45	9.063	7.50	88.85	53.98	12.5	216.6	114.7	17.5	388.9	188.1	25.0	736.5	320.9	45.0	2152	780.9
2.60	12.21	9.647	7.60	91.04	55.09	12.6	219.6	116.0	17.6	392.7	189.7	25.2	747.2	324.9	45.5	2197	794.5
2.70	13.00	10.25	7.70	93.20	56.20	12.7	222.6	117.4	17.7	396.7	191.3	25.4	758.2	328.8	46.0	2243	808.2
2.80	13.80	10.87	7.80	95.43	57.31	12.8	225.7	118.7	17.8	400.7	192.9	25.6	769.3	332.7	46.5	2288	821.9
2.90	14.63	11.50	7.90	97.72	58.45	12.9	228.8	120.1	17.9	404.6	194.6	25.8	779.7	336.7	47.0	2333	835.5
3.00	15.49	12.15	8.00	100.0	59.60	13.0	231.9	121.5	18.0	408.6	196.2	26.0	790.4	340.5	47.5	2380	849.2
3.10	16.36	12.82	8.10	102.3	60.74	13.1	235.0	122.9	18.1	412.6	197.8	26.2	801.6	344.4	48.0	2426	863.0
3.20	17.26	13.51	8.20	104.6	61.89	13.2	238.1	124.2	18.2	416.7	199.4	26.4	812.8	348.4	48.5	2473	876.9
3.30	18.18	14.21	8.30	106.9	63.05	13.3	241.2	125.6	18.3	420.7	201.0	26.6	824.1	352.3	49.0	2521	890.9
3.40	19.12	14.93	8.40	109.2	64.18	13.4	244.3	127.0	18.4	424.9	202.6	26.8	835.5	356.4	49.5	2570	905.3
3.50	20.09	15.66	8.50	111.5	65.32	13.5	247.4	128.4	18.5	429.0	204.3	27.0	847.0	360.5	50.0	2618	919.6
3.60	21.08	16.42	8.60	113.9	66.48	13.6	250.6	129.8	18.6	433.2	205.9	27.2	857.5	364.6	50.5	2667	933.6
3.70	22.09	17.19	8.70	116.2	67.64	13.7	253.8	131.2	18.7	437.3	207.6	27.4	869.0	368.3	51.0	2717	948.2
3.80	23.13	17.97	8.80	118.5	68.79	13.8	257.0	132.6	18.8	441.5	209.3	27.6	880.6	372.3	51.5	2767	962.9
3.90	24.19	18.77	8.90	120.9	69.94	13.9	260.1	134.0	18.9	445.7	211.0	27.8	892.3	376.4	52.0	2817	977.5
4.00	25.32	19.56	9.00	123.3	71.10	14.0	263.3	135.4	19.0	449.9	212.7	28.0	904.1	380.6	52.5	2867	992.1
4.10	26.50	20.37	9.10	125.7	72.27	14.1	266.6	136.8	19.1	454.2	214.4	28.2	915.8	384.6	53.0	2918	1007
4.20	27.75	21.21	9.20	128.0	73.42	14.2	269.8	138.2	19.2	458.4	216.1	28.4	927.6	388.8	53.5	2969	1021
4.30	29.07	22.05	9.30	130.4	74.57	14.3	273.0	139.6	19.3	462.7	217.7	28.6	939.6	393.0	54.0	3020	1036
4.40	30.48	22.92	9.40	132.8	75.73	14.4	276.3	141.0	19.4	467.0	219.4	28.8	951.2	396.6	54.5	3073	1051
4.50	31.96	23.81	9.50	135.3	76.91	14.5	279.6	142.4	19.5	471.3	221.1	29.0	963.4	401.1	55.0	3126	1066
4.60	33.52	24.71	9.60	137.7	78.08	14.6	283.0	143.9	19.6	475.7	222.8	29.2	975.4	405.3	55.5	3180	1082
4.70	35.13	25.63	9.70	140.1	79.27	14.7	286.4	145.3	19.7	479.7	224.5	29.4	987.1	409.5	56.0	3233	1097
4.80	36.79	26.57	9.80	142.7	80.46	14.8	289.7	146.8	19.8	483.9	226.2	29.6	998.9	413.5	56.5	3286	1112
4.90	38.50	27.53	9.90	145.2	81.67	14.9	293.0	148.2	19.9	488.6	227.7	29.8	1011	417.6	57.0	3340	1127
5.00	40.23	28.49	10.0	147.7	82.87	15.0	296.5	149.7	20.0	493.2	229.5	30.0	1023	421.7	57.5	3396	1143
5.10	41.99	29.46	10.1	150.3	84.08	15.1	300.0	151.2	20.2	501.5	233.0	30.5	1055	432.4	58.0	3452	1159
5.20	43.76	30.43	10.2	152.9	85.30	15.2	303.4	152.6	20.4	510.8	236.4	31.0	1086	443.2	58.5	3507	1175
5.30	45.53	31.40	10.3	155.4	86.51	15.3	306.9	154.1	20.6	519.9	240.1	31.5	1119	454.0	59.0	3563	1190
5.40	47.31	32.37	10.4	158.0	87.72	15.4	310.3	155.6	20.8	528.8	243.5	32.0	1151	464.9	59.5	3619	1206
5.50	49.09	33.34	10.5	160.6	88.95	15.5	313.9	157.0	21.0	538.4	247.1	32.5	1184	475.9	60.0	3676	1222
5.60	50.87	34.32	10.6	163.2	90.19	15.6	317.5	158.6	21.2	547.5	250.7	33.0	1217	487.0	60.5	3734	1238
5.70	52.64	35.29	10.7	165.8	91.40	15.7	321.1	160.1	21.4	556.7	254.2	33.5	1251	498.1	61.0	3792	1254
5.80	54.42	36.26	10.8	168.5	92.65	15.8	324.6	161.6	21.6	566.4	257.8	34.0	1286	509.6	61.5	3850	1270
5.90	56.20	37.23	10.9	171.2	93.92	15.9	328.3	163.1	21.8	575.6	261.5	34.5	1321	521.1	62.0	3908	1286
6.00	57.97	38.19	11.0	173.9	95.19	16.0	331.9	164.6	22.0	585.2	264.9	35.0	1356	532.5	62.5	3966	1303
6.10	59.74	39.17	11.1	176.6	96.45	16.1	335.5	166.1	22.2	595.0	268.6	35.5	1391	544.0	63.0	4026	1319
6.20	61.52	40.15	11.2	179.4	97.71	16.2	339.2	167.7	22.4	604.3	272.3	36.0	1427	555.6	63.5	4087	1336
6.30	63.32	41.13	11.3	182.1	98.97	16.3	342.9	169.2	22.6	614.2	275.8	36.5	1464	567.1	64.0	4147	1352
6.40	65.18	42.14	11.4	184.9	100.2	16.4	346.6	170.7	22.8	624.1	279.6	37.0	1501	579.3	64.5	4207	1369
6.50	67.12	43.18	11.5	187.6	101.5	16.5	350.3	172.3	23.0	633.6	283.3	37.5	1538	591.3	65.0	4268	1386
6.60	69.16	44.24	11.6	190.4	102.8	16.6	354.1	173.8	23.2	643.4	286.8	38.0	1575	603.1	65.5	4329	1402
6.70	71.29	45.33	11.7	193.3	104.1	16.7	358.0	175.4	23.4	653.8	290.5	38.5	1613	615.0	66.0	4392	1419
6.80	73.48	46.44	11.8	196.2	105.4	16.8	361.7	177.0	23.6	663.3	294.4	39.0	1651	627.1	66.5	4455	1436
6.90	75.72	47.51	11.9	199.0	106.7	16.9	365.6	178.6	23.8	673.7	297.9	39.5	1691	639.2	67.0	4517	1454
												40.0	1730	651.8	67.5	4580	1471
												40.5	1770	664.2	68.0	4645	1488
												41.0	1810	676.6	68.5	4709	1506
												41.5	1851	689.1	69.0	4773	1523
												42.0	1892	701.9	69.5	4839	1541
															70.0	4905	1558

**4. Significance and Use**

4.1 The viscosity index is a widely used and accepted measure of the variation in kinematic viscosity due to changes in the temperature of a petroleum product between 40 and 100°C.

4.2 A higher viscosity index indicates a smaller decrease in kinematic viscosity with increasing temperature of the lubricant.

4.3 The viscosity index is used in practice as a single number indicating temperature dependence of kinematic viscosity.

**5. Procedure A—For Oils of Viscosity Index Up to and Including 100**

**5.1 Calculation:**

5.1.1 If the kinematic viscosity of the oils at 100°C is less than or equal to 70 mm<sup>2</sup>/s (cSt), extract from Table 1 the corresponding values for *L* and *H*. Measured values that are not listed, but are within the range of Table 1, may be obtained by linear interpolation. The viscosity index is not defined and may not be reported for oils of kinematic viscosity of less than 2.0 mm<sup>2</sup>/s (cSt) at 100°C.

5.1.2 If the kinematic viscosity is above 70 mm<sup>2</sup>/s (cSt) at 100°C, calculate the values of *L* and *H* as follows:

$$L = 0.8353 Y^2 + 14.67 Y - 216 \quad (1)$$

$$H = 0.1684 Y^2 + 11.85 Y - 97 \quad (2)$$

where:

*L* = kinematic viscosity at 40°C of an oil of 0 viscosity index having the same kinematic viscosity at 100°C as the oil whose viscosity index is to be calculated, mm<sup>2</sup>/s (cSt),

*Y* = kinematic viscosity at 100°C of the oil whose viscosity index is to be calculated, mm<sup>2</sup>/s (cSt), and

*H* = kinematic viscosity at 40°C of an oil of 100 viscosity index having the same kinematic viscosity at 100°C as the oil whose viscosity index is to be calculated mm<sup>2</sup>/s (cSt).

5.1.3 Calculate the viscosity index, *VI*, of the oil as follows:

$$VI = [(L - U)/(L - H)] \times 100 \quad (3)$$

where:

*U* = kinematic viscosity at 40°C of the oil whose viscosity index is to be calculated mm<sup>2</sup>/s (cSt).

**5.1.4 Calculation Example:**

Measured kinematic viscosity at 40°C of the oil whose viscosity index is to be calculated = 73.30 mm<sup>2</sup>/s (cSt)  
kinematic viscosity at 100°C of the oil whose viscosity index is to be calculated = 8.86 mm<sup>2</sup>/s (cSt)

From Table 1 (by interpolation) *L* = 119.94

From Table 1 (by interpolation) *H* = 69.48

Substituting in Eq 3 and rounding to the nearest whole number:

$$VI = [(119.94 - 73.30)/(119.94 - 69.48)] \times 100 = 92.43 \quad (4)$$

$$VI = 92 \quad (5)$$

5.2 ASTM D5 39b<sup>9</sup> Viscosity Index Tables for Celsius Temperatures is based on the above calculation and may be used instead of 5.1-5.1.4.

**6. Procedure B—For Oils of Viscosity Index of 100 and Greater**

**6.1 Calculation:**

6.1.1 If the kinematic viscosity of the oil at 100°C is less than or equal to 70 mm<sup>2</sup>/s (cSt), extract the corresponding value for *H* from Table 1. Measured values that are not listed, but are within the range of Table 1, can be obtained by linear interpolation. The viscosity index is not defined and may not be reported for oils of kinematic viscosity of less than 2.0 mm<sup>2</sup>/s (cSt) at 100°C.

6.1.2 If the measured kinematic viscosity at 100°C is greater than 70 mm<sup>2</sup>/s (cSt), calculate the value of *H* as follows:

$$H = 0.1684 Y^2 + 11.85 Y - 97 \quad (6)$$

where:

*Y* = kinematic viscosity at 100°C of the oil whose kinematic viscosity is to be calculated, mm<sup>2</sup>/s (cSt), and  
*H* = kinematic viscosity at 40°C of an oil of 100 viscosity index having the same kinematic viscosity at 100°C as the oil whose viscosity index is to be calculated mm<sup>2</sup>/s (cSt).

6.1.3 Calculate the viscosity index, *VI*, of the oil as follows:

$$VI = [((\text{antilog } N) - 1) \times 0.00715] + 100 \quad (7)$$

where:

$$N = (\log H - \log U) / \log Y, \quad (8)$$

or

$$Y^N = H/U \quad (9)$$

where:

*U* = kinematic viscosity at 40°C of the oil whose viscosity index is to be calculated mm<sup>2</sup>/s (cSt).

**6.1.4 Calculation Example:**

(1) Measured kinematic viscosity at 40°C of the oil whose viscosity index is to be calculated = 22.83 mm<sup>2</sup>/s (cSt)  
kinematic viscosity at 100°C of the oil whose viscosity index is to be calculated = 5.05 mm<sup>2</sup>/s (cSt)

From Table 1 (by interpolation) *H* = 28.97

Substituting by Eq 8 (by logarithms):

$$N = [(\log 28.97 - \log 22.83) / \log 5.05] = 0.14708 \quad (10)$$

Substituting in Eq 7 and rounding to the nearest whole number:

$$VI = [((\text{antilog } 0.14708) - 1) \times 0.00715] + 100 \quad (11)$$

$$= [(1.40307 - 1) \times 0.00715] + 100 = 156.37$$

$$VI = 156$$

(2) Measured kinematic viscosity at 40°C of the oil whose viscosity index is to be calculated = 53.47 mm<sup>2</sup>/s (cSt)  
kinematic viscosity at 100°C of the oil whose viscosity index is to be calculated = 7.80 mm<sup>2</sup>/s (cSt)

From Table 1, *H* = 57.31

Substituting in Eq 8 (by logarithms):

<sup>9</sup> Available from ASTM Headquarters.

$$N = [(\log 57.31 - \log 53.47)/\log 7.80] = 0.03376 \quad (12)$$

Substituting in Eq 7 and rounding to the nearest whole number:

$$VI = [(\text{antilog } 0.03376) - 1] \times 0.00715 + 100 \quad (13)$$

$$= [(1.08084 - 1) \times 0.00715] + 100 = 111$$

6.2 ASTM D 5396<sup>6</sup>—Viscosity Index Tables for Celsius Temperatures is based on the above calculation and may be used instead of 6.1 through 6.1.4.

### 7. Report

7.1 Report the viscosity index to the nearest whole number. When the number is exactly halfway between the nearest two whole numbers, round to the nearest even number.

