

10. Técnicas analíticas aplicadas a la industria petrolera

DOI: [cc.443.10](https://doi.org/10.443/10)

HERIBERTO DÍAZ VELÁZQUEZ*

Resumen

En este capítulo se discuten algunas de las técnicas de análisis más importantes aplicadas en la industria petrolera. Se hace especial énfasis en aquellas técnicas que se dedican a la caracterización estructural de los componentes del crudo, es decir, la identificación de aquellos grupos químicos contenidos en las muestras de petróleo que impactan de manera significativamente en los procesos de su refinación y procesamiento. Se discute brevemente el principio fisicoquímico en el que se fundamenta cada técnica y se describen algunos ejemplos de su aplicación en muestras de crudo. Cabe mencionar que, de las muchas técnicas aplicadas para el análisis del crudo, nos enfocamos principalmente en aquellas que tienen que ver con su composición química. En la última parte del capítulo se discuten brevemente algunas características del análisis físico del petróleo, donde intervienen técnicas que describen las propiedades físicas (térmicas, eléctricas, reológicas, ópticas, etc.), mismas que no son descritas a fondo por el alcance del libro.

Palabras clave: *química analítica, petróleo, caracterización de petróleo, hidrocarburos.*

* Doctor en Ciencias. Investigador en el Instituto Mexicano del Petróleo, México. ORCID: 000-003-1233-6524; Scopus: 57194777349; correo electrónico: hdiaz@imp.mx

Introducción

Las propiedades de los crudos varían considerablemente dependiendo de diversos factores, ya sea el origen geológico (roca fuente, condiciones del yacimiento, fenómenos migratorios), químico (contenido de asfaltenos, ceras, resinas, agua, etc.), lo cual afecta a su vez las propiedades físicas (viscosidad, punto de fluidez, rango de puntos de ebullición, etc.) y la posible formación de emulsiones. Las características de cada crudo serán definitorias al momento de determinar el tipo de aplicación que los derivados de estos crudos tendrán posterior al procesamiento. Para determinar dichas propiedades físicas y química, se requiere utilizar numerosas técnicas de análisis que se especializan en una propiedad específica y se complementan entre ellas; sin embargo, sólo se llevarán a cabo las propiedades que el refinador requiera para sus propósitos, puesto que un análisis completo requeriría el uso de una gran cantidad de recursos y muchos de esos resultados podrían no ser de utilidad (*The Chemistry and Technology of Petroleum - 5th Edition - James G. Spe, s. f.*).

En general, como ya se ha explicado antes, los crudos contienen en su mayoría compuestos hidrocarbonados, es decir, carbono e hidrógeno; sin embargo, también existen moléculas que contienen elementos como oxígeno, azufre, nitrógeno, así como metales y otros elementos menores. La cantidad de estos “heteroelementos” será decisiva para conocer el tipo de tratamientos adicionales que tendrá cada crudo para su remoción, ya que estos elementos son considerados impurezas, tanto por su efecto nocivo para el ambiente, como por el envenenamiento que dichos materiales causan a los catalizadores usados en los procesos de refinación y conversión de los derivados del crudo en combustibles como las gasolinas o el diésel.

Es necesario dividir las técnicas de caracterización de los crudos en físicas y químicas, las cuales determinan diferentes aspectos del crudo en cuanto a dichas propiedades. A modo de estandarizar cada una de estas técnicas analíticas, se han adoptado estándares como los establecidos por la ASTM (*American Society for Testing and Materials*)(*ASTM International* | ASTM, s. f.) de Estados Unidos de América, como los del Instituto Petrolero Británico (IPB, por sus siglas en inglés)(*Institute of Petroleum - Publication Index* | NBS, s. f.). Los estándares ASTM son los más utilizados mundialmente y serán mencionados a lo largo del capítulo. Esto hace que cada resultado

obtenido de las pruebas realizadas sea reproducible en cualquier parte del mundo, partiendo de que el laboratorio de análisis cumple a cabalidad con dichos estándares y cuenta con la certificación del organismo regulador.

A continuación, se describen las más importantes técnicas analíticas aplicadas al análisis estructural de crudos. Se realizará una descripción breve, pero concisa, de los análisis químicos utilizando técnicas espectroscópicas, tanto su principio de funcionamiento como su aplicación en el análisis del crudo, y daremos un vistazo a las técnicas cromatográficas usadas en la industria petrolera. Estas técnicas están dirigidas a caracterizar estructuralmente el petróleo, es decir, determinar los tipos más importantes de compuestos orgánicos presentes en él, y su proporción por cada unidad de masa de crudo. Es imposible llevar a cabo un análisis estructural total de una muestra de crudo utilizando las tecnologías actuales debido a la complejidad y el número de componentes presentes en el crudo; sin embargo, la información que se obtiene con estas técnicas es suficiente para tomar las decisiones necesarias de procesamiento y aplicación final de los derivados obtenidos por los diferentes procesos de refinación.

Técnicas espectroscópicas de análisis usadas en la industria petrolera

El estudio de los diferentes constituyentes del petróleo no sería posible sin las técnicas químicas de análisis que existen en la actualidad para la caracterización de moléculas orgánicas y algunas inorgánicas. Puesto que la mayor parte del crudo está compuesta por moléculas de base carbono, las técnicas espectroscópicas resultan altamente valoradas para la determinación de ciertos aspectos estructurales del petróleo. Dada la gran diversidad de componentes, tanto orgánicos como inorgánicos, presentes en una muestra de crudo, resulta inviable realizar un análisis exhaustivo de todos sus constituyentes. No obstante, gracias a los avances en técnicas espectroscópicas, es posible identificar con alta precisión el número y tipo de compuestos en fracciones ligeras del petróleo, como las comprendidas en el intervalo C5–C12, correspondientes a las gasolinas. Sin embargo, a medida que las fracciones se vuelven más pesadas, aumentan las dificultades para caracterizar

los compuestos presentes. Esta complejidad culmina en las fracciones residuales, cuyas macromoléculas, debido a su elevada complejidad estructural, aún son objeto de investigación, lo que las convierte en las menos comprendidas del petróleo (Shishkova *et al.*, 2022).

Los químicos han logrado utilizar las diferentes manifestaciones de la energía para dilucidar la estructura, el tipo y la proporción de átomos en las diferentes moléculas orgánicas, tanto las que ocurren de manera natural como las sintetizadas en los laboratorios (Rechnitz, 1965). En esta sección se explican los más importantes métodos de análisis químico del petróleo, haciendo énfasis en la caracterización estructural del crudo por medio de métodos espectroscópicos y cromatográficos.

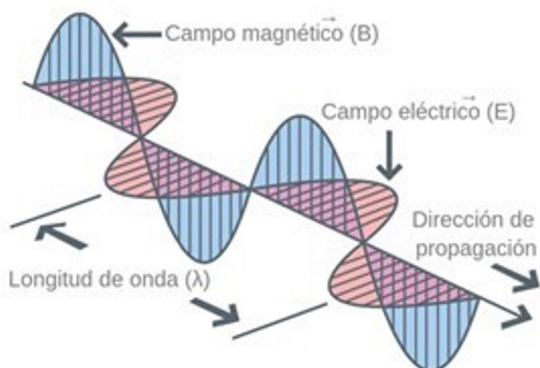
La radiación electromagnética, la cual abarca un amplio espectro de longitudes de onda, abarca desde las ondas de radio, microondas, infrarrojo, luz visible, ultravioleta, hasta los rayos x y rayos gamma. Se transmite en forma de un campo electromagnético, compuesto por una componente eléctrica y una magnética, que se propaga en el espacio a una velocidad constante c , correspondiente a la velocidad de la luz (Hofmann, 2018). Ambas componentes son perpendiculares entre sí y presentan una variación sinusoidal, caracterizada por una longitud de onda λ (lambda) y una frecuencia ν (nu), las cuales se relacionan mediante la ecuación (1):

$$c = \lambda\nu \quad (\text{Ec. 1})$$

Esta ecuación nos dice que mientras más corta sea la longitud de onda, mayor será la frecuencia de la radiación.

