

**DESARROLLO DE ANÁLISIS FÍSICOQUÍMICOS Y PARTICIPACIÓN EN  
LA ACREDITACIÓN DE ALGUNOS MÉTODOS DE ENSAYO EN LA  
SECCIÓN DE AGUAS DE LA COORDINACIÓN DE INSPECCIÓN DE  
CALIDAD DE ECOPETROL S.A. – REFINERÍA DE CARTAGENA**

**RENZO RAUL VISBAL ACEVEDO**



**UNIVERSIDAD DE CARTAGENA  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES  
PROGRAMA DE QUÍMICA  
CARTAGENA DE INDIAS D. T. Y C.  
2008**

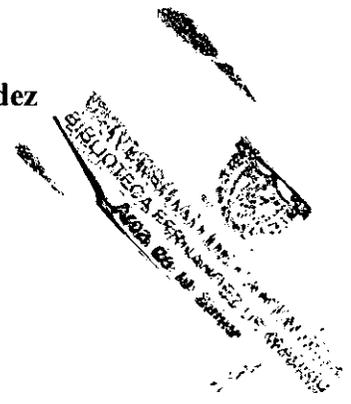


**DESARROLLO DE ANÁLISIS FÍSICOQUÍMICOS Y PARTICIPACIÓN EN LA ACREDITACIÓN DE ALGUNOS MÉTODOS DE ENSAYO EN LA SECCIÓN DE AGUAS DE LA COORDINACIÓN DE INSPECCIÓN DE CALIDAD DE ECOPETROL S.A. – REFINERÍA DE CARTAGENA**

**RENZO RAUL VISBAL ACEVEDO**

**Informe de pasantías presentado como requisito para optar el título de Químico**

**Jorge Iván Córdoba Bermúdez  
Tutor del Trabajo  
Laboratorio de Ecopetrol**

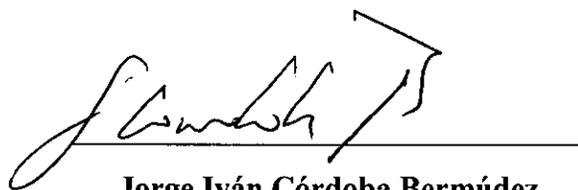


**UNIVERSIDAD DE CARTAGENA  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES  
PROGRAMA DE QUÍMICA  
CARTAGENA DE INDIAS D. T. Y C.  
2008**

### **APROBACIÓN DEL TUTOR EMPRESARIAL**

En mi carácter de Tutor del proyecto, titulado “DESARROLLO DE ANÁLISIS FÍSICOQUÍMICOS Y PARTICIPACIÓN EN LA ACREDITACIÓN DE ALGUNOS MÉTODOS DE ENSAYO EN LA SECCIÓN DE AGUAS DE LA COORDINACIÓN DE INSPECCIÓN DE CALIDAD DE ECOPETROL S.A. – REFINERÍA DE CARTAGENA”, presentado por el estudiante, Renso Raul Visbal Acevedo, con cédula de ciudadanía N° 73.009.432 de Cartagena, para cumplir con lo establecido por el Reglamento de Pasantías y demás normas pertinentes de la Universidad de Cartagena, como prerrequisito para optar al Título de Químico, al respecto considero que dicho informe reúne los requisitos suficientes, y por lo tanto le imparto mi aprobación.

Ciudad de Cartagena del departamento de Bolívar, a seis (6) días del mes de octubre del año dos mil ocho (2008).



**Jorge Iván Córdoba Bermúdez**

**C.C. 73.133.261 de Cartagena**

**Nota de aceptación**

---

---

---

---

---

---

---

**Presidente del Jurado**

---

**Jurado**

---

**Jurado**

**Cartagena de Indias, 5 de Noviembre de 2008**

## DEDICATORIA

*Dedico este trabajo a Dios por regalarme la seguridad y su compañía en todo momento.*

*A toda mi familia y en especial a mis queridos Padres Huberto Visbal y Neris Acevedo por su amor, comprensión, apoyo, por su contribución a lo que soy hoy y sobre todo por creer en mi.*

*A mis hermanos Ivón y Darío por hacerme sonreír y llenarme de felicidad, por depositar en mí su confianza.*

*A mi abuelita por preocuparse tanto por mí, por sus oraciones constantes.*

*A todos mis amigos y en especial a Isel, Heidys, Luis Carlos, Luis Fernando, Maicol, Charles, Sandra, Leandro, Jhon, Alex, y demás compañeros que se unieron en este camino.*

*A la familia Mora Cárdenas por regalarme su cariño y motivación constante para seguir adelante.*

*A mi novia Malka que siempre estuvo conmigo, por su apoyo incondicional y constante, por la felicidad y alegría que le regala a mi vida.*

## AGRADECIMIENTOS

*En todo el tiempo transcurrido del desarrollo de mi carrera conté con el apoyo de muchas personas a las cuales quiero expresarle mis agradecimientos.*

*A Dios, por regalarme la inteligencia y capacidad de salir adelante, y por haber puesto en mi camino a personas como ustedes que contribuyeron en mi formación como persona y como profesional.*

*A mis padres y familiares que siempre me apoyaron incondicionalmente, y que a pesar de las dificultades siempre regalaron un ambiente propicio para mi desarrollo y realización.*

*A Malka, Isel y Heidys por su compañía, amistad y consejos, porque de no ser por ellas mi llegada a la refinería nunca se hubiese dado.*

*A Jorge Córdoba, por la confianza que depositó en mí y por toda su colaboración en mi formación como profesional.*

*A Jairo Mercado y Orlando de la Rosa mis evaluadores, por sus aportes en el mejoramiento de este trabajo.*



*A cada uno de los integrantes de la Coordinación de Inspección de Calidad, porque cada uno sin pensarlo aportó algo nuevo en mi formación, por mostrarme dentro de esos nueve meses un ambiente de amistad dentro del laboral, y quiero agradecer en especial a al señor Nicodemus, Jorge Córdoba, Pedro, Rinaldy, Lili, Mónica, Jose, Juan Carlos, Hery, Jimmy, Camilo, Mario, Vane y Karelys, Yakson, el viejo Kike y George. También a Edgar y al señor Renso, por su disponibilidad y sentido del humor.*

*Un agradecimiento muy especial a Franklin, que más que un compañero de trabajo fue un amigo, hasta un hermano!!! Gracias por tu amistad.*

*A todos los profesores del Programa de Química por transmitirme sus conocimientos y formación profesional, en especial a los profesores Gilberto, Ricardo, Aida Liliana, Eduardo Arguello, Jairo*

*Al laboratorio de Investigación en Catálisis y Nuevos Materiales de la Universidad de Cartagena LICATUC y a todos sus integrantes, porque en algún momento hice parte de el, y fue muy grata la experiencia que viví allí.*

*A mis amigos de la juventud, y de Vox Dei. Gracias por enseñarme tantas cosas.*

*A todos mis compañeros y amigos: Sandra, Heidys, Isel, Luz Dary, Karen, Kathia, Jefry, L. Fernando, L. Carlos, Charles, Maicol, Jorge Anaya y Mosquera, Jhon, Leandro, Roger, Alex.*

*A mi Muñeca Linda... Malka, gracias por estar conmigo y por apoyarme!!!!*

## CONTENIDO

|           |  |    |
|-----------|--|----|
|           | <b>INTRODUCCIÓN</b>  | 1  |
| <b>1.</b> | <b>MARCO TEÓRICO</b>   | 2  |
| 1.1.      | Ecopetrol S.A.   | 2  |
| 1.1.1.    | Nombre y ubicación de la empresa   | 2  |
| 1.1.2.    | Reseña histórica de la empresa   | 2  |
| 1.1.3.    | Misión   | 4  |
| 1.1.4.    | Visión   | 4  |
| 1.2.      | Coordinación de Inspección de Calidad  | 4  |
| 1.2.1.    | Estudiante en práctica   | 6  |
| 1.2.2.    | ISO 17025 y pruebas interlaboratorio (R & r)   | 6  |
| 1.2.3.    | Normas ASTM  | 7  |
| 1.2.4.    | Sección de aguas   | 8  |
| 1.2.5.    | Análisis En Procesos De Acreditación   | 8  |
| 1.2.5.1.  | Azufre mercaptano en gasolinas y turbocombustibles                                   | 9  |
| 1.2.5.2.  | pH en agua   | 10 |
| 1.2.5.3.  | Conductividad del agua   | 11 |
| 1.2.5.4.  | Agua y sedimentos en el petróleo crudo   | 12 |
| 1.2.5.5.  | Número de ácido del crudos y productos del petróleo                                  | 13 |
| <b>2.</b> | <b>METODOLOGÍA</b>   | 14 |
| 2.1.      | Determinación de azufre mercaptano en gasolinas y turbocombustibles (ASTM D 3227-04) | 14 |
| 2.1.1.    | Procedimiento  | 14 |
| 2.1.2.    | Cálculos   | 15 |

|          |  |    |
|----------|--|----|
| 2.2.     | Determinación del pH en agua (ASTM D 1293-95 R05)  | 15 |
| 2.2.1.   | Procedimiento  | 15 |
| 2.2.1.1. | Calibración  | 15 |
| 2.2.1.2. | Medida de pH   | 15 |
| 2.3.     | Determinación de la conductividad del agua (ASTM D 1125-95 R05)  | 16 |
| 2.3.1.   | Procedimiento  | 16 |
| 2.3.1.1. | Calibración  | 16 |
| 2.3.1.2. | Medición de conductividad  | 17 |
| 2.3.2.   | Reporte de resultados  | 17 |
| 2.4.     | Determinación de agua y sedimentos en el crudo por el método de centrifuga (ASTM D 4007-02)                    | 18 |
| 2.4.1.   | Aparatos   | 18 |
| 2.4.2.   | Solvente   | 20 |
| 2.4.3.   | Procedimiento  | 20 |
| 2.4.4.   | Cálculos   | 21 |
| 2.5.     | Determinación de número ácido de crudos y productos de petróleo por titulación potenciométrica (ASTM D 664-07) | 22 |
| 2.5.1.   | Procedimiento  | 22 |
| 2.5.1.1. | Determinación del número ácido y número ácido fuerte en la muestra   | 22 |
| 2.5.2.   | Cálculos   | 23 |
| 2.6.     | Determinación de agua en crudos por titulación coulométrica de Karl Fischer (ASTM D 4928-00)                   | 24 |
| 2.6.1.   | Aparatos   | 24 |
| 2.6.2.   | Reactivos  | 24 |
| 2.6.3.   | Preparación de los aparatos  | 25 |
| 2.6.4.   | Procedimiento  | 26 |
| 2.6.5.   | Cálculos   | 26 |
| 2.7.     | Participación en la acreditación de los métodos de ensayo de la sección de aguas                               | 27 |
| 2.7.1.   | Redacción de instructivos concernientes a los métodos en proceso de  | 27 |

|   |    |
|---|----|
| acreditación  |    |
| 2.7.2. Registro de las cartas de control  | 27 |
| 2.7.3. Preparación para las auditorías por parte de la Superintendencia de Industria y Comercio | 28 |
| 2.8. Pruebas Interlaboratorio “R & r”   | 28 |
| <b>3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>  | 29 |
| 3.1. Determinación de Azufre Mercaptano   | 29 |
| 3.2. Determinación del pH y conductividad   | 31 |
| 3.3. Determinación de agua y sedimentos   | 32 |
| 3.4. Determinación de número de ácido   | 33 |
| 3.5. Determinación de agua por Karl Fischer   | 34 |
| 3.6. Redacción y/o modificación de instructivos   | 35 |
| 3.7. Cartas de Control  | 35 |
| 3.8. Auditorías por parte de la SIC   | 35 |
| 3.9. Pruebas Interlaboratorio “R & r”   | 36 |
| <b>4.1 RECOMENDACIONES</b>  | 37 |
| <b>5.1 CONCLUSIONES</b>   | 38 |
| <b>ANEXOS</b>   | 40 |
| <b>BIBLIOGRAFÍA</b>   | 44 |

## LISTA DE TABLAS Y FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| Figura 1.1. Organigrama del personal de la coordinación inspección de calidad  | 5  |
| Tabla 1.1. Análisis realizados en la sección de aguas  | 8  |
| Figura 1.2. Ilustración de la titulación potenciométrica   | 10 |
| Tabla 2.1. Constantes de celda recomendadas para varios rangos de conductividad  | 16 |
| Tabla 2.2. Valores de conductividad eléctrica asignados al KCl en la solución de referencia                                  | 17 |
| Figura 2.2. Tubo de centrifuga de 203 mm   | 19 |
| Tabla 2.3. Tolerancias en la calibración de los tubos de centrifuga para 203 mm  | 20 |
| Tabla 2.4. Tamaño recomendado de porción analizada   | 22 |
| Tabla 2.5. Tamaño aproximado de muestra basado en el contenido de agua esperado  | 25 |
| Tabla 2.6. Muestras de referencia ASTM   | 27 |
| Figura 3.1. Promedio de % en m de S mercaptano mensual de la TTO LCN y HCN   | 29 |
| Figura 3.2. Promedio de % en masa de S mercaptano mensual para la muestra de TTO LCN en los turnos de 3:00 a.m. y 10:30 a.m. | 30 |
| Figura 3.3. pH promedio de las TAE reposición y TAE circulación de enero-febrero   | 31 |
| Figura 3.4. Conductividad promedio de las TAE reposición y TAE circulación de enero-febrero                                  | 32 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 3.5. Promedio del % V de agua y sedimentos mensual desde el mes de enero hasta el mes de mayo para el UDC CRUDO Salida D-301 y UDC CRUDO Salida D-306 | 33 |
| Figura 3.6. Número de ácido promedio del UDC CARGA entre los meses de enero y mayo   | 34 |
| Figura 3.7. Contenido de agua presente en los jets de salida a los filtros de sal, arena y arcilla entre los meses de enero y febrero                        | 34 |