7.2 Calculated viscosity index numbers can differ depending on the kinematic viscosity data as determined. When duplicate kinematic viscosity data are available, it is recommended that viscosity index values calculated therefrom be considered acceptable only when the kinematic viscosity data meet the acceptability limits in Test Method D 445 of 0.35 % for repeatability and 0.70 % for reproducibility. It is also recommended that the viscosity index calculated and reported

be that based on the means of the appropriate kinematic viscosity values. If the kinematic viscosity data do not meet acceptability limits in Test Method D 445, the data should be examined and redetermined.

### 8. Precision and Bias

8.1 The calculation of viscosity index from kinematic viscosities at 40 and 100°C is exact, and no precision limits can be assigned to this calculation.

8.2 The accuracy of the calculated viscosity index is dependent only on the accuracy of the original viscosity determination. Test Method D 445 has a stated repeatability limit of 0.35 % and a reproducibility limit of 0.70 %.

8.3 See Appendix X1 for a discussion of the precision that can be attributed to the viscosity index.

8.4 Bias—The calculation of viscosity index from kinematic viscosities at 40 and 100°C is exact, and no bias can be assigned to this calculation.

### 9. Keywords

9.1 kinematic viscosity; viscosity index

## APPENDICES

### (Nonmandatory Information)

#### XI. VISCOSITY INDEX CALCULATIONS FROM KINEMATIC VISCOSITIES AT NON-STANDARD TEMPERATURES

X1.1 In certain cases, it is of interest to obtain the VI of an oil when conditions prevent the use of the standard temperatures of 40 and 100°C. An estimate may be made by calculating the kinematic viscosity at 40°C and 100°C from data obtained at other temperatures. Reference should be made to Viscosity-Temperature Charts D 341 for the suitable equations. The kinematic viscosity data used should preferably be taken from temperatures near the standard values and as widely separated as possible.

X1.2 Viscosity index values of an oil calculated from non-standard data as discussed above should be considered as suitable for information only and not desirable for specification purposes.

#### X1.3 Precision Attributed to Viscosity Index:

X1.3.1 It is sometimes important to know the precision that can be attributed to the viscosity index values, especially so as to not place undue importance on small differences between a calculated value of the viscosity index on the same material determined within a laboratory on different days, and also those determined between laboratories.

X1.3.2 Viscosity index repeatability and reproducibility were given in the precision section of this test method. These

calculations<sup>10,11</sup> are based on the assumption that the overall kinematic viscosity determinations would be within the precision of Test Method D 445.

X1.3.3 The data on which Fig. X1.1 is based are calculated on the "worst case" assumption in the precision section of this test method, and show a greater variation in the viscosity index than had been shown in the D2270 - 77 precision section. Thus, for example, two laboratories can report on the same sample of oil the following data:

	Laboratory	
	No. 1	No. 2
Kinematic viscosity at 100°C (mm <sup>2</sup> /s)	12.95	13.04
Kinematic viscosity at 40°C (mm <sup>2</sup> /s)	145.0	144.0
Viscosity Index (unrounded)	77.91	80.25
Viscosity Index (rounded)	78	80

These data are within the precision of Test Method D 445, and demonstrate at 13 cSt at 100°C the maximum difference in the VI.

X1.3.4 For Fig. X1.1 the repeatability of viscosity index is one-half of the value for the reproducibility of viscosity index.

X1.3.5 If the calculated viscosity indexes are rounded to whole numbers before comparison, this may cause their difference to exceed the precision limits to be attributed to the

<sup>10</sup> Marmin, A. J., and Sommelet, Peter, "Viscosity Index Repeatability and Reproducibility," *Journal of Materials*, ASTM, June 1972, p. 206.

<sup>11</sup> Bayle, G. G., "Latitudes of Viscosity Index Values," *Journal of Testing and Evaluation*, ASTM, Vol 5, No. 3, May 1977, pp. 154-160.

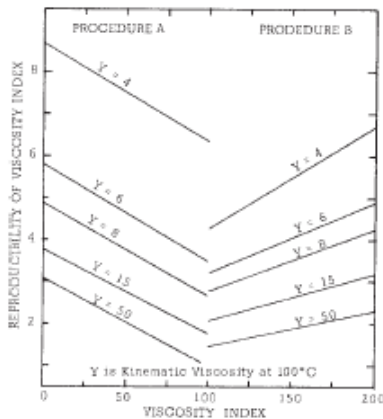


FIG. X1.1 Reproducibility of Viscosity Index

viscosity index without the experimental kinematic viscosities being mutually inconsistent. In case of doubt, therefore, it is advisable to compare viscosity index data before rounding (that is, to include the first decimal place when making the comparison).

**X2. OTHER COMPUTATIONAL METHODS**

X2.1 The exact computational method for the calculation of viscosity index is defined in Sections 5 and 6 of this test method. However, computation by computer or programmable calculator may be desired. This appendix describes three methods.

X2.2 The calculation of viscosity index requires:

X2.2.1 Input of kinematic viscosity data at 40 and 100°C.

X2.2.2 Calculation of *L* and *H* corresponding to the kinematic viscosity at 100°C.

X2.2.3 Calculation of the viscosity index using equations in Sections 5 and 6 of this test method.

X2.3 Values of *L* and *H* can be determined as follows:

X2.3.1 The complete table of *L* and *H* can be stored in computer memory. Values of *L* and *H* calculated using linear interpolation will be exactly the same as those calculated in this

test method. This table requires a relatively large section of computer memory, but ensures exact calculation of *L*, *H*, and viscosity index.

X2.3.2 A limited few entries in Table 1 may be stored in the computer memory. To calculate *L* corresponding to the given value *Y* of kinematic viscosity at 100°C, select the data pair from Table X2.1 that is nearest the given kinematic viscosity value. Select also the data pair above and below this data pair. Using these three data pairs, calculate the coefficients *a*, *b*, and *c* in the equation:

$$L = aY^2 + bY + c \tag{X2.1}$$

In a similar manner calculate the coefficients to the equation:

$$H = dY^2 + eY + f \tag{X2.2}$$

The 32 sets of data in Table X2.1 have been selected from Table 1, and represent a balance between the minimum number of sets of data items and acceptable accuracy of the quadratic

TABLE X2.1 Data Pairs for Quadratic Interpolation of *L* and *H*

Kinematic Viscosity at 100°C, mm <sup>2</sup> /s (cSt)	<i>L</i>	<i>H</i>	Kinematic Viscosity at 100°C, mm <sup>2</sup> /s (cSt)	<i>L</i>	<i>H</i>
2.0	7.994	6.394	12	201.9	108.0
2.9	14.63	11.50	13.5	247.4	128.4
3.8	23.13	17.97	15	296.5	149.7
4.1	26.50	20.37	16.5	350.3	172.3
4.4	30.48	22.92	18	408.6	196.2
4.7	35.13	25.63	20	493.2	229.5
5.0	40.23	28.49	24	683.9	301.8
5.7	52.64	35.29	28	904.1	380.6
6.4	65.18	42.14	34	1286	509.6
6.7	71.29	45.33	40	1730	651.8
7.0	78.00	48.57	47.5	2380	849.2
7.4	86.66	52.88	55	3126	1066
7.8	95.43	57.31	62.5	3966	1303
8.4	109.2	64.18	70	4905	1558
9.0	123.3	71.10	100	9604	2772
10.5	160.6	88.95	130	15810	4290

interpolation calculations for *L* and *H*. Other choices for Table X2.1 can be made to fit the computer memory available and the required accuracy of the calculation of *L* and *H*.

X2.3.3 The data in Table 1 can also be fit to a series of quadratic equations. The range of each equation must be consistent with acceptable accuracy for all values of *L* and *H* within its range. One set of sixteen equations is given in Table X2.2; the errors in individual values of *L* and *H* so calculated are believed not to exceed 0.1 %. For a given value of *Y*, select the pair of equations whose range includes this value of *Y* and calculate directly the values of *L* and *H*.

X2.4 With the given values of *Y* and *U* and the calculated values of *L* and *H* corresponding to *Y* from X2.2, the viscosity index is calculated directly using

X2.4.1 (Eq 3) where  $U \geq H$  or

X2.4.2 (Eq 7) and (Eq 8) where  $U \leq H$  as is described in Section 6 of this test method.

X2.5 An example of these methods is as follows:

given kinematic viscosity at 40°C = 73.50 mm<sup>2</sup>/s (cSt) and kinematic viscosity at 100°C = 8.86 mm<sup>2</sup>/s (cSt).

X2.5.1 Using the method described in X2.3.1 to calculate *L* and *H*, the "look-up" table stored in computer memory.

Kinematic Viscosity, mm <sup>2</sup> /s at 100°C	<i>L</i>	<i>H</i>
8.8	118.5	68.79
8.9	120.9	69.94

linear interpolation gives

$$L = 119.94 \quad (X2.3)$$

$$H = 69.48$$

X2.5.2 Using Table X2.1 as described in X2.3.2, the three sets of data selected from computer memory are

Kinematic Viscosity at 100°C	<i>L</i>	<i>H</i>
8.4	109.2	64.18
9.0	123.3	71.10
10.5	160.6	88.95

from which are calculated

$$L = 0.65079 Y^2 + 12.1762 Y - 39.00 \quad (X2.4)$$

$$H = 0.17460 Y^2 + 8.4952 Y - 19.50 \quad (X2.5)$$

for the range of *Y* between 8.4 and 9.0. For *Y* = 8.86

$$L = 119.9681 \quad (X2.6)$$

$$H = 69.4741 \quad (X2.7)$$

X2.5.3 As described in X2.3.3, the equations stored in memory which include *Y* = 8.86 are

$$L = 0.41858 Y^2 + 16.1558 Y - 56.040 \quad (X2.8)$$

$$H = 0.05794 Y^2 + 10.5156 Y - 28.240 \quad (X2.9)$$

(a) From the given value of *Y* = 8.86 mm<sup>2</sup>/s (cSt)

$$L = 119.9588 \quad (X2.10)$$

$$H = 69.4765 \quad (X2.11)$$

X2.5.4 Since  $U \geq H$

$$\text{Viscosity index} = [(L - U)/(L - H)] \times 100 \quad (X2.12)$$

(a) For the data in X2.5.1

$$VI = \frac{119.94 - 73.50}{119.94 - 69.48} \times 100 = 92.033 = 92 \quad (X2.13)$$

(b) For the data in X2.5.2

$$VI = \frac{119.9681 - 73.50}{119.9681 - 69.4741} \times 100 = 92.027 = 92 \quad (X2.14)$$

(c) For the data in X2.5.3

$$VI = \frac{119.9588 - 73.50}{119.9588 - 69.4765} \times 100 = 92.030 = 92 \quad (X2.15)$$

TABLE X2.2 Coefficients of Quadratic Equations (Eq 1 and Eq 2)

<i>Y</i> min	<i>Y</i> max	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>
2.0	3.8	1.14673	1.7576	-0.109	0.84155	1.5521	-0.077
3.8	4.4	3.38095	-15.4952	33.196	0.78571	1.7929	-0.183
4.4	5.0	2.5000	-7.2143	13.812	0.82143	1.5679	0.119
5.0	6.4	0.10100	16.6350	-45.469	0.04985	9.1613	-18.557
6.4	7.0	3.35714	-23.5643	78.466	0.22619	7.7369	-16.656
7.0	7.7	0.01191	21.4750	-72.870	0.79762	-0.7321	14.610
7.7	9.0	0.41858	16.1558	-56.040	0.05794	10.5156	-28.240
9.0	12	0.88779	7.5527	-16.600	0.26665	6.7015	-10.810
12	15	0.76720	10.7972	-38.180	0.20073	8.4658	-22.490
15	18	0.97305	5.3135	-2.200	0.28889	5.9741	-4.930
18	22	0.97256	5.2500	-0.980	0.24504	7.4160	-16.730
22	28	0.91413	7.4759	-21.820	0.20323	9.1267	-34.230
28	40	0.87031	9.7157	-50.770	0.18411	10.1015	-46.750
40	55	0.84703	12.6752	-133.310	0.17029	11.4866	-80.620
55	70	0.85921	11.1009	-83.19	0.17130	11.3680	-76.940
70	Up	0.83531	14.6731	-216.246	0.16841	11.8493	-96.947

$$L = aY^2 + bY + c$$

$$H = dY^2 + eY + f$$

ASTM International takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.

This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM International Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, at the address shown below.

This standard is copyrighted by ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States. Individual reprints (single or multiple copies) of this standard may be obtained by contacting ASTM at the above address or at 610-832-9585 (phone), 610-832-9555 (fax), or service@astm.org (e-mail); or through the ASTM website (www.astm.org).

# Apéndice G. Norma ASTM D341-03

## Standard Test Method for Viscosity-Temperature Charts for Liquid Petroleum Products<sup>1</sup>

This standard is issued under the fixed designation D341; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reappraisal. A superscript epsilon ( $\epsilon$ ) indicates an editorial change since the last revision or reappraisal.

*This standard has been approved for use by agencies of the Department of Defense.*

### 1. Scope

1.1 The kinematic viscosity-temperature charts (see Figs. 1 and 2) covered by this standard are a convenient means to ascertain the kinematic viscosity of a petroleum oil or liquid hydrocarbon at any temperature within a limited range, provided that the kinematic viscosities at two temperatures are known.

1.2 The charts are designed to permit petroleum oil kinematic viscosity-temperature data to plot as a straight line. The charts here presented provide a significant improvement in linearity over the charts previously available under Method D 341 – 43. This increases the reliability of extrapolation to higher temperatures.

### 2. Referenced Documents

- 2.1 *ASTM Standards:*<sup>2</sup>  
D 445 Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent

and Opaque Liquids (the Calculation of Dynamic Viscosity)

- 2.2 *ASTM Adjuncts:*  
Adjunct D 341, Viscosity-Temperature Charts 1–7<sup>3</sup>

### 3. Technical Hazard

3.1 **Caution**—The charts should be used only in that range in which the hydrocarbon or petroleum fluids are homogeneous liquids. The suggested range is thus between the cloud point at low temperatures and the initial boiling point at higher temperatures. The charts provide improved linearity in both low kinematic viscosity and at temperatures up to 340°C (approximately 650°F) or higher. Some high-boiling point materials can show a small deviation from a straight line as low as 280°C (approximately 550°F), depending on the individual sample or accuracy of the data. Reliable data can be usefully plotted in the high temperature region even if it does exhibit some curvature. Extrapolations into such regions from lower temperatures will lack accuracy, however. Experimental data taken below the cloud point or temperature of crystal growth will generally not be of reliable repeatability for interpolation or extrapolation on the charts. It should also be emphasized that fluids other than hydrocarbons will usually not plot as a straight line on these charts.

<sup>1</sup> These charts are under the jurisdiction of ASTM Committee D02 on Petroleum Products and Lubricants and are the direct responsibility of Subcommittee D02.07 on Flow Properties.