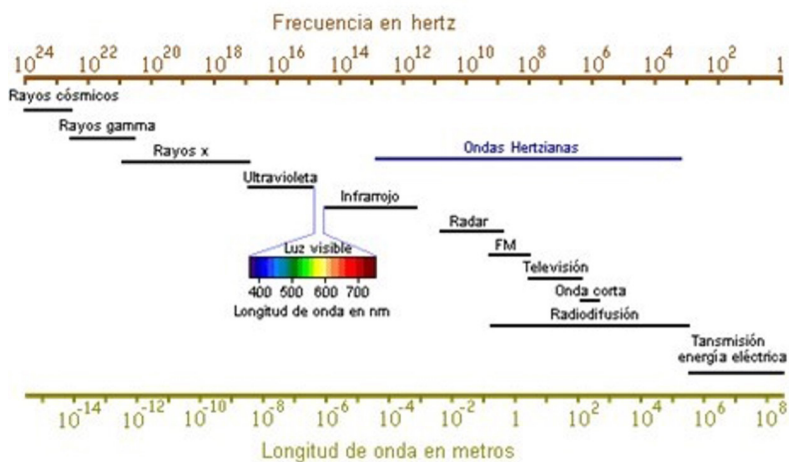
La velocidad de cambio de campo se reporta comúnmente como el número de onda, el cual se define como el número de longitudes de onda completas en una región dada, dividida por la longitud de la región, típicamente 1 cm. De acuerdo con la física clásica, la intensidad de un rayo es igual al cuadrado de la amplitud de la onda, de modo que un rayo intenso sería una onda de campo electromagnético oscilando con una gran amplitud. La clasificación del espectro electromagnético en las diferentes regiones, de acuerdo con la frecuencia y longitud de onda, se observa en la figura 10.2.

Figura 10.1. Representación de una onda electromagnética



Fuente: Imagen de internet (acceso libre). <https://theory.labster.com/es/electromagnetic-waves/>

10.2. El espectro electromagnético



Fuente: Imagen de internet (acceso libre). https://ingenieriatopografica.fandom.com/es/wiki/Espectro_electromagn%C3%A9tico

Según la teoría cuántica, un rayo de frecuencia ν consiste en un haz de fotones, cada uno de los cuales lleva una energía descrita por la ecuación (2):

$$E = h\nu \quad (\text{Ec. 2})$$

Donde E es la energía del fotón, h es la constante de Planck y ν es la frecuencia de dicho fotón. Como se puede ver, la energía es proporcionalmente equivalente a la energía del fotón y, como se aprecia en la figura 10.2, a mayor frecuencia, la longitud de la onda (λ) resulta menor. Derivado de ello, se puede concluir que, a mayor frecuencia y a menor longitud de onda, un fotón tendrá mayor energía. Esto equivale a decir que los rayos gamma y los rayos cósmicos son las fuentes de energía electromagnética más energéticas del universo hasta ahora conocidas.

La radiación electromagnética, por lo tanto, interacciona con la materia, la cual reacciona al estímulo energético de diversas maneras, siendo las más energéticas (rayos gamma, rayos X) las que logran interactuar al nivel de los electrones presentes en las periferias de los átomos y las de energía intermedia (infrarrojo, ultravioleta) a nivel molecular. Del estímulo resultante se desprenden señales energéticas que pueden detectarse y categorizarse de modo que se relacionan a cierto tipo de estructuras atómicas o moleculares. Las técnicas espectroscópicas de análisis químico se derivan del espectro electromagnético y se emplean ampliamente tanto en laboratorios de investigación como en distintos ámbitos analíticos, incluidos los sectores ambiental, clínico y petrolero, este último de particular interés en el presente contexto. No existe una técnica analítica única capaz de proporcionar toda la información estructural de una muestra de crudo. Por ello, en función del tipo de información requerida, es necesario complementar su caracterización mediante diversas técnicas analíticas, con el fin de obtener datos suficientes que permitan sustentar la toma de decisiones respecto a su procesamiento. A continuación, analizamos las técnicas analíticas más importantes en la industria petrolera, comenzando con las técnicas espectroscópicas.

Espectroscopia infrarroja

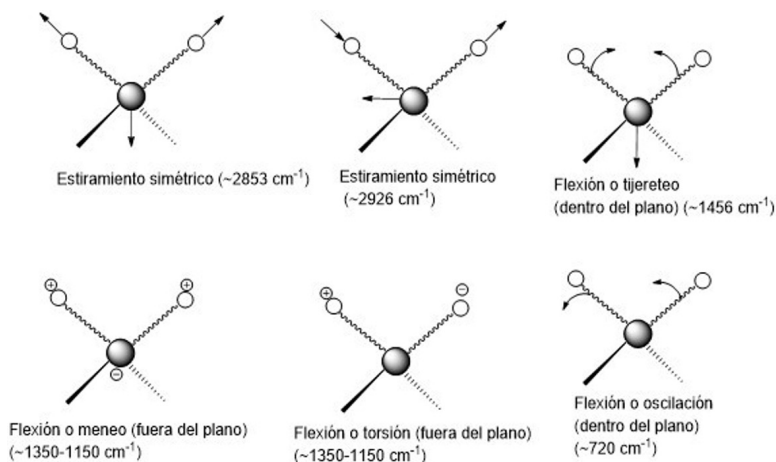
La naturaleza del espectro electromagnético ha permitido a los científicos obtener información importante acerca de la naturaleza estructural del crudo.

La espectroscopia de infrarrojo (IR) es una de las técnicas de amplio uso en el análisis del petróleo. La radiación infrarroja se puede subdividir en tres regiones de número de onda, que son:

- *IR cercano*: $12\,800$ a $4\,000\text{ cm}^{-1}$ (longitud de onda aproximada de $0,78$ a $2,5\text{ }\mu\text{m}$).
- *IR medio*: $4\,000$ a 400 cm^{-1} (longitud de onda aproximada de $2,5$ a $25\text{ }\mu\text{m}$).
- *IR lejano*: 400 a 10 cm^{-1} (longitud de onda aproximada de 25 a $1\,000\text{ }\mu\text{m}$).

El rango más utilizado en los análisis de los compuestos orgánicos asociados al petróleo es el de IR medio. La interacción de este tipo de radiación con las moléculas orgánicas produce vibraciones moleculares de cierta energía, la cual puede ser detectada en forma de bandas características, ya sea como bandas de absorción o de transmisión de la energía no absorbida. Dichas vibraciones pueden ser del tipo *bending* (flexión) o *stretching* (estiramiento), principalmente. En la figura 10.3 se muestran los modos de vibración del grupo $-\text{CH}_2-$, presente en todas las cadenas de hidrocarburos (Spectral Analysis, 2004).

Figura 10.3. Vibraciones características en el infrarrojo del grupo $-\text{CH}_2-$ presentes en muchas moléculas orgánicas (+ y - representan movimientos perpendiculares al plano de la página)



Fuente: elaboración propia.

La información correspondiente a la energía absorbida o transmitida se representa en un espectro infrarrojo, en el cual se grafica, generalmente, el número de onda en el eje X y la absorbancia o transmitancia en el eje Y. La posición e intensidad de cada banda son características de grupos funcionales específicos. Así pues, cada tipo de enlace químico reaccionará distinto a cada estímulo de radiación infrarroja, proporcionando información única sobre la naturaleza de dicho enlace. En la tabla 10.1 se pueden observar las regiones de absorción de algunos tipos de enlace químico, tanto el calculado como el observado.