## LISTA DE ANEXOS

|  |    |
|--|----|
| ANEXO 1 Instructivo para determinar agua en crudos por titulación coulométrica de Karl Fischer | 40 |
| ANEXO 2 Cartas de Control  | 41 |
| ANEXO 3 Resolución 7513 emitida por la SIC para la acreditación de los métodos de ensayo       | 42 |
| ANEXO 4 Esquema de correlación de desempeño Interlaboratorio                                   | 43 |

**NOMENCLATURA**

|                   |  |
|-------------------|--|
| ACPM              | Aceite para motores pesados                    |
| Ag <sub>2</sub> S | Sulfuro de plata                               |
| AgNO <sub>3</sub> | Nitrato de plata                               |
| AN                | Número de ácido                                |
| ANH               | Agencia Nacional de Hidrocarburos              |
| API               | American Petroleum Institute                   |
| ASTM              | American Society of Testing Materials          |
| °C                | Centígrado                                     |
| CdSO <sub>4</sub> | Sulfato de cadmio                              |
| cm                | Centímetro                                     |
| CO <sub>2</sub>   | Dióxido de carbono                             |
| g                 | Gramo  |
| GRC               | Gerencia Refinería de Cartagena                |
| H <sub>2</sub> S  | Sulfuro de hidrógeno                           |
| IEC               | International Electrotechnical Commission      |
| ISO               | International Organization for Standardization |
| KCl               | Cloruro de potasio                             |
| KOH               | Hidróxido de potasio                           |
| L                 | Litro  |
| MEA               | Monoetilamina                                  |
| min               | Minuto   |
| mL                | Mililitro                                      |
| mm                | Milímetro                                      |

|         |   |
|---------|---|
| mV      | Milivoltios   |
| r       | Revoluciones  |
| R & r   | Repitibilidad y reproducibilidad                    |
| rcf     | Fuerza centrífuga relativa                          |
| S       | Siemens   |
| SIC     | Superintendencia de Industria y Comercio            |
| TAE     | Torre de agua de enfriamiento                       |
| TAN     | Número de ácido fuerte                              |
| TTO HCN | Nafta crackeada pesada de la planta de tratamiento  |
| TTO LCN | Nafta crackeada liviana de la planta de tratamiento |
| UDC     | Unidad de crudo                                     |
| VoBo    | Visto Bueno   |

## INTRODUCCIÓN

Para el estudiante de Química el desarrollo de prácticas ó pasantías en un laboratorio es un valor agregado especial que se adquiere dentro de todos los conocimientos que este pueda tener en su realización como profesional. Más que la aplicación de la mayoría de los conocimientos aprendidos en la academia en una empresa, está toda la experiencia que se puede alcanzar en un ambiente laboral, y más aún, si hablamos de una empresa como Ecopetrol S.A.

Siendo Ecopetrol S.A. la única empresa petrolera en Colombia, capaz de extraer el petróleo crudo de los pozos, de refinarlo y obtener sus derivados como lo son las gasolinas, ACPM y turbocombustibles entre otros, tiene la responsabilidad de garantizar que todos los productos que ellos ofrecen cumplan con los estándares de calidad establecidos por las leyes Colombianas. La Coordinación de Inspección de Calidad es el ente dentro de la empresa encargada de certificar el cumplimiento de todas las características de calidad de sus productos, y para eso el laboratorio se ha trazado como objetivo principal la acreditación de todos los métodos de ensayo que son utilizados. Esta acreditación necesita de una serie de requisitos de estricto cumplimiento, y van desde la creación de todos los documentos, registros y formatos que soporten de manera veras todos los procesos que se realicen dentro de la Coordinación de Inspección de Calidad, hasta la verificación del buen desempeño del personal que trabaja o labora en ella.

## **1. MARCO TEÓRICO**

### **1.1. Ecopetrol S.A.**

#### **1.1.1. Nombre y ubicación de la empresa**

Ecopetrol S.A. es una Sociedad de Economía Mixta, de carácter comercial, organizada bajo la forma de sociedad anónima, del orden nacional, vinculada al Ministerio de Minas y Energía, de conformidad con lo establecido en la Ley 1118 de 2006, y a partir de la asociación con la empresa comercializadora Suiza Glencore surge Refinería de Cartagena S.A la cual está ubicada en el kilómetro 10 de la vía a mamonal. [3].

#### **1.1.2. Reseña histórica de la empresa**

La reversión al Estado Colombiano de la Concesión de mares, el 25 de agosto de 1951, dio origen a la Empresa Colombiana de Petróleos.

Ecopetrol emprendió actividades en la cadena del petróleo como una Empresa Industrial y Comercial del Estado, encargada de administrar el recurso hidrocarburífero de la nación, y creció en la medida en que otras concesiones revirtieron e incorporó su operación.

En 1961 asumió el manejo directo de la refinería de Barrancabermeja. Trece años después compró la Refinería de Cartagena, construida por Intercol en 1956.

En 1970 adoptó su primer estatuto orgánico que ratificó su naturaleza de empresa industrial y comercial del Estado, vinculada al Ministerio de Minas y Energía, cuya vigilancia fiscal es ejercida por la Contraloría General de la República.

La empresa funciona como sociedad de naturaleza mercantil, dedicada al ejercicio de las actividades propias de la industria y el comercio del petróleo y sus afines, conforme a las reglas del derecho privado y a las normas contenidas en sus estatutos, salvo excepciones consagradas en la ley (Decreto 1209 de 1994).

En 2003 el gobierno colombiano reestructuró la Empresa Colombiana de Petróleos, con el objetivo de internacionalizarla y hacerla más competitiva en el marco de la industria mundial de hidrocarburos. [3].

Con la expedición del Decreto 1760 del 26 de Junio de 2003 modificó la estructura orgánica de la Empresa Colombiana de Petróleos y la convirtió en Ecopetrol S.A., una sociedad pública por acciones, ciento por ciento estatal, vinculada al Ministerio de Minas y Energía y regida por sus estatutos protocolizados en la Escritura Pública número 4832 del 31 de octubre de 2005, otorgada en la Notaría Segunda del Circuito Notarial de Bogotá D.C., y aclarada por la Escritura Pública número 5773 del 23 de diciembre de 2005.

Con la transformación de la Empresa Colombiana de Petróleos en la nueva Ecopetrol S.A., la Compañía se liberó de las funciones de Estado como administrador del recurso petrolero y para realizar esta función fue creada la ANH.

A partir de 2003, Ecopetrol S.A. inició una era en la que, con mayor autonomía, ha acelerado sus actividades de exploración, su capacidad de obtener resultados con visión empresarial y comercial y el interés por mejorar su competitividad en el mercado petrolero mundial.

Actualmente, Ecopetrol S.A. es la empresa más grande del país con una utilidad neta de \$3,39 billones registrada en 2006 y la principal compañía petrolera en Colombia. Por su tamaño, pertenece al grupo de las 35 petroleras más grandes del mundo y es una de las cinco principales de Latinoamérica. [3].

### **1.1.3. Misión**

Creamos riqueza y bienestar para todos los colombianos.

### **1.1.4. Visión**

Ecopetrol será una empresa internacional de petróleo y gas, altamente competitiva, con talento humano de clase mundial y socialmente responsable. [4].

## **1.2. Coordinación de Inspección de Calidad**

La Coordinación Inspección de Calidad es un área que en la que se realizan análisis de inspección y ensayos a productos combustibles derivados del petróleo para garantizar la integridad de estos productos y la satisfacción de los clientes de Ecopetrol S.A., también presta servicios a las diferentes unidades de proceso y servicios industriales del Distrito. Organizacionalmente tiene la siguiente estructura jerárquica dentro de Ecopetrol S.A.:

### **Presidencia de Ecopetrol S.A.**

Dirección General de Operaciones

Vicepresidencia de Refinación y Petroquímica

Gerencia Refinería de Cartagena

Superintendencia Técnica

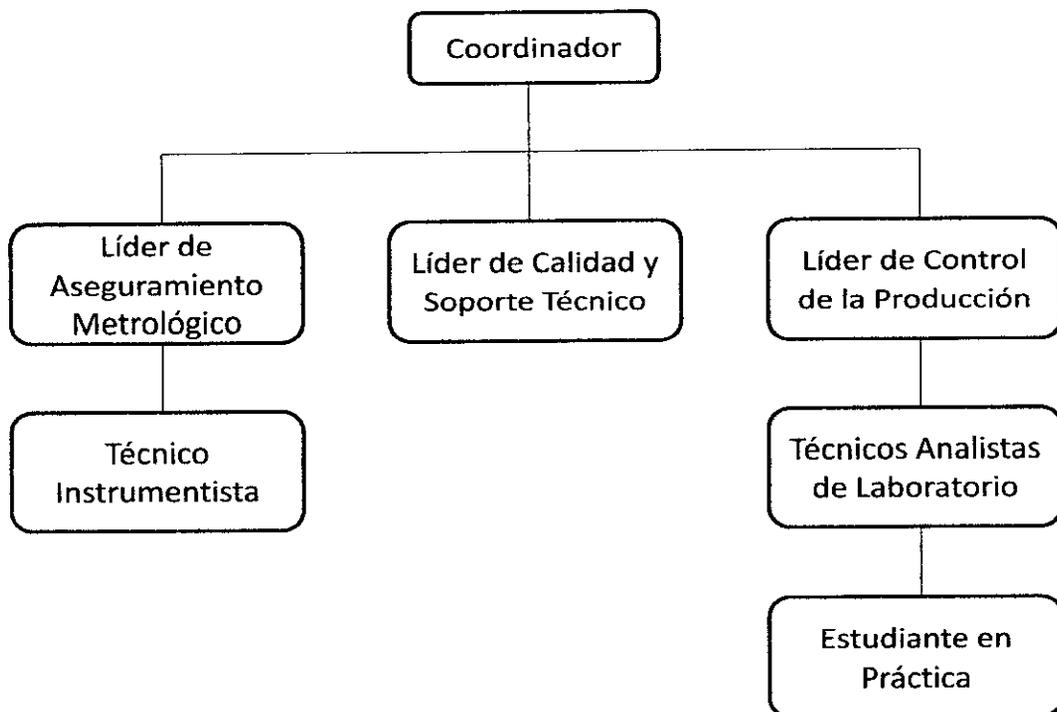
**Coordinación Inspección de Calidad**

La Coordinación Inspección de Calidad está organizada en tres áreas:

- Gestión de la Calidad y Soporte Técnico
- Control de la Producción.
- Aseguramiento Metrológico.

En el Área de Control de la Producción a su vez, se reconocen las siguientes secciones de análisis: Control, Vistos Buenos (VoBo), Gases, Análisis Instrumental, Aguas y Analítica. [6].

El organigrama del personal de la Coordinación de Inspección de Calidad se muestra en la figura 1.1, y en cada sección de la Coordinación de Inspección de Calidad se desarrollan las pruebas y trabajos siguiendo normas internacionales (ASTM, ISO, API, etc.).



**Figura 1.1.** Organigrama del personal de la coordinación inspección de calidad.

### 1.2.1. Estudiante en práctica

Desde hace algunos años Ecopetrol S.A. maneja un convenio con la Universidad de Cartagena en el que está establecido la participación de un estudiante del programa de Química como aprendiz universitario ó pasante en la Coordinación de Inspección de Calidad (Laboratorio) y a través del tiempo los aportes y conocimientos ofrecidos en este espacio reservado para los químicos de la Universidad en el que se desarrollan análisis fisicoquímicos, se ha constituido en una parte fundamental para el buen funcionamiento de la sección de aguas. [6].