Current edition approved Dec. 1, 2003. Published January 2004. Originally approved in 1932. Last previous edition approved in 1998 as D 341–93 (1998).

<sup>2</sup> For referenced ASTM standards, visit the ASTM website, [www.astm.org](http://www.astm.org), or contact ASTM Customer Service at [service@astm.org](mailto:service@astm.org). For *Annual Book of ASTM Standards* volume information, refer to the standard's Document Summary page on the ASTM website.

<sup>3</sup> Available from ASTM International Headquarters. Order Adjunct No. ADJD0341CS.

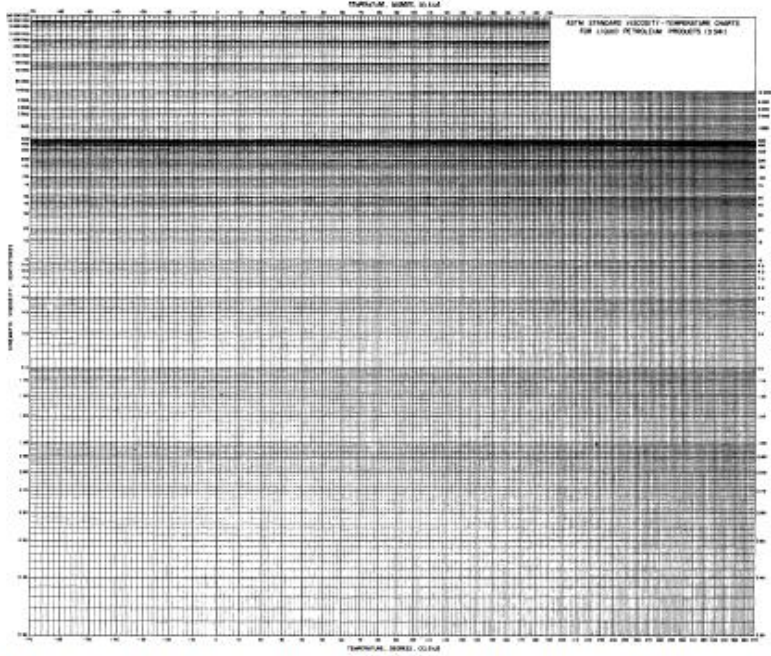


FIG. 1 Facsimile of Kinematic Viscosity-Temperature Chart I High Range (Temperature in degrees Celsius)

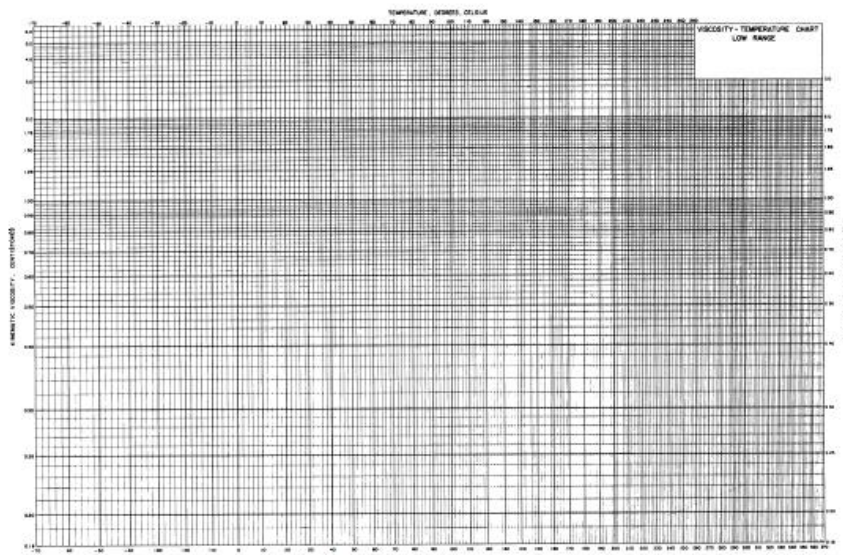


FIG. 2 Facsimile of Kinematic Viscosity-Temperature Chart II Low Range (Temperature in degrees Celsius)



#### 4. Description

4.1 The charts are designed to permit kinematic viscosity-temperature data for a petroleum oil or fraction, and hydrocarbons in general, to plot as a straight line over a wide range. Seven charts are available as follows:<sup>3</sup>

**Chart I—Kinematic Viscosity, High Range:**  
 Kinematic Viscosity: 0.3 to 20 000 000 cSt  
 Temperature: -70 to +370°C  
 Size: 680 by 820 mm (26.75 by 32.25 in.)  
 Pad of 50  
 ADJD094101

**Chart II—Kinematic Viscosity, Low Range:**  
 Kinematic Viscosity: 0.18 to 6.5 cSt  
 Temperature: -70 to +370°C  
 Size: 520 by 820 mm (20.5 by 32.25 in.)  
 Pad of 50  
 ADJD094102

**Chart III—Kinematic Viscosity, High Range:**  
 Kinematic Viscosity: 0.3 to 20 000 000 cSt  
 Temperature: -70 to +370°C  
 Size: 217 by 280 mm (8.5 by 11.0 in.)  
 Pad of 50  
 ADJD094103

**Chart IV—Kinematic Viscosity, Low Range:**  
 Kinematic Viscosity: 0.18 to 6.5 cSt  
 Temperature: -70 to +370°C  
 Size: 217 by 280 mm (8.5 by 11.0 in.)  
 Pad of 50  
 ADJD094104

**Chart V—Kinematic Viscosity, High Range:**  
 Kinematic Viscosity: 0.3 to 20 000 000 cSt  
 Temperature: -100 to +700°F  
 Size: 680 by 820 mm (26.75 by 32.25 in.)  
 Pad of 50  
 ADJD094105

**Chart VI—Kinematic Viscosity, Low Range:**  
 Kinematic Viscosity: 0.18 to 3.0 cSt  
 Temperature: -100 to +700°F  
 Size: 520 by 820 mm (20.5 by 32.25 in.)  
 Pad of 50  
 ADJD094106

**Chart VII—Kinematic Viscosity, Middle Range:**  
 Kinematic Viscosity: 3 to 200 000 cSt  
 Temperature: -40 to +150°C  
 Size: 217 by 280 mm (8.5 by 11.0 in.)  
 Pad of 50  
 ADJD094107

4.2 Charts I, II, V, and VI are preferred when convenience and accuracy of plotting are desired. Chart VII is the middle range section of Chart I at somewhat reduced scale. It is

provided for convenience in connection with reports and data evaluation. Charts III and IV are the same as Charts I and II and are provided in greatly reduced scale for convenience in connection with reports or quick evaluation of data. These latter charts are not recommended for use where the most accurate interpolations or extrapolations are desired.

#### 5. Procedure

5.1 Plot two known kinematic viscosity-temperature points on the chart. Draw a sharply defined straight line through them. A point on this line, within the range defined in Section 3, shows the kinematic viscosity at the corresponding desired temperature and vice versa.<sup>4</sup>

5.2 Alternatively, the interpolated and extrapolated kinematic viscosities and temperatures may be calculated as described in Annex A1, within the range identified for the charts in Section 3.

#### 6. Extrapolation

6.1 Kinematic viscosity-temperature points on the extrapolated portion of the line, but still within the range defined in Section 3, are satisfactory provided the kinematic viscosity-temperature line is located quite accurately. For purposes of extrapolation, it is especially important that the two known kinematic viscosity-temperature points be far apart. If these two points are not sufficiently far apart, experimental errors in the kinematic viscosity determinations and in drawing the line may seriously affect the accuracy of extrapolated points, particularly if the difference between an extrapolated temperature and the nearest temperature of determination is greater than the difference between the two temperatures of determination. In extreme cases, an additional determination at a third temperature is advisable.

#### 7. Keywords

7.1 charts; kinematic viscosity; MacCoull; viscosity; viscosity-temperature charts

<sup>4</sup> If the kinematic viscosities are not known, they should be determined in accordance with Test Method D 445.

### ANNEX

#### (Mandatory Information)

#### A1. MATHEMATICAL EQUATIONS

A1.1 The complete design equation for the chart as given in Appendix X1.1 is not useful for inter-calculations of kinematic viscosity and temperature over the full chart kinematic viscosity range. More convenient equations<sup>5</sup> that agree closely with

the chart scale are given below. These are necessary when calculations involve kinematic viscosities smaller than 2.0 (mm<sup>2</sup>/s (cSt).

$$\log \log Z = A - B \log T \quad (A1.1)$$

$$Z = \nu + 0.7 + \exp(-1.47 - 1.84\nu - 0.51\nu^2) \quad (A1.2)$$

$$\nu = [Z - 0.7] - \exp(-0.7487 - 3.295[Z - 0.7] + 0.6119[Z - 0.7]^2 - 0.3193[Z - 0.7]^3) \quad (A1.3)$$

<sup>5</sup> Manning, R. E., "Computational Aids for Kinematic Viscosity Conversions from 100 and 210°F to 40 and 100°C," *Journal of Testing and Evaluation*, JTEVA, Vol 2, No. 6, 1974 pp. 522-8.

where:

- $\log$  = logarithm to base 10,
- $\nu$  = kinematic viscosity, mm<sup>2</sup>/s (or cSt),
- $T$  = temperature, K (or  $t + 273.15$ , where  $t$  is °C),  
and
- $A$  and  $B$  = constants.

A1.2 Inserting Eq A1.2 into Eq A1.1 will permit solving for the constants  $A$  and  $B$  for a fluid in which some of the

experimental kinematic viscosity data fall below 2.0 mm<sup>2</sup>/s (cSt). This form can also be used to calculate the temperature associated with a desired kinematic viscosity.

A1.3 Conversely, the kinematic viscosity associated with a stated temperature can be found from the equation determined as in A1.2 by solving for  $Z$  in the substituted Eq A1.1, and then subsequently deriving the kinematic viscosity from the value of  $Z$  by the use of Eq A1.3.

## APPENDIX

### (Nonmandatory Information)

#### X1. HISTORY OF THE ASTM VISCOSITY-TEMPERATURE CHARTS

X1.1 The forerunner of these charts was published by Neil MacCoull.<sup>6</sup> His continuation of the study of these charts resulted in publication in 1927<sup>7</sup> of the chart based on

$$\log \log (\text{cSt} + 0.7) = A - B \log T \quad (\text{X1.1})$$

An ASTM committee undertook study of this chart at that time, resulting in the first ASTM chart publication in 1932 using a constant of 0.8 in the equation. The constant was allowed to vary in charts published after 1937.

X1.2 In 1928, Walther<sup>8</sup> published the log-log Eq X1.1 without the constant, and in 1931, the log-log equation with a constant of 0.8.

X1.3 The present MacCoull-Wright charts are based largely on the work of MacCoull, Wright, and ASTM Subcommittee D02.07.

X1.4 The current charts were derived<sup>9</sup> with computer assistance to provide linearity over a greater range on the basis of the most reliable of modern data. The general relationship is:

$$\log \log Z = A - B \log T \quad (\text{X1.2})$$

where:

- $Z$  =  $(\nu + 0.7 + C - D + E - F + G - H)$ ,
- $\log$  = logarithm to base 10,
- $\nu$  = kinematic viscosity, mm<sup>2</sup>/s (or cSt),
- $T$  = temperature, K (or  $t + 273.15$ , where  $t$  is C),
- $A$  and  $B$  = constants,
- $C$  =  $\exp(-1.14883 - 2.65868\nu)$ ,

- $D$  =  $\exp(-0.0038138 - 12.5645\nu)$ ,
- $E$  =  $\exp(5.46491 - 37.6289\nu)$ ,
- $F$  =  $\exp(13.0458 - 74.6851\nu)$ ,
- $G$  =  $\exp(37.4619 - 192.643\nu)$ , and
- $H$  =  $\exp(80.4945 - 400.468\nu)$ .

X1.4.1 Terms  $C$  through  $H$  are exponentials on the natural base  $e$  since this simplifies computer programming. Eq X1.1 uses logarithms to the base 10 for general convenience when used in short form.

X1.4.2 The limits of applicability are listed below:

$Z = (\nu + 0.7)$	$2 \times 10^7$ to 2.00 cSt
$Z = (\nu + 0.7 + C)$	$2 \times 10^7$ to 1.65 cSt
$Z = (\nu + 0.7 + C - D)$	$2 \times 10^7$ to 0.90 cSt
$Z = (\nu + 0.7 + C - D + E)$	$2 \times 10^7$ to 0.30 cSt
$Z = (\nu + 0.7 + C - D + E - F + G)$	$2 \times 10^7$ to 0.24 cSt
$Z = (\nu + 0.7 + C - D + E - F + G - H)$	$2 \times 10^7$ to 0.21 cSt

X1.5 It is obvious that Eq X1.1 in the simplified form:  $\log \log (\nu + 0.7) = A - B \log T$  will permit kinematic viscosity calculations for a given fluid in the majority of instances required. The constants  $A$  and  $B$  can be evaluated for a fluid from two data points. Kinematic viscosities or temperatures for other points can then be readily calculated.

X1.6 Older literature refers to a value called the ASTM Slope. It should be noted that this value is not the value of  $B$  given in Eq X1.2. The ASTM Slope was originally obtained by physically measuring the slope of the kinematic viscosity-temperature data plotted on the older charts given in Test Method D 341 – 43. The kinematic viscosity and temperature scales were not made to the same ratios in Test Method D 341 – 43. The improved charts given here utilize even different scale ratios for dimensional convenience and a different constant (0.7) from the older charts; consequently, the original ASTM Slope is not numerically equivalent to  $B$  in Eq X1.1 from any of the new charts, nor directly convertible from Eq X1.1.

<sup>6</sup> MacCoull, N., *Lubrication*, The Texas Company, New York, June 1921, p. 65.

<sup>7</sup> 1927 *International Critical Tables*, p. 147.

<sup>8</sup> Walther, C., "The Variation of Viscosity with Temperature—I, II, III," *Erdol und Teer*, Vol 5, 1928, p. 510, 526, 614.

<sup>9</sup> Wright, W. A., "An Improved Viscosity-Temperature Chart for Hydrocarbons," *Journal of Materials*, Vol 4, No. 1, 1969, pp. 19–27.

## Apéndice H. Norma ASTM D445-12

### Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity)<sup>1</sup>

This standard is issued under the fixed designation D445; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon ( $\epsilon$ ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

*This standard has been approved for use by agencies of the Department of Defense.*

#### 1. Scope\*

1.1 This test method specifies a procedure for the determination of the kinematic viscosity,  $\nu$ , of liquid petroleum products, both transparent and opaque, by measuring the time for a volume of liquid to flow under gravity through a calibrated glass capillary viscometer. The dynamic viscosity,  $\eta$ , can be obtained by multiplying the kinematic viscosity,  $\nu$ , by the density,  $\rho$ , of the liquid.