Tabla 10.1. Frecuencias de absorción en el infrarrojo en los enlaces más comunes encontrados en el petróleo

Enlace	Tipo de compuesto	Rango de frecuencia, cm^{-1} (Número de onda) (s = fuerte, m= medio, b= amplio, v= variable, w = débil)
O—H	Alcoholes monoméricos y fenoles	3 640–3 160 (s, br) estiramiento
O—H	Alcoholes y fenoles con enlace de hidrógeno	3 600–3 200 (b) estiramiento
N—H	Aminas, amidas	3 560–3 320 (m) estiramiento; sin enlace de hidrógeno
N—H	Aminas	3 400–3 100 (m) estiramiento; con enlace de hidrógeno
C—H	Alquinos	3 333–3 267 (s) estiramiento
C—H	Anillos aromáticos	3 100–3 000 (m) estiramiento
C—H	Alquenos	3 080–3 020 (m) estiramiento
O—H	Ácidos carboxílicos	3 000–2 500 (b) estiramiento
C—H	Alcanos	2 960–2 850 (s) estiramiento
$\text{C}\equiv\text{N}$	Nitrilos	2 260–2 220 (v) estiramiento
$\text{C}\equiv\text{C}$	Alquinos	2 260–2 100 (w, sh) estiramiento
C—H	Sustitución en anillo fenilo	2 000–1 600 (w)
C=O	Aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres	1 760–1 670 (s) estiramiento
C=C	Alquenos	1 680–1 640 (m, w) estiramiento
NO_2	Nitrocompuestos	1 660–1 500 (s) estiramiento asimétrico
N—H	Aminas	1 650–1 580 (m) flexión
C=C	Anillos aromáticos	1 600–1 500 (w) estiramiento
C—H	Alcanos	1 470–1 350 (v) <i>scissoring</i> y flexión
NO_2	Nitrocompuestos	1 390–1 260 (s) estiramiento simétrico
C—H	Deformación CH_3	1 380 (m o w, puede ser doblete; iso-propilo, t-butilo)

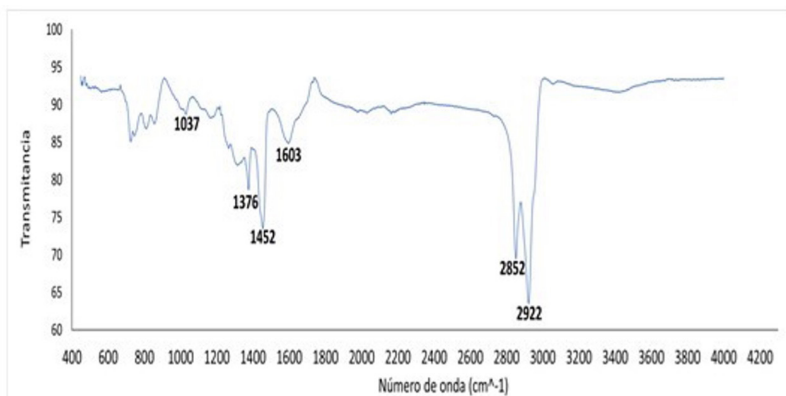
C—N	Aminas	1 340–1 020 (m) estiramiento
C—O	Alcoholes, éteres, ácidos carboxílicos, ésteres	1 260–1 000 (s) estiramiento
C—H	Alquenos	1 000–675 (s) flexión
C—H	Sustitución en anillo fenilo	870–675 (s) flexión
C—H	Alquinos	700–610 (b) flexión
C—Cl	Compuestos clorados	600–800 (m, w)
C—Br	Compuestos bromados	500–600 (m, w)
C—I	Compuestos yodados	500 (m, w)

Fuente: elaboración propia.

La espectroscopía infrarroja proveerá información útil sobre los diferentes tipos de grupos químicos observados en las muestras de crudo, tales como enlaces N-H, O-H, C-H, etc. Del mismo modo, es posible identificar la existencia de compuestos saturados (parafinas), insaturados (olefinas), aromáticos, o compuestos policíclicos (asfaltenos) (Organic Molecules, 2004). Un ejemplo del uso de la espectroscopía infrarroja es la determinación de asfaltenos, los cuales tienen estructuras complejas de anillos aromáticos fusionados, sustituidos por cadenas hidrocarbonadas y anillos saturados (Wilt *et al.*, 1998). Por ejemplo, las bandas a aproximadamente $3\,030\text{ cm}^{-1}$ se han asignado al estiramiento del carbono-hidrógeno aromático y se ha demostrado que esta banda puede desplazarse a valores de hasta $3\,052\text{ cm}^{-1}$ con la disminución del número de anillos. Además de las funciones carbonílicas, los espectros infrarrojos de los asfaltenos muestran una fuerte banda de carbono-hidrógeno a $2\,940\text{ cm}^{-1}$, un pico característico de los grupos CH_2 a $1\,470\text{ cm}^{-1}$ y picos para los grupos metilo a $1\,380\text{ cm}^{-1}$. Es posible que el grupo de picos a aproximadamente 760 cm^{-1} , 814 cm^{-1} y 870 cm^{-1} se deba a estructuras de anillos aromáticos sustituidos. La banda del anillo aromático a $1\,600\text{ cm}^{-1}$ es intensa, mientras que la amplia y fuerte absorción entre $1\,330$ y $1\,110\text{ cm}^{-1}$ se ha asignado a especies que contienen oxígeno. Los picos a $1\,300$ y $1\,135\text{ cm}^{-1}$ se han atribuido a enlaces S-O, pero aún no se tiene una asignación precisa al pico $1\,040\text{ cm}^{-1}$. La banda a 725 cm^{-1} generalmente es atribuida a cadenas de metileno con cuatro o más unidades, y se encuentra con frecuencia en las muestras de crudo, pero su intensidad varía según la fuente de petróleo. Se ha sugerido que la banda a 740 cm^{-1} proviene de

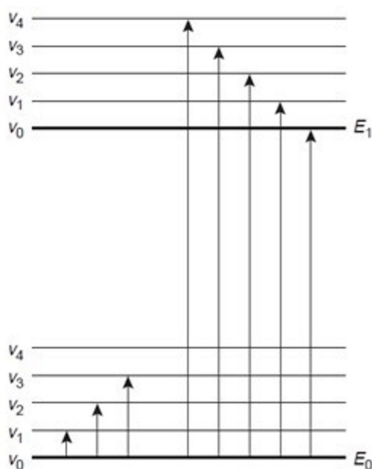
alquilbencenos, mientras que la banda $1\,600\text{ cm}^{-1}$ corresponde a enlaces C-C aromáticos (Wilt *et al.*, 1998). En la figura 10.4 se puede apreciar el espectro IR de tres muestras distintas de coque de petróleo de base nafténica y parafínica sometidos a tratamiento térmico.

Figura 10.4. Espectro de infrarrojo muestras de asfaltenos residuales de petróleo.



Fuente: Imagen donada (sin publicar). Cortesía del Instituto tecnológico de Cd. Madero.

Figura 10.5. Diagrama energético mostrando la diferencia entre la absorción en el infrarrojo y la radiación UV-vis



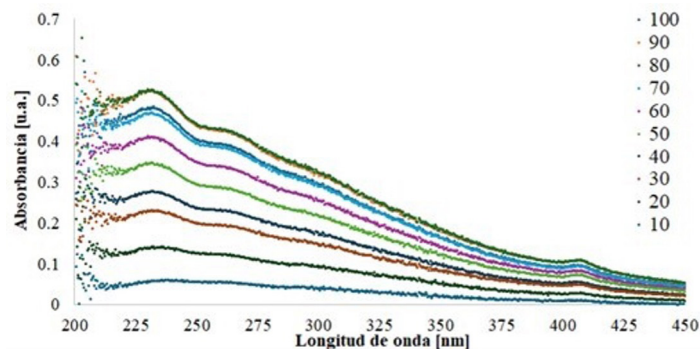
Fuente: elaboración propia.

Espectroscopía UV-visible

Otra técnica espectroscópica ampliamente utilizada en la industria petrolera es la espectroscopía UV-visible (UV-Vis), cuyo principio de funcionamiento es análogo al de la espectroscopía infrarroja. No obstante, debido a la menor longitud de onda de la radiación UV-Vis, los fotones absorbidos interactúan a nivel electrónico con la muestra, específicamente con los electrones de valencia, es decir, aquellos ubicados en la capa más externa de los átomos y responsables de la formación de enlaces químicos. En el caso de los hidrocarburos presentes en muestras de crudo, la radiación UV-visible permite identificar patrones de absorción característicos, particularmente en la región ultravioleta, asociados a la presencia de electrones π . Estos electrones, al estar menos fuertemente enlazados entre los átomos de carbono, pueden ser excitados desde su estado fundamental (E_0) hacia niveles de energía superiores. Esta transición electrónica da lugar a señales de absorbancia características en el espectro. Este fenómeno se puede observar en la figura 10.5, donde se puede observar que la radiación infrarroja no alcanza el nivel excitado E_1 , mientras que la radiación UV-Vis sí lo hace.

