



CARTA DE AUTORIZACIÓN

CÓDIGO

AP-BIB-FO-06

VERSIÓN

1

VIGENCIA

2014

PÁGINA

1 de 1

Neiva, 2 de junio de 2021

Señores

CENTRO DE INFORMACIÓN Y DOCUMENTACIÓN

UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA

Ciudad

El suscrito:

DARWIN SMITH VÁSQUEZ MENDOZA, con C.C. No. 1.075.299.439, autor del trabajo de grado titulado DETERMINACIÓN DE LA MASA MOLAR DE CRUDOS MEDIANTE CRIOSCOPIA, presentado y aprobado en el año 2021 como requisito para optar al título de INGENIERO DE PETRÓLEOS; Autorizo al CENTRO DE INFORMACIÓN Y DOCUMENTACIÓN de la Universidad Surcolombiana para que, con fines académicos, muestre al país y el exterior la producción intelectual de la Universidad Surcolombiana, a través de la visibilidad de su contenido de la siguiente manera:

- Los usuarios puedan consultar el contenido de este trabajo de grado en los sitios web que administra la Universidad, en bases de datos, repositorio digital, catálogos y en otros sitios web, redes y sistemas de información nacionales e internacionales "open access" y en las redes de información con las cuales tenga convenio la Institución.
- Permita la consulta, la reproducción y préstamo a los usuarios interesados en el contenido de este trabajo, para todos los usos que tengan finalidad académica, ya sea en formato Cd-Rom o digital desde internet, intranet, etc., y en general para cualquier formato conocido o por conocer, dentro de los términos establecidos en la Ley 23 de 1982, Ley 44 de 1993, Decisión Andina 351 de 1993, Decreto 460 de 1995 y demás normas generales sobre la materia.
- Continúo conservando los correspondientes derechos sin modificación o restricción alguna; puesto que, de acuerdo con la legislación colombiana aplicable, el presente es un acuerdo jurídico que en ningún caso conlleva la enajenación del derecho de autor y sus conexos.

De conformidad con lo establecido en el artículo 30 de la Ley 23 de 1982 y el artículo 11 de la Decisión Andina 351 de 1993, "Los derechos morales sobre el trabajo son propiedad de los autores", los cuales son irrenunciables, imprescriptibles, inembargables e inalienables.

EL AUTOR/ESTUDIANTE:

Firma: *Darwin Smith Vásquez Mendoza*



TÍTULO COMPLETO DEL TRABAJO:

DETERMINACIÓN DE LA MASA MOLAR DE CRUDOS MEDIANTE CRIOSCOPIA

AUTOR:

Primero y Segundo Apellido	Primero y Segundo Nombre
VÁSQUEZ MENDOZA	DARWIN SMITH

DIRECTOR:

Primero y Segundo Apellido	Primero y Segundo Nombre
OLAYA MARÍN	GUIBER

PARA OPTAR AL TÍTULO DE: INGENIERO DE PETRÓLEOS

FACULTAD: INGENIERÍA

PROGRAMA O POSGRADO: INGENIERÍA DE PETRÓLEOS

CIUDAD: NEIVA

AÑO DE PRESENTACIÓN: 2021

NÚMERO DE PÁGINAS: 95

TIPO DE ILUSTRACIONES (Marcar con una X):

Diagramas X Fotografías X Grabaciones en discos ___ Ilustraciones en general X Grabados ___
Láminas ___ Litografías ___ Mapas ___ Música impresa ___ Planos ___ Retratos ___ Sin ilustraciones ___ Tablas
o Cuadros X

SOFTWARE requerido y/o especializado para la lectura del documento: NINGUNO

MATERIAL ANEXO: PROTOCOLO PARA DETERMINAR LA MASA MOLAR DEL CRUDO MEDIANTE CRIOSCOPIA

PALABRAS CLAVES EN ESPAÑOL E INGLÉS:

<u>Español</u>	<u>Inglés</u>	<u>Español</u>	<u>Inglés</u>
1. <u>ANVA</u>	<u>ANOVA</u>	6. <u>Crioscopia</u>	<u>Cryoscopy</u>
2. <u>Punto de fusión</u>	<u>Melting point</u>	7. <u>Experimental</u>	<u>Experimental</u>
3. <u>VPO</u>	<u>VPO</u>	8. <u>Masa molar</u>	<u>Molar mass</u>
4. <u>Solubilidad</u>	<u>Solubility</u>	9. <u>Crudo</u>	<u>Crude</u>
5. <u>Protocolo</u>	<u>Protocol</u>	10. <u>Petróleo</u>	<u>Petroleum</u>



RESUMEN DEL CONTENIDO: (Máximo 250 palabras)

El objetivo es determinar la masa molar de crudos por crioscopia; realizando pruebas de laboratorio para medir la temperatura de fusión de mezclas con un diseño factorial de 2x3 para cada solvente, los factores son respectivamente crudos y proporciones de solvente-crudo. El marco teórico contiene conceptos básicos para la comprensión de la investigación, las propiedades coligativas no electrolitos, presentando el estado del arte del principio aplicado; además, reseña algunas propiedades y métodos para caracterizar crudos. En la metodología se exponen los criterios y el proceso de selección de 8 solventes propicios para pruebas crioscópicas, partiendo de un listado de 911; la proporción de solvente y crudo; procedimiento y montaje; elección del volumen de muestra; diseño experimental y análisis estadístico. Los resultados se comparan con determinaciones de presión de vapor y correlaciones, además, se destacan afinidades entre crudos y solventes. En dos de los cuatro ANVA realizados se observa variación de la masa molar en función de la cantidad de solvente, entonces, se cuestiona la idealidad de las soluciones, además si las concentraciones elegidas son adecuadas. Los otros dos ANVA están influenciados por casos atípicos. El 50% de las mediciones presentan diferencias menores a 20 g/gn entre réplicas, los coeficientes de Kendall muestran concordancias aceptables y perfectas; tres ANVA presentan coeficientes de correlación intraclase superiores al 70%, y el cuarto análisis 44%. Se presenta un montaje y un protocolo para el desarrollo de las pruebas crioscópicas junto con las recomendaciones para optimizar y evaluar esta metodología.

ABSTRACT: (Máximo 250 palabras)

To determine the crude molar mass by cryoscopy laboratory tests are performed measuring the melting temperature of mixtures, with a factorial design of 2x3 for each of solvent (varying the crudes and the solvent-crude proportions). In the methodology are exposed the criteria and the selection process for the eight most suitable solvents for the tests developed starting from a list of nine hundred and eleven; the ratio of solvent and crude; assembly, sample volume; experimental design and statistical analysis; and the cryoscopic procedure. The results are compared with osmotic vapor determinations and some correlations; furthermore, affinities between crude and solvents are identified. In two of the four ANOVA a variation of the molar mass is observed as a function of the amount of solvent, which is why the ideality of the solutions is questioned and whether the concentrations are adequate. The other two ANOVA are influenced by type II statistical error due to outliers. Regarding repeatability, in 50% of measurements are presented differences of less than 20 g/gn between replicas; acceptable and perfect matches are obtained with the Kendall coefficient, intraclass correlation coefficients greater than 70% are obtained three ANOVA, 44% are reached in the fourth. Recommendations were presented to optimize and evaluate this methodology. A protocol and accessible assembly are obtained for the development of cryoscopic tests.

APROBACION DE LA TESIS

Nombre Jurado: MsG. LUZ MARINA BOTERO ROJAS

Firma:

Nombre Jurado: MsC. GLORIA PATRICIA MARRUGO ESCOBAR

Firma:



DETERMINACIÓN DE LA MASA MOLAR DE CRUDOS MEDIANTE CRIOSCOPIA

DARWIN SMITH VÁSQUEZ MENDOZA

UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA

FACULTAD DE INGENIERÍA

PROGRAMA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS

NEIVA, HUILA

2021

**DETERMINACIÓN DE LA MASA MOLAR DE CRUDOS MEDIANTE
CRIOSCOPIA**

DARWIN SMITH VÁSQUEZ MENDOZA

ORCID: 0000-0002-1516-0029

PROYECTO DE GRADO COMO REQUISITO PARA OPTAR POR EL TÍTULO DE
INGENIERO DE PETRÓLEOS

DIRECTOR:

DOCTOR EN INGENIERÍA. GUIBER OLAYA MARÍN

INGENIERO DE PETRÓLEOS MS. Eng

UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA

FACULTAD DE INGENIERÍA

PROGRAMA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS

NEIVA, HUILA

2021

LÍNEA DE INVESTIGACIÓN:
CARACTERIZACIÓN DE CRUDOS

ÁREA DE INVESTIGACIÓN:
CRUDOS Y DERIVADOS

PRESENTADO AL COMITÉ DE PROYECTOS DE GRADO DEL PROGRAMA DE
INGENIERÍA DE PETRÓLEOS

DIRECTOR

Doctor En Ingeniería. GUIBER OLAYA MARÍN

JURADO

MsG. LUZ MARINA BOTERO ROJAS

JURADO

MsC. GLORIA PATRICIA MARRUGO ESCOBAR

AGRADECIMIENTOS

Para iniciar agradezco mi existencia al amor infinito, esencia y fuente de la vida misma.

Hoy y siempre estaré agradecido con los docentes que dedican su tiempo y esfuerzos para realizar una de las labores más nobles, la educación. Con especial afecto a Jairo Antonio Sepúlveda Gaona, Carlos Francisco Valdés Rentería, Gloria Patricia Marrugo Escobar, Carmen Pinzón Torres, Luz Marina Botero Rojas y por supuesto al director de este proyecto, el profesor Guiber Olaya Marín; quienes más allá de sus aportes al desarrollo de este trabajo, me siento honrado de poder considerarlos amigos y de haber tenido la oportunidad de haber sido aprendiz. También al profesor Jaime Andrés Gallego Marín de la UDEA, quien aportó a este trabajo las pruebas de VPO desde el equipo de investigación QUIREMA. De paso a la ingeniera María Alejandra Quintero de Clariant por la muestra de glicol necesaria para el baño de temperatura.

Dicen que tras de todo hombre hay una gran mujer. En mi caso son muchas, y les estoy inmensamente agradecido. Me han ayudado a forjar desde mis primeras palabras, hasta la persona quien soy hoy en día. Entre ellas mi madre Carmen Rosa Mendoza García, mi abuela Rubiela García Cardozo, además de mis hermanas y tías. Quiero agradecer también a mi familia, especialmente a Luz Amparo Vásquez García, y a Cristian Camilo Obregón Vásquez por sus esfuerzos para apoyar mis estudios profesionales.

Quiero agregar el respeto y gratitud que tengo con la USCO y a quienes conforman el plantel educativo. Por brindarme sus espacios, y acogerme en uno de los nichos para la construcción social y profesional. Para mí, es decoroso hacer parte de esta alma mater. Me gustaría nombrar a tantas otras personas que de una u otra manera me han impulsado para alcanzar este logro, pero, sería como escribir un directorio extenso, en compensación los llevo presente en mis pensamientos y en estas letras, deseándoles felicidad, bendiciones, y que en un futuro les pueda retribuir de algún modo.

RESUMEN

La presente investigación tuvo como objetivo determinar la masa molar de crudos por crioscopía; para ello se realizaron pruebas de laboratorio midiendo la temperatura de fusión de mezclas con un diseño factorial de 2x3 para cada uno de los solventes utilizados, los factores son respectivamente crudos y proporciones de solvente - crudo. El marco teórico contiene conceptos básicos para la comprensión de la investigación, resume las propiedades coligativas de soluciones no conductivas enfatizando en el principio aplicado (disminución del punto de fusión), y presentando el estado del arte del mismo; también exhibe una reseña de algunas propiedades y métodos para caracterizar crudos, incluyendo los utilizados para obtener la masa molar. En la metodología se exponen los criterios y el proceso de selección de 1) los ocho solventes más propicios para las pruebas desarrolladas, partiendo de un listado de novecientos once; 2) la proporción de solvente y crudo; 3) el montaje; 4) volumen de muestra y pruebas previas; 5) diseño experimental y análisis estadístico; y 6) el procedimiento crioscópico. Los resultados fueron comparados con determinaciones de vapor osmótica y algunas correlaciones; además, se identificaron afinidades entre crudos y solventes. No se logró determinar las masas molares de los crudos. En dos de los cuatro ANVA realizados se observó variación de la masa molar en función de la cantidad de solvente, por lo que se cuestiona la idealidad de las soluciones, además si las concentraciones son las adecuadas para el método. Los otros dos ANVA se vieron influenciados por el error estadístico tipo II, ocasionado por dos casos aberrantes. En cuanto a la concordancia, el 50% de las mediciones presentaron diferencias menores a 20 g/gn entre réplicas, se obtuvieron concordancias aceptables y perfectas con el coeficientes de Kendall; tres ANVA presentaron coeficientes de correlación intraclase superiores al 70%, el cuarto alcanzó un 44%. Se presentaron recomendaciones para optimizar y evaluar esta metodología. Se obtuvo un protocolo para el desarrollo de las pruebas crioscópicas que se presenta como anexo.

Palabras clave— ANVA, punto de fusión, VPO, solubilidad, protocolo

ABSTRACT

This investigation had as objective to determine the crude molar mass by cryoscopy; for this, laboratory tests were performed measuring the melting temperature of mixtures, with a factorial design of 2x3 for each of the solvents used, the factors are respectively crudes, and proportions of solvent-crude. The theoretical framework contains the basic concepts for understanding the research, resume the colligative properties of non-conductive solutions, emphasizing the applied principle (decrease of the melting point), and presenting the state of the art; It also show a review of some properties and methods to characterize oils, including the used to obtain molar mass. The methodology expounds the criteria and the selection process for 1) the eight most suitable solvents for the tests developed, starting from a list of nine hundred and eleven; 2) the ratio of solvent and crude; 3) assembly; 4) sample volume and preliminary tests; 5) experimental design and statistical analysis; and 6) the cryoscopic procedure. The results were compared with osmotic vapor determinations and some correlations; furthermore, affinities between crude and solvents were identified. It was not possible to determine the molar masses of the crude oils. In two of the four ANOVA carried out, a variation of the molar mass was observed as a function of the amount of solvent, which is why the ideality of the solutions is questioned, as well as whether the concentrations are adequate for the method. The other two ANOVA were influenced by type II statistical error, caused by two aberrant cases. Regarding repeatability, 50% of the measurements presented differences of less than 20 g/gn between replicas ; acceptable and perfect matches were obtained with the Kendall coefficient, three ANVA had intraclass correlation coefficients greater than 70%, the fourth reached 44%. Recommendations were presented to optimize and evaluate this methodology. A protocol was obtained for the development of cryoscopic tests as an annex.

Keywords— ANOVA, melting point, VPO, solubility, protocol.

CONTENIDO

Cap-Pág

RESUMEN	_____	IV
ABSTRACT	_____	V
LISTA DE TABLAS	_____	X
LISTA DE FIGURAS	_____	XII
JUSTIFICACIÓN	_____	XIV
INTRODUCCIÓN	_____	1
OBJETIVOS	_____	3
1. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE	_____	1-4
1.1. MARCO CONCEPTUAL	_____	1-4
1.1.1. Masa molar	_____	1-4
1.1.2. Densidad	_____	1-4
1.1.3. Solute, solvente y solución	_____	1-5
1.1.4. Presión de vapor de equilibrio	_____	1-5
1.1.5. Concentración	_____	1-6
1.1.6. Gravedad API	_____	1-6
1.1.7. Fuerzas de Van der Waals	_____	1-6
1.1.8. Densidad de energía cohesiva (c)	_____	1-7
1.1.9. Parámetro de solubilidad	_____	1-8

1.2.	PROPIEDADES COLIGATIVAS DE SOLUCIONES NO ELECTROLÍTICAS	1-9
1.2.1.	Disminución de la presión de vapor:	1-10
1.2.2.	Aumento del punto de ebullición y disminución del punto de congelación	1-12
1.2.3.	Presión osmótica	1-14
1.3.	COMPOSICIÓN Y CLASIFICACIÓN DE CRUDOS	1-15
1.4.	CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE CRUDOS	1-17
1.4.1.	Densidad, gravedad API y gravedad específica	1-17
1.4.2.	Parámetro de solubilidad	1-17
1.4.3.	Masa molar	1-18
1.5.	MÉTODOS PARA DETERMINAR LA MASA MOLAR DE HIDROCARBUROS	1-19
1.5.1.	Correlaciones	1-19
1.5.1.1.	Promedio molar	1-19
1.5.1.2.	A partir de la gravedad API	1-20
1.5.2.	Cromatografía de permeación de gel (GPC)	1-21
1.5.3.	Osmometría de presión de vapor (VPO)	1-22
1.5.4.	Método crioscópico	1-22
1.5.5.	Métodos ASTM	1-23
1.6.	ESTADO DEL ARTE DEL MÉTODO CRIOSCÓPICO	1-23
2.	MATERIALES Y MÉTODOS	2-28
2.1.	ELECCIÓN DEL SOLVENTE	2-28
2.2.	RELACIÓN DE SOLVENTE Y CRUDO	2-32
2.3.	PRUEBAS PRELIMINARES	2-33
2.4.	MONTAJE DE PRUEBA	2-35

2.5.	DISEÑO EXPERIMENTAL Y ANÁLISIS ESTADÍSTICO _____	2—36
2.6.	PROCEDIMIENTO CRIOSCÓPICO _____	2—37
2.7.	PROCEDIMIENTO DE VPO _____	2—39
3.	RESULTADOS Y ANÁLISIS _____	3—41
3.1.	Propiedades de los crudos a la temperatura de laboratorio _____	3—41
3.2.	Resultados crioscópicos _____	3—41
3.3.	Masas molares por crioscopía _____	3—46
3.4.	Análisis estadístico _____	3—47
3.4.1.	Análisis de varianza (ANVA) _____	3—47
3.4.2.	Comparación de medias _____	3—48
3.4.3.	Verificación o comprobación de supuestos del ANVA _____	3—51
3.4.3.1.	Normalidad _____	3—51
3.4.3.2.	Igualdad de varianza _____	3—52
3.4.3.3.	Independencia _____	3—53
3.5.	Precisión y error de las determinaciones crioscópicas _____	3—54
3.5.1.	Precisión _____	3—54
3.5.2.	Error asociado al modelo _____	3—56
3.6.	Concordancia o repetibilidad y reproductibilidad _____	3—58
3.7.	Idealidad de las soluciones _____	3—61
3.8.	Otras fuentes de error en las determinaciones crioscópicas _____	3—65
3.8.1.	Calibración _____	3—65
3.8.2.	Efectos de meta estabilidad _____	3—66
3.8.3.	Composición variable y procesos de muestreo de crudo _____	3—67

3.9.	Comparación de metodologías _____	3—67
4.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES _____	4—70
4.1.	CONCLUSIONES _____	4—70
4.2.	RECOMENDACIONES _____	4—72
5.	REFERENCIAS. _____	5—74
6.	ANEXOS	6—79
6.1.	PROTOCOLO PARA DETERMINAR LA MASA MOLAR DEL CRUDO MEDIANTE CRIOSCOPIA _____	6—79

LISTA DE TABLAS

Cap-Pág

Tabla 1 Constantes molales y temperaturas características de líquidos comunes.	1-14
Tabla 2 Composición química aproximada del petróleo.	1-16
Tabla 3 Clasificación de crudos a partir de su densidad.	1-16
Tabla 4 Solventes propicios para la determinación de la masa molar de crudos por crioscopia.	2—31
Tabla 5 Resumen de diseño factorial.	2—36
Tabla 6 Solventes utilizados.	2—36
Tabla 7 Factores y niveles de cada diseño factorial.	2—37
Tabla 8 Propiedades de los crudos utilizados.	3—41
Tabla 9 Resultados de las pruebas crioscópicas.	3—46
Tabla 10 Masas molares por crioscopía.	3—47
Tabla 11 Análisis de varianza.	3—48
Tabla 12 Intervalos de confianza (IC) de 95%.	3—49
Tabla 13 Agrupaciones de niveles de Fisher para una confiabilidad del 95%.	3—50
Tabla 14 Precisión respecto al sensor de temperatura.	3—55
Tabla 15 Resumen de modelos.	3—57
Tabla 16 Coeficientes de concordancia de Kendall.	3—58

Tabla 17 Coeficientes de correlación intraclase.	3—59
Tabla 18 Diferencias absolutas entre parámetros de solubilidad.	3—61
Tabla 19 Desviación estándar agrupada y por nivel.	3—63
Tabla 20 Comparativo de resultados.	3—68

LISTA DE FIGURAS

Cap-Pág

Figura 1 Presión de vapor para una solución ideal. Adaptado de Chang y College (2002).	1-11
Figura 2 Presión de vapor para soluciones no ideales. Adaptado de Chang y College (2002).	1-12
Figura 3 Diagrama de fases para un solvente puro (línea continua) y para una solución con x cantidad de soluto (línea punteada). Adaptado de Chang y College (2002).	1-13
Figura 4 Esquema del proceso de osmosis Tomado de Chang y College (2002).	1-15
Figura 5 Montajes preliminares	2—34
Figura 6 Montaje de prueba.	2—35
Figura 7 Curvas de enfriamiento.	2—39
Figura 8 Curvas de congelamiento para las soluciones de ciclohexano con crudo V.	3—42
Figura 9 Curvas de congelamiento para las soluciones de ciclohexano con crudo T.	3—43
Figura 10 Curvas de congelamiento para las soluciones de benceno con crudo V.	3—44
Figura 11 Curvas de congelamiento para las soluciones de benceno con crudo T.	3—45
Figura 12 Intervalos de confianza (95%).	3—50
Figura 13 Normalidad de residuos.	3—51
Figura 14 Residuos contra promedios.	3—52
Figura 15 Residuos en función del orden de corrida.	3—54

Figura 16 Escala de la precisión frente a dos situaciones hipotéticas.	3—56
Figura 17 Concordancia entre réplicas.	3—60
Figura 18 Diagramas de caja.	3—62
Figura 19 Gráficos de embudo para la masa molar.	3—63
Figura 20 Muestras en estados metaestables.	3—67
Figura 21 Curvas de enfriamiento.	6—80

JUSTIFICACIÓN

La relación entre la masa molar del crudo, su composición, y demás características como gravedad específica, poder calorífico, viscosidad, etc, puede parecer a nivel práctico no muy relevante, puesto que, actualmente la masa molar no es un referente comercial del crudo. Además que, según Rojas (2009) la determinación de la masa molar del crudo suele tener mucha incertidumbre. Pero, a nivel operacional o de manejo en procesos de transformación y durante la simulación del comportamiento de fluidos (como en la elaboración de proyectos de recobro), puede llegar a ser un factor importante, pues, la masa molar del crudo es un *indicativo del tamaño molecular y su estructura* (Rojas, 2009).

La determinación de la masa molar se ha centrado más en compuestos del crudo como asfaltenos, resinas y polímeros, por ejemplo, Lan y Du (2019) destacan que una de las primeras características a evaluar para polímeros es precisamente la masa molar. No obstante, AlMatouq (2016) menciona que *la masa molar del crudo es relevante para el proceso de producción*. Igualmente, Adetoyi, Isehunwa, y Oguamah (2012) indican que *la masa molar es muy importante para la caracterización y simulación composicional*.

Aunque la medición de la masa molar en laboratorio no suele ser muy precisa para ciertos tipos de petróleos existen cuatro métodos ampliamente usados para determinar y/o estimar la masa molar de crudos y/o fracciones petrolíferas: crioscopia, cromatografía de permeación de gel (CPG), osmometría de presión de vapor (VPO) y métodos de cálculo empíricos a partir de otras propiedades (Rojas, 2009). En cuanto a procedimientos estandarizados ASTM se cuenta con tres metodologías con rangos de aplicabilidad relativamente bajos: D2502, D2503 y D2878.

La propiedad coligativa de la cual se desprende el método crioscópico tiene más de doscientos años de historia, aun así, se encuentran algunos vacíos en la literatura, por ejemplo la selección de solventes; la concentración óptima para las soluciones; procedimientos y rangos o condiciones bien definidas para la aplicación del método.

INTRODUCCIÓN

La mayor parte de la literatura sobre la determinación por crioscopía de la masa molar no presentan alto nivel de detalle sobre protocolos o deja aspectos sin evaluar. De esta manera surge la pregunta que se buscó resolver con esta investigación: ¿Cómo determinar la masa molar de crudos medianos mediante crioscopía? Interrogante que exhibe requerimientos específicos y retos para poder resolverla.

El objetivo principal es determinar experimentalmente la masa molar de dos crudos medianos con el método crioscópico. Los objetivos específicos son cuatro. Primero, presentar los métodos utilizados para determinar la masa molar del crudo, enfatizando en los principios fisicoquímicos del método aplicado. Segundo, desarrollar pruebas de laboratorio para determinar la masa molar de un crudo mediante crioscopia; eligiendo el mejor solvente, la proporción de solvente-crudo adecuada y realizando el montaje de prueba. Tercero, Comparar los resultados crioscópicos con el método experimental de presión de vapor osmótica (VPO). Cuarto, elaborar un protocolo para la determinación de la masa molar mediante crioscopia.

El método consta de una serie de pruebas de laboratorio que incluye la determinación de densidades de los dos crudos, los cuales son mezclados en diferentes proporciones con dos solventes distintos para registrar la temperatura en función del tiempo, y así obtener la temperatura de fusión. Las pruebas se desarrollan bajo un diseño factorial de 2x3 para cada solvente. Con las temperaturas de fusión se determinan las masas molares de los crudos.