NOTE 1—For the measurement of the kinematic viscosity and viscosity of bitumens, see also Test Methods D2170 and D2171.

NOTE 2—ISO 3104 corresponds to Test Method D445.

1.2 The result obtained from this test method is dependent upon the behavior of the sample and is intended for application to liquids for which primarily the shear stress and shear rates are proportional (Newtonian flow behavior). If, however, the viscosity varies significantly with the rate of shear, different results may be obtained from viscometers of different capillary diameters. The procedure and precision values for residual fuel oils, which under some conditions exhibit non-Newtonian behavior, have been included.

1.3 The range of kinematic viscosities covered by this test method is from 0.2 to 300 000 mm<sup>2</sup>/s (see Table A1.1) at all temperatures (see 6.3 and 6.4). The precision has only been determined for those materials, kinematic viscosity ranges and temperatures as shown in the footnotes to the precision section.

1.4 The values stated in SI units are to be regarded as standard. The SI unit used in this test method for kinematic viscosity is mm<sup>2</sup>/s, and the SI unit used in this test method for dynamic viscosity is mPa·s. For user reference, 1 mm<sup>2</sup>/s = 10<sup>-6</sup> m<sup>2</sup>/s = 1 cSt and 1 mPa·s = 1 cP = 0.001 Pa·s.

1.5 **WARNING**—Mercury has been designated by many regulatory agencies as a hazardous material that can cause central nervous system, kidney and liver damage. Mercury, or its vapor, may be hazardous to health and corrosive to materials. Caution should be taken when handling mercury and mercury containing products. See the applicable product Material Safety Data Sheet (MSDS) for details and EPA's website—<http://www.epa.gov/mercury/faq.htm>—for additional information. Users should be aware that selling mercury and/or mercury containing products into your state or country may be prohibited by law.

1.6 *This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.*

#### 2. Referenced Documents

##### 2.1 ASTM Standards:<sup>2</sup>

- D446 Specifications and Operating Instructions for Glass Capillary Kinematic Viscometers
- D1193 Specification for Reagent Water
- D1217 Test Method for Density and Relative Density (Specific Gravity) of Liquids by Bingham Pycnometer
- D1480 Test Method for Density and Relative Density (Specific Gravity) of Viscous Materials by Bingham Pycnometer
- D1481 Test Method for Density and Relative Density (Specific Gravity) of Viscous Materials by Lipkin Bicapillary Pycnometer
- D2162 Practice for Basic Calibration of Master Viscometers and Viscosity Oil Standards
- D2170 Test Method for Kinematic Viscosity of Asphalts (Bitumens)

<sup>1</sup>This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee D02 on Petroleum Products and Lubricants and is the direct responsibility of Subcommittee D02.07 on Flow Properties.

Current edition approved April 15, 2012. Published May 2012. Originally approved in 1937. Last previous edition approved in 2011 as D445-11a. DOI: 10.1520/D0445-12.

In the IP, this test method is under the jurisdiction of the Standardization Committee.

<sup>2</sup>For referenced ASTM standards, visit the ASTM website, [www.astm.org](http://www.astm.org), or contact ASTM Customer Service at [service@astm.org](mailto:service@astm.org). For *Annual Book of ASTM Standards* volume information, refer to the standard's Document Summary page on the ASTM website.

- D2171 Test Method for Viscosity of Asphalts by Vacuum Capillary Viscometer
- D6071 Test Method for Low Level Sodium in High Purity Water by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectroscopy
- D6074 Guide for Characterizing Hydrocarbon Lubricant Base Oils
- D6299 Practice for Applying Statistical Quality Assurance and Control Charting Techniques to Evaluate Analytical Measurement System Performance
- D6617 Practice for Laboratory Bias Detection Using Single Test Result from Standard Material
- E1 Specification for ASTM Liquid-in-Glass Thermometers
- E77 Test Method for Inspection and Verification of Thermometers
- E1137/E1137M Specification for Industrial Platinum Resistance Thermometers
- 2.2 ISO Standards:<sup>3</sup>
  - ISO 3104 Petroleum Products—Transparent and Opaque Liquids—Determination of Kinematic Viscosity and Calculation of Dynamic Viscosity
  - ISO 3105 Glass Capillary Kinematic Viscometers—Specification and Operating Instructions
  - ISO 3696 Water for Analytical Laboratory Use—Specification and Test Methods
  - ISO 5725 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results.
  - ISO 9000 Quality Management and Quality Assurance Standards—Guidelines for Selection and Use
  - ISO 17025 General Requirements for the Competence of Testing and Calibration Laboratories
- 2.3 NIST Standards:<sup>4</sup>
  - NIST Technical Note 1297 Guideline for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Results<sup>5</sup>
  - NIST GMP 11 Good Measurement Practice for Assignment and Adjustment of Calibration Intervals for Laboratory Standards<sup>6</sup>
  - NIST Special Publication 819 Guide for the Use of the International System of Units (SI)<sup>7</sup>

**Terminology**

- 3.1 See also *international vocabulary of metrology*.<sup>8</sup>
- 3.2 Definitions:
  - 3.2.1 *digital contact thermometer (DCT)*, *n*—an electronic device consisting of a digital display and associated temperature sensing probe.
- 3.3 *Definitions of Terms Specific to This Standard:*

3.3.1 *automated viscometer*, *n*—apparatus which, in part or in whole, has mechanized one or more of the procedural steps indicated in Section 11 or 12 without changing the principle or technique of the basic manual apparatus. The essential elements of the apparatus in respect to dimensions, design, and operational characteristics are the same as those of the manual method.

3.3.1.1 *Discussion*—Automated viscometers have the capability to mimic some operation of the test method while reducing or removing the need for manual intervention or interpretation. Apparatus which determine kinematic viscosity by physical techniques that are different than those used in this test method are not considered to be Automated Viscometers.

3.3.2 *density*, *n*—the mass per unit volume of a substance at a given temperature.

3.3.3 *dynamic viscosity*,  $\eta$ , *n*—the ratio between the applied shear stress and rate of shear of a material.

3.3.3.1 *Discussion*—It is sometimes called the coefficient of dynamic viscosity or absolute viscosity. Dynamic viscosity is a measure of resistance to flow or deformation which constitutes a material's ability to transfer momentum in response to steady or time-dependent external shear forces. Dynamic viscosity has the dimension of mass divided by length and time and its SI unit is pascal times second (Pa·s). Among the transport properties for heat, mass, and momentum transfer, dynamic viscosity is the momentum conductivity.

3.3.4 *kinematic viscosity*,  $\nu$ , *n*—the ratio of the dynamic viscosity ( $\eta$ ) to the density ( $\rho$ ) of a material at the same temperature and pressure.

3.3.4.1 *Discussion*—Kinematic viscosity is the ratio between momentum transport and momentum storage. Such ratios are called diffusivities with dimensions of length squared divided by time and the SI unit is metre squared divided by second ( $m^2/s$ ). Among the transport properties for heat, mass, and momentum transfer, kinematic viscosity is the momentum diffusivity.

3.3.4.2 *Discussion*—Formerly, kinematic viscosity was defined specifically for viscometers covered by this test method as the resistance to flow under gravity. More generally, it is the ratio between momentum transport and momentum storage.

3.3.4.3 *Discussion*—For gravity-driven flow under a given  $\nu$  to its density,  $\rho$ , if the density of air is negligible compared to that of the liquid. For any particular viscometer covered by this test method, the time of flow of a fixed volume of liquid is directly proportional to its kinematic viscosity,  $\nu$ , where  $\nu = \eta/\rho$ , and  $\eta$  is the dynamic viscosity.

**4. Summary of Test Method**

4.1 The time is measured for a fixed volume of liquid to flow under gravity through the capillary of a calibrated viscometer under a reproducible driving head and at a closely controlled and known temperature. The kinematic viscosity (determined value) is the product of the measured flow time and the calibration constant of the viscometer. Two such determinations are needed from which to calculate a kinematic viscosity result that is the average of two acceptable determined values.

<sup>3</sup> Available from American National Standards Institute (ANSI), 25 W. 43rd St., 4th Floor, New York, NY 10036, <http://www.ansi.org>.  
<sup>4</sup> Available from National Institute of Standards and Technology (NIST), 100 Bureau Dr., Stop 3460, Gaithersburg, MD 20899-3460.  
<sup>5</sup> <http://physics.nist.gov/cuu/Uncertainty/bibliography.html>  
<sup>6</sup> [http://ts.nist.gov/WeightsAndMeasures/upload/GMP\\_11\\_Mar\\_2003.pdf](http://ts.nist.gov/WeightsAndMeasures/upload/GMP_11_Mar_2003.pdf)  
<sup>7</sup> <http://www.nist.gov/pml/pubs/sp811/index.cfm>  
<sup>8</sup> *International Vocabulary of Metrology — Basic and General Concepts and Associated Terms (VIM)*, 3rd ed., 2008, <http://www.bipm.org/en/publications/guides/vim.html>.

## 5. Significance and Use

5.1 Many petroleum products, and some non-petroleum materials, are used as lubricants, and the correct operation of the equipment depends upon the appropriate viscosity of the liquid being used. In addition, the viscosity of many petroleum fuels is important for the estimation of optimum storage, handling, and operational conditions. Thus, the accurate determination of viscosity is essential to many product specifications.

## 6. Apparatus

6.1 *Viscometers*—Use only calibrated viscometers of the glass capillary type, capable of being used to determine kinematic viscosity within the limits of the precision given in the precision section.

6.1.1 Viscometers listed in [Table A1.1](#), whose specifications meet those given in [Specifications D446](#) and in ISO 3105 meet these requirements. It is not intended to restrict this test method to the use of only those viscometers listed in [Table A1.1](#). [Annex A1](#) gives further guidance.

6.1.2 *Automated Viscometers*—Automated apparatus may be used as long as they mimic the physical conditions, operations or processes of the manual apparatus. Any viscometer, temperature measuring device, temperature control, temperature controlled bath or timing device incorporated in the automated apparatus shall conform to the specification for these components as stated in [Section 6](#) of this test method. Flow times of less than 200 s are permitted, however, a kinetic energy correction shall be applied in accordance with [Section 7](#) on Kinematic Viscosity Calculation of [Specifications D446](#). The kinetic energy correction shall not exceed 3.0 % of the measured viscosity. The automated apparatus shall be capable of determining kinematic viscosity of a certified viscosity reference standard within the limits stated in [9.2.1](#) and [Section 17](#). The precision shall be of statistical equivalence to, or better (has less variability) than the manual apparatus.

NOTE 3—Precision and bias of kinematic viscosity measurements for flow times of less than 200 s has not been determined. The precision stated in [Section 17](#) is not known to be valid for kinematic viscosity measurements with flow times less than 200 s.

6.2.1 Viscometers shall be mounted in the constant temperature bath in the same manner as when calibrated and stated on the certificate of calibration. See [Specifications D446](#), see [Operating Instructions in Annexes A1–A3](#). For those viscometers which have Tube L (see [Specifications D446](#)) held vertical, vertical alignment shall be confirmed by using (1) a holder ensured to hold Tube L vertical, or (2) a bubble level mounted on a rod designed to fit into Tube L, or (3) a plumb line suspended from the center of Tube L, or (4) other internal means of support provided in the constant temperature bath.

6.2.1 Viscometers shall be mounted in the constant temperature bath in the same manner as when calibrated and stated on the certificate of calibration. See [Specifications D446](#), see [Operating Instructions in Annexes A1–A3](#). For those viscometers which have Tube L (see [Specifications D446](#)) held vertical, vertical alignment shall be confirmed by using (1) a holder ensured to hold Tube L vertical, or (2) a bubble level mounted on a rod designed to fit into Tube L, or (3) a plumb line suspended from the center of Tube L, or (4) other internal means of support provided in the constant temperature bath.

6.3 *Temperature-Controlled Bath*—Use a transparent liquid bath of sufficient depth such, that at no time during the measurement of flow time, any portion of the sample in the viscometer is less than 20 mm below the surface of the bath liquid or less than 20 mm above the bottom of the bath.

6.3.1 *Temperature Control*—For each series of flow time measurements, the temperature control of the bath liquid shall be such that within the range from 15 to 100°C, the temperature of the bath medium does not vary by more than  $\pm 0.02^\circ\text{C}$  of the selected temperature over the length of the viscometer, or between the position of each viscometer, or at the location of the thermometer. For temperatures outside this range, the deviation from the desired temperature must not exceed  $\pm 0.05^\circ\text{C}$ .

6.4 *Temperature Measuring Device in the Range from 0 to 100°C*—Use either calibrated liquid-in-glass thermometers ([Annex A2](#)) with an accuracy after correction of  $\pm 0.02^\circ\text{C}$  or better, or a digital contact thermometer as described in [6.4.2](#) with equal or better accuracy.

6.4.1 If calibrated liquid-in-glass thermometers are used, the use of two thermometers is recommended. The two thermometers shall agree within  $0.04^\circ\text{C}$ .

6.4.2 When using a digital contact thermometer (DCT) the following shall apply:

(1) The only acceptable sensors are a resistance temperature device (RTD), such as a platinum resistance thermometer (PRT), or a thermistor.

(2) A minimum display resolution of  $0.01^\circ\text{C}$ .

(3) A combined (display and probe) minimum accuracy of  $\pm 0.02^\circ\text{C}$ .

(4) A response time of less than 6 s as defined in [Specification E1137/E1137M](#).

(5) A drift of less than 10 mK ( $0.01^\circ\text{C}$ ) per year.

(6) Linearity of 10 mK over the range of intended use.

(7) The DCT shall have a report of temperature calibration traceable to a national calibration or metrology standards body issued by a competent calibration laboratory with demonstrated competency in temperature calibration.

(8) The calibration report shall include data for the series of located at the same level as the lower half of the working capillary as long as the minimum immersion requirements are met.

6.4.2.2 In the case of constant temperature baths used in instruments for automatic viscosity determinations, the user is to contact the instrument manufacturer for the correct DCT that has performance equivalence to that described here.

6.4.3 Outside the range from 0 to 100°C, use either calibrated liquid-in-glass thermometers of an accuracy after correction of  $\pm 0.05^\circ\text{C}$  or better, or any other thermometric device located at the same level as the lower half of the working capillary as long as the minimum immersion requirements are met.