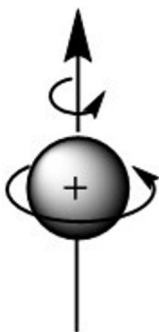
Los electrones π pueden encontrarse en moléculas aromáticas y en olefinas, por lo que la espectroscopía UV-Vis puede usarse en la determinación del tipo y grado de condensación de anillos aromáticos existentes en los crudos, principalmente en los presentes en los anillos nafténicos y policíclicos aromáticos de los asfaltenos. En la figura 10.6 se muestra un ejemplo de un espectro UV-vis de una serie de soluciones de crudo pesado en ciclohexano a concentraciones de 10 a 70 mg/L. En esta imagen, las señales a 230 nm de longitud de onda corresponden a compuestos bencénicos, la de 260 nm a compuestos nafténicos, y la señal a 410 nm (banda Soret) muestra señales de compuestos tipo porfirina enlazados a metales (estos compuestos contienen electrones π).

Figura 10.6. Espectro UV-vis de asfaltenos distintas concentraciones. Cortesía: Instituto Tecnológico de Cd. Madero.



Fuente: elaboración propia.

Figura 10.7. El espín nuclear de un átomo genera un dipolo magnético



Fuente: elaboración propia.

Resonancia magnética nuclear

Hasta ahora, las técnicas analíticas vistas se basan en la absorción de energía electromagnética cuando se alcanzan una brecha energética entre dos estados, ya sea vibratorios (espectroscopia infrarroja) o electrónicos (espectroscopía

UV-Vis). En el caso de la resonancia magnética nuclear (RMN), el proceso de absorción se alcanza cuando la energía del fotón incidente iguala la diferencia energética entre dos estados de espín de un núcleo atómico (giro).

Todos los núcleos atómicos tienen un espín nuclear relacionado, lo que quiere decir que giran, aunque algunos tienen un espín cero, y este número de espín está íntimamente relacionado con su masa y su número atómico.

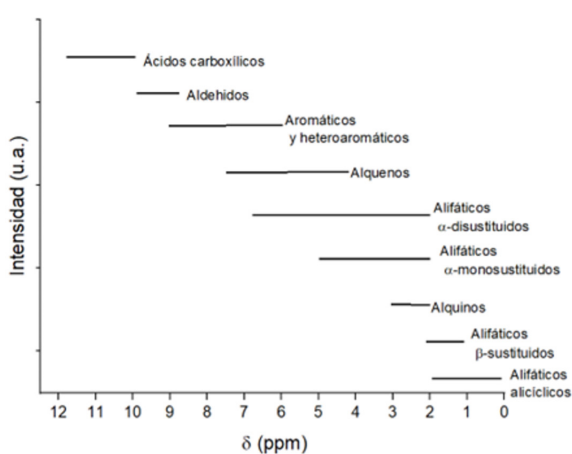
Para fines de caracterización de muestras de petróleo, los núcleos más importantes son el del hidrógeno (^1H) y el carbono (^{13}C), cuyo número cuántico de espín es de $\frac{1}{2}$ en ambos casos. Los núcleos atómicos tienen la capacidad de formar campos magnéticos diminutos (figura 10.7), los cuales tienen la capacidad de formar una brecha energética en presencia de un campo magnético externo, es decir, un estado de menor energía, donde el espín del núcleo está alineado al campo magnético externo (B_0) y a otro de mayor energía, donde el espín se opone a este campo. La diferencia entre estas dos energías es directamente proporcional a la fuerza del campo aplicado, y la absorción de la energía electromagnética (de radiofrecuencia) depende de la densidad de espines en el estado de menor energía. Es necesario que la separación de los estados de espín sea de al menos 8×10^{-5} KJ/mol; esto, de acuerdo con la Ec. 2, corresponde a una frecuencia de 200 MHz, la cual se encuentra en la región de radiofrecuencia.

De este modo, cada átomo tendrá una respuesta diferente a la fuerza de un campo magnético externo, incluso para isótopos de un mismo elemento. Por este hecho, los espectros de RMN son únicamente aplicables a un solo núcleo, por lo tanto, no se obtendrán señales de otro núcleo atómico en el mismo espectro. Los espectrómetros de RMN miden la absorción de la radiación de radiofrecuencia como consecuencia de la excitación del núcleo de un estado de energía menor a uno mayor. Existen dos maneras de detectar señales de radiofrecuencia en un espectrómetro de RMN: una consiste en mantener el campo magnético externo constante, variando únicamente la intensidad de la radiofrecuencia hasta igualar la diferencia de energía entre los dos estados de espín nuclear (espectrómetro de onda continua); la otra consiste en colocar la muestra en un campo magnético e irradiarla con una ráfaga de radiofrecuencia de corta duración (pulsos), lo que excita a todos los núcleos al mismo tiempo e induce señales eléctricas a medida que estos vuelven a su orientación original, produciendo una señal llamada

decaimiento de libre inducción (FID, por sus siglas en inglés). Las señales FID son posteriormente procesadas mediante la transformada de Fourier que, tras eliminar el ruido de fondo, produce señales que pueden interpretarse a partir de los patrones ya establecidos de los diferentes ambientes químicos de un átomo en particular. Por mucho, el átomo más utilizado como base para la caracterización de hidrocarburos es el hidrógeno, por ello, existe ya una gran cantidad de datos en tablas y en patrones espectrales que dan información valiosa del tipo de hidrógeno que se encuentra en una muestra en particular (*Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, s. f.).

Como ya se ha mencionado, el petróleo crudo comprende una mezcla extremadamente grande de compuestos orgánicos, por ello, algunos autores han subdividido el tipo de hidrógenos por categorías en aromáticos, hidrógenos adyacentes a anillos alifáticos, hidrógenos alifáticos lejos de un anillo aromático, hidrógenos nafténicos, hidrógenos metilénicos, hidrógeno terminal metílico, adyacente lejano a un anillo aromático (Liao *et al.*, 2021; Rakhmatullin *et al.*, 2022). Todos estos tipos de hidrógenos pueden ser determinados a partir de la integración del área bajo la curva de las señales obtenidas en el espectro de acuerdo a una distribución de acuerdo con la naturaleza del grupo químico al que pertenece, como se muestra en la figura 10.8.

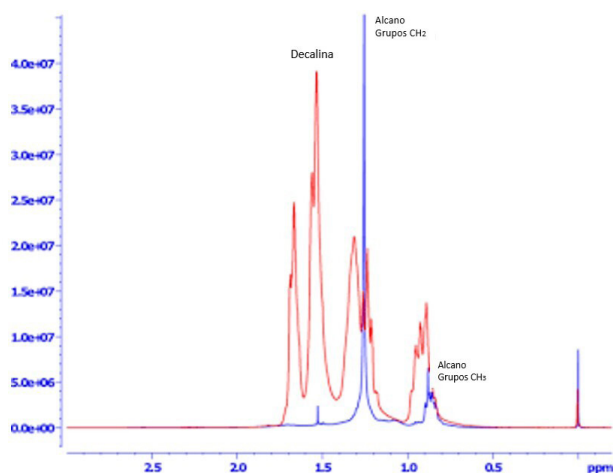
Figura 10.8. Intervalo de desplazamientos químicos por grupo funcional en compuestos orgánico



Fuente: elaboración propia.

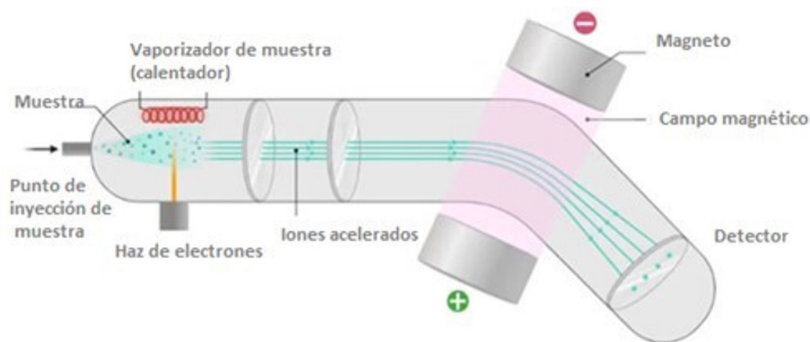
En la figura 10.9, que se ubica en la siguiente página, se puede ver el espectro de RMN de protón de una muestra de asfaltenos (fracción pesada de petróleo). Es posible observar que abundan las señales de aromáticos de y de alifáticos, tanto sustituidos como no sustituidos, y algunas señales de alquenos mezcladas con los aromáticos, que son propias de los compuestos de este tipo. Es importante considerar que la técnica de RMN es utilizada ampliamente para la caracterización de compuestos orgánicos puros debido a que la purificación permite obtener únicamente las señales de los hidrógenos de la molécula a investigar. En el caso de muestras de crudo, no es posible realizar una caracterización de este tipo debido a la naturaleza compleja de la mezcla; sin embargo, es posible inferir la composición del crudo mediante el análisis de las posiciones de las señales, como las vistas en el ejemplo anterior, y con ello determinar las proporciones de las áreas bajo las curvas correspondientes a distintos tipos de protones. Esto, junto con otras técnicas espectroscópicas, permite obtener indicios de la abundancia de ciertas fracciones en el crudo, como naftas, diésel, hidrocarburos ligeros y coque, entre otras (Carbognani *et al.*, 2000; Koots y Speight, 1975; Speight, J. G. (s. f.). *The chemistry and technology of petroleum* (5th ed.).