A los resultados crioscópicos se les realiza un análisis estadístico, que consiste en: 1) un ANVA para cada combinación de solvente y crudo (cuatro en total), 2) comparación de medias y 3) comprobación de supuestos. También, se analiza la precisión y el error asociado al protocolo. Se identifican las afinidades entre las sustancias para tener idea sobre la idealidad de las mezclas y se mencionan otras fuentes de error no determinadas.

Finalmente se comparan los resultados crioscópicos con valores obtenidos en pruebas de presión osmótica y de correlaciones.

Este trabajo presenta tres aportes relevantes a la metodología crioscópica. Primero, un listado de ocho solventes propicios para realizar las pruebas y el proceso para la obtención de dicho listado, considerando que en la bibliografía consultada no son rigurosos o no presentan de manera clara la escogencia del solvente. Segundo, un estado del arte sobre el uso de la depresión de la temperatura de fusión para determinar la masa molar de sustancias orgánicas. Tercero, un protocolo para el desarrollo y análisis de pruebas crioscópicas con el montaje empleado. Es importante destacar que, la mayoría de los estudios encontrados no tienen alto nivel de detalle sobre el procedimiento, por lo que el protocolo se desarrolló probando diferentes características, como el montaje, las concentraciones y volúmenes de muestra, a través de una serie de pruebas previas o preliminares.

OBJETIVOS

GENERAL

Determinar la masa molar de crudos mediante crioscopia.

ESPECÍFICOS

- ✓ Presentar los métodos para la determinación de la masa molar del crudo y los principios fisicoquímicos asociados a la metodología aplicada.
- ✓ Desarrollar pruebas de laboratorio para la determinación de la masa molar de crudos mediante crioscopia analizando parámetros experimentales.
- ✓ Comparar los resultados crioscópicos con otra tecnología experimental, ya sea cromatografía por permeación de gel (CPG) o presión de vapor osmótica (VPO).
- ✓ Elaborar un protocolo para la determinación de la masa molar mediante crioscopia.

1. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE

En esta sección se encuentra: el marco conceptual para el entendimiento del trabajo. Seguido de una breve explicación de las propiedades coligativas de disoluciones no conductivas. Posteriormente, la composición y clasificación de crudos. Luego, se muestran los procedimientos para la caracterización de algunas propiedades de los crudos. Se incluye, un resumen de métodos para determinar la masa molar de crudos, profundizando en el método crioscópico puesto que es la base para la metodología del proyecto. También, se presenta el estado del arte del método crioscópico para determinar masas molares.

1.1.MARCO CONCEPTUAL

1.1.1. Masa molar

La masa molar parte del famoso número de Avogadro ($N_A = 6.0221367 \cdot 10^{23}$), el cual representa la cantidad de átomos que existen en 12 gramos de carbono-12, y ha sido tomado como un patrón de medición (Ewert, s.f.). Así como un par son dos objetos o un metro 100 centímetros, de esta manera, para cualquier sustancia de la que se halle tantos átomos, solos o agrupados, como indica el número de Avogadro se le conoce como una mol de dicha sustancia (Chang y College, 2002). En este sentido, la masa molar es la cantidad de materia de una mol.

1.1.2. Densidad

Se reconoce como la relación entre la cantidad de masa y el volumen que ocupa dicha masa. Es una propiedad física intensiva, es decir, no se relaciona con el cambio de identidad de sustancia, ni depende de la cantidad de masa de dicha sustancia. La densidad tiende variar inversamente con la temperatura y directamente con la presión. (Garrido et al., 2006).

1.1.3. Solute, solvente y solución

Un **solvente**, generalmente considerado como un líquido, es una sustancia que es capaz de disolver otras sustancias y formar una mezcla uniforme llamada **solución**. La sustancia disuelta se llama **solute** (Burke, 1984). Generalmente se considera que el soluto es el componente presente menor cantidad (Garrido et al., 2006).

Una solución o mezcla homogénea puede tener dos o más sustancias. Las soluciones pueden clasificarse de diferentes maneras. Ya sea según el estado original de sus componentes o de la solución. La condición actual de saturación o capacidad de disolver soluto. Su capacidad electro conductiva. El nivel energético de formación. Estabilidad. Grado de interacción entre moléculas (soluto-solute, solvente-solvente y soluto-solvente). La cantidad de componentes. Nivel de acidez o pH (Chang y College, 2002).

Para que se produzca una solución, las moléculas del solvente deben superar la adherencia intermolecular que existen entre las moléculas del soluto y ubicarse alrededor de ellas, separándolas. Crear una solución de dos o más componentes se logra mejor cuando las atracciones entre las moléculas de cada componente son similares. Si las atracciones entre las moléculas del soluto y del solvente son suficientemente diferentes, las moléculas fuertemente atraídas se unirán, excluyendo las moléculas débilmente atraídas, lo que genera inmiscibilidad o la ausencia de una mezcla homogénea. (Burke, 1984)

1.1.4. Presión de vapor de equilibrio

Cuando se tiene un líquido a determinada temperatura, se observan moléculas que cambian de la fase líquida a la gaseosa, es decir que se evaporan, como consecuencia de la energía almacenada en el líquido. La energía se expresa a través del movimiento de moléculas, haciendo que salgan de la fase líquida (Jaramillo, 2007).

También se presenta un efecto en sentido contrario. A medida que la concentración de moléculas en la fase gaseosa aumenta, y se acercan al líquido, quedan atrapadas retornando a dicha fase. Cuando la velocidad con la que las moléculas de la fase líquida se evaporan es igual a la velocidad con la que las moléculas de la fase gaseosa se condensan o retienen en el líquido se presenta un equilibrio dinámico, en ese momento la presión que

ejerce el gas sobre el líquido se conoce como presión de vapor de equilibrio, que es más reconocida como presión de vapor y es medible cuando existe cierta cantidad mínima de moléculas en la fase gaseosa (Chang y College, 2002)

1.1.5. Concentración

Hace referencia a la cantidad de soluto(s) en la solución. Se expresa en diferentes unidades. Las expresiones más comunes de concentración son en porcentajes máxicos, relaciones de la masa de soluto con la masa de la solución o del solvente. Por ejemplo, fracción molar (relación entre las moles del componente con el número total de moles en la solución); molaridad (cantidad de moles de soluto por litro de solución) y la molalidad (moles de soluto por kilogramo de solvente) (Chang y College, 2002)

1.1.6. Gravedad API

Es una escala adimensional que se relaciona con la gravedad específica de hidrocarburos de manera inversamente proporcional como se observa en la ecuación (1.1)

$$^{\circ}API = \frac{141.5}{Ge_T} - 131.5 \quad (1.1)$$

Dónde Ge_T es la gravedad específica (también conocida como densidad relativa), representa la relación entre la densidad del hidrocarburo y la del agua, ambas tomadas a 15.5 °C (60 °F) y 1 atm; dicha escala fue diseñada para presentar los valores en grados, el rango inicial fue de 10 a 70, aunque con el tiempo se han encontrado valores fuera del rango en la medida que se han encontrado hidrocarburos más livianos y más densos (Schlumberger, 2003)

1.1.7. Fuerzas de Van der Waals

La fuerza adhesiva entre moléculas descritas por Johannes Van der Waals, se debe a las desviaciones en la densidad de la capa de electrones que rodean los núcleos atómicos. Como resultado se tiene un desequilibrio magnético diminuto, de modo que la molécula en su conjunto se observa como un pequeño imán o dipolo. Ciertas geometrías moleculares

serán fuertemente polares, mientras que otras configuraciones darán como resultado una polaridad débil. Por lo que la densidad de electrones depende de la arquitectura física de la molécula, siendo responsable de los diferentes grados de adherencia intermolecular de una sustancia a otra. (Burke, 1984)

Las fuerzas de Van der Waals comprenden tres tipos de interacciones. El primer tipo es entre dipolos eléctricos de moléculas polares (dipolo-dipolo). El segundo cuando un dipolo permanente induce momento dipolar en otra molécula (dipolo - dipolo inducido); este tipo de interacción es bastante débil. El tercer tipo de interacción es debido al continuo movimiento de electrones en la molécula produciendo dipolos instantáneos, los cuales a su vez inducen momento dipolar en moléculas cercanas (dipolo instantáneo - dipolo inducido, también llamado fuerzas de London o de dispersión) (Fornaso et al., 2018)

1.1.8. Densidad de energía cohesiva (c)

Es un valor numérico que indica la energía de vaporización en calorías por centímetro cúbico. Es un reflejo directo del grado de fuerzas de Van der Waals, las cuales mantienen unidas las moléculas del líquido. Puede verse como una correlación entre la vaporización y el comportamiento de solubilidad del fluido, pues, para que suceda alguno de estos fenómenos es necesario superar las fuerzas intermoleculares de Van der Waals (Burke, 1984).

En este sentido, es más preciso y sencillo de entender la energía cohesiva de un solvente como la energía requerida para separar las moléculas del líquido hacia la fase gaseosa (Miller et al., 1998). La densidad de energía cohesiva se presenta la ecuación (1.2)

$$c = \frac{\Delta H - RT}{V_m} \quad (1.2)$$

Dónde c es la densidad de energía cohesiva en calorías por centímetro cúbico, ΔH es el calor de vaporización, R la constante universal de gases, T es la temperatura y V_m es el volumen molar.

1.1.9. Parámetro de solubilidad

Existen diversas escalas para clasificar sustancias en función de la facilidad para formar soluciones. Por ejemplo, el número de Kaouri-Butanol, el grado de solubilidad, el carácter aromático, el punto de nube de analina, el número de cera, el número de heptano, el parámetro de solubilidad de Hildebrand, entre otros. Hildebrand es el fundador de la teoría clásica de solubilidad de sustancias no electrolíticas, propuso el parámetro de solubilidad de Hildebrand, que es una escala numérica del comportamiento de solvencia definido por la ecuación (1.3) (Burke, 1984).

$$\delta = \sqrt{c} \quad (1.3)$$

Dónde c es la densidad de energía expresada anteriormente en la ecuación (1.2).

Las fuerzas de cohesión o de van der Waals son el resultado de dos o tres tipos de contribuciones polares diferentes (Burke, 1984). El parámetro de solubilidad de Hildebrand ha sido visto por diversos autores como la base para postular sistemas de múltiples componentes, dónde cada componente representa un tipo de interacción molecular. Cabe destacar que, los enlaces de hidrógeno y los disolventes polares no se incluyeron en el trabajo de Hildebrand (Hansen, s.f.).

Basados en el trabajo de Hildebrand autores como Crowley en 1962 desarrollaron sistemas multicomponentes que se deben considerar estrictamente empíricos (Hansen, 1967). En 1964 Blank presentó la base del modelo más destacado (Hansen, 1967). Según Burke (1984) el modelo de mayor aceptación fue presentado en 1966 por Charles M Hansen, corresponde a un sistema de tres componentes como denota la ecuación (1.4).

$$\delta_t^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (1.4)$$

Los parámetros o componentes que relaciona son:

- ✓ **Fuerzas polares** (δ_p): Se refiere a la distribución no uniforme de electrones alrededor del núcleo atómico. Se generan pequeños desbalances electrostáticos que conducen a campos magnéticos diminutos, algunos positivos y otros negativos de los cuales algunos se cancelan entre sí. La suma total de estos campos se determina como momento dipolar. Aquellas moléculas que tienen momentos dipolares permanentes se reconocen como polares, y las que tienen momento dipolar igual a cero (cuando los dipolos se cancelan todos entre sí) son no polares. (Burke, 1984).
- ✓ **Fuerzas de dispersión** (δ_d): Líquidos no polares como los alifáticos, tienen atracciones intermoleculares débiles pero no tienen momento dipolo. La fuente de sus interacciones electromagnéticas son una función del movimiento aleatorio de la nube de electrones. Los cambios aleatorios en la distribución de electrones causan fluctuaciones polares alrededor de la superficie molecular. Es decir, se forman dipolos temporales que constantemente están creándose, moviéndose y desapareciendo. Las atracciones son proporcionales al área superficial de la molécula, haciendo que las cadenas alifáticas tengan mayor fuerza de dispersión a pesar que no sean moléculas polares (Burke, 1984).
- ✓ **Fuerzas de enlace de hidrógeno** (δ_h): La interacción polar más fuerte ocurre en moléculas en las que un átomo de hidrógeno está unido a un átomo extremadamente electronegativo, como oxígeno, nitrógeno o flúor. El único electrón del hidrógeno es atraído hacia el átomo electronegativo, dejando expuesto el núcleo de hidrógeno fuertemente cargado. El núcleo positivo expuesto puede ejercer una atracción considerable sobre los electrones de otras moléculas, formando un puente protónico que es sustancialmente más fuerte que la mayoría de los otros tipos de interacciones dipolo, por ello recibe una atribución especial (Burke, 1984).

1.2. PROPIEDADES COLIGATIVAS DE SOLUCIONES NO ELECTROLÍTICAS

Son propiedades que dependen del número de partículas y no de la naturaleza del soluto en la solución (Chang y College, 2002). Las propiedades coligativas son consecuencia de la reducción del potencial químico del solvente líquido por la presencia del soluto y es más notorio a medida que se aumenta la cantidad del mismo (Atkins, 1998).

Chang y College (2002) mencionan cuatro propiedades afectadas. 1) La temperatura de ebullición y 2) la presión osmótica, que presentan relación directamente proporcional al aumento de la concentración de soluto en la solución. 3) La presión de vapor y 4) el punto de fusión, que tiene relación inversamente proporcional a la concentración de soluto.

1.2.1. Disminución de la presión de vapor:

Soluciones donde el soluto no es volátil: La ley de Raoult expresa que para estas soluciones se tiene una presión de vapor (P_1) inferior a la del solvente puro (P_1°) y que es proporcional a la concentración del solvente, como se observa en la ecuación (1.5) (Chang y College, 2002):

$$P_1 = X_1 P_1^\circ \quad (1.5)$$

Dónde X_1 es la fracción molar de solvente en la solución. Para una solución que contiene solamente un soluto se puede expresar como se presenta en la ecuación (1.6). Siendo X_2 la fracción molar del soluto:

$$X_1 = 1 - X_2 \quad (1.6)$$

De esta manera la ley de Raoult se puede expresar por la ecuación (1.7) :

$$P_1 = (1 - X_2)P_1^\circ = P_1^\circ - X_2 P_1^\circ \quad (1.7)$$

Operando algebraicamente se observa que hay una relación directamente proporcional entre la concentración de soluto y el cambio de presión de vapor en la solución (ver ecuación (1.8)). Este fenómeno se presenta debido al incremento energético en la fase líquida de la solución. La diferencia de energías entre las fases líquida y gaseosa se hace menor, y el equilibrio dinámico se alcanza más fácil, es decir, a una presión menor.

$$P_1^\circ - P_1 = \Delta P = X_2 P_1^\circ \quad (1.8)$$

Soluciones donde ambos componentes son volátiles: Para soluciones ideales se cumple la ley de Raoult y además la ley de Dalton. La ley de Dalton expresa la presión de vapor resultante de la mezcla como la suma de las presiones parciales individuales como se observa en la ecuación (1.9) (Chang y College, 2002)

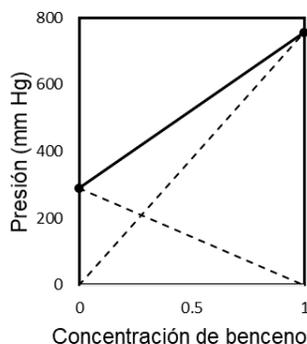
$$P_T = P_A + P_B \quad (1.9)$$

Dónde P_A y P_B son las presiones parciales de los componentes de la solución. Definidas por las ecuaciones (1.10) y (1.11).

$$P_A = X_A P_A^\circ \quad (1.10)$$

$$P_B = X_B P_B^\circ \quad (1.11)$$

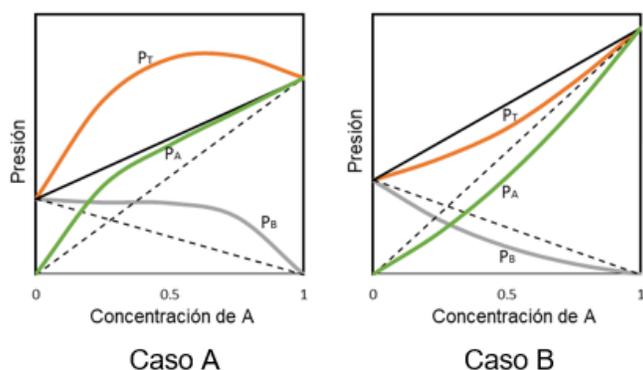
En este sentido, para soluciones ideales se observa un comportamiento lineal. Por ejemplo, las soluciones de benceno y tolueno (ver Figura 1).



**Figura 1 Presión de vapor para una solución ideal.
 Adaptado de Chang y College (2002).**

Para soluciones no ideales se presentan dos casos diferentes dependiendo de las interacciones entre dos moléculas A y B (ver Figura 2).

- Caso A: Cuando las fuerzas intermoleculares entre A y B son más débiles que las fuerzas entre moléculas A y las fuerzas entre las moléculas B, se presenta un mayor esfuerzo de las moléculas para abandonar la solución en comparación con el solvente puro. Por lo que, se presentan valores más altos de presión de vapor que los obtenidos con la ley de Raoult. A este efecto se le llama desviación positiva y se caracteriza por ser un proceso endotérmico (Chang y College, 2002).
- Caso B: Cuando las fuerzas intermoleculares entre A y B son más fuertes que las fuerzas entre moléculas A y las fuerzas entre las moléculas B, (mayor atracción de las moléculas de A con las moléculas de B, que con las de su misma clase) la presión de vapor de la solución es menor que la suma de las presiones parciales predichas por la ley de Raoult. Lo que, representa una desviación negativa, generando un calor negativo o exotérmico de solución (Chang y College, 2002).



**Figura 2 Presión de vapor para soluciones no ideales.
Adaptado de Chang y College (2002).**

1.2.2. Aumento del punto de ebullición y disminución del punto de congelación

Como la presión de vapor a determinada temperatura disminuye por la presencia de soluto, se puede establecer una comparación entre el solvente puro y mezcla como se observa en la Figura 3. Dónde los límites de fases para solvente puro son delimitados con por líneas continuas, y las punteadas corresponden para una solución con x cantidad de soluto. De esta manera, se puede analizar mejor el efecto generado por la presencia del soluto en el

solvente. Al ingresar a una presión determinada, la temperatura de congelación disminuye y la de vaporización aumenta por la adición de soluto.

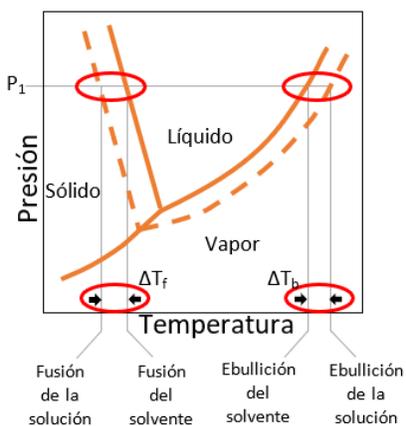


Figura 3 Diagrama de fases para un solvente puro (línea continua) y para una solución con x cantidad de soluto (línea punteada). Adaptado de Chang y College (2002).

Los cambios de temperatura de congelación (ΔT_f) y de ebullición (ΔT_b) se relacionan proporcionalmente de manera lineal a la concentración de la solución (ver ecuación (1.12)).

$$\Delta T = Km \tag{1.12}$$

Donde K es una constante que depende de las propiedades del solvente y m es la molalidad de la solución. La constante ebulloscópica para el aumento de temperatura de ebullición (K_b) y la constante crioscópica para la disminución del punto de fusión (K_f ó K_c) son diferentes entre sí. En la Tabla 1 se presentan los puntos de ebullición y congelación, junto con las constantes molales para solventes de uso amplio a 1 atm (Chang y College, 2002).

Tabla 1 Constantes molales y temperaturas características de líquidos comunes.

Solvente	Punto de congelación (°C)	K_f (°C/molal)	Punto de ebullición normal (°C)	K_b (°C/molal)
Agua	0	1.86	100	0.52
Benceno	5.5	5.12	80.1	2.53
Etanol	-117.3	1.99	78.4	1.22
Ácido acético	16.6	3.9	117.9	2.93
Ciclohexano	6.6	20	80.7	2.79

Fuente: Chang y College (2002).

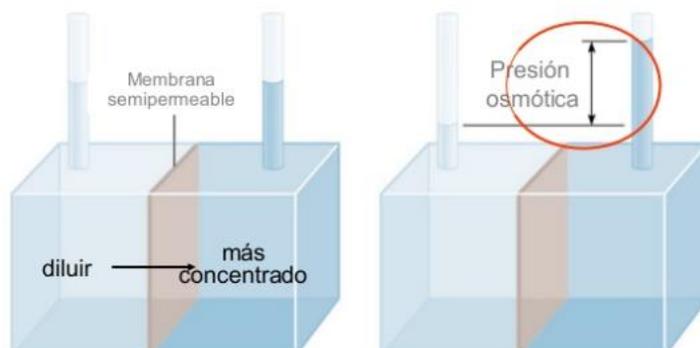
La constante crioscópica se obtiene con la ecuación (1.13) (Dos Santos et al., 2002).

$$K_c = \frac{RT_f^2 M_A}{1000 * \Delta H_f} \quad (1.13)$$

Dónde R es la constante universal de gases en joule por Kelvin-mol. Los demás parámetros como se mencionó anteriormente son propiedades del solvente. T_f es la temperatura de fusión en grados Kelvin, M_A la masa molar. ΔH_f la entalpía de fusión en unidades de joule por mo. 1/1000 es un factor de conversión para las unidades energéticas.

1.2.3. Presión osmótica

La presión osmótica se define como la presión necesaria para detener el proceso de ósmosis. El proceso de osmosis consiste en el paso selectivo de moléculas de solvente a través de una membrana porosa desde una solución diluida a una de mayor concentración. Es decir, la presión necesaria para que el sistema alcance el equilibrio. El resultado es directamente proporcional a la columna de fluido generada (Chang y College, 2002). En la Figura 4 se representa dicho proceso:



**Figura 4 Esquema del proceso de osmosis
Tomado de Chang y College (2002).**

Si analizamos, la entropía en la solución aumenta proporcionalmente a la concentración de soluto. Recordando que el requerimiento energético para el equilibrio, es decir, para alcanzar la presión osmótica es directamente proporcional a la diferencia de entropía entre las fases; se puede determinar que la presión osmótica presenta un aumento proporcional a la concentración del soluto. Cabe aclarar que en la solución también se pueden ver afectadas otras propiedades energéticas como la entalpía.

1.3.COMPOSICIÓN Y CLASIFICACIÓN DE CRUDOS

El petróleo es un recurso natural no renovable, cuyos derivados tienen diversos usos, la mayoría son fuentes energéticas; posee una composición compleja de sustancias conformadas de carbono e hidrogeno principalmente, aunque también se encuentran hidrocarburos (HCs) con determinado contenido de azufre, oxígeno, nitrógeno y metales, (Citado por Rojas (2009) de Gruse y Stevens). La composición en rangos de los elementos que componen el petróleo se presenta en la Tabla 2.

Tabla 2 Composición química aproximada del petróleo.

Componente	% peso
Carbono	84-87
Hidrógeno	nov-14
Azufre	trazas-8
Nitrógeno	hasta 1,6
Oxígeno	hasta-1,8
Metales (V.Ni)	hasta 1000ppm

Fuente: Rojas (2009).

Se distinguen diversas teorías sobre el origen del petróleo, de las cuales tiene mayor aceptación la generación de los hidrocarburos a partir de depósitos orgánicos significativos, asociados a condiciones geológicas de presión y temperatura, durante tiempo considerable. Todos estos factores durante el origen conllevan a que el producto resultante varíe en un amplio rango de mezclas, y por ende de propiedades fisicoquímicas. Tanto los diferentes tipos de petróleo (mezclas) como las sustancias que lo componen presentan diferentes clasificaciones a partir de diferentes características.

Los componentes del petróleo que se encuentran en estado gaseoso a condiciones ambientales se les reconoce como gas o hidrocarburo gaseoso, mientras a la fase líquida se le denomina como petróleo o crudo. La clasificación más común de crudo los agrupa en cinco conjuntos a partir de la densidad o gravedad API (ver Tabla 3).

Tabla 3 Clasificación de crudos a partir de su densidad.

Tipo Crudo	Densidad (g/cm³)	° API
Muy pesado	>1.0	10
Pesado	1.0-0.92	10.0 - 22.3
Medio	0.92 - 0.87	22.3 - 31.1
Ligero	0.87 - 0.83	31.1-39
Muy ligero	< 0.83	> 39

Fuente: Rojas (2009).

1.4. CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE CRUDOS

Como ya se mencionó anteriormente la determinación de la densidad en términos de gravedad API, es muy importante no solo para su comercialización. Pues, se han desarrollado métodos y correlaciones, para asociar este parámetro con otras propiedades y así obtener una mejor caracterización del crudo. Por ejemplo, con la gravedad API y la temperatura de ebullición se puede obtener valores de viscosidad, masa molar y factor de Watson. Pero, adicionalmente se reconocen otras propiedades de interés para el manejo del crudo en diferentes espacios de la industria petrolera. A continuación se relacionan algunas de estas propiedades de interés en este proyecto; junto con procedimientos de normas estandarizadas establecidas por la American Society for Testing and Materials (ASTM) determinadas para su medición. Cabe aclarar que hay más de un método o norma ASTM para medir ciertas propiedades. En el caso del parámetro de solubilidad no se conoce al momento algún procedimiento ASTM.