6.4.2.2 In the case of constant temperature baths used in instruments for automatic viscosity determinations, the user is to contact the instrument manufacturer for the correct DCT that has performance equivalence to that described here.

6.4.3 Outside the range from 0 to 100°C, use either calibrated liquid-in-glass thermometers of an accuracy after correction of  $\pm 0.05^\circ\text{C}$  or better, or any other thermometric device

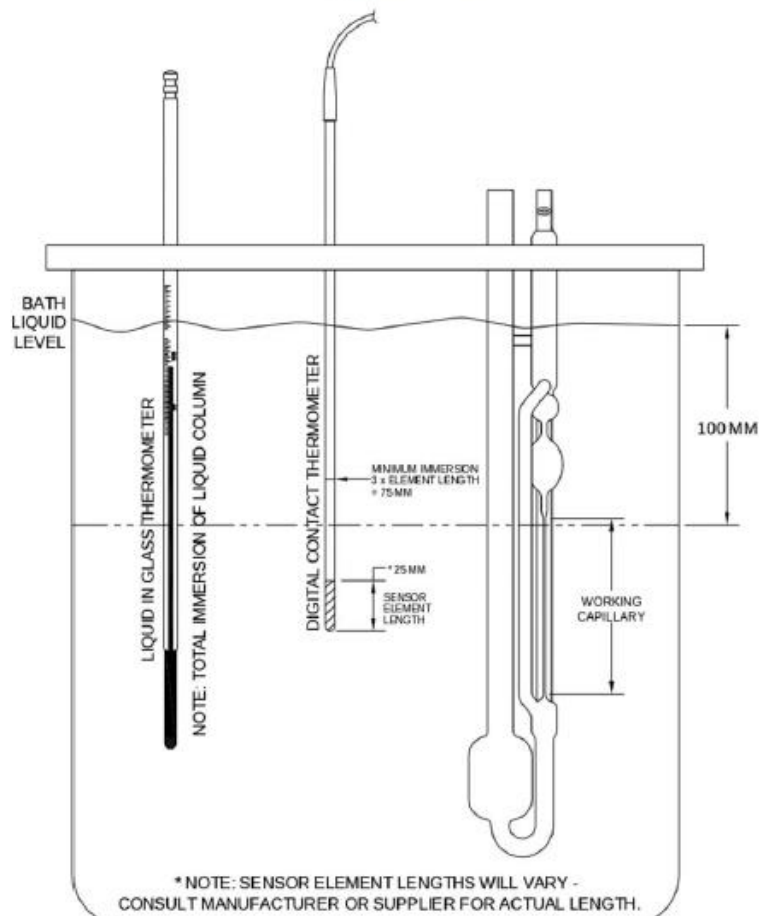


FIG. 1 Temperature Probe Immersion in Constant Temperature Bath

of equal or better accuracy. When two temperature measuring devices are used in the same bath, they shall agree within  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ .

6.4.4 When using liquid-in-glass thermometers, such as those in Table A2.1, use a magnifying device to read the thermometer to the nearest  $\frac{1}{5}$  division (for example,  $0.01^\circ\text{C}$  or  $0.02^\circ\text{F}$ ) to ensure that the required test temperature and temperature control capabilities are met (see 10.1). It is recommended that thermometer readings (and any corrections supplied on the certificates of calibrations for the thermometers) be recorded on a periodic basis to demonstrate compliance with the test method requirements. This information can

be quite useful, especially when investigating issues or causes relating to testing accuracy and precision.

6.5 *Timing Device*—Use any timing device that is capable of taking readings with a discrimination of 0.1 s or better and has an accuracy within  $\pm 0.07\%$  (see Annex A3) of the reading when tested over the minimum and maximum intervals of expected flow times.

6.5.1 Electrical timing devices may be used if the current frequency is controlled to an accuracy of 0.05% or better. Alternating currents, as provided by some public power systems, are intermittently rather than continuously controlled.

When used to actuate electrical timing devices, such control can cause large errors in kinematic viscosity flow time measurements.

**7. Reagents and Materials**

7.1 *Chromic Acid Cleaning Solution*, or a nonchromium-containing, strongly oxidizing acid cleaning solution. (**Warning**—Chromic acid is a health hazard. It is toxic, a recognized carcinogen, highly corrosive, and potentially hazardous in contact with organic materials. If used, wear a full face-shield and full-length protective clothing including suitable gloves. Avoid breathing vapor. Dispose of used chromic acid carefully as it remains hazardous. Nonchromium-containing, strongly oxidizing acid cleaning solutions are also highly corrosive and potentially hazardous in contact with organic materials, but do not contain chromium which has special disposal problems.)

7.2 *Sample Solvent*, completely miscible with the sample. Filter before use.

7.2.1 For most samples a volatile petroleum spirit or naphtha is suitable. For residual fuels, a prewash with an aromatic solvent such as toluene or xylene may be necessary to remove asphaltenic material.

7.3 *Drying Solvent*, a volatile solvent miscible with the sample solvent (see 7.2) and water (see 7.4). Filter before use.

7.3.1 Acetone is suitable. (**Warning**—Extremely flammable.)

7.4 *Water*, deionized or distilled and conforming to Specification D1193 or Grade 3 of ISO 3696. Filter before use.

**8. Certified Viscosity Reference Standards**

8.1 Certified viscosity reference standards shall be certified by a laboratory that has been shown to meet the requirements of ISO 17025 by independent assessment. Viscosity standards shall be traceable to master viscometer procedures described in Test Method D2162.

8.2 The uncertainty of the certified viscosity reference standard shall be stated for each certified value ( $k = 2$ , 95% confidence). See ISO 5725 or NIST 1297.

**9. Calibration and Verification**

9.1 *Viscometers*—Use only calibrated viscometers, thermometers, and timers as described in Section 6.

9.2 *Certified Viscosity Reference Standards (Table A1.2)*—These are for use as confirmatory checks on the procedure in the laboratory.

9.2.1 If the determined kinematic viscosity does not agree within the acceptable tolerance band, as calculated from Annex A4, of the certified value, recheck each step in the procedure, including thermometer and viscometer calibration, to locate the source of error. Annex A1 gives details of standards available.

NOTE 4—In previous issues of Test Method D445, limits of  $\pm 0.35\%$  of the certified value have been used. The data to support the limit of  $\pm 0.35\%$  cannot be verified. Annex A4 provides instructions on how to determine the tolerance band. The tolerance band combines both the uncertainty of the certified viscosity reference standard as well as the uncertainty of the laboratory using the certified viscosity reference standard.

9.2.1.1 As an alternative to the calculation in Annex A4, the approximate tolerance bands in Table 1 may be used.

9.2.2 The most common sources of error are caused by particles of dust lodged in the capillary bore and temperature measurement errors. It must be appreciated that a correct result obtained on a standard oil does not preclude the possibility of a counterbalancing combination of the possible sources of error.

9.3 The calibration constant,  $C$ , is dependent upon the gravitational acceleration at the place of calibration and this must, therefore, be supplied by the standardization laboratory together with the instrument constant. Where the acceleration of gravity,  $g$ , differs by more than 0.1 %, correct the calibration constant as follows:

$$C_2 = (g_2/g_1) \times C_1 \tag{1}$$

where the subscripts 1 and 2 indicate, respectively, the standardization laboratory and the testing laboratory.

**10. General Procedure for Kinematic Viscosity**

10.1 Adjust and maintain the viscometer bath at the required test temperature within the limits given in 6.3.1 taking account of the conditions given in Annex A2 and of the corrections supplied on the certificates of calibration for the thermometers.

10.1.1 Thermometers shall be held in an upright position under the same conditions of immersion as when calibrated.

10.1.2 In order to obtain the most reliable temperature measurement, it is recommended that two thermometers with valid calibration certificates be used (see 6.4).

10.1.3 They should be viewed with a lens assembly giving approximately five times magnification and be arranged to eliminate parallax errors.

10.2 Select a clean, dry, calibrated viscometer having a range covering the estimated kinematic viscosity (that is, a wide capillary for a very viscous liquid and a narrower capillary for a more fluid liquid). The flow time for manual viscometers shall not be less than 200 s or the longer time noted in Specifications D446. Flow times of less than 200 s are permitted for automated viscometers, provided they meet the requirements of 6.1.2.

10.2.1 The specific details of operation vary for the different types of viscometers listed in Table A1.1. The operating instructions for the different types of viscometers are given in Specifications D446.

**TABLE 1 Approximate Tolerance Bands**

NOTE 1—The tolerance bands were determined using Practice D6617. The calculation is documented in Research Report RR:D02-1498.<sup>A</sup>

Viscosity of Reference Material, mm <sup>2</sup> /s	Tolerance Band
< 10	$\pm 0.30\%$
10 to 100	$\pm 0.32\%$
100 to 1000	$\pm 0.36\%$
1000 to 10 000	$\pm 0.42\%$
10 000 to 100 000	$\pm 0.54\%$
> 100 000	$\pm 0.73\%$

<sup>A</sup>Supporting data have been filed at ASTM International Headquarters and may be obtained by requesting Research Report RR:D02-1498.

10.2.2 When the test temperature is below the dew point, fill the viscometer in the normal manner as required in 11.1. To ensure that moisture does not condense or freeze on the walls of the capillary, draw the test portion into the working capillary and timing bulb, place rubber stoppers into the tubes to hold the test portion in place, and insert the viscometer into the bath. After insertion, allow the viscometer to reach bath temperature, and then remove the stoppers. When performing manual viscosity determinations, do not use those viscometers which cannot be removed from the constant temperature bath for charging the sample portion.

10.2.2.1 The use of loosely packed drying tubes affixed to the open ends of the viscometer is permitted, but not required. If used, the drying tubes shall fit the design of the viscometer and not restrict the flow of the sample by pressures created in the instrument.

10.2.3 Viscometers used for silicone fluids, fluorocarbons, and other liquids which are difficult to remove by the use of a cleaning agent, shall be reserved for the exclusive use of those fluids except during their calibration. Subject such viscometers to calibration checks at frequent intervals. The solvent washings from these viscometers shall not be used for the cleaning of other viscometers.

## 11. Procedure for Transparent Liquids

11.1 Charge the viscometer in the manner dictated by the design of the instrument, this operation being in conformity with that employed when the instrument was calibrated. If the sample is thought or known to contain fibers or solid particles, filter through a 75  $\mu\text{m}$  screen, either prior to or during charging (see Specifications D446).

**Note:** 5—To minimize the potential of particles passing through the filter from aggregating, it is recommended that the time lapse between filtering and charging be kept to a minimum.

11.1.1 In general, the viscometers used for transparent liquids are of the type listed in Table A1.1, A and B.

11.1.2 With certain products which exhibit *gel-like* behavior, exercise care that flow time measurements are made at sufficiently high temperatures for such materials to flow freely, so that similar kinematic viscosity results are obtained in viscometers of different capillary diameters.

11.1.3 Allow the charged viscometer to remain in the bath long enough to reach the test temperature. Where one bath is used to accommodate several viscometers, never add or withdraw, or clean a viscometer while any other viscometer is in use for measuring a flow time.

11.1.4 Because this time will vary for different instruments, for different temperatures, and for different kinematic viscosities, establish a safe equilibrium time by trial.

11.1.4.1 Thirty minutes should be sufficient except for the highest kinematic viscosities.

11.1.5 Where the design of the viscometer requires it, adjust the volume of the sample to the mark after the sample has reached temperature equilibrium.

11.2 Use suction (if the sample contains no volatile constituents) or pressure to adjust the head level of the test sample to a position in the capillary arm of the instrument about 7 mm above the first timing mark, unless any other value is stated in

the operating instructions for the viscometer. With the sample flowing freely, measure, in seconds to within 0.1 s, the time required for the meniscus to pass from the first to the second timing mark. If this flow time is less than the specified minimum (see 10.2), select a viscometer with a capillary of smaller diameter and repeat the operation.

11.2.1 Repeat the procedure described in 11.2 to make a second measurement of flow time. Record both measurements.

11.2.2 From the two measurements of flow time, calculate two determined values of kinematic viscosity.

11.2.3 If the two determined values of kinematic viscosity calculated from the flow time measurements agree within the stated determinability figure (see 17.1.1) for the product, use the average of these determined values to calculate the kinematic viscosity result to be reported. Record the result. If not, repeat the measurements of flow times after a thorough cleaning and drying of the viscometers and filtering (where required, see 11.1) of the sample until the calculated kinematic viscosity determinations agree with the stated determinability.

11.2.4 If the material or temperature, or both, is not listed in 17.1.1, use 1.5% as an estimate of the determinability.

## 12. Procedure for Opaque Liquids

12.1 For steam-refined cylinder oils and black lubricating oils, proceed to 12.3 ensuring a thoroughly representative sample is used. The kinematic viscosity of residual fuel oils and similar waxy products can be affected by the previous thermal history and the following procedure described in 12.1.1-12.2.2 shall be followed to minimize this.

12.1.1 In general, the viscometers used for opaque liquids are of the reverse-flow type listed in Table A1.1, C.

12.1.2 Heat in the original container, in an oven, at  $60 \pm 2^\circ\text{C}$  for 1 h.

12.1.3 Thoroughly stir the sample with a suitable rod of sufficient length to reach the bottom of the container. Continue stirring until there is no sludge or wax adhering to the rod.

12.1.4 Recap the container tightly and shake vigorously for 1 min to complete the mixing.

12.1.4.1 With samples of a very waxy nature or oils of high kinematic viscosity, it may be necessary to increase the heating temperature above  $60^\circ\text{C}$  to achieve proper mixing. The sample should be sufficiently fluid for ease of stirring and shaking.

12.2 Immediately after completing 12.1.4, pour sufficient sample to fill two viscometers into a 100-mL glass flask and loosely stopper.

12.2.1 Immerse the flask in a bath of boiling water for 30 min. (**Warning**—Exercise care as vigorous boil-over can occur when opaque liquids which contain high levels of water are heated to high temperatures.)

12.2.2 Remove the flask from the bath, stopper tightly, and shake for 60 s.

12.3 Two determinations of the kinematic viscosity of the test material are required. For those viscometers that require a complete cleaning after each flow time measurement, two viscometers may be used. A single viscometer in which an immediate, repeat flow time measurement can be made without cleaning may also be used for the two measurements of flow



time and calculation of kinematic viscosity. Charge two viscometers in the manner dictated by the design of the instrument. For example, for the cross-arm or the BS U-tube viscometers for opaque liquids, filter the sample through a 75- $\mu\text{m}$  filter into two viscometers previously placed in the bath. For samples subjected to heat treatment, use a preheated filter to prevent the sample coagulating during the filtration.

