



**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  
FORMULACIÓN DE ADITIVOS PARA EL ANÁLISIS DE LA AGREGACIÓN  
DE ASFALTENOS DE CRUDOS PESADOS

Que para obtener el grado de:

**DOCTOR EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA**

Presenta:

**M.C. Sergio Iván Padrón Ortega**

**D10070824**

**No. CVU 740202**

Director de tesis:

**Dra. Nohra Violeta Gallardo Rivas**

Co-Director de tesis:

**Dr. José Luis Mendoza de la Cruz**

Ciudad Madero, Tamaulipas

diciembre2023.

Ciudad Madero, Tamaulipas, 04/diciembre/2023

**OFICIO No. : U.146/22**  
**ASUNTO:** Autorización de  
impresión de tesis

**C. SERGIO IVÁN PADRÓN ORTEGA**  
**No. DE CONTROL D10070824**  
**PRESENTE**

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:

**"FORMULACIÓN DE ADITIVOS PARA EL ANÁLISIS DE LA AGREGACIÓN DE ASFALTENOS DE CRUDOS PESADOS"**

El Jurado está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTA:	DRA.	NOHRA VIOLETA GALLARDO RIVAS
SECRETARIA:	DRA.	ERNESTINA ELIZABETH BANDA CRUZ
PRIMER VOCAL:	DRA.	SILVIA BEATRIZ BRACHETTI SIBAJA
SEGUNDO VOCAL:	DR.	NELSON RANGEL VALDEZ
TERCER VOCAL:	DR.	LUIS FORTINO CISNEROS SINENCIO
SUPLENTE:	DR.	JOSÉ LUIS MENDOZA DE LA CRUZ
DIRECTORA DE TESIS:	DRA.	NOHRA VIOLETA GALLARDO RIVAS
CO-DIRECTOR:	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 \*NRV



# **Formulación de aditivos para el análisis de la agregación de asfaltenos de crudos pesados**

M.C. Sergio Iván Padrón Ortega

## **Resumen**

La industria petrolera debe enfrentar los problemas provocados por los fenómenos interfaciales, para manipular cualquier fluido es relevante conocer las características de este mismo y con ello determinar si éstas sufrirán algún cambio en el transcurso de su manejo; parte de esta información está inmersa en los análisis composicionales del crudo, los cuales aportan de manera agrupada las fracciones constituyentes, representados por el análisis SARA (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos). Estudiar a nivel experimental el tipo de estructura de los agregados que se pueden presentar en el crudo a diferentes condiciones de yacimiento y transporte, con la finalidad de desarrollar y optimizar el uso de aditivos. Cada muestra presenta un comportamiento de flujo diferente, el crudo CEP 1 presenta un ajuste al modelo de Ley de Potencia debido a que se trata de un fluido del tipo pseudoplástico, por otro lado, el crudo CEP 2 y CEP 3 se ajustan mejor al modelo de Herschel-Bulkley debido a que es un crudo con alto contenido parafínico, tiende a la estabilidad, el modelo Herschel-Bulkley incorpora el parámetro de punto de cedencia inicial, lo que aplica a este tipo de fluidos pseudoplásticos. Fue posible la identificación de los cromóforos presentes en el crudo CEP2 dando señales de compuestos bencénicos, nafténicos y de la banda Soret representando las porfirinas a bajas concentraciones (de 20 a 100 ppm). El efecto producido por líquidos iónicos con diferente heterociclo es factor para modificar las propiedades de transporte, relacionando los resultados de espectroscopía UV-vis, ya que los líquidos iónicos estudiados muestran efecto directo sobre los grupos cromóforos. La reología concluye que las propiedades de transporte se ven modificadas a ciertas condiciones de velocidad de corte y temperatura en los crudos estudiados encontrando condiciones de baja viscosidad dependiendo también del tipo de líquido iónico y la concentración en la que este es añadido.

# **Additives formulation for the asphaltene aggregation analysis of heavy crude oils**

M.C. Sergio Iván Padrón Ortega

## **Abstract**

The oil industry must face the problems caused by interfacial phenomena, as well as by the viscosity of crude oil in almost all its processes of interest. To handle any fluid it is relevant to know the characteristics of this fluid and thus determine whether they will undergo any change in the course of its handling; part of this information is immersed in the compositional analysis of crude oil, which provide grouped constituent fractions, represented by the SARA analysis (saturates, aromatics, resins and asphaltenes). Experimentally study the type of aggregate structure that can occur in crude oil at different reservoir and transport conditions, in order to develop and optimize the use of additives. Each sample presents a different flow behavior, CEP 1 crude oil presents an adjustment to the Power Law model because it is a pseudoplastic type fluid, on the other hand, CEP 2 and CEP 3 crude oil fit better to the Herschel-Bulkley model because it is a crude oil with high paraffinic content, it tends to stability, the Herschel-Bulkley model incorporates the initial yield point parameter, which applies to this type of pseudoplastic fluids. It was possible to identify the chromophores present in the CEP2 crude oil, giving signals of benzenic and naphthenic compounds and the Soret band representing porphyrins at low concentrations (from 20 to 100 ppm). The effect produced by ionic liquids with different heterocycle is a factor to modify the transport properties, relating the results of UV-vis spectroscopy, since the ionic liquids studied show direct effect on the chromophore groups. The rheology concludes that the transport properties are modified at certain conditions of shear rate and temperature in the crude oils studied, finding low viscosity conditions depending also on the type of ionic liquid and the concentration at which it is added.



# Índice General

	Contenido	Pág.
1	Introducción.....	1
1.1	Planteamiento del problema.....	1
1.2	Objetivo general.....	2
1.3	Objetivos específicos .....	2
1.4	Justificación del estudio.....	3
1.5	Organización de la tesis .....	3
2	Marco Teórico .....	5
2.1	Marco Teórico.....	5
2.1.1	El petróleo .....	5
2.1.2	Composición del petróleo.....	5
2.1.3	Análisis SARA .....	6
2.1.4	Clasificación del crudo por su índice de correlación.....	7
2.2	Asfaltenos .....	8
2.2.1	Agregación y deposición .....	10
2.3	Reología.....	11
2.3.1	Parámetros reológicos.....	13
2.3.2	Modelos reológicos .....	14
2.3.2.1	Modelo Herschel-Bulkley. ....	15
2.3.2.2	Modelo de Robertson-Stiff.....	15
2.4	Caracterización fisicoquímica.....	18
2.4.1	Densidad .....	18
2.4.2	Gravedad específica.....	18
2.4.3	Gravedad API.....	18

2.5	Análisis composicional .....	18
2.5.1	Cromatografía líquida de columna abierta, análisis SARA.....	18
2.5.2	Cromatografía de gases .....	19
2.6	Índice de refracción .....	19
2.6.1	Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) .....	19
2.6.2	Resonancia magnética nuclear (RMN).....	20
2.6.3	Dispersión dinámica de luz (DLS) .....	20
2.6.4	Espectroscopia ultravioleta visible (UV-vis).....	20
2.7	Líquidos iónicos.....	21
2.7.1	Clasificación y síntesis de líquidos iónicos .....	22
3	Antecedentes.....	23
4	Metodología.....	26
4.1	Síntesis de líquidos iónicos.....	26
4.2	Caracterización de líquidos iónicos .....	28
4.2.1	Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier .....	29
4.2.2	Espectroscopía de UV-vis .....	29
4.3	Crudos y asfaltenos .....	29
4.3.1	Caracterización .....	29
4.3.2	Densidad y gravedad API.....	30
4.3.3	Análisis composicional.....	30
4.3.3.1	Cromatografía de gases .....	30
4.3.3.2	Cromatografía líquida por columna abierta .....	30
4.3.4	Viscosidad .....	31
4.3.5	Dispersión de luz dinámica de crudos y asfaltenos .....	31
4.3.6	Espectroscopía UV-vis de crudos y asfaltenos.....	31

4.3.7	Espectroscopía FTIR de crudos y asfaltenos .....	32
4.4	Análisis de sistemas crudo-líquido iónico .....	33
4.4.1	Reología de sistemas crudo-líquido iónico.....	33
4.4.1.1	Crudo CEP 1.....	33
4.4.1.2	Crudo CEP 2.....	33
4.4.1.3	Crudo CEP 3.....	34
4.4.1.4	Comparación de sistemas de estudio.....	34
4.4.2	Dispersión de luz dinámica de sistemas crudo-líquido iónico .....	34
4.4.3	Espectroscopía UV-vis de sistemas crudo-líquido iónico .....	34
5	Análisis y Resultados .....	35
5.1	Síntesis de líquidos iónicos.....	35
5.2	Crudos y asfaltenos .....	35
5.2.1	Caracterización de crudos y asfaltenos.....	36
5.2.2	Densidad y gravedad API.....	36
5.2.3	Análisis composicional.....	37
5.2.3.1	Cromatografía de gases .....	37
5.2.3.2	Cromatografía líquida por columna abierta .....	38
5.2.4	Viscosidad .....	38
5.2.4.1	Viscosidad aparente.....	38
5.2.5	Dispersión de luz dinámica de crudos y asfaltenos .....	40
5.2.6	Espectroscopía UV-vis de crudos y asfaltenos.....	41
5.2.7	Espectroscopía FTIR de crudos y asfaltenos .....	45
5.3	Análisis de sistemas crudo-líquido iónico .....	47
5.3.1	Reología de sistemas crudo-líquido iónico.....	47
5.3.1.1	Crudo CEP 1.....	47

5.3.1.2	Crudo CEP 2.....	61
5.3.1.3	Crudo CEP 3.....	70
5.3.2	Dispersión de luz dinámica de sistemas crudo-líquido iónico .....	78
5.3.3	Espectroscopía UV-vis de sistemas crudo-líquido iónico .....	79
6	Conclusiones y Recomendaciones .....	87
	Bibliografía.....	89

# Índice de tablas

Contenido	Pág.
<b>Tabla 2.1.</b> Ecuaciones para calcular los parámetros reológicos de cada modelo [31].....	16
<b>Tabla 4.1.</b> Heterociclos de los líquidos iónicos utilizados.....	27
<b>Tabla 5.1.</b> Líquidos iónicos funcionalizado.....	35
<b>Tabla 5.2.</b> Grados API. ....	37
<b>Tabla 5.3.</b> Análisis de la composición de las muestras de crudo.....	38
<b>Tabla 5.4.</b> Análisis SARA de las muestras crudo.....	38
<b>Tabla 5.5.</b> Tamaño de agregados presentes en los crudos CEP 1 y CEP 2. ....	40
<b>Tabla 5.6.</b> Bandas FTIR para diferentes grupos funcionales [6]. ....	47
<b>Tabla 5.7.</b> Valores de $R^2$ para el ajuste del modelo Ley de Potencia del sistema CEP 1/L.I.1 1% a diferentes temperaturas.....	50
<b>Tabla 5.8.</b> Valores de $R^2$ para el ajuste del modelo Ley de Potencia del sistema CEP 1/L.I.1. 3% a diferentes temperaturas.....	52
<b>Tabla 5.9.</b> Valores de $R^2$ para el ajuste del modelo Ley de Potencia del sistema CEP 1/L.I.1. 5% a diferentes temperaturas.....	54
<b>Tabla 5.10.</b> Valores de $R^2$ para el ajuste del modelo Ley de Potencia del sistema CEP 1/L.I.2. 1% a diferentes temperaturas.....	56
<b>Tabla 5.11.</b> Valores de $R^2$ para el ajuste del modelo Ley de Potencia del sistema CEP 1/L.I.2. 3% a diferentes temperaturas.....	57
<b>Tabla 5.12.</b> Valores de $R^2$ para el ajuste del modelo Ley de Potencia del sistema CEP 1/L.I.2. 5% a diferentes temperaturas.....	60
<b>Tabla 5.13.</b> Valores de viscosidad [Pa*s] en los diferentes sistemas de CEP 1 a 30 °C y diferentes velocidades de corte.....	60
<b>Tabla 5.14</b> Valores de $R^2$ para los sistemas de CEP 2 adicionado. ....	69
<b>Tabla 5.15.</b> Valores de $R^2$ para los sistemas de CEP 3 adicionado. ....	78

**Tabla 5.16.** Tamaño de agregados presentes en los sistemas de crudos CEP 1 y CEP 2  
adicionados. .... 79

# Índice de figuras

	Contenido	Pág.
<b>Figura 2.1.</b>	Esquema representativo de la composición del petróleo. ....	6
<b>Figura 2.2.</b>	Características de asfaltenos C <sub>7</sub> y C <sub>5</sub> [7].....	9
<b>Figura 2.3.</b>	Estructura de algunos asfaltenos[wingrove]. ....	10
<b>Figura 2.4.</b>	Fenómeno de agregación de asfaltenos [9].....	11
<b>Figura 2.5.</b>	Deformación laminar de los fluidos sobre una superficie [27]. ....	12
<b>Figura 2.6.</b>	Comportamiento reológico de fluidos [27].....	12
<b>Figura 4.1. a)</b>	Obtención del p-toluensulfonato de 1-metil-3-hexilimidazolio (L.I.1), <b>b)</b>	
	Obtención del p-toluensulfonato de 1-hexil-2-metilpiridinio (L.I.2). ....	28
<b>Figura 5.1.</b>	Comportamiento de la densidad de los crudos extrapesados CEP1 y CEP2 en función de la temperatura y a presión atmosférica. ....	36
<b>Figura 5.2.</b>	Comportamiento de la densidad del crudo extrapesado CEP3 en función de la temperatura y a presión atmosférica. ....	37
<b>Figura 5.3.</b>	Viscosidad aparente del crudo CEP 1. ....	39
<b>Figura 5.4.</b>	Viscosidad aparente del crudo CEP 2. ....	39
<b>Figura 5.5.</b>	Viscosidad aparente del crudo CEP 3. ....	40
<b>Figura 5.6.</b>	Espectro UV-vis del crudo CEP 1, a las concentraciones de 20 a 100 mgL <sup>-1</sup> . ..	41
<b>Figura 5.7</b>	Espectro UV-vis del crudo CEP 2, a las concentraciones de 20 a 100 mgL <sup>-1</sup> . ..	42
<b>Figura 5.8</b>	Espectro UV-vis del crudo CEP 3, a las concentraciones de 20 a 100 mgL <sup>-1</sup> . ..	43
<b>Figura 5.9.</b>	Curva de calibración de los compuestos aromáticos, nafténicos y banda Soret del crudo CEP 1.....	44
<b>Figura 5.10</b>	Curva de calibración de los compuestos aromáticos (monoaromáticos y de dos anillos), nafténicos y banda Soret del crudo CEP 2. ....	44
<b>Figura 5.11.</b>	Curva de calibración de los compuestos aromáticos, nafténicos y banda Soret del crudo CEP 3.....	45



<b>Figura 5.12.</b> Asfaltenos precipitados con n-heptano a) crudo CEP1, b) crudo CEP2, c) crudo CEP3.....	46
<b>Figura 5.13.</b> Comportamiento de la viscosidad del sistema CEP 1/L.I.1 1% a diferentes temperaturas y velocidades de corte.....	48
<b>Figura 5.14.</b> Reograma del sistema CEP 1/L.I.1 1%.....	49
<b>Figura 5.15.</b> Ajuste del modelo de Ley de Potencia para el sistema CEP 1/L.I.1 1% .....	49
<b>Figura 5.16.</b> Comportamiento de la viscosidad del sistema CEP 1/L.I.1 3% a diferentes temperaturas y velocidades de corte.....	50
<b>Figura 5.17.</b> Reograma del sistema CEP 1/L.I.1 3%.....	51
<b>Figura 5.18.</b> Ajuste del modelo de Ley de Potencia para el sistema CEP 1/L.I.1 3% .....	51
<b>Figura 5.19</b> Comportamiento de la viscosidad del sistema CEP 1/L.I.1. 5% a diferentes temperaturas y velocidades de corte.....	52
<b>Figura 5.20.</b> Reograma del sistema CEP 1/L.I.1. 5%.....	53
<b>Figura 5.21.</b> Ajuste del modelo de Ley de Potencia para el sistema CEP 1/L.I.1. 5% .....	53
<b>Figura 5.22.</b> Comportamiento de la viscosidad del sistema CEP 1/L.I.2. 1% a diferentes temperaturas y velocidades de corte.....	54
<b>Figura 5.23.</b> Reograma del sistema CEP 1/L.I.2 1%.....	55
<b>Figura 5.24.</b> Ajuste del modelo de Ley de Potencia para el sistema CEP 1/L.I.2 1% .....	55
<b>Figura 5.25.</b> Comportamiento de la viscosidad del sistema CEP 1/L.I.2. 3% a diferentes temperaturas y velocidades de corte.....	56
<b>Figura 5.26.</b> Reograma del sistema CEP 1/L.I.2 3%.....	57
<b>Figura 5.27.</b> Ajuste del modelo de Ley de Potencia para el sistema CEP 1/L.I.2 3% .....	58
<b>Figura 5.28.</b> Comportamiento de la viscosidad del sistema CEP 1/L.I.2. 5% a diferentes temperaturas y velocidades de corte.....	58
<b>Figura 5.29.</b> Reograma del sistema CEP 1/L.I.2 5%.....	59
<b>Figura 5.30.</b> Ajuste del modelo de Ley de Potencia para el sistema CEP 1/L.I.2 5% .....	60

<b>Figura 5.31.</b> Comportamiento de la viscosidad del sistema CEP 2/L.I.1. 1% a diferentes temperaturas y velocidades de corte.....	62
<b>Figura 5.32.</b> Comportamiento de la viscosidad del sistema CEP 2/L.I.1. 3% a diferentes temperaturas y velocidades de corte.....	62
<b>Figura 5.33.</b> Comportamiento de la viscosidad del sistema CEP 2/L.I.1. 5% a diferentes temperaturas y velocidades de corte.....	63
<b>Figura 5.34.</b> Comportamiento de la viscosidad del sistema CEP 2/L.I.2. 1% a diferentes temperaturas y velocidades de corte.....	63
<b>Figura 5.35.</b> Comportamiento de la viscosidad del sistema CEP 2/L.I.2. 3% a diferentes temperaturas y velocidades de corte.....	64
<b>Figura 5.36.</b> Reograma del sistema CEP 2/L.I.1 1%.....	64
<b>Figura 5.37.</b> Reograma del sistema CEP 2/L.I.1 3%.....	65
<b>Figura 5.38.</b> Reograma del sistema CEP 2/L.I.1 5%.....	65
<b>Figura 5.39.</b> Reograma del sistema CEP 2/L.I.2 1%.....	66
<b>Figura 5.40.</b> Reograma del sistema CEP 2/L.I.2 3%.....	66
<b>Figura 5.41.</b> Ajuste del modelo de Ley de Potencia para el sistema CEP 2/L.I.1 1% .....	67
<b>Figura 5.42.</b> Ajuste del modelo de Ley de Potencia para el sistema CEP 2/L.I.1 3% .....	67
<b>Figura 5.43.</b> Ajuste del modelo de Ley de Potencia para el sistema CEP 2/L.I.1 5% .....	68
<b>Figura 5.44.</b> Ajuste del modelo de Ley de Potencia para el sistema CEP 2/L.I.2 1% .....	68
<b>Figura 5.45.</b> Ajuste del modelo de Ley de Potencia para el sistema CEP 2/L.I.2 3% .....	69
<b>Figura 5.46.</b> Comportamiento de la viscosidad del sistema CEP 3/L.I.1. 1% a diferentes temperaturas y velocidades de corte.....	70
<b>Figura 5.47.</b> Comportamiento de la viscosidad del sistema CEP 3/L.I.1. 3% a diferentes temperaturas y velocidades de corte.....	71
<b>Figura 5.48.</b> Comportamiento de la viscosidad del sistema CEP 3/L.I.1. 5% a diferentes temperaturas y velocidades de corte.....	71

<b>Figura 5.49.</b> Comportamiento de la viscosidad del sistema CEP 3/L.I.2. 1% a diferentes temperaturas y velocidades de corte.....	72
<b>Figura 5.50.</b> Comportamiento de la viscosidad del sistema CEP 3/L.I.2. 3% a diferentes temperaturas y velocidades de corte.....	72
<b>Figura 5.51.</b> Reograma del sistema CEP 3/L.I.1 1%.....	73
<b>Figura 5.52.</b> Reograma del sistema CEP 3/L.I.1 3%.....	73
<b>Figura 5.53.</b> Reograma del sistema CEP 3/L.I.1 5%.....	74
<b>Figura 5.54.</b> Reograma del sistema CEP 3/L.I.2 1%.....	74
<b>Figura 5.55.</b> Reograma del sistema CEP 3/L.I.2 3%.....	75
<b>Figura 5.56.</b> Ajuste del modelo de Ley de Potencia para el sistema CEP 3/L.I.1 1% .....	75
<b>Figura 5.57.</b> Ajuste del modelo de Ley de Potencia para el sistema CEP 3/L.I.1 3% .....	76
<b>Figura 5.58.</b> Ajuste del modelo de Ley de Potencia para el sistema CEP 3/L.I.1 5% .....	76
<b>Figura 5.59.</b> Ajuste del modelo de Ley de Potencia para el sistema CEP 3/L.I.2 1% .....	77
<b>Figura 5.60.</b> Ajuste del modelo de Ley de Potencia para el sistema CEP 3/L.I.2 3% .....	77
<b>Figura 5. 61.</b> Espectro UV-vis del crudo CEP1, a las concentraciones de 20 a 100 ppm... 80	
<b>Figura 5.62.</b> Señales de grupos cromóforos en crudo adicionado con L.I.1 a 50 ppm. ....	81
<b>Figura 5.63.</b> Señales de grupos cromóforos en crudo adicionado con L.I.2 a 50 ppm. ....	81
<b>Figura 5.64.</b> Espectro UV-vis del crudo CEP2, a las concentraciones de 20 a 100 ppm... 83	
<b>Figura 4.65.</b> Señales de grupos cromóforos en crudo adicionado con L.I.1 a 50 ppm (CEP 2).....	83
<b>Figura 5.66.</b> Señales de grupos cromóforos en crudo adicionado con L.I.2 a 50 ppm (CEP 2).....	84
<b>Figura 5.67.</b> Espectro UV-vis del crudo CEP3, a las concentraciones de 20 a 100 ppm... 84	
<b>Figura 5.68.</b> Señales de grupos cromóforos en crudo adicionado con L.I.1 a 50 ppm (CEP 3).....	85

**Figura 5.69.** Señales de grupos cromóforos en crudo adicionado con L.I.2 a 50 ppm (CEP 3)..... 85

# Nomenclatura

## Símbolo

$\tau$	Esfuerzo de corte
$\gamma$	Velocidad de corte
$k$	Índice de consistencia
$n$	Índice de comportamiento
$\mu$	Viscosidad
$\tau_0$	Punto de cedencia
$\rho$	Densidad
GE	Gravedad específica
°API	Grados API
T	Temperatura
P	Presión
F	Flujo o gasto volumétrico

# 1 Introducción

El petróleo es en la actualidad una fuente de energía y materia prima importante para el comercio entre países, más de la mitad de la energía que mantiene viva nuestra civilización proviene de esta fuente no renovable. Por tanto, es un recurso estratégico y la falta de un mercado provocará un declive de la economía global.

La industria petrolera enfrenta fenómenos de interfaz y problemas causados por la viscosidad del petróleo crudo en casi todos los procesos relacionados. Manipular un fluido requiere comprender sus propiedades para determinar si esas propiedades cambian durante la manipulación; parte de esta información está contenida en el análisis composicional del petróleo crudo suministrado en los grupos representados por el análisis SARA (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos).

El desarrollo de productos químicos se ha convertido en un área importante de investigación para el refinado de petróleo en los fenómenos de transporte, ya que poseen propiedades que ofrecen muchas ventajas potenciales sobre los disolventes orgánicos tradicionales y pueden utilizarse en la síntesis de compuestos orgánicos como, por ejemplo, los líquidos iónicos; así como en mezclas de extracción de componentes individuales sin necesidad de elevar la temperatura.

Debido a las propiedades catalíticas de los líquidos iónicos, existe gran interés en evaluar su uso en procesos de mejoramiento de crudos pesados, lo cual es un paso esencial para la obtención de productos de mayor valor como el combustible.

Actualmente, existe un número cada vez mayor de publicaciones que evalúan el uso de líquidos iónicos en áreas como exploración, minería, transporte y refinación.

## 1.1 Planteamiento del problema

La formación de depósitos de asfaltenos que obstruyen los pozos y las tuberías de producción genera mayores costos, pérdida de producción y afecta la economía del proceso de recuperación de petróleo. El petróleo crudo es una mezcla compleja de compuestos con

diferentes composiciones de compuestos saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos; dependiendo del origen, dicha composición tiene un efecto directo sobre la viscosidad del crudo debido a la interacción de los componentes. Para una mejor gestión, es importante obtener información sobre la composición y comportamiento del petróleo crudo, lo que puede mejorar el consumo energético del petróleo crudo en diversos procesos, como los procesos de extracción y transporte.

Actualmente un alto porcentaje de las reservas de petróleo en México son del tipo pesado con el 52.4%, según información obtenida de la Secretaría de Energía, por lo que es importante generar información sobre el comportamiento de este tipo de crudos. Este estudio proporciona un análisis de factibilidad sobre la composición del petróleo crudo y la identificación de los tipos de aglomerados formados durante el proceso de transporte mediante la simulación de diversas condiciones experimentales de presión, temperatura, flujo, tipo de muestra y concentración de aditivo; estudiando así los efectos de los líquidos iónicos comerciales y desarrollando líquidos iónicos experimentales basados en los tipos de aglomeraciones que se encuentran en el petróleo crudo.

## 1.2 Objetivo general

Formular aditivos para el análisis de la agregación de asfaltenos de crudos extrapesados, con la finalidad de desarrollar y optimizar el uso de aditivos dependiendo el tipo de agregación presente simulando las condiciones de operación y transporte.

## 1.3 Objetivos específicos

- Determinar las propiedades fisicoquímicas (densidad, viscosidad, composición química, etc.) de las muestras de crudo a condiciones experimentales de yacimiento y transporte.
- Determinar las propiedades reológicas de los crudos a condiciones experimentales de yacimiento y transporte en equipo con celda de presión y un equipo capilar de alta presión.
- Ajustar el comportamiento reológico de las muestras al modelo que corresponda de manera óptima



- Identificar de manera cualitativa y cuantitativa el tipo de agregados de asfaltenos que están presentes en las muestras de estudio.
- Síntesis y caracterización de los aditivos del tipo iónico.
- Estudiar el comportamiento fisicoquímico y reológico de los crudos modificado con aditivos.

#### 1.4 Justificación del estudio

En la producción, transporte y procesamiento del petróleo, existen problemas generados por el depósito de asfaltenos tanto en subsuelo como en superficie, afectando la explotación efectiva de los yacimientos petrolíferos. Factores como el comportamiento de la viscosidad del petróleo, presenta una naturaleza dinámica a medida que fluye el crudo desde el yacimiento hasta la superficie existen cambios de presión y temperatura durante la producción, lo cual se manifiesta en el taponamiento del pozo y la línea de producción. Teniendo en cuenta estas variaciones y la composición del crudo, puede suceder que cuando la presión y la temperatura disminuyan, el crudo se separe en dos o tres fases (gas-liquido o gas-liquido-sólido), mientras se encuentra en movimiento a través de la tubería de producción. Sin embargo, los parámetros como la presión, la temperatura y el flujo modifican notablemente el comportamiento de la viscosidad de los crudos.

El estudio de los aglomerados formados por los depósitos de asfaltenos en el crudo es de considerable importancia en la industria del petróleo. Parámetros como la presión, temperatura, gasto volumétrico, tipo de muestra, composición de un agente químico adicionado, entre otros, proporcionan información relevante sobre el desarrollo de líquidos iónicos que actúen de manera eficiente sobre el crudo a condiciones experimentales durante el proceso de transporte.

#### 1.5 Organización de la tesis

El presente trabajo está dividido en seis capítulos, el capítulo 1 trata la introducción, dando una breve descripción del trabajo, así como marcar el punto de partida para la realización de este. Enseguida, el capítulo 2 se refiere al marco teórico, el cual habla acerca de los conceptos de manera puntual para entender el trabajo de investigación. Los antecedentes

que sirvieron para el desarrollo del trabajo están presentes en el capítulo 3, Posteriormente se encuentran los capítulos 4 y 5, los cuales hablan de la metodología y los resultados respectivamente. El capítulo 6 da las conclusiones a las que se llegaron después de analizar y correlacionar cada una de las metodologías realizadas para este trabajo.

---

## 2 Marco Teórico

### 2.1 Marco Teórico

#### 2.1.1 El petróleo

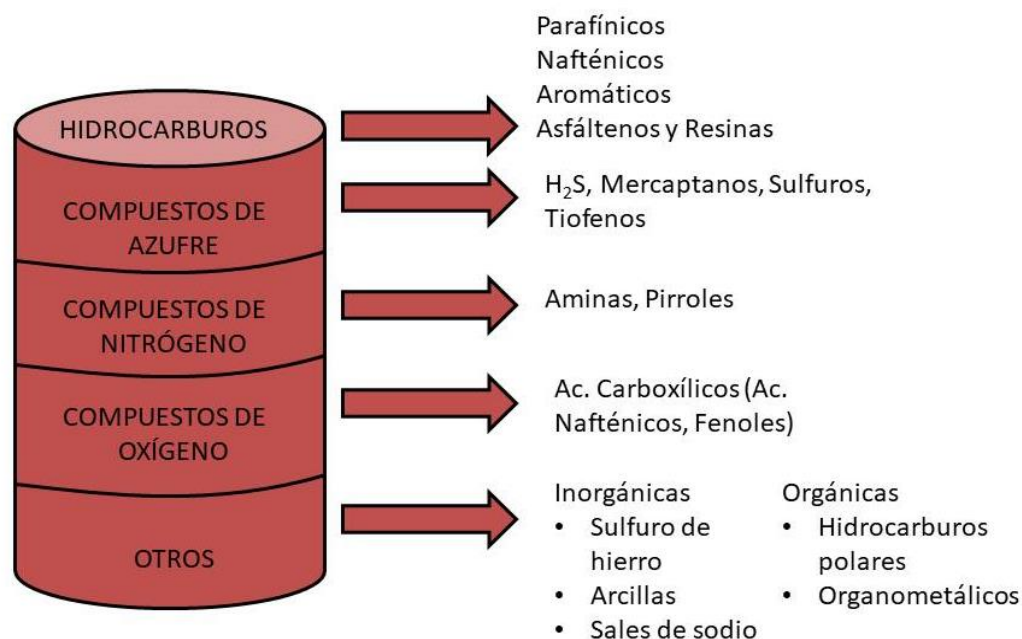
El petróleo [1] se define como "una mezcla natural de hidrocarburos que puede existir como sólido, líquido o gas dependiendo de la presión y temperatura a la que se somete". El petróleo y los hidrocarburos líquidos y gaseosos suelen resultar de la sedimentación. La materia orgánica se asienta y se acumula en una serie de transformaciones que se producen en el subsuelo durante el proceso.

#### 2.1.2 Composición del petróleo

El petróleo es una mezcla de hidrocarburos que incluye: hidrocarburos líquidos, que constituyen la mayoría; los hidrocarburos gaseosos, especialmente el metano, el acetileno y el butano, suelen almacenarse bajo tierra a alta presión; los hidrocarburos sólidos, como el betún disuelto en hidrocarburos líquidos, son los únicos hidrocarburos que penetran en las rocas superficiales, mientras que otros hidrocarburos más volátiles se dispersan en la atmósfera.

Además de los hidrocarburos, el aceite contiene nitrógeno, azufre, oxígeno, colesterol, clorofila y derivados del hemo (porfirinas), así como oligoelementos vanadio, níquel, cobalto y molibdeno. El aceite presenta polarización de espín debido al compuesto orgánico nombrado, lo que indica claramente que se trata de un compuesto de origen orgánico, formado a partir de restos de animales y plantas.

En la siguiente clasificación mostrada en la figura 2.1. se pretenden abarcar todos los componentes del petróleo debido a sus respectivas propiedades, teniendo en cuenta que las proporciones de las sustancias puras individuales varían dependiendo de los elementos que componen el petróleo crudo [1].



**Figura 2.1.** Esquema representativo de la composición del petróleo.

### 2.1.3 Análisis SARA

El petróleo crudo contiene diversos compuestos que se pueden dividir en compuestos saturados, compuestos aromáticos, resinas y asfaltenos (SARA) según sus propiedades de solubilidad y adsorción. Las definiciones de cada grupo químico se dan a continuación [2, 3].

**Saturados:** mezclas de parafinas y naftenos, a veces con alquenos, se pasan a través de una columna de sílice-alúmina y se filtran con n-heptano.

**Aromáticos:** Mezcla de hidrocarburos aromáticos de 1 a 6 anillos de color amarillo y filtrados a través de una columna de sílice-alúmina con n-heptano.

**Resina:** Mezcla de compuestos polares que contienen átomos de oxígeno, nitrógeno y azufre y filtrados a través de una columna de sílice-alúmina con cloroformo y cloruro de

metileno. **Asfaltenos:** Mezcla de compuestos polares insolubles en n-heptano que contienen átomos de oxígeno, nitrógeno y azufre de alto peso molecular.

#### 2.1.4 Clasificación del crudo por su índice de correlación

Este tipo de clasificación viene determinada por el proceso de destilación del aceite. El petróleo crudo con un contenido de parafina inferior al 2% se puede llamar asfaltenos, mientras que el petróleo crudo con un contenido de parafina superior al 5% se puede llamar parafina. Los asfaltenos son una de las fracciones no volátiles del petróleo crudo con un punto de fusión incierto, y sus complejas propiedades impiden que se definan químicamente [4]. Dado que los problemas operativos que causan están relacionados con su solubilidad, es conveniente definirlos en términos de criterios de solubilidad. Estos compuestos se separan (o precipitan) de la mezcla original (petróleo crudo o petróleo residual) utilizando disolventes apolares (principalmente nafta de bajo punto de ebullición, éter de petróleo, pentano, hexano, heptano, etc.) [5, 6].

Si los resultados del análisis del yacimiento son positivos, los ingenieros comienzan a diseñar un sistema de producción que transporte eficientemente los fluidos desde la formación a los pozos, líneas de flujo, equipos de producción, etc. Durante este proceso, el fluido del yacimiento experimenta cambios de temperatura y presión que son significativamente diferentes de las condiciones locales iniciales [7]. Algunos factores que pueden influir en la precipitación de asfaltenos son los siguientes:

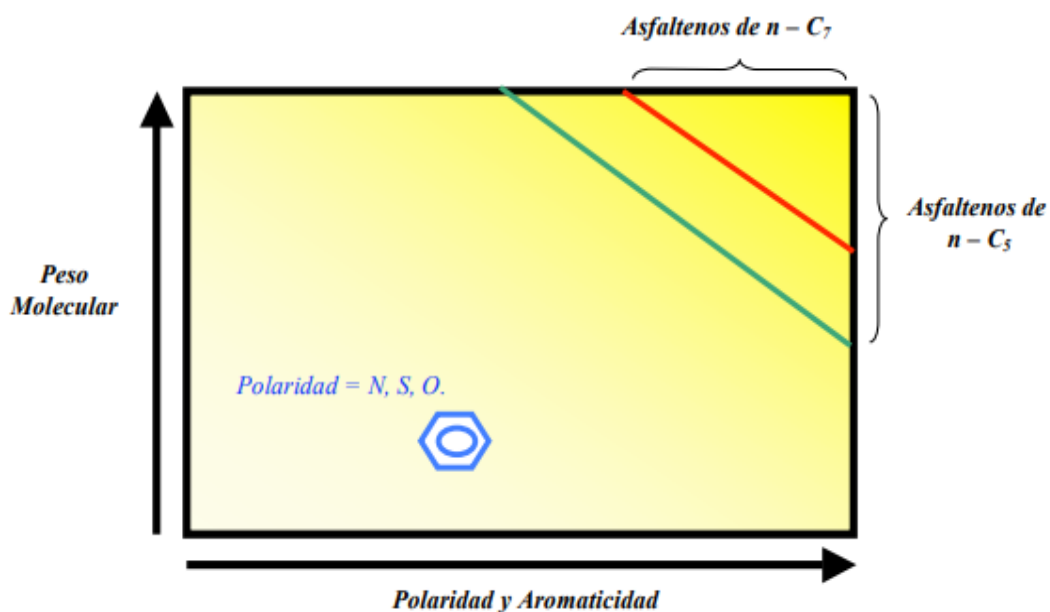
- **Temperatura:** está directamente relacionada con la solubilidad de los componentes del petróleo crudo, como las resinas y la acedera [8]. Ospino [9] indicó que a medida que aumenta la temperatura de formación, la solubilidad de las resinas en n-alcános aumenta proporcionalmente y como resultado, los asfaltenos disminuyen su solubilidad en el petróleo crudo. Si las solubilidades de los componentes del petróleo crudo (excepto los asfaltenos) disminuyen, el equilibrio termodinámico de las micelas de resina-asfalteno se vuelve inestable y se agregan en forma de flóculos.
- **Presión:** directamente relacionada con la densidad del petróleo crudo en condiciones isotérmicas [10]. Las moléculas de la fase líquida y las micelas de

asfaltenos de resina difieren en promedio, y esto es mayor a bajas densidades, lo que resulta en interacciones menos atractivas que precipitan los asfaltenos [11]. El efecto de la presión es más severo cuando el petróleo es rico en fracciones ligeras y está cerca de su punto de burbuja [12, 13], porque la caída de presión en el petróleo crudo al llegar a este punto promueve la expansión de los componentes más ligeros como los n-alcenos. Rodríguez et al. [14] mencionaron que una disminución en el volumen molar de compuestos ligeros en el petróleo crudo significa una disminución en la densidad del líquido y, en consecuencia, una disminución en la solubilidad de los asfaltenos. Es bien conocido que la formación de depósitos de asfalto debido a cambios de presión es un problema en yacimientos, pozos e instalaciones de superficie, donde el frente de formación es el área más afectada por la reducción de presión [15].

- **Factores cinéticos:** son causados por un aumento o disminución del flujo durante el procesamiento, lo que puede provocar la descomposición de los asfaltenos y micelas de resina; Este cambio en la energía cinética del fluido también contribuye a los cambios en la presión del petróleo crudo [16].

## 2.2 Asfaltenos

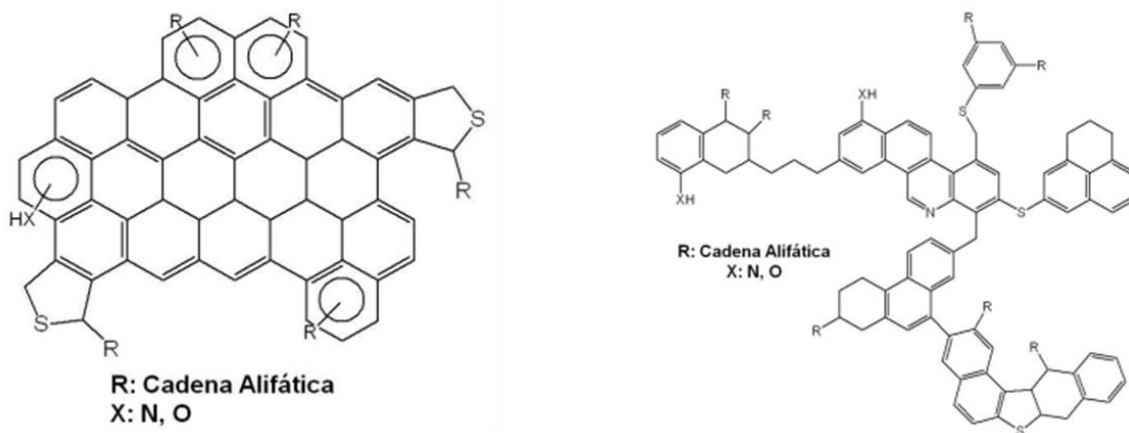
Los asfaltenos tienen diferentes estructuras elementales según el petróleo crudo del que derivan. Existe una diferencia significativa entre los asfaltenos precipitados con n-heptano y los asfaltenos precipitados con n-pentano, el primero tiene una relación H/C más baja, lo que indica una mayor aromaticidad; las relaciones N/C, O/C y S/C de los asfaltenos precipitados con n-heptano son generalmente mayores debido a la mayor proporción de heteroátomos en esta fracción. La figura 2.2 muestra gráficamente las principales características de las fracciones de asfaltenos C5 (precipitado con n-pentano) y C7 (precipitado con n-heptano) y su relación con el peso molecular [48]; donde los asfaltenos presentarán un mayor o menor peso molecular con relación a su polaridad y aromaticidad, dependiendo el tipo de disolvente utilizado para su precipitación.



**Figura 2.2.** Características de asfaltenos  $C_7$  y  $C_5$  [48].

El alto contenido de heteroátomos permite establecer ciertas similitudes entre los asfaltenos y los querógenos (productos de la descomposición microbiana de la materia orgánica), hasta el punto de que una de las hipótesis que intenta explicar el origen de los asfaltenos los presenta como mediadores del estado intermedio maduro entre querógenos e hidrocarburos ligeros [46]. Acevedo y colaboradores [51], encontraron que todos los asfaltenos estudiados tenían relaciones C/H y N/C similares independientemente del petróleo crudo del que derivaban, lo que sugiere que pueden tener una composición relativamente definida. A medida que aumenta el peso molecular de la fracción de asfaltenos, también aumentan la aromaticidad y el número de heteroátomos. Generalmente, se considera que la estructura de los asfaltenos consiste en un núcleo aromático fusionado en el que las cadenas laterales alquílicas y los heteroátomos se incorporan en muchas estructuras cíclicas. Los sistemas aromáticos fusionados pueden contener de 4 a 20 anillos de benceno [43,47]. La figura 2.3 muestra la estructura de algunos asfaltenos.