### 1.2.2. ISO 17025 y pruebas interlaboratorio (R & r)

La Coordinación de Inspección de Calidad juega un papel muy importante dentro de la refinería, ya que todos los productos obtenidos de los diferentes procesos realizados han de ser analizados y evaluados en este departamento. Es por eso que la credibilidad y confianza que esta ofrezca a los clientes debe ser cada día mayor, y por esta razón se está llevando a cabo el proceso de acreditación de cada uno de los métodos de ensayo utilizados dentro del laboratorio bajo la norma **ISO/IEC 17025:2005**. Esta norma, que reemplaza a la guía ISO 25, establece requisitos más rigurosos en lo concerniente a la validación de métodos de ensayo, de software y de equipos, e incluye requerimientos de cálculo de incertidumbre de medición. La acreditación de un laboratorio bajo esta norma certifica que este posee un sistema de calidad, que su personal es técnicamente competente, son capaces de general resultados técnicamente validos. Actualmente el organismo que acredita la Coordinación de Inspección de Calidad es la Superintendencia de Industria y Comercio (SIC). Para el año 2007 solo se encuentran acreditados 23 de los 90 métodos que existen el laboratorio, siendo necesario aumentar el porcentaje de métodos acreditados que es del 25%. [2].

Además de promover la acreditación de sus métodos con el fin de garantizar credibilidad en los resultados obtenidos por el laboratorio, existe otra actividad que practica y es la participación en **Pruebas Interlaboratorios “R & r”** en la que se expone una guía que sirve de base a los laboratorios de química para el desarrollo de estudios interlaboratorios con el objetivo de evaluar un método analítico, la aptitud de varios laboratorios o evaluar una característica dada en un material de ensayo. El desempeño y aptitudes del personal de un laboratorio generalmente se miden con un parámetro denominado Z, el cual varía de -3 a 3, en donde los valores comprendidos entre -1 y 1 son tomados como muy buenos. [7].

### **1.2.3. Normas ASTM**

Desde su establecimiento en 1898, ASTM International es una de las organizaciones de desarrollo de normas internacionales más grande del mundo. En ASTM se reúnen productores, usuarios, consumidores, entre otros, para crear normas consensuales voluntarias.

Treinta y cinco mil miembros de ASTM en más de 125 países, contribuyen con sus conocimientos técnicos especializados a la creación de las más de 12,000 normas internacionales de ASTM. Estas normas son utilizadas y aceptadas mundialmente y abarcan áreas tales como metales, pinturas, plásticos, textiles, petróleo, construcción, energía, el medio ambiente, productos para consumidores, dispositivos y servicios médicos y productos electrónicos. También se usan en investigaciones y proyectos de desarrollo, sistemas de calidad, comprobación y aceptación de productos y transacciones comerciales alrededor del mundo. [1].

#### 1.2.4. Sección de aguas

La sección de aguas está a cargo del estudiante en práctica del programa de Química de la universidad de Cartagena y los análisis que se realizan en ella se resumen en la tabla 4.1.

#### 1.2.5. Análisis En Procesos De Acreditación

| <b>ANÁLISIS: Determinación de</b>                    | <b>MUESTRA</b>                     |
|--|------------------------------------|
| <b>Azufre mercaptano</b>                             | <b>Gasolina y turbocombustible</b> |
| H <sub>2</sub> S                                     | Agua, Soda y MEA                   |
| Alcalinidad  | Agua y Soda                        |
| Cloruros   | Agua y Crudo (Sal)                 |
| Concentración de Soda                                | Soda                               |
| Concentración de MEA libre                           | MEA                                |
| Dureza   | Agua                               |
| <b>pH</b>  | <b>Agua</b>                        |
| <b>Conductividad</b>                                 | <b>Agua</b>                        |
| <b>Agua y sedimentos por el método de centrífuga</b> | <b>Crudo</b>                       |
| <b>Número de ácido</b>                               | <b>Productos del petróleo</b>      |
| <b>Agua por Karl Fischer coulométrico</b>            | <b>Crudo y turbocombustible</b>    |
| <b>Agua por Karl Fischer potenciométrico</b>         | <b>Crudo y turbocombustible</b>    |
| Hidrocarburos  | Agua                               |
| Fosfatos   | Agua                               |

**Tabla 1.1.** Análisis realizados en la sección de aguas.

Actualmente el método de determinación de azufre mercaptano en gasolinas y turbocombustibles es el único que se encuentra acreditado en la sección de aguas,

pero se encuentran en proceso de acreditación los métodos que se encuentran resaltados en la tabla 1.1.

#### **1.2.5.1. Azufre mercaptano en gasolinas y turbocombustibles**

Entre los compuestos de azufre más comunes presentes en cortes de gasolina se pueden citar sulfuros, disulfuros, **mercaptanos**, tiofeno y sus derivados alquilados, además de benzotiofeno entre otros. En el caso de las fracciones del destilado de petróleo generalmente utilizadas como alimentación como las gasolinas y turbocombustibles, normalmente, los compuestos de azufre predominantes son benzotiofeno, dibenzotiofeno y sus respectivos derivados alquilados, pero todos ellos son causantes de corrosión en los equipos de refino y en los motores de combustión, y de envenenamiento de catalizadores utilizados en refinerías o en convertidores catalíticos de efluentes gaseosos. Además, estos compuestos son una de las mayores causas de polución, debido a que sometidos a combustión se convierten en óxidos de azufre, los cuales liberados en la atmósfera dan lugar a la formación de oxi-ácidos que contribuyen al fenómeno conocido como lluvia ácida. [5]

El nivel máximo permitido de azufre mercaptano en las gasolinas producidas en Ecopetrol S.A. es de 0.0015% en masa, y su determinación se realiza disolviendo la muestra en un solvente de titulación alcohólico de acetato de sodio que puede ser alcalino o ácido y titulado potenciométricamente con una solución de nitrato de plata, usando como indicador el potencial entre el electrodo de referencia y el electrodo indicador de plata/sulfuro de plata. Bajo estas condiciones, el azufre mercaptano es precipitado como mercapturo de plata y el punto final de la titulación se muestra por un gran cambio en el potencial de la celda.

El titulador automático grafica una curva de titulación de los mL de solución de  $\text{AgNO}_3$  0.01 M contra el potencial de celda correspondiente. Luego selecciona el

punto de inflexión teniendo en cuenta que se considera el potencial constante a 6 mV/min.

Cuando en la muestra solo está presente el azufre mercaptano, la titulación produce una curva de primer tipo que se muestra en la figura 1.2, mientras que cuando también hay presencia de azufre elemental se presenta una interacción química en la cual se da la precipitación del sulfuro de plata ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ), como se muestra en la norma ASTM D 3227-04. [8].

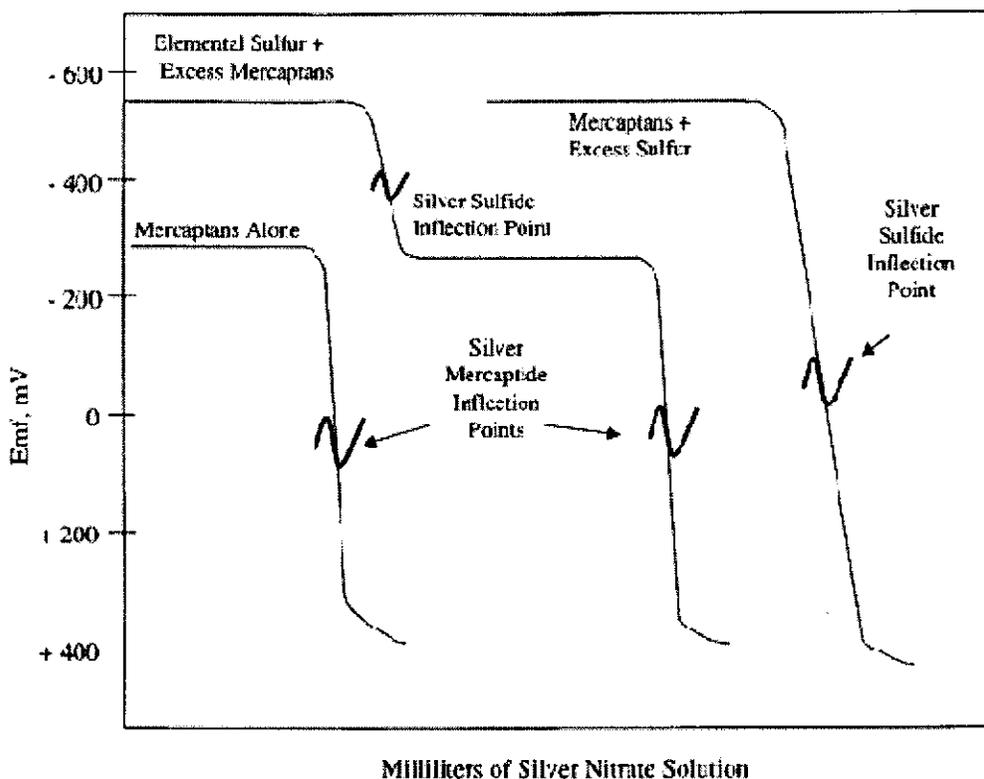


Figura 1.2. Ilustración de la titulación potenciométrica. [7].

### 1.2.5.2. pH del agua

El potencial hidrógeno ó pH se define como el logaritmo negativo de la concentración molar ( $\text{pH} = -\text{Log} [\text{H}^+]$ ). La determinación del pH en el agua es una medida de la

tendencia de su acidez o de su alcalinidad, y por esta razón no mide el valor de la acidez o alcalinidad, siendo este un parámetro crítico que afecta la solubilidad de minerales que se encuentran en trazas, la formación de corrosión metálica y la disponibilidad de sostener los organismos vivos. La mayoría de las aguas naturales tienen un pH entre 4 y 9, aunque muchas de ellas tienen un pH ligeramente básico debido a la presencia de carbonatos y bicarbonatos. Un pH muy ácido o muy alcalino, puede ser indicio de una contaminación industrial. La determinación del pH se realiza utilizando una medida electrométrica usando el electrodo de vidrio como sensor.

En términos de fuerza electromotriz el pH se define de la siguiente manera:

$$pH = pH_s + \frac{(E - E_s)F}{2.3026 RT} \quad \text{Ec. 1.1}$$

Donde,

$pH_s$  = pH del buffer de referencia,

$F$  = constante de Faraday,

$R$  = constante de los gases y

$T$  = temperatura absoluta. [9].

### 1.2.5.3. Conductividad del agua

La conductividad eléctrica es la capacidad de un cuerpo de permitir el paso de la corriente eléctrica a través de sí. La conductividad es la inversa de la resistividad, por tanto  $\sigma = \frac{1}{\rho}$ , y su unidad es el S/m, a una temperatura específica, aunque sus valores generalmente son expresados en  $\mu\text{S/cm}$ .

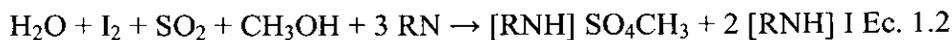
La determinación de la conductividad eléctrica del agua se aplica a la detección de impurezas y en algunos casos, mediciones cuantitativas de constituyentes iónicos disueltos en el agua. La exposición de la muestra a la atmósfera puede causar cambios en la conductividad, debido a la pérdida o ganancia de gases disueltos. Este hecho es

muy importante para los casos de aguas muy puras las cuales poco material disuelto. El CO<sub>2</sub>, normalmente presente en el aire, puede incrementar drásticamente la conductividad de las aguas puras por aproximadamente 1 μS/cm. La presencia de material insoluble en la muestra también puede causar algunos errores en la lectura por causa de la formación de capas en la superficie del electrodo. [10].

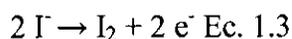
**1.2.5.4. Agua y sedimentos en el petróleo crudo**

El petróleo crudo contiene una gran diversidad de compuestos orgánicos altamente hidrófobos, sin embargo este, también cuenta con la presencia de agua y residuos en forma de sedimentos, aunque en cantidades mucho más bajas. La determinación en el laboratorio de agua y sedimentos en el crudo generalmente se realiza por medio del procedimiento de centrifuga, y la importancia de esta determinación radica, en que los contenidos de agua y sedimentos pueden causar la corrosión de los equipos y algunos problemas en los procesos. Además, teniendo en cuenta que el barril de crudo actualmente se vende en promedio a 60 dólares (\$120.000) y las exportaciones de Ecopetrol S.A. hasta agosto estuvieron en un promedio de 172.851 barriles diarios, entre crudos y derivados, se hace indispensable que los crudos que se venden contengan una cantidad muy pequeña de estas impurezas. [5].

Cuando la determinación de agua en los crudos requiere de una medida más exacta del orden de 0.02 % volumen, en vez de utilizarse el método de centrifuga, la determinación se realiza por el método de Karl Fischer, cuyas medidas se realizan utilizando los cambios en el potencial y culombios producidos por una reacción química del agua con el yodo que se genera coulométricamente. Cuando toda el agua ha sido titulada, el exceso de yodo es detectado por un detector electrométrico de punto final y la titulación es terminada. Basado en la estequiometria de la reacción, una mol de agua reacciona con una mol de yodo, así, la cantidad de agua es proporcional a la corriente total de acuerdo con la ley de Faraday, como se puede observar en la ecuación 1.2. [11,13].



En la reacción volumétrica el yodo se añade como un valorante; mientras que en la valoración coulométrica el yodo es generado electroquímicamente por un ánodo que lo contiene como se muestra en la ecuación 1.3.