12.3.1 Viscometers which are charged before being inserted into the bath may need to be preheated in an oven prior to charging the sample. This is to ensure that the sample will not be cooled below test temperature.

12.3.2 After 10 min, adjust the volume of the sample (where the design of the viscometer requires) to coincide with the filling marks as in the viscometer specifications (see Specifications D446).

12.3.3 Allow the charged viscometers enough time to reach the test temperature (see 12.3.1). Where one bath is used to accommodate several viscometers, never add or withdraw, or clean a viscometer while any other viscometer is in use for measuring flow time.

12.4 With the sample flowing freely, measure in seconds to within 0.1 s, the time required for the advancing ring of contact to pass from the first timing mark to the second. Record the measurement.

12.4.1 In the case of samples requiring heat treatment described in 12.1 through 12.2.1, complete the measurements of flow time within 1 h of completing 12.2.2. Record the measured flow times.

12.5 Calculate kinematic viscosity,  $\nu$ , in  $\text{mm}^2/\text{s}$ , from each measured flow time. Regard these as two determined values of kinematic viscosity.

12.5.1 For residual fuel oils, if the two determined values of kinematic viscosity agree within the stated determinability figure (see 17.1.1), use the average of these determined values to calculate the kinematic viscosity result to be reported. Record the result. If the calculated kinematic viscosities do not agree, repeat the measurements of flow times after thorough cleaning and drying of the viscometers and filtering of the sample. If the material or temperature, or both, is not listed in 17.1.1, for temperatures between 15 and 100°C use as an estimate of the determinability 1.0 %, and 1.5 % for temperatures outside this range; it must be realized that these materials can be non-Newtonian, and can contain solids which can come out of solution as the flow time is being measured.

### 13. Cleaning of Viscometer

13.1 Between successive determinations of kinematic viscosity, clean the viscometer thoroughly by several rinsings with the sample solvent, followed by the drying solvent (see 7.3). Dry the tube by passing a slow stream of filtered dry air through the viscometer for 2 min or until the last trace of solvent is removed.

13.2 Periodically clean the viscometer with the cleaning solution (**Warning**—see 7.1), for several hours to remove residual traces of organic deposits, rinse thoroughly with water (7.4) and drying solvent (see 7.3), and dry with filtered dry air or a vacuum line. Remove any inorganic deposits by hydro-

chloric acid treatment before the use of cleaning acid, particularly if the presence of barium salts is suspected. (**Warning**—It is essential that alkaline cleaning solutions are not used as changes in the viscometer calibration can occur.)

### 14. Calculation

14.1 Calculate each of the determined kinematic viscosity values,  $\nu_1$  and  $\nu_2$ , from the measured flow times,  $t_1$  and  $t_2$ , and the viscometer constant,  $C$ , by means of the following equation:

$$\nu_{1,2} = C \cdot t_{1,2} \quad (2)$$

where:

$\nu_{1,2}$  = determined kinematic viscosity values for  $\nu_1$  and  $\nu_2$ , respectively,  $\text{mm}^2/\text{s}$ ,

$C$  = calibration constant of the viscometer,  $\text{mm}^2/\text{s}^2$ , and

$t_{1,2}$  = measured flow times for  $t_1$  and  $t_2$ , respectively, s.

Calculate the kinematic viscosity result,  $\nu$ , as an average of  $\nu_1$  and  $\nu_2$  (see 11.2.3 and 12.5.1).

14.2 Calculate the dynamic viscosity,  $\eta$ , from the calculated kinematic viscosity,  $\nu$ , and the density,  $\rho$ , by means of the following equation:

$$\eta = \nu \times \rho \times 10^{-3} \quad (3)$$

where:

$\eta$  = dynamic viscosity, mPa·s,

$\rho$  = density,  $\text{kg}/\text{m}^3$ , at the same temperature used for the determination of the kinematic viscosity, and

$\nu$  = kinematic viscosity,  $\text{mm}^2/\text{s}$ .

14.2.1 The density of the sample can be determined at the test temperature of the kinematic viscosity determination by an appropriate method such as Test Methods D1217, D1480, or D1481.

### 15. Expression of Results

15.1 Report the test results for the kinematic or dynamic viscosity, or both, to four significant figures, together with the test temperature.

### 16. Report

16.1 Report the following information:

16.1.1 Type and identification of the product tested,

16.1.2 Reference to this test method or a corresponding international standard,

16.1.3 Result of the test (see Section 15),

16.1.4 Any deviation, by agreement or otherwise, from the procedure specified,

16.1.5 Date of the test, and

16.1.6 Name and address of the test laboratory.

### 17. Precision and Bias

17.1 *Comparison of Determined Values:*

17.1.1 *Determinability (d)*—The difference between successive determined values obtained by the same operator in the same laboratory using the same apparatus for a series of operations leading to a single result, would in the long run, in the normal and correct operation of this test method, exceed the values indicated only in one case in twenty:

Base oils at 40 and 100°C <sup>9</sup>	0.0020 y	(0.20 %)
Formulated oils at 40 and 100°C <sup>10</sup>	0.0013 y	(0.13 %)
Formulated oils at 150°C <sup>11</sup>	0.015 y	(1.5 %)
Petroleum wax at 100°C <sup>12</sup>	0.0080 y	(0.80 %)
Residual fuel oils at 80 and 100°C <sup>13</sup>	0.011 (y + 8)	
Residual fuel oils at 50°C <sup>13</sup>	0.017 y	(1.7 %)
Additives at 100°C <sup>14</sup>	0.00106 y <sup>1.1</sup>	
Gas oils at 40°C <sup>15</sup>	0.0013 (y+1)	
Jet fuels at -20°C <sup>16</sup>	0.0018 y	(0.18 %)

where: y is the average of determined values being compared.

17.2 Comparison of Results:

17.2.1 Repeatability (r)—The difference between successive results obtained by the same operator in the same laboratory with the same apparatus under constant operating conditions on

<sup>9</sup> Supporting data have been filed at ASTM International Headquarters and may be obtained by requesting Research Reports RR:D02-1331 and RR:D02-1132. These precision values were obtained by statistical examination of interlaboratory results from six mineral oils (base oils without additive package) in the range from 8 to 1005 mm<sup>2</sup>/s at 40°C and from 2 to 43 mm<sup>2</sup>/s at 100°C, and were first published in 1989. Request See Guide D6074.

<sup>10</sup> Supporting data have been filed at ASTM International Headquarters and may be obtained by requesting Research Report RR:D02-1332. These precision values were obtained by statistical examination of interlaboratory results from seven fully formulated engine oils in the range from 36 to 340 mm<sup>2</sup>/s at 40°C and from 6 to 25 mm<sup>2</sup>/s at 100°C, and were first published in 1991. See Guide D6071.

<sup>11</sup> Supporting data have been filed at ASTM International Headquarters and may be obtained by requesting Research Report RR:D02-1333. These precision values were obtained by statistical examination of interlaboratory results for eight fully formulated engine oils in the range from 7 to 19 mm<sup>2</sup>/s at 150°C, and first published in 1991. See Guide D6074.

<sup>12</sup> Supporting data have been filed at ASTM International Headquarters and may be obtained by requesting Research Report RR:D02-1334. These precision values were obtained by statistical examination of interlaboratory results from five petroleum waxes in the range from 3 to 16 mm<sup>2</sup>/s at 100°C, and were first published in 1988.

<sup>13</sup> Supporting data have been filed at ASTM International Headquarters and may be obtained by requesting Research Report RR:D02-1198. These precision values were obtained by statistical examination of interlaboratory results from fourteen residual fuel oils in the range from 30 to 1300 mm<sup>2</sup>/s at 50°C and from 5 to 170 mm<sup>2</sup>/s at 80 and 100°C, and were first published in 1984.

<sup>14</sup> Supporting data have been filed at ASTM International Headquarters and may be obtained by requesting Research Report RR:D02-1421. These precision values were obtained by statistical examination of interlaboratory results from eight additives in the range from 145 to 1500 mm<sup>2</sup>/s at 100°C and were first available in 1987.

<sup>15</sup> Supporting data have been filed at ASTM International Headquarters and may be obtained by requesting Research Report RR:D02-1422. These precision values were obtained by statistical examination of interlaboratory results from eight gas oils in the range from 1 to 13 mm<sup>2</sup>/s at 40°C and were first available in 1997.

<sup>16</sup> Supporting data have been filed at ASTM International Headquarters and may be obtained by requesting Research Report RR:D02-1420. These precision values were obtained by statistical examination of interlaboratory results from nine jet fuels in the range from 4.3 to 5.6 mm<sup>2</sup>/s at -20°C and were first available in 1997.

identical test material would, in the long run, in the normal and correct operation of this test method, exceed the values indicated only in one case in twenty:

Base oils at 40 and 100°C <sup>9</sup>	0.0011 x	(0.11 %)
Formulated oils at 40 and 100°C <sup>10</sup>	0.0026 x	(0.26 %)
Formulated oils at 150°C <sup>11</sup>	0.0056 x	(0.56 %)
Petroleum wax at 100°C <sup>12</sup>	0.0141 x <sup>1.2</sup>	
Residual fuel oils at 80 and 100°C <sup>13</sup>	0.013 (x + 8)	
Residual oils at 50°C <sup>13</sup>	0.015 x	(1.5 %)
Additives at 100°C <sup>14</sup>	0.00192 x <sup>1.1</sup>	
Gas oils at 40°C <sup>15</sup>	0.0043 (x+1)	
Jet fuels at -20°C <sup>16</sup>	0.007 x	(0.7 %)

where: x is the average of results being compared.

17.2.2 Reproducibility (R)—The difference between two single and independent results obtained by different operators working in different laboratories on nominally identical test material would, in the long run, in the normal and correct operation of this test method, exceed the values indicated below only in one case in twenty.

Base oils at 40 and 100°C <sup>9</sup>	0.0065 x	(0.65 %)
Formulated oils at 40 and 100°C <sup>10</sup>	0.0076 x	(0.76 %)
Formulated oils at 150°C <sup>11</sup>	0.018 x	(1.8 %)
Petroleum wax at 100°C <sup>12</sup>	0.0366 x <sup>1.2</sup>	
Residual fuel oils at 80 and 100°C <sup>13</sup>	0.04 (x + 8)	
Residual oils at 50°C <sup>13</sup>	0.074 x	(7.4 %)
Additives at 100°C <sup>14</sup>	0.00862 x <sup>1.1</sup>	
Gas oils at 40°C <sup>15</sup>	0.0082 (x+1)	
Jet fuels at -20°C <sup>16</sup>	0.019 x	(1.9 %)

where: x is the average of results being compared.

17.3 The precision for used oils has not been determined but is expected to be poorer than that for formulated oils. Because of the extreme variability of such used oils, it is not anticipated that the precision of used oils will be determined.

17.4 The precision for specific automated viscometers has not been determined. However, an analysis has been made of a large data set including both automated and manual viscometers over the temperature range of 40 to 100°C. The reproducibility of automated viscometer data is not statistically significantly different than the reproducibility of manual viscometer data. It is also shown that there is no bias of the automated data in comparison to the manual data.<sup>17</sup>

18. Keywords

18.1 dynamic viscosity; kinematic viscosity; viscometer; viscosity

<sup>17</sup> Supporting data have been filed at ASTM International Headquarters and may be obtained by requesting Research Report RR:D02-1498.

ASTM International Headquarters, 1000 Broomfield Drive, West Conshohocken, PA 19380

ANNEXES

(Mandatory Information)

**A1. VISCOMETER TYPES AND CERTIFIED VISCOSITY REFERENCE STANDARDS**

**A1.1 Viscometer Types**

A1.1.1 Table A1.1 lists capillary viscometers commonly in use for viscosity determinations on petroleum products. For specifications, operating instructions, and calibration, refer to specifications in Specifications D446.

A1.1.2 Table A1.2 lists certified viscosity reference standards.

**TABLE A1.1 Viscometer Types**

Viscometer Identification	Kinematic Viscosity Range, <sup>A</sup> mm <sup>2</sup> /s
<b>A. Ostwald Types for Transparent Liquids</b>	
Cannon-Fenske routine <sup>B</sup>	0.5 to 20 000
Zellwachs	0.6 to 3 000
BS/U-tube <sup>B</sup>	0.9 to 10 000
BS/U/M miniature	0.2 to 100
SL <sup>B</sup>	0.6 to 10 000
Cannon-Manning semi-micro	0.4 to 20 000
Pinkevitch <sup>B</sup>	0.6 to 17 000
<b>B. Suspended-level Types for Transparent Liquids</b>	
BS/PL/SL <sup>B</sup>	3.5 to 100 000
BS/PL/SL(S) <sup>B</sup>	1.05 to 10 000
BS/PL/MSL	0.6 to 3 000
Ubbelohde <sup>B</sup>	0.3 to 100 000
FitzSimons	0.6 to 1 200
Atlantic <sup>B</sup>	0.75 to 5 000
Cannon-Ubbelohde(A), Cannon	0.5 to 100 000
Ubbelohde dilution <sup>B</sup> (B)	
Cannon-Ubbelohde semi-micro	0.4 to 20 000
<b>C. Reverse-flow Types for Transparent and Opaque Liquids</b>	
Cannon-Fenske opaque	0.4 to 20 000
Zellwachs cross-arm	0.6 to 100 000
BS/PL/PF U-tube reverse-flow	0.6 to 300 000
Lantz-Zellwachs type reverse-flow	60 to 100 000

<sup>A</sup> Each range quoted requires a series of viscometers. To avoid the necessity of making a kinetic energy correction, these viscometers are designed for a flow time in excess of 200 s except where noted in Specifications D446.

<sup>B</sup> In each of these series, the minimum flow time for the viscometers with lowest constants exceeds 200 s.

**TABLE A1.2 Certified Viscosity Reference Standards**

Designation	Approximate Kinematic Viscosity, mm <sup>2</sup> /s					
	20°C	25°C	40°C	50°C	80 °C	100°C
S3	4.6	4.0	2.9	...	...	1.2
S6	11	8.9	5.7	...	...	1.8
S20	44	34	18	...	...	3.9
S60	170	120	54	...	...	7.2
S200	640	450	180	...	...	17
S600	2400	1600	520	280	67	32
S2000	8700	5600	1700	...	...	75
S8000	37 000	23 000	6700	...	...	...
S30 000	...	81 000	23 000	11 000	...	...

**A2. KINEMATIC VISCOSITY TEST THERMOMETERS**

**A2.1 Short-Range Specialized Liquid-in-Glass Thermometer**

A2.1.1 Use a short-range specialized Liquid-in-Glass thermometer conforming to the generic specification given in Table A2.1 and Table A2.2 and to one of the designs shown in Fig.