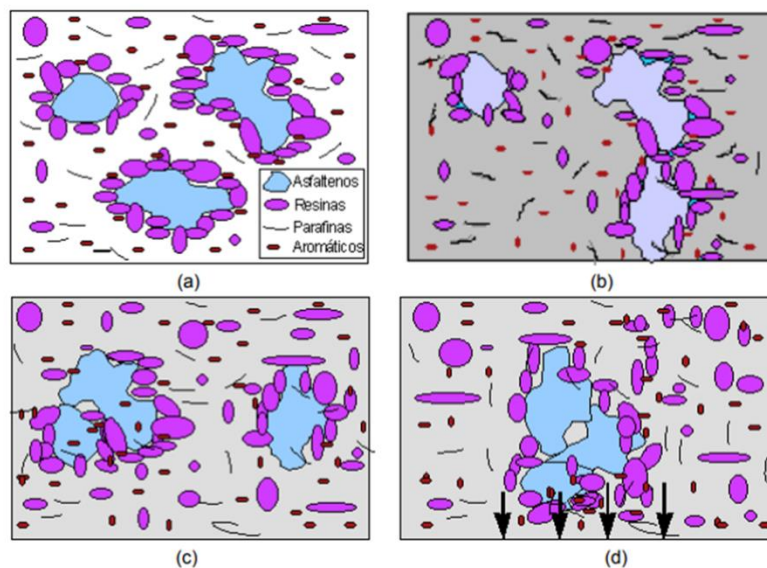


**Figura 2.3.** Estructura de algunos asfaltenos [57].

### 2.2.1 Agregación y deposición

Considerados la fracción pesada del petróleo crudo, los asfaltenos existen en suspensiones coloidales en el petróleo porque las superficies de las partículas dispersas en la fase continua, como el petróleo, están completamente rodeadas de resinas en forma de micelas, posteriormente, estos se dispersan en el petróleo crudo según un movimiento aleatorio llamado movimiento browniano (ver figura 2.4 a). Las resinas son responsables de la separación y estabilidad del sistema porque las fuerzas electrostáticas de repulsión son mayores que las fuerzas de atracción de Van der Waals. Sin embargo, si se introducen disolventes ionizados (por ejemplo, n-pentano, tolueno, etc.) en este sistema de estabilización coloidal o se crean algunas perturbaciones físicas y químicas en el campo petrolero (por ejemplo, lo que sucede en la producción de pozos petroleros), los cambios en la concentración de las moléculas de resina se producirán porque algunas resinas salen de las micelas y cambian la estabilidad de las partículas de asfaltenos suspendidas en el petróleo, lo que resulta en un debilitamiento de las fuerzas repulsivas y una interacción entre los asfaltenos. Por lo tanto, cuando dos partículas de asfalto entran en contacto browniano en la región libre de la resina, se pegarán y formarán un grupo de asfaltenos de bipartículas que se difundirán en el sistema y posiblemente permanecerán adheridos a otros individuos de las partículas u otros agregados. En el petróleo se encuentran varios tamaños de asfaltenos (ver figura 2.4 b y c), este fenómeno se llama agregación; en otras palabras, la agregación es el proceso mediante el cual partículas individuales o grupos de partículas se

adhieren a otras partículas o grupos de asfaltenos, dando como resultado la formación de agregados. A medida que el proceso de agregación avanza con el tiempo, el número de partículas individuales y agregados de asfaltenos disminuye a medida que se combinan para formar agregados más grandes y pesados. Factores adicionales como la gravedad, la adsorción, etc. también hacen que las partículas y agregados de asfaltenos se depositen en el fondo y se adhieran a la pared de la tubería. Este fenómeno se llama deposición orgánica (ver figura 2.4 d).

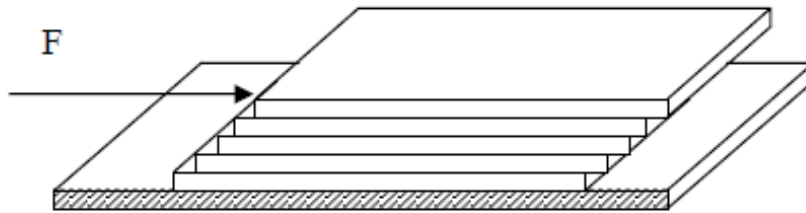


**Figura 2.4.** Fenómeno de agregación de asfaltenos [9].

### 2.3 Reología

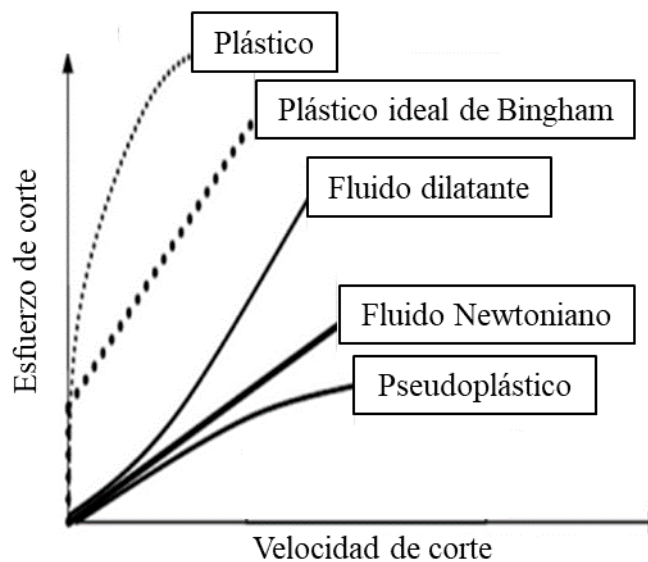
El término reología fue acuñado por Eugene Bingham en 1920 y se refiere al estudio del flujo y deformación de la materia; estos estudios se han centrado principalmente en líquidos [17]. El estudio de la reología de los materiales se ocupa de propiedades como la viscosidad, la plasticidad, los coeficientes de tensión, así como encontrar ecuaciones constitutivas para la modelación del comportamiento de materiales. Las tensiones que hacen que los fluidos se deformen son tensiones tangenciales o cortantes, y las deformaciones se reflejan en el flujo del fluido; la deformación laminar se puede observar

colocando un líquido en la superficie y aplicando una tensión tangencial, como se muestra en la figura 2.5.



**Figura 2.5.** Deformación laminar de los fluidos sobre una superficie [17].

La deformación o flujo de un fluido está relacionado con una de las propiedades más familiares estudiadas en reología, a saber, la viscosidad, que se define como la resistencia del fluido al esfuerzo cortante; el comportamiento de la viscosidad está estrechamente relacionado con las propiedades del fluido. fluido, que puede ser newtoniano o no newtoniano. El tipo newtoniano tiene una viscosidad constante, es decir, el comportamiento de la viscosidad no cambia a medida que el fluido se mueve. La figura 2.6 muestra cierto comportamiento reológico de los líquidos.



**Figura 2.6.** Comportamiento reológico de fluidos [17].

### 2.3.1 Parámetros reológicos

Para definir los parámetros reológicos se debe considerar el flujo laminar, donde el fluido se define como un sistema de varias capas que se deslizan entre sí.

- **Esfuerzo cortante ( $\tau$ ):** La resistencia de un fluido al movimiento deslizante de sus capas cuando se aplica una fuerza tangencial a su superficie laminar. Tiene unidades de potencia en el área.
- **Velocidad de corte ( $\gamma$ ):** La diferencia de velocidad entre dos capas dividida por la distancia entre ellas. Tiene unidades de velocidad y longitud.
- **Viscosidad ( $\mu$ ):** Capacidad de un fluido para resistir la deformación. En términos matemáticos, es una relación proporcional entre el esfuerzo cortante y la velocidad de corte. Si el fluido es no newtoniano y no lineal, tiene una viscosidad diferente para cada velocidad de corte, llamada viscosidad absoluta. La viscosidad plástica generalmente se interpreta como la parte de la resistencia al flujo debido a la fricción mecánica y está influenciada por la concentración de partículas sólidas, el tamaño y la forma de las partículas sólidas y la viscosidad de la fase líquida [23].
- **Punto de cedencia ( $\tau_0$ ):** El esfuerzo cortante mínimo necesario para deformar un fluido. Representa el valor del esfuerzo cortante a una tasa de deformación cero. Su valor aumenta al aumentar el contenido de sólidos y disminuye al aumentar el contenido de agua o agentes dispersantes.
- **Índice de comportamiento ( $n$ ):** Indica la desviación del comportamiento reológico de un fluido respecto al de un fluido newtoniano. Es decir, cuanto más alejado esté el valor de  $n$  de 1, más pronunciadas serán las propiedades no newtonianas del fluido.
- **Índice de consistencia ( $K$ ):** Representación numérica de la consistencia de un líquido, que es una medida indirecta de la viscosidad, pero cuya unidad depende de  $n$ . A medida que  $k$  aumenta, el líquido se vuelve más espeso o viscoso [24].

### 2.3.2 Modelos reológicos

Un modelo reológico es una relación matemática que permite caracterizar las propiedades reológicas de un líquido y estudiar la deformación a determinadas velocidades de corte. La reología permite el análisis de la hidráulica en perforación rotativa. Los modelos de plasticidad de Bingham y los modelos de ley potencial se utilizan a menudo para este propósito porque las ecuaciones de flujo son simples y los parámetros involucrados son fáciles de estimar. Sin embargo, algunos autores [22-26] argumentaron que estos modelos no siempre son capaces de describir fluidos en un amplio rango de velocidades de corte y extendieron el análisis a otros modelos reológicos. En este estudio se seleccionaron tres modelos reológicos según el tipo de petróleo crudo que se está tratando y los parámetros reológicos involucrados en cada modelo: plástico de Bingham, ley de potencia, Herschel-Bulkley. Sus respectivas definiciones son las siguientes:

#### **Modelo plástico de Bingham.**

Es un modelo de dos parámetros definido por la ecuación 1.1, muy usado en la industria.

$$\tau = \tau_y + \mu_p \cdot \gamma \quad (1.1)$$

donde:

$\tau$ : esfuerzo de corte,

$\tau_y$ : punto de cedencia,

$\mu_p$ : viscosidad plástica,

$\gamma$ : velocidad de corte.

Un fluido plástico de Bingham no comienza a fluir hasta que el esfuerzo cortante aplicado excede un valor mínimo  $\tau_y$ . A partir de este punto, el cambio en el esfuerzo cortante es proporcional a la velocidad de corte y la constante de proporcionalidad es la viscosidad plástica ( $\mu_p$ ) [26-30]. El modelo es lo suficientemente preciso para muchas pastas y suspensiones finas porque estos tipos de fluidos se comportan como sólidos hasta que alcanzan el límite elástico y luego asumen un comportamiento similar a los fluidos newtonianos.

#### **Modelo ley de potencia.**

Es un modelo de dos parámetros y la viscosidad absoluta disminuye al aumentar la velocidad de corte. La relación entre la velocidad de corte y el esfuerzo cortante viene dada por la ecuación 1.2:

$$\tau = K\gamma^n \quad (1.2)$$

donde:

$\tau$ : esfuerzo de corte,

$\gamma$ : velocidad de corte,

$K$ : índice de consistencia,

$n$ : índice de comportamiento.

No existe un término para el punto de cedencia por tanto bajo este modelo de los fluidos comienzan a fluir a una tasa de corte cero [26-30].

#### 2.3.2.1 Modelo Herschel-Bulkley.

Es el resultado de combinar teoría y práctica en el modelo plástico Bingham y el de ley potencia. La ecuación 1.3 describe el comportamiento del fluido regido por este modelo:

$$\tau = \tau_y + K\gamma^n \quad (1.3)$$

donde:

$\tau$ : esfuerzo de corte,

$\tau_y$ : punto de cedencia,

$\gamma$ : velocidad de corte,

$K$ : índice de consistencia,

$n$ : índice de comportamiento.

En este modelo, los parámetros  $n$  y  $K$  se definen de la misma manera que en la ley de potencia. En el caso especial de  $n = 1$ , el modelo se convierte en el modelo de plasticidad de Bingham; cuando  $\tau_y = 0$ , el modelo se convierte en un modelo de ley potencial [23, 27, 29-31].

#### 2.3.2.2 Modelo de Robertson-Stiff.

Fue propuesto en 1979 como un modelo híbrido de la ley de potencia y el de plástico Bingham para representar lechadas y lodos de cemento. La ecuación 1.4 lo describe:

$$\tau = k (\gamma_o + \gamma)^n \quad (1.4)$$

donde:

$\tau$ : esfuerzo de corte,

$\gamma_o$ : corrección de la velocidad de corte,

$\gamma$ : velocidad de corte,

$k$ : índice de consistencia,

$n$ : índice de comportamiento.

El parámetro  $\gamma_o$  se toma como una corrección de la velocidad de corte de modo que  $\gamma_o \gamma$ , representa la velocidad de corte requerida para que un fluido puramente pseudoplástico produzca el límite elástico del modelo de Bingham. Las definiciones de los parámetros  $n$  y  $K$  son las mismas que en las leyes de potencia [30-32]. Los modelos ya mencionados dependen de ciertos parámetros a calcular, la tabla 2.1 muestra cómo calcularlos.

**Tabla 2.1.** Ecuaciones para calcular los parámetros reológicos de cada modelo [21].

Modelo	Parámetros	Ecuación
Plástico Bingham	$\mu_p = \frac{\tau_2 - \tau_1}{\gamma_2 - \gamma_1}$	(1.5)
	$\tau_o = \tau_1 - \mu_p \gamma_1$	(1.6)
Ley de potencia	$n = \frac{\log\left(\frac{\tau_2}{\tau_1}\right)}{\log\left(\frac{\gamma_2}{\gamma_1}\right)}$	(1.7)
	$k = \left(\frac{\tau_1}{\gamma_1^n}\right)$	(1.8)
	$0 = (\tau_1 - \tau_3) + \gamma_3^m \left(\frac{\tau_2 - \tau_1}{\gamma_2^m - \gamma_1^m}\right) - \gamma_1^m \left(\frac{\tau_2 - \tau_1}{\gamma_2^m - \gamma_1^m}\right)$	(1.9)



Herschel-Bulkley	$k = \frac{\tau_2 - \tau_1}{\gamma_2^m - \gamma_1^m}$	(1.10)
------------------	---	--------

**Tabla 2.1.** Ecuaciones para calcular los parámetros reológicos de cada modelo [21].  
(Continuación)

Herschel-Bulkley	$\tau_y = \tau_1 - k\gamma_1^m$	(1.11)
Robertson-Stiff	$0 = \left[ \frac{\tau_1}{(\gamma_0 + \gamma_1)^n} \right] (\gamma_0 + \gamma_3)^n - \tau_3$	(1.12)
	$\gamma_0 = \frac{\gamma_2 - \gamma_1 (\tau_2 / \tau_1)^{1/n}}{(\tau_2 / \tau_1)^{1/n} - 1}$	(1.13)
	$k = \frac{\tau_1}{(\gamma_0 + \gamma_1)^n}$	(1.14)

## 2.4 Caracterización fisicoquímica

### 2.4.1 Densidad

La densidad es una propiedad universal de toda la materia, cada sustancia tiene un valor específico que permite identificarla o distinguirla de otras sustancias. Es una propiedad de la resistencia, cuyo valor depende de la temperatura y la presión.

### 2.4.2 Gravedad específica

Se define como la relación entre la densidad de un líquido y la densidad del agua a una presión y temperatura. En general, la gravedad específica del petróleo crudo oscila entre 0.75 y 1.01.

### 2.4.3 Gravedad API

Es una medida de densidad que describe qué tan pesado o liviano se compara el petróleo con el agua. Si el grado API (Instituto Americano del Petróleo) es superior a 10, es más ligero que el agua, por tanto, flotará en el agua; también se utiliza para comparar la densidad de fracciones derivadas del petróleo. La fórmula utilizada para obtener la gravedad API es la 1.15:

$$API = (141,5/GE) - 131,5 \quad (1.15)$$

donde GE es la gravedad específica, la relación entre la densidad absoluta de una sustancia y la densidad de una sustancia estándar en la que los líquidos son agua y los gases son aire.

## 2.5 Análisis composicional

### 2.5.1 Cromatografía líquida de columna abierta, análisis SARA

Es un método de caracterización de crudos pesados basado en el fraccionamiento, donde la muestra se divide en cantidades más pequeñas, dándole a cada fracción una composición diferente. El fraccionamiento se basa en la solubilidad de los componentes de hidrocarburos en los diversos disolventes utilizados en esta prueba. Cada fracción consta de una clase de solubilidad que contiene varias especies con diferentes pesos moleculares. El método utilizado es el ASTM D-2007 Standard Test Method for Characteristic Groups in Rubber

Extender and Processing Oils and Other Petroleum-Derived Oils by the Clay-Gel Absorption Chromatographic Method [2].

### 2.5.2 Cromatografía de gases

De las técnicas cromatográficas utilizadas con fines analíticos, la cromatografía de gases es probablemente la más utilizada; ninguna técnica analítica puede ofrecer el poder de separación o la sensibilidad al analizar compuestos volátiles. Por otro lado, el hecho de que las mezclas se separen en fase gaseosa con esta técnica determina los límites de su uso, que se caracteriza básicamente por la estabilidad térmica de los compuestos a separar. Generalmente, la cromatografía de gases se utiliza sólo para la separación de compuestos con un peso molecular inferior a 1000 gramos por mol a una temperatura de funcionamiento máxima de aprox. 400°C; dentro de estos límites, como se mencionó anteriormente, la única limitación es la estabilidad térmica de la muestra.

## 2.6 Índice de refracción

Es una medida de la disminución de la velocidad de la luz a medida que viaja a través de un medio homogéneo. Más precisamente, es el cambio de fase por unidad de longitud, es decir el número de onda en el medio será  $n$  veces mayor que el número de onda en el vacío

Por ejemplo, medir el índice de refracción con un refractómetro puede revelar la composición o pureza de una muestra.

### 2.6.1 Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)

La energía infrarroja hace que los átomos moleculares orgánicos se tuerzan, doblen, giren y vibren; cuando la radiación se absorbe, se convierte en energía rotacional vibratoria. Cuando se detecta y cuantifica, muestra las bandas y líneas espectrales características de determinados compuestos, permitiéndonos observar los grupos funcionales que componen la estructura de la muestra.

Aunque el espectro infrarrojo es característico de toda la molécula, se pueden identificar grupos individuales. De hecho, ciertos grupos de átomos producen bandas de energía muy similares en el mismo número de onda, independientemente de la estructura que mantenga

el resto de la molécula. Este fenómeno está asociado con moléculas que tienen números de onda que están directamente relacionadas con su movimiento de rotación y vibración. Las intensidades de estas bandas representativas se pueden expresar como transmitancia (T) o absorbancia (A) [20].

#### 2.6.2 Resonancia magnética nuclear (RMN)

Es un método espectroscópico basado en las propiedades magnéticas de los núcleos atómicos y más comúnmente en las propiedades de los núcleos de hidrógeno. Afortunadamente, los electrones producen modificaciones débiles pero observables, estos efectos electrónicos conducen a cambios químicos y constantes de acoplamiento, lo que permite estudios detallados de la estructura electrónica de una molécula. Luego, el receptor transmite los datos a procesar y muestra el espectro para la inspección e identificación final de las moléculas, razón por la cual la RMN tiene éxito en la química orgánica [21].

#### 2.6.3 Dispersión dinámica de luz (DLS)

La detección de la dispersión de la luz es una técnica útil con numerosas aplicaciones en diversos campos científicos, donde, dependiendo de la fuente de luz y el detector, se pueden estudiar propiedades específicas de las moléculas. En un análisis característico de dispersión de luz, la muestra se expone a una onda monocromática y la señal es detectada; es una técnica que requiere cantidades relativamente bajas de muestra [22].

Es una herramienta muy poderosa para estudiar el comportamiento de difusión de macromoléculas en solución, el coeficiente de difusión y los radios hidrodinámicos calculados a partir de él, dependen del tamaño y la forma de las macromoléculas [23].

#### 2.6.4 Espectroscopia ultravioleta visible (UV-vis)

La absorción de radiación ultravioleta o visible resulta generalmente de la excitación de los electrones de enlace; como consecuencia, los picos de absorción pueden correlacionarse con los tipos de enlaces de las especies objeto de estudio. Los espectros electrónicos de moléculas orgánicas que contienen cromóforos son en general complejos, porque la superposición de las transiciones vibracionales sobre las transiciones electrónicas conduce a

una compleja combinación de líneas solapadas; el resultado es una banda de absorción ancha que a menudo parece ser continua [24].

## 2.7 Líquidos iónicos

Son definidos por diversos autores como sales iónicas con un punto de fusión inferior a 100 °C y no deben confundirse con las sales fundidas de alto punto de fusión (NaCl, KCl, LiCl, LiF, NaBr, etc.), que tienen alta viscosidad y corrosividad [25, 26]. Por otro lado, estos líquidos son considerados “solventes verdes”, porque poseen algunas propiedades definidas como solventes deseables, tales como: baja volatilidad, alta estabilidad física y química, reciclabilidad y de fácil manipulación [27]. Por tanto, utilizarlos como medio de reacción puede solucionar los problemas de emisión de disolventes y generación de residuos. Además, existe un gran interés en utilizar estas especies iónicas para una amplia gama de aplicaciones, incluida la catálisis, dadas sus siguientes propiedades [28]:

- Suelen ser líquidos incoloros y de viscosidad relativamente baja.
- Tienen una presión de vapor insignificante en condiciones ambientales.
- Son buenos disolventes para muchos compuestos orgánicos e inorgánicos y complejos organometálicos.
- Generalmente consisten en iones débilmente coordinados, por lo que pueden volverse muy polares.
- Son inmiscibles con muchos disolventes orgánicos y proporcionan alternativas polares no acuosas a los sistemas bifásicos (reacciones bifásicas).
- Consisten en dos mitades (catión y anión), lo que aumenta la flexibilidad sintética que no está disponible con disolventes moleculares simples. Esto les confiere una gama más amplia de propiedades fisicoquímicas que los disolventes orgánicos.
- Posibilidad de reciclaje

### 2.7.1 Clasificación y síntesis de líquidos iónicos

Existen dos tipos de líquidos iónicos: próticos (PIL) o sales de Brønsted y apróticos (AIL) o regulares. La diferencia entre las dos familias es la forma en que se obtienen y su organización química. La mayoría de las investigaciones se han centrado en apróticos, principalmente basados en cationes y aniones de 1,3-alquilimidazolio, como  $[PF_6]$ ,  $[(CF_3SO_2)_2N]$ ,  $[BF_4]$  y  $[Tf_2N]$  [29]. A partir de 2010 comenzó a crecer el interés por los líquidos iónicos protónicos. En comparación con los líquidos iónicos apróticos, los líquidos iónicos próticos tienen una síntesis química más simple, menores costos de producción, propiedades toxicológicas más aceptables y una mejor biodegradabilidad. Importantes estudios de líquidos protoiónicos se han centrado en sus propiedades, demostrando su baja toxicidad, bajo coste de producción y fácil síntesis. Algunos ejemplos de líquidos protoiónicos son: acetato de 2-hidroxi-dietilamonio (2-HDEAA), acetato de 2-hidroxi-etilamonio (2-HEAA) y formiato de 2-hidroxi-etilamonio (2-HEAF) [30, 31]. En general, la síntesis de líquidos iónicos apróticos implica dos pasos: la formación de cationes (cuaternización de aminas o fosfinas, principalmente con haluros de alquilo o protonación con ácidos) y reacciones de intercambio iónico. Esta reacción de intercambio iónico se puede lograr mediante el tratamiento directo de sales de haluro utilizando ácidos de Lewis o reacciones de metátesis aniónica [29]. La síntesis de líquidos iónicos próticos implica la transferencia de protones desde un ácido de Brønsted a una base del mismo tipo, lo que da como resultado al menos un protón capaz de promover enlaces de hidrógeno [30]

---

### 3 Antecedentes

Desde los años 90's se han realizado diversas investigaciones sobre la caracterización de crudos pesados y extra-pesados; se ha estudiado el efecto de aditivos que mejoren las propiedades de los crudos, dependiendo del tipo de estructura química que presentan estos. A continuación, se presentan los antecedentes sobre este tema en general y un análisis de las investigaciones que se han realizado en este sentido y las conclusiones que se han generado.

En 1993, Carnahan y col. [35] utilizaron la dispersión de rayos X de ángulo bajo (SAXS por sus siglas en inglés) para determinar el efecto de la presión sobre el grado de agregación de asfaltenos para un sistema en condiciones semi críticas. En este estudio se concluyó que a medida que se reduce la presión, aumenta la agregación de asfaltenos, lo que puede contribuir al taponamiento de tuberías y daño a catalizadores para hidrotratamiento y craqueo. Por otro lado, en 1999 Groenzin y Mullins [36] reportaron los tiempos de correlación rotacional de las moléculas individuales de asfaltenos utilizando técnicas de despolarización de fluorescencia, establecieron que la mayor parte de las moléculas de asfaltenos poseen 1 o 2 cromóforos (aromáticos) por molécula. En el año 2000 Rodríguez y col. [37] describen el impacto de los estudios reológicos en el transporte por oleoductos de crudos parafínicos cuyos resultados aportaron elementos fundamentales para su manejo, diseño y operación de oleoductos y la optimización del uso de aditivos depresores de punto de fluidez (DPF). El estudio permitió transportar en forma segregada el crudo Cupiagua sin aditivo DPF, demostrando que a pesar de su alto punto de fluidez (27 °C) en condiciones dinámicas similares a las que se tiene en un oleoducto, el crudo fluye a

temperaturas cercanas a 10 °C sin compromiso para la integridad del tubo y dentro de las restricciones operativas y de equipos de la compañía que opera el oleoducto; lo anterior ha generado ahorros significativos, tanto para aditivo, como también por la posibilidad de segregar los crudos que facilitan la operación de la planta de parafinas del Complejo Industrial Barrancabermeja. Esta perspectiva se apoya en Buenrostro y col. [38], ya que estudiaron la relación entre la solubilidad y la estructura molecular de asfaltenos en medio polar y no polar; los asfaltenos separados de Maya, un tipo de crudo el cual fue suspendido en tolueno y luego fraccionado por solubilidad en un disolvente polar (acetona) y no polar (n-heptano) fueron caracterizados por cromatografía de exclusión por tamaño (SEC por sus siglas en inglés), análisis elemental, FTIR y RMN. Los resultados mostraron que las fracciones de asfaltenos precipitadas con acetona tienen mayores diferencias estructurales en comparación con las obtenidas por n-heptano; también se encontró que el tamaño promedio de las regiones de sustitución aromática y alifática de cada fracción se correlaciona con la solubilidad del asfalteno, de tal manera que cuanto más pequeña es la región aromática y más grande es la sustitución alifática, mayor es la solubilidad.; por ejemplo, en 2004 Navarro y col. [39] estudiaron la composición química de las fracciones pesadas del crudo Castilla; se evaluaron algunos de sus parámetros moleculares y se evidenció la interacción entre la resina extraída del crudo con los asfaltenos del crudo original. Se encontró que las resinas I separadas del agregado R-A, al adicionarse al crudo estabilizan sus asfaltenos.

En el año 2009, Cárdenas y Fonseca [40] describieron el comportamiento reológico del asfalto proveniente del Complejo Industrial de Barrancabermeja (CIB) y del asfalto modificado con material reciclado (poliestireno expandido y grano de caucho de llanta reciclada) con y sin control de granulometría, realizando mediciones de viscosidad a diferentes temperaturas con el viscosímetro rotacional Brookfield. Los resultados indicaron que sólo ocurrió cambio estructural en el asfalto modificado con polímeros de granulometría controlada, lo que mostró la relación entre la composición química y la viscosidad de los tres ligantes estudiados. Siendo así, en el mismo año Castro y Vázquez [41] fraccionaron y caracterizaron cuatro tipos de crudos mexicanos, cuyas densidades oscilaban entre 9 y 30 °API; éstos fueron fraccionados mediante cromatografía líquida de



alta resolución. Las fracciones obtenidas se caracterizaron mediante espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR por sus siglas en inglés), osmometría de presión de vapor (VPO por sus siglas en inglés), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA). Se estableció que las diferentes características moleculares de los crudos pueden estar claramente correlacionadas con su masa molar promedio.

En 2011, García y col. [42] estudiaron las aplicaciones de los líquidos iónicos en la industria química, estos compuestos, usados en un principio en aplicaciones electroquímicas, presentan una gran utilidad como disolventes, a la vez que han dado excepcionales resultados en otras aplicaciones donde constituyen un nuevo medio para las reacciones químicas. Todas sus aplicaciones están basadas en sus propiedades únicas entre las que destacan su presión de vapor prácticamente nula y una alta estabilidad química y térmica que permite su reutilización.

En 2018, Larichev y Matyanov [43] presentaron los resultados del estudio *in situ* SAXS de las transformaciones de agregados de asfaltenos debido a la dilución de varios crudos pesados con n-heptano en el intervalo de tiempo de 5 minutos a 3 días. Se demostró que las resinas pueden prevenir la agregación de asfaltenos a través de cierto mecanismo que generalmente conduce a la alta anisotropía de los agregados. Por lo tanto, el contenido relativo de resina y asfaltenos, así como aromáticos y alifáticos, conduce a agregados de asfaltenos con diferentes formas y densidades de depósitos. Finalmente, en el 2018, Minale y col. [44] estudiaron la microestructura de asfaltenos en un crudo pesado en respuesta a la adición de disolventes de diferentes calidades al medir la viscosidad intrínseca y el coeficiente de Huggins; se determinó que la dilución con xileno y ciclohexanona causa la acumulación de asfaltenos, mientras que con disolventes tales como diésel y mezclas de alcanos ( $C_{11}$ - $C_{14}$ ) pueden inducir diferentes reordenamientos microestructurales.

---

## 4 Metodología

La metodología experimental de esta investigación está dividida en tres partes: la síntesis, caracterización y el análisis de sistemas crudo-líquido iónico.

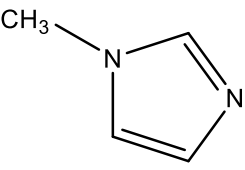
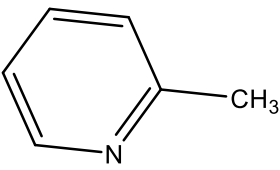
Las variables de estudio son las siguientes:

- Tipo de muestra de crudo (CEP 1, CEP 2 y CEP 3)
- Tipo de líquido iónico (L.I.1, L.I.2 y L.I.3)
- Concentración (1, 3 y 5% cada uno)
- Temperatura (de 30 a 75°C con intervalos de 5°C)

### 4.1 Síntesis de líquidos iónicos

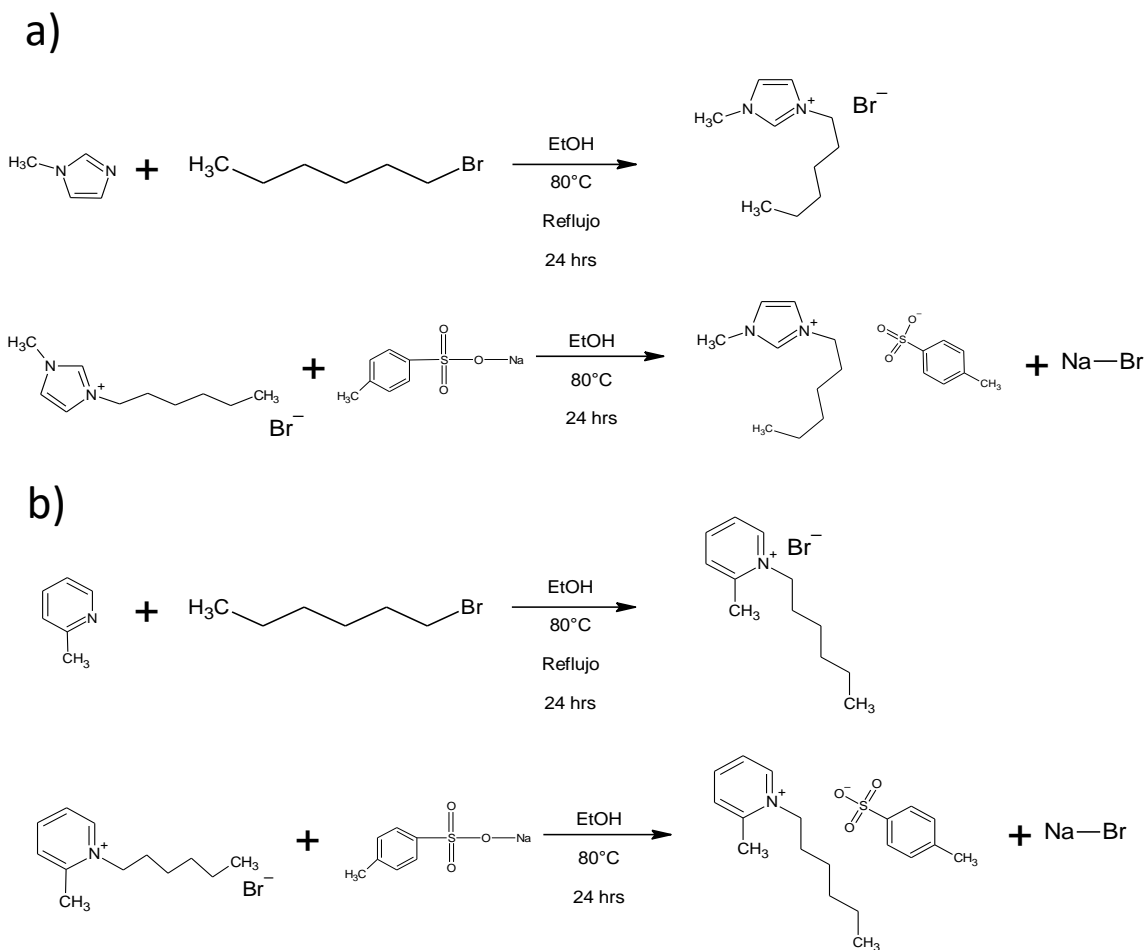
El estudio mostrará el efecto generado por los dos diferentes heterociclos en la formación de agregados, la tabla 4.1 muestra la clasificación de los líquidos iónicos utilizados con relación al heterociclo presente.

**Tabla 4.1.** Heterociclos de los líquidos iónicos utilizados

Heterociclo
 1-metilimidazol
 2-metilpiridina

El mecanismo de síntesis se realizó a partir de una reacción de formación de catión, de uno de los heterociclos mencionados y un halogenuro de alquilo, se lleva a cabo durante 24 horas y se utiliza etanol como medio de la reacción, además de un reflujo y una temperatura de 80°C y agitación constante. La purificación se realiza con ciclos de evaporación, eliminando así el etanol presente en el líquido iónico; posteriormente, partiendo del líquido iónico obtenido se realiza una reacción de intercambio de anión, junto con la sal p-toluensulfonato de sodio. Esta reacción se lleva a cabo durante 24 horas y se utiliza etanol como medio de reacción a una temperatura de 80°C y agitación constante. Así mismo, son necesarios nuevos ciclos de evaporación, agregando calentamiento en estufa a 90°C y filtración, esto para eliminar el excedente de agua destilada y la sal de halogenuro de sodio formada.

La reacción correspondiente a los líquidos iónicos se muestra en la figura 4.1 donde se comienza con la formación del catión, para finalmente obtener una sal sulfatada del catión.



**Figura 4.1. a)** Obtención del p-toluensulfonato de 1-metil-3-hexilimidazolio (L.I.1), **b)** Obtención del p-toluensulfonato de 1-hexil-2-metilpiridinio (L.I.2).

#### 4.2 Caracterización de líquidos iónicos

Las técnicas para caracterizar los líquidos iónicos son las siguientes:

- Resonancia magnética nuclear (RMN)
- Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)
- Espectroscopía de ultravioleta visible (UV-vis)

#### 4.2.1 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier

Se realizó utilizando un espectrofotómetro FTIR de Perkin Elmer (modelo Spectrum 100) agregando una gota de muestra a una placa circular ATR (reflexión total atenuada) y realizando 12 escaneos con un rango de número de onda de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 4.2.2 Espectroscopía de UV-vis

La mayoría de las moléculas consta de curvas ampliadas que nos indican que la molécula absorbe radiación en un rango de longitud de onda específico.

El análisis se realiza en un espectrofotómetro UV-vis Cintral 303 GBG, se prepara una solución patrón de 1000 ppm utilizando agua desionizada como disolvente, posteriormente se realizan diluciones de 10 a 100 ppm y se proceden a medir en un rango de 200 a 800 nm.

#### 4.3 Crudos y asfaltenos

Algunas caracterizaciones son realizadas al crudo en general como blanco, mientras que para otras es necesario obtener primero la fracción de asfaltenos, esta obtención consiste en primero dejar la muestra de crudo en heptano con agitación constante durante 24 horas, posteriormente se filtra con la ayuda de una bomba de vacío conectada a un matraz Kitasato con un embudo instalado y un papel filtro de poro mediano. Una vez filtrado, se debe dejar secar el filtro para obtener los asfaltenos.

##### 4.3.1 Caracterización

Las técnicas utilizadas para la caracterización de crudos se enlistan a continuación:

- Densidad y gravedad API
- Análisis composicional (cromatografía de gases y cromatografía líquida por columna abierta)
- Viscosidad (dinámica y aparente)

Así mismo, las siguientes técnicas se utilizan para el análisis tanto de crudos como sus respectivos asfaltenos:

- Dispersión de luz dinámica DLS
- Espectroscopía UV-vis

- Espectroscopía FTIR

#### 4.3.2 Densidad y gravedad API

Para caracterizar el tipo de rudo como pesado o extrapesado se llevó a cabo la metodología basada en la norma ASTM D7042-04 (ver apéndice A) para densidad, gravedad específica y grados API, utilizando una jeringa de 10 ml aproximadamente e inyectando en un densímetro de tubo vibrante (Anton Paar DMA 5000M), este análisis se lleva a cabo en una rampa de temperatura de 15.6 hasta 90°C (con incrementos de 10°C) y presión atmosférica. Las muestras a analizar son los crudos CEP1, CEP2 y CEP3.

#### 4.3.3 Análisis composicional

Se divide en cromatografía de gases, que nos sirve para determinar el por ciento en peso de los componentes presentes en la muestra de crudo; la cromatografía líquida por columna abierta nos da información sobre las fracciones presentes en el crudo (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos).

##### 4.3.3.1 Cromatografía de gases

Generalmente, la cromatografía de gases se utiliza sólo para la separación de compuestos con un peso molecular inferior a 1000 a una temperatura de funcionamiento máxima de aprox. 400°C; dentro de estos límites, como se mencionó anteriormente, la única limitación es la estabilidad térmica de la muestra.

La determinación del por ciento en peso y del porcentaje en mol de las muestras se realiza con la metodología basada en la norma ASTM D7169-11 en un cromatógrafo de gases modelo Agilent 6890 series. Dicha metodología consiste en pesar 1 mg de crudo diluido en THF, posteriormente se inyecta en el cromatógrafo.

##### 4.3.3.2 Cromatografía líquida por columna abierta

El fraccionamiento se basa en la solubilidad de los componentes de hidrocarburos en los diversos disolventes utilizados en esta prueba. Cada fracción consta de una clase de solubilidad que contiene varias especies con diferentes pesos moleculares.

Se realiza según las normas ASTM D4124-97 e implica impregnar la columna con disolvente A hasta el cuello; la columna debe estar preempaquetada con sílice y alúmina. Pesar 5 g de aceite y verter por la parte superior de la columna y comprobar si hay aromáticos (amarillo) con luz ultravioleta. Una vez que se detectan los aromáticos, se agrega disolvente B a la columna para extraer los aromáticos. Finalmente se añade el Solvente C para obtener la resina, así el Solvente A atrae los compuestos saturados, el Solvente B atrae los compuestos aromáticos y el Solvente C atrae la resina. Lo más importante es mantener la columna en disolvente en todo momento para evitar la separación de fases.

#### 4.3.4 Viscosidad

La viscosidad aparente se determina al fijar las condiciones de trabajo en el reómetro rotacional Anton Paar MCR 301, en el cual se genera la plantilla de trabajo creando una rampa de temperaturas que van desde 30 a 75°C con incrementos de 5°C fijando velocidades de corte de 0.01 a 100 s<sup>-1</sup>.

El análisis de la viscosidad aparente se debe analizar en Excel para obtener los reogramas de las muestras medidas, donde se reporta el cambio de la viscosidad con respecto a la velocidad de corte a diferentes temperaturas, también debe ser analizado el comportamiento reológico donde se podrá encontrar el tipo de fluido y su ajuste a algún modelo reológico reportado en bibliografía. Este ajuste se puede determinar por medio de una plantilla en Excel.

#### 4.3.5 Dispersión de luz dinámica de crudos y asfaltenos

Para la obtención del tamaño de los agregados de asfaleno se prepara una solución patrón de 1000 mgL<sup>-1</sup> de la muestra de crudo, posteriormente se realizan las diluciones desde 5 a 75 mgL<sup>-1</sup> en un volumen de 3 mL. Se procedió al estudio en un analizador de dispersión de luz, Malvern Instrument Zetazizer, Modelo Nano ZS.

#### 4.3.6 Espectroscopía UV-vis de crudos y asfaltenos

Los métodos cuantitativos para medir la concentración de una muestra de concentración desconocida a partir de la absorbancia de una muestra de concentración conocida se pueden

realizar utilizando dos métodos: curvas de calibración y adición de un estándar. En el método de la curva de calibración, se preparan estándares de concentración conocida y se realizan mediciones de absorbancia. Construya una curva de calibración usando la absorbancia en el eje vertical y la concentración estándar en el eje horizontal. Si los resultados no muestran una relación lineal, esto suele deberse a la presencia de partículas en suspensión que actúan como cuerpos oscuros.

Se debe preparar una solución estándar de 1000 ppm pesando 0.1 g de la muestra de crudo extrapesado en una balanza analítica (OHAUS Adventurer Pro.). Modelo AV264C) y llenar hasta 100 ml con ciclohexano puro al 99.9%. Luego diluir a una concentración de 20-100  $\text{mgL}^{-1}$  (por 10  $\text{mgL}^{-1}$ ).

Cada solución se analizó de forma continua y por triplicado en un espectrofotómetro UV-visible (GBC. Cintral modelo 303) para obtener diferentes señales de absorbancia y longitud de onda (entre 200 y 800 nm).

A partir de los datos obtenidos y utilizando Excel, trace la longitud de onda versus la absorbancia en cada concentración. Para cada concentración y para cada señal registrada, se debe encontrar el pico de absorbancia máxima para construir una curva de calibración. Usando el principio de diferencias finitas y usando el software Origin 8.5, encontramos cada punto de absorción máxima.

#### 4.3.7 Espectroscopía FTIR de crudos y asfaltenos

El análisis de FTIR se lleva a cabo de la manera mencionada anteriormente en el apartado de caracterización de líquidos iónicos, con la diferencia que en esta se añade una gota de la muestra de crudo a analizar.

Para la caracterización de los asfaltenos es necesario obtenerlos primero, esto se hace dejando reposar la muestra de crudo en n-heptano durante un día, con agitación constante y sin temperatura, posteriormente se filtra en un sistema Millipore y se obtienen la fracción de asfaltenos a analizar.



#### 4.4 Análisis de sistemas crudo-líquido iónico

Para los estudios reológicos se debe determinar primero el blanco de cada muestra y posteriormente preparar los sistemas de crudo-líquido iónico, estos se preparan en una relación de por ciento peso, teniendo como referencia la preparación de 10 g de muestra, las concentraciones de los líquidos iónicos son 1, 3 y 5% en peso.