#### 1.2.5.5. Número de ácido del crudo y productos del petróleo

Dentro de la gama de compuestos que constituyen el petróleo crudo se encuentran los llamados constituyentes ácidos. Estos pueden estar presentes no solo en el petróleo sino también en sus derivados nuevos y usados en forma de aditivos o como productos de degradación formados durante el servicio, tal como la oxidación de los productos. Las cantidades relativas de estos materiales por lo general se determinan por titulación con bases. El número de ácido que se define como la cantidad de base expresada como miligramos de hidróxido de potasio por gramo de muestra, requeridos para titular una muestra en un solvente especificado para un punto final específico, es una medida de esta cantidad de sustancia ácida en el aceite, y se usa como guía en el control de calidad en la formulación y degradación de los lubricantes.

Puesto que una gran variedad de productos de oxidación contribuye al número de ácido, y los ácidos orgánicos varían grandemente en propiedades de corrosión, los métodos utilizados para su determinación no pueden ser utilizados para predecir la acción corrosiva de los aceites. [12].



## 2. METODOLOGÍA

### 2.1. Determinación de azufre mercaptano en gasolinas y turbocombustibles (ASTM D 3227-04)

#### 2.1.1. Procedimiento

- a. **Remoción de sulfuro de hidrógeno:** se evaluó cualitativamente el sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ) presente en la muestra mezclando 5 mL de la muestra con 5 mL de solución ácida de  $CdSO_4$  (150 g/L). Cuando no apareció precipitado, se procedió con el análisis de la muestra descrito en b. Cuando apareció un precipitado amarillo, se removió el  $H_2S$  agregando una cantidad de la muestra, tres o cuatro veces lo requerido para el análisis en un embudo de separación que contiene un volumen de solución ácida de  $CdSO_4$  igual a la mitad de la muestra y luego se agitó vigorosamente. Se extrajo la fase acuosa que contiene el precipitado amarillo. Esta extracción se repitió con otra porción de la solución de  $CdSO_4$  hasta que no quedó más precipitado. Luego se lavó con tres porciones de 25 a 30 mL de agua, sacando el agua después de cada lavado. [8].
  
- b. **Medición del contenido de azufre mercaptano:** en un beaker de 200 mL se pesaron de 20 a 50 mL de la muestra original o tratada y después se adicionaron 100 mL del solvente de titulación apropiado. Luego se colocó el beaker en el titulador automático Mettler Toledo DL 50 y se registraron todos los parámetros solicitados. Se inició la titulación verificando que no existieran burbujas en la bureta y que el potencial inicial estuviera en el rango de -250 mV a -350 mV.

### 2.1.2. Cálculos

$$\% \text{ m de S mercaptano} = \frac{M(A_1 - A_0) \times 3.206}{W} \text{ Ec. 2.1.}$$

Donde:

A<sub>1</sub> = mL de la solución de AgNO<sub>3</sub> gastados para titular la muestra,

A<sub>0</sub> = mL de la solución de AgNO<sub>3</sub> gastados para titular el blanco,

M = molaridad de la solución de AgNO<sub>3</sub>,

W = gramos de la muestra usada y

3.206 = 100 × peso meq g de S en mercaptano [8].

## 2.2. Determinación del pH en agua (ASTM D 1293-95 R05)

### 2.2.1. Procedimiento

#### 2.2.1.1. Calibración

Se lavó cuidadosamente el electrodo y los recipientes que iban a contener las soluciones tampones de referencia con un frasco lavador de agua. Se adicionaron los dos buffer en los recipientes y se procedió a lavar el electrodo con la primera solución tampón y luego se sumergió el electrodo, agitando suavemente. Luego se cambió el modo del medidor de pH Horiba, se colocó en modo de calibración y se registró la lectura de pH que ofrece el tampón (pH = 4.00). Se lavó minuciosamente el electrodo y se procedió de la misma manera para el segundo tampón (pH = 7.00). [9].

#### 2.2.1.2. Medida de pH

Posterior a la calibración se verificó que el medidor de pH haya registrado las lecturas de cada uno de los buffer utilizados para la calibración, la cual no debe ser mayor a ± 0.02 unidades de pH.

- a. Se colocó la muestra de agua en un vaso limpio, y se agitó constantemente durante la medida de pH. Cuando se presentó fluctuación en la lectura de pH, se detuvo la agitación por un período de tiempo hasta la estabilización de la lectura.
- b. Posteriormente, se sumergió varias veces el electrodo en la muestra hasta que la diferencia de las lecturas tomadas no fuera mayor a 0.03 unidades de pH, y luego se anotó la lectura de pH de la muestra en el registro de análisis de pH. [9].

### 2.3. Determinación de la conductividad del agua (ASTM D 1125-95 R05)

#### 2.3.1. Procedimiento

##### 2.3.1.1. Calibración

La calibración se hizo determinando la constante de la celda que debe estar acorde con lo observado en la tabla 2.1.

| Rango de Conductividad $\mu\text{S/cm}$ | Constante Celda $\text{cm}^{-1}$ |
|---|----------------------------------|
| 0.05 – 10                               | 0.01 – 0.1                       |
| 10 – 200                                | 0.1 - 1                          |
| 200 – 5000                              | 1 - 10                           |
| 5000 – 1000000                          | 10 - 100                         |

**Tabla 2.1.** Constantes de celda recomendadas para varios rangos de conductividad.

Se lavó el electrodo varias veces con agua, luego dos veces con la solución de referencia de KCl que tiene una conductividad cercana a la de la muestra que está bajo prueba (ver tabla 2.2). Controlando la temperatura de la solución a  $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ , se sumergió el electrodo en la solución de KCl y se ajustó el medidor de conductividad en modo de calibración registrándose de manera automática la constante de la celda en el display del equipo. [10].

| Solución de Referencia | Normalidad Solución | Método Preparación       | Temp. °C | Conductividad $\mu\text{S/cm}$ |
|------------------------|---------------------|--------------------------|----------|--------------------------------|
| A                      | 1                   | 74.2460 g KCl /L a 20 °C | 0        | 65176                          |
|                        |                     |                          | 18       | 97638                          |
|                        |                     |                          | 25       | 111342                         |
| B                      | 0.1                 | 7.4365 g KCl /L a 20 °C  | 0        | 7136                           |
|                        |                     |                          | 18       | 11167                          |
|                        |                     |                          | 25       | 12856                          |
| C                      | 0.01                | 0.7440 g KCl /L a 20 °C  | 0        | 773.6                          |
|                        |                     |                          | 18       | 1220.5                         |
|                        |                     |                          | 25       | 1408.8                         |
| D                      | 0.001               | 100 ml Sln C / L a 20 °C | 0        | 77.69                          |
|                        |                     |                          | 18       | 127.54                         |
|                        |                     |                          | 25       | 146.93                         |

**Tabla 2.2.** Valores de conductividad eléctrica asignados al KCl en la solución de referencia.

### 2.3.1.2. Medición de conductividad

Posterior a la calibración se verificó que la lectura de conductividad de la solución de KCl correspondiera a lo encontrado en la tabla 2.2. Finalmente el electrodo se lavó varias veces con agua y luego dos o más veces con la muestra. Después se sumergió en la muestra contenida en un vaso adecuado y se midió la conductividad sobre varias porciones de muestra hasta obtener un valor constante. Dado que el instrumento está provisto de un compensador de temperatura automático la conductividad de la muestra se registró automáticamente en la pantalla del instrumento. [10].

### 2.3.2. Reporte de resultados

Se reportó el valor de la conductividad a 25°C en términos de  $\mu\text{S/cm}$ .

## 2.4. Determinación de agua y sedimentos en el crudo por el método de centrifuga (ASTM D 4007-02)

Una vez se recibió la muestra en el laboratorio, se agitó vigorosamente con el fin de obtener una porción representativa de la muestra a evaluar, pero tomando algunas precauciones para mantener la integridad de la muestra durante la operación, ya que se puede presentar la pérdida de algunos componentes ligeros del petróleo. [11].

### 2.4.1. Aparatos

- a. **Centrífuga:** para desarrollar es método se necesitó de una centrífuga (Seta Oil Test Centrifuge 9) capaz de girar dos o más tubos de centrifuga en forma de cono de 203 mm (figura 2.1), a una velocidad que pueda ser controlada para dar una fuerza centrífuga relativa (rcf). Además se mantuvo la temperatura de la muestra a  $60 \pm 3^{\circ}\text{C}$  durante toda la corrida. El cálculo de la velocidad mínima necesaria de la cabeza rotatoria en revoluciones por minuto (r/min) es:

$$r/\text{min} = 1335\sqrt{(rcf/d)} \text{ Ec. 2.2}$$

Donde:

rcf = fuerza centrífuga relativa y

d = diámetro de oscilación en mm, medido entre el extremo de los tubos opuestos cuando están en posición de rotación.

- b. **Tubos de centrifuga:** los tubos de centrifuga utilizados presentan una forma de cono y están hechos de vidrio con una longitud de 203 mm, conforme a las dimensiones dadas en la figura 2.1 Las graduaciones, numeraciones según las indicaciones de esta figura, son claras y distintas, y la boca adecuada en la forma para el encierro con un corcho. Las tolerancias del error de escala y las graduaciones más pequeñas entre las diferentes marcas de calibración se dan en la tabla 2.3 y se aplican a las calibraciones hechas con agua al aire libre a  $20^{\circ}\text{C}$ ,

al leer la parte inferior del menisco sombreado. La exactitud de las graduaciones en los tubos de centrifuga fueron verificadas volumetricamente por el metrologo antes de ser usados. La verificacion incluyo la calibracion en cada marca hasta la marca de 0.25 ml, y en las marcas de 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 50.0, y 100 ml. Si algun tubo mostraba un error de escala en cualquier marca mayor a la tolerancia aplicable de la tabla 2.3, el tubo no era utilizado.

- c. **Baño:** se utilizó un baño de agua lo suficientemente grande para que quedaran inmersos los tubos de centrifuga en posición vertical hasta la marca de 100 mL y se pudiera controlar la temperatura para mantenerla a  $60 \pm 3^{\circ}\text{C}$ .
- d. **Pipeta de 50 mL:** se utilizó una pipeta de 50 mL o en un dispositivo de volumen equivalente, capaz de medir  $50 \pm 0.05$  mL.

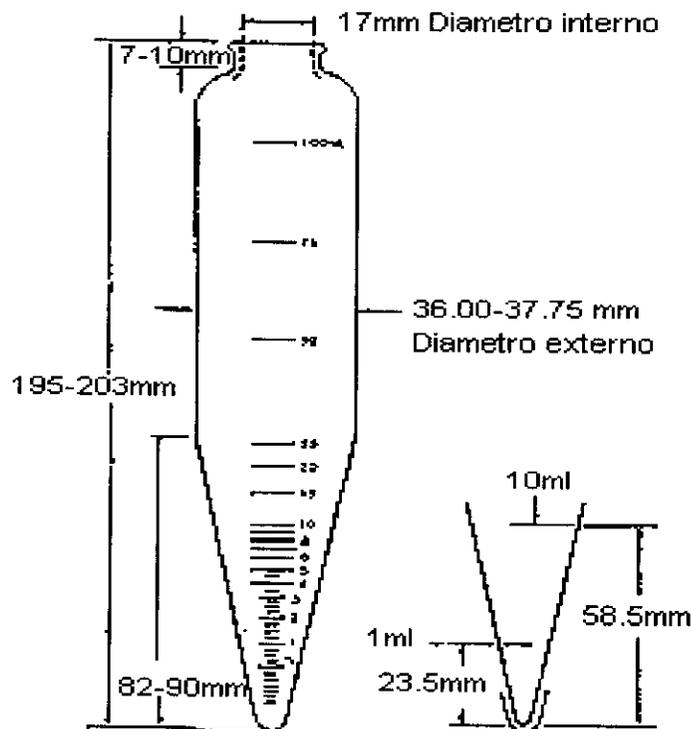


Figura 2.1. Tubo de centrifuga de 203 mm.

| Rango, mL | Subdivisión, mL | Volumen de tolerancia, mL |
|-----------|-----------------|---------------------------|
| 0 a 0.1   | 0.05            | ± 0.02                    |
| 0.1 a 0.3 | 0.05            | ± 0.03                    |
| 0.3 a 0.5 | 0.05            | ± 0.05                    |
| 0.5 a 1.0 | 0.10            | ± 0.05                    |
| 1.0 a 2.0 | 0.10            | ± 0.10                    |
| 2.0 a 3.0 | 0.20            | ± 0.10                    |
| 3.0 a 5.0 | 0.50            | ± 0.20                    |
| 5.0 a 10  | 1.0             | ± 0.50                    |
| 10 a 25   | 5.0             | ± 1.00                    |
| 25 a 100  | 25.0            | ± 1.00                    |

**Tabla 2.3.** Tolerancias en la calibración de los tubos de centrífuga para 203 mm.

#### 2.4.2. Solvente

**Tolueno:** se utilizó tolueno como solvente para esta determinación, el cual fue saturado con agua a  $60 \pm 3^\circ\text{C}$  antes de realizar los análisis.