A2.1. As an alternative, use a Digital Contact Thermometer (DCT) as defined in 6.4.2.

A2.1.2 The difference in the designs of the liquid-in-glass thermometers rests mainly in the position of the ice point scale. In Design A, the ice point is within the scale range, in Design

**TABLE A2.1 General Specification for Thermometers**

NOTE 1—Table A2.2 gives a range of ASTM, IP, and ASTM/IP thermometers that comply with the specification in Table A2.1, together with their designated test temperatures. See Specification E1 and Test Method E77.

Immersion		Total
Scale marks:		
Subdivisions	°C	0.05
Long lines at each	°C	0.1 and 0.5
Numbers at each	°C	1
Maximum line width	mm	0.10
Scale error at test temperature, max	°C	0.1
Expansion chamber:		
Permit heating to	°C	105 up to 90, 120 between 90 and 95 130 between 95 and 105, 170 above 105
Total length	mm	300 to 310
Stem outside diameter	mm	6.0 to 8.0
Bulb length	mm	45 to 55
Bulb outside diameter	mm	no greater than stem
Length of scale range	mm	40 to 90

**TABLE A2.2 Complying Thermometers**

Thermometer No.	Test Temperature		Thermometer No.	Test Temperature	
	°C	°F		°C	°F
ASTM 132C, IP 102C	150		ASTM 129C, F/IP 33C	0	32
ASTM 110C, F/IP 93C	135	275	ASTM 72C, F/IP 67C	-17.8	0
ASTM 121C/IP 32C	98.9,	210,	ASTM 127C/IP 99C	-20	-4
	100	212	ASTM 126C, F/IP 71C	-26.1	-20
ASTM 129C, F/IP 36C	93.3	200	ASTM 73C, F/IP 68C	-40	-40
ASTM 48C, F/IP 90C	82.2	180	ASTM 74C, F/IP 69C	-53.9	-65
IP 100C	80				
ASTM 47C, F/IP 35C	60	140			
ASTM 29C, F/IP 34C	54.4	130			
ASTM 46C F/IP 66C	50	122			
ASTM 120C/IP 92C	40				
ASTM 28C, F/IP 31C	37.8	100			
ASTM 118C, F	30	86			
ASTM 45C, F/IP 30C	25	77			
ASTM 44C, F/IP 29C	20	68			

B, the ice point is below the scale range, and in Design C, the ice point is above the scale range.

**A2.2 Calibration**

A2.2.1 If liquid-in-glass thermometers are used, they shall have an accuracy after correction of 0.02°C or better, calibrated by a laboratory meeting the requirements of ISO 9000 or ISO 17025, and carrying certificates confirming that the calibration is traceable to a national standard. As an alternative, thermometric devices such as platinum resistance thermometers, as defined in 6.4.2, may be used.

A2.2.2 The scale correction of liquid-in-glass thermometers can change during storage and use, and therefore regular re-calibration is required. This is most conveniently achieved in a working laboratory by means of a re-calibration of the ice point, and all of the main scale corrections altered for the change seen in the ice point.

A2.2.2.1 For liquid-in-glass thermometers, the interval for ice-point recalibration shall be no longer than six months (see NIST GMP 11). For new thermometers, monthly checking for the first six months is recommended. A change of one or more scale divisions in the ice point means that the thermometer may

have been overheated or damaged, and it may be out of calibration. Such thermometers shall be removed from service until inspected, or recalibrated, or both. A complete recalibration of the thermometer, while permitted, is not necessary in order to meet the accuracy ascribed to this design thermometer (see NIST Special Publication 819). Any change in ice-point correction shall be added to the other corrections of the original Report of Calibration.

A2.2.2.2 Other thermometric devices, if used, will also require periodic recalibration at intervals no longer than 12 months, according to the manufacturer's instructions. Keep records of all recalibration.

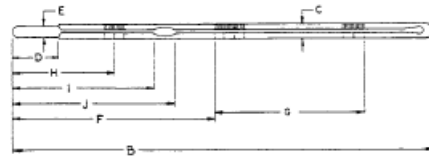
*A2.2.3 Procedure for Ice-point Recalibration of Liquid-in-Glass Thermometers.*

A2.2.3.1 Unless otherwise listed on the certificate of calibration, the recalibration of calibrated kinematic viscosity thermometers requires that the ice-point reading shall be taken within 60 min after being at test temperature for not less than 3 min.

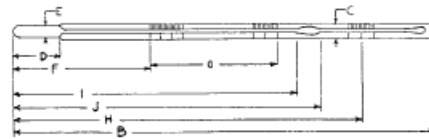
A2.2.3.2 Select clear pieces of ice, preferably made from distilled or pure water. Discard any cloudy or unsound portions. Rinse the ice with distilled water and shave or crush into



(a)



(b)



(c)

FIG. A2.1 Thermometer Designs

small pieces, avoiding direct contact with the hands or any chemically unclean objects. Fill the Dewar vessel with the crushed ice and add sufficient water to form a slush, but not enough to float the ice. As the ice melts, drain off some of the water and add more crushed ice. Insert the thermometer, and pack the ice gently about the stem, to a depth approximately one scale division below the 0°C graduation.

A2.2.3.3 After at least 3 min have elapsed, tap the thermometer gently and repeatedly at right angles to its axis while making observations. Successive readings taken at least 1 min apart shall agree within 0.005°C.

A2.2.3.4 Record the ice-point readings and determine the thermometer correction at this temperature from the mean reading. If the correction is found to be higher or lower than that corresponding to a previous calibration, change the correction at all other temperatures by the same value.

A2.2.3.5 During the procedure, apply the following conditions:

- (1) The thermometer shall be supported vertically.
- (2) View the thermometer with an optical aid that gives a magnification of approximately five and also eliminates parallax.
- (3) Express the ice-point reading to the nearest 0.005°C.

A2.2.4 When in use, immerse the thermometric device to the same depth as when it was fully calibrated. For example, if a liquid-in-glass thermometer was calibrated at the normal total immersion condition, it shall be immersed to the top of the mercury column with the remainder of the stem and the expansion volume at the uppermost end exposed to room temperature and pressure. In practice, this means that the top of the mercury column shall be within a length equivalent to four scale divisions of the surface of the medium whose temperature is being measured.

A2.2.4.1 If this condition cannot be met, then an extra correction may be necessary.

**A3. TIMER ACCURACY**

A3.1 Regularly check timers for accuracy and maintain records of such checks.

A3.1.1 Time signals as broadcast by the National Institute of Standards and Technology are a convenient and primary standard reference for calibrating timing devices. The following can be used to an accuracy of 0.1 s:

WWV	Fort Collins, CO	2.5, 5, 10, 15, 20 MHz
WWVH	Kauai, HI	2.5, 5, 10, 15, MHz
CHU	Ottawa, Canada	3.33, 7.335, 14.67 MHz

A3.1.2 Radio broadcast of voice and audio on a telephone line at phone 303-499-7111. Additional time services are available from the National Institute of Standards and Technology.

**A4. CALCULATION OF ACCEPTABLE TOLERANCE ZONE (BAND) TO DETERMINE CONFORMANCE WITH A CERTIFIED REFERENCE MATERIAL**

NOTE A4.1—These calculations are based on Practice D6617.

A4.1 Determine the standard deviation for site uncertainty,  $\sigma_{site}$ , from a laboratory quality control program. (See Practice D6299.)

A4.1.1 If the standard deviation for site uncertainty,  $\sigma_{site}$ , is not known, use the value 0.19%.

A4.2 Determine the combined extended uncertainty (CEU) of the accepted reference value (ARV) of the certified reference material (CRM) from the supplier's label or included documentation. In this test method, the CRM is the Certified Viscosity Reference Standard (CVRS) as defined in 9.2.

NOTE A4.2—Combined Extended Uncertainty (CEU) is equivalent to Expanded Uncertainty (*U*). See NIST Technical Note 1297.

A4.3 Calculate the standard error of the accepted reference value ( $SE_{ARV}$ ) by dividing the CEU by the coverage factor, *k*, listed on the supplier's label or included documentation.

$$SE_{ARV} = \frac{CEU_{ARV}}{k} \quad (A4.1)$$

NOTE A4.3—Standard Error ( $SE_{ARV}$ ) is equivalent to Combined Standard Uncertainty ( $U_C$ ). See NIST Technical Note 1297.

A4.3.1 If the coverage factor, *k*, is not known, use the value 2.

A4.4 Construct the acceptable tolerance zone:

$$TZ = \pm 1.44 \sqrt{\sigma_{site}^2 + SE_{ARV}^2} \quad (A4.2)$$

A4.5 Worked out example for kinematic viscosity zone (band):

$$\sigma_{site} = 0.19\% \text{ (default value from A4.1.1)} \quad (A4.3)$$

$$CEU_{ARV} = 0.22\% \text{ (from the CVRS label or documentation)}$$

$$k = 2 \text{ (from the CVRS label or documentation)}$$

$$SE_{ARV} = \frac{0.22}{2} = 0.11$$

$$TZ = \pm 1.44 \sqrt{0.19^2 + 0.11^2} = \pm 1.44 \sqrt{0.0361 + 0.0121} = \pm 0.32\%$$

A4.5.1 In this example, the tolerance zone will be  $\pm 0.32\%$  of the certified viscosity reference standard value on the report of test or bottle label. If this site uses a CVRS (for example) with a kinematic viscosity of 33.98 mm<sup>2</sup>/s, the TZ = 33.87 to 34.09 mm<sup>2</sup>/s, with 95 % certainty. Viscosity measurements made with this CVRS at that site should fall within that tolerance zone (band) 19 out of 20 times.

**SUMMARY OF CHANGES**

Subcommittee D02.07 has identified the location of selected changes to this standard since the last issue (D445-11a) that may impact the use of this standard. (Approved April 15, 2012.)

(1) Revised Annex A2 to clarify the calibration requirements and recalibration intervals for digital contact thermometers.

Subcommittee D02.07 has identified the location of selected changes to this standard since the last issue (D445-11) that may impact the use of this standard. (Approved May 1, 2011.)

(1) Revised 6.4 to define requirements for electronic temperature measurement.

Subcommittee D02.07 has identified the location of selected changes to this standard since the last issue (D445–10) that may impact the use of this standard. (Approved Jan. 1, 2011.)

- (1) Revised 3.3.3 and 3.3.4 to update definitions. (3) Added reference to the International Vocabulary of Metrology.
- (2) Added discussions under 3.3.4 to provide continuity between the old and the new definitions.

*ASTM International takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.*

*This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM International Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, at the address shown below.*

*This standard is copyrighted by ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States. Individual reprints (single or multiple copies) of this standard may be obtained by contacting ASTM at the above address or at 610-832-9585 (phone), 610-832-9555 (fax), or service@astm.org (e-mail); or through the ASTM website (www.astm.org). Permission rights to photocopy the standard may also be secured from the ASTM website (www.astm.org/COPYRIGHT).*

# Apéndice I. Norma ASTM D7483-08

## Standard Test Method for Determination of Dynamic Viscosity and Derived Kinematic Viscosity of Liquids by Oscillating Piston Viscometer<sup>1</sup>

This standard is issued under the fixed designation D 7483; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon ( $\epsilon$ ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

### 1. Scope

1.1 This test method covers the measurement of dynamic viscosity and derivation of kinematic viscosity of liquids, such as new and in-service lubricating oils, by means of an oscillating piston viscometer.

1.2 This test method is applicable to Newtonian and non-Newtonian liquids; however the precision statement was developed using Newtonian liquids.

1.3 The range of dynamic viscosity covered by this test method is from 0.2 mPa·s to 20 000 mPa·s (which is approximately the kinematic viscosity range of 0.2 mm<sup>2</sup>/s to 22 000 mm<sup>2</sup>/s for new oils) in the temperature range between -40 to 190°C; however the precision has been determined only for new and used oils in the range of 1.434 mPa·s to 154.4 mPa·s at temperatures of 40 and 100°C (as stated in the precision section).

1.4 The values stated in SI units are to be regarded as standard. No other units of measurement are included in this standard.

1.5 *This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.*

### 2. Referenced Documents

2.1 *ASTM Standards:*<sup>2</sup>

D 445 Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity)

D 2162 Practice for Basic Calibration of Master Viscometers and Viscosity Oil Standards

D 4057 Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products

D 4177 Practice for Automatic Sampling of Petroleum and Petroleum Products

D 5967 Test Method for Evaluation of Diesel Engine Oils in T-8 Diesel Engine

D 6792 Practice for Quality System in Petroleum Products and Lubricants Testing Laboratories

2.2 *ISO Standards:*<sup>3</sup>

ISO/IEC 17025 General Requirements for the Competence of Testing and Calibration Laboratories

2.3 *NIST Standard:*<sup>4</sup>

NIST Technical Note 1297 Guideline for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Results

### 3. Terminology

3.1 *Definitions:*

3.1.1 *dynamic viscosity* ( $\eta$ ), *n*—the ratio between the applied shear stress and rate of shear of a liquid.

3.1.1.1 *Discussion*—It is sometimes called the coefficient of dynamic viscosity or, simply, viscosity. Thus, dynamic viscosity is a measure of the resistance to flow or to deformation of a liquid under external shear forces.

3.1.1.2 *Discussion*—The term dynamic viscosity can also be used in a different context to denote a frequency-dependant quantity in which shear stress and shear rate have a sinusoidal time dependence.

3.1.2 *kinematic viscosity* ( $\nu$ ), *n*—the ratio of the dynamic viscosity ( $\eta$ ) to the density ( $\rho$ ) of a liquid.

3.1.2.1 *Discussion*—For gravity flow under a given hydrostatic head, the pressure head of a liquid is proportional to its density, ( $\rho$ ). Therefore the kinematic viscosity, ( $\nu$ ), is a measure of the resistance to flow of a liquid under gravity.

3.1.3 *rate of shear* (*shear rate*), *n*— in liquid flow, the velocity gradient across the liquid.

3.1.4 *shear stress*, *n*—the force per unit area in the direction of the flow.

3.1.4.1 *DISCUSSION*—The SI unit for shear stress is the pascal (Pa).

<sup>1</sup> This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee D02 on Petroleum Products and Lubricants and is the direct responsibility of Subcommittee D02.07 on Flow Properties.

Current edition approved Dec. 15, 2008. Published February 2009.

<sup>2</sup> For referenced ASTM standards, visit the ASTM website, [www.astm.org](http://www.astm.org), or contact ASTM Customer Service at [service@astm.org](mailto:service@astm.org). For *Annual Book of ASTM Standards* volume information, refer to the standard's Document Summary page on the ASTM website.