##### 4.4.1 Reología de sistemas crudo-líquido iónico

Los sistemas de crudo-líquido iónico serán evaluados por reología rotacional en placas paralelas para ver el efecto producido por los heterociclos presentes en los diferentes líquidos iónicos (L.I.1 y L.I.2).

Es necesario para el estudio, realizar la medición de los blancos de cada una de las muestras. Los sistemas crudo-líquido iónico se preparan por ciento peso y las concentraciones son de 1, 3 y 5% peso, cada líquido iónico se evalúa a las mismas concentraciones.

###### 4.4.1.1 Crudo CEP 1

El análisis de reología rotacional del crudo CEP 1 se realiza en un barrido de temperatura de 30 a 75°C con incrementos de 5°C, la velocidad de corte va desde 0.01 a 100 s<sup>-1</sup>.

Una vez obtenidos los resultados del análisis en el equipo, se evalúan los datos para el ajuste del modelo reológico (ley de potencia o Herschel-Bulkley).

###### 4.4.1.2 Crudo CEP 2

El análisis de reología rotacional del crudo CEP 2 es similar al del crudo CEP 1, con la diferencia que la muestra debe ser ambientada a 40°C para poder ser medida en el equipo, después de esto se realiza en un barrido de temperatura de 30 a 75°C con incrementos de 5°C, la velocidad de corte va desde 0.01 a 100 s<sup>-1</sup>.

Una vez obtenidos los resultados del análisis en el equipo, se evalúan los datos para el ajuste del modelo reológico (ley de potencia o Herschel-Bulkley).

#### 4.4.1.3 Crudo CEP 3

Para determinar las propiedades reológicas del crudo CEP 3, el método de análisis es el mismo del crudo CEP 2 mencionado en el punto anterior.

#### 4.4.1.4 Comparación de sistemas de estudio

Una vez obtenidos los resultados de reología rotacional, se compara el efecto producido de cada líquido iónico a diferentes concentraciones, buscando las condiciones óptimas de su uso, sean la o las concentraciones que mejore la viscosidad o su movilidad. Así como el mejor intervalo de velocidad de corte.

#### 4.4.2 Dispersión de luz dinámica de sistemas crudo-líquido iónico

Esta prueba se lleva a cabo para cada uno de los sistemas crudo-líquido iónico, se evalúa a las mismas condiciones que en el apartado 3.3.5 de este capítulo, seleccionando una sola concentración de ppm.

#### 4.4.3 Espectroscopía UV-vis de sistemas crudo-líquido iónico

Las condiciones de evaluación de los espectros de UV-vis son las mismas que en el punto 3.3.6, se selecciona solo una concentración de ppm para realizar el estudio de cada uno de los sistemas de crudo-líquido iónico.

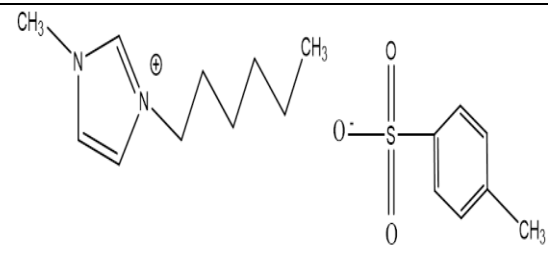
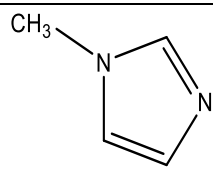
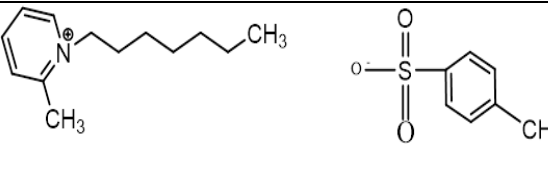
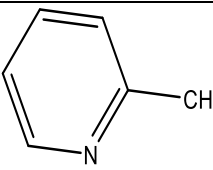
## 5 Análisis y Resultados

En el presente capítulo se presentan los resultados correspondientes a cada uno de los experimentos establecidos al comienzo de la investigación.

### 5.1 Síntesis de líquidos iónicos

Se presentan en la tabla 5.1, las estructuras y el heterociclo de cada líquido.

**Tabla 5.1.** Líquidos iónicos funcionalizado.

Líquido iónico	Estructura	Heterociclo por estudiar
L.I.1		
L.I.2		

### 5.2 Crudos y asfaltenos

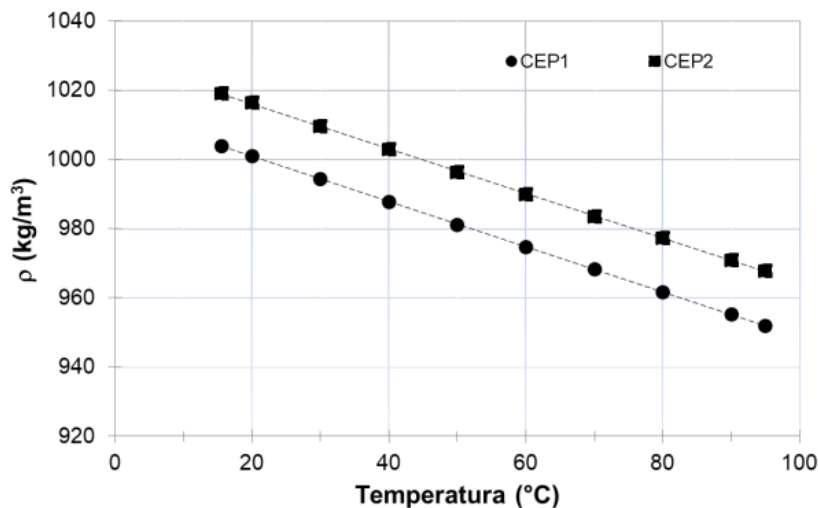
En esta sección se presentan los resultados obtenidos para las caracterizaciones de crudos y asfaltenos.

### 5.2.1 Caracterización de crudos y asfaltenos

A continuación, se reportan los resultados de las muestras de crudos para cada una de las técnicas y en el caso de las técnicas de DLS, FTIR y UV-vis se muestran resultados de muestras de crudo y sus respectivos asfaltenos.

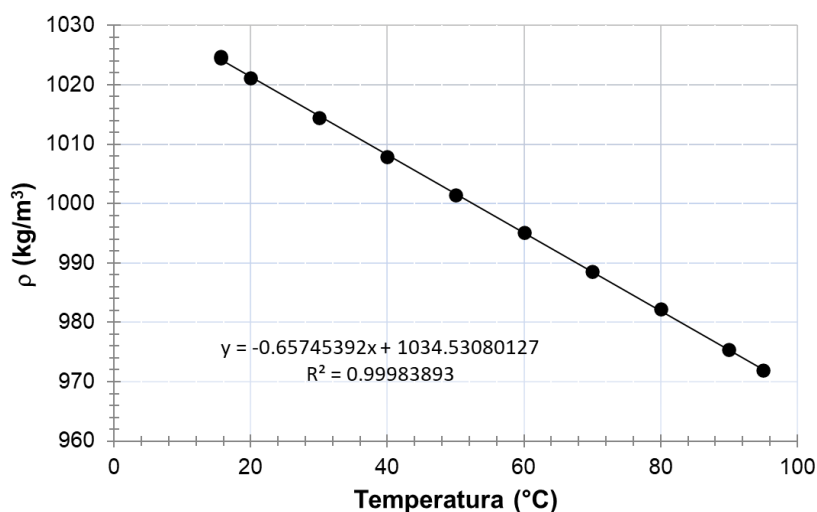
### 5.2.2 Densidad y gravedad API

La figura 5.1 muestra el comportamiento de densidad de los crudos extrapesados CEP1 y CEP2 a diferentes temperaturas y presión atmosférica. El comportamiento de la densidad debe ser lineal y como se puede apreciar, la diferencia de densidades es menos de  $20 \text{ Kg.m}^{-3}$ .



**Figura 5.1.** Comportamiento de la densidad de los crudos extrapesados CEP1 y CEP2 en función de la temperatura y a presión atmosférica.

Así mismo, podemos observar el comportamiento lineal de la densidad para el crudo CEP3 en la figura 5.2.



**Figura 5.2.** Comportamiento de la densidad del crudo extrapesado CEP3 en función de la temperatura y a presión atmosférica.

Según el American Petroleum Institute los grados API determinan el tipo de crudo con el que se trabaja. La tabla 5.2 muestra los grados API obtenidos para los crudos CEP1 y CEP2 por el densímetro de tubo vibrante determinando la gravedad específica de cada crudo a una temperatura de 15.6 °C.

**Tabla 5.2.** Grados API.

Muestra	Grados API	Tipo de crudo
CEP1	9.3	Crudo extrapesado (menor a 10 °API)
CEP2	7.2	Crudo extrapesado (menor a 10 °API)
CEP3	6.4	Crudo extrapesado (menor a 10 °API)

### 5.2.3 Análisis composicional

Los resultados del análisis composicional se dividen en cromatografía de gases y cromatografía líquida por columna abierta.

#### 5.2.3.1 Cromatografía de gases

En la tabla 4.3 se muestra el análisis composicional de los crudos CEP1, CEP2 y CEP3 utilizando la técnica de cromatografía de gases; se puede observar que el contenido de hidrocarburos ligeros (C<sub>1</sub> – C<sub>5</sub>) es muy pequeño en las dos muestras de crudo, así mismo,

este grupo de crudos presentan una elevada concentración de la fracción C<sub>30+</sub> (total de hidrocarburos cuyos números de carbono exceden 30 unidades), esta fracción incluye a los asfaltenos.

**Tabla 5.3.** Análisis de la composición de las muestras de crudo

Componente	CEP1		CEP2		CEP2	
	%Masa	%Mol	%Masa	%Mol	%Masa	%Mol
C <sub>3</sub> -C <sub>29</sub>	14.887	38.34	2.4022	6.66	1.173	5.43
C <sub>30+</sub>	85.12	61.64	97.61	93.34	98.83	94.57

#### 5.2.3.2 Cromatografía líquida por columna abierta

El análisis composicional SARA (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos) nos sirve para determinar la cantidad de cada fracción en el crudo que estamos trabajando. La tabla 5.4 muestra el análisis SARA de los crudos extrapesados CEP1, CEP2 y CEP3.

**Tabla 5.4.** Análisis SARA de las muestras crudo

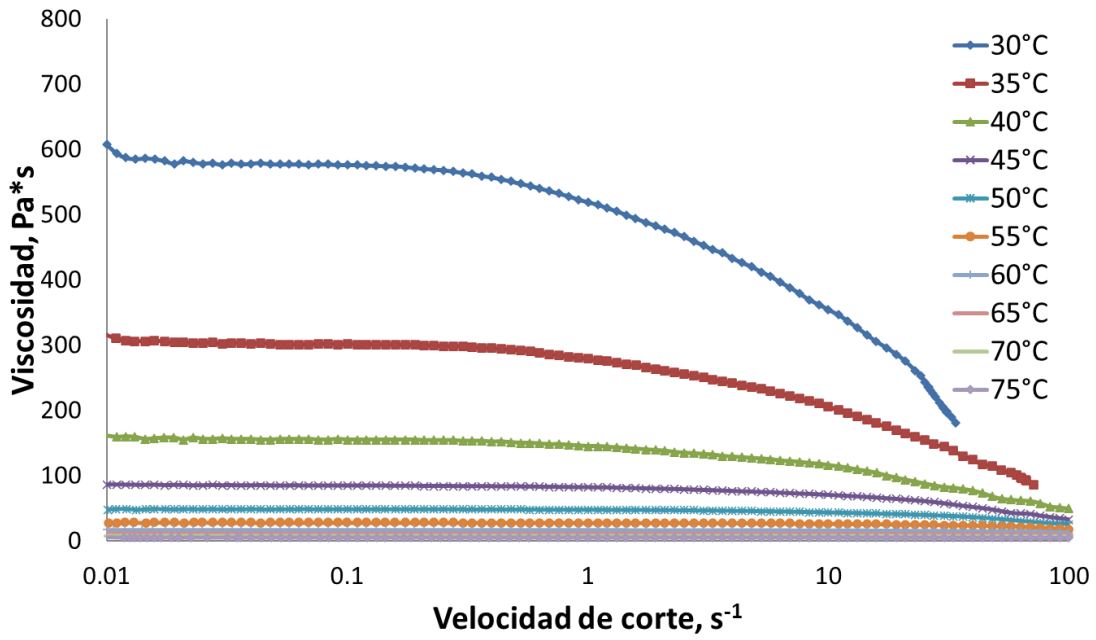
Fracción	% CEP1	% CEP2	% CEP3
<b>Saturados</b>	29.1	19.9	6.72
<b>Aromáticos</b>	31.6	8.8	23.41
<b>Resinas</b>	15.7	47.4	42.75
<b>Asfaltenos</b>	23.5	24.0	26.68

#### 5.2.4 Viscosidad

Los resultados obtenidos de viscosidad aparente se reportan a continuación.

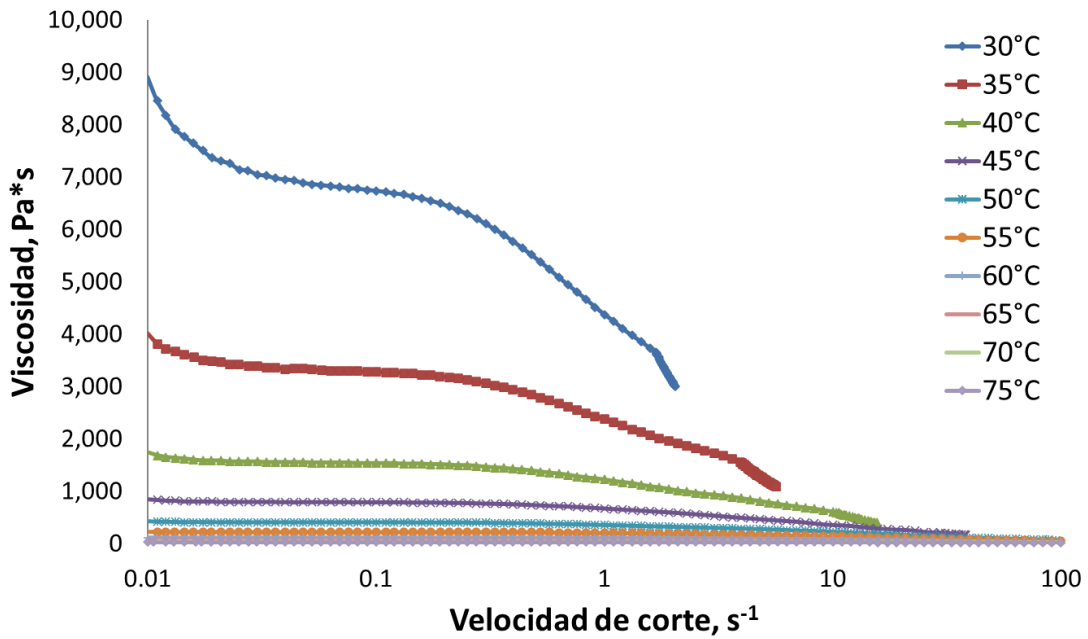
##### 5.2.4.1 Viscosidad aparente

La viscosidad aparente obtenida para el crudo CEP 1 se muestra en la figura 5.3.



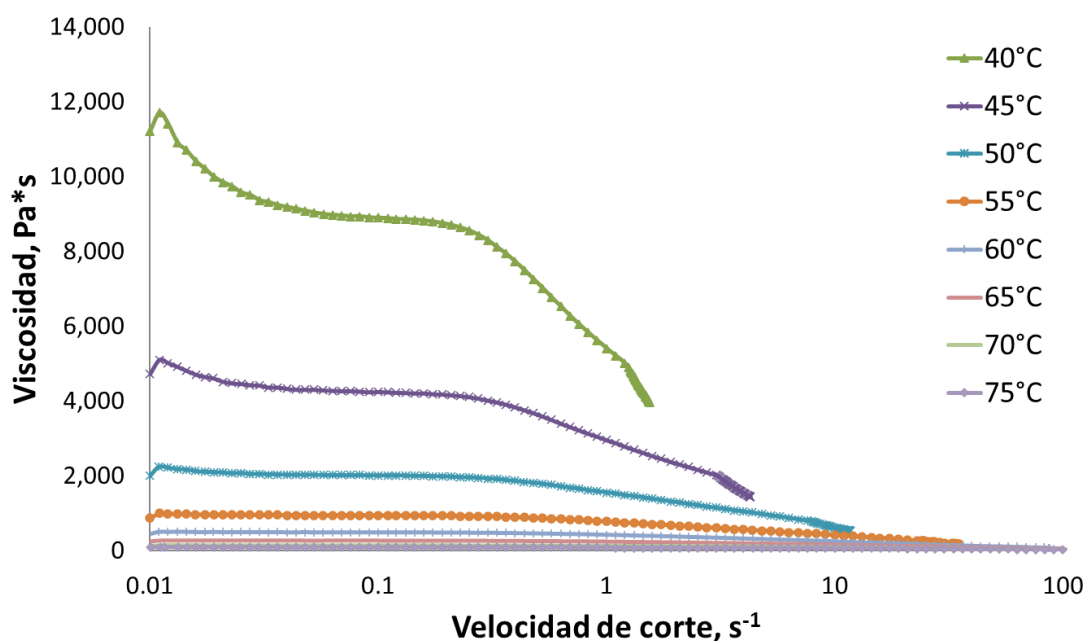
**Figura 5.3.** Viscosidad aparente del crudo CEP 1.

La viscosidad aparente obtenida para el crudo CEP 2 se muestra en la figura 5.4



**Figura 5.4.** Viscosidad aparente del crudo CEP 2.

La viscosidad aparente obtenida para el crudo CEP 3 se muestra en la figura 5.5.



**Figura 5.5.** Viscosidad aparente del crudo CEP 3.

### 5.2.5 Dispersión de luz dinámica de crudos y asfaltenos

Una de las características fisicoquímicas importantes para el estudio es la distribución y el tamaño de aglomerado, por tal razón, en la tabla 5.5 se presentan los tamaños de agregados para las muestras de crudos CEP 1, CEP 2 y CEP 3 a la concentración de  $1000 \text{ mgL}^{-1}$ .

**Tabla 5.5.** Tamaño de agregados presentes en los crudos CEP 1 y CEP 2.

Muestra	Tamaño, nm
CEP 1	4145.44
CEP 2	1990.12
CEP 3	1718.47

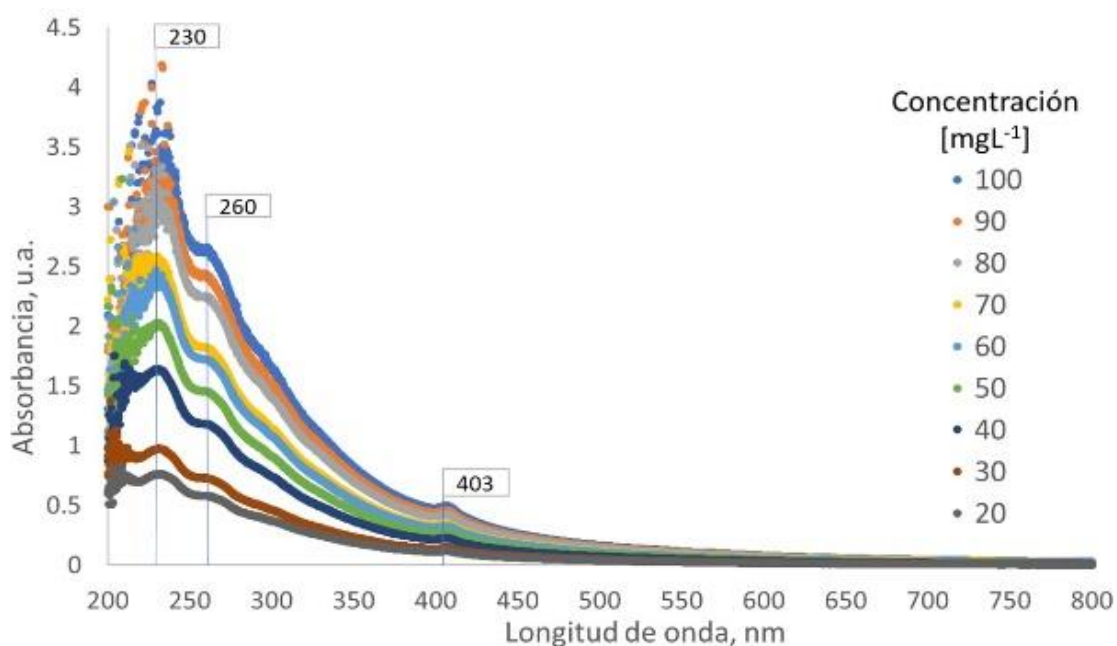
De acuerdo con los resultados mostrados en la tabla 5.4, en donde las relaciones de resinas-asfaltenos son similares en los crudos CEP 2 y CEP 3 ya que presentan concentraciones muy similares de resinas y asfaltenos, presentan tamaños de agregados menores a comparación del crudo CEP 1, del cual se obtuvo un tamaño de agregado de 4145.44 nm



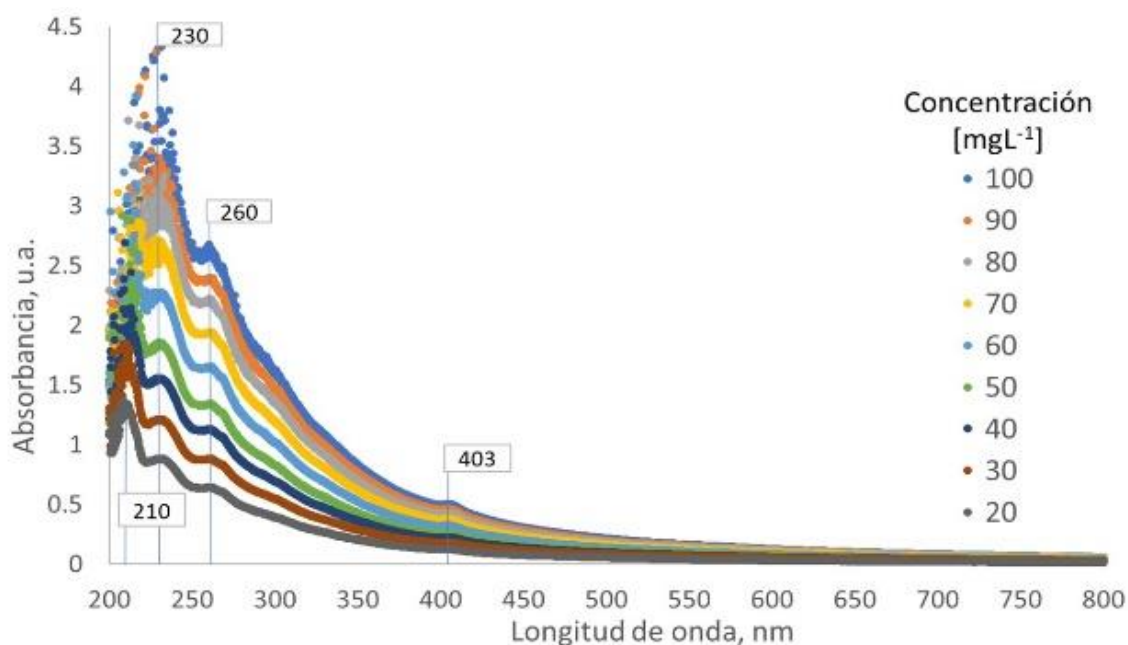
atribuible a una menor cantidad de resinas presentes para estabilizar los asfaltenos presentes en dicha muestra tal como lo concluyen Solaimany y Rahimi [45].

### 5.2.6 Espectroscopía UV-vis de crudos y asfaltenos

El análisis por medio de espectroscopía UV-vis mostró tres señales en el crudo CEP 1, correspondientes a compuestos aromáticos, nafténicos y la banda Soret, dependiendo de la concentración y el tipo de solvente el espectro de UV-vis varía con respecto a intensidad y longitudes de onda de las señales. En 2020, Banda y col. [46] reportaron análisis de crudo pesado en ciclohexano obteniendo señales entre 200 y 400 nm. Tomando en cuenta que las señales de porfirinas (banda Soret) aparecen a 410 nm [47] aproximadamente. Tal como se muestra en la figura 5.6, podemos apreciar las señales a 230, 260 y 403 nm respectivamente para el crudo extra pesado CEP 1.



**Figura 5.6.** Espectro UV-vis del crudo CEP 1, a las concentraciones de 20 a 100 mgL<sup>-1</sup>.

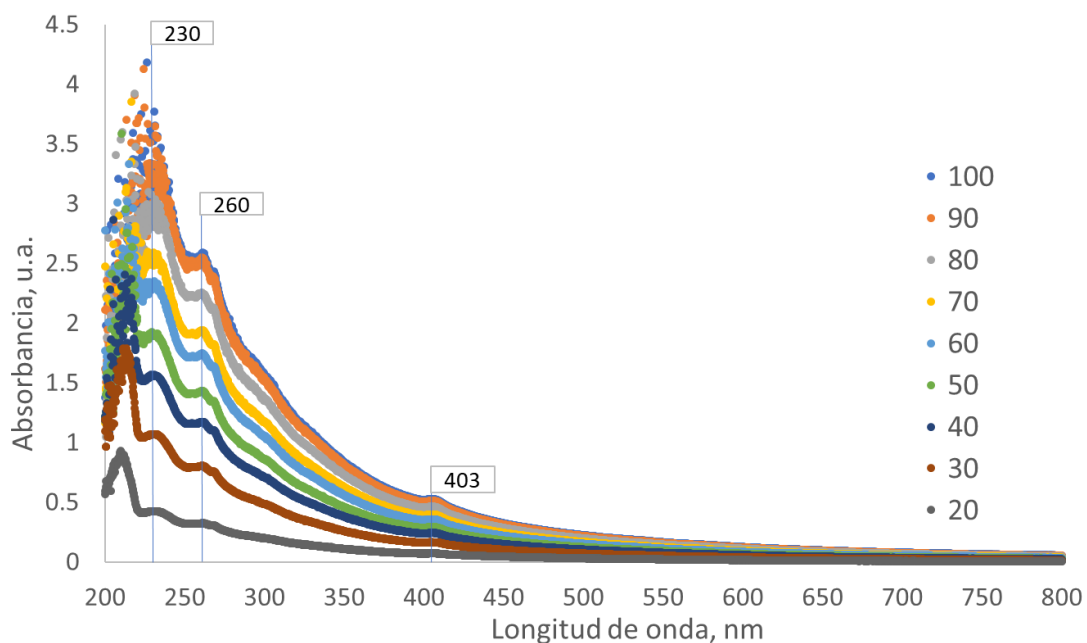


**Figura 5.7** Espectro UV-vis del crudo CEP 2, a las concentraciones de 20 a 100 mgL<sup>-1</sup>.

En la figura 5.7 se puede observar el espectro de UV-vis para el crudo CEP 2 donde, al igual que en el crudo CEP 1 se aprecian las señales de los compuestos aromáticos, nafténicos y banda Soret, además de una señal a 210 nm, atribuible a compuestos monoaromáticos [55].

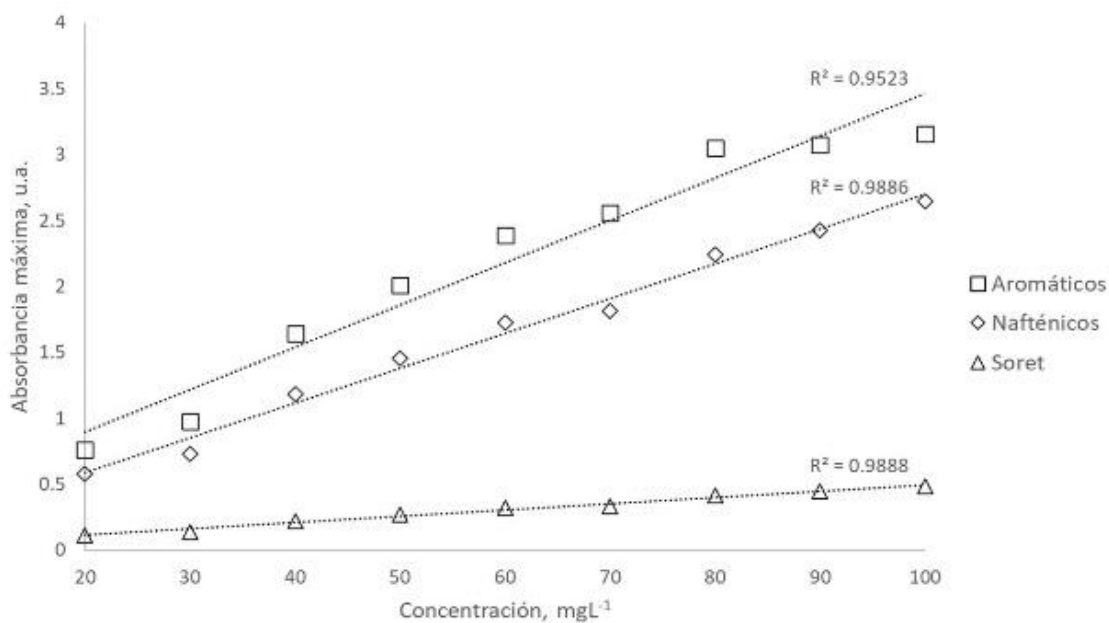
El análisis por espectroscopía UV-vis muestra para las figuras 5.6 y 5.7 las tres señales más representativas del crudo (Banda y col., 2016) [48], a 230 nm corresponde la señal de los compuestos aromáticos de dos anillos bencénicos, 260 nm para compuestos nafténicos de tres anillos bencénicos y tres anillos bencénicos mono sustituidos y 403 nm la banda Soret con compuestos de cinco anillos bencénicos [Chen y col. 2018) [49].

Así mismo, la figura 5.8 muestra los grupos representativos en las mismas longitudes de onda, 230 nm (compuestos aromáticos), 260 nm (compuestos nafténicos), 403 nm (compuestos de banda Soret).

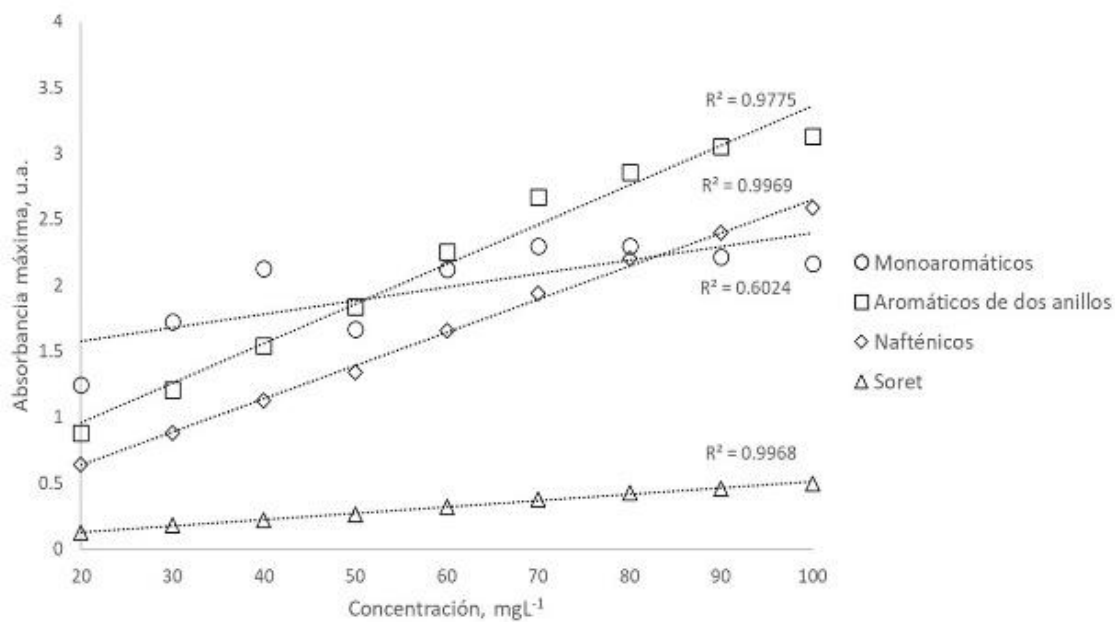


**Figura 5.8** Espectro UV-vis del crudo CEP 3, a las concentraciones de 20 a 100 mgL<sup>-1</sup>.

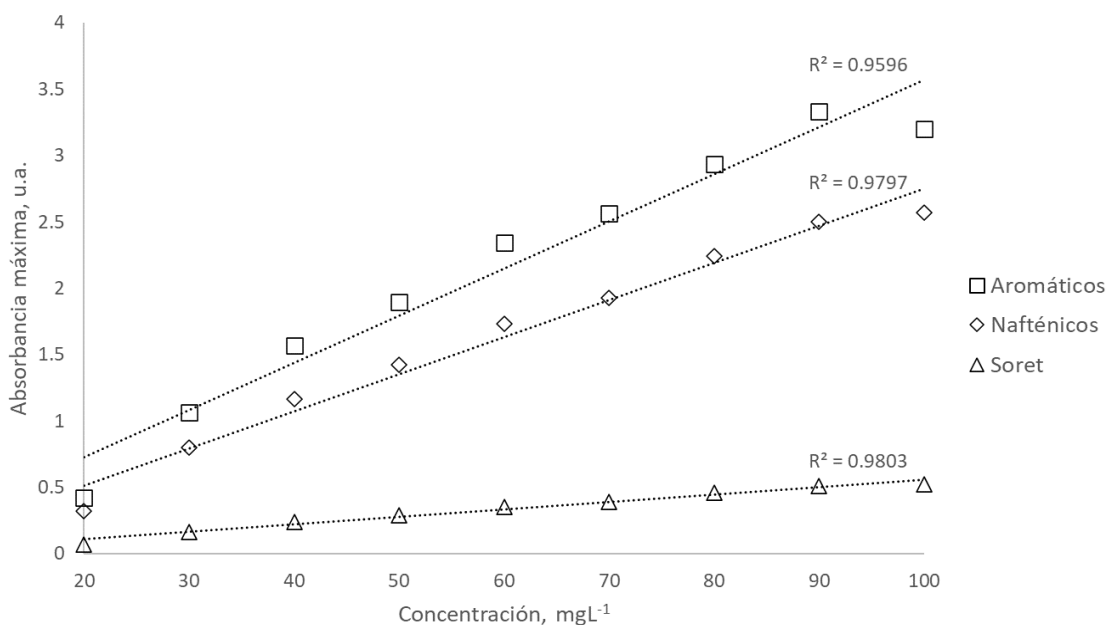
Las figuras 5.9, 5.10 y 5.11 muestran las curvas de calibración de los compuestos encontrados en las señales del espectro UV-vis para los crudos CEP 1, CEP 2 y CEP 3 respectivamente, cada curva se debe elaborar con el máximo de absorbancia por cada señal a las diferentes concentraciones. Empleando el método de las diferencias finitas se obtienen los valores de primera derivada.



**Figura 5.9.** Curva de calibración de los compuestos aromáticos, nafténicos y banda Soret del crudo CEP 1.



**Figura 5.10** Curva de calibración de los compuestos aromáticos (monoaromáticos y de dos anillos), nafténicos y banda Soret del crudo CEP 2.

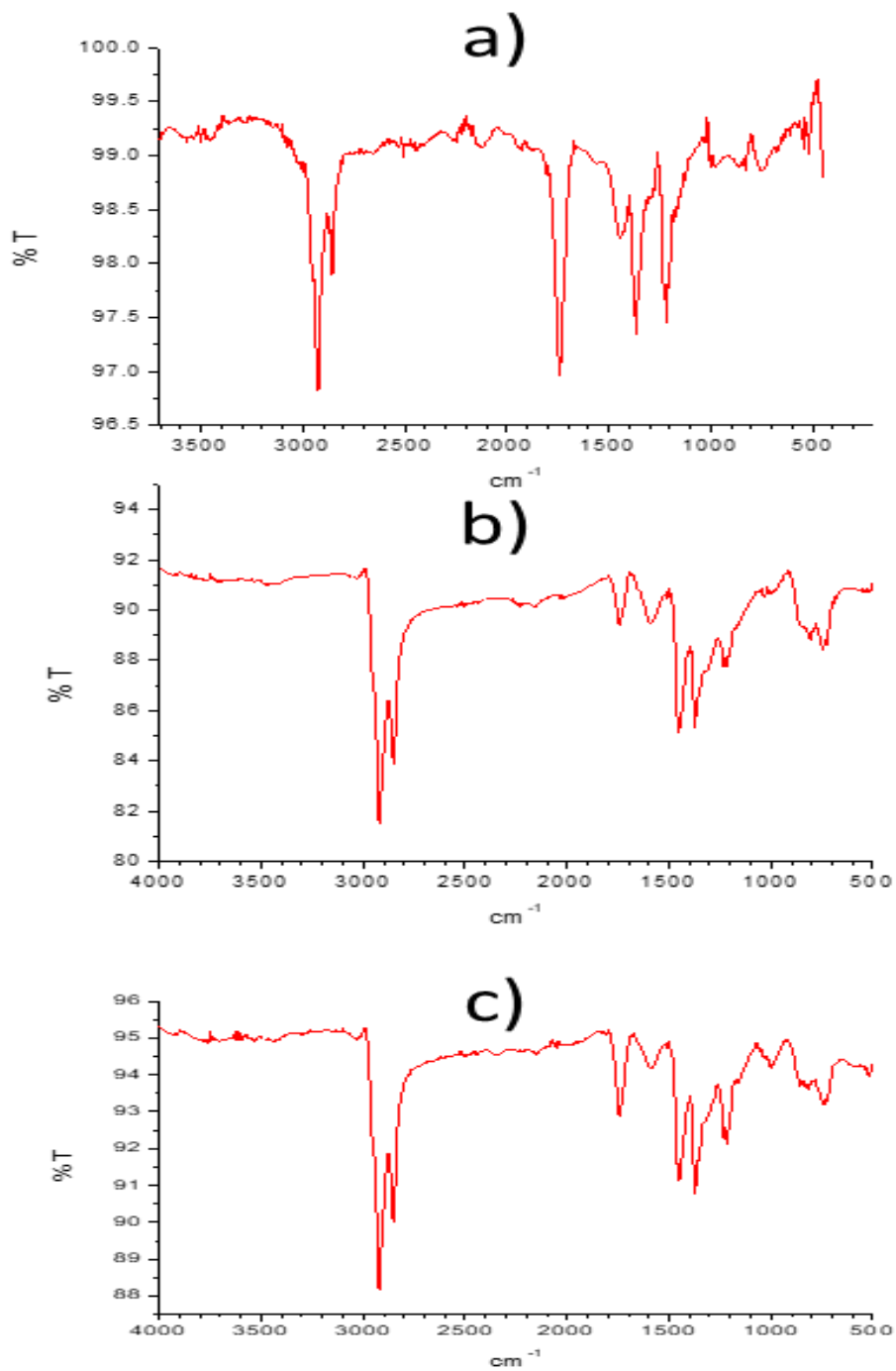


**Figura 5.11.** Curva de calibración de los compuestos aromáticos, nafténicos y banda Soret del crudo CEP 3.

Se presentan en ambas figuras el coeficiente de determinación  $R^2$ , el cual indica el ajuste de los datos para cada una de las curvas de calibración. En la figura 5.10 se puede observar que la curva de calibración de los compuestos monoaromáticos presentan un ajuste de 0.6024 debido a la dispersión que existe de los datos a altas concentraciones, lo cual es visible en la figura 5.7, donde la absorbancia máxima de la señal a 210 nm es difícilmente apreciable a concentraciones mayores a 50 mgL<sup>-1</sup>.

### 5.2.7 Espectroscopía FTIR de crudos y asfaltenos

El análisis por FTIR mostrado en la figura 5.12 muestra las señales para los asfaltenos precipitados con n-heptano [50, 51] de los crudos CEP1, CEP2 y CEP3, donde se observan señales representativas de compuestos de O-H y N-H, aromáticos C-H, alifáticos -CH<sub>2</sub>- y -CH<sub>3</sub>, aromáticos C=C y alifáticos C-H.



**Figura 5.12.** Asfaltenos precipitados con n-heptano a) crudo CEP1, b) crudo CEP2, c) crudo CEP3.

La tabla 5.6 muestra los intervalos del número de onda donde podemos apreciar las señales representativas de los asfaltenos

**Tabla 5.6.** Bandas FTIR para diferentes grupos funcionales [53].

Numero de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Grupo funcional
3100-3640	O-H y N-H
3000-3100	Aromáticos C-H
2780-3000	Alifáticos $-\text{CH}_2-$ y $-\text{CH}_3$
1590-1620	Aromáticos C=C
1377-1444	Alifáticos C-H

### 5.3 Análisis de sistemas crudo-líquido iónico

Se estudian los sistemas de crudo-líquido iónico a las concentraciones de 1, 3 y 5% en cada uno de los crudos.