Figura 10.9. Espectro de RMN de protón de una muestra de asfaltenos



Fuente: Imagen donada (sin publicar). Cortesía del Instituto Tecnológico de Cd. Madero.

Figura 10.10. Diagrama esquemático del mecanismo de un espectrómetro de masas



Fuente modificada de: <https://microbenotes.com/mass-spectrometry-ms-principle-working-instrumentation-steps-applications/>

Espectrometría de masas

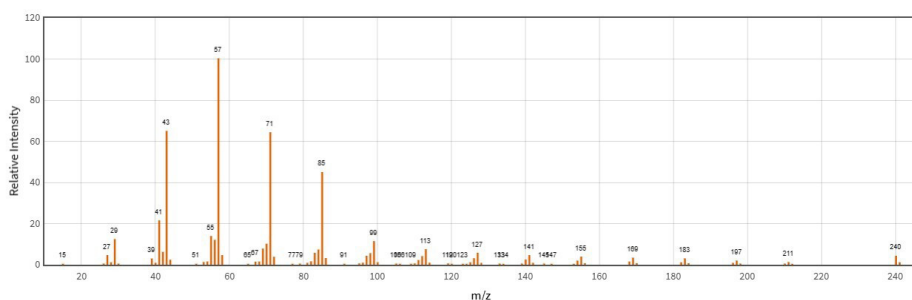
Esta técnica de análisis químico no corresponde propiamente a un método de absorción de radiación electromagnética, en el cual la muestra experimenta únicamente transiciones energéticas. Por el contrario, en este caso la muestra es ionizada y fragmentada mediante el impacto de un haz de electrones de alta energía (al menos 10 eV), lo que conduce a su descomposición durante el análisis (Hiraoka, 2013; Williams, 1997). Los electrones, emitidos desde un filamento incandescente —generalmente de tungsteno (W) o renio (Re)—, colisionan con la muestra orgánica, produciendo un impacto de suficiente energía para expulsar uno de sus electrones.

Este proceso genera simultáneamente la ionización de la molécula y su fragmentación en diversas especies de menor tamaño. El primer catión, formado por la extracción de un electrón de la molécula, es llamado ion molecular, el cual es posteriormente fragmentado formando sucesivamente un catión orgánico y un radical de naturaleza neutra. Posteriormente, las partículas cargadas son aceleradas por medio de un campo magnético hasta la región de detección (figura 10.10). Estos fragmentos catiónicos son los responsables de generar las señales presentes en un espectro de masas, las cuales dependen de una relación fundamental que es la masa-carga

(m/z). Esta relación se entiende como la masa real del fragmento dada la insignificancia de la masa del electrón respecto al total de éste. Los espectros de masas relacionan la intensidad del haz de electrones con las proporciones m/z de los diferentes fragmentos generados en un gráfico tipo barras (Hiraoka, 2013).

La espectroscopia de masas ofrece una fuerte capacidad para determinar la identidad de muchos compuestos debido a que los patrones de fragmentación son particulares para cada muestra y ninguno es repetible; sin embargo, normalmente los resultados se muestran como un porcentaje de probabilidad derivado de cierta similitud con otros patrones.

Figura 10.11. Espectro de masas de dos muestras de hidrocarburos isómeros *n*-hexadecano y 5-metil-pentadecano



Fuente: Imagen donada (sin publicar) . Silverstein, R. M. (2005). Spectrometric identification of organic compounds (7th ed.). John Wiley y Sons.

En la figura 10.11 se muestra, por ejemplo, la imagen del espectro de masas del *n*-hexadecano y del 5-metil-pentadecano. Ambos son compuestos isoméricos cuya fórmula condensada es $C_{16}H_{34}$, los cuales se encuentran presentes principalmente en la fracción de petróleo en el rango del combustible diésel. Cabe destacar que, aunque se trata de dos isómeros, sus patrones de fragmentación molecular difieren lo suficiente para poder diferenciar uno del otro de modo simple, a pesar de que el pico de ion molecular es el mismo (226). Las proporciones de picos restantes son debidas a la abundancia isotópica del C y H en cada muestra, y la posición dependerá de la estabilidad de cada fragmento catiónico obtenido de la colisión del haz de electrones con la muestra. En la industria petrolera, la espectrometría de masas representa

una herramienta poderosa para la caracterización de ciertos derivados del crudo aunque, por lo general, debe acoplarse a un cromatógrafo que permita separar los componentes de la muestra antes de su análisis en el espectrómetro de masas, ya que es imprescindible que cada analito tenga la pureza suficiente para identificarlo adecuadamente (las técnicas cromatográficas serán abordadas en la siguiente sección).

Una limitante adicional es que únicamente muestras que sean lo suficientemente estables hasta temperaturas de alrededor de 300 °C pueden ser adecuadamente identificadas puesto que las muestras que se descomponen pasada esa temperatura no podrían identificarse de manera adecuada, ya que sólo se obtendrían los patrones de fragmentación de los productos de descomposición.

Métodos cromatográficos de análisis

Las técnicas de separación son esenciales en el análisis químico de los componentes del petróleo ya que, por medio de estas, se puede tener un panorama más preciso de la identidad de los diferentes componentes existentes en una muestra de crudo. Esto facilita su posterior procesamiento, lo cual ayuda a la toma de decisiones en las operaciones de extracción, transporte y refinación del crudo. Las técnicas cromatográficas se conocen desde hace más de un siglo, y el nombre de cromatografía se debe a que Mikhail Tswett utilizó por primera vez la técnica para separar una mezcla de pigmentos usando una columna empacada de carbonato de calcio y éter de petróleo como fase móvil (Engelhardt, 1979).

El principio de funcionamiento de la cromatografía es simple. La mezcla problema, compuesta por sustancias de distinta naturaleza, presenta diferentes afinidades por un material específico denominado fase estacionaria, que en el caso de Tswett correspondía al carbonato de calcio. La fase móvil es el medio por el cual la muestra problema es transportada y contactada con la fase estacionaria que, en el caso del experimento de Tswett, se trató de éter de petróleo. Al hacer contacto, las distintas afinidades de los compuestos orgánicos con la fase estacionaria hicieron que cada material permaneciera en contacto con dicha fase por tiempos

definidos, lo cual hizo que, a medida que la muestra recorría dicha fase, los diferentes componentes se separasen y eluyeran de la fase estacionaria a diferentes tiempos. Con el tiempo, la técnica fue evolucionando hasta llegar a lo que ahora conocemos como las diferentes técnicas cromatográficas (cromatografía de gases, de líquidos, de permeación en gel, de intercambio iónico, etc.). Nuestro propósito no es describir con detalle cada una de estas técnicas, sino describir la razón de por qué son esenciales en la industria del petróleo.

Como se ha mencionado, existen diversas variantes de las técnicas cromatográficas, dependiendo de la naturaleza de la fase móvil y estacionaria, así como del tipo de interacción entre el analito y la fase estacionaria. Por ejemplo, en la cromatografía de líquidos (LC, por sus siglas en inglés) (Dolan y Snyder, 2013), la fase móvil debe estar en esta fase, en cambio, en la de gases (GC, por sus siglas en inglés), éste es el estado físico de la fase móvil (Berezkin *et al.*, 1977; Blumberg, 2021). Las técnicas de cromatografía de líquidos se subdividen a su vez en: cromatografía de permeación en gel (GPC), o cromatografía de exclusión de tamaños, cromatografía de intercambio iónico (IEX), o cromatografía por adsorción (AC).