**Desemulsificante:** se utilizó un desemulsificante para promover la separación del agua y la muestra, y para prevenir que se adhiriera a las paredes del tubo de centrífuga. La solución Stock recomendada y que se utilizó fue 25% de desemulsificante y 75% de tolueno. Esta solución fue mantenida en una botella oscura y bien sellada. [11].

#### 2.4.3. Procedimiento

- a. Se llenó cada uno de los dos tubos de centrífuga hasta la marca de 50 mL de la muestra directamente del envase de la muestra (ver figura 2.1). Usando una probeta se tomó  $50 \pm 0.05$  ml de tolueno saturado con agua y se adicionaron en los tubos respectivos. Luego usando un gotero se agregaron 0.2 ml de la solución

desemulsificante a cada tubo, y se tapó cada tubo firmemente con los corchos. Se invirtieron los tubos diez veces para asegurarse de que el crudo y el solvente se hayan mezclado uniformemente.

- b. Se aflojaron los tapones levemente y se sumergieron los tubos al menos durante 15 minutos hasta la marca de 100 mL en el baño mantenido a  $60 \pm 3^\circ\text{C}$ . Luego se repitió este procedimiento nuevamente.
- c. Luego se aseguraron nuevamente los corchos y se colocó los tubos en lados opuestos de la centrifugadora para establecer una condición equilibrada. Finalmente se puso a centrifugar por 10 minutos a una rcf de 600.
- d. Inmediatamente después de terminado el proceso de centrifugación, se leyó y registró el volumen combinado de agua y sedimento en el fondo de cada tubo, cerca de 0.05 mL desde 0.1 hasta 1 mL en la escala, y cerca de 0.1 mL por encima de 1 mL. Por debajo de 0.1 mL, se estima cerca de 0.025 mL. Luego se regresaron los tubos sin agitarlos a la centrifugadora y se realizó el proceso nuevamente por otros 10 minutos.
- e. La temperatura de la muestra durante todo el proceso de centrifugación fue mantenida en  $60 \pm 3^\circ\text{C}$ .

#### 2.4.4. Cálculos

Se registró el volumen final de agua y sedimentos en cada tubo. Cuando la diferencia entre las dos lecturas es mayor que una subdivisión en el tubo de centrifuga (ver tabla 2.3), las lecturas fueron rechazadas y la determinación debió ser repetida.

Se expresó la suma de las dos lecturas admisibles como el porcentaje de volumen de agua y sedimento. [11].

## 2.5. Determinación de número ácido de crudos y productos de petróleo por titulación potenciométrica (ASTM D 664-07)

### 2.5.1. Procedimiento

#### 2.5.1.1. Determinación del número ácido y número ácido fuerte en la muestra

- a. Dentro de un vaso contenedor del equipo DL 50 graphix o un vaso de titulación apropiado, se adicionó una cantidad pesada de muestra (ver tabla 2.4) para el análisis de número ácido; una vez pesadas las muestras de crudo se adicionaron aproximadamente 60 mL de solvente de titulación, que se preparó adicionando  $5 \pm 0.2$  mL de agua a  $495 \pm 5$  mL de 2-propanol anhidro, luego se adicionaron  $500 \pm 5$  mL de tolueno, de tal manera que el electrodo que fue preparado como se describe en la norma ASTM D 664-07, quedó sumergido hasta la mitad.

| Número de ácido | Masa de porción analizada |
|-----------------|---------------------------|
| 0.05 - < 1.0    | $20.0 \pm 2.0$            |
| 1.0 - < 5.0     | $5.0 \pm 0.5$             |
| 5.0 - < 20      | $1.0 \pm 0.1$             |
| 20 - < 100      | $0.25 \pm 0.02$           |
| 100 - < 260     | $0.1 \pm 0.01$            |

**Tabla 2.4.** Tamaño recomendado de porción analizada.

- b. Se colocó el recipiente de titulación en el soporte de la titulación y se encendió el agitador, a través de la determinación a una velocidad suficiente producir la agitación vigorosa sin salpicaduras de la solución.
- c. Una vez se seleccionó la bureta de KOH alcohólica de 0.1 mol/L se procedió con la titulación automática en el equipo DL-50, cuya configuración se estableció

para que el volumen de titulante adicionado varíe de 0.05 a 0.5 mL y produzca un incremento en el potencial de 5 a 15 mV.

- d. Una vez se completó la titulación se lavaron los electrodos con el solvente de titulación, luego con 2-propanol y finalmente con agua, para después dejarlos inmersos en solución de LiCl 1M - 3M. [12].

### 2.5.2. Cálculos

El cálculo del número ácido (AN) y el número ácido fuerte (TAN) de la muestra lo realizó automáticamente el equipo de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$\text{Número de ácido fuerte (SAN), mg KOH/g} = \frac{Vp1 \times c \times t \times C}{m} \text{ Ec. 2.3}$$

$$\text{Número de ácido (AN) mg KOH/g} = \frac{Vp2 \times c \times t \times C}{m} \text{ Ec. 2.4}$$

Donde,

$Vp1$  = mL consumidos de solución de KOH alcohólico hasta el potencial del buffer de pH 4.0,

$Vp2$  = mL consumidos de solución de KOH alcohólico hasta el potencial del buffer de pH 7.0,

$c$  = concentración supuesta de la solución de KOH alcohólico (0.1M),

$t$  = título obtenido en la estandarización del hidróxido de potasio,

$C$  = peso molecular del hidróxido de potasio = 56.1 g/mol,

$m$  = peso de muestra analizada (g). [12].

## 2.6. Determinación de agua en crudos por titulación coulométrica de Karl Fischer (ASTM D 4928-00)

### 2.6.1. Aparatos

- a. **Equipo de Karl Fischer:** la referencia del equipo es Mettler Toledo DL32 y este debe ser capaz de medir el punto final de forma electrométrica.
- b. **Mezclador:** el mezclador debe ser capaz de promover una homogenización eficiente de la muestra.
- c. **Jeringuillas:** la mayoría de las muestras son fácilmente adicionadas en el vaso de titulación por medio de una jeringa, no obstante se tiene precaución en elegir una jeringa con su aguja lo suficientemente grande para evitar problemas de bloqueo de la muestra. [13].

### 2.6.2. Reactivos

- a. **Pureza de los reactivos:** se usan reactivos grado analítico en todo el procedimiento.
- b. **Xileno:** se usa xileno grado reactivo que tenga menos de 0.05 % de agua.
- c. **Reactivo de Karl Fischer:** este reactivo estándar está disponible para titulaciones coulométricas de Karl Fischer.
- d. **Solución ánodo:** se prepara mezclando 6 partes de la solución ánodo comercial de Karl Fischer con 4 partes de xileno grado reactivo. Esta solución debe ser reemplazada cada semana en el vaso de titulación.

- e. **Electrodo de platino:** viene según las especificaciones del equipo. [12].

Primero la muestra se mezcló apropiadamente en un mezclador durante 15 min antes de realizarse el análisis. Luego se seleccionó la cantidad de la muestra como se indica en la tabla 2.5. [13].

| Contenido de agua esperada, % | Tamaño de la muestra, g | Agua titulada, $\mu\text{g}$ |
|-------------------------------|-------------------------|------------------------------|
| 0.02 – 0.1                    | 1.0                     | 200 – 1000                   |
| 0.1 – 0.5                     | 0.5                     | 500 – 2500                   |
| 0.5 – 5.0                     | 0.25                    | 1250 - 12500                 |

**Tabla 2.5.** Tamaño aproximado de muestra basado en el contenido de agua esperado.

### 2.6.3. Preparación de los aparatos

- a. Se adicionó al compartimento en el vaso de titulación la mezcla de xileno y reactivo de Karl Fischer (400 + 600 mL) para el ánodo hasta el nivel indicado en el vaso.
- b. Se verificó que el electrodo de platino se encontrara limpio y en buen estado.
- c. Luego se encendió el equipo y se inició una agitación constante de la mezcla con el agitador magnético hasta que se tituló toda la humedad residual que se encontraba en el recipiente y se alcanzó el punto final.
- d. En principio, la estandarización no es necesaria debido a que el agua titulada es una función directa de los coulombios consumidos. Sin embargo, el reactivo se deteriora con el uso, así que se realizó regularmente un monitoreo inyectando 10  $\mu\text{L}$  de agua pura. Si el resultado obtenido está por fuera de  $10000 \pm 200 \mu\text{g}$ , se reemplaza la solución de ánodo. [13].

#### 2.6.4. Procedimiento

Una vez realizados todas las etapas de muestreo, mezclado y estandarización se procedió de la siguiente manera:

- a. Con una jeringuilla limpia y seca de capacidad conveniente, se tomó la cantidad de muestra necesaria de los diferentes jets de la planta de tratamiento, luego se pesó la jeringuilla y su contenido.
- b. Se insertó la aguja a través del septum del puerto de entrada, y se inyectó la muestra. Rápidamente se comenzó la titulación. Luego se retiró la jeringuilla y se pesó de nuevo la jeringuilla en una balanza analítica. Después de que se alcanza el punto final, se registró el agua titulada de la lectura digital en el instrumento.

#### 2.6.5. Cálculos

Se calcula el % m de agua en muestras de crudo como sigue:

$$\% \text{ m de agua} = \frac{w_1}{w_2} \times 100 \text{ Ec. 2.5.}$$

Donde,

$w_1$  = masa de agua titulada ( $\mu\text{g}$ ) y

$w_2$  = masa de muestra usada ( $\mu\text{g}$ ). [13].



**2.7. Participación en la acreditación de los métodos de ensayo de la sección de aguas**

**2.7.1. Redacción de instructivos concernientes a los métodos en proceso de acreditación**

Se trabajó en forma conjunta tanto con el Líder de Calidad y Soporte Técnico, como con el Líder de Aseguramiento Metrológico en la creación y/o modificación de los instructivos pertenecientes a cada uno de los métodos de ensayo de la sección de aguas que se encontraban en proceso de acreditación bajo la norma ISO/IEC 17025:2005 por parte de la Superintendencia de Industria y Comercio.

**2.7.2. Registro de las cartas de control**

Se llevó el control de cada uno de los equipos utilizados en los métodos de ensayo mediante las cartas de control y se utilizaron las muestras de referencia ASTM específicas para cada uno de los análisis, las cuales son custodiadas por el Líder de Aseguramiento Metrológico y son designadas como sigue:

| <b>Método de ensayo</b>                  | <b>Muestra de referencia ASTM</b>         |
|--|---|
| Determinación de azufre mercaptano       | HCN 06-06 GRC                             |
| Determinación de humedad por Karl Fisher | CO0611                                    |
| Determinación de número de ácido         | CO0611                                    |
| Determinación de pH del agua             | Buffer de pH 7                            |
| Determinación de conductividad           | Estándar de conductividad<br>Lote 4062-22 |

**Tabla 2.6.** Muestras de referencia ASTM.

### **2.7.3. Preparación para las auditorías por parte de la Superintendencia de Industria y Comercio**

En el mes de noviembre del año 2008 la Superintendencia de Industria y Comercio realizó la auditoría a la Coordinación de Inspección de Calidad con el fin de llevar a cabo todos los procesos de verificación de documentos, registros, instructivos y capacitación del personal para la acreditación del laboratorio.

### **2.8. Pruebas Interlaboratorio “R & r”**

Se determinó el % m de S mercaptano según la norma ASTM D 3227 de las muestras denominadas como **JF0711** y **JF0803** con el fin de participar en las pruebas interlaboratorio “R & r”.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se desarrollaron de manera positiva todos los análisis pertenecientes a la sección de aguas.

A continuación se describen algunos resultados obtenidos en los métodos de ensayo que se encontraban en proceso de acreditación.