1.4.1. Densidad, gravedad API y gravedad específica

En la sección 1.1.6 se mencionó la relación entre estas tres características del crudo. Se determinan según la norma ASTM D1298.

1.4.2. Parámetro de solubilidad

Hasta el momento no se conocen procedimientos ASTM para determinar esta propiedad en crudos. Diversos autores han desarrollado estudios que permiten estimar el parámetro de solubilidad del crudo en función de diferentes propiedades. La mayoría de dichos trabajos se han desarrollado bajo el entendimiento de la afinidad que tiene el crudo para disolver asfáltenos. Algunos de esos estudios se presentan a continuación:

- ✓ Alboudwarej et al en (2003) propusieron la correlación (1.14) para calcular el parámetro de solubilidad (δ) de asfáltenos, que fue transformada por Herrera et al. (2005) en la correlación (1.15) usando más de cien crudos africanos. El error absoluto promedio fue de 0.43% y el máximo error absoluto de 2.84%, correspondientes a desviaciones de 0.07 y 0.5 MPa^{0.5} respectivamente.

$$\delta = (366\rho)^{0.5} \quad (1.14)$$

$$\delta = 13.181\rho + 6.3583 \quad (1.15)$$

- ✓ Corraera, Merlini, Di Lullo, y Merino-Garcia, (2005) partiendo de la correlación lineal presentada por Buckley y sus colaboradores entre el parámetro de solubilidad y la función de Lorentz–Lorenz del índice refractivo. Presentaron las correlaciones (1.16) y (1.17) para calcular el parámetro de solubilidad (δ) a cualquier temperatura (T) con la densidad (ρ) a 60 °F (~15 °C) y su equivalente para la gravedad API, respectivamente.

$$\delta(T) = (6.994 - 0.041T - 2.29 * 10^{-5}T^2) + \rho(12.657 + 0.034T + 1.86 * 10^{-5} T^2) \quad (1.16)$$

$$\delta(T) = (6.994 - 0.041T - 2.29 * 10^{-5}T^2) + \frac{141.5}{131.5 - API}(12.657 + 0.034T + 1.86 * 10^{-5} T^2) \quad (1.17)$$

- ✓ Vargas y Chapman (2010) presentaron una correlación (1.18) para estimar el parámetro de solubilidad (δ) a temperatura ambiente (~20 °C) en función de la densidad (ρ). Es aplicable para un amplio rango de hidrocarburos. Vargas y Chapman incluyeron la regla de un tercio en la correlación de Wang y Buckley que determina el parámetro de solubilidad a partir de la función de Lorentz–Lorenz. La relación entre la función de Lorentz–Lorenz del índice refractivo y la densidad es conocida como la regla de un tercio, pues, a diferentes temperaturas y para un gran número de hidrocarburos dicha relación presenta un valor cercano a 1/3. Para crudos extra livianos la regla de un tercio presenta desviación considerable.

$$\delta = 2.904 + 26.302\rho - 20.5618\rho^2 + 12.0425\rho^3 \quad (1.18)$$

1.4.3. Masa molar

La determinación es bastante imprecisa para algunos tipos de crudos. Esta propiedad es un indicativo del tamaño y estructura, que generalmente no se determina, ni se presenta en

los informes PVT, debido a la complejidad en la composición del crudo (Rojas, 2009). Aun así, AlMatouq (2016) en el estudio realizado para campos árabes menciona que la masa molar del crudo es relevante para el proceso de producción. De igual manera, Adetoyi, Isehunwa, y Oguamah (2012) indican que, la masa molar de hidrocarburos gaseosos y líquidos es muy importante para la caracterización y simulación composicional.

Las propiedades coligativas expuestas en la sección 1.1.9 son utilizadas para hallar la masa molar. Las de mayor aplicación son la crioscopia y osmometría. De igual manera hay métodos de cromatografía; relaciones empíricas y métodos teóricos que permiten predecir la masa molar partiendo de otra propiedad. En cuanto a procedimientos estandarizados, hay tres métodos ASTM para determinar y/o estimar la masa molar de hidrocarburos líquidos (D2502, D2503 y D2878). En la siguiente sección se profundizará en la determinación de esta propiedad.

1.5. MÉTODOS PARA DETERMINAR LA MASA MOLAR DE HIDROCARBUROS

Hay varios métodos para determinar la masa molar del crudo y sus derivados. Se pueden agrupar de la siguiente manera: 1) correlaciones que se desarrollan a partir de otras propiedades; 2) cromatografía; 3) osmometría; 4) crioscopia y 5) métodos estandarizados por la ASTM. Cabe destacar que los procedimientos ASTM se pueden incluir dentro del primer y tercer grupo, pero se prefiere presentarlos de manera independiente.

1.5.1. Correlaciones

Son correlaciones que han determinado diversos autores a lo largo de varios experimentos, ya sea ejecutados por ellos o recopilados de otras investigaciones. Permiten obtener valores aproximados de masa molar en función de otras propiedades cuyas determinaciones son más comunes.

1.5.1.1. Promedio molar

A partir de la composición obtenida usualmente de reportes PVT se realiza un estimativo de varias propiedades del crudo, entre ellas la masa molar. De manera que, se multiplica la masa molar del componente por la fracción molar que está presente en la mezcla, tal como

se observa en la ecuación (1.19). Este método tiene amplio uso aunque autores como Adetoyi et al en 2013 resaltar que este tipo de reglas de mezclas son imprecisas.

$$MW_{promedio} = \sum_{i=1}^n MW_i * y_i \quad (1.19)$$

1.5.1.2. A partir de la gravedad API

A continuación se muestran correlaciones para determinar la masa molar a partir de la gravedad API:

- ✓ Cragoe en 1929 presentó la correlación (1.20) para determinar la masa molar (MW) a partir de la gravedad API, utilizando información obtenida para fracciones petroleras en un rango de 20 a 150 grados API, con mayor proporción a productos destilados base parafina, también presentó una correlación equivalente para calcular la masa molar en función de la gravedad específica a 60°F (GE_T) y el volumen molar (v) (ver ecuación (1.21)).

$$\frac{1}{MW} = 0.0001644 * API - 0.000972 \quad (1.20)$$

$$MW = 1.03 * (v - 43) = \frac{44.29 * GE_T}{1.03 - GE_T} \quad (1.21)$$

Según Isehunwa y Falade, (2007) las correlaciones de Cragoe son imprecisas para hidrocarburos con gravedad API inferiores a 55.

- ✓ La correlación de Standing propuesta en 1977 se presenta en la ecuación (1.22). Según Adetoyi et al (2013) tiene menor desviación que la de Cragoe aunque no menos a la de Isehunwa y Falade.

$$MW = 239 - 2.2 * API \quad (1.22)$$

- ✓ Isehunwa y Falade (2007) presentaron la correlación (1.23). Con desviación absoluta promedio de 2.5 para crudos de cien campos diferentes del Delta Nigeriano. Su trabajo se desarrolló con más de 400 reportes de campo. Es más precisa que la de Cragoe y la de Standing.

$$MW = 9260.1 * API^{-1.2894} \quad (1.23)$$

- ✓ Adetoyi et al en 2013 postularon la correlación (1.24) partiendo de mezclas de derivados de hidrocarburos. La correlación fue comparada con resultados crioscópicos de pruebas realizadas a dichas muestras. También evaluaron el ajuste para crudos y compararon los resultados con las correlaciones de Cragoe, Standing y de Isehunwa-Falade. Esta correlación alcanzó la menor desviación absoluta con valor de 0.04 para el rango de 15 a 32 grados API. Para el rango de 33 a 35 grados API la desviación fue de 0.4, en este rango recomiendan utilizar la correlación de Isehunwa-Falade.

$$MW = 256 - 3.65 * API \quad (1.24)$$

En la práctica las correlaciones suelen ser bastante útiles cuando se desconocen los valores reales, sin embargo, siempre tienen un grado de incertidumbre, ya que, pueden estar sobre ajustados a los datos utilizados y no representar otros tipos de crudos.

1.5.2. Cromatografía de permeación de gel (GPC)

También se reconoce como cromatografía por exclusión de tamaño (SEC). Se basa en el tamaño efectivo en solución, separando por tamaños mediante el flujo a través de una fase estacionaria conformada por una red porosa. Después de pasar por el gel poroso se determina una propiedad física proporcional a la concentración, generalmente, se toma la información en función del volumen de elución (V_e) en forma de cromatograma, luego se

compara con la relación entre el volumen de elución y la masa molar. Se requiere un calibrado previo utilizando muestras patrón de masas molares conocidas (Rojas, 2009). Esta metodología no es recomendable para crudos pesados, además que se necesita equipos robustos, sofisticados y calibrados.

1.5.3. Osmometría de presión de vapor (VPO)

El método expresado en la ASTM D2503 se realiza mediante la medición indirecta de la diferencia de la presión de vapor entre el solvente puro y la solución, también conocida como presión osmótica. Es aplicable para determinar la masa molar de crudos y varios de sus derivados. Silva et al (2011) indican que los resultados de VPO son similares a los obtenidos por cromatografía, y que la metodología es aplicable para sustancias no polares o de conductividad extremadamente pequeña con baja masa molar; como es el caso de las resinas y los crudos. Adicionaron que, es ampliamente aplicable para polímeros que tienen disolución completa sin degradación, y masa molar inferior a diez mil.

1.5.4. Método crioscópico

Partiendo de la disminución de la temperatura de fusión de un solvente puro, ocasionada al adicionarle cierta cantidad **conocida** de soluto, es posible determinar la masa molar del soluto. En este sentido, se requiere por lo menos una solución con volúmenes o masas definidas. Según Dos Santos et al (2002) esta metodología es más sencilla porque no requiere del uso de equipos robustos y sofisticados.

Para expresar la ecuación (1.12) en unidades másicas se realizan dos pasos. Primero, expresar la concentración molal en su definición formal (moles de soluto por kilogramo de solvente). Segundo, se introduce el concepto de masa molar, como se observa en la ecuación (1.25).

$$\Delta T_f = K_f m = K_f * \frac{\text{moles}_{\text{soluta}}}{\text{Kg}_{\text{disolvente}}} = K_f * \frac{\text{gramos}_{\text{soluta}}}{\text{Masa Molar}_{\text{soluta}} * \text{Kg}_{\text{solvente}}} \quad (1.25)$$

Despejando la masa molar del soluto se obtiene la ecuación (1.26).

$$Masa\ Molar_{soluta} = \frac{K_f * gramos_{soluta}}{\Delta T_f * Kg_{solvente}} \quad (1.26)$$

1.5.5. Métodos ASTM

- ASTM D2502 Este método proporciona una estimación de la masa molar del petróleo a partir de la viscosidad. La norma establece que es apropiado para masas molar es de 250 a 700 gramos por gramos mol, y es extensible para fracciones de hidrocarburos.
- ASTM D2503 Determinación de la masa molar de hidrocarburos líquidos mediante la medición termoelectrica de la presión de vapor. No es recomendado para crudos con puntos de ebullición inferior a 220 °C
- ASTM D2878 Estimación de la presión de vapor aparente y masa molar de lubricantes base aceite. Está demostrado que es aplicable a bases petroleras y lubricantes sintéticos de éster en un rango de 250 a 500 grados Celsius. No es aplicable a lubricantes usados.

1.6. ESTADO DEL ARTE DEL MÉTODO CRIOSCÓPICO

El desarrollo de las propiedades coligativas de disoluciones no conductivas se debe en gran medida a tres científicos laureados con el premio nobel de química, Jacobus Henricus Van't Hoff, Svante August Arrhenius y Wilhelm Ostwald (Dos Santos et al., 2002). Como ya se mencionó las propiedades coligativas permiten determinar la masa molar de sustancias, siendo de gran interés y con bastante aplicación la disminución del punto de fusión. El presente estado del arte se centra en el avance que ha tenido la determinación de la masa molar de sustancias orgánicas por crioscopía.

Richard Watson en 1770 observó que el punto de congelamiento de un solvente disminuía con la adición de sal, pero no mencionó una relación proporcional, por lo que, este aporte se considera con frecuencia como la ley de Balgden. Clemens Lambert en 1847, y Adolf Wüllner en 1856, observaron una disminución proporcional de la presión de vapor del

solvente al añadir un soluto. Cato Maximilian Guldberg (1870) demostró que el punto de fusión es inversamente proporcional al calor latente de fusión. (Dos Santos et al., 2002)

En 1878 François-Marie Raoult, confirmó la relación de Guldberg al estudiar como determinar el contenido de alcohol en el vino. Usando soluciones acuosas de sustancias orgánicas en 1882 mostró que al multiplicar la disminución del punto de fusión por la masa molar y dividir por la masa del soluto se obtiene un valor constante. Luego, demostró que la relación también rige para otros solventes con constantes de valores diferentes. En las investigaciones que publicó en 1886 y 1888 estableció la famosa Ley de Raoult señalando que la presión de vapor del solvente disminuye con proporcionalmente la presencia de sustancias no volátiles. (Dos Santos et al., 2002)

Fenske, McCluer, y Cannon (1934) hallaron la masa molar de seis componentes puros y seis hidrocarburos líquidos mediante la medición del descenso crioscópico del ciclohexano. Realizaron una revisión bibliográfica sobre el uso de diversos solventes y resaltaron que no hay completa conformidad sobre la precisión de cada solvente, ni para rangos determinados de masa molar del soluto, aunque en la mayoría no hubo precisión mayor al cinco por ciento para compuestos con alto punto de ebullición (fracciones pesadas). Los solventes de mayor a menor uso entre los nueve estudios que encontraron son benceno, nitrobenzono, ciclohexano, ácido esteárico, naftaleno y dibromuro de etileno. Compararon los resultados crioscópicos con pruebas de calorimetría sobre el efecto coligativo de vaporización y una correlación no referenciada entre la viscosidad Saybolt, el índice de viscosidad y la masa molar. Algunas de las mediciones de los componentes puros mostraron tendencias diferentes entre la masa molar obtenida y la depresión de la temperatura de congelamiento, no obstante, el porcentaje de error más alto reportado con respecto al valor real fue del 12%. No detallaron el protocolo ni el montaje de las pruebas criogénicas.

Ashby, Reitenour, y Hammer (1957) determinaron la masa molar de varias muestras de polietileno usando hexacloruro de benceno. Para la medición de la temperatura lograron una precisión de 1×10^{-4} grados y una reproductibilidad del 10 % para un rango de 5.000 a 50.000 gramos por mol. No presentaron gráficamente el montaje, pero detallaron el protocolo y los instrumentos utilizados, el medidor de temperatura fue un termistor. Precisarón que con el método crioscópico es probable obtener la masa molar promedio, mientras que el método de presión osmótica es más complicado por la pequeña difusión a través de la membrana

para especies de baja masa molar. Reportaron que no hay relación entre la viscosidad y la masa molar para dichas especies.

En 1962 Lyashkevich estudió errores asociados a la cristalización y la rata de enfriamiento. Usando benceno y naftaleno determinó que la cristalización es menos ordenada cuando sucede de manera rápida. Bozso (1967) con la disminución del punto de congelamiento y el aumento de la temperatura de ebullición determinó la masa molar de mezclas de hidrocarburos. En 1968 Ryasnyanskaya et al determinaron la masa molar de productos pesados usando naftaleno como solvente y un termistor para el registro de la temperatura, evaluaron hidrocarburos puros y algunos derivados incluyendo el asfalto, la repetibilidad fue del 3%. El mismo año Cir et al usando un equipo semiautomático y un potenciómetro electrónico valoraron soluciones de diferentes concentraciones en benceno y obtuvieron mejores resultados que la metodología regular del momento; que utilizaba el termómetro de Beckmann (Tuemmler, 1969).

Guieze y Williams en 1984 determinaron la masa molar de residuos de la destilación de crudo mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) y crioscopia. Nueve operadores diferentes realizaron las pruebas en un crioscopio Knauer Type 24.00. Reportaron menor repetibilidad para la metodología crioscópica comparada con la GPC. Pearson, Shankland, y Salole (1986) emplearon benceno para hallar la masa molar de parafinas líquidas, con un montaje tradicional que utilizaba el termómetro de Beckmann. Obtuvieron la constante crioscópica de manera empírica con naftaleno y la validaron con 1,3-dinitrobenceno. Los resultados presentaron buena precisión en los límites esperados. Reportaron que la constante puede variar en función del procedimiento, el dispositivo y la pureza del solvente; además que, la relación entre el descenso crioscópico y la masa molar es aplicable únicamente cuando se cumple la ley de Raoult. Recomendaron no exponer el termómetro Beckmann a corrientes de aire o a la incidencia directa de la luz.

Saboktakin, Namazi, y Entezami, (1993) determinaron la masa molar de fracciones de poliacrilamida (homopolímero) midiendo la depresión del punto de congelación del agua destilada, para lo que emplearon un osmómetro crioscópico Osmomat Modelo 030. Aigbodion y Pillai en 2001 determinaron la masa molar de resinas alquídicas mediante GPC

y compararon los resultados con análisis de grupos finales y mediciones crioscópicas en alcanfor. Los resultados de GPC y crioscopía fueron cercanos.

Dos Santos et al. (2002) con terc-butanol determinaron la masa molar de diversas sustancias (orgánicas e inorgánicas) a través de crioscopía, para entonces dicho solvente tenía poca divulgación científica, pero, presentaba ventajas comparativas como la purificación, facilidad de acceso, economía y temperatura de fusión $\sim 25^{\circ}\text{C}$. Consideraron la metodología crioscópica como didáctica, tradicional y de fácil implementación; especialmente para instituciones sin laboratorios sofisticados. El montaje consistió en un beaker para depositar agua fría, en el centro del recipiente introdujeron un tubo vacío dentro del cual se posicionó el tubo de ensayo. Al evitar el contacto del tubo de ensayo con el agua se buscó controlar la tasa de enfriamiento. Los resultados fueron satisfactorios aunque presentaron menor exactitud para el diclorometano y el agua, lo asociaron respectivamente a la volatilidad y la interacción agua-solvente. Indicaron que el error por la presencia de agua como impureza en el tercbutanol se puede eliminar hallando experimentalmente el valor de la constante crioscópica con un soluto de masa molar conocida. Concluyeron que el tercbutanol es un solvente útil para las pruebas y que los gases atmosféricos pueden solubilizarse en la solución afectando la medición.

Rojas en 2009 con un calorímetro de referencia DSC822e Mettler Toledo Star System determinó la masa molar de 21 crudos diferentes y algunas fracciones de petróleo. El equipo está diseñado para pruebas de calorimetría diferencial de barrido (DSC). Utilizó nitrógeno como líquido refrigerante y halló la constante crioscopia de manera experimental para los solventes utilizados (ciclohexano y p-xileno). Comparó los resultados con mediciones de CPG, y con los métodos empíricos de Riazi y de Lee-Kesler. Evaluó todas las sustancias a una sola concentración obteniendo mejores resultados en crudos livianos.

Dolomatov y Yarmukhametova en 2009 determinaron la masa molar del crudo y varios residuos a partir del color. Compararon los resultados con mediciones crioscópicas y de espectroscopia, para las cuales no detallaron equipos ni protocolos. Añadieron que la metodología para obtener la masa molar por el color de la sustancia presentó errores menores al 10% respecto a los otros métodos. En 2011 Ashrafi, Souraki, Karimaie, Torsaeter, y Bjorkvik presentaron en el análisis experimental de propiedades PVT del

bitumen de Athabasca, dónde determinaron la masa molar de dicho hidrocarburo por crioscopía utilizando un Roebling Kryometer y benceno.

Adetoyi et al en 2013 obtuvieron la masa molar mediante crioscopía de cuatro mezclas binarias orgánicas, cuatro muestras de hidrocarburos y un crudo, para resaltar la imprecisión de determinar propiedades de mezclas binarias a partir de reglas de mezclas. Utilizaron con un crioscopio Cryette WR modelo 5009. Presentaron una relación mejorada de Kay y establecieron una correlación para predecir la masa molar de crudos en función de la gravedad API válida para varios yacimientos del Delta Nigeriano.

AlMatouq en 2016 determinó la masa molar por crioscopía para 30 crudos de la región árabe empleando benceno y un crioscopio automático Cryette WR™. Presentó una correlación que estima la masa molar de crudos de la región (sin considerar condensados) en función de la densidad. Resaltó que la masa molar es una propiedad crítica en la caracterización del crudo.

Luego de la revisión bibliográfica se encontraron varios aspectos a mejorar en cuanto a montaje y protocolo para la metodología crioscópica, debido al bajo nivel de detalle que se encontró en más de uno de los documentos y a caracteres no evaluados, que dejan vacíos frente a la selección de solvente, la concentración óptima para las soluciones, procedimientos y rangos o condiciones bien definidas para la aplicación de la metodología. Además, instrumentos de medición como el termómetro de Beckmann o equipos especializados como calorímetros son reemplazables por elementos de mayor precisión y/o facilidad de acceso.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1.ELECCIÓN DEL SOLVENTE

Según Burke (1984) la elección del solvente en una situación particular involucra variables como la tasa de evaporación, la viscosidad de la solución, factores ambientales y de salud. Destaca que, a menudo la efectividad de un solvente depende de su capacidad para disolver adecuadamente un material sin afectar otros materiales. Destaca que, se requiere que las fuerzas intermoleculares del soluto y del solvente sean similares, siendo particularmente necesario que sus fuerzas compuestas (polares, de dispersión, y de hidrógeno) posean composición aproximada.

Dos Santos et al. (2002) menciona dos consideraciones a tener en cuenta. La primera hace referencia a la masa molar, pues solventes con altas masas molares presentan menor número de partículas en un volumen determinado para la interacción con el soluto. La primera consideración es más sencilla de interpretar con los volúmenes molares de los solventes, a medida que el volumen molar aumenta hay menor cantidad de moles en un determinado volumen de solvente. La segunda consideración hace referencia a la temperatura de fusión. Temperaturas de fusión muy altas pueden incurrir en pérdidas por volatilidad y/o riesgo operacional. Además, puede que se requieran dispositivos de medición robustos para temperaturas ya sea muy bajas o elevadas.

Recordando la ecuación (1.25) se observa que la disminución de la temperatura de fusión es directamente proporcional a la constante criogénica del solvente e inversamente proporcional a la masa molar del soluto. Por ello se hace necesario utilizar solventes con constante crioscópica elevada para solutos de altas masas molares, de esta manera, se asegura que la depresión en el punto de congelamiento sea medible en soluciones con bajo

contenido de soluto, y que permita diferenciar el efecto entre diferentes proporciones de solvente y soluto.

Teniendo en cuenta las consideraciones anteriores, se procedió a seleccionar de tres solventes para realizar las pruebas de laboratorio, partiendo de un listado de 911 solventes. El procedimiento se describe paso a paso a continuación:

- 1) **Preselección a partir de la temperatura de fusión:** Tomando como consideración inicial que se pudiera utilizar agua en estado sólido para realizar el montaje, se prescindió de los solventes con puntos de fusión fuera del rango que va de uno a quince grados Celsius. El listado se redujo a 76 solventes.
- 2) **Búsqueda de calores de fusión:** Con el número CAS de cada solvente se consultaron los calores de fusión de cada uno utilizando dos fuentes en línea, Cheméo y el webbook del instituto nacional de estándares y tecnología. NIST por sus siglas en inglés.¹

Cabe aclarar que los muchos de los datos reportados por Cheméo son predicciones realizadas por el método de Jobac. Aun así, se procedió a utilizar dichos valores ya que permite considerar estas sustancias dentro de futuras investigaciones.

- 3) **Verificaron y corrección de propiedades:** Se verificaron las propiedades de interés para calcular la constante crioscópica que se encontraban en el listado inicial (masa molar y temperatura de fusión). Algunas sustancias presentaron valores poco precisos en sus propiedades. De manera que, se procedió a corregirlos con lo reportado por la NIST de manera preferencial. Varios de los componentes no se pudieron identificar con algún número CAS, por lo que se descartaron en cuanto a la dificultad de encontrar sus propiedades.
- 4) **Descarte de predicciones:** Se omitieron los solvente que no tienen propiedades reportadas en la NIST, para evitar las imprecisiones del método de Jobac. Se aplicó

¹ Los resultados que se presentan en la NIST fueron actualizados por Linstrom y Mallard (2018)

nuevamente el primer filtro, para omitir aquellos solventes con temperatura de fusión fuera del rango (de 1 a 15 grados Celsius). Con lo que, se descartaron 49 de los 76 que se habían preseleccionado anteriormente.

- 5) **Identificación del parámetro de solubilidad de cada solvente:** Se utilizaron tres fuentes diferentes: el libro web de Abbott (s.f); el artículo publicado por Miller, Bowles, Chappelow, y Eick (1998) y la página web de Hansen (s. f.)
- 6) **Afinidad entre crudos y solventes:** Se identificaron los solventes con parámetro de solubilidad entre 12 y 20 MPa^{0.5}, siendo un rango con afinidad para crudos, de esta manera hay mayor certeza de seleccionar un buen solvente. Al 1-bromo-2-iodobenceno no se le encontró parámetro de solubilidad reportado, y aunque parece ideal para las pruebas crioscópicas por su punto de fusión y constante crioscópica, es preferible no manipularlo por su toxicidad asociada al bromo. Los solventes sin parámetro de solubilidad determinado no fueron considerados. Con esto la lista se redujo a 10 solventes.
- 7) **Constante criogénica:** se excluyeron los solventes que tienen constante criogénica inferior a 4 °K/mol. Se tomó como referencia el valor de la constante crioscópica del ácido oleico, ya que tiene características que permitieron considerarlo una buena opción. Particularmente, la temperatura de fusión y la afinidad del parámetro de solubilidad con crudos insaturados.
- 8) **Selección final:** De los 8 solventes preseleccionados (ver Tabla 4). Se optó por el uso del ácido oleico, ciclohexano, y benceno. Teniendo en cuenta su facilidad de acceso al momento de realizar las pruebas.