<sup>3</sup> Available from International Organization for Standardization (ISO), 1, ch. de la Voie-Creuse, Case postale 56, CH-1211, Geneva 20, Switzerland, <http://www.iso.ch>.

<sup>4</sup> Available from <http://physics.nist.gov/cuu/Uncertainty/index.html>.



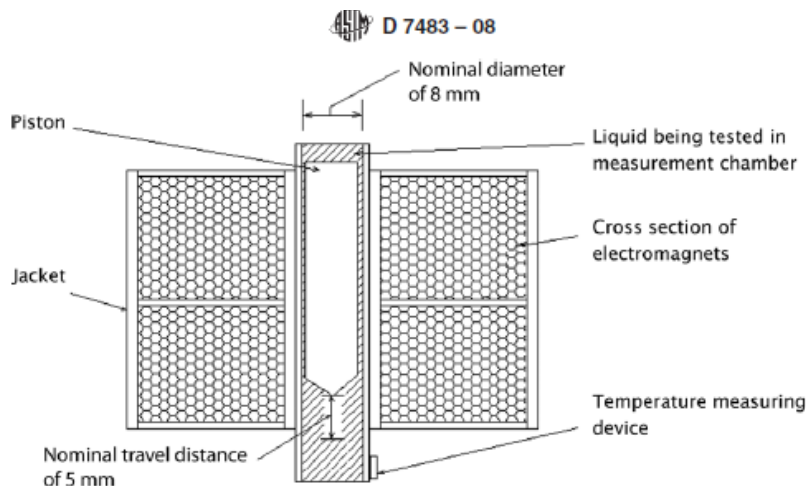


FIG. 1 Cross Sectional View of Measurement Chamber

- 3.1.5 *density* ( $\rho$ ),  $n$ —mass per unit volume.
- 3.2 *Definitions of Terms Specific to This Standard:*
- 3.2.1 *oscillating piston viscometer, n*—a device that measures the travel time of a piston driven electromagnetically into stationary oscillating motion through a liquid at a controlled force in order to determine the dynamic viscosity of the liquid.

**4. Summary of Test Method**

4.1 A specimen of sample is placed in the thermally controlled measurement chamber where the piston resides. The piston is driven into oscillatory motion within the measurement chamber by a controlled magnetic field. Once the sample is at the test temperature, as determined by the temperature detector, the piston is propelled repeatedly through the liquid (by the magnetic field). A shear stress (ranging from 5 Pa to 750 Pa) is imposed on the liquid under test due to the piston travel. The dynamic viscosity is determined by measuring the average travel time of the piston. The kinematic viscosity is derived by additionally measuring the ratio between the up and down travel times. This information is then applied to a calibration curve using liquids of known viscosity to calculate the dynamic viscosity and kinematic viscosity of the liquid. See Fig. 1.

**5. Significance and Use**

5.1 Many petroleum products, as well as non-petroleum materials, are used as lubricants for bearings, gears, compressor cylinders, hydraulic equipment, etc. Proper operation of this equipment depends upon the viscosity of these liquids.

5.2 Oscillating piston viscometers allow viscosity measurement of a broad range of materials including transparent, translucent and opaque liquids. The measurement principle and stainless steel construction makes the Oscillating Piston Viscometer resistant to damage and suitable for portable operations. The measurement itself is automatic and does not require an operator to time the oscillation of the piston. The electromagnetically driven piston mixes the sample while under test.

The instrument requires a sample volume of less than 5 mL and typical solvent volume of less than 10 mL which minimizes cleanup effort and waste.

**6. Apparatus**

6.1 *Oscillating Piston Viscometer:*<sup>5,6</sup>

6.1.1 The oscillating piston viscometer (see Fig. 2) comprises a measurement chamber and calibrated piston capable of measuring the dynamic viscosity within the limits of precision given in Section 16.

6.1.2 *Piston*—Free moving, magnetically driven body within a Oscillating Piston Viscometer which is used for measuring the viscosity of liquids. Individual pistons are sized to measure specific viscosity ranges by varying the sensor annulus. See Table 1 for the selection of the piston according to the viscosity range.

6.1.3 *Measurement Chamber*—Location within Oscillating Piston Viscometer where piston motion (through the liquid under test) occurs due to an imposed electromagnetic field. See Fig. 1.

6.1.4 *Electronics*—Capable of controlling the electromagnetic field to propel and detect the travel time of the piston with a discrimination of 0.01 s or better and uncertainty within  $\pm 0.07\%$ . The travel time is calibrated to be between 0.4 s and 60 s, at a distance of 5 mm.

<sup>5</sup> The Oscillating Piston Viscometer is covered by a patent. Interested parties are invited to submit information regarding the identification of an alternative to this patented item to the ASTM International headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend.

<sup>6</sup> The sole sources of supply for the apparatus known to the committee at this time is Cambridge Viscosity Inc., 101 Station Landing, Medford, MA 02155 ([www.cambridgeviscosity.com](http://www.cambridgeviscosity.com)). If you are aware of alternative suppliers, please provide this information to ASTM International Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend.

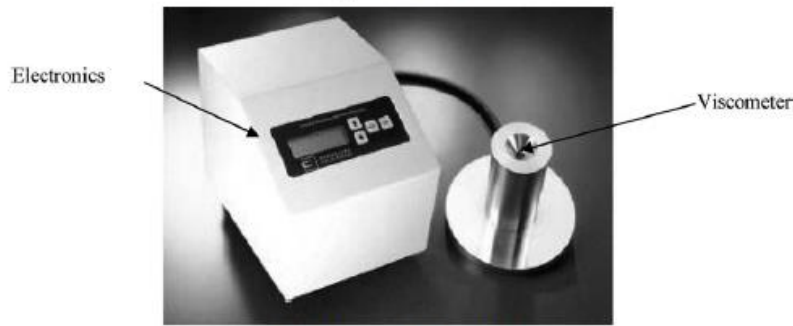


FIG. 2 Viscometer with Electronics

TABLE 1 Viscosity Ranges of Oscillating Viscometer Pistons

Minimum Viscosity (mPa·s)	Maximum Viscosity (mPa·s)	Piston Designation	Nominal Piston Diameter (mm)	Recommended Sample Volume (mL)
0.02	2	SP20	7.87	3.2 - 5
0.25	5	SP50	7.83	3.2 - 5
0.5	10	SP11	7.81	3.2 - 5
1	20	SP21	7.76	3.5 - 5
2.5	50	SP51	7.68	3.5 - 5
5	100	SP12	7.62	3.5 - 5
10	200	SP22	7.54	3.5 - 5
25	500	SP52	7.34	3.5 - 5
50	1000	SP13	7.21	4.0 - 5
100	2000	SP23	6.96	4.0 - 5
250	5000	SP53	6.27	4.0 - 5
500	10000	SP14	6.05	4.0 - 5
1000	20000	SP24	5.72	4.0 - 5

6.1.5 *Temperature Controlled Jacket*—Sufficient for maintaining measurement chamber temperature within  $\pm 0.06^\circ\text{C}$ .

6.1.6 *Temperature Measuring Device*—Industrial platinum resistance thermometer (IPRT) or equivalent sensor with a maximum permissible error of  $\pm 0.02^\circ\text{C}$ . It is recommended, that the temperature measuring device be verified with an independent, calibrated temperature probe at the test temperature.

6.2 *Temperature Regulation System:*

6.2.1 Any liquid bath or thermoelectric means for regulating the jacket temperature.

6.2.2 The temperature control must be such that the temperature of the measurement chamber is held within  $\pm 0.06^\circ\text{C}$  of the desired measurement temperature.

6.3 *Sample Introduction Mechanism*—A syringe, micropipette, or flow-through adapter for introducing between 3.2 mL and 5 mL, inclusive by pressure, into the measurement chamber.

7. Reagents and Materials

7.1 Certified viscosity reference standards shall be certified by a laboratory that has been shown to meet the requirements of ISO/EC 17025 by independent assessment. Viscosity standards shall be traceable to master viscometer procedures described in Practice D 2162.

7.2 The uncertainty of the certified viscosity reference standard shall be stated for each certified value ( $k = 2$ , 95 % confidence). See ISO/EC 17025 or NIST TN 1297.

7.2.1 The certified viscosity reference should have a published viscosity in accordance with Test Method D 445 or equivalent means that is close to that of the liquids being tested at the test temperature. For example, if intended measurements are to be made from 5-25 mPa·s at  $100^\circ\text{C}$ , then a reference oil viscosity of 15 mPa·s at  $100^\circ\text{C}$  would be appropriate.

7.3 Cleaning solvents miscible with the sample and chemically compatible with the wetted viscometer components (such as alcohols, toluene, etc.). These wetted components are typically 316L and 430 Stainless Steel.

7.4 Quality control (QC) liquid similar to 7.1, but with viscosity values internally certified as noted in 12.2.

8. Sampling, Samples, and Test Units

8.1 Ensure that the sample is homogenous. Engine sampling is generally specified in the test method, for example Test Method D 5967. When applicable, refer to Practice D 4057 (manual) or Practice D 4177 (automatic) for proper sampling techniques.

9. Preparation of Apparatus

9.1 Place the viscometer on a stable surface.

9.2 Operate the unit according to the procedure in Section 13.

9.3 Verify calibration accuracy by testing a reference standard or QC liquid at the test temperature. Follow the procedure in Section 13.

**10. Calibration and Standardization**

10.1 Calibrate according to manufacturer’s instructions to obtain a calibration curve (using two test liquids with referenced viscosity values near, but within, the extremes of the piston range being used).

10.2 Certified Viscosity Standards may be used as confirmatory checks on the procedure in the laboratory. This procedure is outlined in Section 13. If the dynamic viscosity result, at the calibration test point, does not agree with the certified value within the limits of precision in Section 16, each step in the procedure should be rechecked, as well as the temperature measuring device and viscometer calibration, to locate the source of error. If the source is not detected, consult the manufacturer.

**11. Sample Conditioning**

11.1 Shake all new and used oil samples using the following procedure.

11.1.1 Ensure cap is tight on the container.  
 11.1.2 Shake vigorously by hand for 30 s. Wait 10 s, or longer if needed, for air bubbles to dissipate.

11.1.3 A specimen of the sample shall be taken by pipette, pouring or pumping. Suspected nonhomogeneous samples must be conveyed for analysis promptly following the shaking and dissipation procedure of step 11.1.2.

**12. Quality Control/Quality Assurance (QC/QA)**

12.1 Confirm proper performance of the instrument and the test procedure by analyzing reference oil as QC sample.

12.2 If suitable reference oil is not available, prepare a QC sample by replicate analyses of a batch of oil sample. Then statistically analyze the data to assign a mean value and uncertainty limit to the sample.

12.3 When QC/QA protocols are already established in the testing facility, these may be used to confirm the reliability of the test result.

12.4 When there is no QC/QA protocol established in the testing facility, guidance may be obtained from Practice D 6792.

**13. Procedure**

13.1 Verify or set the temperature control settings, as tested with the control standard, so the viscometer temperature reads the desired set point  $\pm 0.06^\circ\text{C}$  while the piston is in motion.

13.2 Remove the piston and clean the specimen from the measurement chamber as described in the viscometer manual.

13.3 Load the measurement chamber with sample using the volume listed in Table 1 related to the piston size being used for the viscosity range anticipated. To minimize contamination, and if sample volume allows, pre-wet the chamber and piston with the sample material and dry wipe with a lint free cloth.

13.4 Load the measurement chamber with a clean piston. The piston size should be selected such that the measured viscosity is between the minimum and maximum viscosity values listed in Table 1. If the reported result is outside of this range, the measurement shall be repeated using the appropriate piston size.

13.5 Start the reporting software in accordance with manufacturer’s instructions, which in turn will:

13.5.1 Allow the sample to equilibrate in the measurement chamber for at least 2 min while the piston is oscillating.

13.5.2 Ensure that temperature stability is within the criterion set in 6.2.

13.5.3 Measure the upward and downward piston travel times for each cycle and compute viscosity until the standard deviation as percent of mean, over the previous 20 dynamic viscosity computations, is less than 0.6%.

13.6 Record the average result from the last 20 computations.

**14. Calculation and Interpretation**

14.1 The calculation of dynamic viscosity and kinematic viscosity are computed and displayed automatically by the apparatus.

**15. Report**

15.1 Dynamic Viscosity result in mPa·s to three significant figures, as displayed by the apparatus.

15.2 Kinematic Viscosity result in  $\text{mm}^2/\text{s}$ , to three significant figures, as displayed by the apparatus.

15.3 Temperature in degrees Celsius, to the second decimal place, as displayed by the apparatus.

**16. Precision and Bias <sup>7</sup>**

16.1 The precision and bias of this test method as determined by the statistical examination of test results is as follows:

16.1.1 *Repeatability*—The difference between successive test results, obtained by the same operator with the same apparatus under constant operating conditions on identical test material would, in the long run, and in the normal and correct operation of the test method, exceed the following values only in one case in twenty:

	Percent of Mean
Dynamic viscosity	2.9
Kinematic viscosity	4.2

NOTE 1—This provisional repeatability was obtained from a sample set of ten used and ten fresh oils measured by seven laboratories at 40 and 100°C. Certified Reference Standards were included among the samples set.

16.1.2 *Reproducibility*—The reproducibility of this test method is being determined and will be available on or before December 14, 2009.

16.2 *Bias*—The average results for the standard liquid used to develop the repeatability statement agreed with the reference value within statistical error (see Table 2).

**17. Keywords**

17.1 dynamic viscosity; kinematic viscosity; oscillating piston; oscillating piston viscometer; viscosity

<sup>7</sup> Supporting data have been filed at ASTM International Headquarters and may be obtained by requesting Research Report RR: D02-1657.

**TABLE 2 Measurement Bias**

		Viscosity In mP•s						
ILS Average Value In mP•s	1.420	3.077	4.693	9.661	15.36	85.19	155.9	
Certified Reference Value	1.434	3.098	4.643	9.671	15.12	86.05	154.4	
		Viscosity In mm <sup>2</sup> /s						
ILS Average Value In mm <sup>2</sup> /s	1.856	3.869	5.747	11.71	18.16	99.76	184.8	
Certified Reference Value	1.853	3.901	5.706	11.83	18.00	100.8	180.0	

*ASTM International takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.*

*This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either approved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM International Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, at the address shown below.*

*This standard is copyrighted by ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States. Individual reprints (single or multiple copies) of this standard may be obtained by contacting ASTM at the above address or at 610-832-9585 (phone), 610-832-9555 (fax), or service@astm.org (e-mail); or through the ASTM website ([www.astm.org](http://www.astm.org)).*