#### 3.1. Determinación de Azufre Mercaptano

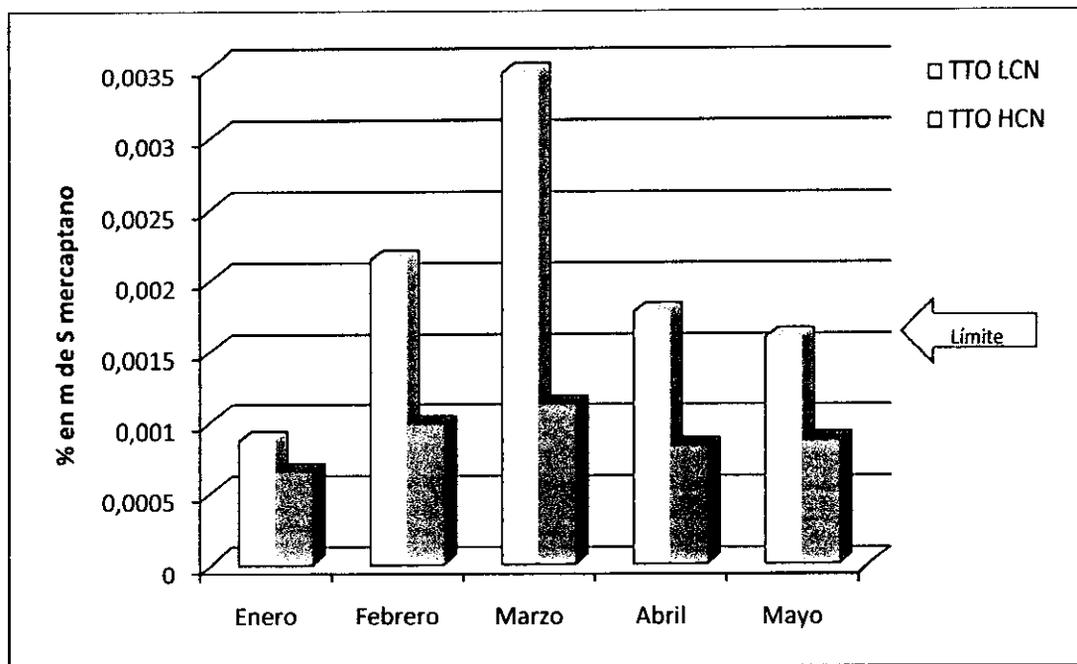
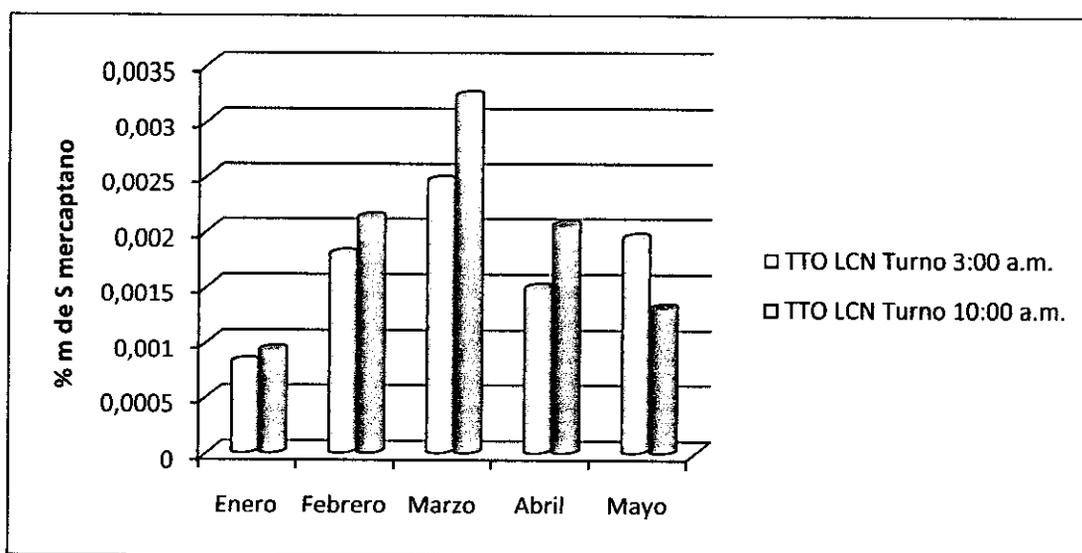


Figura 3.1. Promedio de % en m de S mercaptano mensual de la TTO LCN y HCN.

En la figura 3.1 se muestra el promedio de % en m de S mercaptano mensual de las muestras de naftas livianas y pesadas de la planta de tratamiento (TTO LCN y HCN), en la que se puede apreciar la variabilidad de los contenidos de S en las muestras a través de los meses, y esto se encuentra asociado no sólo al cambio que se presenta en la dieta semanal utilizada en la unidad de crudo para los procesos de refinación sino también a la parada de planta que tuvo lugar entre el mes de febrero y marzo. En general el contenido de S mercaptano presente en la TTO LCN se encuentra sobrepasando un poco el límite de aceptación, que es de 0.0015 % en m, mientras que en la TTO HCN este porcentaje se encuentra por debajo de este límite, consistente con el hecho de que los productos más livianos presentan más sulfuración que los productos pesados en el proceso de refinación.

La figura 3.2, muestra el promedio de % en masa de S mercaptano mensual para la muestra de TTO LCN en los turnos de 3:00 a.m. y 10:30 a.m., y se observa claramente la diferencia en los contenidos de S causada por la variación realizada en el proceso de tratamiento de desulfuración que se le aplica al producto obtenido en los diferentes turnos.



**Figura 3.2.** Promedio de % en masa de S mercaptano mensual para la muestra de TTO LCN en los turnos de 3:00 a.m. y 10:30 a.m.

### 3.2. Determinación del pH y conductividad

En las figuras 3.3 y 3.4 se muestran el pH y la conductividad promedio desde el mes de enero hasta el mes de febrero de las muestras de agua de las torres de agua de enfriamiento de reposición y circulación (TAE reposición y TAE circulación), respectivamente. Se observa claramente una marcada diferencia en los resultados obtenidos para cada una de estas dos muestras, consistente con los resultados esperados por los ingenieros de las plantas, ya que el agua de la TAE reposición es el resultado del tratamiento de las aguas de la TAE circulación, que son utilizadas constantemente en los procesos térmicos de la planta. La razón de que el pH y la conductividad del agua de la TAE circulación sea mucho más elevado que el de la TAE reposición es debido a la presencia de minerales y otros componentes que son adquiridos en el proceso en que es utilizada.

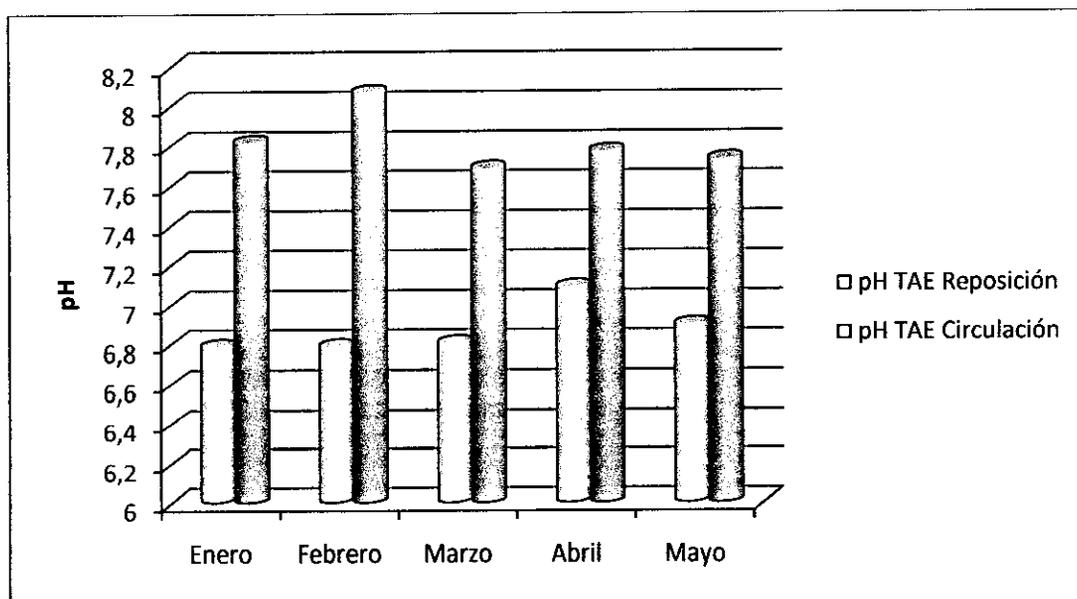


Figura 3.3. pH promedio de las TAE reposición y TAE circulación de enero-febrero.

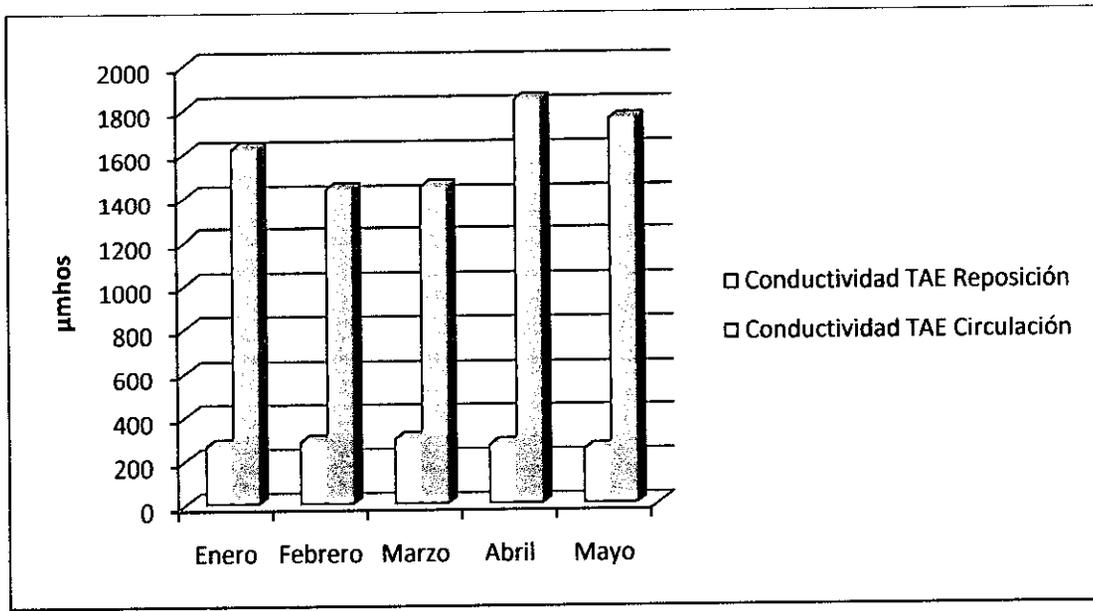


Figura 3.4. Conductividad promedio de las TAE reposición y TAE circulación de enero-febrero.

### 3.3. Determinación de agua y sedimentos

En la figura 3.5 se muestra el promedio del % V de agua y sedimentos mensual para el UDC CRUDO Salida D-301 y UDC CRUDO Salida D-306 entre los meses enero y mayo. Se puede observar que no hay una marcada diferencia entre los dos crudos, consistente con los resultados esperados. También se aprecia que los valores obtenidos varían en el rango de 0.3 y 0.5 % V, siendo muy positivo para las utilidades de la empresa, ya que los valores de % V de agua y sedimentos para el crudo que se carga a la planta (UDC CARGA) se encuentran alrededor de 1 % V, mostrando una reducción sustancial de estas impurezas presentes en el petróleo. También, se ven disminuidos los efectos de corrosión por la presencia de ácidos y sales disueltas en el agua.

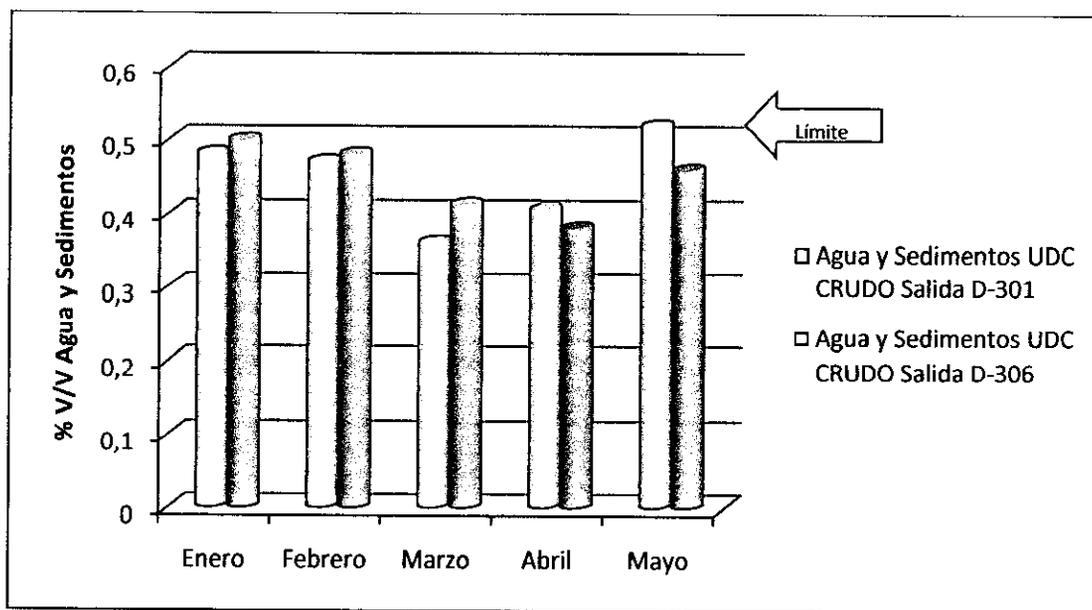


Figura 3.5. Promedio del % V de agua y sedimentos mensual desde el mes de enero hasta el mes de mayo para el UDC CRUDO Salida D-301 y UDC CRUDO Salida D-306.

### 3.4. Determinación de número de ácido

En la figura 3.6 se muestra el número de ácido promedio del UDC CARGA entre los meses de enero y mayo, y en ella se aprecia que en general los crudos utilizados en los procesos de refinación no presentan mucha variación. También se observa que la acidez está por debajo del límite establecido por la refinería que es de 0.600 mg KOH/g muestra, verificándose que los riesgos de corrosión causados por los constituyentes ácidos que se encuentran en los crudos procesados en la refinería son muy bajos.