En el caso de la técnica GC, ésta resulta muy útil para identificar componentes ligeros de mezclas de petróleo. En esta técnica es posible utilizar estándares identificables por el tiempo de retención (tiempo requerido para que el analito atraviese toda la columna, es decir, la fase estacionaria empacada, bajo las condiciones experimentales dadas), logrando identificar la existencia o no de dicho componente en la mezcla a analizar.

Por otro lado, el acoplamiento de un cromatógrafo de gases a un espectrómetro de masas (GC-MS) permite la identificación de los componentes de una muestra de hidrocarburos mediante el análisis de sus patrones de fragmentación (véase la sección de espectrometría de masas), los cuales se comparan con los registros disponibles en las bibliotecas espectrales de los equipos (Harvey, 2021); sin embargo, tal como ocurre con la espectrometría de masas, la identificación de los componentes presentes en los residuos de petróleo conlleva diversos problemas, entre los que se encuentran la poca volatilidad de dichos compuestos y su tendencia a ser adsorbidos por la fase estacionaria, por lo que su identificación por métodos cromatográficos es limitada. Por otro lado, la gran complejidad

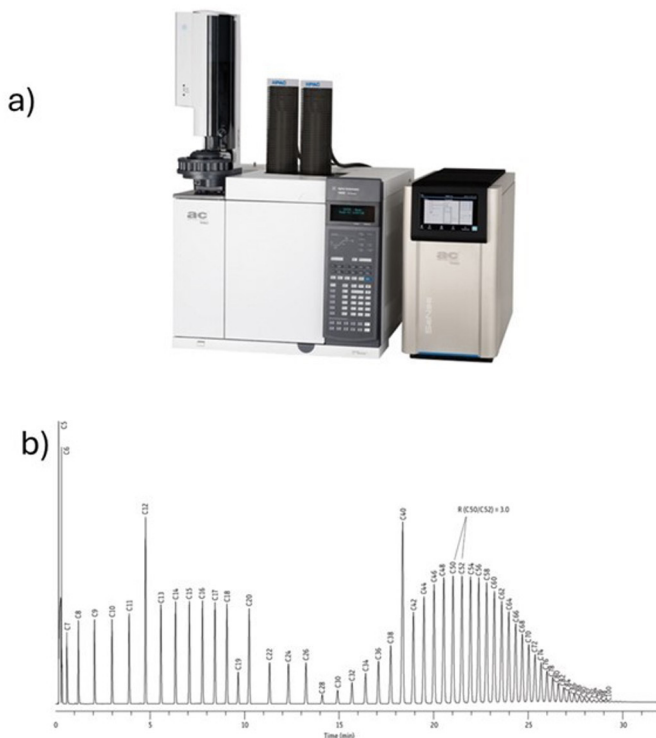
de las mezclas de hidrocarburos, donde existen componentes de muy similares propiedades, hace complicado muchas veces su separación por las técnicas cromatográficas a causa de sus tiempos de elución tan similares.

Debido a esto, es necesario recurrir a un previo fraccionamiento por otras técnicas para reducir la complejidad de dicha muestra. La técnica GC puede determinar la distribución de parafinas en todo el rango de destilación del petróleo por medio de una previa separación mediante una destrucción con ácido fluorhídrico. Esto permite determinar la distribución de *n*-parafinas en un amplio rango de puntos de ebullición (170-500 °C). Los equipos de cromatografía de gases o líquidos son ampliamente utilizados en refinerías, muchas veces son incluso usados en modo automático.

Una técnica cromatográfica ampliamente utilizada es la de simulación destilada (SIMDIS). Esta técnica, como su nombre lo indica, simula una destilación fraccionada de petróleo, pero a una escala mucho más pequeña, requiriendo menos de medio mililitro de muestra (Green *et al.*, 1964; Peaden, 1994; Worman y Green, 1965). En esta técnica, se integran los incrementos del área total del cromatograma y se correlacionan con los puntos de ebullición de los componentes presentes en cada intervalo. Dichos valores se estiman a partir de los puntos de ebullición de *n*-parafinas estandarizadas disponibles en bases de datos, lo que permite generar una distribución de puntos de ebullición simulados. De este modo, es posible determinar, previo a la destilación real, la distribución de los puntos de ebullición con alta precisión, lo que representa una herramienta de gran valor para la toma de decisiones en los procesos de refinación de un crudo específico. En la figura 10.12a se muestra un equipo de destilación simulada y, en la figura 10.12b, un reporte de una muestra de crudo sometida al procedimiento de destilación simulada.

Como toda técnica de análisis, la destilación simulada conlleva ciertas limitantes como, por ejemplo, el hecho de que algunas muestras contienen compuestos de baja resistencia térmica, descomponiéndose a temperaturas de alrededor de 350 °C o incluso menores en casos de algunos crudos, lo que hace que algunas temperaturas de ebullición sean confundidas con las de componentes reales y, por lo tanto, la identificación inexacta. A pesar de ello, SIMDIS es una técnica ampliamente utilizada en el sector petrolero.

Figura 10.12. a) equipo de destilación simulada,
b) reporte de destilación simulada de una muestra de crudo



Fuente: Imagen de internet (acceso libre). https://www.restek.com/global/en/chromatogram-detail/GC_PC1308.

Incluso se encuentra estandarizada mediante las normas ASTM D2887 (*D2887 Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography*, s. f.) y D3710 (*Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Gasoline and Gasoline Fractions by Gas Chromatography*, s. f.), alcanzando el límite superior de ebullición de hasta 540 °C. Otras técnicas usadas, aunque no en la medida de la cromatografía de gases, son la cromatografía de permeación en gel (GPC por sus siglas en inglés) y la cromatografía de intercambio iónico (IEC).

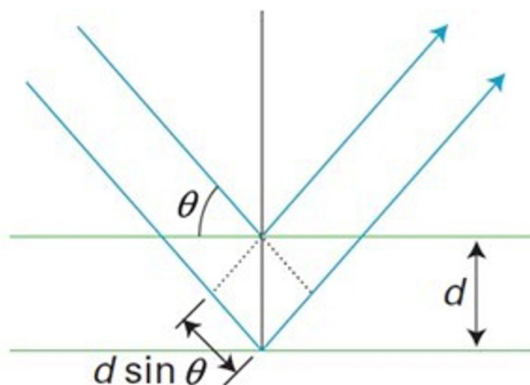
La primera utiliza un principio distinto a la GC, ya que separa el analito por tamaños moleculares, utilizando columnas empacadas con geles de poros variables. Al inyectar la muestra, las moléculas más grandes pasarán primero, debido a su tamaño, mientras que las más pequeñas tendrán tiempos de retención más amplios, permitiendo la separación y la detección por medio de propiedades como el índice refractivo y la absorción UV (Crucello *et al.*, 2021). Esto permite obtener una representación de la distribución de pesos moleculares de la muestra mediante el uso de estándares conocidos. Sin embargo, dado que las muestras de crudo contienen tanto compuestos polares como no polares, esta metodología presenta limitaciones. En particular, la fuerza de interacción con la fase estacionaria aumenta con la polaridad, lo que puede introducir errores en la determinación, ya que la relación lineal entre el peso molecular promedio (M_n) y el volumen de elución (V_e) puede verse afectada. Además, la falta de estándares adecuados para algunos de los constituyentes pesados del crudo puede ser motivo de otra limitante en la operación de experimentos GPC del petróleo (Coleman *et al.*, 1969; Gellerstedt, 1992). Finalmente, la cromatografía de intercambio iónico (IEC) está dirigida a la separación de componentes ácidos y básicos por medio del uso de resinas de intercambio iónico a partir de zeolitas, resinas poliméricas, o polisacáridos (Cummins *et al.*, 2017). De este modo, es posible atrapar e identificar componentes que contienen nitrógeno por intercambio catiónico, por ejemplo, y determinar la concentración de éste en muestras de petróleo. Estos compuestos de nitrógeno representan un problema en los procesos de refinación debido a su poder acomplejante con los metales, lo que representa una capacidad catalítica inhibida de los catalizadores de craqueo, hidro craqueo, entre otros, además de la formación de gomas y la formación de óxidos de nitrógeno nocivos para el ambiente.