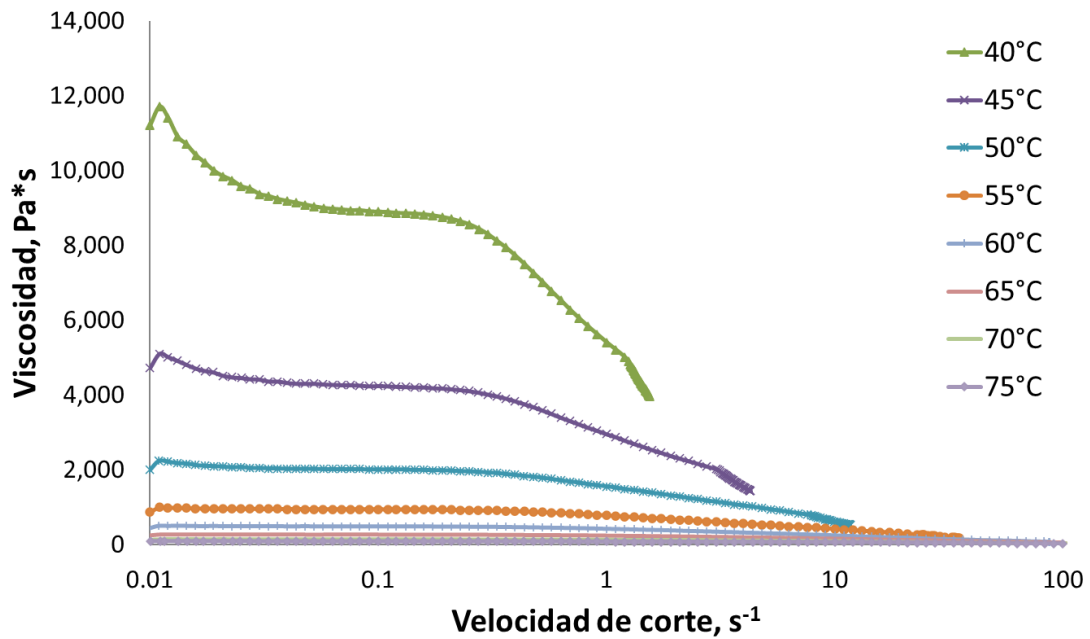
#### 5.3.1 Reología de sistemas crudo-líquido iónico

Se reportan los datos obtenidos del análisis de datos en un reómetro rotacional con geometría de placas paralelas de los sistemas que se mencionan a continuación:

- CEP 1/L.I.1 1%
- CEP 1/L.I.1 3%
- CEP 1/L.I.1 5%
- CEP 1/L.I.2 1%
- CEP 1/L.I.2 3%
- CEP 1/L.I.2 5%

##### 5.3.1.1 Crudo CEP 1

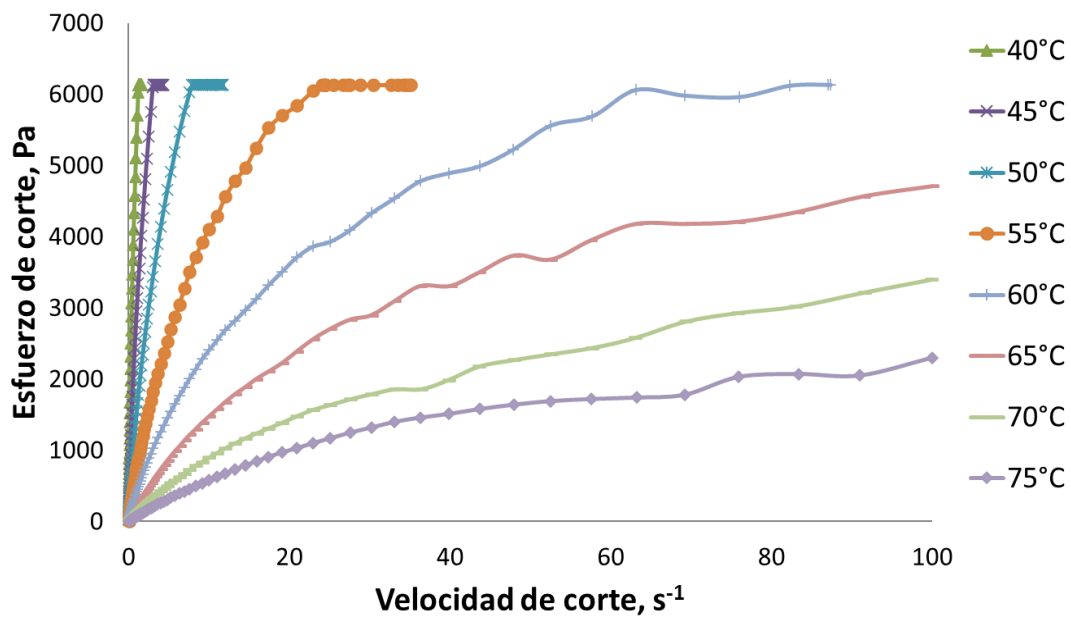
En la figura 5.13 se observa el comportamiento de la viscosidad del sistema CEP 1/L.I.1 1% en un barrido de temperatura y con líquido iónico al 1%. Se observa un descenso en el valor de viscosidad en velocidades de corte entre 10 y 100  $\text{s}^{-1}$ . Esta reducción de viscosidad va desde los 650 a los 200  $\text{Pa}\cdot\text{s}$  aproximadamente.



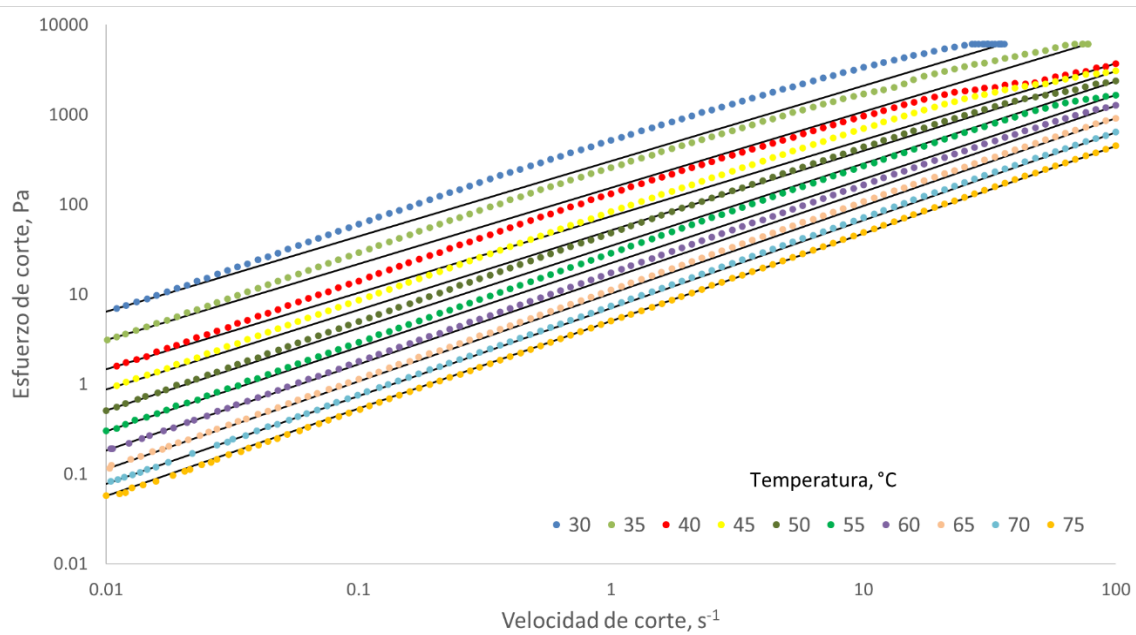
**Figura 5.13.** Comportamiento de la viscosidad del sistema CEP 1/L.I.1 1% a diferentes temperaturas y velocidades de corte.

La figura 5.14 muestra a su vez el comportamiento reológico del mismo sistema en el que se observan comportamientos del tipo pseudoplástico, el cual es ajustable al modelo de Ley de Potencia, este ajuste es visible de manera lineal en la figura 5.15 donde se muestra el modelo linealizado para este sistema.





**Figura 5.14.** Reograma del sistema CEP 1/L.I.1 1%



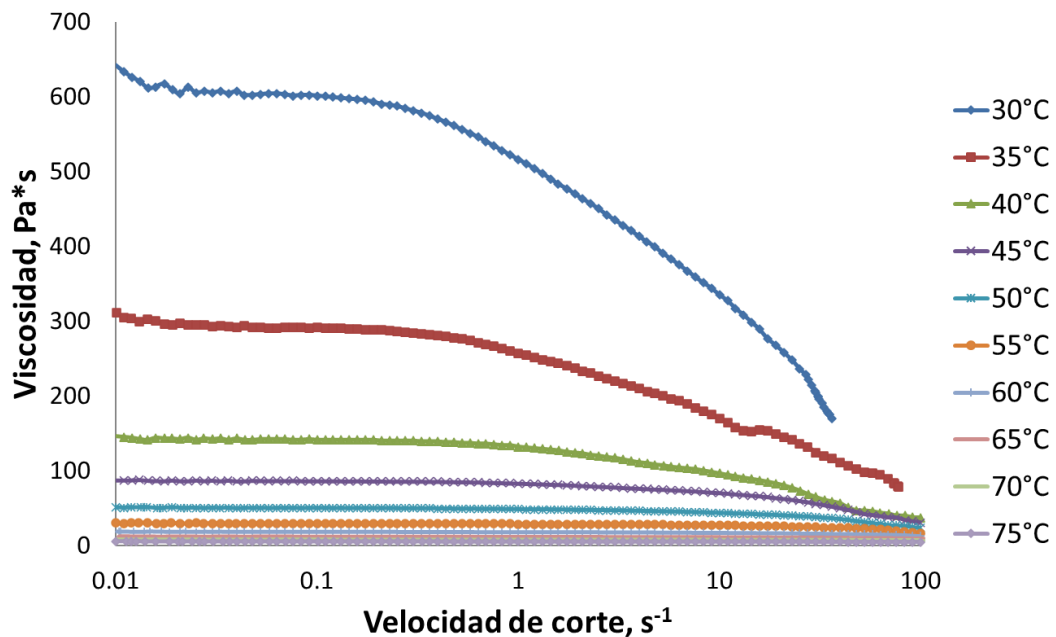
**Figura 5.15.** Ajuste del modelo de Ley de Potencia para el sistema CEP 1/L.I.1 1%

La tabla 5.7 muestra los valores del coeficiente de determinación para el ajuste del modelo a cada una de las temperaturas. El ajuste en general es bueno y este modelo sirve para determinar el comportamiento del sistema.

**Tabla 5.7.** Valores de  $R^2$  para el ajuste del modelo Ley de Potencia del sistema CEP 1/L.I.1 1% a diferentes temperaturas.

	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75
$R^2$	0.9689	0.9764	0.9569	0.9630	0.9783	0.9843	0.9963	0.9988	0.9995	0.9999

A continuación, se presenta el comportamiento de la viscosidad para el sistema CEP 1/L.I.1. 3%, el cual se observa en la figura 5.16, se puede observar un incremento de la viscosidad al disminuir la temperatura de 35 a 30°C, sin embargo, si se mantiene una velocidad de corte entre 10 y 100  $s^{-1}$  la viscosidad se mantiene por debajo de los 300 Pa\*s.



**Figura 5.16.** Comportamiento de la viscosidad del sistema CEP 1/L.I.1 3% a diferentes temperaturas y velocidades de corte.

En la figura 5.17 observamos el comportamiento reológico del sistema CEP 1/L.I.1. 3% el cual muestra un comportamiento de fluido pseudoplástico.

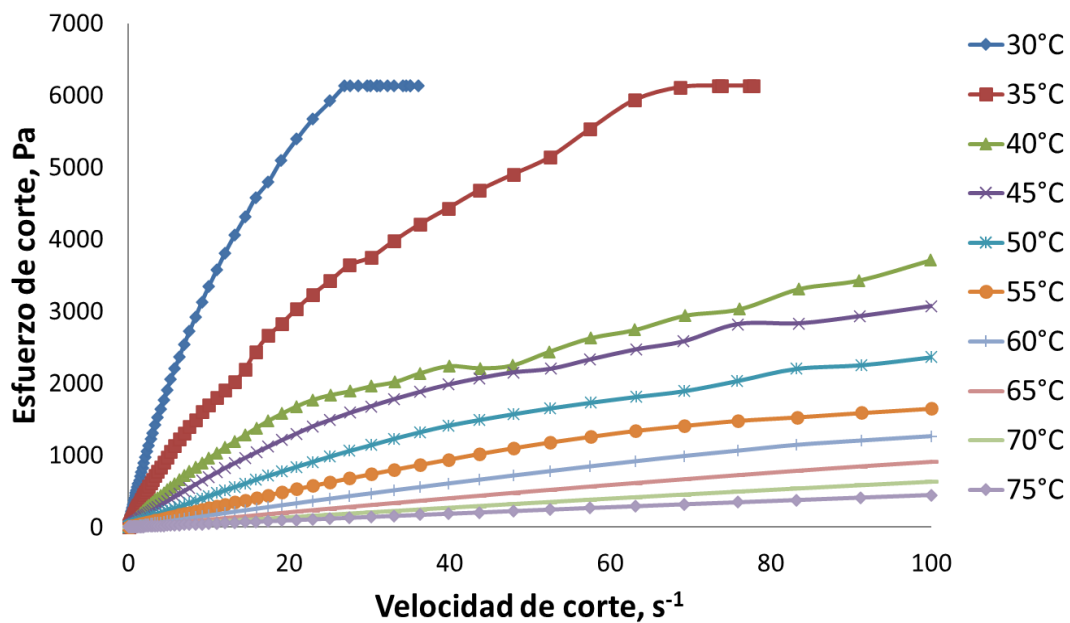


Figura 5.17. Reograma del sistema CEP 1/L.I.1 3%

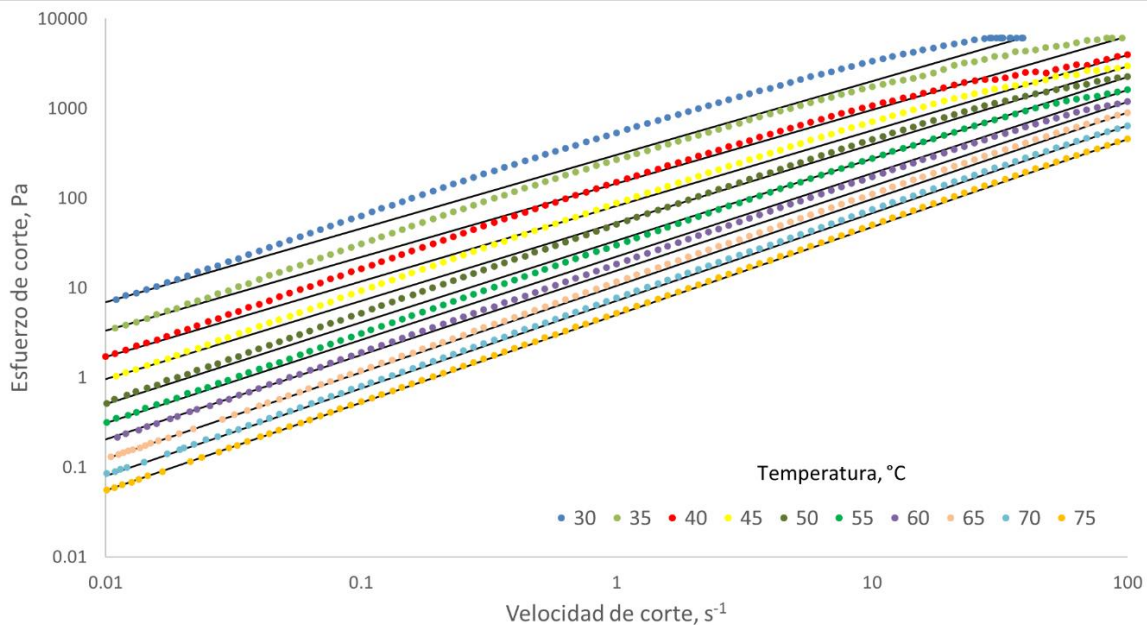


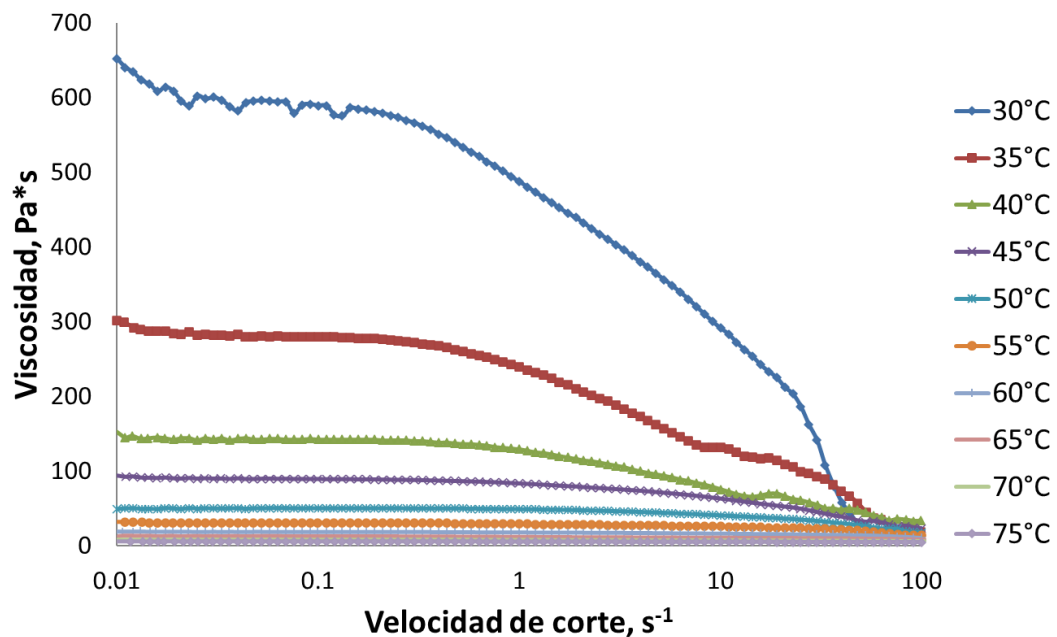
Figura 5.18. Ajuste del modelo de Ley de Potencia para el sistema CEP 1/L.I.1 3%

En la figura 5.18. se muestra el ajuste del sistema CEP 1/L.I.1. 3% al modelo de ley de potencia, enseguida la tabla 5.8 muestra los valores del coeficiente de determinación para el ajuste del modelo a cada una de las temperaturas.

**Tabla 5.8.** Valores de  $R^2$  para el ajuste del modelo Ley de Potencia del sistema CEP 1/L.I.1. 3% a diferentes temperaturas.

	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75
$R^2$	0.9643	0.9638	0.9551	0.9623	0.9735	0.9802	0.9920	0.9981	0.9991	0.9996

En la figura 5.19 se comportamiento de la viscosidad del sistema CEP 1/L.I.1. 5%, en este sistema se observa una disminución considerable de la viscosidad en el intervalo de 10 a 100  $s^{-1}$  y a una temperatura de 30 °C.



**Figura 5.19** Comportamiento de la viscosidad del sistema CEP 1/L.I.1. 5% a diferentes temperaturas y velocidades de corte.

A pesar de que el comportamiento de la viscosidad es bajo en la temperatura de 30°C en el intervalo de 10 a 100  $s^{-1}$ , en la figura 5.20 podemos observar cómo se genera inestabilidad en el sistema a partir de los 20  $s^{-1}$ . En la figura 5.21 vemos el ajuste del sistema CEP 1/L.I.1. 5% al modelo de ley de potencia.

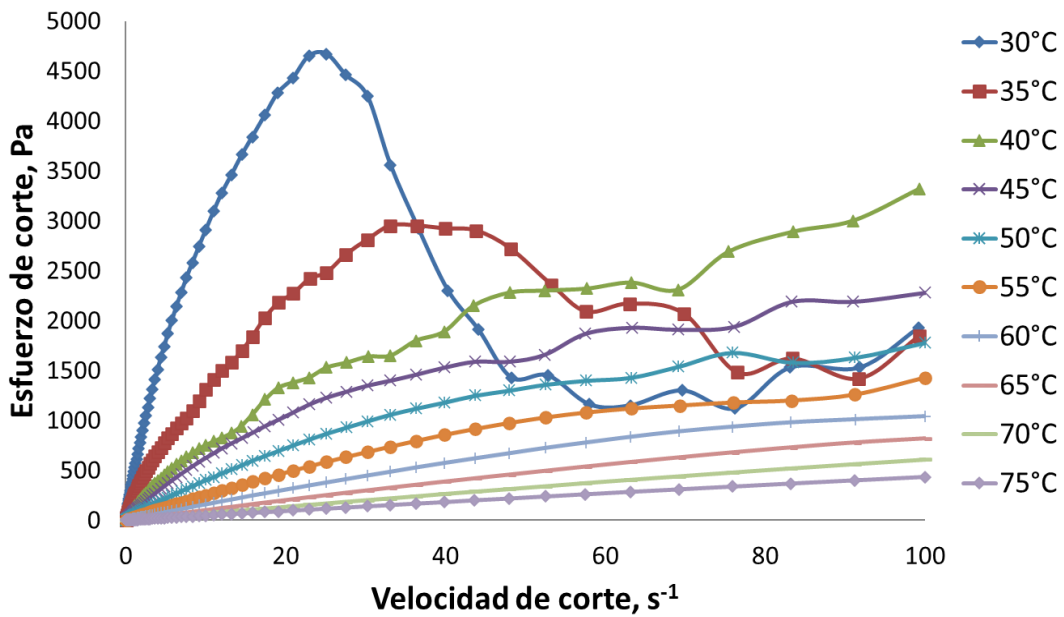


Figura 5.20. Reograma del sistema CEP 1/L.I.1. 5%

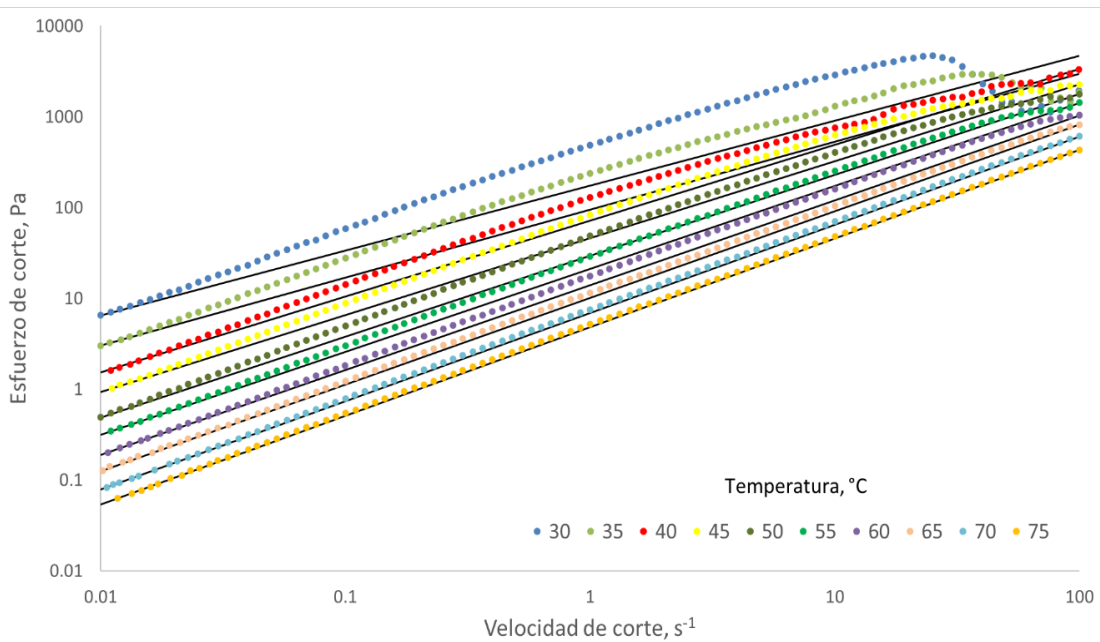


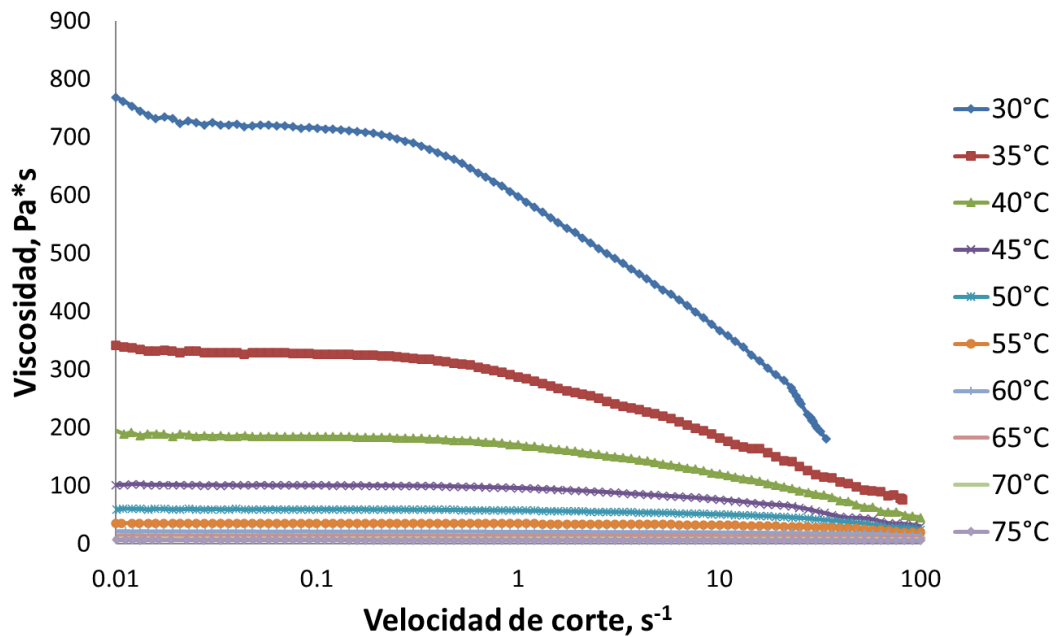
Figura 5.21. Ajuste del modelo de Ley de Potencia para el sistema CEP 1/L.I.1. 5%

La tabla 5.9 nos muestra que tan bueno es el ajuste del modelo para este sistema, podemos confirmar lo visto en el comportamiento reológico de que existe inestabilidad en la zona alta del ajuste del modelo, atribuido a elevar la velocidad de corte en el sistema.

**Tabla 5.9.** Valores de  $R^2$  para el ajuste del modelo Ley de Potencia del sistema CEP 1/L.I.1. 5% a diferentes temperaturas.

	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75
$R^2$	0.2790	0.6457	0.9705	0.9511	0.9567	0.9718	0.9885	0.9974	0.9994	0.9998

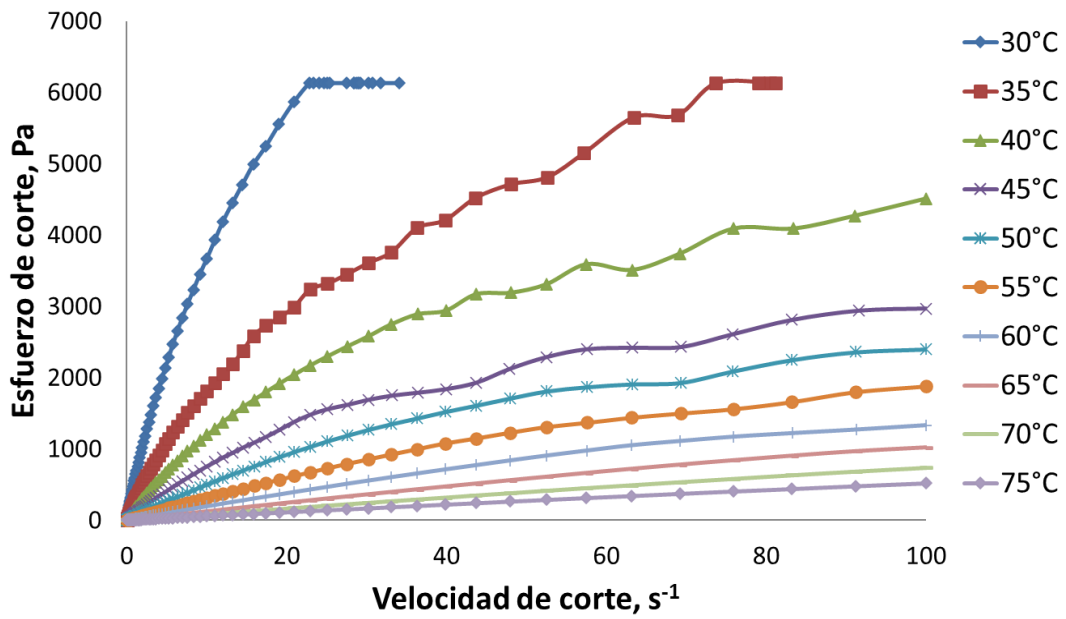
Enseguida se muestra el comportamiento de la viscosidad del sistema CEP 1/L.I.2 1% recordando que este líquido iónico tiene un heterociclo diferente en su estructura, la figura 5.22 muestra este comportamiento.



**Figura 5.22.** Comportamiento de la viscosidad del sistema CEP 1/L.I.2. 1% a diferentes temperaturas y velocidades de corte.

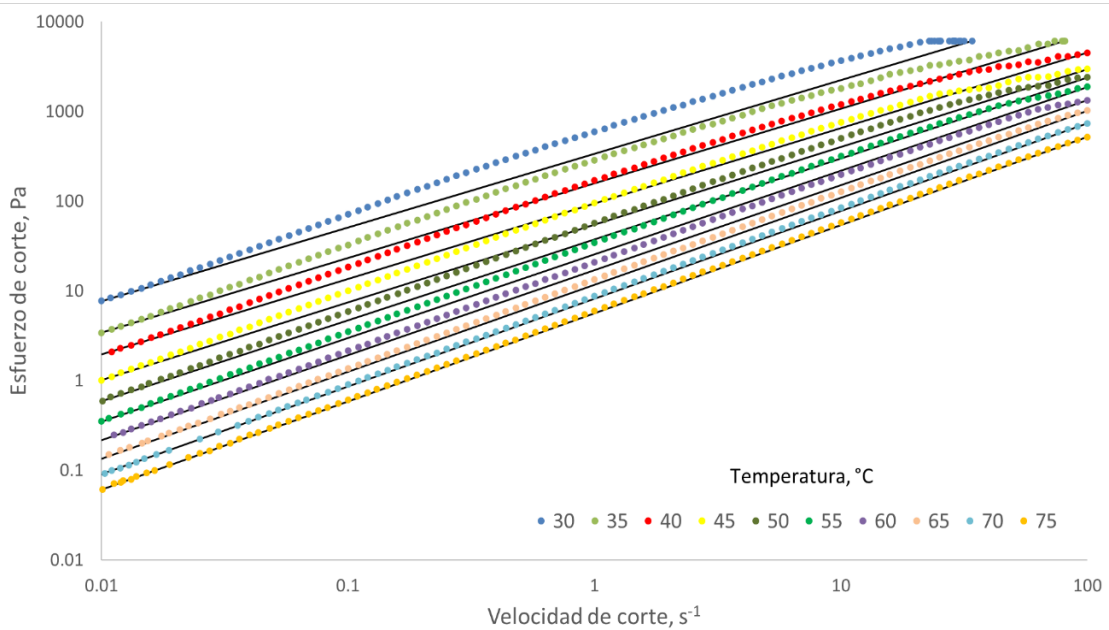
En este caso, a simple vista, se puede notar un incremento de la viscosidad añadiendo este tipo de líquido iónico y el modelo visualmente presenta mejor estabilidad.

Para el comportamiento reológico podemos apreciar un tipo de fluido pseudoplástico en la figura 5.23 y a la temperatura de 30°C, podemos ver un límite aproximado de 20 s<sup>-1</sup> donde los datos adquieren otro comportamiento.



**Figura 5.23.** Reograma del sistema CEP 1/L.I.2 1%

Se presenta un buen ajuste de los datos del sistema CEP 1/L.I.2 1% para el modelo de Ley de Potencia, esto lo podemos observar en la figura 5.24.



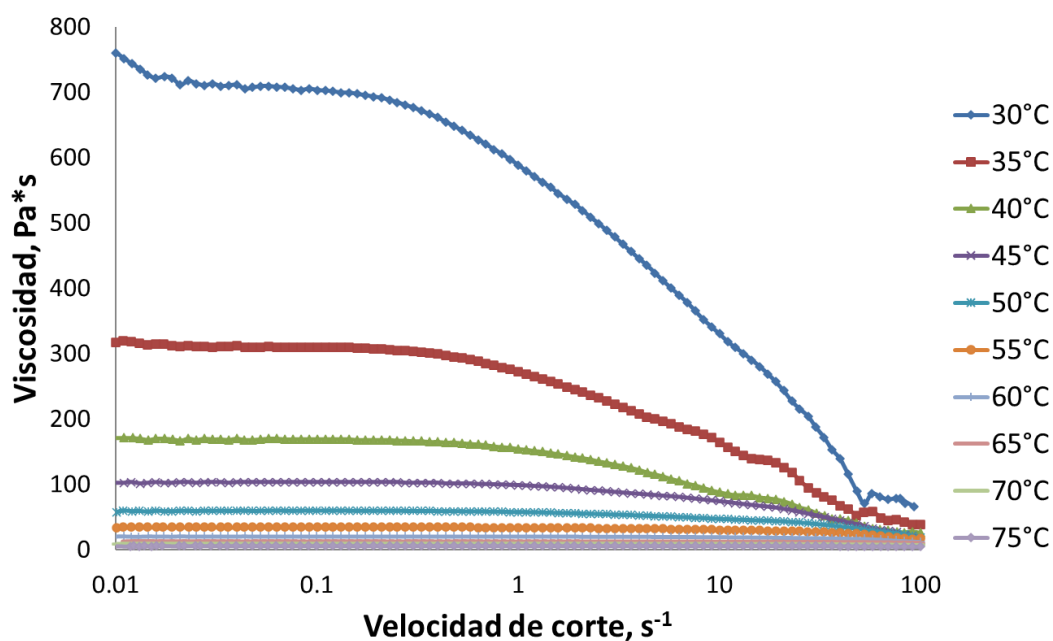
**Figura 5.24.** Ajuste del modelo de Ley de Potencia para el sistema CEP 1/L.I.2 1%

A continuación, se presenta la tabla 5.10, en donde podemos observar los valores del coeficiente de determinación para el ajuste de los datos del sistema CEP 1/L.I.2 1% al modelo de Ley de Potencia.

**Tabla 5.10.** Valores de  $R^2$  para el ajuste del modelo Ley de Potencia del sistema CEP 1/L.I.2. 1% a diferentes temperaturas.

	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75
$R^2$	0.9671	0.9710	0.9569	0.9572	0.9675	0.9816	0.9890	0.9974	0.9993	0.9996

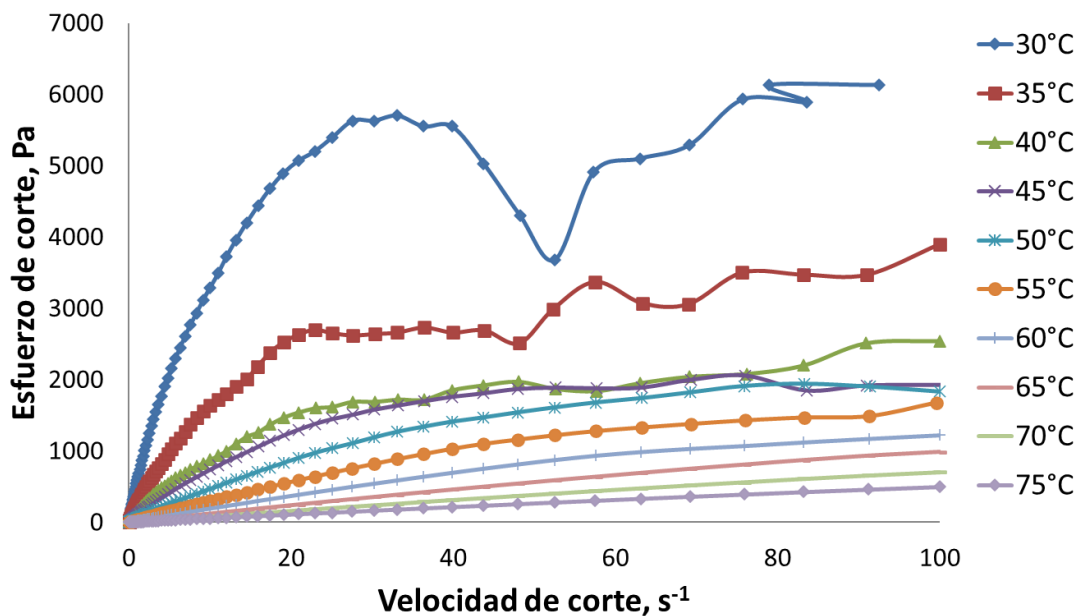
Ahora se presentan los resultados del comportamiento de la viscosidad para el sistema CEP 1/L.I.2 3%, este es visible en la figura 5.25. En general el comportamiento es bueno ya que conforme aumenta la velocidad de corte podemos observar una disminución en la viscosidad, sin embargo, es notable variaciones en el intervalo de 10 a 100  $s^{-1}$ .



**Figura 5.25.** Comportamiento de la viscosidad del sistema CEP 1/L.I.2. 3% a diferentes temperaturas y velocidades de corte.

Ahora, la figura 5.26, nos confirma la zona de inestabilidad presente en el intervalo de 10 a 100  $s^{-1}$ , esta inestabilidad en el sistema CEP 1/L.I.2 3% se presenta a partir de una velocidad de corte aproximada de 30  $s^{-1}$ .



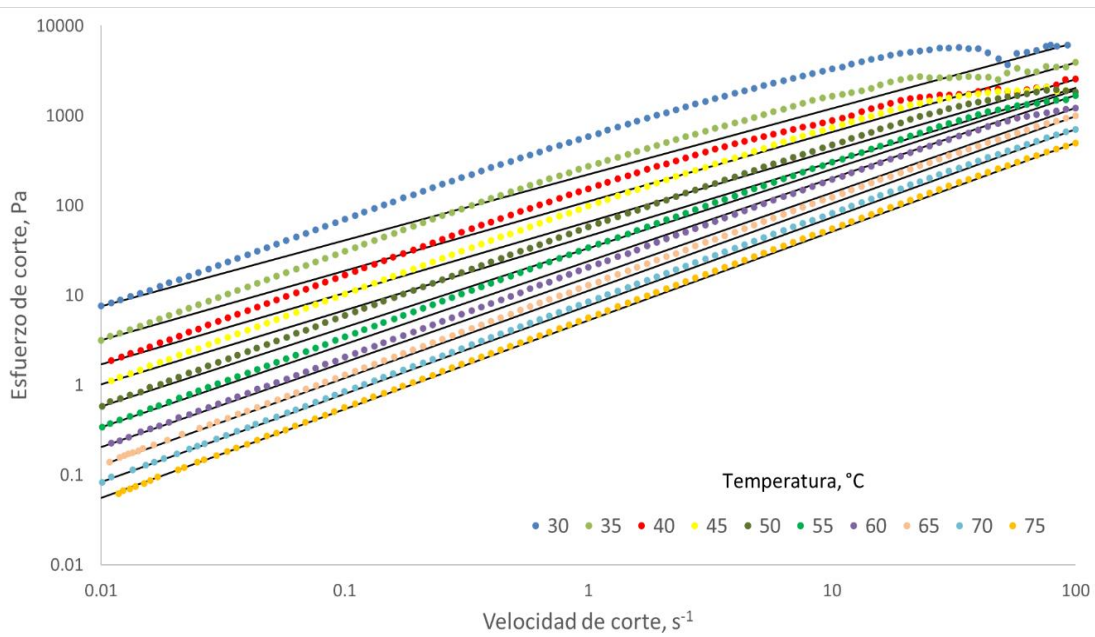


**Figura 5.26.** Reograma del sistema CEP 1/L.I.2 3%

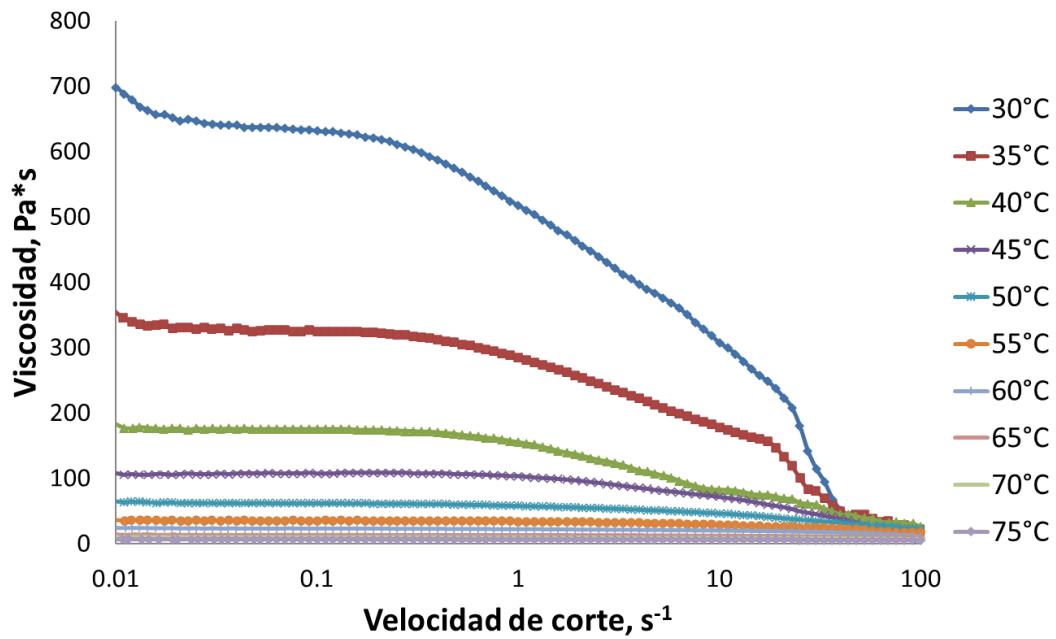
Ya que el comportamiento observado es del tipo pseudoplástico, procedemos a evaluar los datos del sistema con el modelo de Ley de Potencia, el ajuste puede verse en la figura 5.27 y en la tabla 5.11 tenemos los valores del coeficiente  $R^2$  el cual nos indica un buen ajuste del modelo.

**Tabla 5.11.** Valores de  $R^2$  para el ajuste del modelo Ley de Potencia del sistema CEP 1/L.I.2. 3% a diferentes temperaturas.

	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75
$R^2$	0.8076	0.8740	0.9024	0.8835	0.9462	0.9702	0.9833	0.9973	0.9986	0.9992



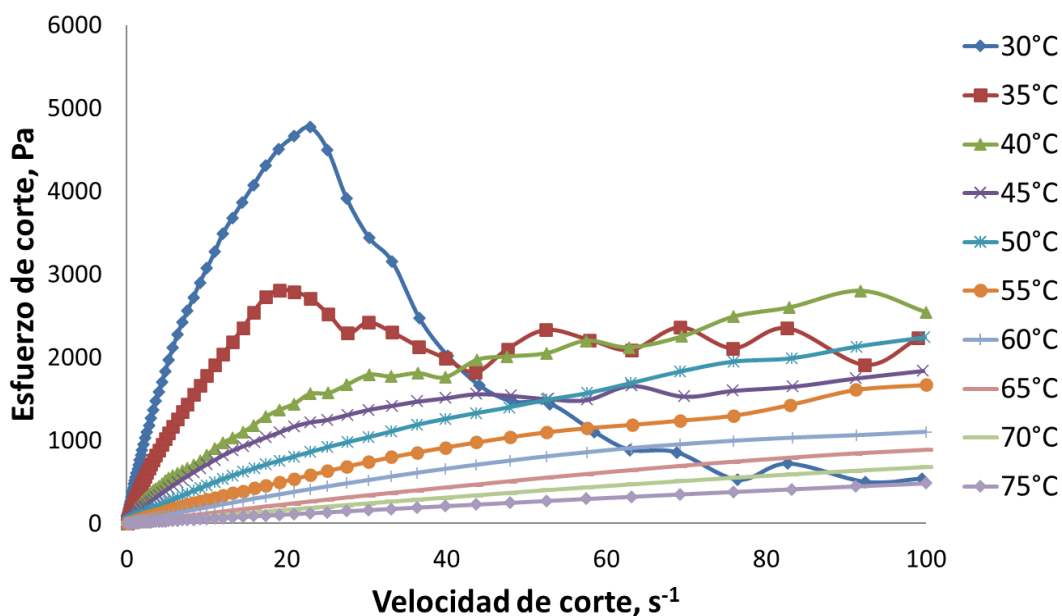
**Figura 5.27.** Ajuste del modelo de Ley de Potencia para el sistema CEP 1/L.I.2 3%



**Figura 5.28.** Comportamiento de la viscosidad del sistema CEP 1/L.I.2. 5% a diferentes temperaturas y velocidades de corte.