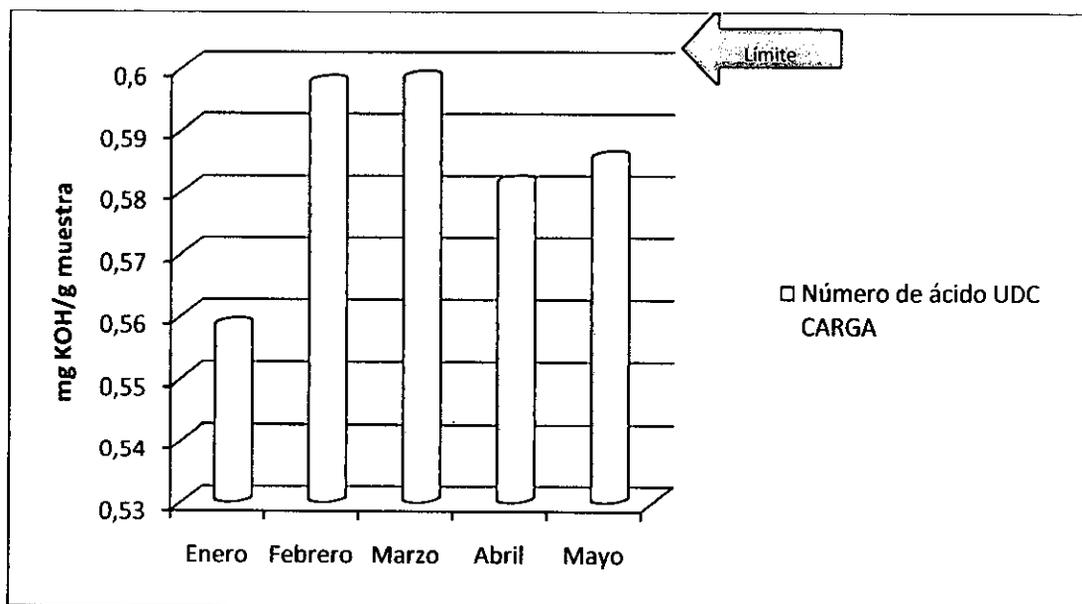


Figura 3.6. Número de ácido promedio del UDC CARGA entre los meses de enero y mayo.

### 3.5. Determinación de agua por Karl Fischer

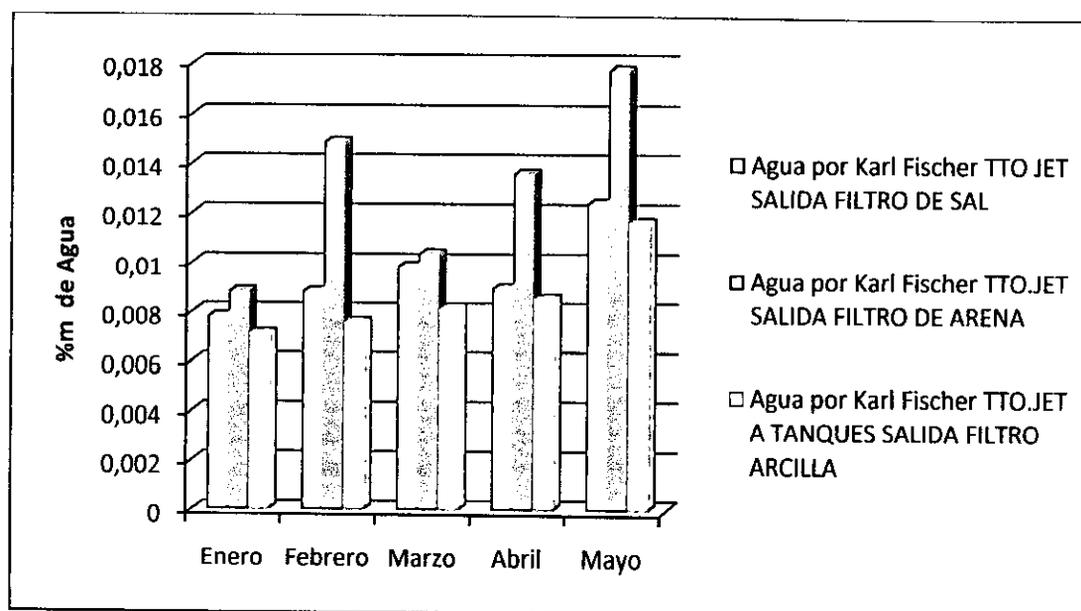


Figura 3.7. Contenido de agua presente en los jets de salida a los filtros de sal, arena y arcilla entre los meses de enero y febrero.

En la figura 3.7 se muestra el contenido de agua presente en los jets de salida a los filtros de sal, arena y arcilla entre los meses de enero y febrero. La tendencia que se observa en cada una de las muestras es consecuente con los procesos por los que atraviesa el jet antes de ser llevado a los tanques de almacenamiento, en los que este debe tener la mínima cantidad de agua posible.

### **3.6. Redacción y/o modificación de instructivos**

Se crearon y/o modificaron los instructivos de cada uno de los métodos que durante la pasantía estaban en proceso de acreditación. En el anexo 1 se muestra un ejemplo del instructivo perteneciente a la determinación de agua en crudo por Karl Fischer Coulométrico, el cual fue revisado por el Líder de Calidad y Soporte Técnico y aprobado por el Coordinador de la Coordinación de Inspección de Calidad.

### **3.7. Cartas de Control**

Durante todo el desarrollo de la pasantía se garantizó el buen funcionamiento de los equipos utilizados en los métodos que estaban en proceso de acreditación, como puede constatarse en el registro de las cartas de control (Anexo 2).

### **3.8. Auditorias por parte de la SIC**

Todo el proceso de auditoría por parte de la Superintendencia de Industria y Comercio a la Coordinación de Inspección de Calidad se desarrolló con completa normalidad. Los auditores expresaron su satisfacción con la verificación de cada uno de los instructivos, documentos, registros de estandarización y cartas de control pertenecientes a los diferentes métodos de ensayo que se querían acreditar. Igualmente expresaron su conformidad con la capacidad técnica y de conocimiento a la hora de practicar algunas preguntas con respecto a los métodos de ensayo.

El 10 de marzo de 2008 la superintendencia de Industria y Comercio mediante resolución N° 7513 (ver anexo 3) acreditó 44 de los 67 ensayos analíticos de la Coordinación de Inspección de Calidad que faltaban por acreditar, alcanzando un 75% de la acreditación en todas sus pruebas. Así mismo todos los métodos de ensayo pertenecientes a la sección de aguas fueron acreditados en su totalidad.

### **3.9. Pruebas Interlaboratorio "R & r"**

El % en m de S mercaptano determinado en las muestras denominadas como **JF0711** y **JF0803** fue de 0.00085 y 0.00258, respectivamente. El Z obtenido para estos resultados fue de -0.6 y 0.8, respectivamente como se puede observar en el anexo 4.

#### **4. RECOMENDACIONES**

Buscar los mecanismos pertinentes tanto en la Coordinación de Inspección de Calidad como en la Universidad de Cartagena para gestionar el restablecimiento del convenio de pasantías que existía anteriormente entre ellas.

## 5. CONCLUSIONES

Se desarrollaron todos los análisis pertenecientes a la sección de aguas, incluidos todos los análisis que estaban en proceso de acreditación.

Se determinó el % en m de S mercaptano de las gasolinas y turbocombustibles según la norma **ASTM D 3227-04**, y se pudo apreciar la variabilidad de los contenidos de S en las muestras a través de los meses, y esto se encuentra asociado no sólo al cambio en los crudos usados para los procesos de refinación sino también a la parada de planta que tuvo lugar entre el mes de febrero y marzo. En general el contenido de S mercaptano presente en la TTO LCN se encuentra sobrepasando un poco el límite de aceptación, mientras que en la TTO HCN el contenido de azufre mercaptano se encuentra por debajo de este límite.

Se determinó el pH y la Conductividad del agua según las normas **ASTM D 1293-95 R05** y **ASTM D 1125-95 R05**, respectivamente, en donde se encontraron niveles de pH y conductividad más elevados para la TAE de circulación que para la de reposición y esto se encuentra asociado a la mayor presencia de minerales en las que son utilizadas constantemente en los procesos térmicos en la refinación del petróleo.

Se determinó la cantidad de agua y sedimentos, y el número de ácido del crudo según las normas **ASTM D 4007-02** y **ASTM D 664-07**, respectivamente, y se encontraron niveles de impureza y acides por debajo de los límites establecidos por Ecopetrol S.A., disminuyendo grandemente el riesgo de que se presente corrosión en los equipos utilizados en los procesos de refinación.

Se determinó el agua en el crudo y en el turbocombustible por el método de Karl Fischer Coulométrico y Potenciométrico según las normas **ASTM D 4928-00** y **ASTM D 4377-00**, y se constató mediante los niveles de agua obtenidos, las diferentes etapas por las que atraviesa el turbocombustible antes de ser almacenado en los tanques.

Se crearon y/o modificaron en conjunto con el Líder de Calidad y Soporte Técnico y el Líder de Aseguramiento Metrológico todos los instructivos de cada una de los métodos de ensayo en proceso de acreditación de la sección de aguas en la Coordinación de Inspección de Calidad.

Se llevó el control de cada uno de los equipos utilizados en los métodos de ensayo en proceso de acreditación mediante las cartas de control, utilizando como estándares las muestras de referencia establecidas para cada uno de los métodos de ensayo.

Se realizó la auditoria por parte de la Superintendencia de Industria y Comercio a la Coordinación de Inspección de Calidad concerniente a la ampliación de la acreditación del laboratorio, en la cual se acreditaron 44 métodos de ensayo, de los cuales 5 pertenecían a la sección de aguas, alcanzando un 75% de su acreditación total.

Se obtuvo un buen desempeño en lo concerniente a la determinación de S mercaptano basado en los resultados de las pruebas interlaboratorio (R & r), las cuales resultaron con la obtención de un  $Z = -0,6$  y otro  $Z = 0,8$ .

# **ANEXO 1**

*Instructivo para determinar agua en crudos por titulación  
coulométrica de Karl Fischer*

|   |  |                                      |                  |
|---|--|--------------------------------------|------------------|
|  | GERENCIA REFINERÍA DE CARTAGENA<br>Coordinación de Inspección de Calidad                     | Versión: 00                          | GRC-SST-1-I-0066 |
|   | INSTRUCTIVO PARA DETERMINAR<br>AGUA EN CRUDOS POR TITULACIÓN<br>COULOMÉTRICA DE KARL FISCHER | Fecha de divulgación:<br>24-OCT-2007 | Página 1 de 6    |

**RELACIÓN DE VERSIONES**

| VERSIÓN   | DESCRIPCIÓN   | FECHA  |
|---|---|--|
| 00  | <ul style="list-style-type: none"> <li>Emisión del documento</li> </ul> | 24-Oct-2007  |
| <b>ELABORÓ:</b>   | <b>REVISÓ:</b>  | <b>APROBÓ:</b>   |
| RENSO VISBAL<br>Coordinación de<br>Inspección de<br>Calidad | JORGE CÓRDOBA<br>Coordinación de Inspección de Calidad                  | NICODEMUS<br>FERNÁNDEZ<br>Coordinación de Inspección<br>de Calidad |



|   |   |                                      |                  |
|---|---|--------------------------------------|------------------|
|  | <b>GERENCIA REFINERÍA DE CARTAGENA</b><br>Coordinación de Inspección de Calidad   | Versión: 00                          | GRC-SST-1-I-0066 |
|   | <b>INSTRUCTIVO PARA DETERMINAR<br/>         AGUA EN CRUDOS POR TITULACIÓN<br/>         COULOMÉTRICA DE KARL FISCHER</b> | Fecha de divulgación:<br>24-OCT-2007 | Página 3 de 6    |

## 1. OBJETO

Este documento describe criterios y pasos a tener en cuenta para la determinación de agua en crudos por titulación coulométrica de Karl Fischer con la norma ASTM D4928-00 reprobada en el 2005.

## 2. ALCANCE

Este método de ensayo cubre la determinación de agua en petróleo crudo en el rango de 0.02 a 5 % en masa o volumen. Se sabe que los mercaptanos (R-SH) y el sulfuro (S- o H<sub>2</sub>S) pueden interferir con este método de ensayo, pero en niveles de menos de 500 µg/g (ppm), la interferencia de estos compuestos es insignificante. La importancia de este método radica en la relación que se puede hacer con respecto al contenido de sales y la transferencia de crudos.

## 3. DEFINICIONES

## 4. DOCUMENTOS DE REFERENCIA

ASTM D4928-00 reprobada en el 2005. Método de ensayo estándar para agua en petróleo crudo por titulación coulométrica de Karl Fischer.