Tabla 4 Solventes propicios para la determinación de la masa molar de crudos por crioscopia.

NOMBRE	Número CAS	Masa molar	Temperatura de fusión [°C]	Entalpía de fusión [J/mol]	Constante crioscópica Kc [° K/mol]	Parámetro de solubilidad [Mpa^{0.5}]
1 Ácido oleico	112-80-1	282.46	13.35	39,600.00	4.87	17.39
2 Ciclohexano Benceno	827-52-1	160.26	7.35	15,285.00	6.86	18.73
3 Ciclohexano	110-82-7	84.16	6.65	2,680.00	20.44	16.80
4 Benceno	71-43-2	78.11	5.55	9,724.14	5.19	18.51
5 Hexafluorobenceno	392-56-3	186.05	5.13	11,588.33	10.34	16.00
6 Dimetil carbonato	616-38-6	90.08	5.05	11,580.00	5.01	18.70
7 Biciclohexilo	92-51-3	166.30	3.85	6,820.00	15.56	17.00
8 Triacetín (triacetato de glicerina)	102-76-1	218.20	2.13	25,800.00	5.33	19.37

2.2.RELACIÓN DE SOLVENTE Y CRUDO

Debido a la volatilidad de los solventes, para el desarrollo de las pruebas de laboratorio es más práctico determinar volúmenes que masas. Por lo que, incluyendo las densidades del solvente y del crudo en la ecuación (1.25) se obtiene la ecuación (2.1).

$$Masa\ Molecular_{soluta} = \frac{K_f * Volumen_{soluta} * \rho_{soluta}}{\Delta T_f * Volumen_{solvente} * \rho_{solvente}} \quad (2.1)$$

Los volúmenes son expresados en centímetros cúbicos (cc). ρ_{soluta} es la densidad del soluto (crudo) en gramos por centímetro cubico (g/cc). $\rho_{solvente}$ es la densidad del solvente en kilogramos por centímetro cubico (Kg/cc). K_f es la constante crioscópica del solvente en grados kelvin por concentración molal ($^{\circ}$ K/mol). ΔT_f es la disminución de la temperatura de fusión, que se puede expresar en escala de grados Celsius o Kelvin por ser un diferencial.

Es posible expresar los volúmenes en fracciones volumétricas al multiplicar y dividir el lado derecho de la expresión (2.1) por el volumen total de la solución, para obtener la ecuación (2.2).

$$\Delta T_f = K_f * \frac{x_{crudo} * \rho_{crudo}}{Masa\ Molecular_{crudo} * x_{solvente} \rho_{solvente}} \quad (2.2)$$

La sumatoria de las fracciones volumétricas de mezclas binarias da como resultado la unidad, lo que se puede expresar como se ve en la ecuación (2.3)

$$x_{crudo} = 1 - x_{solvente} \quad (2.3)$$

Sustituyendo la ecuación (2.3) en la ecuación (2.2) se obtiene la ecuación:

$$\Delta T_f = K_f \frac{(1 - x_{solvente}) * \rho_{crudo}}{Masa\ Molecular_{crudo} * x_{solvente} * \rho_{solvente}} \quad (2.4)$$

Despejando la fracción volumétrica del solvente ($x_{solvente}$) se tiene la ecuación (2.5):

$$x_{solvente} = \frac{\frac{K_f \rho_{crudo}}{\rho_{solvente} \cdot Masa\ Molecular_{crudo}}}{\Delta T_f + \frac{K_f \rho_{crudo}}{\rho_{solvente} \cdot Masa\ Molecular_{crudo}}} \quad (2.5)$$

Utilizando los resultados reportados por Rojas (2009) para crudos similares a los seleccionados para las pruebas, y con las propiedades de los solventes elegidos, se estimaron los rangos de concentración de solvente para deltas de temperatura arbitrarios, de manera que la temperatura de fusión de la mezcla estuviese por encima de 0 °C. Las densidades de los crudos que utilizó Rojas se calcularon con la gravedad específica y la densidad del agua a 60 °F (~15.5 °C). La gravedad específica se obtuvo de la gravedad API de dichos crudos usando la ecuación (1.1).

Los diferenciales de temperatura utilizados en la estimación se determinaron tomando en cuenta dos criterios. Primero, obtener el mayor diferencial para cada solvente, para disminuir la proporción de del error asociado con la precisión del medidor. Segundo, la caída de la temperatura de fusión teórica para la solución debería estar por encima de -15° C.

Se consideraron tres relaciones o proporciones diferentes, para evaluar la concentración de solvente.

2.3. PRUEBAS PRELIMINARES

Con los solventes seleccionados se procedió a realizar una serie de pruebas previas, para lo que se elaboró un montaje de refrigeración con una celda Peltier TEC1-12710 que se observa en la Figura 5a; este sistema no alcanzó temperaturas inferiores a 6 °C por lo que se descartó. Posteriormente se optó por utilizar el termo criostato de la Figura 5b; el cual cuenta con un sistema de refrigeración de expansión y compresión; el espacio del baño tiene un volumen de alrededor de 1.5 galones.

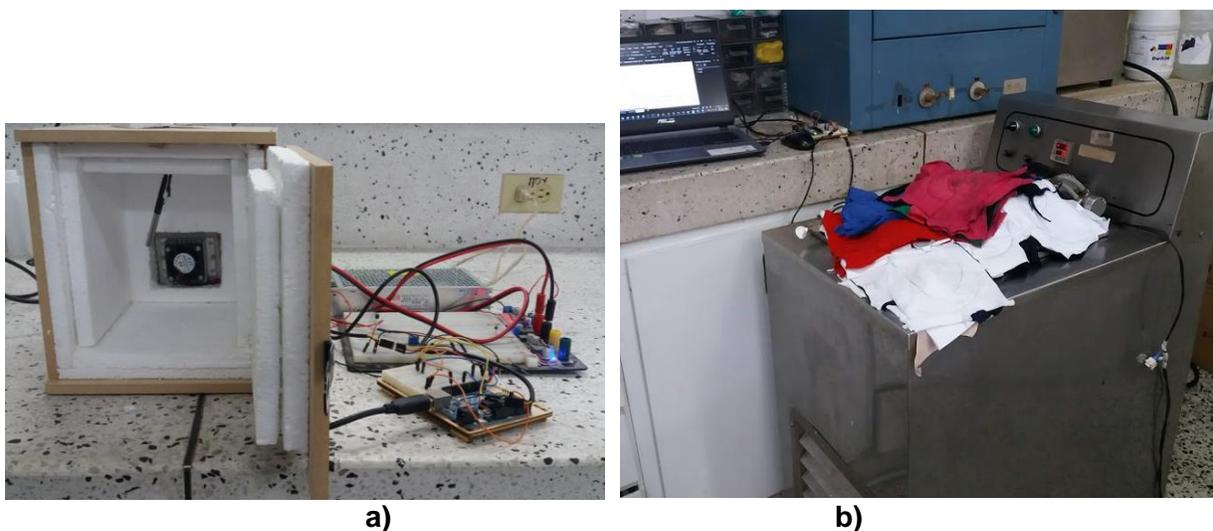


Figura 5 Montajes preliminares

Utilizando un volumen de 10 ml con los solventes puros se observó congelamiento gradual de las muestras. Además, se evidenció la necesidad de evitar el contacto de los recubrimientos plastificados que poseen los cables de la termocupla con los fluidos, puesto que presentan disolución parcial con los solventes, alterando la composición de las muestras. Se optó por utilizar muestras de 3 ml, garantizando que al sumergir la termocupla en la muestra no se presentara el contacto con los cables, pero permitiendo que el contacto del recubrimiento metálico del termopar con el fluido fuera mayor al 50%.

En el desarrollo de las pruebas previas se descartó el ácido oleico debido a que no presentaba alta pureza, a pesar de haber sido clasificado como analítico por parte del proveedor. La pureza de los solventes se corroboró encontrando sus puntos de fusión experimentalmente. En el caso del ácido oleico se alcanzó una temperatura de fusión con más de cuatro grados de diferencia por debajo de la temperatura esperada.

Se ejecutó un bloque de pruebas en un diseño completamente aleatorio, usando concentraciones de solvente de 90, ~93 y ~96 % para ambos solventes. Los deltas de temperatura de las soluciones en benceno no variaron entre una relación y otra. Por lo que, se hizo necesario realizar un nuevo modelo experimental considerando la gran diferencia entre las constantes crioscópicas de los solventes. Se establecieron tres concentraciones nuevas diferentes para el benceno (70, 80 y 90 %), procurando obtener deltas de temperaturas semejantes a las que se obtendrían en las concentraciones correspondientes del ciclohexano.

Con la experiencia de las pruebas preliminares se procedió a realizar mejoras sobre los detalles experimentales que se detallan en las siguientes secciones.

2.4. MONTAJE DE PRUEBA

Con el objetivo de tener mayor control sobre la tasa de enfriamiento de las muestras se rediseñó el montaje para disminuir el volumen del baño. El diagrama del montaje utilizado se presenta en la Figura 6. El baño de temperatura consistió en 350 ml de una mezcla de 70% glicol y 30% agua, depositados en un beaker. Se empleó un tubo de ensayo de 15 cm para contener la muestra, el tubo se mantuvo suspendido con la ayuda de la tapa del aislante térmico. Los sensores de temperatura DS18B20, se conectaron en Arduino UNO de manera paralela. El Arduino se controló desde un equipo de cómputo por conexión USB. La velocidad de comunicación con el Arduino fue de 115200 baudios.

Según ficha técnica los sensores tienen una precisión de $\pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ en el rango de -10 a $85 \text{ }^\circ\text{C}$, con una velocidad de conversión de alrededor de 700 milisegundos. La resolución de los sensores varía entre 9 y 12 bits, lo que en grados Celsius se traduce en alrededor de $0.06 \text{ }^\circ\text{C}$. Uno de los sensores se utilizó para registrar la temperatura del baño de glicol y el otro para la muestra. Se utilizó un agitador de cobre (material no reactivo con las sustancias), para homogenizar la temperatura y evitar efectos de meta estabilidad en la muestra.

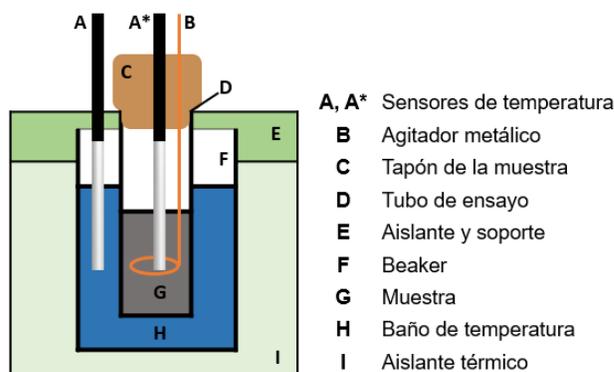


Figura 6 Montaje de prueba.

2.5. DISEÑO EXPERIMENTAL Y ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Se planearon dos diseños factoriales completamente aleatorios de 2x3, con dos réplicas, con la ayuda del programa Minitab versión 19.1 (64-bit), como se resume en la Tabla 5. Un diseño para cada solvente ya que se utilizaron proporciones de solvente y crudo diferentes, debido a las variaciones entre las constantes crioscópicas como se aprecia en la Tabla 6. Los factores y niveles se exponen en la Tabla 7.

Tabla 5 Resumen de diseño factorial.

Factores:	2	Réplicas:	2
Corridas base:	6	Total de corridas:	12

Tabla 6 Solventes utilizados.

NOMBRE	Densidad [g/cc]	Masa molar	Temperatura de fusión [°C]	Entalpía de fusión [J/mol]	Constante crioscópica [° K/mol]	Parámetro de solubilidad [Mpa ^{0.5}]
Ciclohexano (C)	0.779	84.16	6.65	2680.00	20.44	16.80
Benceno (B)	0.876	78.11	5.55	9724.14	5.19	18.51

Tabla 7 Factores y niveles de cada diseño factorial.

Factor	Tipo de factor	Niveles
Crudo	Cualitativo	T V
Proporción volumétrica solvente-crudo	Cuantitativo	Para el ciclohexano a (27:3) b (28:2) c (29:1) Para el benceno a (21:9) b (24:6) c (27:3)

Para los análisis estadísticos se estableció como hipótesis nula que los promedios de las masas molares de cada relación son iguales para el mismo crudo. Como hipótesis alterna se fijó que el promedio de masa molar de por lo menos una relación es diferente a las demás. El nivel de significancia fue del cinco por ciento.

Con Minitab se realizó el análisis de varianza (ANVA por sus siglas en español o ANOVA por sus siglas en inglés) a cada combinación entre crudo y solvente. De manera que, se obtuvieron cuatro análisis de varianza independientes. Se desarrolló de esta manera puesto que las proporciones y naturaleza de los solventes son disímiles, adicionalmente, los crudos son diferentes entre sí. La variedad en los fluidos afectaría los resultados de haber realizado un análisis estadístico por cada solvente. Visto de otra forma, es equivalente a decir que se realizaron cuatro análisis estadísticos sobre un solo factor (relación o proporción de solvente y crudo).

Para la comparación de medias se utilizaron los métodos de parejas de Fisher, con una confiabilidad del 95%. Se realizaron diagramas de caja para apoyar el análisis de la variación por tratamiento y replica. Como regla general de los análisis estadísticos, se evaluaron los tres supuestos del ANVA 1) normalidad, 2) varianza constante y 3) la independencia.

2.6. PROCEDIMIENTO CRIOSCÓPICO

[1] Las densidades se midieron tres veces a la temperatura del laboratorio (~24 °C) y posteriormente se promediaron; se utilizó un picnómetro de 27±5 cc al cual se le

- realizó calibración previa con agua destilada. Con el objetivo de aumentar la precisión al calcular las masas molares con la ecuación (2.1).
- [2] El glicol se enfrió en un congelador de una nevera común, llevando el baño de temperatura por debajo de -4°C .
 - [3] Se preparó la muestra según el orden aleatorio de las corridas del diseño experimental. Cada solución de 3 ml se realizó en un tubo de ensayo de 15 cm. La mezcla se realizó con la ayuda de pipetas de 1 ml con graduación de 0.01 ml.
 - [4] Se posicionaron las termocuplas, una en el baño y la otra en la muestra, como se presenta en el montaje de la Figura 6.
 - [5] Se inició el registro de la temperatura a través del Arduino, visualizando los registros en la ventana de monitor serie desde el equipo computo, habilitando la opción de “mostrar tiempo”.
 - [6] Se introdujo el tubo de ensayo con la muestra en el baño de temperatura. De manera que, quedara suspendido en el recipiente y apartado de las paredes.
 - [7] Inmediatamente se empezó a agitar la muestra de manera continua con velocidad variable, hasta que el agitador se atoraba en la muestra solidificada.
 - [8] Se permitió que la muestra alcanzara unos grados menos luego de la solidificación. De esta manera es más fácil representar la pendiente en la gráfica de temperatura contra tiempo de la fase sólida. Luego se retiró la muestra.
 - [9] Los registros de temperatura se graficaron en escala semilogarítmica en Excel. El punto de fusión se define cuando la muestra se alcanza la región de calor latente o región de dos fases; es decir, cuando la temperatura se mantiene constante por un periodo de tiempo mientras la masa que se encuentra en estado líquido pasa al estado sólido (ver Figura 7.a). En algunos casos la temperatura no se estabiliza y se presentan los casos mostrados en la Figura 7.b.
- En la mayoría de los casos la estabilización de la temperatura es poco apreciable. Por lo que, la temperatura de fusión se aproxima a la que se alcanza cuando se presenta cambio notorio en la rata de enfriamiento. También se pueden presentar efectos de meta estabilidad, generando un líquido subenfriado, tal como se aprecia en el caso 3 de la Figura 7. b.

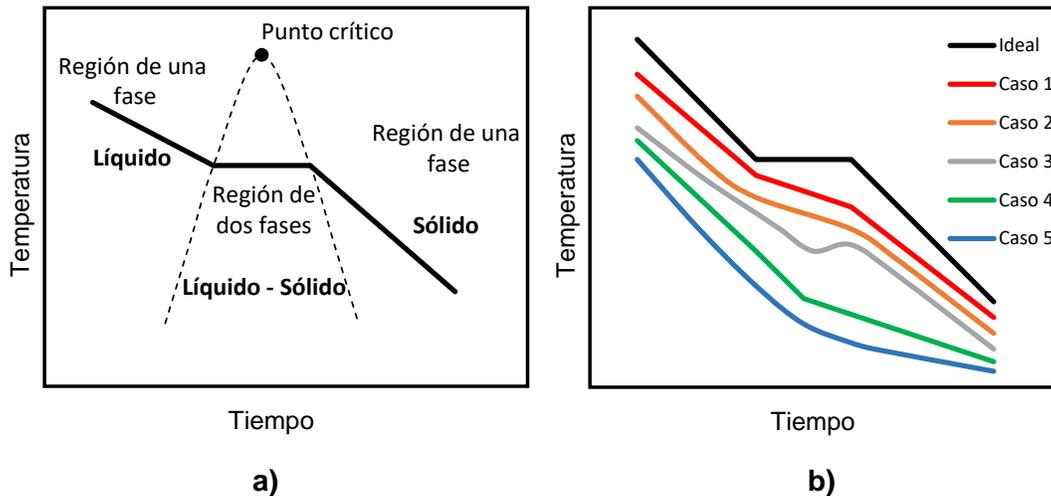


Figura 7 Curvas de enfriamiento.

2.7. PROCEDIMIENTO DE VPO

Hay dos protocolos similares para las pruebas de VPO, los cuales difieren en el tratamiento de los datos. El primero según la norma ASTM D2503. El segundo en el manual del dispositivo Kanuer K-7000 (2007). En ambos procedimientos se requiere calibrado previo con una sustancia conocida.

La sustancia patrón se mezcla con el solvente que será utilizado para evaluar las muestras de crudo. Se preparan soluciones con ambos solutos (sustancia patrón y la muestra de crudo) a diferentes concentraciones molales conocidas. Se procede a tomar las mediciones respectivas en el equipo para cada solución. El manejo de los datos difiere un poco entre la norma y el método reportado en el manual del dispositivo. Ambos tratamientos de datos deben conllevar al mismo resultado.

La norma establece la realización una curva de calibración con las soluciones patrón conocidas. Graficando la molaridad en función de la variable de respuesta del equipo, delta de resistividad. Apoyándose en la curva de calibración se obtiene la molaridad de la muestra que se va a evaluar. Posteriormente, con la relación entre la concentración en gramos de crudo por litro de solvente, y la molaridad obtenida de la curva de calibración, se obtiene la masa molar como se observa en la ecuación (2.6).

$$MW_{\text{crudo}} = \frac{\text{Concentración [g/l]}}{\text{molaridad}_{\text{curva de calibración}}} \quad (2.6)$$

El tratamiento de los datos según el manual del dispositivo empieza por graficar los resultados en función de la concentración. Se grafica de manera separada para las soluciones patrón y para las soluciones con la muestra. Luego, se ajustan los datos a regresiones lineales que pasan por el origen. Posteriormente, con la relación entre la pendiente de la regresión de las soluciones con la sustancia patrón y la pendiente de las soluciones con la muestra, se obtiene el valor de la masa molar de la muestra de crudo; como se observa en la ecuación (2.7).

$$MW_{\text{crudo}} = \frac{\text{pendiente de la sustancia patrón o estándar}}{\text{pendiente de las soluciones de crudo}} \quad (2.7)$$

El equipo de investigación QUIREMA (Química de Recursos Energéticos y Medio Ambiente) de la Universidad De Antioquia aportó los resultados de osmometría. Las pruebas se desarrollaron en un osmómetro KNAUER K-7000, utilizando tolueno como solvente. Según las indicaciones del manual del dispositivo.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1. Propiedades de los crudos a la temperatura de laboratorio

En la Tabla 8 se presentan las características de los crudos utilizados. Las gravedades API fueron tomadas de informes de campo. Los parámetros de solubilidad se estimaron con las correlaciones de la sección 1.4.2. El promedio de la última columna se calculó con las correlaciones de Alboudwarej et al y de Vargas y Chapman; considerando que la correlación de Carrera et al se desvía considerablemente.

Tabla 8 Propiedades de los crudos utilizados.

Crudo	Gravedad API	Tipo de crudo	Densidad @ 24 °C (g/cc)	Parámetro de Solubilidad (MPa ^{0.5})			
				Alboudwarej et al (2003)	Carrera et al (2005)	Vargas y Chapman (2010)	Promedio
T	30.5	Medio	0.858	17.67	24.89	17.95	17.81
V	23.2	Medio	0.920	18.48	23.61	19.08	18.78

3.2. Resultados crioscópicos

En las Figura 8 a Figura 11 se presentan de las temperaturas de fusión. Las series de color naranja representan las muestras de cada prueba que se leen con el eje vertical izquierdo. Las series de azul son del baño de temperatura, que se interpretan con el eje vertical derecho. La escala es semilogarítmica base dos, con rangos de tiempo y temperatura particulares para cada curva, para que sea más evidente el punto de fusión. En algunos casos se añadieron líneas de color negro para representar mejor las tendencias.

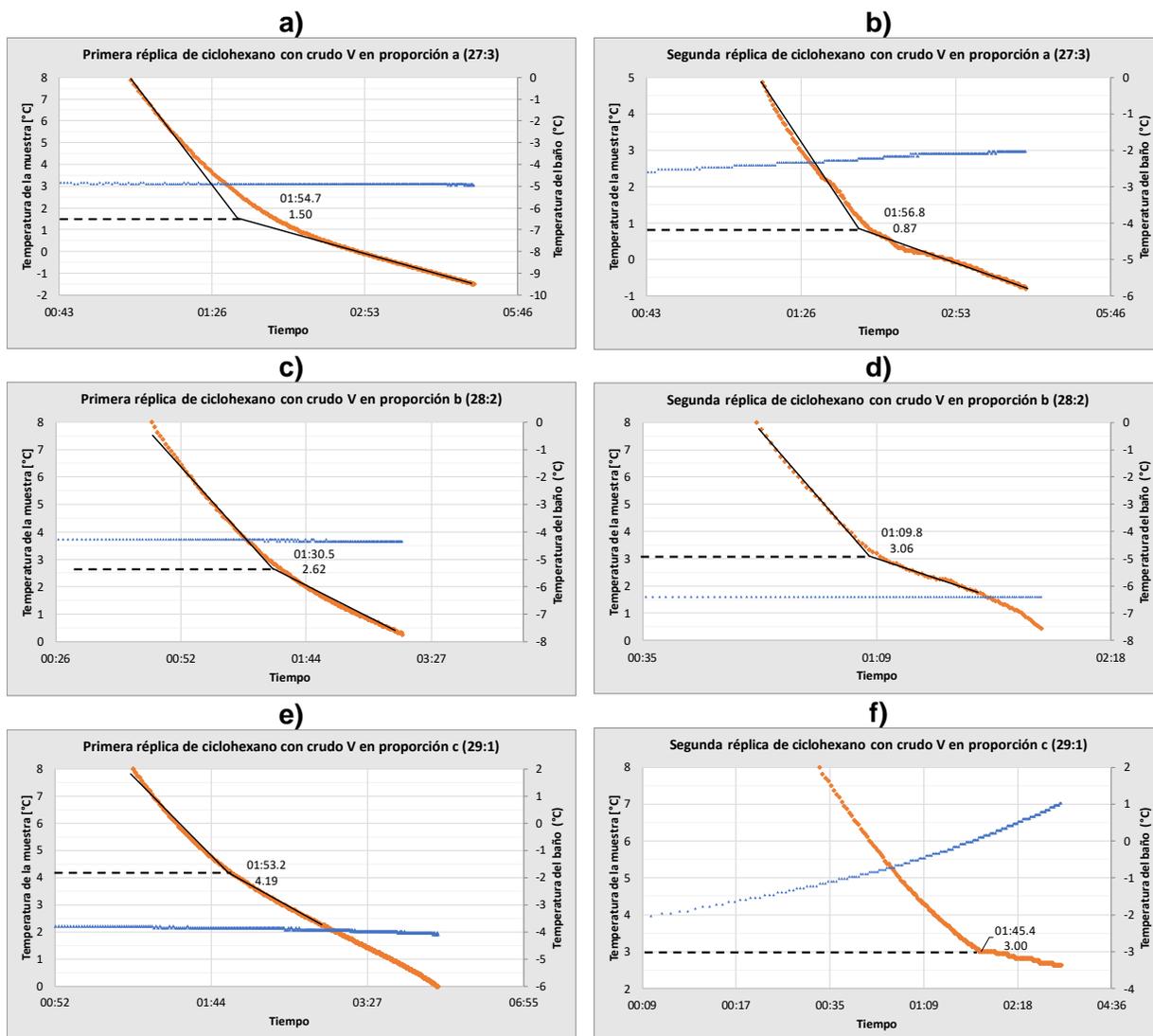


Figura 8 Curvas de congelamiento para las soluciones de ciclohexano con crudo V.