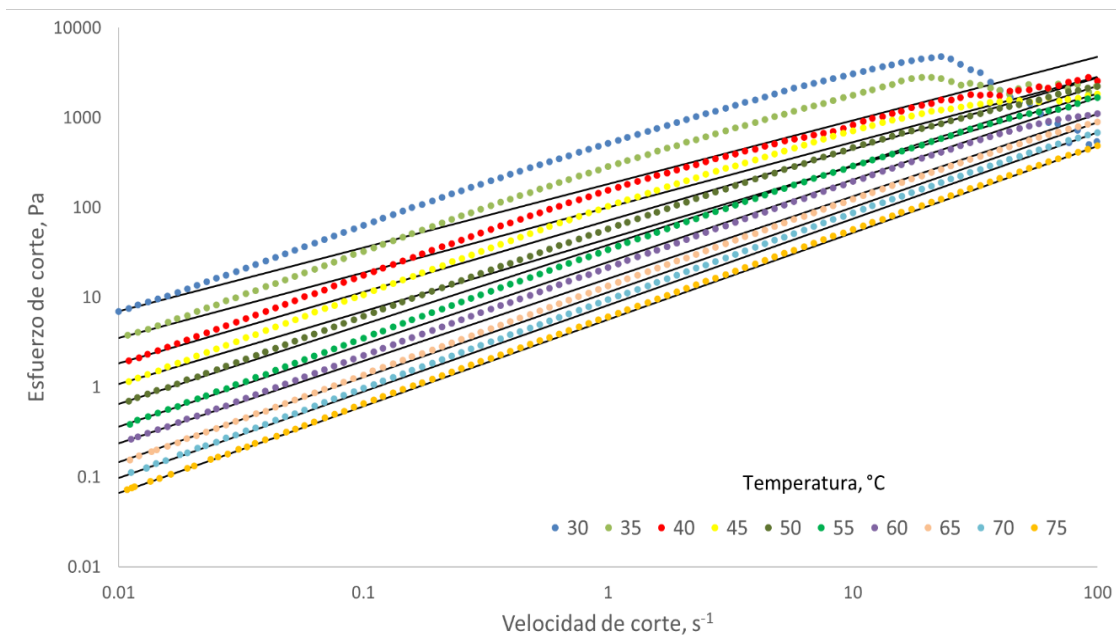
La figura 5.28 muestra el comportamiento de la viscosidad del sistema CEP 1/L.I.2 5% y observamos una buena reducción de la viscosidad en el sistema para este líquido iónico a la concentración de 5% en peso.

Tal como se ha visto en los sistemas estudiados con L.I.2, se presenta inestabilidad en velocidades de corte superiores a los  $20 \text{ s}^{-1}$  para la temperatura de  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ . esta inestabilidad es visible en la figura 5.29 donde vemos el comportamiento reológico del sistema CEP 1/L.I.2 5%.



**Figura 5.29.** Reograma del sistema CEP 1/L.I.2 5%

Debido a que el comportamiento del sistema sigue siendo del tipo pseudoplástico, nuevamente ajustamos los datos al modelo de Ley de Potencia, este ajuste se presenta en la figura 5.30.



**Figura 5.30.** Ajuste del modelo de Ley de Potencia para el sistema CEP 1/L.I.2 5%

Con los datos presentados en la tabla 5.12 podemos darnos cuenta de que en este sistema no hay un buen ajuste de los datos para la temperatura de 30 °C.

**Tabla 5.12.** Valores de  $R^2$  para el ajuste del modelo Ley de Potencia del sistema CEP 1/L.I.2. 5% a diferentes temperaturas.

	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75
$R^2$	0.1617	0.6558	0.9405	0.8812	0.9828	0.9849	0.9805	0.9957	0.9979	0.9995

A continuación, se presenta un análisis general de los sistemas estudiados y el efecto producido en la reducción de la viscosidad, con respecto a la temperatura de 30 °C y diferentes velocidades de corte, estos datos son presentados en la tabla 5.13.

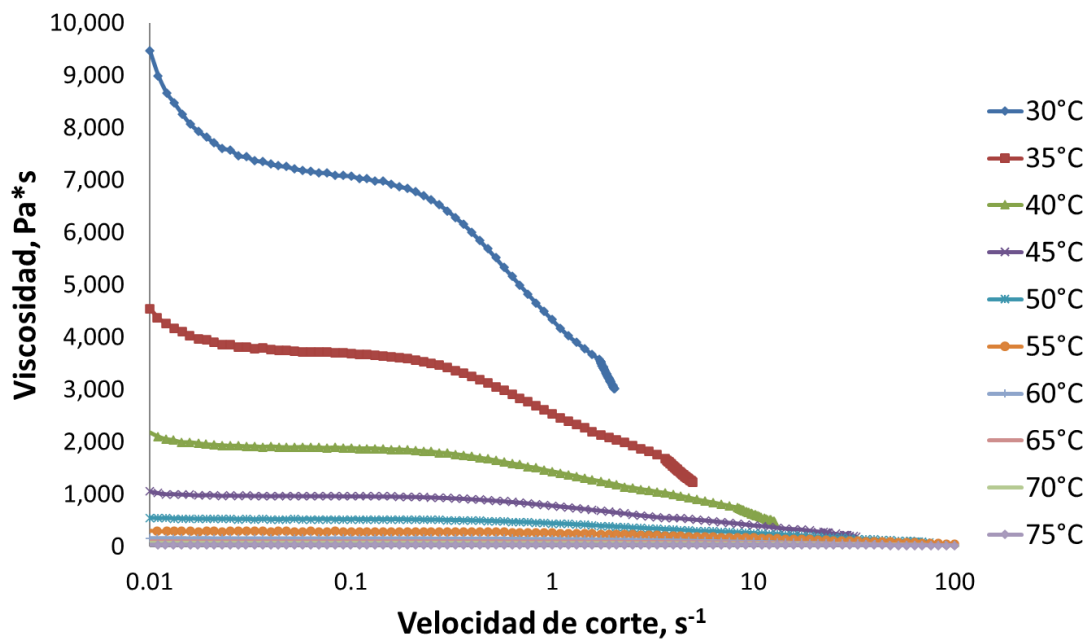
**Tabla 5.13.** Valores de viscosidad [Pa\*s] en los diferentes sistemas de CEP 1 a 30 °C y diferentes velocidades de corte

Sistema	Velocidad de corte, s <sup>-1</sup>			
	0.01	0.1	1.0	10.0
Blanco	607	576	519	354
CEP 1/L.I.1 1%	642	601	516	335
CEP 1/L.I.1 3%	693	636	536	335
CEP 1/L.I.1 5%	652	589	487	291
CEP 1/L.I.2 1%	768	715	597	367
CEP 1/L.I.2 3%	760	703	588	330
CEP 1/L.I.2 5%	698	631	517	307

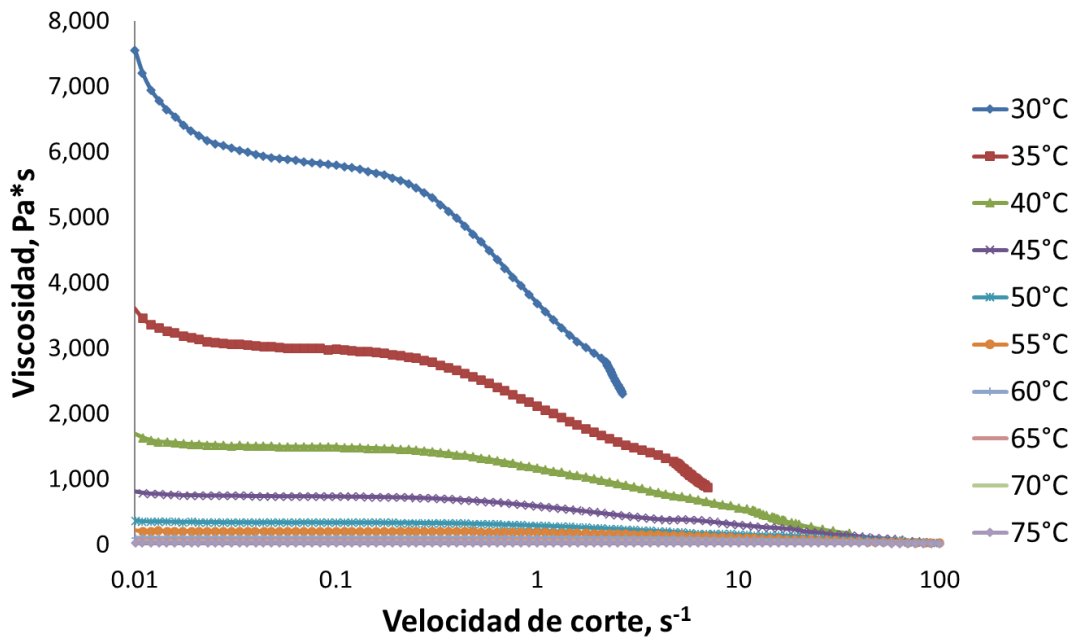
EL sistema que presenta una mejor reducción de viscosidad es el CEP 1/L.I.1 5% y a una velocidad de corte de 10 s<sup>-1</sup>. El heterociclo presente en este líquido iónico es el de base catiónica de 1-metilimidazol.

#### 5.3.1.2 Crudo CEP 2

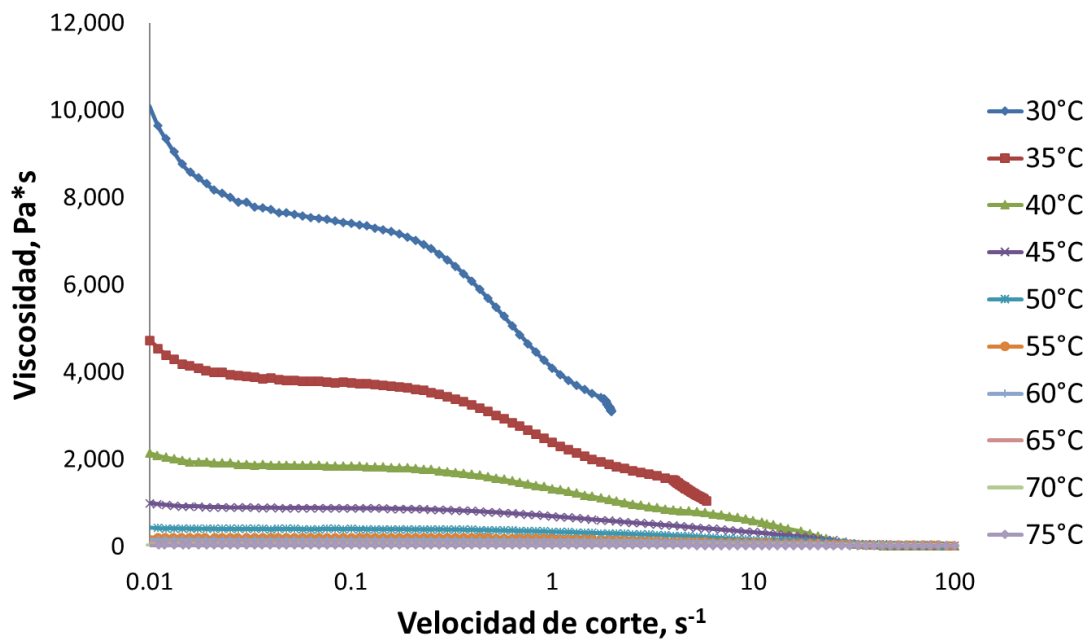
A continuación, las figuras 5.31 – 5.35 muestran el comportamiento de la viscosidad en los sistemas de crudo CEP 2/L.I.1 y CEP 2/L.I.2 a las diferentes concentraciones de análisis y en un barrido de temperaturas de 30 a 75 °C en un intervalo de velocidades de corte que van de 0.01 a 100 s<sup>-1</sup>, la excepción en el análisis del comportamiento de la viscosidad se da en el sistema de CEP 2/L.I.2 3%, ya que en este sistema solamente puede ser evaluado a las temperaturas de 35 a 75 °C debido a la inestabilidad generada a los 30 °C.



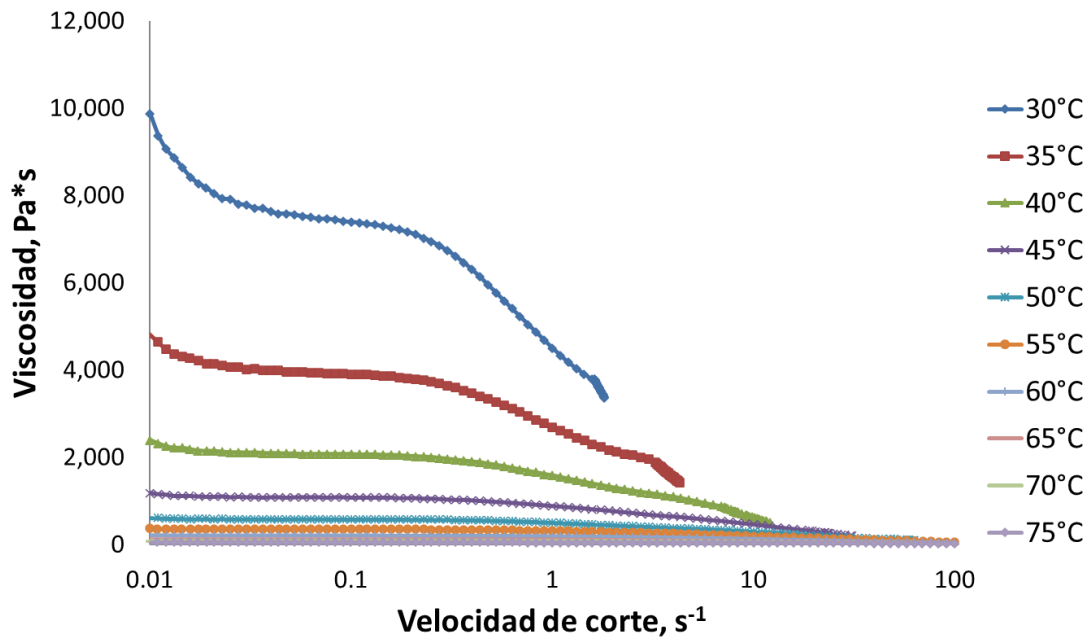
**Figura 5.31.** Comportamiento de la viscosidad del sistema CEP 2/L.I.1. 1% a diferentes temperaturas y velocidades de corte.



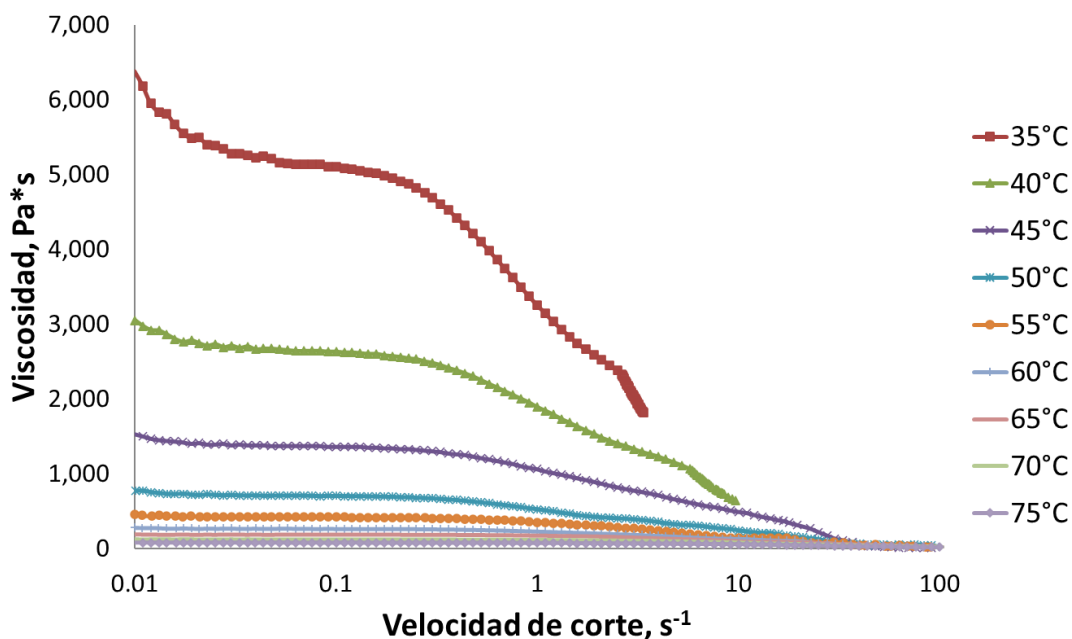
**Figura 5.32.** Comportamiento de la viscosidad del sistema CEP 2/L.I.1. 3% a diferentes temperaturas y velocidades de corte.



**Figura 5.33.** Comportamiento de la viscosidad del sistema CEP 2/L.I.1. 5% a diferentes temperaturas y velocidades de corte.

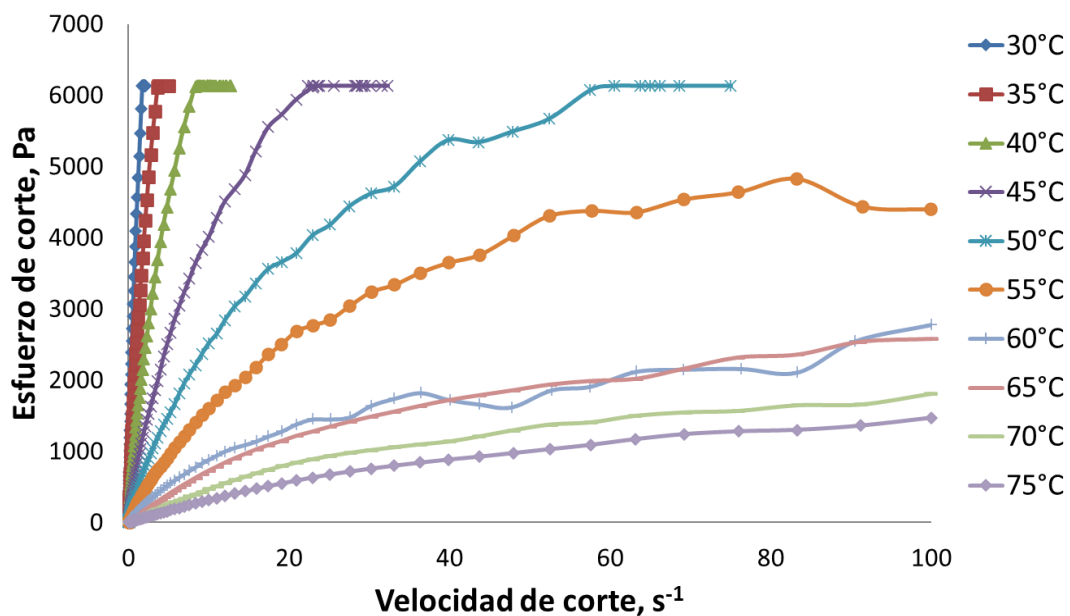


**Figura 5.34.** Comportamiento de la viscosidad del sistema CEP 2/L.I.2. 1% a diferentes temperaturas y velocidades de corte.



**Figura 5.35.** Comportamiento de la viscosidad del sistema CEP 2/L.I.2. 3% a diferentes temperaturas y velocidades de corte.

Las figuras 5.36 – 5.40 muestran los reogramas de los sistemas de crudo CEP 2 adicionado con los líquidos iónicos 1 y 2. Estos reogramas muestran que el comportamiento corresponde al tipo pseudoplástico.



**Figura 5.36.** Reograma del sistema CEP 2/L.I.1 1%



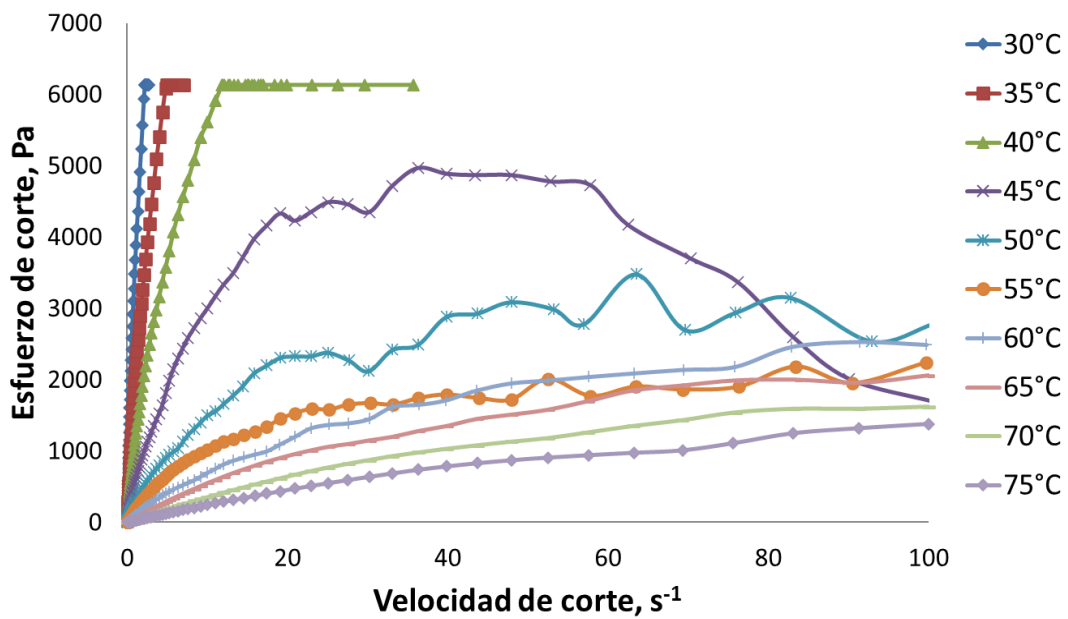


Figura 5.37. Reograma del sistema CEP 2/L.I.1 3%

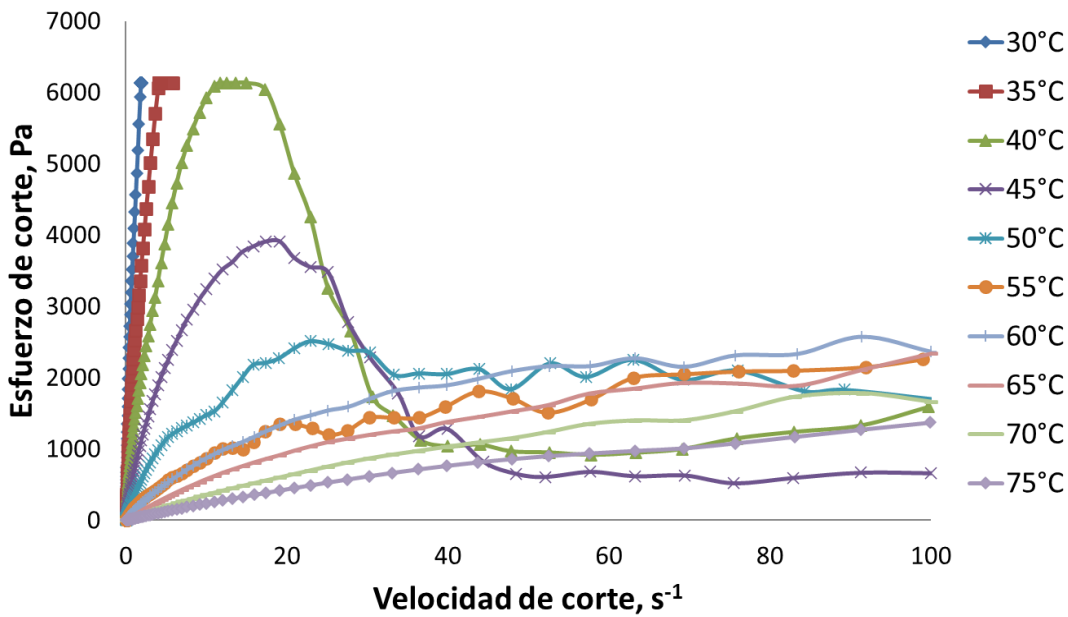


Figura 5.38. Reograma del sistema CEP 2/L.I.1 5%

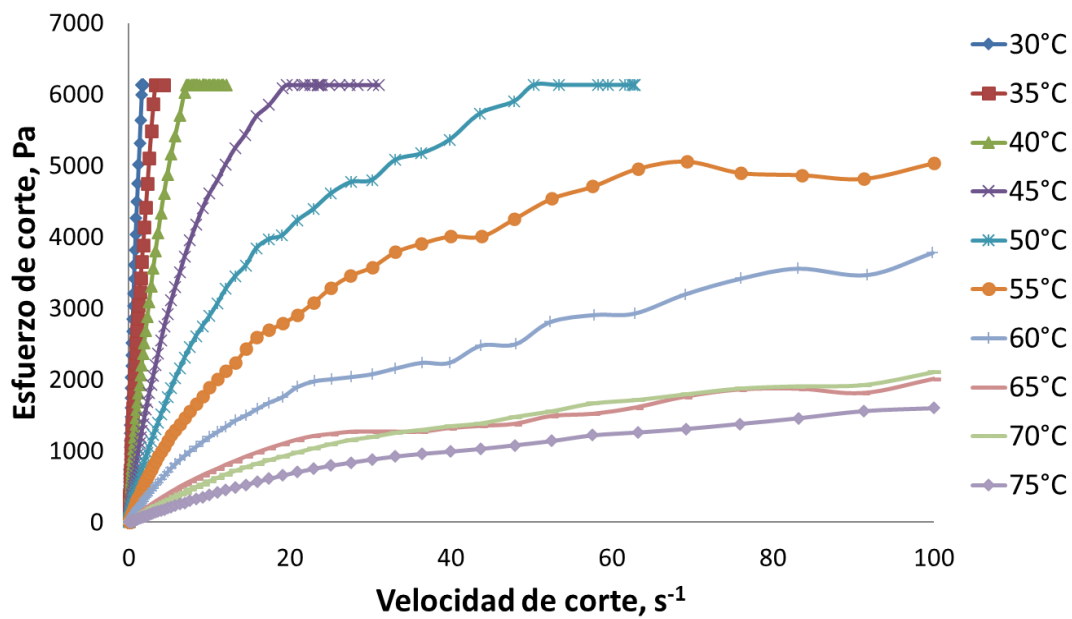


Figura 5.39. Reograma del sistema CEP 2/L.I.2 1%

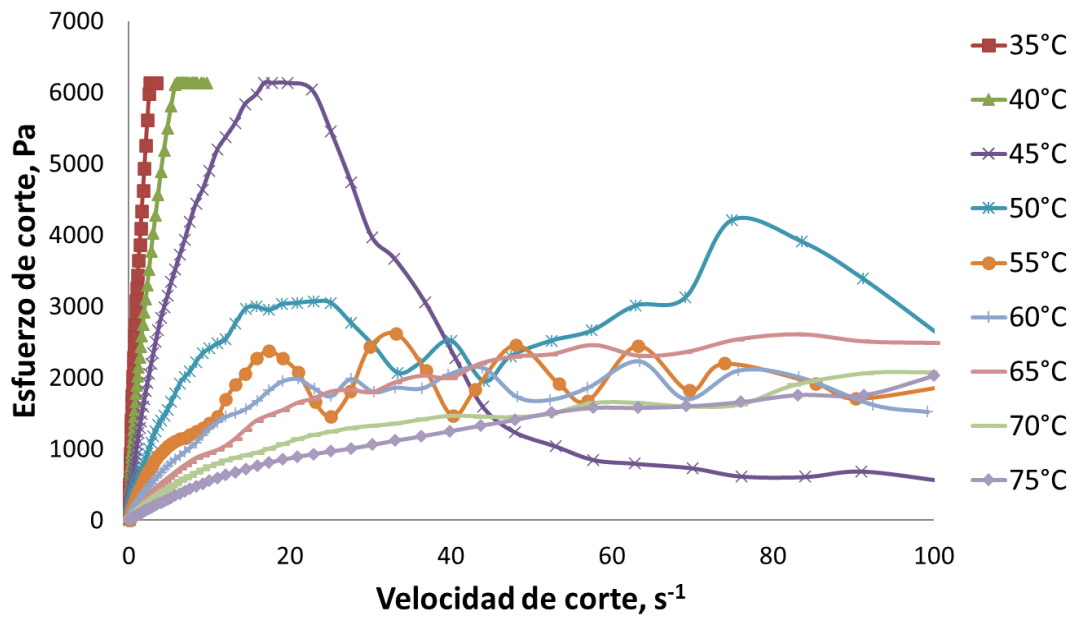
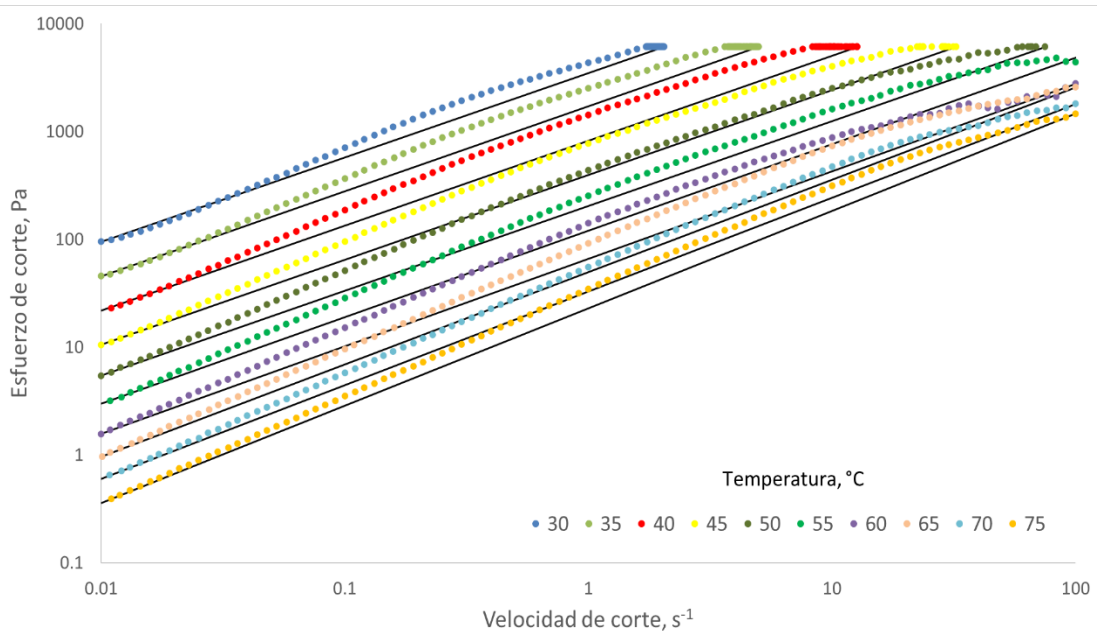
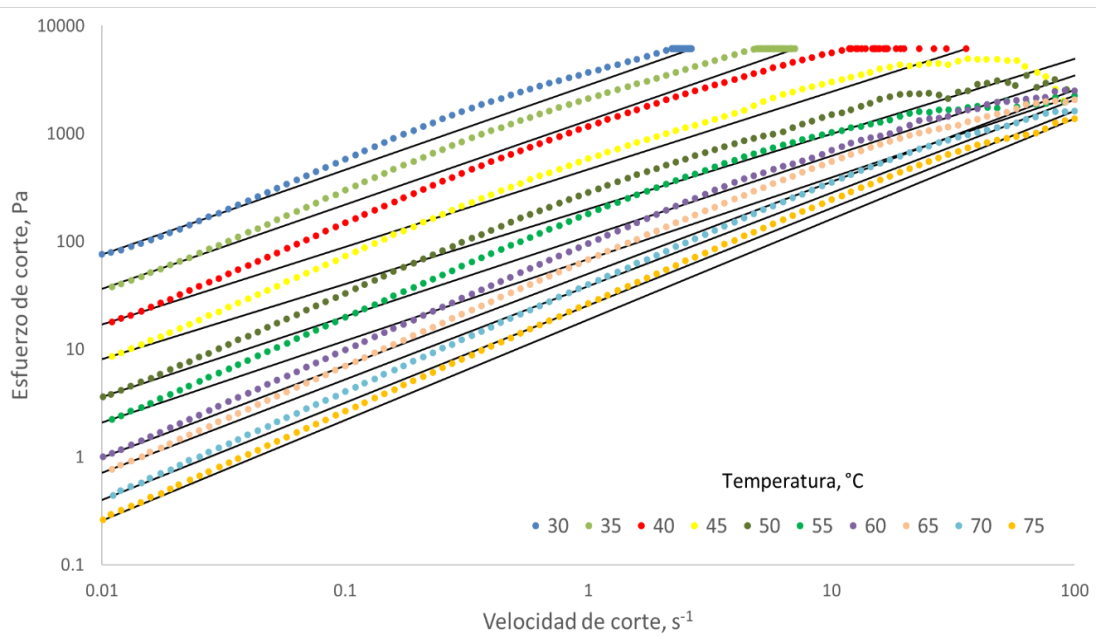


Figura 5.40. Reograma del sistema CEP 2/L.I.2 3%

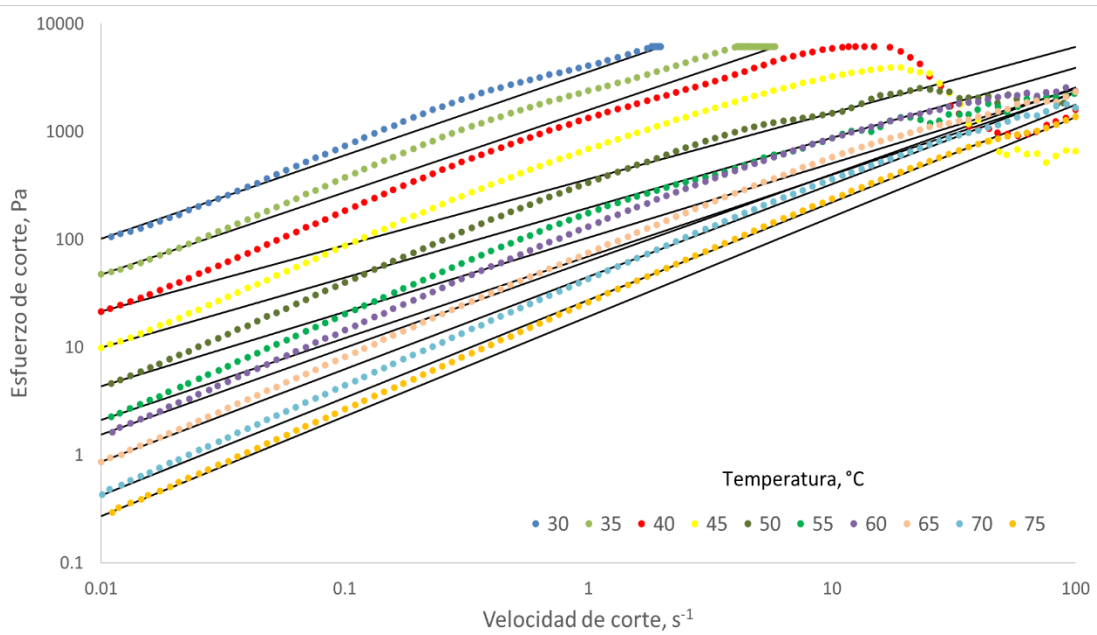
Los sistemas de CEP 2/L.I.1 5% y CEP 2/L.I.2 3% muestran una inestabilidad a bajas temperaturas a velocidades de corte superiores a los 20 s<sup>-1</sup> lo cual generara un menor ajuste al modelo de Ley de Potencia. El ajuste del modelo para los sistemas del crudo CEP 2 adicionado se muestran en las figuras 5.41 – 5.45.



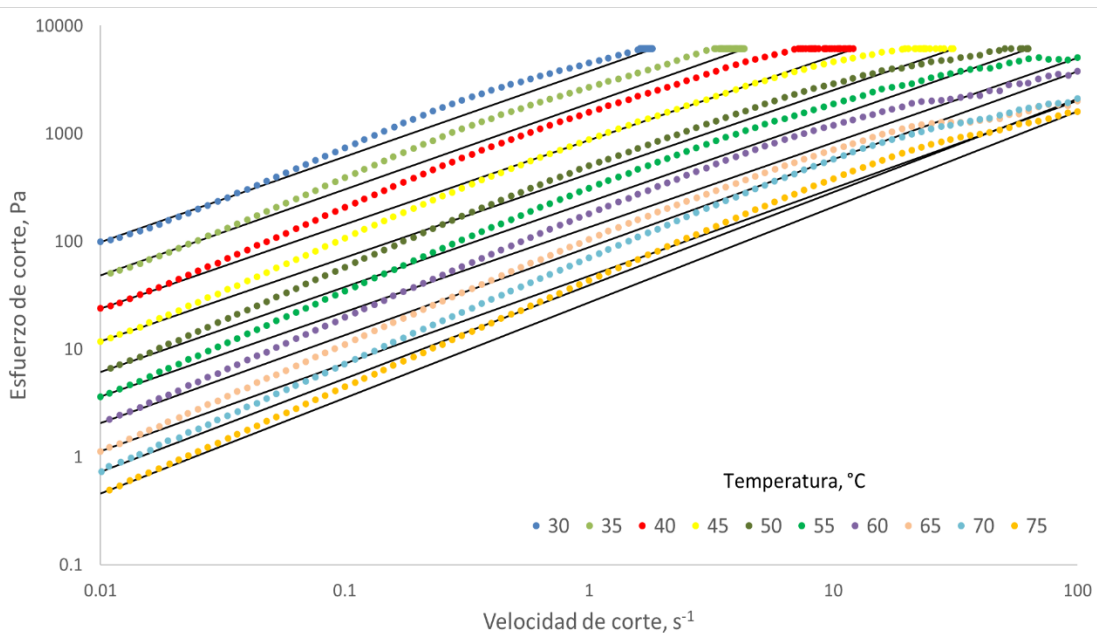
**Figura 5.41.** Ajuste del modelo de Ley de Potencia para el sistema CEP 2/L.I.1 1%



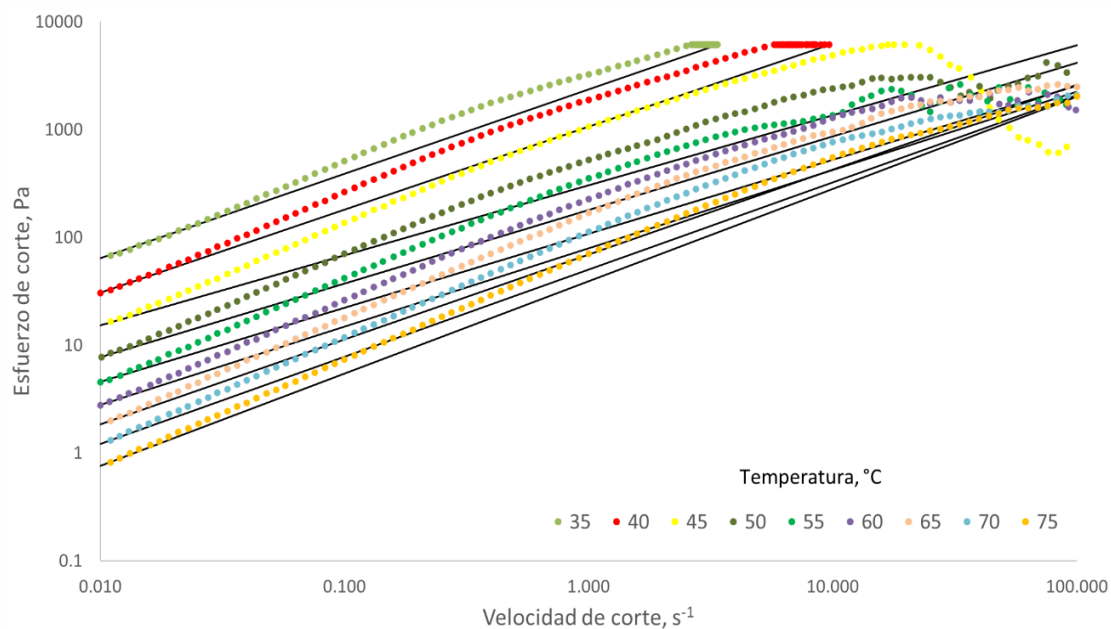
**Figura 5.42.** Ajuste del modelo de Ley de Potencia para el sistema CEP 2/L.I.1 3%



**Figura 5.43.** Ajuste del modelo de Ley de Potencia para el sistema CEP 2/L.I.1 5%



**Figura 5.44.** Ajuste del modelo de Ley de Potencia para el sistema CEP 2/L.I.2 1%



**Figura 5.45.** Ajuste del modelo de Ley de Potencia para el sistema CEP 2/L.I.2 3%

El coeficiente  $R^2$  indica el ajuste de los sistemas a cada una de las temperaturas, estos valores son reportados en la tabla 5.14.