Difracción de rayos X

Una técnica analítica que usa también el espectro electromagnético (figura 10.2) es la difracción de rayos X (Suryanarayana y Norton, 1998). Esta técnica analítica es ampliamente utilizada para el análisis de sólidos inorgánicos; sin embargo, también permite obtener información sobre ciertos compuestos

orgánicos presentes en el petróleo, particularmente los asfaltenos. Como se ha mencionado previamente, estos son compuestos sólidos laminares de naturaleza poliaromática, cuya estructura les confiere la capacidad de presentar cierto grado de ordenamiento estructural (Sadeghtabaghi *et al.*, 2021). El análisis por rayos X se basa en el principio de que este tipo de energía electromagnética puede interactuar fácilmente con los electrones de los átomos y la interacción es mayor cuando el átomo posee una mayor cantidad de ellos en sus órbitas. El fenómeno de la difracción es esencialmente una dispersión de radiación causada por el cambio de energía provocado por los electrones de los átomos cuando estos reaccionan al estímulo de una onda electromagnética. En el caso de una superficie cristalina, ésta dispersión es equivalente a una reflexión desde dos planos paralelos de átomos separados a una distancia constante d y, cuando la reflexión ocurre a un mismo ángulo (θ), se produce un máximo de intensidad de la difracción entre las ondas de longitud de onda λ (figura 10.13).

Figura 10.13. Fenómeno de difracción de rayos X entre dos planos paralelos de una superficie cristalina



Fuente: Imagen donada (sin publicar).

Esta relación entre la distancia de los dos planos cristalinos, el ángulo de difracción y la longitud de onda de la radiación incidente está dada por la ecuación (3):

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (\text{Ec. 3})$$

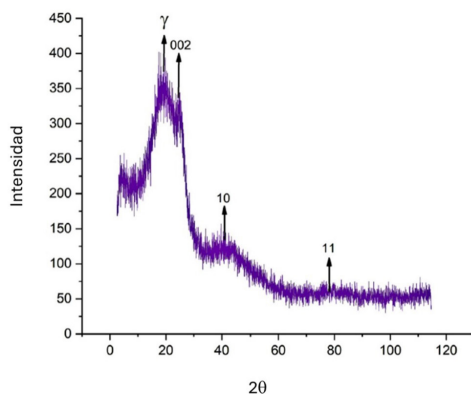
Donde n es un entero. Como se ha mencionado, un átomo puede dispersar los rayos X en función del número de electrones que posea y la intensidad de dicha dispersión es proporcional al cuadrado de ese número, así que el patrón de difracción resultante estará en función del tipo de átomos presentes. Los difractogramas son registrados, entonces, como un trazo de esa intensidad contra el ángulo de difracción (2θ), utilizando un equipo de difracción de rayos X.

En el caso de los derivados de petróleo, los patrones de difracción suelen ser difusos en comparación con los obtenidos para muestras cristalinas. Esto debido al menor ordenamiento entre planos cristalográficos. A pesar de ello, cierta información puede ser determinada a partir del espectro de difracción de una muestra de crudo, especialmente de residuos sólidos. Por ejemplo, es posible determinar el nivel de aromaticidad de una muestra de asfaltenos al utilizar la ecuación 4:

$$f_A = \frac{c_{Ar}}{c_{tot}} = A_{002} / (A_{002} + A_y) \quad (\text{Ec. 4})$$

Donde A_{002} representa las áreas bajo la curva de los picos respectivos, es decir, aquel en los planos cristalográficos (002), banda de grafeno, y A_y la correspondiente a la banda de alifáticos. Estas aparecen a 25° y 20° (2θ), respectivamente (figura 10.14).

Figura 10.14. *Difractograma de una muestra de asfaltenos*



Fuente: Imagen donada (sin publicar). Cortesía del Instituto Mexicano del Petróleo.

Utilizando una variante a la ecuación de Bragg (Ec. 2) también es posible determinar la distancia entre dos capas de asfaltenos presentes en una muestra, de acuerdo con investigaciones de algunos autores. Incluso es posible determinar la estructura de micelas de asfaltenos y, mediante variantes como la dispersión de rayos X a bajo ángulo, realizar mediciones del tamaño de partícula, así como del espaciado molecular en muestras de asfaltenos. Los resultados obtenidos mediante estas técnicas muestran buena concordancia con los reportados por otros métodos analíticos, como la cromatografía de permeación en gel (GPC) (Carbognani *et al.*, 2000; Sadeghtabaghi *et al.*, 2021; Wen *et al.*, 1978).

Análisis físico del petróleo

Este tipo de análisis se trata de una prueba preliminar donde se describen, con un alto nivel de precisión, la calidad del petróleo crudo y sirven como indicativo del comportamiento de dicho crudo durante su procesamiento en los procesos de refinación. Esto se puede llevar a cabo directamente por muestreo desde el pozo productor mediante el protocolo descrito en el estándar ASTM D4057 (*Standard Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products*, s. f.).

El ensayo de crudo es llevado a cabo, principalmente, para determinar si cada lote recibido de crudo es adecuado para los propósitos de refinación, así como para determinar si durante los procesos de recuperación, almacenamiento y transporte ocurrió alguna contaminación con un agente externo. Las propiedades básicas que se inspeccionan son: gravedad API (densidad), contenido de azufre, punto de fluidez y el rango de destilación (volatilidad); sin embargo, un ensayo completo incluye: el rendimiento de residuos de carbono, contenido de metales y viscosidad y cualquier otra prueba designada requerida para comprender las propiedades y el comportamiento del crudo, como son: presión de vapor Reid, punto de anilina, análisis elemental, tensión interfacial y superficial (Shishkova *et al.*, 2022; Tirado *et al.*, 2023; Watt y Roussis, 2006).

Otras propiedades físicas contempladas, en cuanto a su comportamiento térmico, son: calor específico, calor latente, entalpía, conductividad térmica,

calor de combustión, relaciones presión-volumen temperatura (análisis PVT); propiedades eléctricas como: conductividad eléctrica, constante dieléctrica, fuerza dieléctrica, electrificación estática, pérdida dieléctrica, así como propiedades ópticas como: índice refractivo y actividad óptica. El resultado se resume en el ensayo de inspección, el cual puede ser más detallado si se incluyen elementos como la viscosidad, contenido de sal, de agua y sedimentos, así como de metales o haluros orgánicos. Estas pruebas se conjugan con los análisis comprensivos para determinar la idoneidad de cierto crudo para su procesamiento en una refinería en particular. Esta información es valiosa para que los refinadores puedan tomar decisiones acertadas sobre la calidad y el rendimiento de la producción de productos refinados, así como el impacto económico y ambiental de los procesos de refinación adaptados a cierto crudo.

Conclusiones y perspectivas

Si bien existe ya toda una ciencia respecto a las técnicas de caracterización de crudo, la literatura muestra que la investigación aún continúa. A pesar de que la humanidad está mostrando cada vez más interés en las energías renovables, el cambio de los combustibles fósiles hacia las fuentes menos contaminantes no será repentino, sino que tomará años lograr la completa conversión hacia las fuentes de energía no petroleras. Por ello, es importante conocer los avances en las técnicas de caracterización del petróleo que permitan a los productores tomar las mejores decisiones en cuanto a la aplicación de los derivados de este. Sabemos que, gracias al petróleo, también contamos con productos petroquímicos, originados de algunos gases, y compuestos aromáticos, los cuales dan lugar a productos como polímeros, resinas, fibras sintéticas, elastómeros, lubricantes, disolventes, detergentes, adhesivos, entre otros. Estos materiales no pueden ser sustituidos fácilmente por otros de origen distinto al petróleo. Por ello, la caracterización del crudo resulta fundamental para esta industria, ya que, aunque es posible que los combustibles dejen de producirse a partir del petróleo en el futuro, no ocurre lo mismo con los productos petroquímicos, los cuales son indispensables en la vida cotidiana. Debido a esto, conocer las diferentes técnicas analíticas

aplicadas a la caracterización del crudo resulta esencial para los profesionales de la industria de los hidrocarburos. Se invita al lector a conocer más sobre cada una de ellas mediante la literatura sugerida.