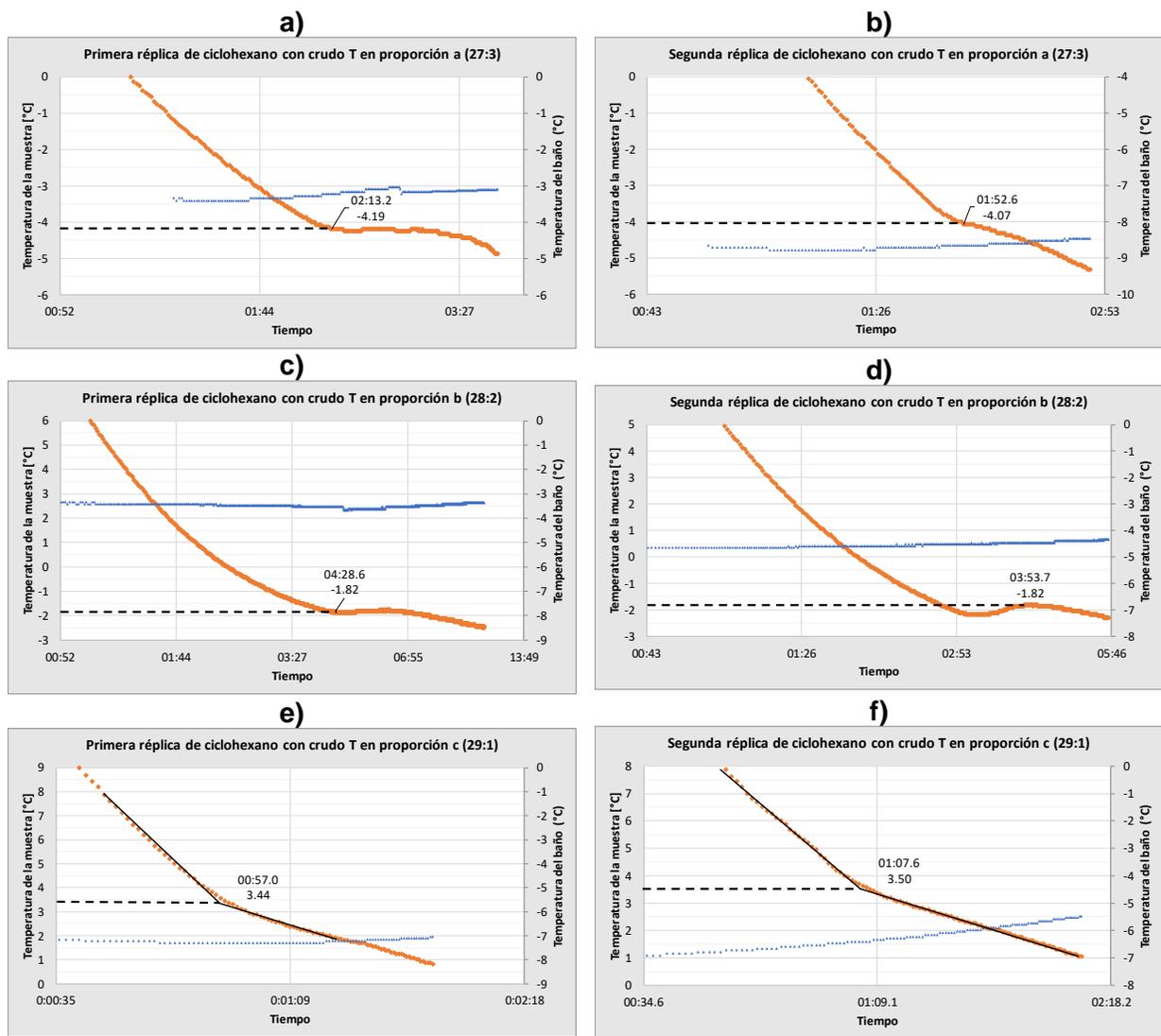


Figura 9 Curvas de congelamiento para las soluciones de ciclohexano con crudo T.

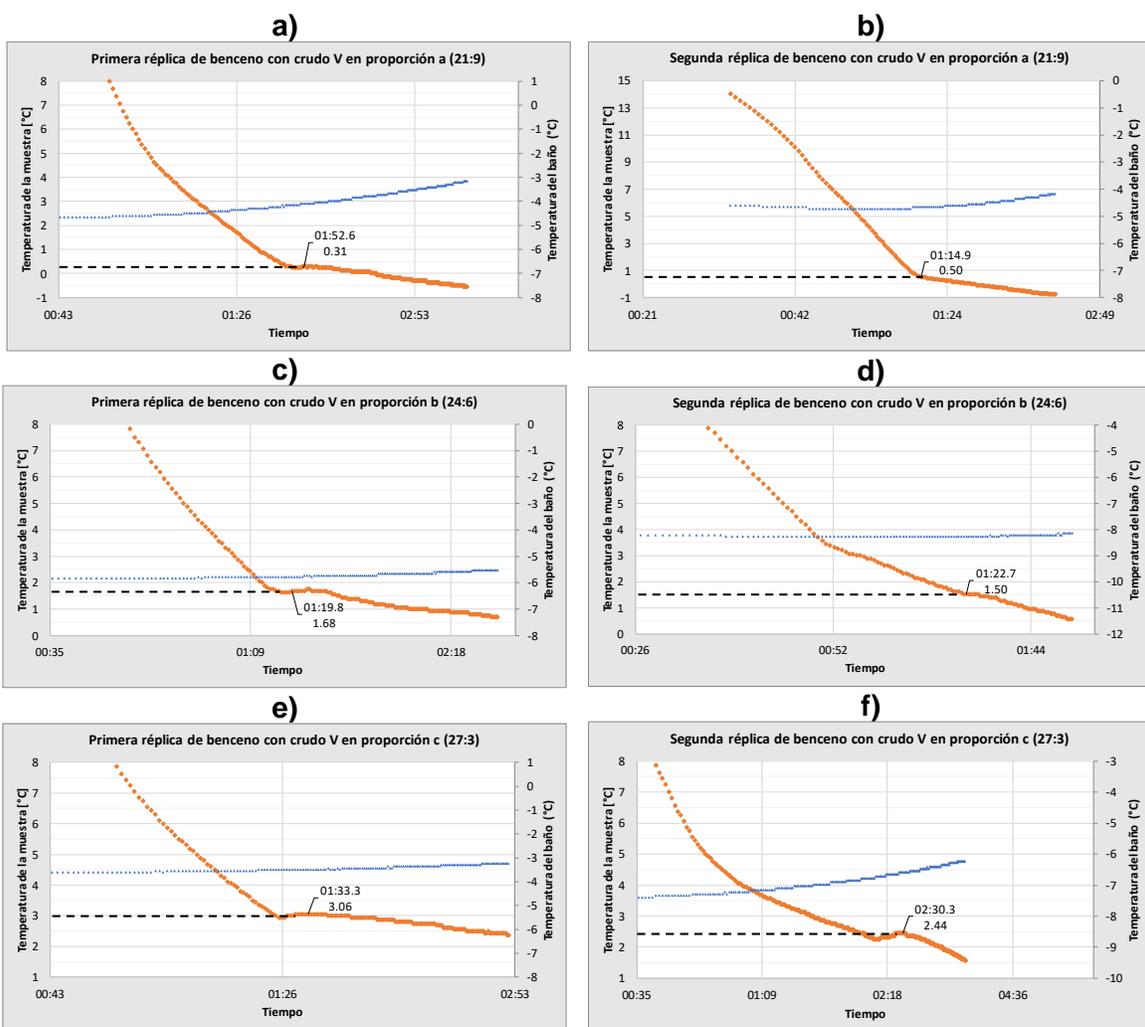


Figura 10 Curvas de congelamiento para las soluciones de benceno con crudo V.

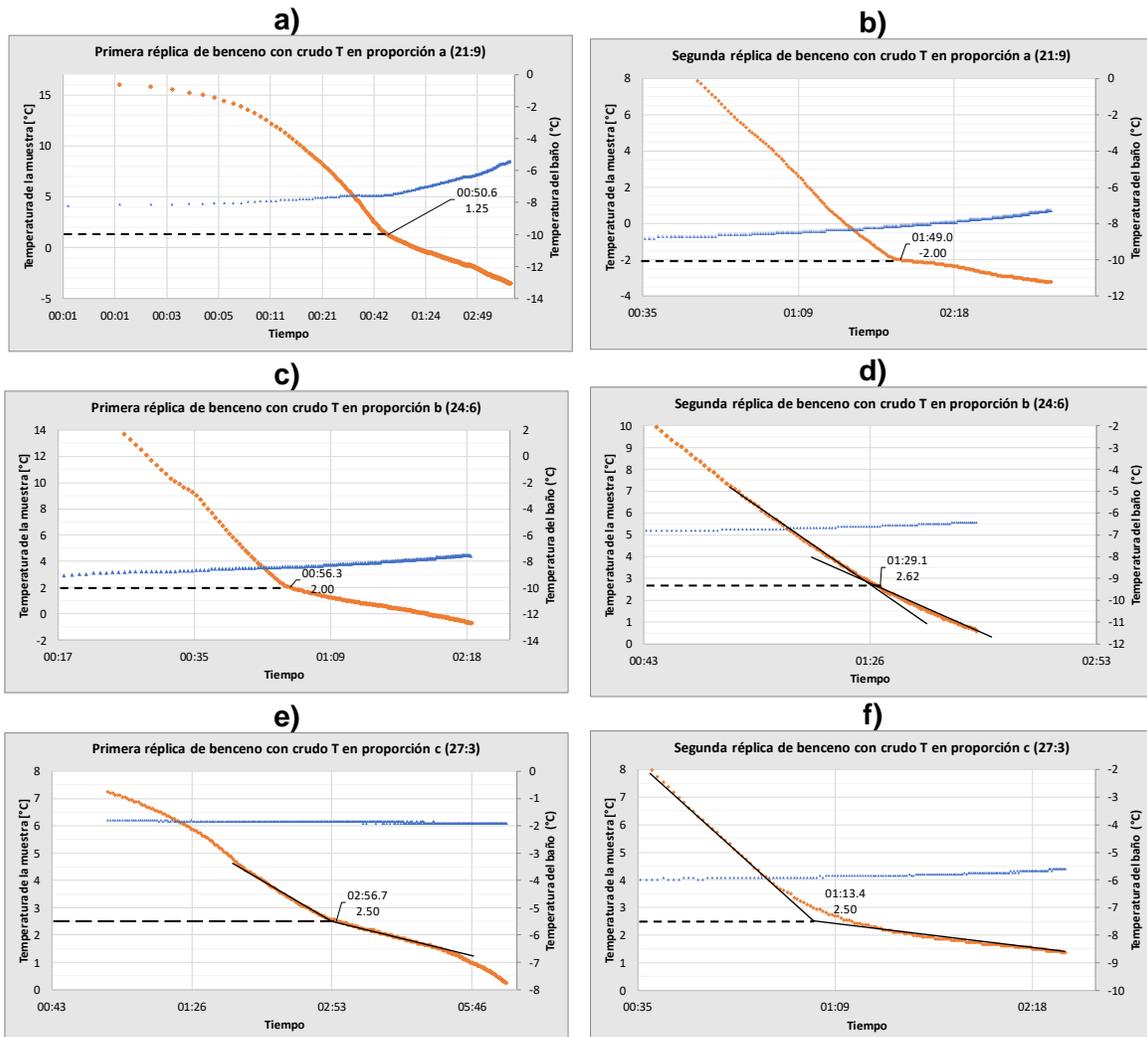


Figura 11 Curvas de congelamiento para las soluciones de benceno con crudo T.

En la Tabla 9 se encuentra el resumen de las temperaturas de fusión de cada solución con los promedios por nivel. ΔT es la diferencia entre la temperatura de fusión del solvente puro y la temperatura de congelamiento del tratamiento estipulado, los cuales se detallan en las tres primeras columnas.

Tabla 9 Resultados de las pruebas crioscópicas.

Solvente	Crudo	Proporción solvente - crudo	T fusión mezcla °C			ΔT (°C)	
			Medición 1	Medición 2	Promedio	1ª réplica	2ª réplica
Ciclohexano	T	a (27:3)	-4.19	-4.07	-4.13	10.84	10.72
		b (28:2)	-1.82	-1.82	-1.82	8.47	8.47
		c (29:1)	3.44	3.50	3.47	3.21	3.15
	V	a (27:3)	1.50	0.87	1.19	5.15	5.78
		b (28:2)	2.62	3.06	2.84	4.03	3.59
		c (29:1)	4.19	3.00	3.60	2.46	3.65
Benceno	T	a (21:9)	1.25	-2.00	-0.38	4.30	7.55
		b (24:6)	2.00	2.62	2.31	3.55	2.93
		c (27:3)	2.50	2.50	2.50	3.05	3.05
	V	a (21:9)	0.31	0.50	0.41	5.24	5.05
		b (24:6)	1.68	1.50	1.59	3.87	4.05
		c (27:3)	3.06	2.44	2.75	2.49	3.11

3.3. Masas molares por crioscopia

En la Tabla 10 se presentan las masas molares calculadas con la ecuación (2.1). Cabe destacar que la diferencia absoluta entre las dos mediciones de las soluciones de benceno con el crudo T en la proporción a, es la más alta comparada a las diferencias alcanzadas entre las demás mediciones. Al presentarse una diferencia mayor a de tres grados Celsius, el valor de masa molar obtenido para la segunda medición de este tratamiento se desvía considerablemente de la tendencia que muestran los resultados de las primeras réplicas del diseño experimental. A nivel estadístico un dato que se aleja considerablemente se le conoce como un punto aberrante o valor atípico y presenta alta probabilidad de afectar los análisis estadísticos tal como se mostrará más adelante. Se presentó un segundo caso en las soluciones de ciclohexano con el crudo V en la proporción c, con una diferencia entre réplicas menor que la del primer caso mencionado.

Tabla 10 Masas molares por crioscopía.

Solvente	Crudo	Proporción solvente-crudo	ΔT (°C)			Masa Molar		
			1ª réplica	2ª réplica	Promedio	1ª réplica	2ª réplica	Promedio
Ciclohexano	T	a (27:3)	10.84	10.72	10.78	230.85	233.43	232.14
		b (28:2)	8.47	8.47	8.47	189.93	189.93	189.93
		c (29:1)	3.21	3.15	3.18	241.93	246.54	244.24
	V	a (27:3)	5.15	5.78	5.47	520.83	464.06	492.45
		b (28:2)	4.03	3.59	3.81	427.87	480.31	454.09
		c (29:1)	2.46	3.65	3.06	338.39	228.06	283.23
Benceno	T	a (21:9)	4.30	7.55	5.93	506.61	288.53	397.57
		b (24:6)	3.55	2.93	3.24	357.95	433.70	395.83
		c (27:3)	3.05	3.05	3.05	185.17	185.17	185.17
	V	a (21:9)	5.24	5.05	5.15	445.61	462.38	454.00
		b (24:6)	3.87	4.05	3.96	351.96	336.32	344.14
		c (27:3)	2.49	3.11	2.80	243.12	194.65	218.89

3.4. Análisis estadístico

3.4.1. Análisis de varianza (ANVA)

En la Tabla 11 se presentan los análisis de varianza de los resultados, bajo las consideraciones expuestas en la sección 2.5. Las siglas utilizadas y sus respectivos significados son:

- GL: Grados de libertad
- SC: Sumatoria de cuadrados
- MC: Cuadrados medios (relación entre SC y GL)
- F y p: Son estadísticos de prueba

Cuando los cuadrados medios del factor y del error son relativamente cercanos, o cuando MC asociado al error es mayor al MC del factor, los estadísticos de prueba indican que la hipótesis nula se acepta. En este caso se aceptó la hipótesis nula únicamente en los ANVA afectados por los valores atípicos. La hipótesis nula se aceptó puntualmente en las soluciones de ciclohexano con el crudo V y las del benceno con el crudo T (ver Tabla 11. a y d). En dichos análisis los

estadísticos de prueba (F y p) se encuentran en el intervalo de confianza establecido, representando que, no hay diferencia significativa entre los promedios por nivel de la masa molar en dichas combinaciones de solvente y crudo. Como estos dos ANVA están influenciados por los casos aberrantes son muestra clara de la presencia del error estadístico tipo II (aceptar la hipótesis nula cuando es falsa).

Tabla 11 Análisis de varianza.

		Crudo V					Crudo T						
Ciclohexano	a)	Fuente	GL	SC	MC	F	p	b)					
		Relación	2	49627	24813	8.21	0.061	Fuente	GL	SC	MC	F	p
		Error	3	9072	3024			Relación	2	3251.89	1625.95	349.5	0.00
		Total	5	58699				Error	3	13.96	4.65		
		Total	5	58699				Total	5	3265.85			
Benceno	c)	Fuente	GL	SC	MC	F	p	d)					
		Relación	2	55355	27677.5	57.76	0.004	Fuente	GL	SC	MC	F	p
		Error	3	1437	479.2			Relación	2	59661	29830	3.36	0.172
		Total	5	56792				Error	3	26647	8882		
		Total	5	56792				Total	5	86308			

Los cuadrados medios asociados al error son mucho más altos en los ANVA que se encuentran influenciados por fuentes de error no consideradas en el diseño experimental, las cuales se asocian a los casos aberrantes.

En cuanto a los cuadrados medios del factor estudiado (relación o proporción de solvente y crudo) en cada ANVA, se observa que el efecto al variar los niveles de dicho factor es considerablemente alto en tres combinaciones de solvente y crudo, indicando que, hay una fuerte influencia de la proporción de solvente – crudo sobre la masa molar. El ANVA de ciclohexano con crudo T fue el que menor influencia mostró comparado a las otras combinaciones.

3.4.2. Comparación de medias

Una manera sencilla de identificar las medias o promedios diferentes cuando la hipótesis nula se rechaza es graficando los intervalos de confianza. Inicialmente, se calculan los intervalos con una confiabilidad determinada y posteriormente se grafican los intervalos en función de los niveles del factor. Recordando que en este estudio la confiabilidad se tomó del 95%. En la Tabla 12 se encuentran los intervalos de confianza calculados para cada ANVA. Dónde N hace es el número de réplicas o mediciones y σ es la desviación estándar.

Tabla 12 Intervalos de confianza (IC) de 95%.

		Crudo V				Crudo T						
Ciclohexano	a)	Relación	N	Media	σ	IC de 95%	b)	Relación	N	Media	σ	IC de 95%
		a (27:3)	2	492.40	40.10	(368.70; 616.20)		a (27:3)	2	232.14	1.83	(227.29; 236.99)
		b (28:2)	2	454.10	37.10	(330.30; 577.80)		b (28:2)	2	189.90	0.00	(185.10; 194.80)
		C (29:1)	2	283.20	78.00	(159.50; 407.00)		C (29:1)	2	244.240	3.26	(239.38; 249.09)
<i>Desviación estándar agrupada = 54.9910</i>						<i>Desviación estándar agrupada = 2.15690</i>						
Benceno	c)	Relación	N	Media	σ	IC de 95%	d)	Relación	N	Media	σ	IC de 95%
		a (21:9)	2	454.00	11.86	(404.74; 503.26)		a (21:9)	2	398.00	154.00	(185.00; 610.00)
		b (24:6)	2	344.14	11.06	(294.88; 393.40)		b (24:6)	2	395.80	53.6.00	(183.70; 607.90)
		c (27:3)	2	218.90	34.30	(169.60; 268.10)		c (27:3)	2	185.20	0.00	(-26.90; 397.30)
<i>Desviación estándar agrupada = 21.8896</i>						<i>Desviación estándar agrupada = 94.2462</i>						

Los intervalos de confianza de manera gráfica se presentan en la Figura 12. Los intervalos que son interceptados por una misma línea horizontal se consideran estadísticamente iguales. Se aprecia entonces que todas las medias son significativamente diferentes en todos los casos dónde se rechaza la hipótesis nula.

Para apreciar y cuantificar las diferencias entre los niveles de cada factor se utilizan diferentes métodos estadísticos; a medida que incrementa la complejidad del método se identifican detalles más finos. En la Tabla 13 se presentan las agrupaciones de medias con el método de Fisher. Es también conocido LSD (traducido del inglés Diferencia Mínima Significativa).

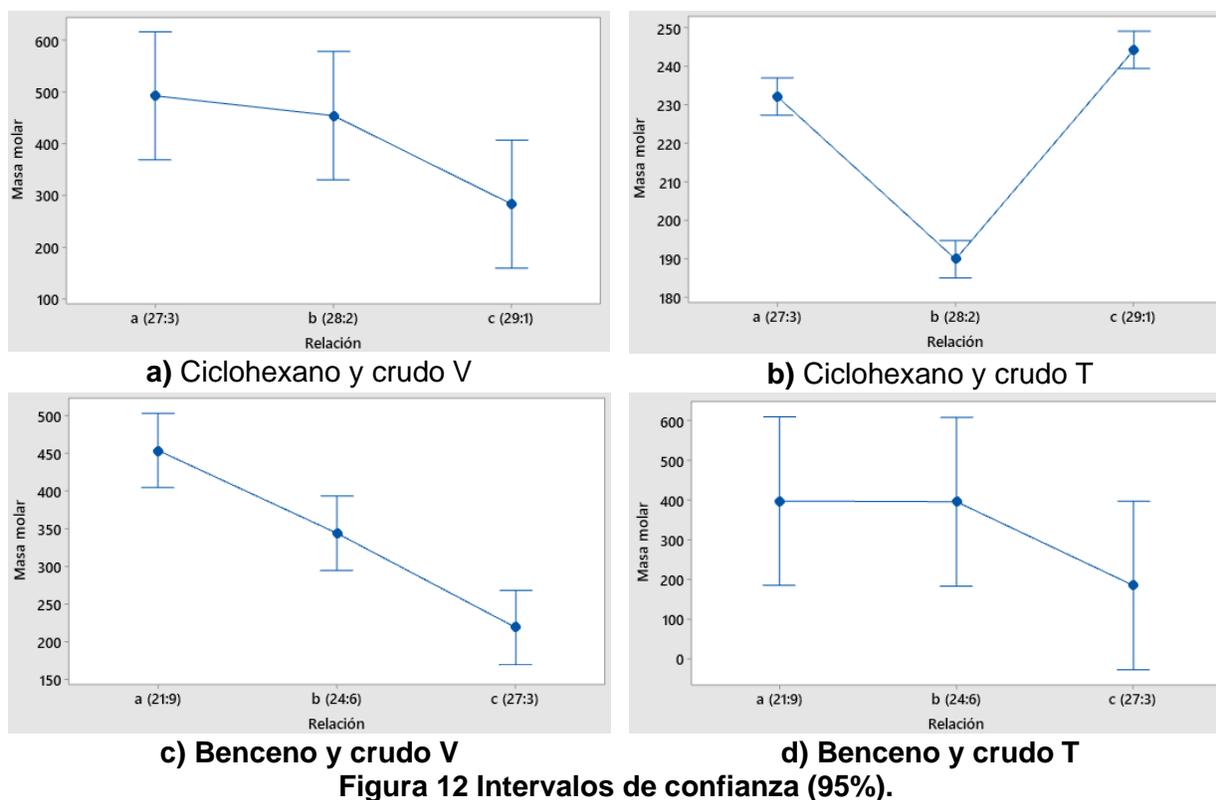


Tabla 13 Agrupaciones de niveles de Fisher para una confiabilidad del 95%.

		Crudo V				Crudo T					
Ciclohexano	a)	Relación	N	Media	Agrupación	b)	Relación	N	Media	Agrupación	
		a (27:3)	2	492.40	A			c (29:1)	2	244.24	A
		b (28:2)	2	454.10	A			a (27:3)	2	232.14	B
		c (29:1)	2	283.20	A			b (28:2)	2	189.90	C
Benceno	c)	Relación	N	Media	Agrupación	d)	Relación	N	Media	Agrupación	
		a (21:9)	2	454.00	A			a (21:9)	2	398.00	A
		b (24:6)	2	344.14	B			b (24:6)	2	395.80	A
		c (27:3)	2	218.90	C			c (27:3)	2	185.20	A

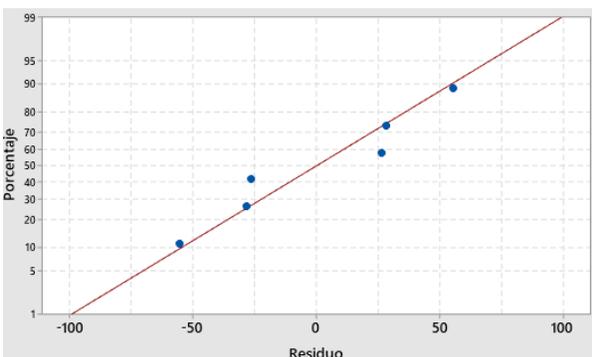
El método de Fisher agrupa los niveles en conjuntos estadísticamente iguales, los cuales se nombran con letras mayúsculas. Si dos niveles no pertenecen al mismo conjunto son estadísticamente diferentes, como es el caso de todos los niveles de las combinaciones de benceno con el crudo V y ciclohexano con el crudo T.