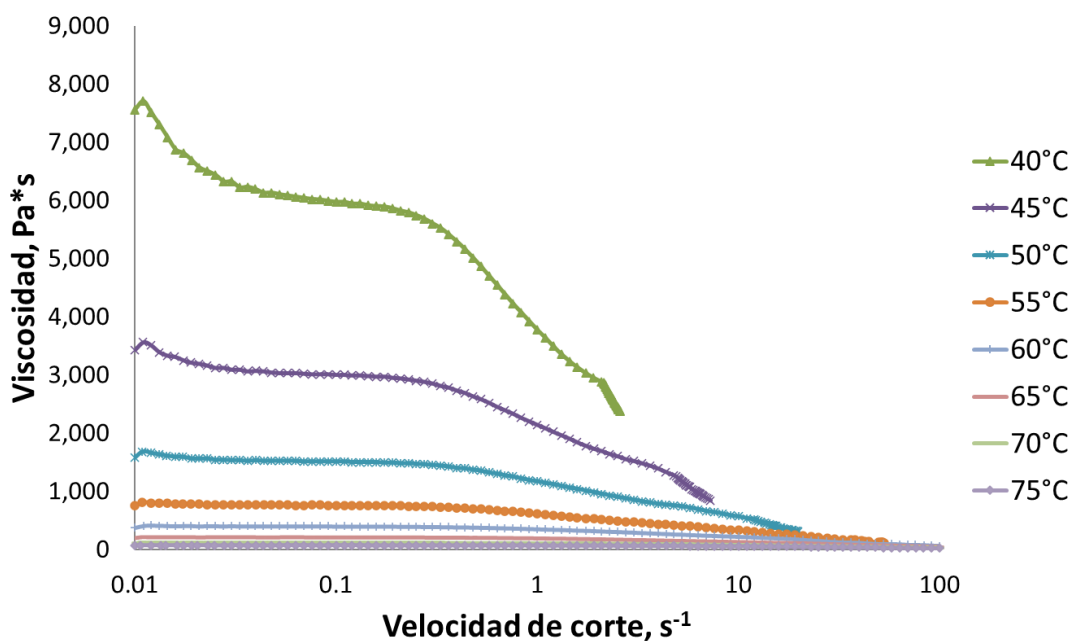
**Tabla 5.14** Valores de  $R^2$  para los sistemas de CEP 2 adicionado.

	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75
<b>CEP/ L.I.1 1%</b>	0.9689	0.9764	0.9569	0.9630	0.9783	0.9843	0.9963	0.9988	0.9995	0.9999
<b>CEP/ L.I.1 3%</b>	0.9875	0.9761	0.8968	0.5911	0.8443	0.8644	0.9502	0.9565	0.9685	0.9791
<b>CEP/ L.I.1 5%</b>	0.9934	0.9798	0.0758	0.1062	0.6745	0.9259	0.9213	0.9613	0.9755	0.9806
<b>CEP/ L.I.2 1%</b>	0.9912	0.9842	0.9544	0.9448	0.9341	0.9196	0.9460	0.9146	0.9471	0.9590
<b>CEP/ L.I.2 3%</b>	-	0.9838	0.9644	0.1031	0.7175	0.6906	0.7383	0.9067	0.9115	0.9500

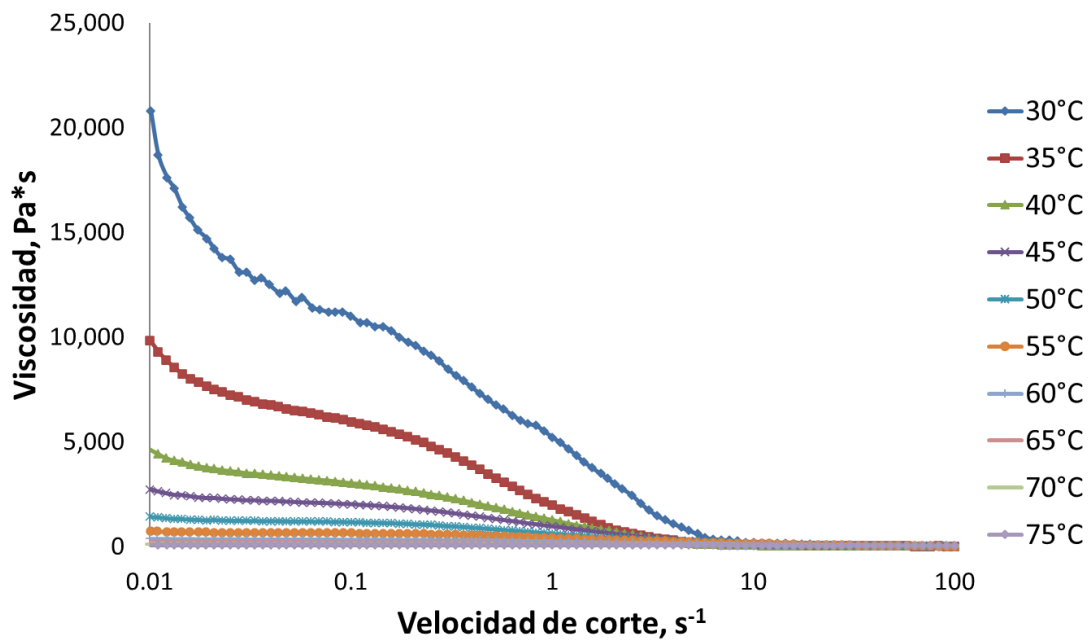
Con excepción de los valores sombreados en la tabla 4.13, se presenta un buen ajuste en los demás sistemas de crudo adicionado con líquido iónico.

### 5.3.1.3 Crudo CEP 3

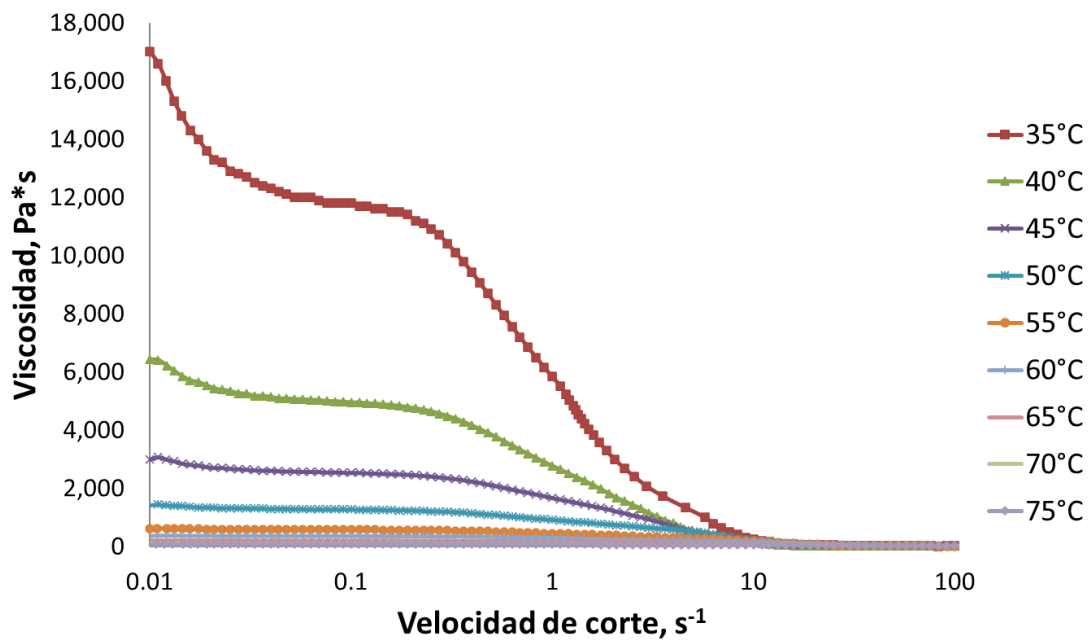
En las figuras 5.46 a 5.50 se puede observar el comportamiento de la viscosidad de los sistemas de crudo CEP 3 adicionado con los líquidos iónicos 1 y 2 en concentraciones de 1, 3 y 5%. Los análisis fueron realizados en un intervalo de velocidad de corte de 0.01 a 100 s<sup>-1</sup> a diferentes temperaturas que oscilan entre 30 y 75°C.



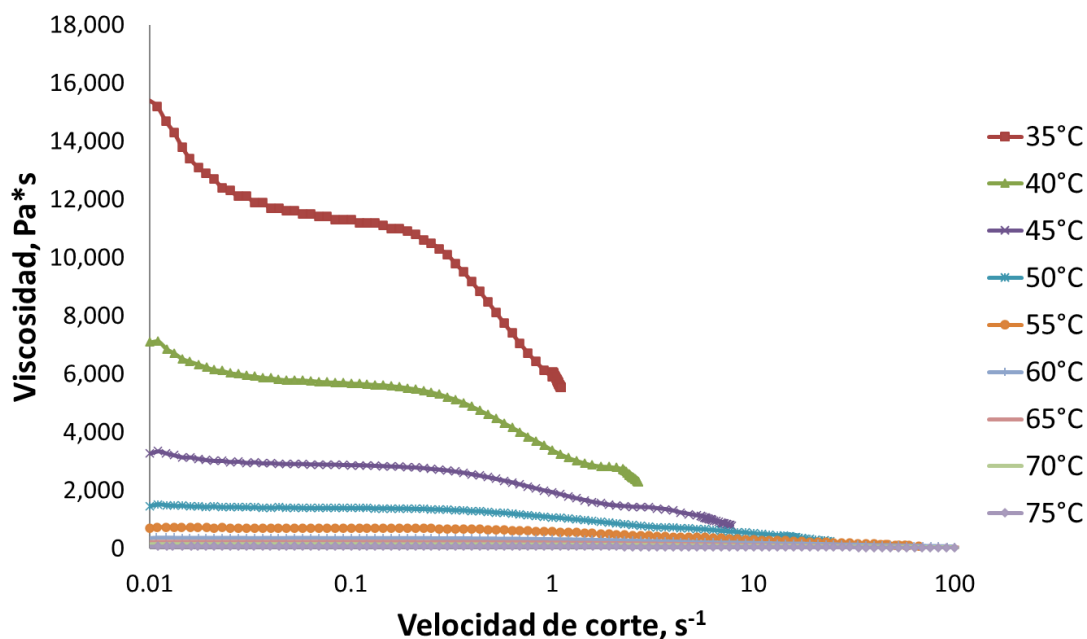
**Figura 5.46.** Comportamiento de la viscosidad del sistema CEP 3/L.I.1. 1% a diferentes temperaturas y velocidades de corte.



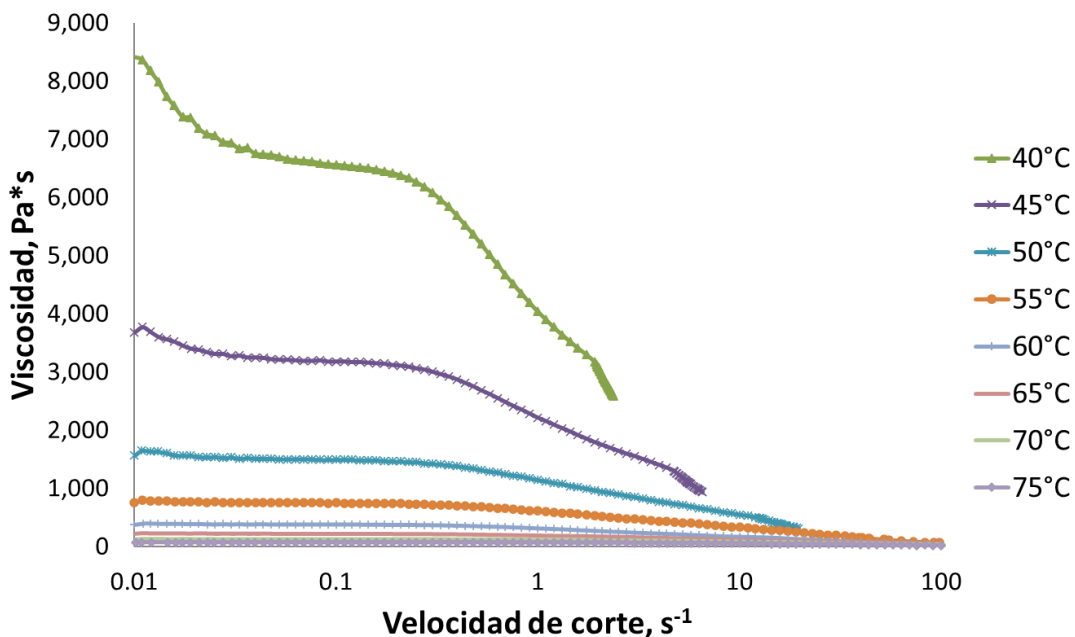
**Figura 5.47.** Comportamiento de la viscosidad del sistema CEP 3/L.I.1. 3% a diferentes temperaturas y velocidades de corte.



**Figura 5.48.** Comportamiento de la viscosidad del sistema CEP 3/L.I.1. 5% a diferentes temperaturas y velocidades de corte.



**Figura 5.49.** Comportamiento de la viscosidad del sistema CEP 3/L.I.2. 1% a diferentes temperaturas y velocidades de corte.



**Figura 5.50.** Comportamiento de la viscosidad del sistema CEP 3/L.I.2. 3% a diferentes temperaturas y velocidades de corte.

En estos comportamientos es notable la diferencia entre el uso de los diferentes líquidos iónicos a sus diferentes concentraciones. Tanto la figura 5.38 y 5.42 muestran que la temperatura mínima de análisis es de 40°C, sin embargo, el comportamiento mostrado en



las figuras 5.40 y 5.41 muestra que puede ser evaluado a la temperatura de 35°C. el sistema CEP 3/L.I.1. 3% es el único que permite el análisis a los 30°C.

Enseguida se muestran los reogramas correspondientes a los sistemas estudiados del crudo CEP 3 en las figuras 5.51 a 5.55.

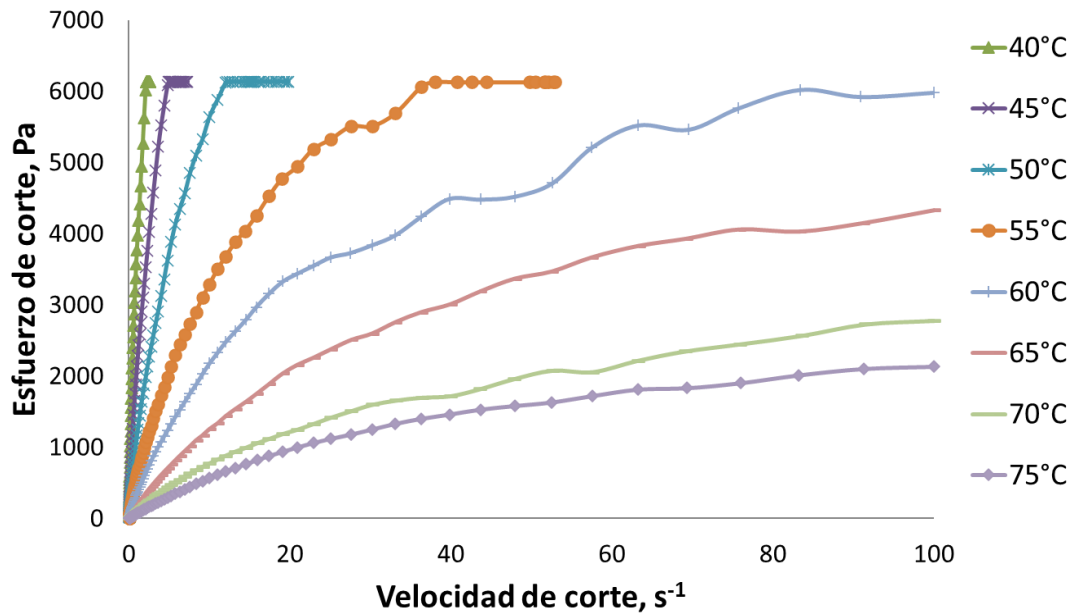


Figura 5.51. Reograma del sistema CEP 3/L.I.1 1%

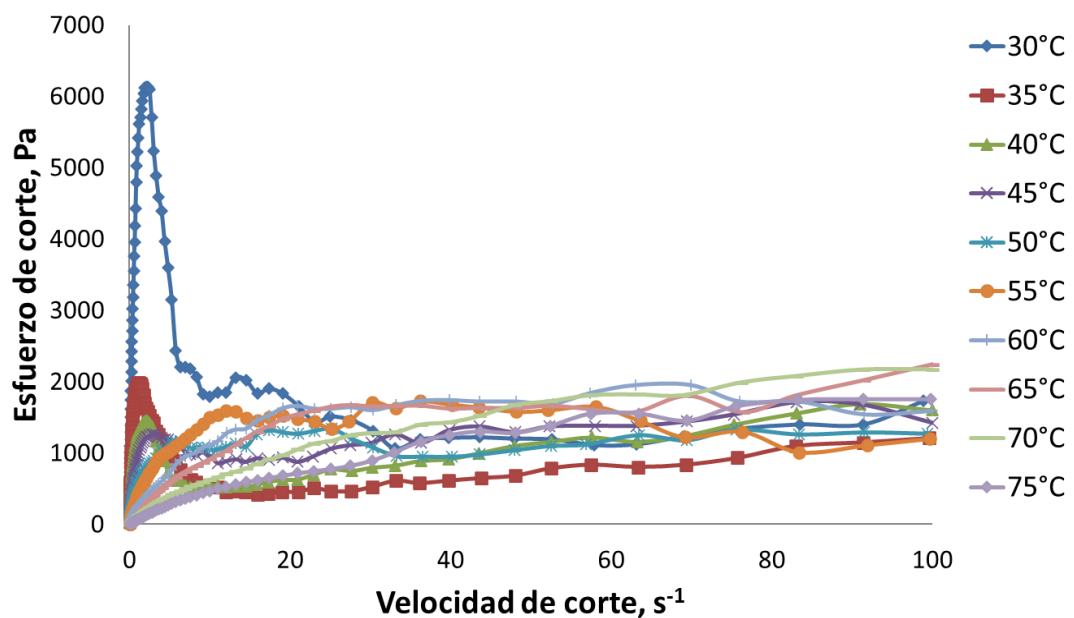


Figura 5.52. Reograma del sistema CEP 3/L.I.1 3%

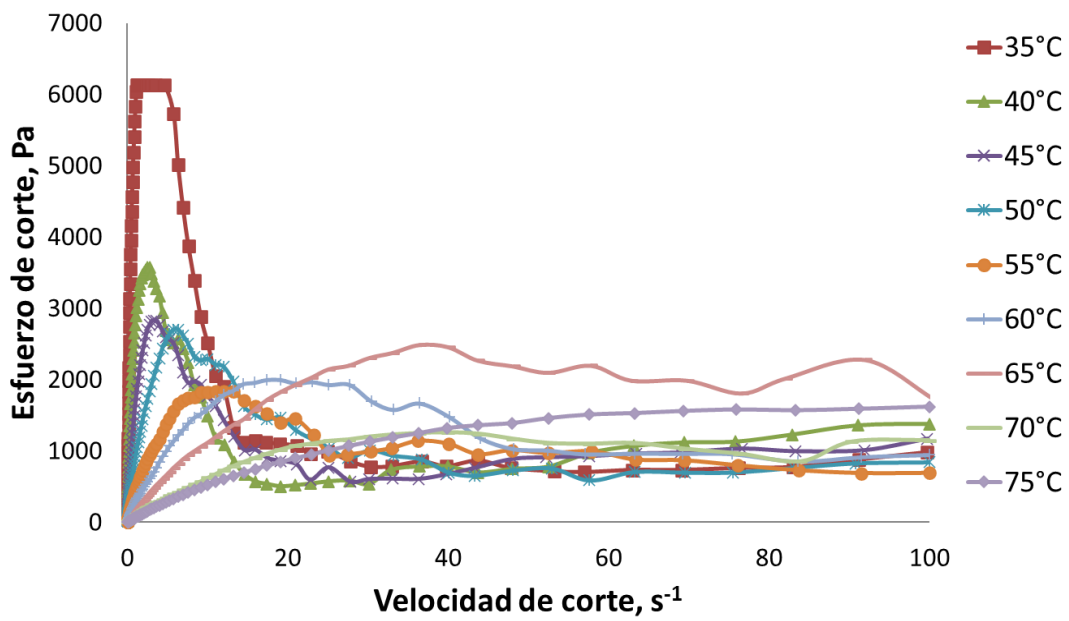


Figura 5.53. Reograma del sistema CEP 3/L.I.1 5%

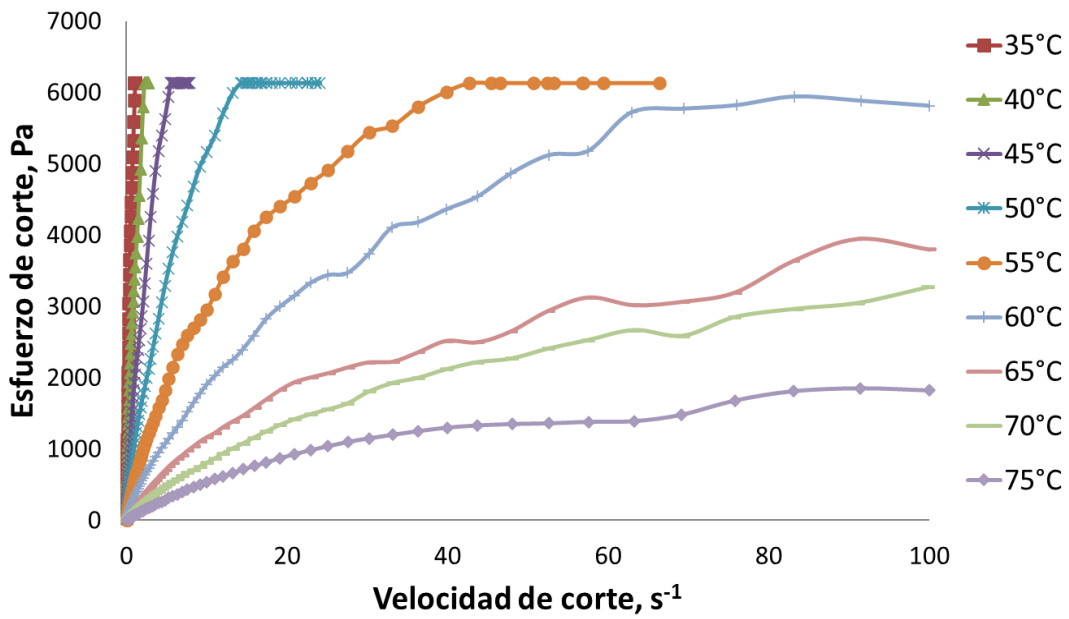
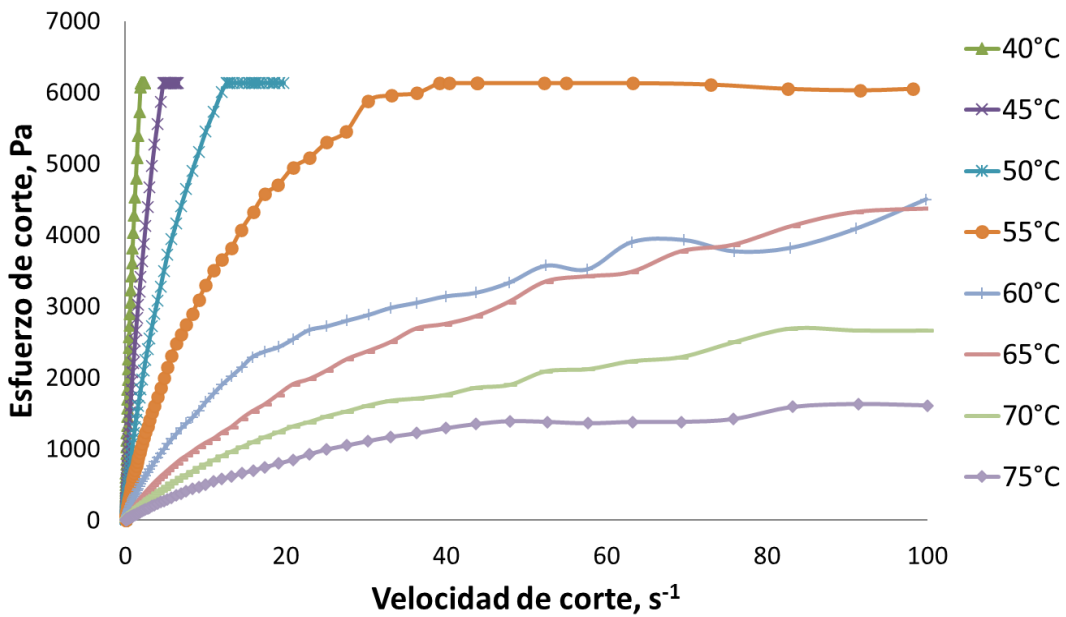
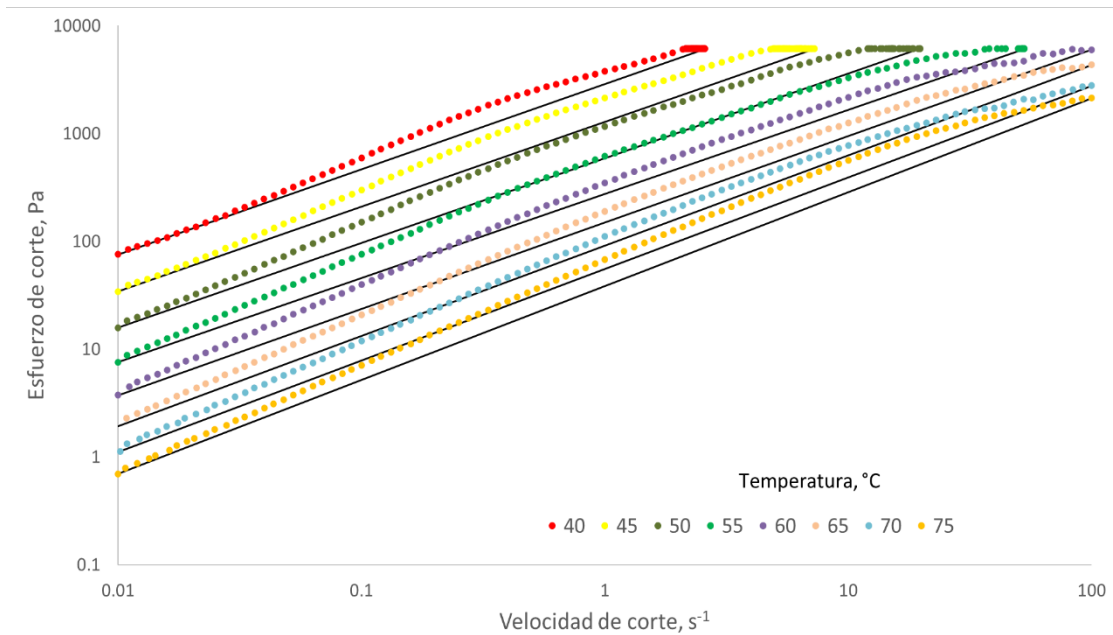


Figura 5.54. Reograma del sistema CEP 3/L.I.2 1%

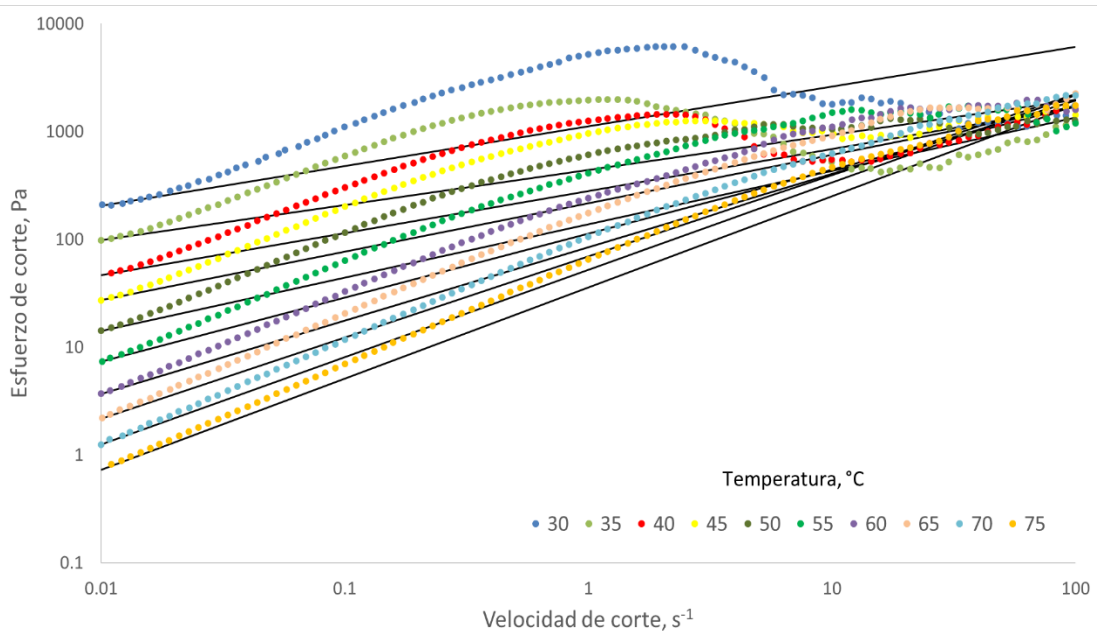


**Figura 5.55.** Reograma del sistema CEP 3/L.I.2 3%

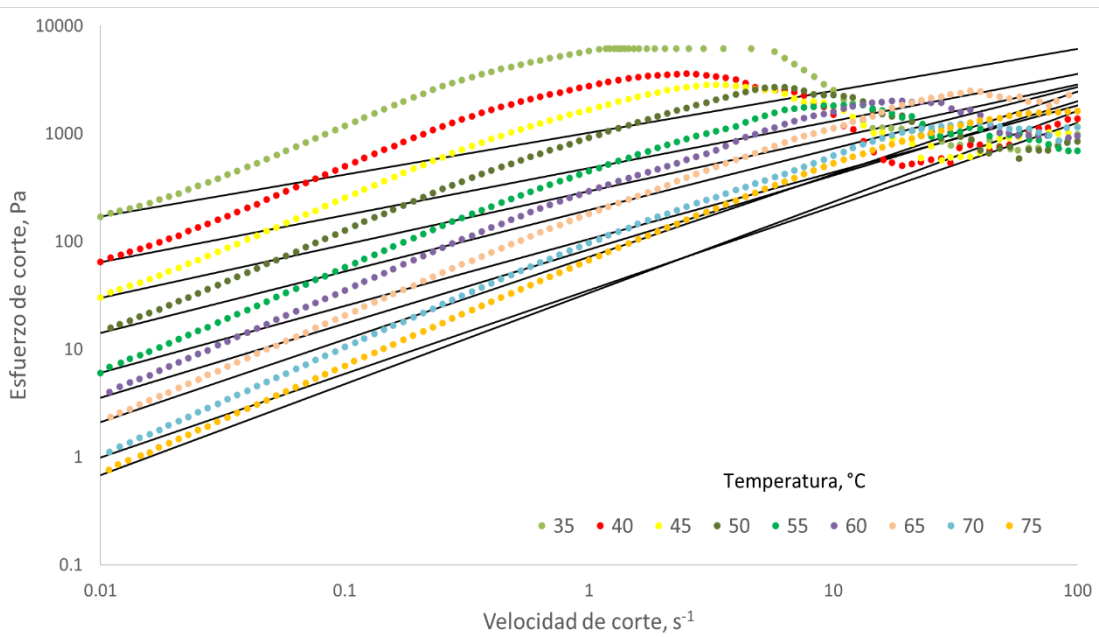
Se reportan los ajustes del comportamiento reológico evaluados con el comportamiento de fluido del tipo pseudoplástico tal como se puede observar en los reogramas de los sistemas del crudo CEP 3, por esto se presentan sus ajustes al modelo de Ley de Potencia, las figuras 5.56 a 5.60 muestran dicho ajuste.



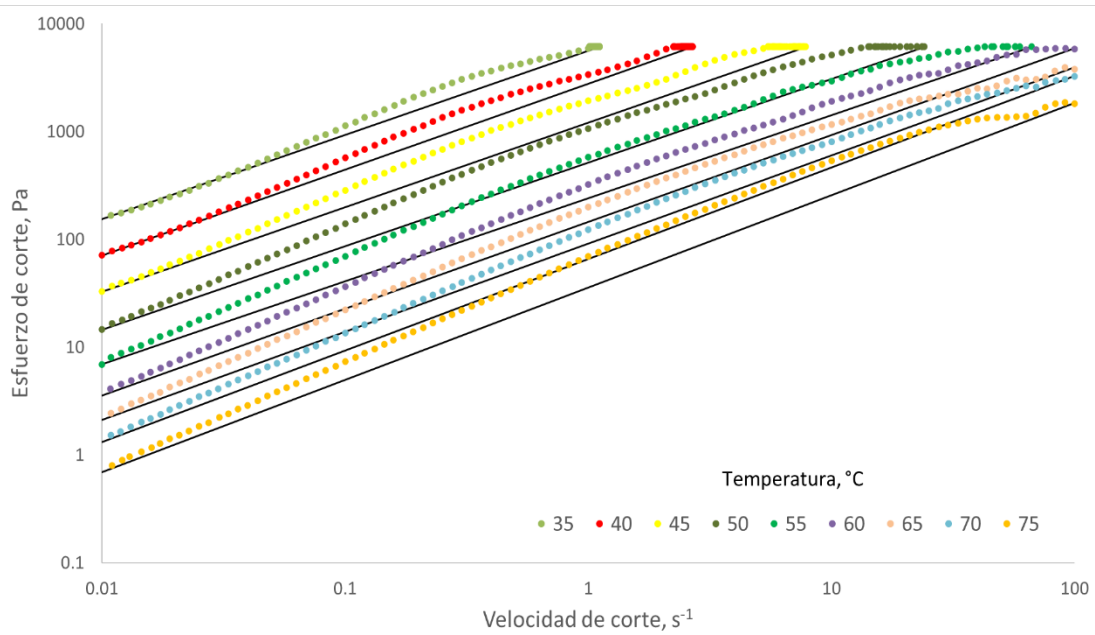
**Figura 5.56.** Ajuste del modelo de Ley de Potencia para el sistema CEP 3/L.I.1 1%



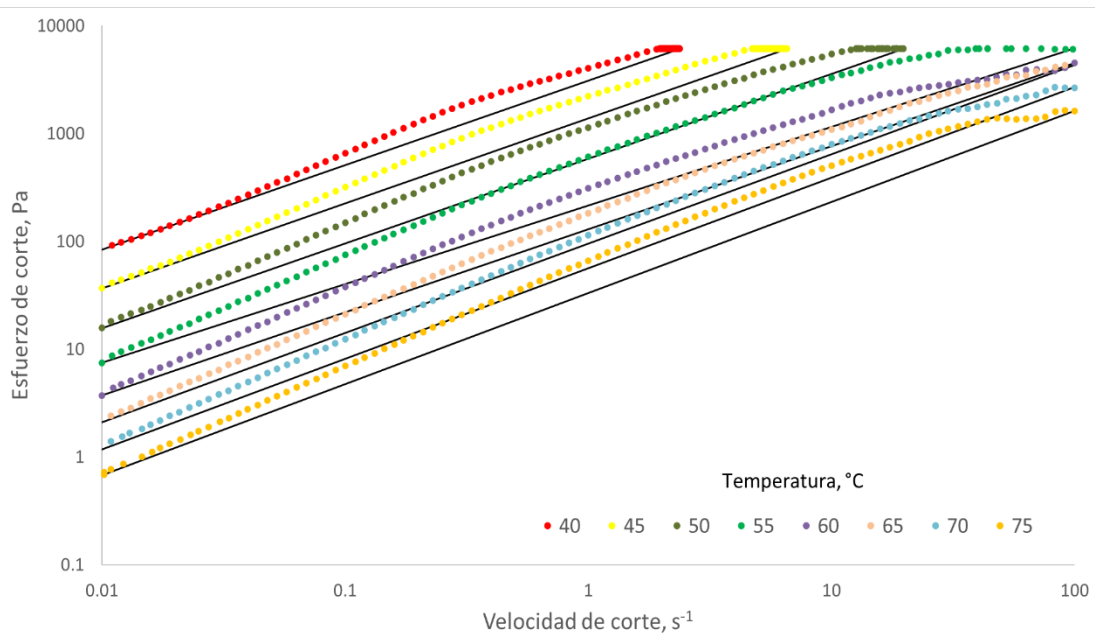
**Figura 5.57.** Ajuste del modelo de Ley de Potencia para el sistema CEP 3/L.I.1 3%



**Figura 5.58.** Ajuste del modelo de Ley de Potencia para el sistema CEP 3/L.I.1 5%



**Figura 5.59.** Ajuste del modelo de Ley de Potencia para el sistema CEP 3/L.I.2 1%



**Figura 5.60.** Ajuste del modelo de Ley de Potencia para el sistema CEP 3/L.I.2 3%

Para corroborar cuales de los ajustes son buenos o no, se calcula el coeficiente  $R^2$  para cada uno de los sistemas y a todas las temperaturas de análisis. Estos valores de coeficiente de determinación son reportados en la tabla 5.15.

**Tabla 5.15.** Valores de  $R^2$  para los sistemas de CEP 3 adicionado.

	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75
<b>CEP/ L.I.1 1%</b>	-	-	0.9868	0.9705	0.9510	0.9280	0.9287	0.9471	0.9559	0.9498
<b>CEP/ L.I.1 3%</b>	0.0013	0.0004	0.2903	0.6013	0.6408	0.6192	0.7993	0.8444	0.9588	0.9668
<b>CEP/ L.I.1 5%</b>	-	0.0287	0.0005	0.0270	0.0706	0.2539	0.3769	0.7595	0.7492	0.9204
<b>CEP/ L.I.2 1%</b>	-	0.9889	0.9911	0.9730	0.9424	0.9316	0.9460	0.9488	0.9624	0.9363
<b>CEP/ L.I.2 3%</b>	-	-	0.9847	0.9761	0.9571	0.8450	0.9164	0.9717	0.9508	0.9214

Con excepción de los resultados sombreados presentes en la tabla 4.14, los demás sistemas presentan un buen ajuste al modelo reológico de Ley de Potencia, esto indica que existe estabilidad en los sistemas al haber poca dispersión de los datos experimentales con respecto al modelo.

### 5.3.2 Dispersión de luz dinámica de sistemas crudo-líquido iónico

En la tabla 5.16 se reportan los valores de tamaños de agregado, presentes en los sistemas estudiados a la concentración de  $1000 \text{ mgL}^{-1}$ .

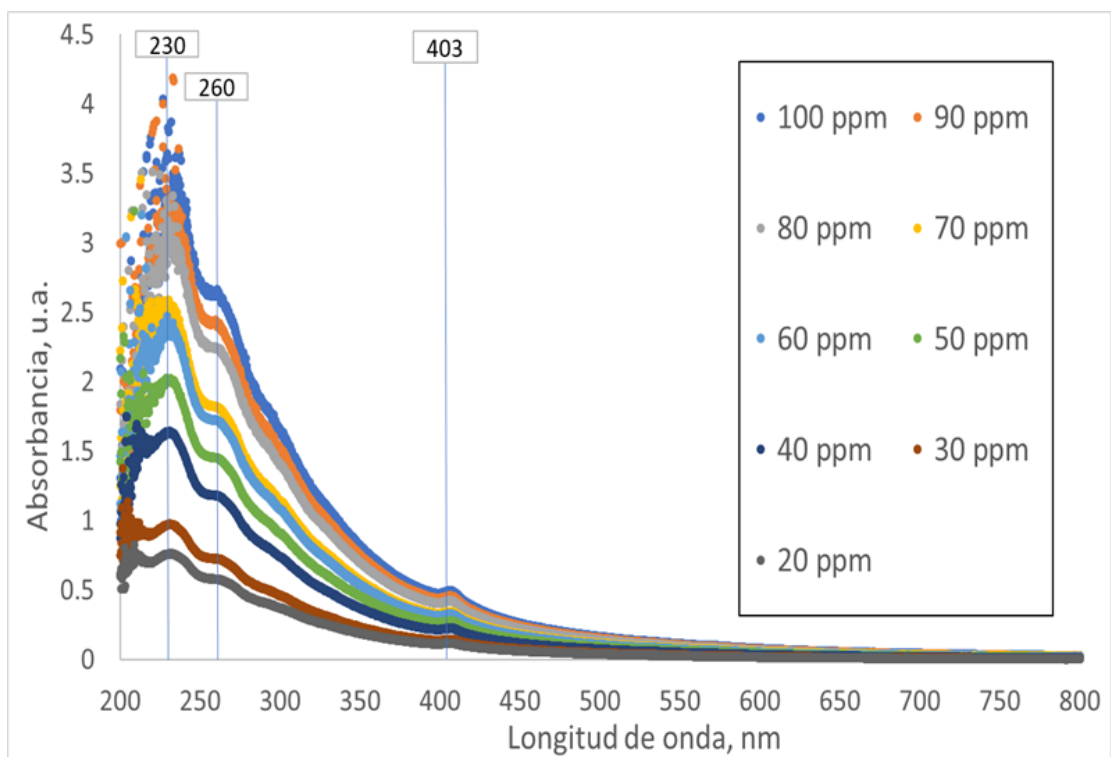
**Tabla 5.16.** Tamaño de agregados presentes en los sistemas de crudos CEP 1, CEP 2 y CEP 3 adicionados.

<b>Muestra</b>	<b>Tamaño, nm</b>
CEP 1/L.I.1 1%	2669.04
CEP 1/L.I.1 3%	4145.44
CEP 1/L.I.1 5%	3579.58
CEP 1/L.I.2 1%	5559.64
CEP 1/L.I.2 3%	4800.75
CEP 1/L.I.2 5%	1281.34
CEP 2/L.I.1 1%	1106.44
CEP 2/L.I.1 3%	1483.90
CEP 2/L.I.1 5%	955.41
CEP 2/L.I.2 1%	2304.72
CEP 2/L.I.2 3%	1483.90
CEP 2/L.I.2 5%	1281.34
CEP 3/L.I.1 1%	4800.75
CEP 3/L.I.1 3%	3579.58
CEP 3/L.I.1 5%	1990.12
CEP 3/L.I.2 1%	3090.97
CEP 3/L.I.2 3%	1281.34
CEP 3/L.I.2 5%	2304.72

Los valores reportados en la tabla 5.15 a comparación de la tabla 5.5 que representan al blanco, muestran que los sistemas del crudo CEP 1 adicionado con L.I.1 1%, L.I.1 5% y L.I.2 5% reducen el tamaño de agregado presente en el crudo.

### 5.3.3 Espectroscopía UV-vis de sistemas crudo-líquido iónico

El análisis por espectroscopía UV-vis mostró tres señales en el rango de 200-450 nm, tomando en cuenta que las señales de porfirinas (banda Soret) aparecen a 410 nm [4] aproximadamente. Tal como se muestra en la figura 5.61, podemos apreciar las señales a 230, 260 y 403 nm respectivamente para el crudo extra pesado CEP1.