Referencias

- Silverstein, R. M. (2005). *Spectrometric identification of organic compounds* (7th ed.). John Wiley y Sons.
- Berezkin, V. G., Alishoyev, V. R., y Nemirovskaya, I. B. (Eds.). (1977). Chapter 1 Basic principles of gas chromatography. En *Journal of Chromatography Library* (Vol. 10, pp. 1-31). Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S0301-4770\(08\)60223-7](https://doi.org/10.1016/S0301-4770(08)60223-7)
- Blumberg, L. M. (2021). Chapter 2—Theory of gas chromatography. En C. F. Poole (Ed.), *Gas Chromatography (Second Edition)* (pp. 19-97). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820675-1.00026-5>
- Carbognani, L., Espidel, J., e Izquierdo, A. (2000). Chapter 13 Characterization of Asphaltenic Deposits from Oil Production and Transportation Operations. En *Developments in Petroleum Science* (Vol. 40, pp. 335-362). Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S0376-7361\(09\)70284-5](https://doi.org/10.1016/S0376-7361(09)70284-5)
- Coleman, H. J., Hirsch, D. E., y Dooley, J. E. (1969). Separation of crude oil fractions by gel permeation chromatography. *Analytical Chemistry*, 41(6), 800-804. <https://doi.org/10.1021/ac60275a028>
- Crucello, J., de Aguiar Porto, N., Carvalho, R. M., de Andrade Ferreira, A., Carbonezi, C. A., y Hantao, L. W. (2021). Chapter 25—Petrochemical applications of gas chromatography. En C. F. Poole (Ed.), *Gas Chromatography (Second Edition)* (pp. 655-673). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820675-1.00002-2>
- Cummins, P. M., Rochfort, K. D., y O'Connor, B. F. (2017). Ion-Exchange Chromatography: Basic Principles and Application. En D. Walls & S. T. Loughran (Eds.), *Protein Chromatography: Methods and Protocols* (pp. 209-223). Springer. https://doi.org/10.1007/978-1-4939-6412-3_11
- ASTM International. (s. f.). D2887: Standard test method for boiling range distribution of petroleum fractions by gas chromatography. <https://store.astm.org/d2887-22e01.html>
- Dolan, J. W., y Snyder, L. R. (2013). Chapter 12—Theory and Practice of Gradient Elution Liquid Chromatography. En S. Fanali, P. R. Haddad, C. F. Poole, P. Schoenmakers, & D. Lloyd (Eds.), *Liquid Chromatography* (pp. 269-282). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-415807-8.00012-2>
- Engelhardt, H. (1979). Fundamentals of Chromatography. En H. Engelhardt (Ed.), *High Performance Liquid Chromatography* (pp. 6-31). Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-642-67064-0_2
- Gellerstedt, G. (1992). Gel Permeation Chromatography. En S. Y. Lin y C. W. Dence (Eds.), *Methods in Lignin Chemistry* (pp. 487-497). Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-74065-7_34

- Green, L. E., Schmauch, L. J., y Worman, J. C. (1964). Simulated Distillation by Gas Chromatography. *Analytical Chemistry*, 36(8), 1512-1516. <https://doi.org/10.1021/ac60214a023>
- Harvey, D. J. (2021). Chapter 14—Mass spectrometric detectors for gas chromatography. En C. F. Poole (Ed.), *Gas Chromatography (Second Edition)* (pp. 399-424). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820675-1.00022-8>
- Hiraoka, K. (Ed.). (2013). *Fundamentals of Mass Spectrometry*. Springer. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-7233-9>
- Hofmann, A. (2018). Interactions of Matter with Radiation. En A. Hofmann (Ed.), *Physical Chemistry Essentials* (pp. 357-414). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-74167-3_13
- Institute of Petroleum. (s. f.). Publication index. National Building Specification (NBS). <https://www.thenbs.com/publicationindex/documents?Pub=IOP>
- Koots, J. A., y Speight, J. G. (1975). Relation of petroleum resins to asphaltenes. *Fuel*, 54(3), 179-184. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(75\)90007-1](https://doi.org/10.1016/0016-2361(75)90007-1)
- Liao, G.-Z., Chen, W.-L., Zong, F.-R., Deng, F., Liu, H.-B., Wu, B.-S., Liu, W., Sun, Z., y Luo, S.-H. (2021). NMR fluid analyzer applying to petroleum industry. *Petroleum Science*, 18(1), 54-91. <https://doi.org/10.1007/s12182-020-00529-8>
- Wiley. (s. f.). Nuclear magnetic resonance spectroscopy: An introduction to principles, applications, and experimental methods (2nd ed.). <https://www.wiley.com/en-us/Nuclear+-Magnetic+Resonance+Spectroscopy%3A+An+Introduction+to+Principles%2C+Applications%2C+and+Experimental+Methods%2C+2nd+Edition-p-9781119295235>
- Organic Molecules. (2004). En *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications* (pp. 71-93). John Wiley and Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/0470011149.ch4>
- Peadar, P. A. (1994). Simulated distillation of petroleum and its products by gas and supercritical fluid chromatography: A review. *Journal of High Resolution Chromatography*, 17(4), 203-211. <https://doi.org/10.1002/jhrc.1240170404>
- Rakhmatullin, I. Z., Efimov, S. V., Klochkov, V. V., y Varfolomeev, M. A. (2022). Nuclear Magnetic Resonance Characterization of Petroleum. En *Encyclopedia of Analytical Chemistry* (pp. 1-9). John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/9780470027318.a1828.pub2>
- Rechnitz, G. A. (1965). Analytical chemistry: An introduction (Skoog, Douglas A.; West, Donald M.). *Journal of Chemical Education*, 42(11), 634. <https://doi.org/10.1021/ed042p634.2>
- Sadeghtabaghi, Z., Rabbani, A. R., y Hemmati-Sarapardeh, A. (2021). A review on asphaltenes characterization by X-ray diffraction: Fundamentals, challenges, and tips. *Journal of Molecular Structure*, 1238, 130425. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130425>
- Shishkova, I., Stratiev, D., Kolev, I. V., Nenov, S., Nedanovski, D., Atanassov, K., Ivanov, V., y Ribagin, S. (2022). Challenges in Petroleum Characterization—A Review. *Energies*, 15(20), Article 20. <https://doi.org/10.3390/en15207765>
- Spectral Analysis. (2004). En *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications* (pp. 45-70). John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/0470011149.ch3>

- ASTM International. (s. f.). Standard practice for manual sampling of petroleum and petroleum products. <https://store.astm.org/d4057-22.html>
- ASTM International. (s. f.). Standard test method for boiling range distribution of gasoline and gasoline fractions by gas chromatography. <https://store.astm.org/d3710-95r04.html>
- Suryanarayana, C., y Norton, M. G. (1998). *X-Ray Diffraction*. Springer US. <https://doi.org/10.1007/978-1-4899-0148-4>
- Speight, J. G. (s. f.). The chemistry and technology of petroleum (5th ed.). Routledge. <https://www.routledge.com/The-Chemistry-and-Technology-of-Petroleum/Speight/p/book/9781439873892>
- Tirado, A., Félix, G., Trejo, F., Varfolomeev, M. A., Yuan, C., Nurgaliev, D. K., Sámano, V., y Ancheyta, J. (2023). Properties of Heavy and Extra-Heavy Crude Oils. En *Catalytic In-Situ Upgrading of Heavy and Extra-Heavy Crude Oils* (pp. 1-38). John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/9781119871507.ch1>
- Watt, M. R., y Roussis, S. G. (2006). Crude Assay. En C. S. Hsu y P. R. Robinson (Eds.), *Practical Advances in Petroleum Processing* (pp. 103-116). Springer. https://doi.org/10.1007/978-0-387-25789-1_3
- Wen, C. S., Chilingarian, G. V., y Fu Yen, T. (1978). Chapter 7 Properties and Structure of Bitumens. En *Developments in Petroleum Science* (Vol. 7, pp. 155-190). Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S0376-7361\(08\)70066-9](https://doi.org/10.1016/S0376-7361(08)70066-9)
- Williams, D. A. (1997). Chapter 3 Fundamentals of mass spectrometry. En T. R. Browne (Ed.), *Pharmacochemistry Library* (Vol. 26, pp. 19-45). Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S0165-7208\(97\)80150-X](https://doi.org/10.1016/S0165-7208(97)80150-X)
- Wilt, B. K., Welch, W. T., y Rankin, J. G. (1998). Determination of Asphaltenes in Petroleum Crude Oils by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Energy & Fuels*, 12(5), 1008-1012. <https://doi.org/10.1021/ef980078p>
- Worman, J. C., y Green, L. E. (1965). Simulated Distillation of High Boiling Petroleum Fractions. *Analytical Chemistry*, 37(12), 1620-1621. <https://doi.org/10.1021/ac60231a606>