3.4.3. Verificación o comprobación de supuestos del ANVA

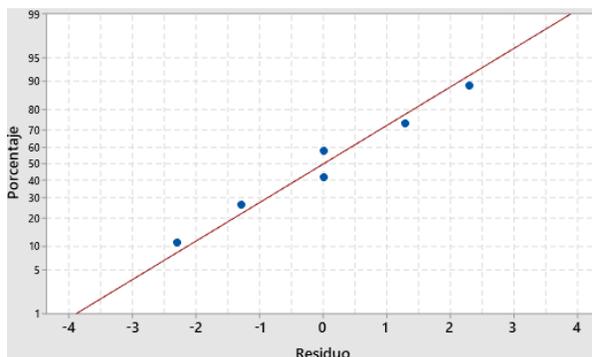
El ANVA supone que la variable de respuesta se distribuye normal, con varianza constante, es decir que los tratamientos tienen varianza similar, además supone que las mediciones son independientes entre sí (Gutiérrez y Vara, 2008). En este estudio se utilizaron métodos gráficos para verificar estos supuestos.

3.4.3.1. Normalidad

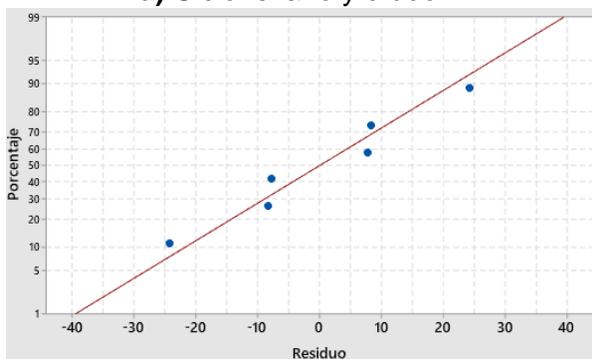
En la Figura 13 se presentan las gráficas de probabilidad normal. A medida que se presenta una tendencia normal o estándar de la variable de respuesta, los valores de los residuos se aproximan a una línea recta. Es decir aquellos casos donde los puntos no presentan un comportamiento cercano a la recta indican que la variable de respuesta (masa molar), tiene un comportamiento sesgado o anormal. Se observa que todas las combinaciones de solvente y crudo tiene ajuste lineal, por lo que este supuesto se cumple a pesar de tener pocos datos para comparar.



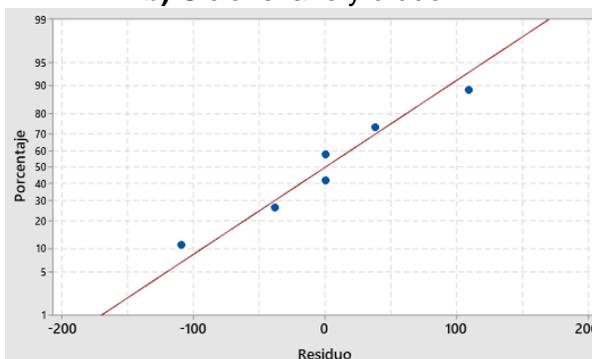
a) Ciclohexano y crudo V



b) Ciclohexano y crudo T



c) Benceno y crudo V



d) Benceno y crudo T

Figura 13 Normalidad de residuos.

3.4.3.2. Igualdad de varianza

En la Figura 14 se presentan las gráficas de residuos en función de los predichos, también conocidas como gráficas Bland-Altman. Consiste en poner los valores promedios para cada nivel en el eje de las abscisas (x), y en el eje de las ordenadas (y) los residuos para cada una de las mediciones. El residuo es la diferencia entre la media del nivel y la medición particular. Por ejemplo la primera réplica o medición de la mezcla de ciclohexano y crudo V para la proporción c, se obtiene un valor de 338.39 de masa molar; el promedio para dicho nivel es 283.23, por lo que el residuo para este caso es de 55.16. Al graficar dicho residuo en función del promedio para su respectivo nivel, se obtiene el punto que está más alejado por encima de la línea base del residuo como se observa en la Figura 14 a.

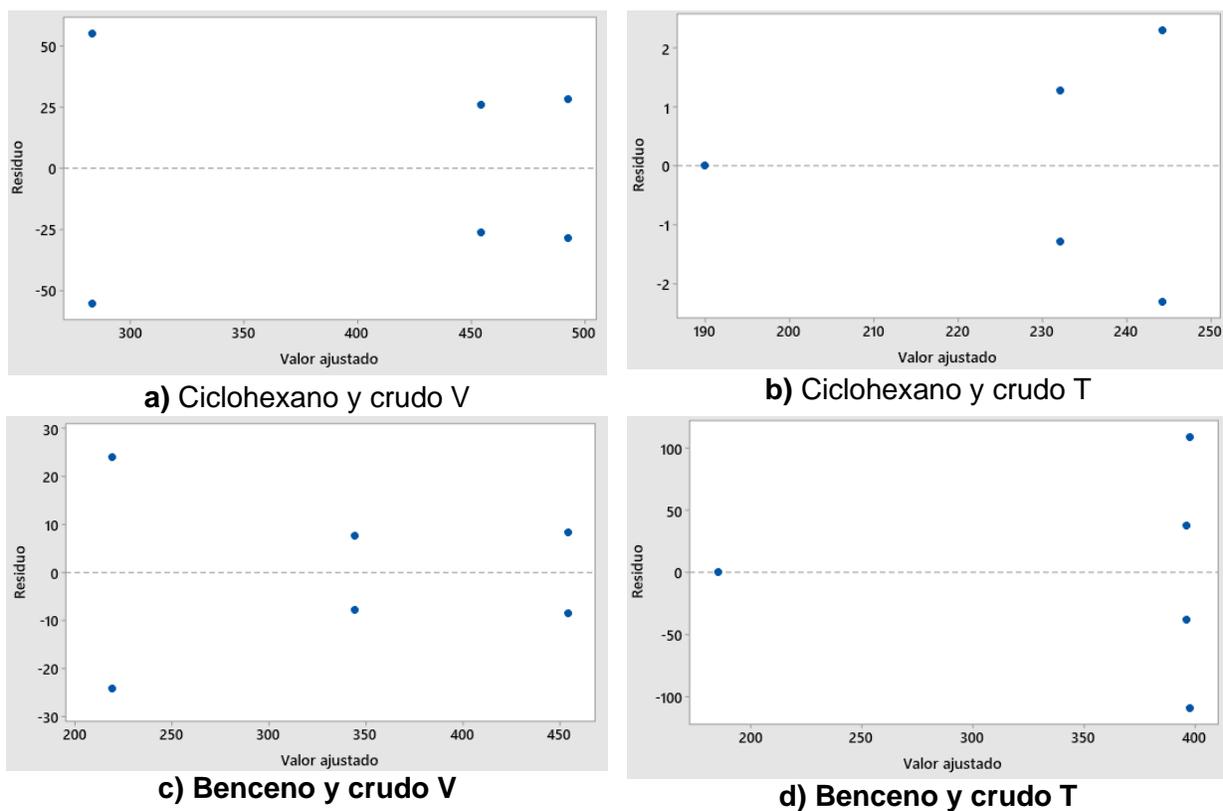


Figura 14 Residuos contra promedios.

En este punto se hace evidente la necesidad de incluir más réplicas, puesto que, al realizar dos réplicas por nivel se obtienen efectos simétricos sobre diferentes parámetros estadísticos, como es el caso de los residuos. Nótese que el residuo de la segunda medición o réplica del mismo nivel para las mismas sustancias también tiene magnitud pero con valor negativo -55.16. Este

efecto de simetría podría estar enmascarando el verdadero comportamiento de los supuestos e incluso los resultados del ANVA.

En cuanto a lo que concierne a la comprobación del supuesto de igualdad de varianzas, se espera que los puntos se distribuyan de manera aleatoria dentro de una banda horizontal alrededor del cero; es decir, que no se presenten patrones como es caso que se obtuvo en los cuatro análisis. Se obtuvieron formas similares a un embudo o comportamientos de heterocedasticidad, indicando que el error de pronóstico en el modelo tiene relación directa con la magnitud del pronóstico o valor predicho, los gráficos b y d, de la Figura 14 la forma de embudo es más clara. De esta manera, a medida que varía la concentración de soluto el residuo también lo hace. En el caso del benceno con el crudo T el efecto es proporcional, por lo que, se obtienen residuos más grandes cuando se aumenta la concentración de soluto.

3.4.3.3. Independencia

En la Figura 15 se presentan los residuos de cada medición en función del orden de corrida según el diseño experimental. El objetivo de este análisis es evidenciar una dispersión aleatoria de los residuos, dentro de una banda alrededor del cero. Cuando se detecta algún tipo de tendencia o patrón no aleatorio claramente definido, existe evidencia que hay correlación entre los errores y no se cumple el supuesto de independencia. Cuando no se cumple el supuesto, es probable que se haya planeado y/o ejecutado el experimento de manera deficiente. Una distribución no aleatoria de los residuos también puede ser indicativo que existe uno o más factores no evaluados que afectan la medición. El comportamiento de los residuos frente al orden de observación permite identificar si los efectos no controlados estuvieron presentes durante todas las mediciones o solamente durante periodos específicos.

En este caso particularmente se tienen residuos menores al inicio y el final de las gráficas b y c de la Figura 15 respectivamente, además se podría sospechar de algunas tendencias sinusoidales, pero no se tiene certeza tomando como referencia dos réplicas para cada diseño experimental, puesto que, como se mencionó anteriormente se genera una especie de simetría sobre el eje cero.

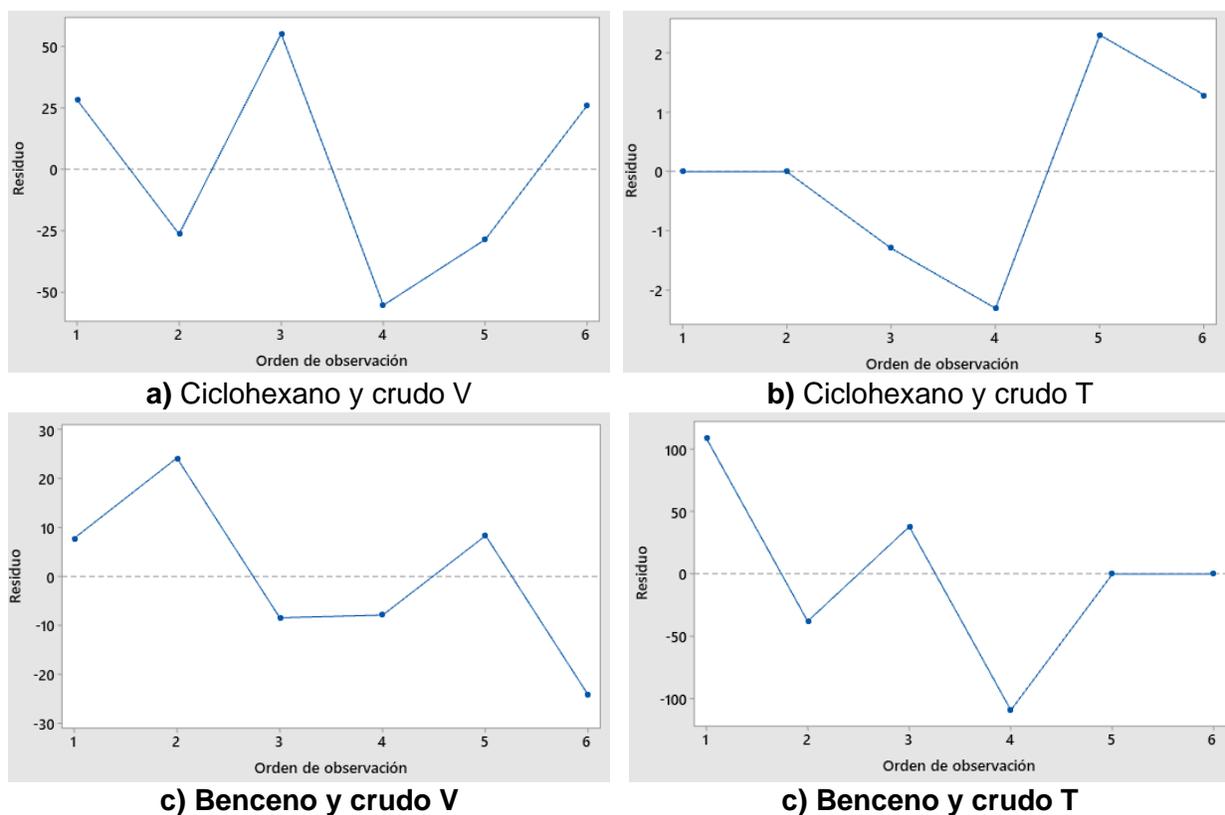


Figura 15 Residuos en función del orden de corrida.

3.5. Precisión y error de las determinaciones crioscópicas

3.5.1. Precisión

En cuanto a los instrumentos de medición utilizados. La precisión de la determinación de la masa molar por crioscopia se ve afectada por diversos aspectos. En esta sección analizaremos dos que se pueden precisar más fácil:

- 1) **Precisión del sensor de temperatura:** La precisión del sensor de temperatura utilizado en este caso (DS18B20) según ficha técnica es de $\pm 0,5$ °C, implicando que las determinaciones de la masa molar varíen de manera asintótica sobre el eje y, debido a la posición que toma el parámetro de la temperatura en el denominador (ver ecuación. (2.1))
- 2) **Precisión en las mediciones volumétricas:** La graduación de pipetas utilizadas para realizar las mezclas de 1 ml es de 0.01 ml. Igual que el parámetro de la temperatura, la

concentración volumétrica también tiene espacio en el denominador de la ecuación (2.1), por lo que, la masa molar también se ve afectada asintóticamente sobre el eje y.

En cuanto al rango de variación de la precisión de las mediciones depende de tres factores, las propiedades del solvente. los dispositivos de medición utilizados y las propiedades de las muestras de crudo.

Bajo las consideraciones anteriormente expuestas, se presenta la Tabla 14 con la verificación de los niveles que tienen una variación dentro del rango de la precisión del sensor de temperatura. Se observa que los puntos aberrantes que alteraron los resultados de los análisis estadísticos se encuentran fuera del rango. Por lo que, se puede considerar que la variación presentada en dichos casos se deba a errores durante la ejecución del experimento, los cuales pueden provenir de factores que no han sido considerados o por equivocación en las mediciones volumétricas.

Tabla 14 Precisión respecto al sensor de temperatura.

Solvente	Crudo	Proporción solvente - crudo	T fusión mezcla °C			¿Cumple la precisión del sensor?
			Medición 1	Medición 2	Diferencia absoluta entre réplicas	
Ciclohexano	T	a (27:3)	-4.19	-4.07	0.12	SI
		b (28:2)	-1.82	-1.82	0.00	SI
		c (29:1)	3.44	3.50	0.06	SI
	V	a (27:3)	1.50	0.87	0.63	SI
		b (28:2)	2.62	3.06	0.44	SI
		c (29:1)	4.19	3.00	1.19	NO
Benceno	T	a (21:9)	1.25	-2.00	3.25	NO
		b (24:6)	2.00	2.62	0.62	SI
		c (27:3)	2.50	2.50	0.00	SI
	V	a (21:9)	0.31	0.50	0.19	SI
		b (24:6)	1.68	1.50	0.18	SI
		c (27:3)	3.06	2.44	0.62	SI

Para aclarar un poco mejor el efecto de la precisión sobre la medición consideremos dos casos hipotéticos. Suponiendo que se tiene seguridad sobre el valor de la temperatura de fusión de un solvente, se realizan dos mediciones de temperatura a dos soluciones de crudo y dicho solvente,

a diferentes concentraciones, con los instrumentos de medición utilizados en este estudio. En el primer caso, se obtiene una disminución del punto de fusión de 1 °C. En el segundo caso se alcanza un cambio de 5 °C. En ambos casos la lectura se ve influenciada de manera negativa por la precisión del termómetro ($\pm 0,5$ °C), es decir, el termómetro marca 0.5 °C por debajo de la temperatura de fusión real de la solución, lo que aumenta el delta de temperatura en 0.5 °C. Al comparar cuanto podría influenciar y/o representar la precisión del sensor en ambos casos, es más sencillo hacerlo de manera gráfica. En este sentido se presenta la Figura 16a están los cambios de temperatura de ambos casos. En la Figura 16b se encuentran los porcentajes de participación de la precisión sobre el cambio de temperatura. La precisión del sensor y el porcentaje que representa en cada caso se presentan con color rojo. El color azul indica la parte que no se ve influenciada por la precisión del sensor.

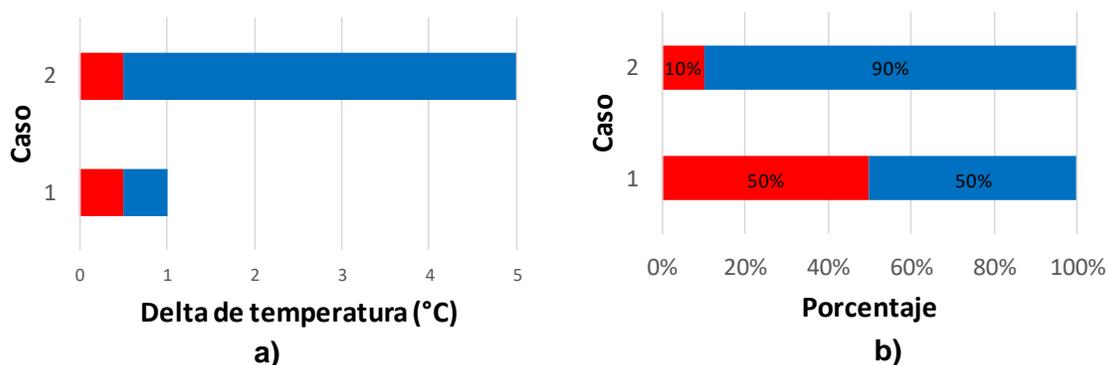


Figura 16 Escala de la precisión frente a dos situaciones hipotéticas.

Se aprecia claramente que la influencia de la precisión del sensor es mayor en el primer caso, alcanzando el 50% de participación. En el segundo caso, la precisión siendo de la misma magnitud tiene influencia en apenas el 10%. Como se había mencionado anteriormente, se observa que a medida que el valor objetivo es más pequeño la influencia que tiene la precisión es mayor.

3.5.2. Error asociado al modelo

En la Tabla 15 se presentan las desviaciones estándar agrupadas y los coeficientes de correlación, obtenidos para cada ANVA. Las desviaciones estándar agrupadas y los coeficientes de correlación son parámetros que nos permiten realizar análisis sobre la variabilidad y el ajuste de modelos. La desviación estándar es inversamente proporcional al nivel de ajuste del modelo. A medida que disminuye la desviación estándar se presenta una mejor tendencia de los datos

muestreados al valor central o media muestral, dicho de otro modo, cuanto más grande es la desviación hay mayor diferencia entre las determinaciones realizadas.

Un aspecto importante para destacar sobre la desviación estándar es que sucede algo semejante al nivel de impacto o participación que tiene la precisión de un instrumento sobre la magnitud de la variable medida (explicado anteriormente en la sección 3.5.1). Consideremos por ejemplo, el porcentaje que representa una desviación de 20 g/gn para un crudo con una masa molar igual a 120 g/gn, comparado a una desviación igual para un crudo de 400 g/gn. Es decir, la desviación efectivamente ofrece una medida de la tendencia de agrupación que tienen los valores de la muestra en torno al promedio, pero se deben percibir teniendo en cuenta la magnitud de la variable de respuesta, en este caso la masa molar.

En este sentido se puede considerar que las desviaciones estándar para las combinaciones influenciadas por los casos aberrantes (ver Tabla 15 a, y d) son relativamente altas comparadas con las obtenidas en los otros dos modelos.

Tabla 15 Resumen de modelos.

	Crudo V				Crudo T			
	a)				b)			
Ciclohexano	S	R²	R²_{Ajustado}	R²_{Predicho}	S	R²	R²_{Ajustado}	R²_{Predicho}
	54.99	84.54%	74.24%	38.18%	2.16	99.57%	99.29%	98.29%
	c)				d)			
Benceno	S	R²	R²_{Ajustado}	R²_{Predicho}	S	R²	R²_{Ajustado}	R²_{Predicho}
	21.89	97.47%	95.78%	89.88%	94.25	69.13%	48.54%	0.00%

En cuanto a los coeficientes de R^2 , es necesario aclarar que se interpretan como indicadores de ajuste del modelo, y parten de la variabilidad. Cuando R^2 es mayor a 0.7 indica que el modelo se ajusta, a medida que se acerca más a 1 el ajuste es mejor. Otra manera de interpretar el ajuste es que la variable de respuesta se describe en función de las variables de entrada. En este caso, la variable de respuesta indirecta es la masa molar, y se describe o interpreta en función de la proporción de solvente y crudo. R^2 se determina a partir de la suma de cuadrados, $R^2_{Ajustado}$ a partir de los cuadrados medios; y $R^2_{Predicho}$ se calcula con un método que elimina observaciones del conjunto de datos, luego estima la ecuación de regresión y determina el nivel de predicción sobre la observación eliminada (Minitab, s.f.). $R^2_{Ajustado}$ incluye los grados de libertad, permitiendo

que se obtenga un resultado más independiente del número de predictores o mediciones. Por otro lado, R^2_{Predicho} puede mostrar cuando el modelo se sobre ajusta a los datos y no logra predecir datos fuera de la data de entrenamiento.

Se observa entonces que los modelos afectados por los casos aberrantes tienen modelos sobre ajustados, debido al R^2_{Predicho} . El modelo del benceno con el crudo T ni siquiera logra buen ajuste a los datos obtenidos.

3.6. Concordancia o repetibilidad y reproductibilidad

Para determinar la reproductibilidad los resultados experimentales no son suficientes, ya que se requiere ejecutar el mismo diseño experimental bajo condiciones similares, con instrumentos de medición de la misma referencia por dos o más experimentadores.

Para la concordancia de las mediciones (también llamada repetibilidad) utilizando la metodología de Martínez et al. (2016) se calcularon los coeficientes de concordancia de Kendall, mostrados en la Tabla 16. Se aprecia concordancia aceptable en las mezclas de ciclohexano con el crudo V y en las de benceno con el crudo T. En cuanto a las otras dos combinaciones se un coeficiente de concordancia de Kendall perfecto.

Tabla 16 Coeficientes de concordancia de Kendall.

	Crudo V	Crudo T
Ciclohexano	0.75	1.00
Benceno	1.00	0.75

La utilidad de la metodología presentada por Martínez et al. (2016) es que permite filtrar algunos tipos de métodos para analizar la concordancia en este estudio, por ejemplo:

- Ya varios estudios han refutado el uso de los coeficientes de Pearson y Spearman para calcular la repetibilidad en pruebas de laboratorio, como lo hizo a través de un ejemplo Molina en 2015.
- Anteriormente en la comprobación del supuesto de igualdad de varianza se presentaron los gráficos de Bland – Altman los cuales también se usan para analizar la concordancia entre réplicas, los cuales mostraron comportamientos de heterocedasticidad, pero, es necesario resaltar que se obtienen valores de 100% al calcular los índices de estabilidad

con estas gráficas. Resultados que se ponen en duda teniendo en cuenta las grandes variaciones de los casos aberrantes.

- Analizar los resultados bajo una distribución T-Student no tendría sentido ya que el muestreo se realizó de manera independiente, además que no cumple con las condiciones de igualdad de varianza.

En cuanto a limitaciones de la metodología de Martínez et al se pueden considerar que:

- No incluye todos los métodos utilizados para análisis de concordancia, por ejemplo los coeficiente de variación; el error estándar de medición y los análisis RyR.
- No recomienda el método para determinar el coeficiente de correlación intraclase (CCI). Puesto que, como comentaron Atkinson y Nevill (1998) existen al menos seis formas para calcularlo.

Es por ello que fuera de la metodología de Martínez et al (2016) y para evaluar un poco mejor la concordancia en este estudio, se presenta en Tabla 17 los coeficientes de correlación intraclase calculados a partir de los cuadrados medios de los ANVA, como lo hizo Harper en 1994.

	Crudo V	Crudo T
Ciclohexano	70.60%	99.15%
Benceno	94.98%	44.01%

Se aprecia entonces que hay concordancias muy fuertes en los ANVA que no están influenciados por los valores atípicos. De igual manera es notorio que las mezclas de benceno con el crudo T tienen el menor valor de concordancia asociado a que en esta combinación se presentó la mayor diferencia entre réplicas.

Para complementar el análisis presentado anteriormente, e identificar de manera gráfica el grado de concordancia de los resultados obtenidos se presenta la Figura 17. Donde, se evalúa el ajuste por nivel de las dos réplicas realizadas, a una función lineal con pendiente unitaria ($y = x$). Se observa que cuatro puntos obtienen un ajuste prácticamente perfecto al modelo, entre ellos los del crudo T con ciclohexano y uno de los niveles del crudo T. Hay otros dos puntos que se alejan un poco pero no demasiado, provenientes de dos niveles de las combinaciones del crudo V con benceno y se encuentran en el rango que va entre ± 20 g/gn del modelo (región verde). En cuanto

al siguiente rango de ± 60 g/gn (región de color rojo) hay tres puntos, dos de las soluciones del crudo V con ciclohexano, y uno de los niveles del benceno con el crudo T. Finalmente se observan tres puntos que se alejan considerablemente del modelo lineal, pertenecientes a dos niveles de las combinaciones de benceno con crudo T y uno de los puntos es de las combinaciones de ciclohexano con crudo V. Dos de los puntos que más se alejan son los influenciados por los casos aberrantes como se logra apreciar en la Figura 17, dónde se presenta la diferencia entre las réplicas por nivel.