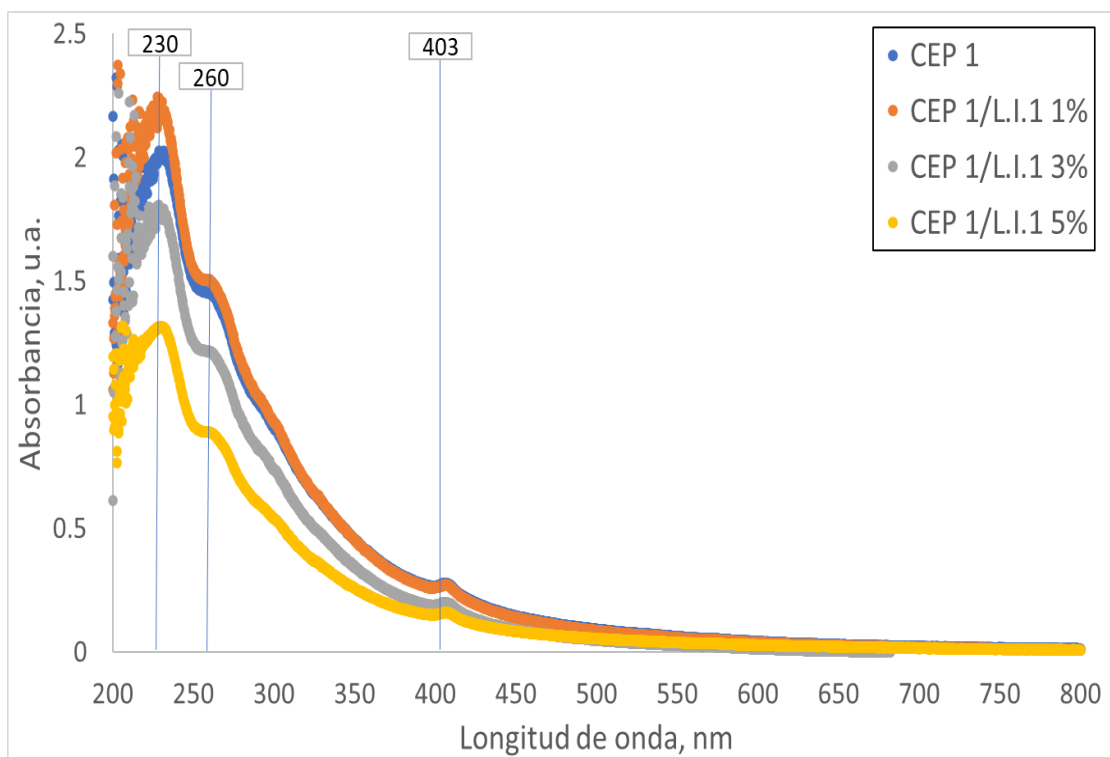


**Figura 5. 61.** Espectro UV-vis del crudo CEP1, a las concentraciones de 20 a 100 ppm.

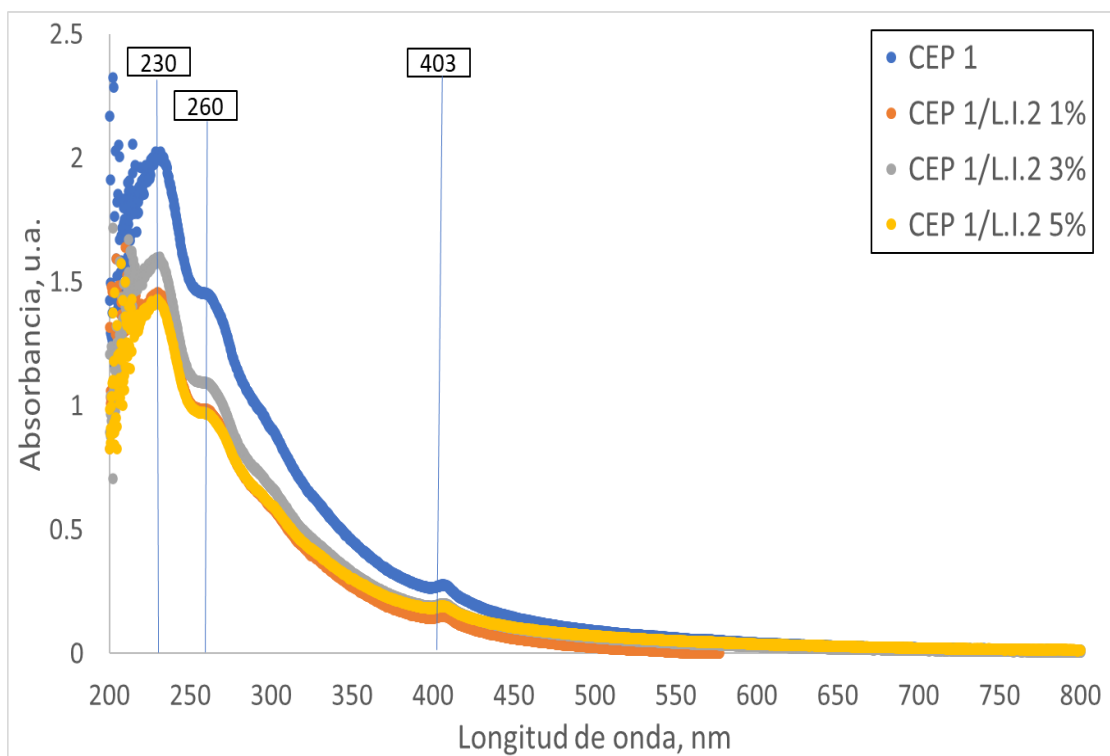
Elegimos la concentración de 50 ppm al ser la que mejor se ve para las tres señales presentes de los grupos cromóforos, esto para comparar los resultados obtenidos de las muestras adicionadas con líquidos iónicos.

A continuación, se presentan las figuras 5.62 y 5.63 donde se grafican las muestras de crudo adicionado con los líquidos L.I.1 y L.I.2 a la concentración de 50 ppm y comparadas con el blanco CEP1.





**Figura 5.62.** Señales de grupos cromóforos en crudo adicionado con L.I.1 a 50 ppm.

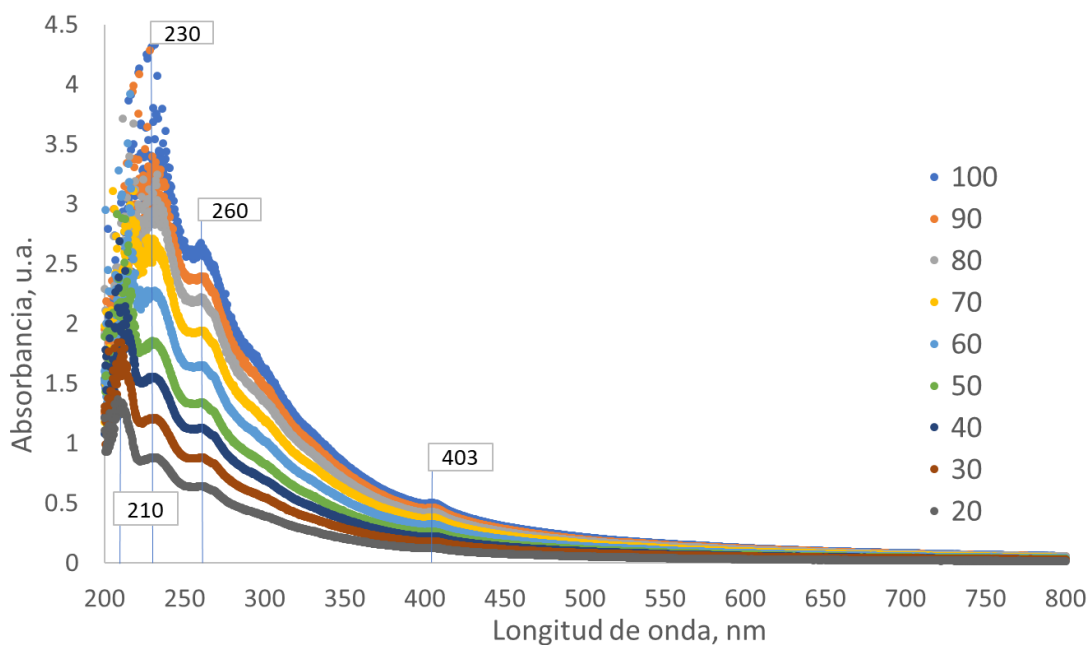


**Figura 5.63.** Señales de grupos cromóforos en crudo adicionado con L.I.2 a 50 ppm.

Tal como menciona Banda y col. (2018) los resultados muestran señales en el espectro de UV-vis a 230, 260 y 410 nm aproximadamente, correspondientes a compuestos bencénicos, nafténicos y metalporfirinas (banda Soret) respectivamente[5]. Así mismo, la tabla 1 nos aporta información sobre la cantidad de asfaltenos presentes en la muestra de CEP1, siendo este el 23.5% de las fracciones totales. Las señales de UV-vis de los compuestos bencénicos, nafténicos y porfirinas, están ligadas a esta fracción del crudo, justo como lo señala Gómez y col. (2003) [6].

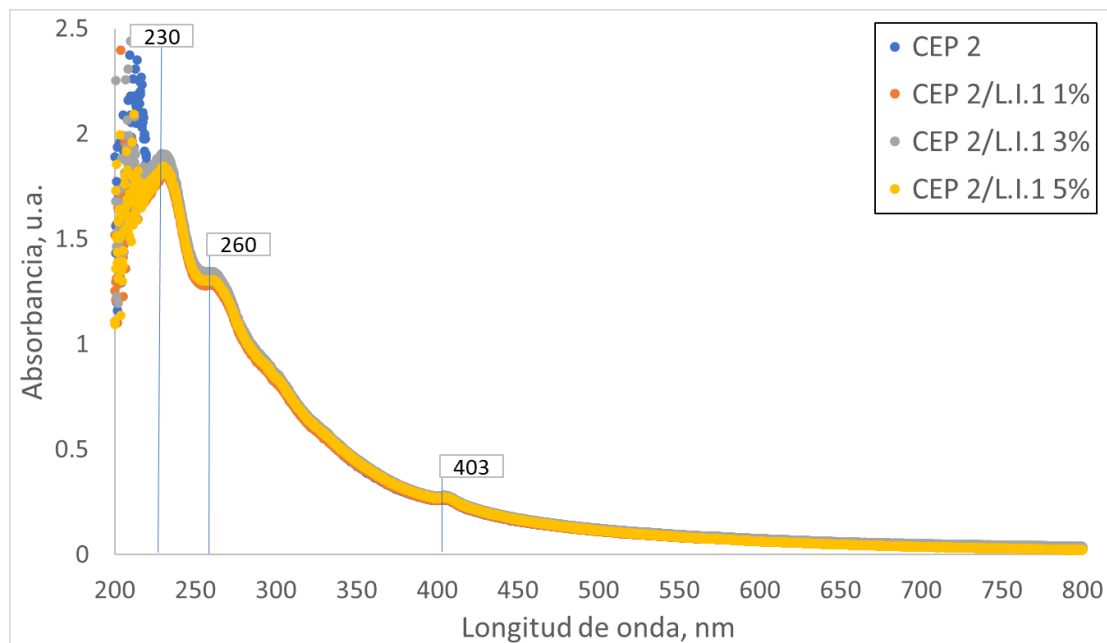
En las figuras 5.62 y 5.63 es posible ver el efecto de ambos líquidos iónicos a la concentración de 50 ppm, tanto el líquido iónico L.I.1 y L.I.2 generan una diferente absorbancia a la misma concentración, se observa un aumento en el valor de absorbancia en la muestra de CEP1/L.I.1 1% la cual está por encima de la señal del blanco, por otro lado, las muestras adicionadas con L.I.2 dan valores de absorbancia por debajo de la señal del blanco.

Observamos en la figura 5.64 el espectro de UV-vis para el crudo CEP 2, donde es posible observar, a diferencia del crudo CEP 1 (figura 5.61), se observa una señal a los 210 nm, atribuido a compuestos aromáticos de un anillo. Este análisis fue obtenido en un intervalo de concentraciones de 20 a 100 ppm.

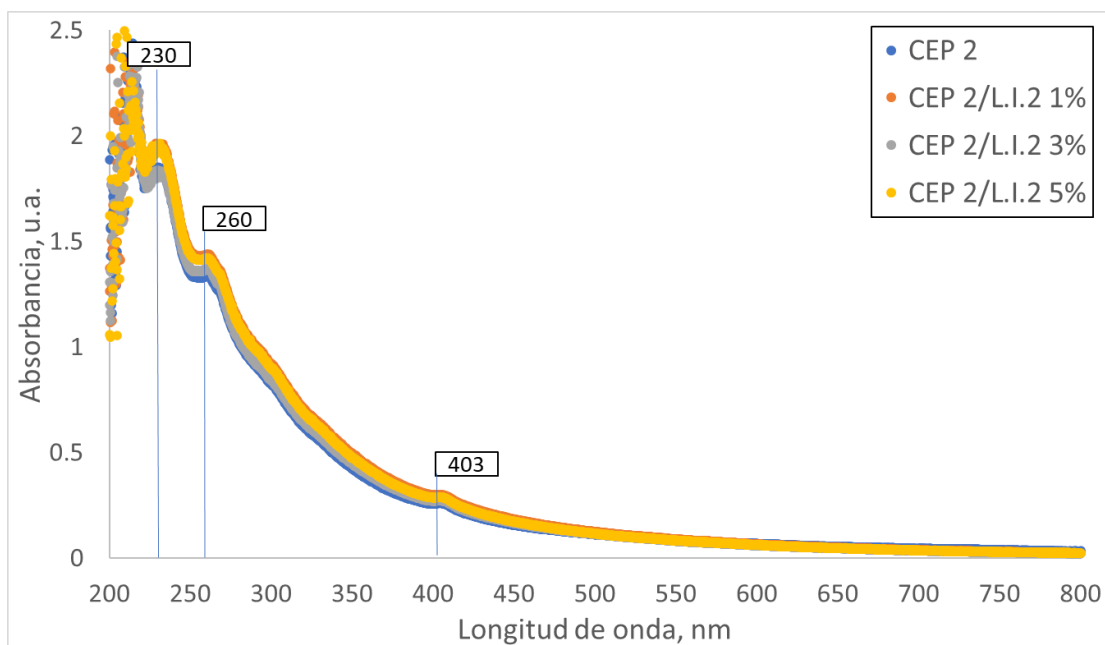


**Figura 5.64.** Espectro UV-vis del crudo CEP2, a las concentraciones de 20 a 100 ppm.

En las figuras 5.65 y 5.66 se muestra el estudio realizado y enfocado en la concentración de 50 ppm, comparando la muestra control (crudo sin líquido iónico adicionado), con respecto a las muestras con líquidos iónicos L.I.1 y L.I.2 añadidos en concentraciones de 1, 3 y 5%.

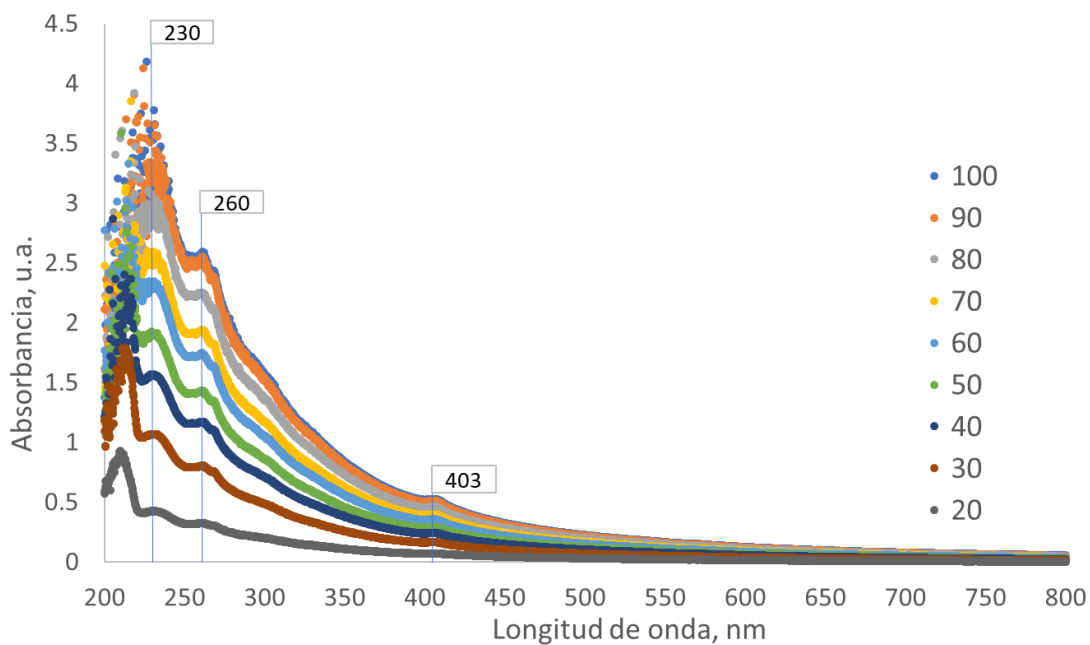


**Figura 4.65.** Señales de grupos cromóforos en crudo adicionado con L.I.1 a 50 ppm (CEP 2).



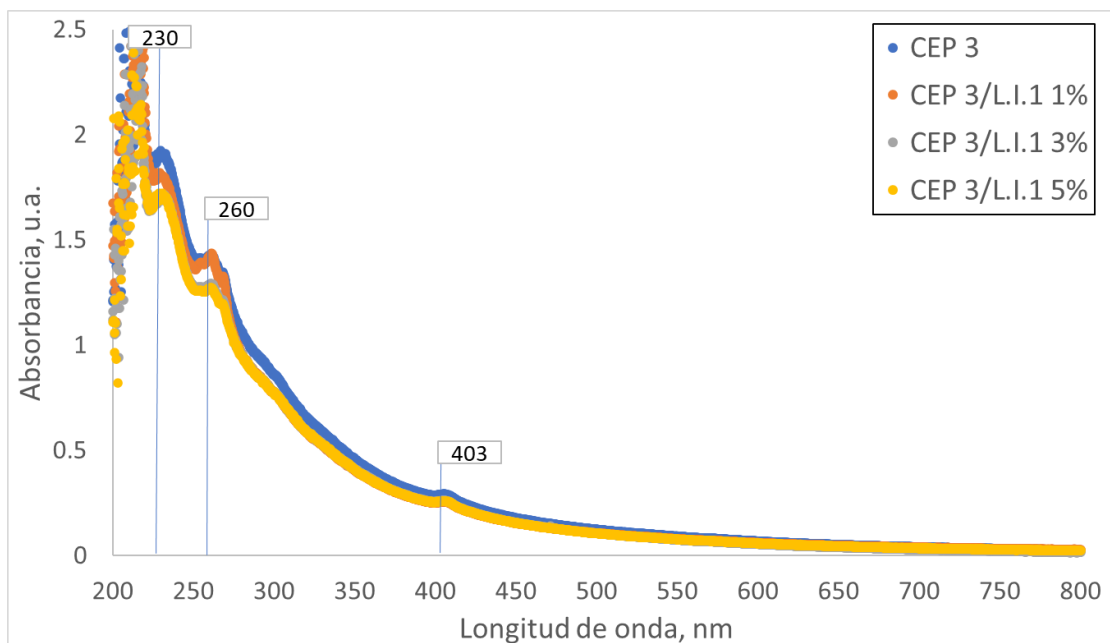
**Figura 5.66.** Señales de grupos cromóforos en crudo adicionado con L.I.2 a 50 ppm (CEP 2).

EL espectro que se muestra en la figura 5.67, corresponde al análisis de UV-vis realizado al crudo CEP 3, en este se observan las señales representativas de los cromóforos presentes en el crudo, estas son los compuestos aromáticos, nafténicos y la banda Soret.

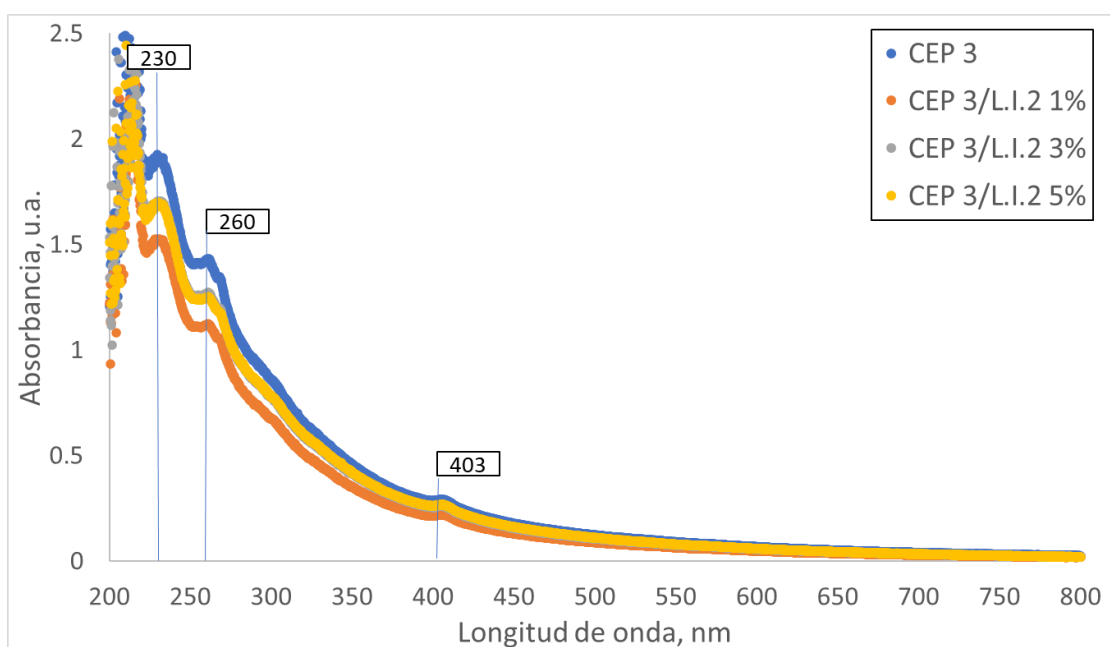


**Figura 5.67.** Espectro UV-vis del crudo CEP3, a las concentraciones de 20 a 100 ppm.

Las figuras 5.68 y 5.69 muestran el efecto producido de los líquidos iónicos L.I.1 y L.I.2 (en concentraciones del 1, 3 y 5%) en el crudo CEP 3.



**Figura 5.68.** Señales de grupos cromóforos en crudo adicionado con L.I.1 a 50 ppm (CEP 3).



**Figura 5.69.** Señales de grupos cromóforos en crudo adicionado con L.I.2 a 50 ppm (CEP 3).

Para el L.I.1 a las concentraciones de 3 y 5% se obtiene una reducción en la absorbancia con respecto a la señal del crudo sin adicionar, esto debido al efecto producido por las concentraciones de líquido iónico, lo que demuestra la interacción del crudo con el líquido iónico. Sin embargo, a la concentración de 1% se observa disminución de la absorbancia solo en las señales de compuestos aromáticos y de la banda Soret, incrementando la concentración, es como se obtiene disminución de absorbancia en las tres señales presentes. Por otro lado, el L.I.2 muestra interacción con el crudo CEP 3 en las tres concentraciones, bajando la absorbancia desde el 1%, quedando inclusive esta concentración, debajo de las concentraciones de 3 y 5% en cuestión de absorbancia.

Ca

pít

6

---

## 6 Conclusiones y Recomendaciones

De los análisis realizados para determinar °API se concluye que las tres muestras de crudo son del tipo extrapesado; también se obtiene información sobre composición obteniendo componentes C<sub>30+</sub> en el análisis composicional, lo que ayuda a seleccionar el tipo de solvente a utilizar para precipitar asfaltenos en la cromatografía líquida por columna abierta. A pesar de ser crudos del tipo extrapesado, solamente el crudo CEP 2 y CEP 3 tienen cierta relación en cuanto a las proporciones de resinas asfaltenos, estos crudos presentan elevadas concentraciones de resinas, lo que ayuda a darle estabilidad y evitan la formación de agregados; por otro lado, el crudo CEP 1 resulta ser propenso a formar agregados por la baja cantidad de resinas presentes en el.

Cada muestra presenta un comportamiento de flujo diferente, el crudo CEP 1 presenta un ajuste al modelo de Ley de Potencia debido a que se trata de un fluido del tipo pseudoplástico, por otro lado, el crudo CEP 2 y CEP 3 se ajustan mejor al modelo de Herschel-Bulkley debido a que es un crudo con alto contenido parafínico, tiende a la estabilidad, el modelo Herschel-Bulkley incorpora el parámetro de punto de cedencia inicial, lo que aplica a este tipo de fluidos pseudoplásticos. Ambos modelos sirven para predecir el comportamiento de los crudos extrapesados CEP 1, CEP 2 y CEP 3 a condiciones experimentales de presión atmosférica y diferentes temperaturas en un intervalo de velocidad de corte de 0.01 s<sup>-1</sup> a 1000 s<sup>-1</sup> simulando condiciones de yacimiento y transporte.

Fue posible la identificación de los cromóforos presentes en el crudo CEP2 dando señales de compuestos bencénicos, nafténicos y de la banda Soret representando las porfirinas a bajas concentraciones (de 20 a 100 ppm). No hay mucha dispersión de los datos al realizar

la curva de calibración para cada señal, por lo que es confiable realizar cuantificaciones derivadas de este análisis. No se presentan mayores dificultades en la reproducción de los análisis experimentales y teóricos.

La velocidad óptima para trabajar con este tipo de crudo (CEP 1) adicionando líquidos iónicos es la de  $10 \text{ s}^{-1}$ , ya que para las concentraciones de 1 y 3% en ambos líquidos iónicos se obtuvieron valores de viscosidad inferiores a los del blanco.

Los sistemas de crudo-líquido iónico de L.I.1 presentan un mejor efecto sobre los adicionados con L.I.2.

Se identificaron las señales de compuestos aromáticos C-H a  $3029 \text{ cm}^{-1}$  alifáticos  $-\text{CH}_2-$  y  $-\text{CH}_3$  a  $2922 \text{ cm}^{-1}$ , a  $1586 \text{ cm}^{-1}$  compuestos aromáticos C=C y compuestos alifáticos C-H a  $1377 \text{ cm}^{-1}$ ; estas señales se presentaron para las tres muestras de asfaltenos.

El efecto producido por líquidos iónicos con diferente heterociclo es factor para modificar las propiedades de transporte, relacionando los resultados de espectroscopía UV-vis, ya que los líquidos iónicos estudiados muestran efecto directo sobre los grupos cromóforos.

La reología concluye que las propiedades de transporte se ven modificadas a ciertas condiciones de velocidad de corte y temperatura en los crudos estudiados encontrando condiciones de baja viscosidad dependiendo también del tipo de líquido iónico y la concentración en la que este es añadido.



## Bibliografía

- [1] James W. Amyx, Daniel M. Bass, Jr. Robert L. Whiting, (1960) *Petroleum Reservoir Engineering*, McGraw-Hill, New York.
- [2] ASTM D-2007, (1999) *Standard Test Method for Characteristic Groups in Rubber Extender and Processing Oils and Other Petroleum-Derived Oils by the Clay-Gel Absorption Chromatographic Method*.
- [3] ASTM D-2579, (2001) *Standard Test Method for Total Organic Carbon in Water*.
- [4] Brito, L. & Del Valle, G., *Modelaje termodinámico de la solubilidad de los asfaltenos de un yacimiento en el oriente del país, utilizando la ecuación de estado (Ede) cubica de Peng Robinson*. (2012)
- [5] Ramirez Pacheco, C., (2010) *Nuevo surfactante en el control e inhibición de asfaltenos en un pozoyacimiento*.
- [6] Caballero, V., Castillo, J. & Ranaudo, M. (2013) *Estudio de la cinética de agregación de asfaltenos de crudos furrial y cerro negro mediante dispersión de luz*. Universidad central de Venezuela. Facultad de ciencias. Revista de la facultad de ingeniería U.C.V., Vol. 28, No. 3.
- [7] Betancourt, S., Davies, T., Kennedy, R., Dong, C., Elshahawi, H., Mullins, O., Nighswander, J., O'Keefe, M., (2007/2008) *Avances en las mediciones de las propiedades de los fluidos*. Oilfield Review.
- [8] Gafanhao Iglesias, M. y Delgado, J. (2008) *Determinación del punto de precipitación de los asfaltenos en crudos venezolanos*. Revista Ciencia E Ingeniería, pp. 225-232.
- [9] Ospino Caro, T. G. (2009) *Aspectos Generales Del Daño De Formación Por Deposición De Asfaltenos En Yacimientos De Petróleo*. Medellín.
- [10] Chavarría Gil, S. d. P. & Niño Sandoval, A. (2010) *Evaluación del daño a la formación por precipitación de parafinas y asfaltenos en el campo colorado*. Bucaramanga.

- [11] Mujica Bolívar, G. J. (2010) *Estudio de la estabilidad de emulsiones de sistemas. Crudo Boscán – Agua. Decanato de estudios profesionales*. Coordinación de licenciatura en química.
- [12] Ramirez Pacheco, C., (2010) *Nuevo surfactante en el control e inhibición de asfaltenos en un pozoyacimiento*.
- [13] Rincón Chavez, A. C., Cabrales Campo, L. T. Restrepo Morales, A. & Calderón Carrillo, Z. (2011) *Asfaltenos, un daño severo en yacimientos altamente subsaturados de aceite volátil*. El Reventón Energético, Vol. 9, No. 2, pp. 73-84.
- [14] Rodríguez Cabello, A. K. & Gaspar González, S. N. (2012) *Evaluación de la resina de aceite de árbol (Copaifera Officinalis) como agente dispersante de asfaltenos*.
- [15] Brunn, P. O., Vorwerk, J., (1993) *Determination of the steady-state shear viscosity from measurements of apparent viscosity for some common types of viscometers*. Rheologica Acta.
- [16] Reyes, O., (2007) *Determinación del modelo reológico a condiciones de presión de yacimiento de una mezcla preservada de hidrocarburo*. Instituto Politécnico Nacional.
- [17] Christopher W. Macosko, Rheology, (1994) *Principles, measurements and applications*, Wiley-VCH.
- [18] Cardenas, A. "Emulsiones múltiples", *facultad de ingeniería química*". (2003). Laboratorio de formulación, interfaces, reología y procesos, Universidad de los andes.
- [19] Hernández, A. *Síntesis, caracterización y evaluación de copolímeros en bloques para el deshidratado de aceites crudos mexicanos*. (2008). Instituto Politécnico Nacional.
- [20] Silverstein, R., Clayton Bassler, G. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. (2005). 5ª ed. Ed. John Wiley. Pp 43-46.
- [21] Heatley, YZ., Ding, J., Mobbs, R., Booth, C. *A 13C Nuclear magnetic Resonance Study of the triad sequence structure of block and statistical copolymers*. (1988). Macromolecules. 21, 2713-2721.

- [22] Sandhu, R., Singh, N., Dhankhar, J., Gandhi, K., Sharma, R. *Dynamic light scattering (DLS) technique, principle, theoretical considerations and applications*. (2018). Centre of Advanced Faculty Training in Dairy Processing. pp 135-137.
- [23] Stetefeld, J., McKenna, S., Patel, T. *Dynamic light scattering: a practical guide and applications in biomedical sciences*. (2016). International Union for Pure and Applied Biophysics (IUPAB) and Springer-Verlag. Berlin. pp 409-427.
- [24] Skoog D. A., Holler F. J., Crouch S. R., "Principios de análisis instrumental", 6ta. Edición, 2008.
- [25] Fischer, R. y Peters, D. *Análisis Químico Cuantitativo*. (1970). 3ª ed. Ed. Interamericana. México D.F. pp. 78-80.
- [26] Caballero, V., Castillo, J. & Ranaudo, M. (2013) *Estudio de la cinética de agregación de asfaltenos de crudos furrrial y cerro negro mediante dispersión de luz*. Universidad central de Venezuela. Facultad de ciencias. Revista de la facultad de ingeniería U.C.V., Vol. 28, No. 3.
- [27] Bedoya Moreno, M. I., Cardona Lampion, N. (2009) *Estudio Comparativo de Modelos Reológicos para Lodos de Perforación*. Universidad Nacional de Colombia.
- [28] Welton T. *Room temperature ionic liquids. solvents for synthesis and catalysis*. Chem. Rev. 1999;99:2071-83.
- [29] Seddon KR. *Ionic liquids for clean technology*. J. Chem. Tech. Biotechnol. 1997;68:351-6.
- [30] Olivier-Bourbigou H, Magna L. *Ionic liquids: perspectives for organic and catalytic reactions*. J. Mol. Catal. A: Chem. 2002;182-183:419-37.
- [31] Welton T. *Ionic liquids in catalysis*. Coord. Chem. Rew. 2004;248:2459-77.
- [32] Wasserscheid, P., Welton, T.,(2008), *Ionic liquids in synthesis*, Wiley (Alemania).
- [33] Iglesias, M., Gonzalez-Olmos, R., Cota, I., Medina, F., (2010), *Brönsted ionic liquids: Studyof physico-chemical properties and catalytic activity in aldol condensations*, Chem. Eng. J., volumen 162, No. 2, p. 802-808.

- [34] Mattedi, S., Carvalho, P.J., Coutinho, J.A.P., Alvarez, V.H., Iglesias, M., (2011), *High pressure CO2 solubility in N-methyl-2-hydroxyethylammonium protic ionic liquids*, J. of Supercritical fluids, volumen 56, No. 3, p.224- 230.
- [35] Carnahan, N., Quintero, L., *A Small Angle X-ray Scattering Study of effect of Pressure on the Aggregation of Asphaltene Fractions in Petroleum Fluids under Near-Critical Solvent Conditions*. Langmuir. Vol. 9, Núm 8. 1993.
- [36] Groenzin H., Mullins O., J. Phys. Chem. A., 103, 50 (1999) ,11237.
- [37] 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 Núm. 1 Dic. 2000.
- [38] Buenrostro, E., Andersen, S., Garcia, A., Lira, C., *Solubility/Molecular Structure Relationships of Asphaltenes in Polar and Nonpolar Media*. Energy and Fuels, Vol. 16, Nú 3, 2002.
- [39] Navarro, L., Alvarez, M., Grosso, J., Navarro, U., *Separación y caracterización de resinas y asfaltenos proveniente del crudo Castilla. Evaluación de su interacción molecular*. Ciencia, Tecnología y Futuro, Vol. 2, Núm 5, 2004.
- [40] Cárdenas, J., Fonseca, E., *Modelación del Comportamiento Reológico de Asfalto Convencional y Modificado con Polímero Reciclado, Estudiada desde la Relación Viscosidad-Temperatura*. Revista EIA, ISSN 1794-1237 Número 12, p. 125-137. Diciembre 2009.
- [41] Castro, L., Vazquez, F., *Fractionation and Characterization of Mexican Crude Oils*, Energy and Fuels, Vol. 23, 2009.
- [42] García, E., de los Ríos, A., Hernández, F., Larrosa, A., Ginestá, A., Sánchez, S., Lozano, L., Godínez, C., *Aplicaciones de los líquidos iónicos en la industria química*. Jornadas de introducción a la investigación de la UPCT, ISSN 1888-8356, N. 4, 2011.

- [43] Larichev, Y., Martyanov, O., *The dynamics of asphaltene aggregates in heavy oils on a nanometer scale studied via small-angle X-ray scattering in situ*. Journal of Petroleum Science and Engineering, Núm. 165, 2018.
- [44] Minale, M., Merola, M., Carotenuto, C., *Effect of solvents on the microstructure aggregation of heavy crude oil*. Fuel Processing Technology, Núm 177, 2018.
- [45] Solaimany, A., Rahimi, H., *Dynamic Determination of Asphaltene Aggregate Size Distribution in Shear Induced Organic Solvents*. Energy & Fuels. 2008 Vol. 22 pp. 3435-3442.
- [46] Banda E., Gallardo N., Martínez R., Páramo U., Mendoza A. *Derivative UV-vis spectroscopy of asphaltenes solutions for the determination of the composition*. Petroleum Science and Technology. 2020.
- [47] Mogollón L., Rodríguez, R., Larrota W., Ortiz, C., y Torres R. *Fraccionamiento y Desmetalización biocatlítica de asfaltenos de crudo castilla*. Ciencia, Tecnología y Futuro. Vol. 1, No.3, 110, 1997.
- [48] Banda E., Padrón S., Gallardo N., Rivera J., Páramo U., Díaz N., Mendoza A. *Crude oil UV spectroscopy and light scattering characterization*. Petroleum Science and Technology. 2016.
- [49] Chen G., Lin J., Hu W., Cheng C., Gu X., Du W., Zhang J. *Characteristics of a crude oil composition and its in situ waxing inhibition behavior*. Fuel. 2018.
- [50] Wang X., Yongan G., *Characterization of Precipitated Asphaltenes and Deasphalted Oils of the Medium Crude Oil-CO<sub>2</sub> and Medium Crude Oil-n-Pentane Systems*. Energy & Fuels. 2011.
- [51] Ibrahim H., Idem R., *Correlations of Characteristics of Saskatchewan Crude Oils/Asphaltenes with Their Asphaltenes Precipitation Behavior and Inhibition Mechanisms: Differences between CO<sub>2</sub>- and n-Heptane-Induced Asphaltene Precipitation*. Energy & Fuels. Vol 18. 1354-1369. 2004
- [52] Pretsch E., Clerc T., Seibl J., Simon, *Tablas generales resumidas, "Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos"*, 1996.

[53] Lin-Vien D., Colthup N., Fateley W., Grasselli J., *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*. Academic Press. San Diego, CA. 1991.

[54] Cortés E., Dondero A., Aros H., Carlesi C., "Síntesis del líquido iónico bmin \*HSO<sub>4</sub> - mediante una sola etapa, para aplicaciones en hidrometalurgia", información tecnológica, vol. 21, N° 3, 2010, pp. 67-76.

[55] Skoog D. A., Holler F. J., Crouch S. R., "Principios de análisis instrumental", 6ta. Edición, 2008.

[56] Silverstein R. M., Webster F. X., Kiemle D. J., Proton magnetic resonance spectrometry, Carbon-13 NMR spectrometry, "Spectrometric identification of organic compounds", 7ma. Edición, 2005.

[57] Wingrove, A., Caret, R., *Química organica*. Harla. 1981.

## **Apéndices**

# Apéndice A

## 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.



 D 7042 - 04

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 adapters shall be fully compatible with all sample liquids and cleaning agents, which contact them.

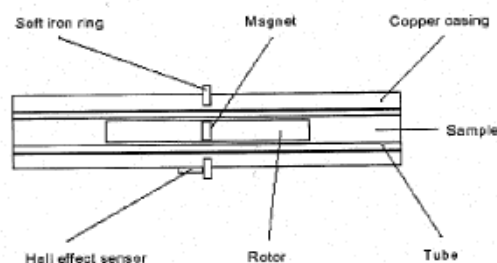


FIG. 1 Viscosity Cell

<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.

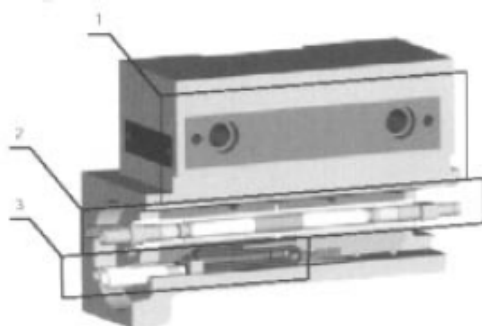
 D 7042 – 04


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 filings 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

 D 7042 – 04

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 of this 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.



 D 7042 – 04

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.

 D 7042 – 04

ANNEX

(Mandatory Information)

**A1. CALCULATION OF ACCEPTABLE TOLERANCE ZONE\* (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:

$$\sigma_{site} = 0.0005 \text{ g/mL} \quad (A1.3)$$

$$CEU_{ARV} = 0.0005 \text{ g/mL}$$

$$\begin{aligned} TZ &= \pm 1.44 \sqrt{0.0005^2 + 0.00025^2} \\ &= \pm 1.44 \cdot 0.00056 \\ &= \pm 0.0008 \text{ g/mL} \end{aligned}$$

\* These calculations are based on Test Method D 6617.

<sup>9</sup> See Test Method D 6299.

APPENDICES

(Nonmandatory Information)

**X1. 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, <i>R</i> (95 %)	0.0065 <i>X</i> (0.65 %)	0.008916 <i>X</i> (0.89 %)	0.002889 ( <i>X</i> +5)
Repeatability, <i>r</i> (95 %)	0.0011 <i>X</i> (0.11 %)	0.002299 <i>X</i> (0.23 %)	0.000347 ( <i>X</i> +5)
Bias against Test Method D 445			0.998 <i>X</i> (0.2 %)
Reference standard oil uncertainty		0.30 % to 0.32 % for the viscosity range of this study	

 D 7042 – 04

**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, <i>R</i> (95 %)	0.0005 g/mL	0.00044 g/mL	0.0015 g/mL
Repeatability, <i>r</i> (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 B

## 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>

#### 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*-C<sub>100</sub>.

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 C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> 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 C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> 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 D02.04.01 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.

\*A Summary of Changes section appears at the end of this standard.

Copyright © ASTM International, 100 Barr Harbour Dr. P.O. Box C700 West Conshohocken, Pennsylvania 19428-2950, United States

Copyright by ASTM Int'l (all rights reserved); Sun Sep 23 19:20:09 EDT 2012  
Downloaded/printed by



**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  $CS_2$  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 ( $A_{SMP}$ )*,  $n$ —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 ( $R_t$ )*,  $n$ —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 bleed. The FID should possess a sensitivity of 0.005 coulombs/g (see Practice E594) and should have a linear range of 10<sup>6</sup>.

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. Aluminum covered fused silica and metal columns have been successfully used.

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 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	pentacontane

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  $\mu$ L.