Solo el 50% de los niveles tiene diferencia una menor a 20 g/gn entre sus réplicas.

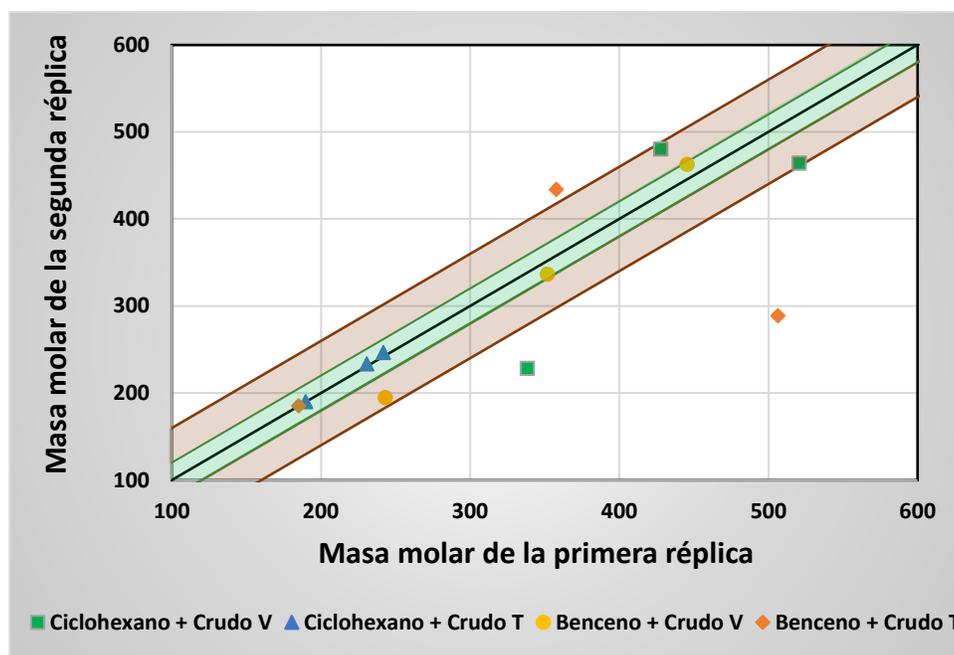


Figura 17 Concordancia entre réplicas.

Para aumentar el grado de concordancia y que este sea más representativo se requiere:

- Realizar muestreo pareado, a través de alícuotas o mezclas de mayor volumen escalando las concentraciones para las soluciones a evaluar y posteriormente tomar el volumen sugerido de muestra para la prueba (3 ml).
- Utilizar elementos de alta precisión en las determinaciones volumétricas para disminuir la influencia del error asociado a este factor.
- Aumentar el número de réplicas.

3.7. Idealidad de las soluciones

Recordando que el parámetro de solubilidad es una escala que de cierta manera se utiliza como un indicativo de la afinidad entre sustancias, y representa el nivel adherencia intermolecular para cada sustancia en particular. Se debe considerar que, mientras menor sea la diferencia entre los parámetros de solubilidad de los componentes de una mezcla más ideal es la solución de dichos componentes. La Tabla 18 presenta las diferencias absolutas entre las estimaciones de los parámetros de solubilidad de los crudos, con los parámetros de los solventes encontrados en la literatura.

Basado en los parámetros de solubilidad antes de ejecutar el diseño experimental, se esperaba mejor solvencia teórica de ambos crudos con el benceno comparado a la afinidad que podían alcanzar con el ciclohexano, particularmente se suponía mejor comportamiento para el crudo V con el benceno. En el caso del ciclohexano se esperaba alcanzar mayor afinidad con el crudo T comparada a la que podría alcanzar dicho solvente con el crudo V.

Tabla 18 Diferencias absolutas entre parámetros de solubilidad.

	Ciclohexano 16.80 Mpa ^{0.5}	Benceno 18.51 Mpa ^{0.5}
Crudo T 17.81 Mpa ^{0.5}	1.01	0.70
Crudo V 18.78 Mpa ^{0.5}	1.98	0.27

En las secciones anteriores se ha analizado la variación entre réplicas y niveles, aunque desde un punto de vista más estadístico del que se pretende realizar en esta sección; por lo que, puede considerarse este apartado como un complemento desde un ángulo más conceptual. Ahora bien, para iniciar es necesario resumir que, en los resultados estadísticos se encontró que las concentraciones de crudo utilizadas alteran los cálculos de las masa molares; los ANVA que contradicen esta conclusión no tienen los sustentos estadísticos al no cumplir con el supuesto de igualdad de varianza, es decir, no tienen la evidencia suficiente para refutar dicha tesis.

Con los gráficos de caja presentados en la Figura 18 se puede observar el grado de variación por nivel y tratamiento, por ende, ayuda a identificar visualmente las afinidades entre crudos y solventes. Se observa claramente que en dos ANVA la masa molar disminuye a medida que aumenta la concentración de solvente (Ver Figura 18 a y c). En el caso de las soluciones de

benceno con el crudo T, la tendencia no es tan clara debido al caso aberrante. Las mezclas de ciclohexano y crudo T no muestran dicha tendencia, generando incertidumbre que tal vez puede ser respondida por falla experimental o que tal vez se alcanzaron concentraciones en las que se puede presumir un mejor comportamiento de mezcla ideal.

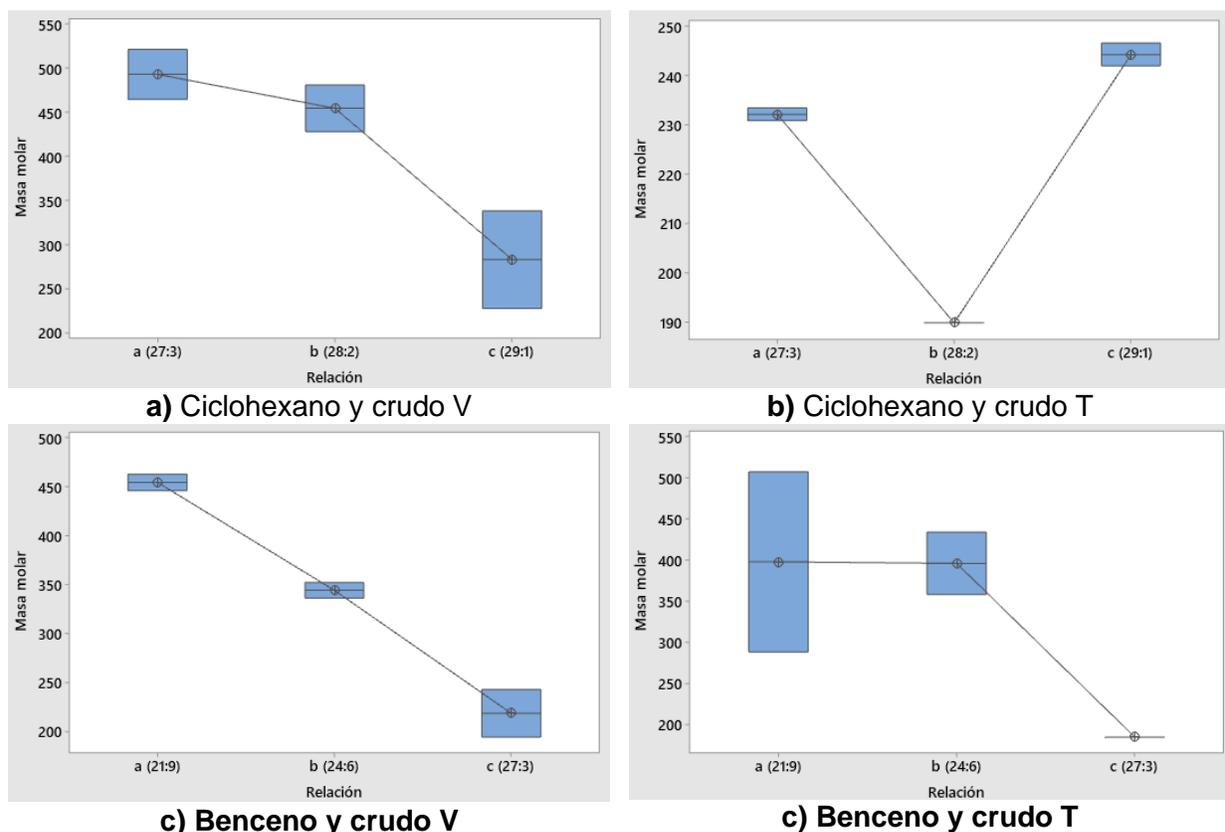


Figura 18 Diagramas de caja.

Los gráficos de embudo son otros diagramas que permiten observar la variación entre niveles, los cuales se presentan en la Figura 19. Se observa con mayor claridad la tendencia de obtener masas molares más altas a mayor concentración de crudo. Algunas réplicas se encuentran un poco alejadas de la tendencia, como la segunda del crudo V con ciclohexano (ver Figura 19 a), o la segunda del benceno con el crudo T (ver Figura 19 b). Se aprecia que, las dos réplicas de las soluciones de ciclohexano con el crudo T en la proporción c, están por encima de las proporciones a y c, además que, la diferencia entre las diferentes mediciones es menor comparada a la variación que tienen las otras combinaciones de solvente y crudo. Por lo que, se puede considerar que, para los presentes resultados experimentales la combinación de ciclohexano con el crudo T, tienen mayor afinidad, seguido por las combinaciones de ciclohexano

con el crudo V. Es un resultado que en cierta medida es contrario a lo que se esperaba inicialmente partiendo de los parámetros de solubilidad.

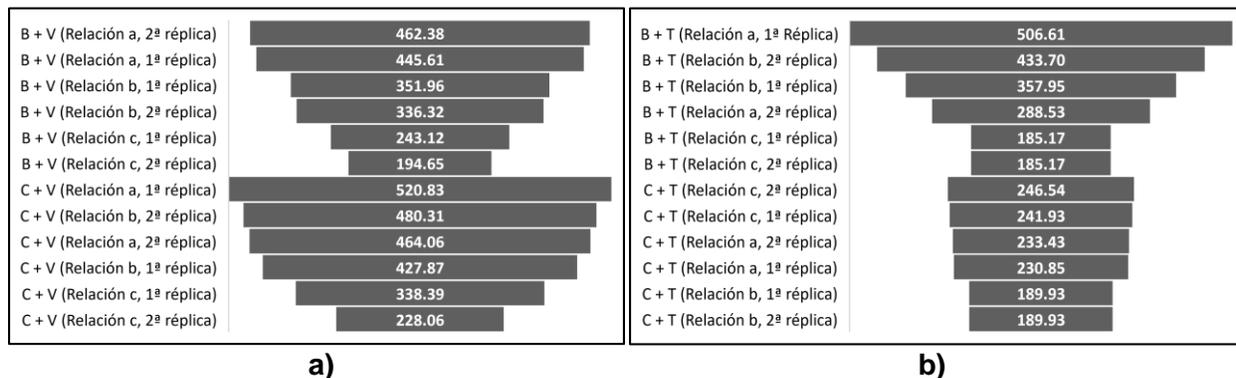


Figura 19 Gráficos de embudo para la masa molar.

Para comprobar de manera numérica la variación entre y dentro de los niveles, se extraen los datos correspondientes a las desviaciones estándar agrupadas y por nivel provenientes de la Tabla 12, estos resultados se muestran en la Tabla 19.

Tabla 19 Desviación estándar agrupada y por nivel.

		Crudo V		Crudo T	
		a)		b)	
Ciclohexano	Relación	Desviación estándar (σ)		Relación	Desviación estándar (σ)
	a (27:3)	40.10		a (27:3)	1.83
	b (28:2)	37.10		b (28:2)	0.00
	C (29:1)	78.00		C (29:1)	3.26
		Desviación estándar agrupada = 54.9910		Desviación estándar agrupada = 2.15690	
Benceno	Relación	Desviación estándar (σ)		Relación	Desviación estándar (σ)
	a (21:9)	11.86		a (21:9)	154.00
	b (24:6)	11.06		b (24:6)	53.6.00
	c (27:3)	34.30		c (27:3)	0.00
		Desviación estándar agrupada = 21.8896		Desviación estándar agrupada = 94.2462	

Al observar la columna la desviación estándar por nivel se observa que en dos de los análisis de varianza, puntualmente las mezclas del crudo V con ciclohexano y con benceno (ver Tabla 19 a y c), tiene valores más altos en la proporción con mayor concentración de solvente. Las combinaciones del crudo T con ciclohexano presentan las desviaciones más pequeñas, tanto individualmente en cada nivel como agrupadas y recordando que es la combinación que presenta mayor afinidad se podría sospechar que estas mezclas presentan un comportamiento más ideal,

ya sea por las características de las sustancias y/o por las concentraciones. Las combinaciones con más variación entre niveles o desviaciones agrupadas más altas son las que combinaciones que se ven afectadas por casos aberrantes (ver Tabla 19 a y d).

En este punto es necesario recordar dos aspectos clave para la determinación de la masa molar por crioscopia:

1. El modelo parte de considerar que las mezclas de solvente y crudo se describen como ideales bajo el cumplimiento de las leyes de Raoult y de Dalton. Las soluciones no ideales presentan desviaciones positivas o negativas dependiendo de las interacciones intermoleculares.
2. El modelo crioscópico es aplicable para soluciones altamente diluidas.

En este sentido, surgen algunas preguntas:

1. ¿Cuál es el tipo de desviación que presentan las diferentes combinaciones de solvente y crudo?
2. ¿Las concentraciones de solvente utilizadas son muy bajas para aplicar el método crioscópico?

Aunque se quisiera dar respuesta a las incógnitas anteriormente expuestas, están por fuera del alcance de este proyecto, debido a que habría que implementar un diseño experimental más robusto, sin embargo, es posible establecer algunos análisis e hipótesis:

1. Frente a la primera pregunta:

En el modelo crioscópico la masa molar es inversamente proporcional a la disminución de la temperatura de fusión (ver ecuación (1.26)). De igual manera, la caída en la temperatura de fusión es directamente proporcional a la diferencia de presión de vapor generada por el soluto. En consecuencia, la masa molar es inversamente proporcional a la variación de la presión de vapor. Obtener una masa molar más alta de la esperada con el modelo crioscópico indica que la presión de vapor de mezcla está por encima del modelo ideal, siendo posible establecer como hipótesis que las combinaciones de solvente y crudo presentan desviación positiva, este planteamiento que no se logra determinar con los resultados obtenidos.

2. Frente a la segunda pregunta:

Considerando que, el ciclohexano mostró mejor afinidad con el crudo T, y teniendo en cuenta que, la variación obtenida entre las mediciones de esta combinación no supera los 60 g/gn, es probable establecer como hipótesis que, las concentraciones de solvente utilizadas en este estudio sean inferiores a las necesarias para aplicar el modelo crioscópico. Por lo que se considera que un buen punto de partida para encontrar concentraciones volumétricas óptimas de solvente es utilizando por encima del 96 % para el ciclohexano y del 90 % para el benceno. A la hora de evaluar o establecer la concentración es recomendable considerar la precisión de los elementos de medición, ya que, como se explicó anteriormente en la sección 3.5.1, puede enmascarar o afectar las determinaciones de la masa molar.

Para poder verificar o refutar las hipótesis planteadas se recomienda:

- Realizar un trabajo estadístico con mayor número de pruebas, evaluando más niveles con más réplicas para cada uno, algo que estuvo fuera del alcance de esta investigación por condiciones de tiempo y recursos.
- Evaluar la idealidad de las soluciones de las diferentes combinaciones de solvente-crudo con pruebas de presión de vapor a una temperatura fija y diferentes concentraciones, considerando una temperatura que evite pérdida de componentes volátiles.
- Implementar un diseño factorial completamente aleatorio para diferentes relaciones con por lo menos cinco réplicas para cada concentración disminuyendo así el error estadístico tipo beta (aceptar la hipótesis nula cuando realmente es falsa).

Realizar un mayor número de pruebas podría servir para descartar o mejorar correlaciones, e incluso presentar nuevos modelos que predigan el comportamiento con mayor precisión; sin olvidar que también podría llegar a comprobar la exactitud de los métodos experimentales.

3.8. Otras fuentes de error en las determinaciones crioscópicas

3.8.1. Calibración

El uso de instrumentos de medición no calibrados puede generar errores considerables, especialmente con los tamaños de muestra utilizados en esta investigación. El efecto de falta de calibración puede ser mayor en las determinaciones volumétricas. En el caso de la temperatura,

se utilizan los deltas o cambios de temperatura de fusión. Por lo que, es posible utilizar un sensor que presente un valor de temperatura diferente siempre y cuando responda a los cambios de manera correcta, es decir cuando el valor cero o de referencia no es correcto. Por ejemplo, si a una temperatura ambiental de 24 °C el sensor marca 30 °C, y al registrar la temperatura de fusión de un solvente marca seis grados por encima del valor real. Aunque la variación es fácil de corregir en la programación del Arduino.

En cuanto a los elementos de medición volumétrica se considera que pueden afectar con mayor influencia los resultados, por lo que es recomendable cerciorarse si la calibración presentada para estos elementos aplica para las condiciones de laboratorio. En el caso de las pipetas por ejemplo, se gradúan a una temperatura determinada. De igual manera, se debe evitar utilizar pipetas que no han sido bien conservadas o que se encuentran contaminadas con otras sustancias, por lo que se pueden generar errores en las mediciones.

3.8.2. Efectos de meta estabilidad

En el ejercicio práctico se observó una especie de acumulación energética inversa. Este efecto es reconocido como estado metaestable o líquido subenfriado. Durante la fase de pruebas previas varias muestras alcanzaron temperaturas inferiores al valor esperado de fusión, pero conservando su estado en fase líquida, posteriormente al generar una especie de cambio, por ejemplo agitando, la muestra empezaba a congelarse, y la temperatura subía rápidamente, hasta un pico por debajo de la temperatura de fusión esperada, posteriormente la temperatura de la muestra disminuía nuevamente a una velocidad de enfriamiento diferente a la que había tenido inicialmente, como se observa en la Figura 20 a (el baño de temperatura de la muestra de benceno sin agitación era mucho menor a la muestra con agitación).

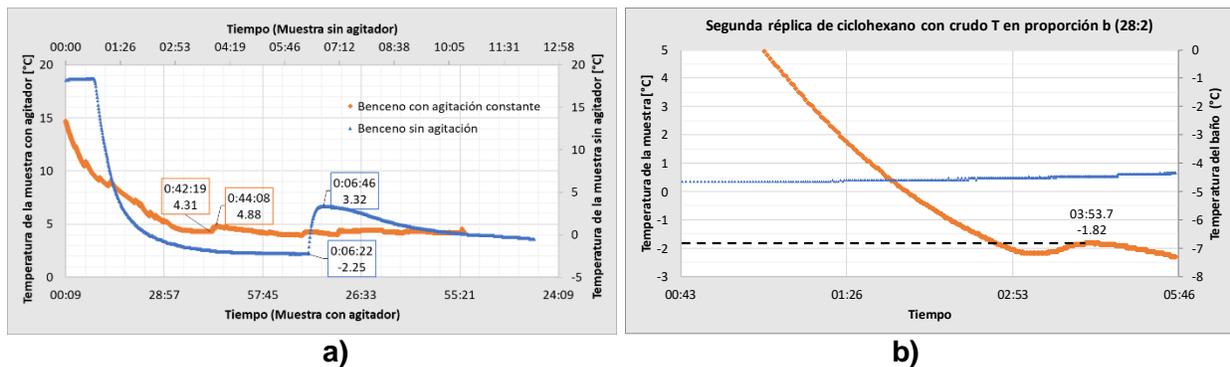


Figura 20 Muestras en estados metaestables.

En algunos casos el congelamiento de la muestra era parcial, en otros la muestra se congelaba completamente. El estado metaestable tiene menor probabilidad de presentarse y/o impacto cuando se disminuye el tamaño de muestra, se aplica agitación variable y se utiliza un baño de temperatura que no se encuentre muy por debajo de la temperatura de fusión esperada como se observa en la Figura 20 b. Por las observaciones realizadas se infiere que una agitación a ritmo constante también puede permitir que se generen estados de meta estabilidad.

3.8.3. Composición variable y procesos de muestreo de crudo

Hay que considerar que el crudo es de composición heterogénea y variable. Generalmente en los yacimientos la composición varía de un pozo a pozo, e incluso en un mismo pozo de un día a otro, especialmente cuando se aplican métodos de recobro químicos y/o térmicos. Por otro lado, pueden presentarse procedimientos de muestreo poco confiables tanto en campo como en el laboratorio.

3.9. Comparación de metodologías

En la Tabla 20 se comparan los resultados experimentales (crioscopía y osmometría) con los valores obtenidos por las correlaciones de la sección 1.5.1.

Tabla 20 Comparativo de resultados.

Crudo	Relación	Masa molar experimental		Masa molar por correlaciones				
		Crioscopia (Promedio por nivel)		Osmometría	Cragoe (1929)	Standing (1977)	Isehunwa y Falade (2007)	Adetoyi et al (2013)
		Solvente						
		C	B					
T	a	232.14	397.57	616.698	247.39	171.9	112.92	144.68
	b	189.93	395.83					
	c	244.24	185.17					
Promedios		222.10	326.19					
V	a	492.45	454.00	556.432	351.85	187.96	160.68	171.32
	b	454.09	344.14					
	c	283.23	218.89					
Promedios		409.92	339.01					

Comparando los diversos resultados, es probable que las masa molares de los crudo T y V sean inferiores a 250 y 300 g/gn respectivamente. Pero no se logra establecer con buen nivel de confianza. Cabe destacar que los resultados de osmometría son demasiado altos para considerarlos representativos, es probable que estén influenciados por la no idealidad de las soluciones y/o factores externos durante la experimentación.

Establecer un método como el más indicado sería poco confiable debido a varias consideraciones, algunas que se han venido explicando a lo largo de los análisis, pero se permite resumir en tres aspectos principales:

1. Hay incertidumbre en cuanto a la información utilizada por los autores de las correlaciones, puesto que usualmente las correlaciones se ajustan bien a datos con los que se elabora la correlación, pero no siempre alcanzan buena precisión a la hora de predecir el comportamiento de otros datos; es decir, se ajustan a los crudos y en algunos casos a los petróleos de las zonas de donde se tomaron los datos para elaborar el modelo, pero, dichos modelos pueden no representa crudos de otros lugares. Aun así, son de utilidad para tener estimaciones.
2. Tanto el método crioscópico como el de osmometría se basan en soluciones ideales (es decir que las soluciones se describen bajo las leyes de Raoult y de Dalton), algo que genera incertidumbre teniendo en cuenta la tendencia mostrada por los resultados en esta investigación.
3. Los resultados experimentales son relativamente pocos como para estudiar la idealidad de las soluciones, al igual que la repetibilidad y reproductibilidad con buena representación del promedio global de masa molar para los crudos estudiados.

Definir el tipo o las características de los crudos para los que se puede aplicar la metodología de crioscopia y de VPO no entró en el alcance de esta investigación, sin embargo, a nivel personal se considera que puede ser aplicable a crudos cuyas mezclas con los solventes se comportan bajo la Ley de Raoult y Dalton o que tenga una desviación mínima. Por otro lado es necesario resaltar que, las mediciones para crudos muy livianos pueden no tener alto grado de exactitud por la volatilidad como lo mencionó AlMatouq (2016), mientras que Rojas (2009) obtuvo resultados no reproducibles para crudos pesados, pero con mayor estabilidad para crudos livianos utilizando el método crioscópico basado en DSC.

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1. CONCLUSIONES

Se presentaron los métodos para determinar la masa molar del crudo, junto con los principios fisicoquímicos de las propiedades coligativas asociados a las metodologías aplicadas.

Se obtuvo un listado con ocho solventes propicios para la determinación de la masa molar de crudos por crioscopia. No se definió la mejor proporción de solvente-crudo. Para encontrar las concentraciones volumétricas de solvente óptimas, se sugiere como punto de partida para el ciclohexano el 95% y para el benceno desde el 90%. Según las condiciones estudiadas se definió que el volumen de muestra más conveniente es de 3 ml. Se desarrollaron pruebas de laboratorio para determinar la masa molar dos crudos mediante crioscopia, lo que permitió elaborar un protocolo y un montaje de fácil acceso junto con algunas recomendaciones para su optimización. Se presentó un modelo de análisis estadístico – teórico para los resultados.

Al establecer comparaciones entre los resultados de las pruebas crioscópicas con determinaciones obtenidas por presión de vapor osmótica (VPO) y algunas correlaciones, se determinó que los resultados de osmometría no fueron representativos, pues, alcanzaron valores significativamente superiores a los demás valores obtenidos teórica y experimentalmente. En cuanto a las correlaciones se deduce que permiten estimar las masas molares con amplia desviación. Los resultados crioscópicos no permitieron determinar las masas molares de los crudos estudiados con precisión, posiblemente por el no cumplimiento de las leyes de Raoult y de Dalton; y/o debido a que las concentraciones utilizadas no fueron las adecuadas, aunque, en la combinación del ciclohexano con el crudo T se sospecha una tendencia o un comportamiento más ideal respecto a las demás asociaciones de solvente - crudo.

Se rechazó la hipótesis nula en dos de los cuatro ANVA realizados, mientras que para los otros dos análisis se evidenció el error estadístico tipo II (aceptar la hipótesis nula cuando es falsa), causados por valores atípicos que se desviaron considerablemente. Se comprobaron los

supuesto de normalidad, no se cumplió el supuesto de igualdad de varianza y no se logró comprobar ni refutar con claridad el supuesto de independencia. Los análisis de varianza influenciados por valores atípicos presentaron sobre ajuste o incapacidad para predecir otros resultados fuera de los datos utilizados para el modelo; incluso, uno de estos ANVA ni siquiera se ajustó a los resultados obtenidos.

Como posibles fuentes de error en las determinaciones crioscópicas se discutió sobre la precisión y calibración de instrumentos de medición, estados de meta estabilidad, composición y procesos de muestreo de crudos. Se encontró que los niveles afectados por casos aberrantes tienen variación mayor a la precisión del sensor de temperatura. Los coeficientes de Kendall y de correlación intraclase (CCI) mostraron concordancias muy fuertes en los dos ANVA que no se vieron influenciados por valores atípicos. En los otros dos análisis las concordancias fueron moderadas y altas. Los diagramas de Bland-Altman revelaron comportamiento de heterocedasticidad en todos los casos. El 50% de todos los niveles presentaron diferencias menores a 20 g/gn entre réplicas. La combinación de ciclohexano con el crudo T exhibió menor variabilidad agrupada y por niveles. Se presentaron recomendaciones para aumentar la repetibilidad en los resultados.

El análisis sobre la idealidad de las soluciones entre crudos y solventes arrojó que los resultados se alejaron un poco de la tendencia teórica esperada a partir de los parámetros de solubilidad. Se encontró mejor afinidad entre la combinación del crudo T con el ciclohexano, seguidamente por la del benceno con el crudo V. Los resultados de este análisis llevaron a cuestionar y postular hipótesis sobre el cumplimiento de las leyes de Raoult y de Dalton en las mezclas evaluadas, además de las proporciones de solvente y crudo utilizadas.

4.2. RECOMENDACIONES

Evaluar la idealidad de las mezclas: Para evaluar que tan ideal es la solución de un crudo y un solvente, se puede desarrollar pruebas de presión de vapor a una temperatura fija para diferentes relaciones de solvente y crudo, de igual manera es posible relacionar estos resultados como presión osmótica y determinar la masa molar a partir de dichos resultados.

Optimización del montaje: Uno de los aspectos importantes para optimizar el montaje es utilizar un sensor con mayor precisión y mejor resolución, para obtener mediciones más confiables a mayor velocidad de lectura, con el objetivo de observar mejor el pequeño periodo en que la muestra alcanza la región de calor sensible. También se puede desarrollar un código de programación que registre la temperatura del arduino directamente en un documento Excel o en programación por bloques para visualizar la temperatura en tiempo real. Uno de los retos que no se logró alcanzar fue mantener la temperatura del baño estable o controlada. Adicionalmente es posible implementar un montaje que permita observar la muestra, para tener mayor certeza sobre el punto de fusión de la mezcla.

Optimización del método:

- **Selección del solvente:** En cuanto a la selección del solvente se recomienda utilizar el que se encuentre más distante por debajo del punto crítico, para que la región de calor latente de fusión se pueda apreciar con mayor facilidad. Un solvente que se presuma mejor solvencia con el crudo que se va a realizar el experimento es más propenso a cumplir las leyes de Raoult y de Dalton, bajo la cual se estable el método.
- **Estimación de resultados:** Estimar la masa molar con los métodos ASTM, por correlaciones y por promedio molar (cuando se tiene esta información por ejemplo de un reporte PVT); permite calcular aproximaciones de las temperaturas de fusión esperadas, lo que puede ser útil cuando la elaboración del montaje conlleve a mantener estable la temperatura del baño o del medio al cual se someterá la muestra. Además que, estimar los resultados esperados puede ayudar a establecer las proporciones de solvente y crudo; sin olvidar que permite comparar los resultados por diferentes métodos experimentales y teóricos.

- **Elaboración de mezclas:** Para reducir la incertidumbre que conlleva la precisión de los elementos de medición volumétrica, se puede realizar alícuotas de las soluciones a evaluar, o utilizar elementos de alta precisión como pipetas o tituladores digitales.
- **Baño de temperatura:** Cuando la muestra se somete a temperaturas demasiado bajas, puede ser más complicado establecer la temperatura de fusión, puesto que disminuye el tiempo durante el cual la solución se encuentra en transición de fases.
- **Evaluar concentraciones más altas de solvente:** Partiendo de los resultados obtenidos es recomendable evaluar proporciones de solvente - crudo mayores a las utilizadas en esta investigación, pero teniendo presente las implicaciones de la precisión de los instrumentos de medición.

Aumentar la representación estadística: es necesario aumentar el número de pruebas para disminuir el error asociado tanto a la parte experimental como a la posibilidad de aceptar la hipótesis nula cuando es falsa, con esto se lograría desarrollar un mejor análisis estadístico; un número recomendado de réplicas según Gutiérrez y Vara (2008) es 8 por nivel de estudio para cada factor.

5. REFERENCIAS.

Abbott, S. (2017). Solubility Science: Principles and Practice. Electronic Book, 109–110.
<https://www.stevenabbott.co.uk/practical-solubility/the-book.php>

Adetoyi, G., Isehunwa, S., y Oguamah, I. (2013). Experimental determination of the molecular weight of some binary mixtures and petroleum liquids. *Canadian Journal of Pure y Applied Sciences*.
http://ir.library.ui.edu.ng/bitstream/123456789/2916/1/%2810%29ui_art_isehunwa_experimental_201302a.pdf

Aigbodion, A. I., y Pillai, C. K. S. (2001). Synthesis and molecular weight characterization of rubber seed oil-modified alkyd resins. *Journal of Applied Polymer Science*, 79(13), 2431–2438. [https://doi.org/10.1002/1097-4628\(20010328\)79:13<2431::AID-APP1050>3.0.CO;2-A](https://doi.org/10.1002/1097-4628(20010328)79:13<2431::AID-APP1050>3.0.CO;2-A)

Al Matouq, H. (2016, December 6). Molecular weight correlation for crude oil in the fields of Saudi Arabia. *Society of Petroleum Engineers - SPE Heavy Oil Conference and Exhibition 2016*.
<https://doi.org/10.2118/184113-ms>

Alboudwarej, H., Akbarzadeh, K., Beck, J., Svrcek, W. Y., y Yarranton, H. W. (2003). Regular solution model for asphaltene precipitation from bitumens and solvents. *AIChE Journal*, 49(11), 2948–2956. <https://doi.org/10.1002/aic.690491124>

Ashby, C. E., Reitenour, J. S., y Hammer, C. F. (1957). The molecular structure of polyethylene. VIII. Number-average molecular weight by Cryoscopy. *Journal of the American Chemical Society*, 79(19), 5086–5088. <https://doi.org/10.1021/ja01576a003>

Ashrafi, M., Souraki, Y., Karimaie, H., Torsaeter, O., y Bjorkvik, B. J. A. (2011). Experimental PVT

property analyses for Athabasca bitumen. *Society of Petroleum Engineers - Canadian Unconventional Resources Conference 2011, CURC 2011*, 1, 393–407. <https://doi.org/10.2118/147064-ms>

ASTM International. (s.f.-a). *ASTM D2502 – 14 Standard test method for estimation of mean relative molecular weight mass of petroleum oils from viscosity measurements*. <https://doi.org/10.1520/D2502-14.2>

ASTM International. (s.f.-b). *ASTM D2503 – 92 Standard test method for relative molecular mass (molecular weight) of hydrocarbons by thermoelectric measurement of vapor pressure*. <https://doi.org/10.1520/mnl10889m>

ASTM International. (s.f.-c). *ASTM D2878 – 10 Standard test method for estimating apparent vapor pressures and molecular weights of lubricating oils 1*. <https://doi.org/10.1520/D2878-10R16.2>

Atkins, P. (1998). *Química Física* (VI).

Atkinson, G., y Nevill, A. (1998). Statistical Methods For Assessing Measurement Error (Reliability) in Variables Relevant to Sports Medicine. *Sports Medicine (Auckland, N.Z.)*, 26, 217–238. <https://doi.org/10.2165/00007256-199826040-00002>

Burke, J. (1984). Solubility parameters: theory and application. In *The book and paper group annual* (3rd ed.). The Book and Paper Group of the American Institute for Conservation. <http://cool.conservacion-us.org/coolaic/sg/bpg/annual/v03/bp03-04.html>

Chang, R., y College, W. (2002). *Química general* (VII). <https://doi.org/9789701038949>

Cheméo. (s.f.). *Physical properties*. Retrieved August 2, 2019, from <https://www.chemeo.com/>

Correra, S., Merlini, M., Di Lullo, A., y Merino-Garcia, D. (2005). *Estimation of the solvent power of crude oil from density and viscosity measurements*. 44(24), 9307–9315. <https://doi.org/10.1021/ie0507272>

Cragoe, C. (1929). Thermal properties of petroleum products. Vol 13. In *MISCELLANEOUS*

PUBLICATION. U.S. Government Printing Office.

- Dolomatov, M. Y., y Yarmukhametova, G. U. (2009). Determining the mean molecular mass for crude oil and oil residues from color characteristics. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 45(4), 288–293. <https://doi.org/10.1007/s10553-009-0139-1>
- Dos Santos, A. R., Vidotti, E. C., Silva, E. L., Maionchi, F., y Hioka, N. (2002). Determinação da massa molar por crioscopia: terc-butanol, um solvente extremamente adequado. *Química Nova*, 25(5), 844–848. <https://doi.org/10.1590/s0100-40422002000500022>
- Ewert, C. (s.f.). *Mol: ¡una nueva definición!* . Retrieved February 10, 2021, from <https://cpqcol.gov.co/mol-una-nueva-definicion/>
- Fenske, M. R., Mccluer, W. B., y Cannon, M. R. (1934). Hydrocarbon Oils: Molecular weights by the cryoscopic method and from thermal data. *Industrial and Engineering Chemistry*, 26(9), 976–980. <https://doi.org/10.1021/ie50297a017>
- Fornaso, C., Bamonte, E., Monteserin, H., Landau, L., Di Giacomo, M., Mastrángelo, M., Torres, N. M., y Erasquin, P. (2018). Fuerzas intermoleculares y propiedades físicas de compuestos orgánicos Una estrategia didáctica. *Educación Química*, 16(4e), 129. <https://doi.org/10.22201/fq.18708404e.2005.4e.66076>
- Garrido, V., Stangeland, P., y Redondo, S. (2006). *Principios de la criminología* (III), pp. 118–129).
- Guieze, P., y Williams, J. M. (1984). Determination of the molar mass of petroleum distillation residues using gel permeation chromatography. *Journal of Chromatography A*, 312(C), 261–272. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)92780-3](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)92780-3)
- Gutiérrez, H., y Vara, R. (2008). *Análisis y diseño de experimentos* (II).
- Hansen, C. (s.f.). *Hansen solubility parameters*. Retrieved August 4, 2020, from <https://www.hansen-solubility.com/HSP-science/Hildebrand-parameters.php>
- Hansen, C. (1967). The three dimensional solubility parameter and solvent diffusion coefficient. their importance in surface coating formulation. *J. Paint Technology*, 104. <https://www.hansen-solubility.com/contents/HSP1967-OCR.pdf>

- Harper, D. (1994). Some comments on the repeatability of measurements. *Ringing and Migration*, 15(2), 84–90. <https://doi.org/10.1080/03078698.1994.9674078>
- Isehunwa, O. S., y Falade, G. K. (2007, April 4). Improved characterization of heptanes-plus fractions of light crudes. *Nigeria Annual International Conference and Exhibition*. <https://doi.org/10.2118/111918-MS>
- Jaramillo, O. (2007). *Presión de vapor*. <http://www.cie.unam.mx/~ojs/pub/Liquid3/node6.html>
- KNAUER Wissenschaftliche Geräte GmbH. (2007). *K-7000 Vapor Pressure Osmometer User Manual*. 49(V7109). https://www.knauer.net/Dokumente/osmometers/manuals/v7109_m_eg_os_k-7000.pdf
- Lan, T. Y., y Du, H. J. (2019). The evaluation of molecular weight of polymers with the terminated boron dipyrromethene using end-group analysis. *Chemical Papers*, 73(6), 1347–1356. <https://doi.org/10.1007/s11696-019-00687-z>
- Linstrom, P., y Mallard, W. (2018). *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899*. <https://doi.org/https://doi.org/10.18434/T4D303>
- Martínez, G., Cortés, M., y Pérez, A. (2016). Metodología para el análisis de correlación y concordancia en equipos de mediciones similares. *Revista Universidad y Sociedad*, 8(4), 65–70. <http://rus.ucf.edu.cu/>
- Miller, R. G., Bowles, C. Q., Chappelow, C. C., y Eick, J. D. (1998). Application of solubility parameter theory to dentin-bonding systems and adhesive strength correlations. *Journal of Biomedical Materials Research*, 41(2), 237–243. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4636\(199808\)41:2<237::AID-JBM8>3.0.CO;2-J](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4636(199808)41:2<237::AID-JBM8>3.0.CO;2-J)
- Minitab. (s.f.). *Tabla de resumen del modelo para ANOVA de un solo factor*. Retrieved November 24, 2020, from <https://support.minitab.com/es-mx/minitab/19/help-and-how-to/statistical-modeling/anova/how-to/one-way-anova/interpret-the-results/all-statistics-and-graphs/model-summary-table/#r-sq-pred>

- Molina, M. (2015). *Otra piedra con la que no tropezar. El método de Bland-Altman para medir acuerdo*. <https://anestesiario.org/2015/otra-piedra-con-la-que-no-tropezar-el-metodo-de-bland-altman-para-medir-acuerdo/>
- Pearson, A., Shankland, N., y Salole, E. G. (1986). The molecular weight of liquid paraffin by cryoscopy. *International Journal of Pharmaceutics*, 34(1–2), 185–186. [https://doi.org/10.1016/0378-5173\(86\)90030-X](https://doi.org/10.1016/0378-5173(86)90030-X)
- Rojas, C. (2009). *Determinación de pesos moleculares de crudos crudos y fracciones petrolíferas*. Universidad Del Rey Juan Carlos.
- Saboktakin, M. R., Namazi, H., y Entezami, A. A. (1993). Determination of the molecular weight of polyacrylamide fractions by osmometry. *Iranian Journal of Polymer Science y Technology*, 2(2), 98–102. <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.558.8576yrep=rep1ytype=pdf>
- Schlumberger. (2003). Schlumberger oilfield glossary. *Choice Reviews Online*, 41(03), 41-1297-41–1297. <https://doi.org/10.5860/choice.41-1297>
- Silva, N. D. L. Da, Batistella, C., Filho, R. M., y Maciel, M. R. W. (2011). Determination of castor oil molecular weight by vapour pressure osmometry technique. *Chemical Engineering Transactions*, 24, 601–606. <https://doi.org/10.3303/CET1124101>
- Standing, M. (1977). Volumetric and Phase Behavior of Oil Field Hydrocarbon Systems. In *Society of Petroleum Engineers of Aime*.
- Tuemmler, F. D. (1969). Petroleum. *Analytical Chemistry*, 41(5), 152–189. <https://doi.org/10.1021/ac60274a005>
- Vargas, F. M., y Chapman, W. G. (2010). Application of the One-Third rule in hydrocarbon and crude oil systems. *Fluid Phase Equilibria*, 290(1–2), 103–108. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378381209005159?via%3Dihub>

6. ANEXOS

6.1. PROTOCOLO PARA DETERMINAR LA MASA MOLAR DEL CRUDO MEDIANTE CRIOSCOPIA

La masa molar por crioscopia se puede calcular a partir de concentraciones másicas o volumétricas. En el primer caso se requiere conocer la molalidad; en el segundo las fracciones volumétricas y las densidades de los componentes de la solución. Este protocolo está desarrollado para implementar los cálculos a partir de las concentraciones volumétricas. El modelo aplica para soluciones muy diluidas bajo las leyes de Raoult y de Dalton.

1. Determinar las densidades a la temperatura del laboratorio de los componentes de la mezcla.
2. Llevar el baño de temperatura por debajo de -4°C .
3. Preparar alícuotas o en su defecto las muestras según el orden del diseño experimental.
4. Depositar el tamaño recomendado de muestra (3 mililitros) en un tubo de ensayo de 15 cm.
5. Ubicar una termocupla en el baño de temperatura y la otra en la muestra.
6. Iniciar el registro de la temperatura y tiempo con el arduino
7. Introducir el tubo de ensayo con la muestra en el baño de temperatura, de manera que quede suspendido en el recipiente y apartado de las paredes. El agarre o sostén del tubo puede ser a través de la tapa para el baño de temperatura o con la ayuda de soporte y sujetador.
8. Inmediatamente se ubica la muestra en el baño, se debe empezar a agitar con velocidad variable pero de manera continua con velocidad variable, sin aplicar demasiada presión al movimiento. Cuando el agitador empieza a atorarse en la muestra por la solidificación se puede verificar con el registro de temperatura si ha alcanzado el punto de fusión. El agitador debe ser de un material que no interactúe con los fluidos.
9. Dejar que las muestras alcancen algunos grados por debajo del punto de fusión, para observar más fácilmente la pendiente de la fase sólida, esto es especialmente muy útil cuando la región de calor latente no se aprecia con claridad.

10. Los reportes de temperatura se grafican en escala semilogarítmica. El punto de fusión se alcanza es cuando la solución entra en la zona de calor latente, donde se espera que la temperatura se mantenga constante por un lapso durante el cambio de fases (ver Figura 21a). Cuando la temperatura no se estabiliza, pueden presentarse alguno de los casos mostrados en la Figura 21b, por lo que, la temperatura de fusión se puede aproximar cuando hay un cambio drástico en la tasa de enfriamiento. Cuando se pueden presentar efectos de metaestabilidad generando un líquido subenfriado, como se aprecia en el caso 3 de la Figura 21b, es mejor tomar la temperatura de la parte superior del pico.

Nota: El estado metaestable tiene menor impacto y/o probabilidad de presentarse al disminuir el tamaño de muestra, aplicar agitación variable y cuando la temperatura del baño no se encuentra muy por debajo de la temperatura de fusión de la muestra. La agitación a ritmo constante también puede generar estados metaestables, por lo que es preferible variar la velocidad de agitación.

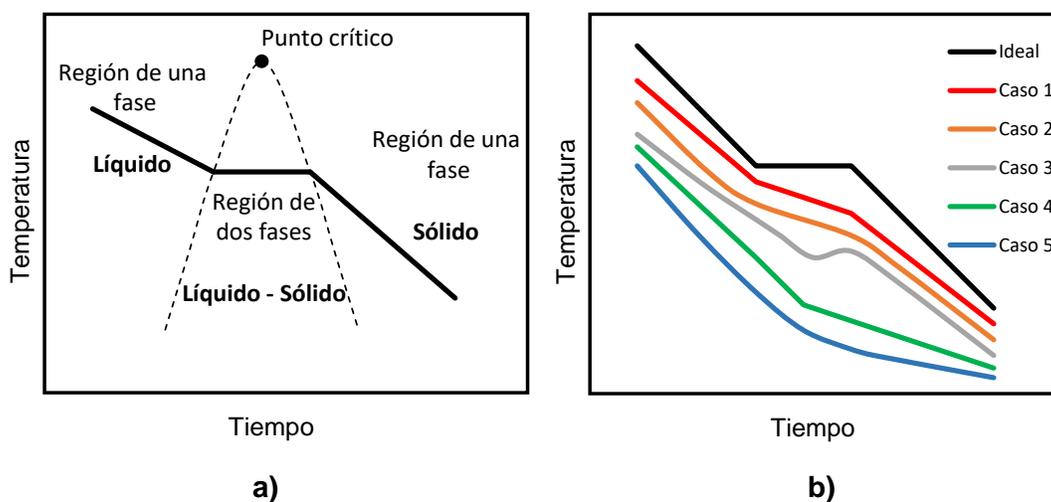


Figura 21 Curvas de enfriamiento.

11. Con la temperatura de fusión se procede a calcular la masa molar con la siguiente ecuación.

$$Masa\ Molecular_{soluta} = \frac{K_f * Volumen_{soluta} * \rho_{soluta}}{\Delta T_f * Volumen_{solvente} * \rho_{solvente}}$$

Dónde, Los volúmenes están en cc, la densidad del soluto en g/cc, la densidad del solvente en Kg/cc, la constante crioscópica del solvente (K_f) en °K/mol. ΔT_f es la diferencia entre la temperatura de fusión del solvente y la mezcla.

6. ANEXOS

6.1. PROTOCOLO PARA DETERMINAR LA MASA MOLAR DEL CRUDO MEDIANTE CRIOSCOPIA

La masa molar por crioscopia se puede calcular a partir de concentraciones másicas o volumétricas. En el primer caso se requiere conocer la molalidad; en el segundo las fracciones volumétricas y las densidades de los componentes de la solución. Este protocolo está desarrollado para implementar los cálculos a partir de las concentraciones volumétricas. El modelo aplica para soluciones muy diluidas bajo las leyes de Raoult y de Dalton.

1. Determinar las densidades a la temperatura del laboratorio de los componente de la mezcla.
2. Llevar el baño de temperatura por debajo de -4°C .
3. Preparar alícuotas o en su defecto las muestra según el orden del diseño experimental.
4. Depositar el tamaño recomendado de muestra (3 mililitros) en un tubo de ensayo de 15 cm.
5. Ubicar una termocupla en el baño de temperatura y la otra en la muestra.
6. Iniciar el registro de la temperatura y tiempo con el arduino
7. Introducir el tubo de ensayo con la muestra en el baño de temperatura, de manera que quede suspendido en el recipiente y apartado de las paredes. El agarre o sostén del tubo puede ser a través de la tapa para el baño de temperatura o con la ayuda de soporte y sujetador.
8. Inmediatamente se ubica la muestra en el baño, se debe empezar a agitar con velocidad variable pero de manera continua con velocidad variable, sin aplicar demasiada presión al movimiento. Cuando el agitador empieza a atorarse en la muestra por la solidificación se puede verificar con el registro de temperatura si ha alcanzado el punto de fusión. El agitador debe ser de un material que no interactúe con los fluidos.
9. Dejar que las muestras alcancen algunos grados por debajo del punto de fusión, para observar más fácilmente la pendiente de la fase sólida, esto es especialmente muy útil cuando la región de calor latente no se aprecia con claridad.

10. Los reportes de temperatura se grafican en escala semilogarítmica. El punto de fusión se alcanza es cuando la solución entra en la zona de calor latente, donde se espera que la temperatura se mantenga constante por un lapso durante el cambio de fases (ver Figura 21a). Cuando la temperatura no se estabiliza, pueden presentarse alguno de los casos mostrados en la Figura 21b, por lo que, la temperatura de fusión se puede aproximar cuando hay un cambio drástico en la tasa de enfriamiento. Cuando se pueden presentar efectos de metaestabilidad generando un líquido subenfriado, como se aprecia en el caso 3 de la Figura 21b, es mejor tomar la temperatura de la parte superior del pico.

Nota: El estado metaestable tiene menor impacto y/o probabilidad de presentarse al disminuir el tamaño de muestra, aplicar agitación variable y cuando la temperatura del baño no se encuentra muy por debajo de la temperatura de fusión de la muestra. La agitación a ritmo constante también puede generar estados metaestables, por lo que es preferible variar la velocidad de agitación.

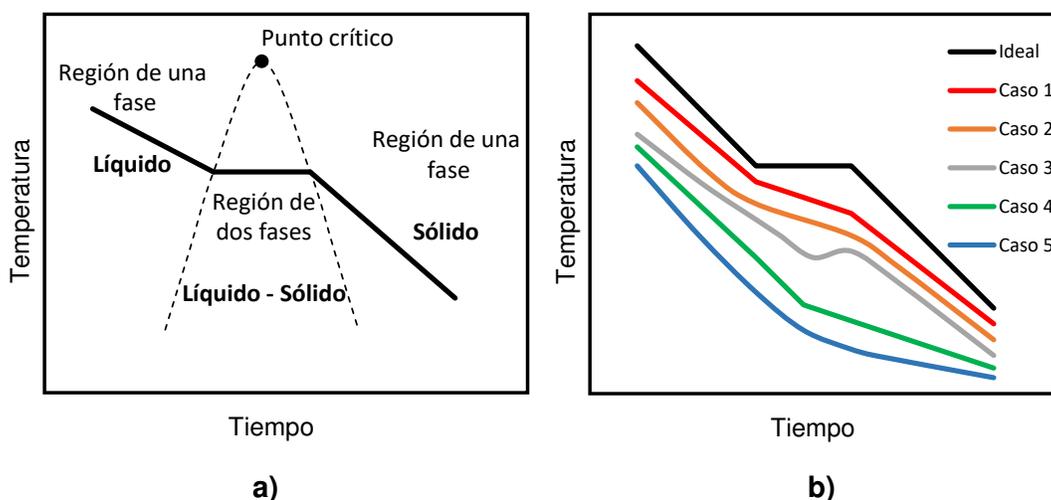


Figura 21 Curvas de enfriamiento.

11. Con la temperatura de fusión se procede a calcular la masa molar con la siguiente ecuación.

$$Masa\ Molecular_{soluta} = \frac{K_f * Volumen_{soluta} * \rho_{soluta}}{\Delta T_f * Volumen_{solvente} * \rho_{solvente}}$$

Dónde, Los volúmenes están en cc, la densidad del soluto en g/cc, la densidad del solvente en Kg/cc, la constante crioscópica del solvente (K_f) en °K/mol. ΔT_f es la diferencia entre la temperatura de fusión del solvente y la mezcla.