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 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 C

## 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 on 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.



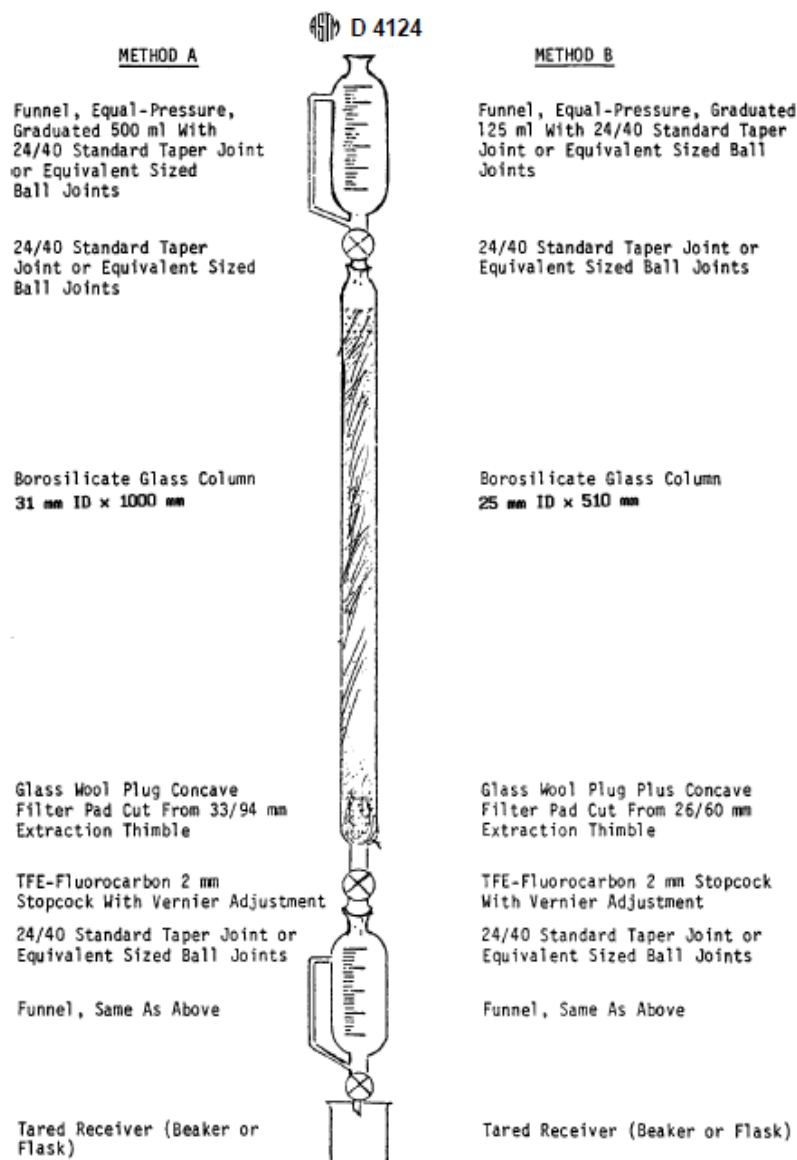



FIG. 1 Chromatographic Column for Separation of Asphalt by Elution-Adsorption (Method A or B)

- 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*.

 D 4124

## 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 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 of solvent per 1 g of sample.

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 prescribed procedures. Continue washing the asphaltene cake until the filtrate is colorless. Test the filtrate for insolubles as in 10.1.6 and repeat this task if a ring appears.

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.

D 4124

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 regulates 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 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. 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 eluation 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		Fractions Received in Tared Containers	
	Eluant	Solvent mL	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

where:

*A* = mass of the fraction, and

*B* = mass of the sample.

11.2 Report percentages to the nearest 0.1 % mass.

12. Precision and Bias

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.



 D 4124

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 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.

#### 16. Sampling and Sample Preparation

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.

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.

17.1.6 Transfer the contents remaining in the Erlenmeyer flask directly to the Gooch Crucible using additional solvent from the squeeze bottle and repeatedly wash the asphaltene cake until the filtrate becomes colorless. Test the filtrate for insolubles by placing a drop of the filtrate on a filter paper. If a ring appears, the filtrate must be refiltered.

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

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

**D 4124**

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. 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 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 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.

**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 covered in the precision study. The results of the tests that are far outside the ranges studied may have different precision values.

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 D

## 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.

<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.

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 Test Method for Basic Calibration of Master Viscometers and Viscosity Oil Standards
- D2170 Test Method for Kinematic Viscosity of Asphalts (Bitumens)

<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.

 D445 – 12

- 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*.

#### 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 ( $\text{m}^2/\text{s}$ ). 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 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>.

 D445 – 12

## 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.

6.3 *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  $100^\circ\text{C}$ , 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

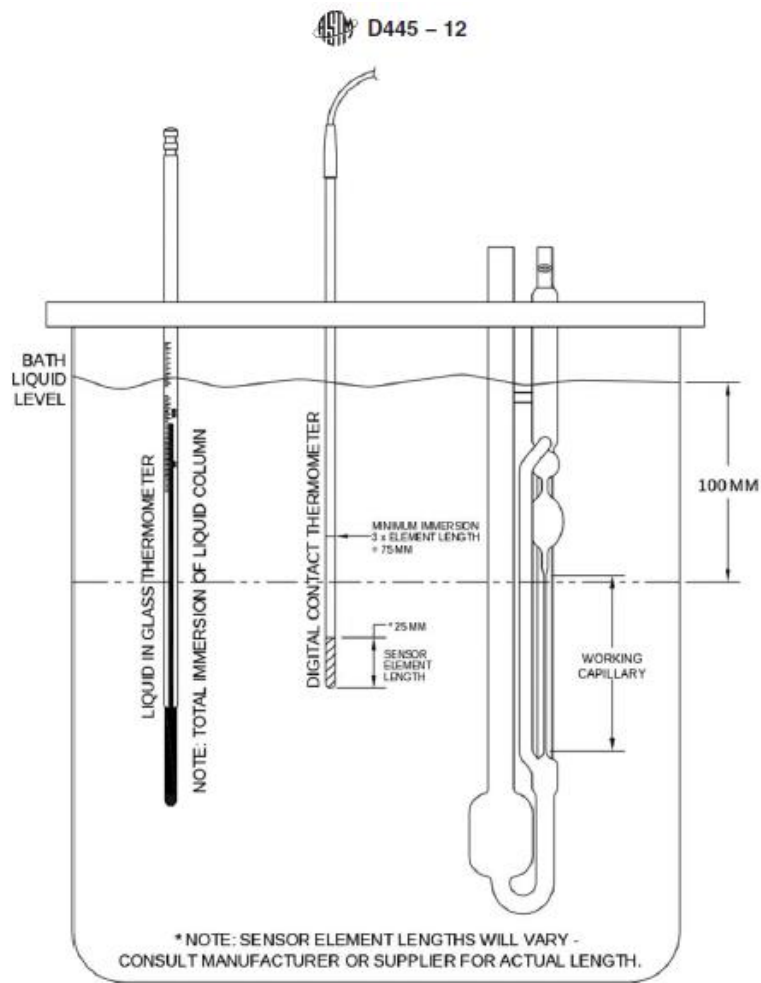


FIG. 1 Temperature Probe Immersion in Constant Temperature Bath

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  $\frac{1}{2}$  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.



## D445 – 12

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 asphaltic 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:

$$C_2 = (g_2/g_1) \times C_1 \quad (1)$$

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	±0.30%
10 to 100	±0.32%
100 to 1000	±0.36%
1000 to 10 000	±0.42%
10 000 to 100 000	±0.54%
> 100 000	±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.

 D445 – 12

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 the 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



 D445 – 12

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:

 D445 – 12

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

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>

<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 1007

<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.

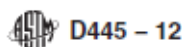
18. KEYWORDS

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, 1000 Broomfield Drive, West Conshohocken, PA 19380





D445 – 12

## 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
A. Ostwald Types for Transparent Liquids	
Cannon-Fenske routine <sup>B</sup>	0.5 to 20 000
Zeitfuchs	0.6 to 3 000
BS/U-tube <sup>B</sup>	0.9 to 10 000
BS/U/M miniature	0.2 to 100
SIL <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. Suspended-level Types for Transparent Liquids	
BS/IP/SL <sup>B</sup>	3.5 to 100 000
BS/IP/SL(S) <sup>B</sup>	1.05 to 10 000
BS/IP/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
C. Reverse-flow Types for Transparent and Opaque Liquids	
Cannon-Fenske opaque	0.4 to 20 000
Zeitfuchs cross-arm	0.6 to 100 000
BS/IP/RF U-tube reverse-flow	0.6 to 300 000
Lantz-Zeitfuchs 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


 D445 – 12

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 128C, 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
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

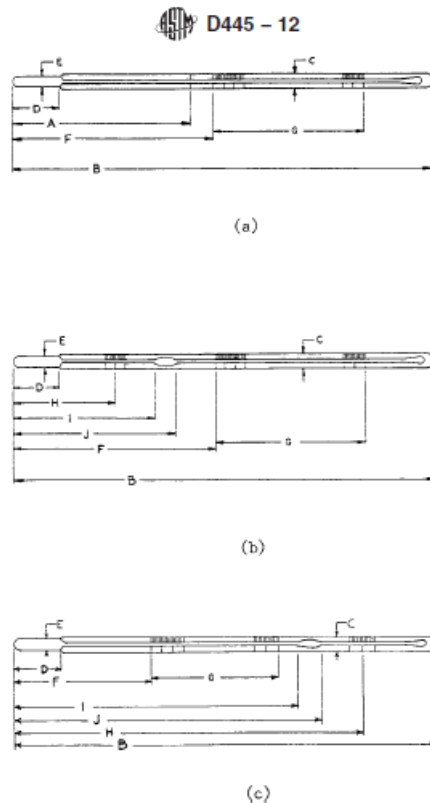


FIG. A2.1 Thermometer Designs

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.

 D445 – 12

**A3. TIMER ACCURACY**

A3.1 Regularly check timers for accuracy and maintain records of such checks.

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

A3.1.1 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:

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.

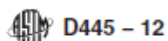
**SUMMARY OF CHANGES**

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.



## D445 – 12

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.  
(2) Added discussions under 3.3.4 to provide continuity between the old and the new definitions.
- (3) Added reference to the International Vocabulary of Metrology.

*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).*



# Anexo A

## Identificación de los grupos cromóforos de un crudo extra pesado por UV-vis

Sergio Iván Padrón Ortega M.C.<sup>1</sup>, Dra. Nohra Violeta Gallardo Rivas<sup>2</sup>,  
Dr. José Luis Mendoza de la Cruz<sup>3</sup> y M.C. Deneb Zamora García Rojas<sup>4</sup>

**Resumen**— La detección de grupos cromóforos en crudos extra pesados es posible por medio de técnicas espectrofotométricas con radiación UV-vis, esto debido a que moléculas grandes e incluso complejas, son transparentes a la radiación mayor a 180 nm. En el presente trabajo, se estudió un crudo extra pesado diluido en ciclohexano para la identificación y cuantificación de los grupos nafténicos, aromáticos y porfirinas preparando una solución patrón de 1000 ppm y realizando mediciones de 20-100, 500 y 1000 ppm. Se obtuvieron señales a las longitudes de onda de 220, 250 y 400 nm.

**Palabras clave**—Crudo extra pesado, UV-vis, bencénicos, nafténicos, banda Soret.

### Introducción

El petróleo crudo es una mezcla compleja de hidrocarburos que representa a varias clases de compuestos, entre los más importantes encontramos a los alcanos, naftenos y aromáticos. También poseen compuestos heterocíclicos de oxígeno, azufre, nitrógeno, fósforo y trazas de metales, especialmente de vanadio y níquel (Acevedo et al. 1998). Los asfaltenos se definen como sólidos solubles en disolventes aromáticos (por ejemplo, benceno / tolueno) e insolubles en disolventes parafínicos (n-heptano / n-pentano / éter de petróleo, etc). Los asfaltenos son hidrocarburos de petróleo con estructura molecular extremadamente compleja que contiene azufre (0.3-10.3%), oxígeno (0.3-4.8%), nitrógeno (0.6- 3.3%), y los elementos metálicos, tales como Fe, Ni, y V en pequeñas cantidades. La precipitación de los asfaltenos provoca diferentes problemas como el bloqueo de la extracción de petróleo crudo en tuberías de transporte y la contaminación de los ecosistemas. El resto aromático, a través de interacciones  $\pi$ - $\pi^*$  e interacciones dipolo, se cree que es uno de los contribuidores dominantes a la auto-asociación de asfaltenos. La caracterización adecuada de la estructura molecular de los asfaltenos y su aromaticidad es fundamental en la comprensión del ensamblamiento (Eshagh et al. 2013).

La espectroscopia ultravioleta visible (UV-vis) ha recibido gran aceptación debido a su amplio campo de aplicación, ya que son muchas las especies activas en el espectro de ultravioleta y muchas más las que con un tratamiento adecuado son capaces de formar especies visibles en el espectro (Wingrove 2001).

Todos los compuestos orgánicos son capaces de absorber radiación electromagnética porque contienen electrones de valencia que pueden ser excitados para llegar a niveles de energía superiores. La energía de excitación asociada con los electrones que constituyen la mayoría de los enlaces sencillos es lo suficientemente alta para que su absorción quede restringida a la región conocida como ultravioleta de vacío ( $\lambda < 185$  nm), donde los componentes de la atmósfera también absorben radiación en forma intensa. A causa de las dificultades experimentales asociadas con la región ultravioleta de vacío, la mayoría de las investigaciones espectrofotométricas de compuestos orgánicos involucran longitudes de onda superiores a 185 nm.

La mayoría de las aplicaciones de espectroscopia de absorción en compuestos orgánicos se basan en transiciones de los electrones  $n$  y  $\pi$  al estado excitado  $\pi^*$  porque la energía requerida para estos procesos lleva las bandas de absorción hacia dentro de la región ultravioleta-visible (200 a 700 nm). Ambas transiciones  $n \rightarrow \pi^*$  y  $\pi \rightarrow \pi^*$  requieren la presencia de un grupo funcional no saturado que aporte los orbitales  $\pi$ . A las moléculas que contienen dichos grupos funcionales y son capaces de absorber la radiación UV-visible se les denomina cromóforos.

<sup>1</sup> Sergio Iván Padrón Ortega M.C. es estudiante de Doctorado en Ciencias de la Ingeniería en el Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, Ciudad Madero, Tamaulipas. [sergiopad33@hotmail.com](mailto:sergiopad33@hotmail.com) (**autor correspondiente**)

<sup>2</sup> La Dra. Nohra Violeta Gallardo Rivas es Docente Investigadora del Posgrado en Ciencias de la Ingeniería en el Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, Ciudad Madero, Tamaulipas. [nohra\\_gr@ciadmadero.tecnm.mx](mailto:nohra_gr@ciadmadero.tecnm.mx)

<sup>3</sup> El Dr. José Luis Mendoza de la Cruz es Jefe del Laboratorio de Termodinámica en el Instituto Mexicano del Petróleo, CDMX, México. [jlmendoza@impr.mx](mailto:jlmendoza@impr.mx)

<sup>4</sup> La M.C. Deneb Zamora García Rojas es estudiante de Doctorado en Ciencias de la Ingeniería en el Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, Ciudad Madero, Tamaulipas. [zamora\\_deneb6@hotmail.com](mailto:zamora_deneb6@hotmail.com)

Los espectros en la región UV de hidrocarburos aromáticos se caracterizan por tres conjuntos de bandas que se originan a partir de las transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Por ejemplo, el benceno tiene un pico de absorción potente a 184 nm ( $\epsilon_{\text{máx}} \approx 60\,000$ ); una banda más débil, denominada banda E<sub>2</sub> a 204 nm ( $\epsilon_{\text{máx}} \approx 7900$ ); y un pico aún más débil, llamado banda Ba 256 ( $\epsilon_{\text{máx}} \approx 200$ ).

Las tres bandas características del benceno están fuertemente afectadas por la sustitución anular; los efectos sobre las dos bandas de longitud de onda larga son de particular interés porque se pueden estudiar con el equipo espectrofotométrico común. En el cuadro 1 se ilustran los efectos de algunos sustituyentes anulares comunes [Skoog et al.].

Compuesto	Fórmula	Banda E <sub>2</sub>		Banda B	
		$\lambda_{\text{máx}}$ , nm	$\epsilon_{\text{máx}}$	$\lambda_{\text{máx}}$ , nm	$\epsilon_{\text{máx}}$
Benceno	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	204	7900	256	200
Tolueno	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	207	7000	261	300
m-Xileno	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	-	263	300
Clorobenceno	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	210	7600	265	240
Fenol	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	211	6200	270	1450
Ion fenolato	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sup>-</sup>	235	9400	287	2600
Anilina	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	230	8600	280	1430
Ion anilino	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	203	7500	254	160
Tiofenol	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SH	236	10000	269	700
Naftaleno	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	286	9300	312	289
Estireno	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH=CH <sub>2</sub>	244	12000	282	450

Cuadro 1. Características de absorción de los compuestos aromáticos.

Las mediciones espectrométricas con radiación ultravioleta son útiles para detectar grupos de cromóforos como los que se proporcionan en el cuadro 2. Puesto que grandes partes hasta de las moléculas orgánicas más complejas son transparentes a la radiación por arriba de 180 nm, la aparición de uno o más picos en la región de 200 a 400 nm es un indicio claro de la presencia de grupos insaturados o de átomos como el azufre o los halógenos. A menudo, la identidad de los grupos absorbentes se puede determinar al comparar el espectro de un analito con los de moléculas simples compuestas por varios grupos de cromóforos.

Cromóforo	Solvente	$\lambda_{\text{máx}}$ , nm	$\epsilon_{\text{máx}}$	Tipo de transición
Alqueno	n-	177	13000	$\pi \rightarrow \pi^*$
	Heptano			
Alquino	n-	178	10000	$\pi \rightarrow \pi^*$
	Heptano	196	2000	-
		225	160	-
Carbonilo	n-Hexano	186	1000	$n \rightarrow \sigma^*$

		280	16	$n \rightarrow \pi^*$
	n-Hexano	180	Grande	$n \rightarrow \sigma^*$
		293	12	$n \rightarrow \pi^*$
Carboxilo	Etanol	204	41	$n \rightarrow \pi^*$
Amida	Agua	214	60	$n \rightarrow \pi^*$
Azo	Etanol	339	5	$n \rightarrow \pi^*$
Nitro	Isooctano	280	22	$n \rightarrow \pi^*$
Nitroso	Éter	300	100	-
	etilico	665	20	$n \rightarrow \pi^*$
Nitrato	Dioxano	270	12	$n \rightarrow \pi^*$

Cuadro 2. Características de absorción de los compuestos aromáticos.

### Descripción del Método

#### *Muestras control (curvas de calibración)*

Se elabora una solución patrón de 1000 ppm pesando 0.1g de la muestra de crudo extra pesado C2-AY en una balanza analítica (OHAUS Adventurer Pro. Modelo AV264C) y aforando a 100 ml con ciclohexano de pureza 99.9%. Posteriormente se realizaron diluciones a concentraciones de 20-100 ppm (con incrementos de 10 ppm).

Se analizan de forma sucesiva y por triplicado cada una de las disoluciones en un espectrofotómetro UV-vis (GBC. Modelo Cintral 303), para obtener las diferentes señales de absorbancia vs longitud de onda.

Con los datos obtenidos y mediante el uso de Excel, se grafica la longitud de onda vs absorbancia en cada una de las concentraciones. Por cada concentración y por cada señal registrada, es necesario encontrar el pico máximo de absorbancia para realizar las curvas de calibración. Utilizando el principio de la primera derivada y con ayuda del software Origin 8.5 encontramos cada punto de absorbancia máximo.

Se obtienen señales en el rango de 200-450 nm, tomando en cuenta que las señales de porfirinas (banda Soret) aparecen a 410 nm (Mogollon et al. 1997).

### Resultados



El análisis por medio de espectroscopía UV-vis mostró tres señales correspondientes a compuestos bencénicos, nafténicos y a la banda Soret tal como se muestra en la Figura 1, podemos apreciar las señales a 236, 270 y 410 nm respectivamente para el crudo extra pesado C2-AY.

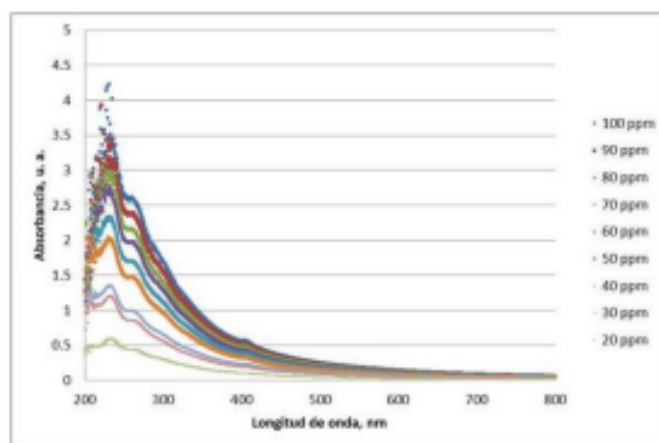


Figura 1. Espectro UV-vis del crudo C2-AY, a las concentraciones de 20 a 100 ppm.

Como se mencionó en la metodología, los picos máximos de absorbancia fueron determinados y el cuadro 3 muestra cada uno de los picos máximo para cada señal del crudo C2-AY.

Concentración (ppm)	Absorbancia máxima		
	Compuestos Bencénicos	Compuestos nafténicos	Banda Soret
100	3.50924	2.59175	0.56601
90	2.86627	2.37334	0.51862
80	2.82931	2.1538	0.4777
70	2.5871	1.96725	0.43059
60	2.21561	1.69611	0.37806
50	1.92755	1.46858	0.32708

40	1.3087	0.98814	0.22967
30	1.16083	0.85946	0.19481
20	0.53741	0.44796	0.10734

Cuadro 3. Valores de absorbancia máxima para las señales presentes en el crudo C2-AY.

En la Figura 2 se muestran las curvas de calibración para los compuestos bencénicos, nafténicos y la banda Soret, se incluyen las ecuaciones para cada curva, así como su índice de correlación lo que muestra un buen ajuste en cada una de las señales, también se establece un intervalo dinámico de 20 ppm por ser la mínima concentración a la cual se pueden efectuar mediciones cuantitativas hasta 100 ppm, que representa el límite de linealidad de estas curvas de calibración.

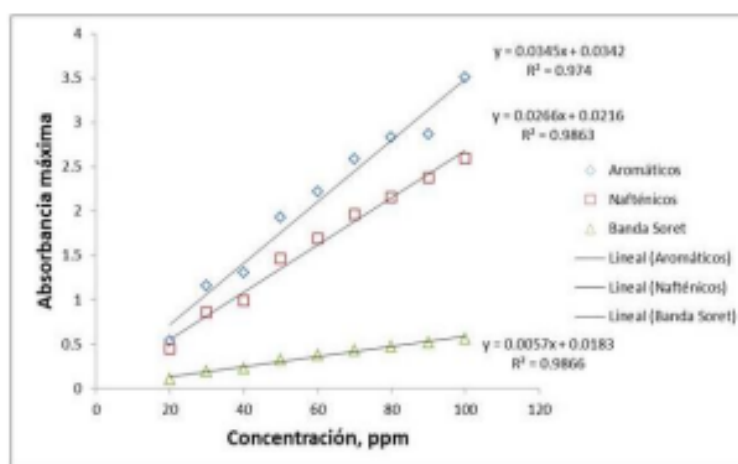


Figura 2. Curva de calibración representativa de los compuestos bencénicos, nafténicos y compuestos de la banda Soret del crudo C2-AY.

### Conclusiones

Fue posible la identificación de los cromóforos presentes en el crudo extra pesado C2-AY dando señales de compuestos bencénicos, nafténicos y de la banda Soret representando las porfirinas a bajas concentraciones (de 20 a 100 ppm). No hay mucha dispersión de los datos al realizar la curva de calibración para cada señal, por lo que es confiable realizar cuantificaciones derivadas de este análisis. No se presentan mayores dificultades en la reproducción de los análisis experimentales y teóricos.

### Agradecimientos

El M.C. Sergio Iván Padrón Ortega agradece al CONACYT por la beca otorgada para estudios de posgrado. Los autores agradecen al CONACYT por el apoyo otorgado al proyecto APN (2016)-3676. De igual modo al Centro de Investigación en Petroquímica del Instituto Tecnológico de Cd. Madero.

### Referencias

Acevedo, S., Castillo, J., Fernández, A., Goncalves, S. & Ranado, M. A study of multilayer adsorption of Asphaltenes on glass Surface by Photothermal Surface Deformation in solution. *Energy & fuels*. 12: 386-390, 1998.

Eshagh Rezaee Nezhad, Fariba Heidarizadeh, Sami Sajjadifar, and Zahra Abbasi. Dispersing of Petroleum Asphaltenes by Acidic Ionic Liquid and Determination by UV-Visible Spectroscopy. *Hindawi Publishing Corporation Journal of Petroleum Engineering*, 1-5, 2013.

Mogollón L., Rodríguez, R., Larrosa W., Ortiz, C., y Torres R. Fraccionamiento y Desmetalización biocatalítica de asfaltos de crudo castilla. *Ciencia, Tecnología y Futuro*. Vol. 1, No.3, 110, 1997.

Skoog, Douglas A., F. James Holler y Stanley R. Crouch. Sexta edición. *Principios de análisis instrumental*. Sexta edición.

Wingrove, A. & Caret, R. *Química Orgánica*. Oxford University Press, 2001.

## Anexo B

### **Ajuste del comportamiento de flujo de crudos extra pesados por modelos de Ley de Potencia y Herschel-Bulkley**

*S. Padrón-Ortega\*, N. Gallardo-Rivas, D. Zamora-García Rojas, A. Lara-Hernández*

*Tecnológico Nacional de México, Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, División de Estudios de Posgrado, Av. 1o. de Mayo esq. Sor Juana Inés de la Cruz s/n Col. Los Mangos C.P.89440 Cd. Madero Tamaulipas, México.*

\* D10070824@cdmadero.tecnm.m.

#### **Resumen**

En el presente trabajo se determinaron las características fisicoquímicas y reológicas de dos crudos extra-pesados (CEP1 y CEP2) obteniendo resultados de densidad, grados API, análisis composicional, análisis SARA por columna abierta viscosidad dinámica. Los resultados de viscosidad dinámica fueron medidos para evaluar los cambios de agregación que ocurren con el petróleo crudo. Así mismo se encontraron resultados del comportamiento de fluido utilizando reología rotacional de cilindros concéntricos, un ajuste de los datos experimentales a los modelos de Ley de Potencia y Herschel-Bulkley.

**Palabras Clave:** *Crudo extra pesado, SARA, viscosidad, modelo reológico.*

#### **Abstract**

In the present work, the physicochemical and rheological characteristics of two extra-heavy crude oils (CEP1 and CEP2) were determined, obtaining results of density, API degrees, compositional analysis, SARA analysis by open column dynamic viscosity. The dynamic viscosity results were measured to evaluate the aggregation changes that occur with crude oil. In the same way, results of fluid behavior were found using concentric cylinder rotational rheology, an adjustment of the experimental data to the Power Law and Herschel-Bulkley models.

**Key-Words:** *Extra heavy crude oil, SARA, viscosity, rheological model.*

#### **I. Introducción.**

El petróleo es, actualmente, la principal fuente de energía y la materia prima más importante objeto de comercio entre países (Secretaría de Energía, 2013). Más de la mitad de la energía que mantiene en actividad a nuestra civilización proviene de esta fuente energética no renovable. Se trata, entonces, de un recurso estratégico cuya carencia en el mercado provocaría el declive de la economía mundial.

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. Para manipular cualquier fluido es relevante conocer las características de este mismo y con ello determinar si éstas sufrirán algún cambio en el transcurso de su manejo; parte de esta información está inmersa en los análisis composicionales del crudo, los cuales aportan de manera agrupada las fracciones constituyentes, representados por el análisis SARA (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos).

Si bien otros factores tales como la porosidad, la permeabilidad y la presión determinan cómo se comportará un yacimiento, la densidad y la viscosidad del petróleo son las propiedades que dictan el enfoque de producción que tomará una compañía petrolera. Los petróleos densos y viscosos, denominados petróleos pesados, presentan retos de producción especiales pero no insuperables. Los petróleos crudos naturales exhiben un amplio espectro de densidades y viscosidades. La viscosidad a la temperatura de yacimiento es generalmente la medida más importante para un productor de hidrocarburos porque determina cuán fácilmente fluirá el petróleo.

Es importante realizar estudios reológicos que determinen el comportamiento del crudo con la finalidad de mejorar su explotación efectiva de yacimientos. Conocer las propiedades de yacimiento como presión, temperatura, así como el flujo será de suma importancia para realizar un mejor análisis del crudo ya que conforme el crudo fluye del yacimiento a la superficie los cambios de presión y temperatura genera cambios en el comportamiento reológico debido a la precipitación de asfaltenos.

## **II. Materiales y Métodos.**

### *2.1. Análisis de densidad y °API de los crudos extra-pesados.*



Las mediciones de densidad de los crudos extra-pesados se llevaron a cabo en un densímetro de tubo vibrante (Anton Para DMA 5000M) en un intervalo de temperatura de 15.6 a 95 C y presión atmosférica (ASTM D7042-04, 2004).

#### *2.2 Análisis composicional de las muestras de crudo por cromatografía de gases.*

La cromatografía gaseosa es un procedimiento de análisis para separar, identificar y cuantificar los diferentes componentes de una mezcla. Las mezclas a analizar pueden estar inicialmente en estado gaseoso, líquido o sólido, pero en el momento del análisis la mezcla debe estar vaporizada. La metodología empleada es la de la norma ASTM D7169-11 (2011).

#### *2.3 Análisis SARA (Cromatografía por Columna Abierta).*

El análisis SARA se realiza mediante la norma ASTM D4124-97 (1998) y consiste en la impregnación de la columna con un solvente A, hasta el cuello de la misma; la columna debe estar previamente empacada con sílice y alúmina. Se pesan 5 gramos de aceite y se vierten por la parte superior de la columna y se revisa con luz ultravioleta la presencia de aromáticos (coloración amarilla). Una vez detectada la presencia de aromáticos se agrega a la columna solvente B para su obtención. Por último se agrega un solvente C para obtención de resinas. De este modo el solvente A arrastra los compuestos saturados, el solvente B aromáticos y el solvente C, resinas. Es de suma importancia mantener la columna siempre con solvente para evitar la separación de fases.

#### *2.4 Viscosidad dinámica de los crudos extra-pesados.*

El viscosímetro electromagnético a fuerza constante analiza el tiempo de recorrido bidireccional del pistón de un extremo a otro para determinar la viscosidad absoluta del fluido que se encuentre en la cámara de medición, la capacidad de medición de viscosidad dinámica del equipo es de 0.02 a 10000 cP, la presión máxima de operación es de hasta 20000 psi y el intervalo de temperaturas es desde -30 a 190 °C.

#### *2.5 Reología rotacional.*

La reología nos permite predecir el comportamiento de flujo de los crudos extra pesados simulando condiciones de temperatura, velocidad de corte, esfuerzo de

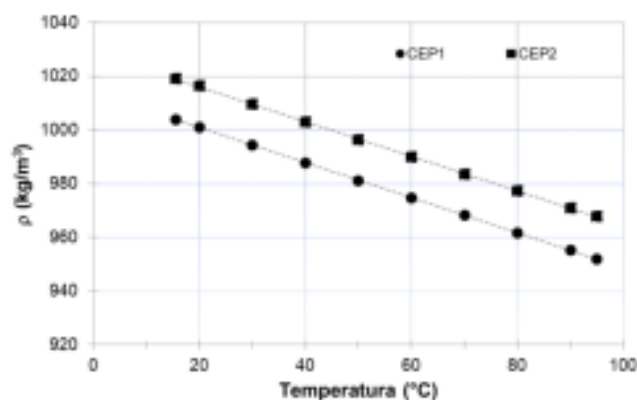
corte, viscosidad, estas mediciones se llevan a cabo en un reómetro rotacional (Anton Paar MCR 501), para el crudo CEP 1 se utiliza una rampa de temperatura 30 a 75°C con incrementos de 5°C, mientras que para el crudo CEP 2 la rampa de temperatura va de 40 a 75°C; ambos crudos se evalúan en un rango de velocidades de corte que va de 0.01 a 1000S<sup>-1</sup>.

### 2.6 Ajuste de modelos reológicos.

Para el desarrollo de los modelos reológicos es importante conocer el valor de velocidad de corte ( $\dot{\gamma}$ ) y esfuerzo de corte ( $\tau$ ), previamente obtenidos por medición en el reómetro rotacional. El cálculo de los parámetros reológicos se llevó a cabo en hoja de cálculo de Excel. Una vez obtenidos los parámetros reológicos se conoce la ecuación que rige a cada modelo, en el presente trabajo se ajustaron los modelos de Ley de Potencia:  $\tau = K\dot{\gamma}^n$  y Herschel-Bulkley:  $\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^m$ .

### III. Resultados y Discusión.

La figura 1 muestra el comportamiento de densidad de los crudos extra-pesados CEP1 y CEP2 a diferentes temperaturas y presión atmosférica. El valor de °API para el crudo CEP1 es 9.3 y 7.2 para el crudo CEP2.



**Figura 1.-** Comportamiento de la densidad de los crudos extra-pesados CEP1 y CEP2 en función de la temperatura y a presión atmosférica.

En la tabla 1 se presenta el análisis de componentes de las muestras de crudos extra-pesados usando la técnica de cromatografía de gases.

**Tabla 1.-** Análisis de la composición de las muestras de crudo.

Muestra	Componentes	% peso	% mol
---------	-------------	--------	-------

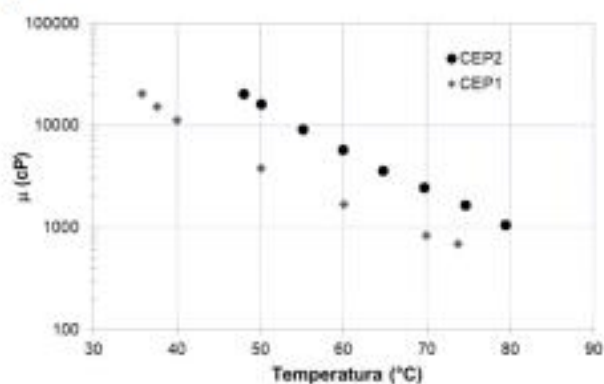
CEP1	C7+	98.06	88.7
CEP2	C7+	99.95	99.59

La tabla 2 muestra la composición SARA de los crudos extra-pesados CEP1 y CEP2.

**Tabla 2.-** Análisis de la composición de las muestras de crudo.

Fracción	% CEP1	% CEP2
Saturados	29.1	19.9
Aromáticos	31.6	8.8
Resinas	15.7	47.4
Asfaltenos	23.5	24.0

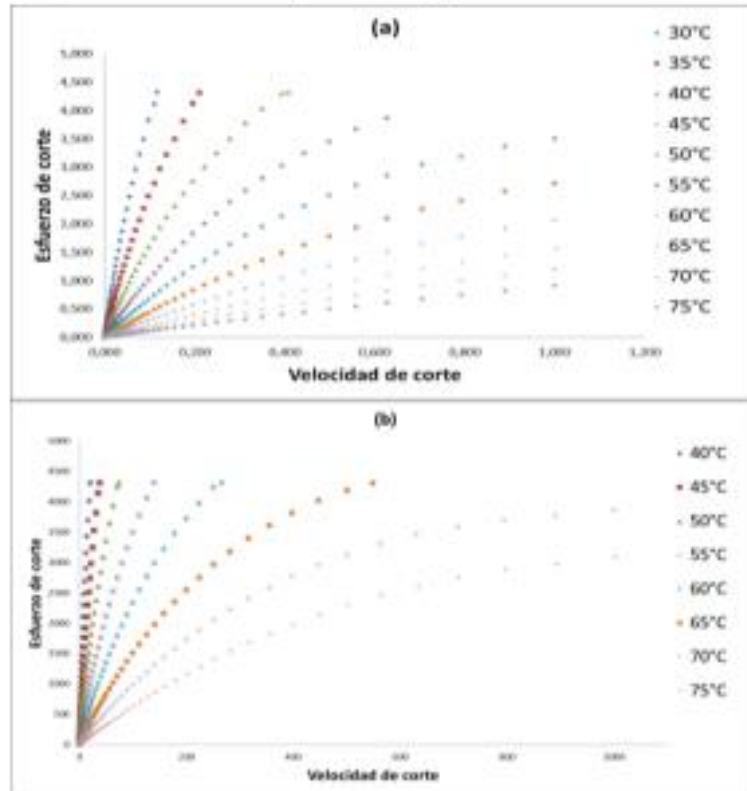
En la Figura 2 se muestran las curvas de viscosidad dinámica de los crudos extra-pesados CEP1 y CEP2 medidas en un intervalo de 20 a 100 °C y presión atmosférica, utilizando un viscosímetro electromagnético a fuerza constante; se observa en la figura una diferencia de viscosidades entre crudos no mayor a 12,352 cP a 50.1°C lo que significa una diferencia considerable ya que la relación de saturados + asfaltenos / resinas + aromáticos indica una mayor cantidad de componentes no favorables en el sistema del crudo CEP1 y sus asfaltenos son propensos a precipitar.



**Figura 2.-** Comportamiento de la densidad de los crudos extra-pesados CEP1 y CEP2 en función de la temperatura y a presión atmosférica.

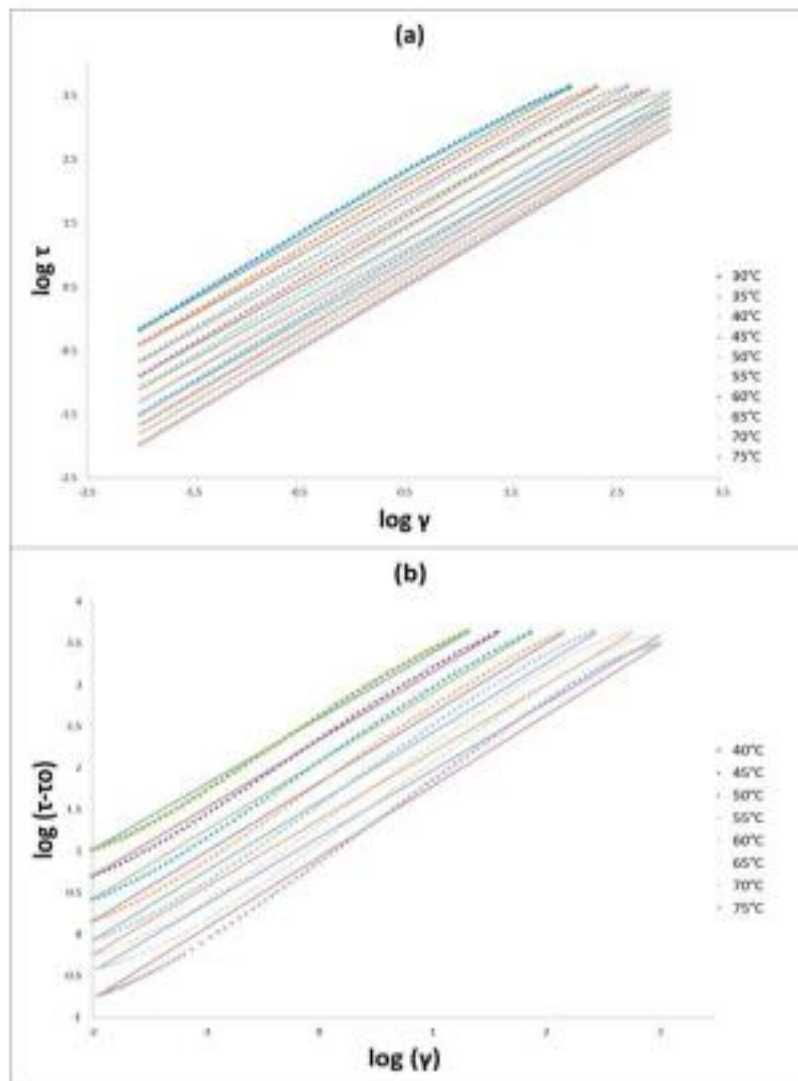


La figura 3 muestra los reogramas de los crudos extra-pesados CEP1(a) y CEP2 (b) respectivamente, a diferentes temperaturas y presión atmosférica.



**Figura 3.-** Reograma de los crudos CEP 1(a) y CEP 2 (b) a diferentes temperaturas.

El comportamiento observado en los reogramas muestra que los fluidos son del tipo pseudoplástico (Macosko, 1994), por lo tanto, los modelos a ajustar son el de Ley de Potencia y el modelo de Herschel-Bulkley (Agudelo, 1996; Aldeman y col., 1988; Comité des Techniciens, 2014; Houwen y Geehan, 1986; Sierra, 2000)). La figura 4 muestra el ajuste reológico para los crudos CEP 1 y CEP 2.



**Figura 4.-** (a) Ajuste del modelo Ley de Potencia para el crudo CEP 1, (b) Ajuste del modelo Herschel-Bulkley para el crudo CEP 2.

En ambas figuras se presentan los modelos reológicos como línea recta, siendo los datos experimentales cada uno de los puntos, se observa un ajuste a la linealidad, esto se ve reflejado en los valores obtenidos de  $R^2$  los cuales son reportados en la tabla 3.

**Tabla 3.-** Valores de  $R^2$ .

Temperatura (°C)	R2 CEP 1	R2 CEP 2
---------------------	----------	----------

30	0.9989	-
35	0.9991	-
40	0.9988	0.9984
45	0.9989	0.9989
50	0.9988	0.9988
55	0.9993	0.9987
60	0.9996	0.9983
65	0.9998	0.9972
70	0.9999	0.9965
75	0.9999	0.9982

#### IV. Conclusión.

Aunque ambos crudos son extra pesados, presentan características diferentes en cuanto a grados API y composicional SARA y cada uno requiere un manejo diferente por su diferente relación de resinas asfaltenos. Es importante realizar cada una de las caracterizaciones.

El crudo CEP 1 presenta un ajuste al modelo de Ley de Potencia debido a que se trata de un fluido del tipo pseudoplástico, por otro lado, el crudo CEP 2 se ajusta mejor al modelo de Herschel-Bulkley debido a que es un crudo con alto contenido parafínico, tiende a la estabilidad, el modelo Herschel-Bulkley incorpora el parámetro de punto de cedencia inicial, lo que aplica a este tipo de fluidos pseudoplásticos. Ambos modelos sirven para predecir el comportamiento de los crudos extra pesados CEP 1 y CEP 2 a condiciones experimentales de presión atmosférica y diferentes temperaturas en un intervalo de velocidad de corte de 0.01 s-1 a 1000 s-1 simulando condiciones de yacimiento y transporte.

#### Referencias.

- Agudelo, W. (1996). *Reología de Fluidos Newtonianos y No Newtonianos* (Licenciatura). Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín.
- Alderman, N. J., Gavignet, A., Guillot, D., & Maitland, G. C. (1988, January 1). High-Temperature, High-Pressure Rheology of Water-Based Muds. Society of Petroleum Engineers. doi:10.2118/18035-MS.
- ASTM D4124-97, *Standard Test Methods for Separation of Asphalt into Four Fractions*, (1998).
- ASTM D7042-04, *Standard Test Method for Dynamic Viscosity and Density of Liquids by Stabinger Viscometer (and the Calculation of Kinematic Viscosity)*, (2004).
- 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*, (2011).

- Comité des Techniciens, C. (2014). *Drilling Mud and Cement Slurry Rheology Manual*. Dordrecht: Springer Netherlands.
- Houwen, O., & Geehan, T. (1986). *Rheology of oil-based muds*. Lecture, Louisiana.
- Macosko, C. (1994). *Rheology*. New York: Wiley-VCH.
- Secretaría de Energía, *Prospectiva de Petróleo Crudo y Petrolíferos 2013-2027*, (2013), 88-98.
- Sierra Baena, M. (2000). *Lecturas sobre Lodos de Perforación*. Colombia: Ecograficas..