## 5. RESUMEN DEL MÉTODO

Después de haber homogenizado la muestra de crudo en un mezclador, se inyecta una alícuota en el vaso de titulación de un aparato de Karl Fischer, en el cual el yodo se genera coulométricamente en el ánodo. Cuando toda el agua ha sido titulada, el exceso de yodo es detectado por un detector electrométrico de punto final y la titulación es terminada. Basado en la estequiometría de la reacción, una mol de agua reacciona con una mol de yodo, así, la cantidad de agua es proporcional a la corriente total de acuerdo con la ley de Faraday.

## 6. APARATOS

**6.1. Equipo de Karl Fischer:** este debe ser capaz de medir el punto final de forma electrométrica.

|   |   |                                      |                         |
|---|---|--------------------------------------|-------------------------|
|  | <b>GERENCIA REFINERÍA DE CARTAGENA</b><br>Coordinación de Inspección de Calidad   | Versión: 00                          | <b>GRC-SST-1-I-0066</b> |
|   | <b>INSTRUCTIVO PARA DETERMINAR<br/>         AGUA EN CRUDOS POR TITULACIÓN<br/>         COULOMÉTRICA DE KARL FISCHER</b> | Fecha de divulgación:<br>24-OCT-2007 | Página 4 de 6           |

**6.2. Mezclador:** el mezclador debe ser capaz de promover una homogenización eficiente de la muestra.

**6.3. Jeringuillas:** la mayoría de las muestras son fácilmente adicionadas en el vaso de titulación por medio de una jeringa, no obstante se tiene precaución en elegir una jeringa con su aguja lo suficientemente grande para evitar problemas de bloqueo de la muestra.

## 7. REACTIVOS

**7.1. Pureza de los reactivos:** se usan reactivos grado analítico en todo el procedimiento.

**7.2. Xileno:** se usa xileno grado reactivo que tenga menos de 0.05 % de agua.

**7.3. Reactivo de Karl Fischer:** este reactivo estándar está disponible para titulaciones coulométricas de Karl Fischer.

**7.4. Solución ánodo:** se prepara mezclando 6 partes de la solución ánodo comercial de Karl Fischer con 4 partes de xileno grado reactivo. Esta solución debe ser reemplazada cada semana en el vaso de titulación.

**7.5. Electrodo de platino:** se usa solución cátodo estándar de Karl Fischer.

## 8. DESCRIPCION DEL EQUIPO Y/O HERRAMIENTAS

**8.1.** Titulador automático Mettler - Toledo DL-32

Ver manual del equipo.

## 9. MUESTREO

El muestreo son todos los pasos requeridos para obtener una alícuota representativa del contenido de cualquier sistema y para poner la muestra en un contenedor para facilitar el análisis en el laboratorio. Una vez esté la muestra en el laboratorio se mezcla apropiadamente en un mezclador durante 15 min antes de realizar el análisis. La diferencia de temperatura antes y después del mezclado no debe exceder los 10°C para evitar la pérdida de agua, además la temperatura máxima no debe exceder los 25°C. Luego se selecciona el tamaño de la muestra como se indica en la tabla 9.1.

|   |   |                                      |                  |
|---|---|--------------------------------------|------------------|
|  | <b>GERENCIA REFINERÍA DE CARTAGENA</b><br>Coordinación de Inspección de Calidad               | Versión: 00                          | GRC-SST-1-I-0066 |
|   | <b>INSTRUCTIVO PARA DETERMINAR AGUA EN CRUDOS POR TITULACIÓN COULOMÉTRICA DE KARL FISCHER</b> | Fecha de divulgación:<br>24-OCT-2007 | Página 5 de 6    |

| Contenido de agua esperada, % | Tamaño de la muestra, g | Agua titulada, µg |
|-------------------------------|-------------------------|-------------------|
| 0.02 – 0.1                    | 1.0                     | 200 – 1000        |
| 0.1 – 0.5                     | 0.5                     | 500 – 2500        |
| 0.5 – 5.0                     | 0.25                    | 1250 - 12500      |

**Tabla 9.1.** Tamaño aproximado de muestra basado en el contenido de agua esperado.

## 10. PREPARACIÓN DE LOS APARATOS

- 10.1. Se siguen las instrucciones de preparación y operación del aparato de titulación.
- 10.2. Se adiciona al compartimento del ánodo la mezcla de xileno y reactivo de Karl Fischer para el ánodo hasta el nivel recomendado por el fabricante.
- 10.3. Luego se enciende el equipo y se inicia una agitación constante de la mezcla con el agitador magnético hasta que se titule toda la humedad residual que se encuentra en el recipiente y se alcance el punto final.
- 10.4. En principio, la estandarización no es necesaria debido a que el agua titulada es una función directa de los coulombios consumidos. Sin embargo, el reactivo se deteriora con el uso, así que se realiza regularmente un monitoreo inyectando 10 µL de agua pura. Si el resultado obtenido está por fuera de  $10000 \pm 200$  µg, se reemplaza la solución de ánodo.

## 11. PROCEDIMIENTO

Una vez realizados todas las etapas de muestreo, mezclado y estandarización se procede de la siguiente manera:

- 11.1. Comenzando con una jeringuilla limpia y seca, de capacidad conveniente, se toma la cantidad de muestra necesaria y se limpia con un papel, luego se pesa la jeringuilla y su contenido.
- 11.2. Se inserta la aguja a través del septum del puerto de entrada, y se comienza la titulación y con la extremidad de la aguja apenas debajo de la superficie líquida, se inyecta

|   |   |                                      |                  |
|---|---|--------------------------------------|------------------|
|  | <b>GERENCIA REFINERÍA DE CARTAGENA</b><br>Coordinación de Inspección de Calidad   | Versión: 00                          | GRC-SST-1-I-0066 |
|   | <b>INSTRUCTIVO PARA DETERMINAR<br/>         AGUA EN CRUDOS POR TITULACIÓN<br/>         COULOMÉTRICA DE KARL FISCHER</b> | Fecha de divulgación:<br>24-OCT-2007 | Página 6 de 6    |

la muestra. Luego se retira la jeringuilla y se pesa de nuevo la jeringuilla en una balanza analítica. Después de que se alcanza el punto final, se registra el agua titulada de la lectura digital en el instrumento.

## 12. Cálculos

Se calcula el % m de agua en muestras de crudo como sigue:

$$\% \text{ m de agua} = \frac{W1}{W2} \times 100 \text{ Ec. 12.1}$$

Donde,

W1 = masa de agua titulada ( $\mu\text{g}$ ) y

W2 = masa de muestra usada ( $\mu\text{g}$ ).

## 8. BIBLIOGRAFIA

ASTM D4928-00 reprobada en el 2005. Método de ensayo estándar para agua en petróleo crudo por titulación coulométrica de Karl Fischer.

## 9. ANEXOS

No aplica para este documento.

DEPENDENCIA RESPONSABLE  
 COORDINACION DE INSPECCION DE CALIDAD

Revisó

JORGE I. CÓRDOBA

Coordinación de Inspección de Calidad

Aprobó: NICODEMUS FERNANDEZ

Coordinación de Inspección de Calidad

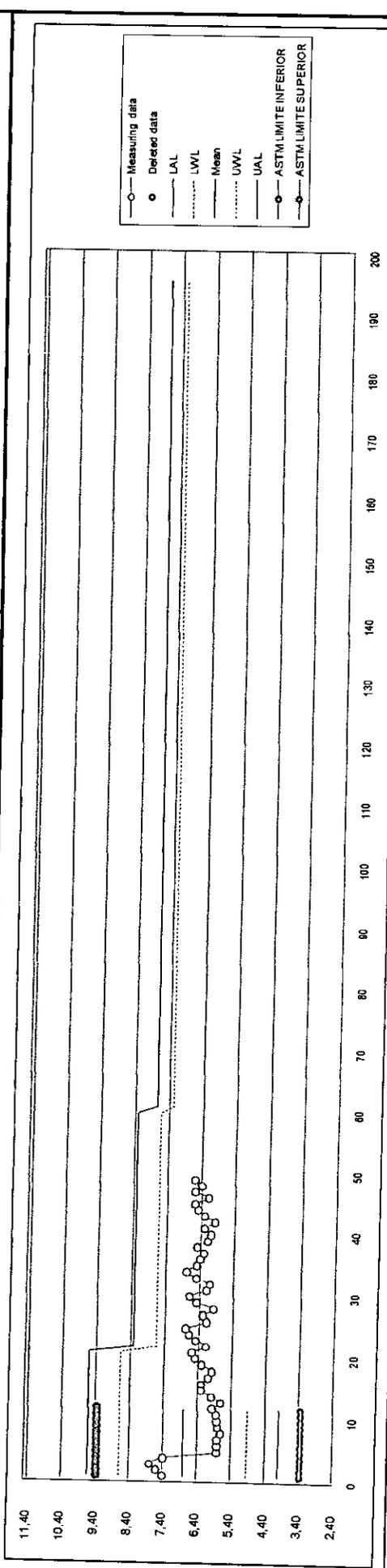
# **ANEXO 2**

*Cartas de Control*

# Method and Equipment Statistics Control Chart

| Carta de Control (JEL 4.5e)  |               | Equipo                         |             | Muestra de CC    |                              | Muestra Referencia HCN 06-06 GRC |          |
|--|---------------|--------------------------------|-------------|------------------|------------------------------|----------------------------------|----------|
| <b>Estadística para los primeros 7 resultados:</b>   |               |                                |             |                  |                              |                                  |          |
| Valor Real   | Max dif admit | Desv Est Lab                   | Lab R* (3S) | Error            | Limite Accion Inferior (LAL) | Limite Advert Inferior (LWL)     | Z = -1,0 |
|  | 2,802         | 0,93400                        | 2,802       |                  | 4,007000                     | 4,941                            | 5,342    |
| <b>Estadística para los primeros 20 resultados:</b>  |               |                                |             |                  |                              |                                  |          |
| Valor Real   | Max dif admit | Desv Est Lab                   | Lab R* (3S) | Error            | Limite Accion Inferior (LAL) | Limite Advert Inferior (LWL)     | Z = -1,0 |
|  | 1,992         | 0,664                          | 1,992       |                  | 4,326000                     | 4,99                             | 5,622    |
| <b>Estadística para los primeros 60 resultados:</b>  |               |                                |             |                  |                              |                                  |          |
| Valor Real   | Max dif admit | Desv Est Lab                   | Lab R* (3S) | Error            | Limite Accion Inferior (LAL) | Limite Advert Inferior (LWL)     | Z = -1,0 |
|  | 1,389         | 0,463                          | 1,39        |                  | 4,97200                      | 5,435                            | 5,857    |
| Cifras Dec.  | 2             | Variable de control y Unidades |             | Met. Ensayo      | ASTM D3227                   | Frec. Control                    | MENSUAL  |
| Observacion  |               |                                |             | Mercaptanos pptn |                              | 3S area                          | 4,636    |
| En los actuales niveles de precisión y exactitud, el % de datos que estan dentro de los limites de acción es el: |               |                                |             |                  |                              |                                  |          |
|  |               |                                |             |                  |                              | > 99,7 %                         |          |

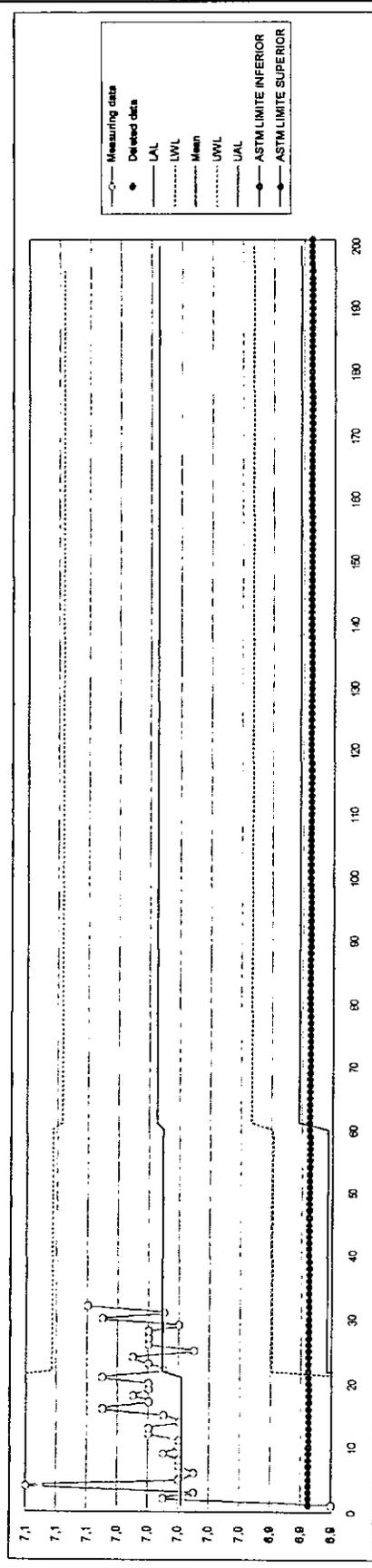
| REPRODUCIBILIDAD SEGÚN NORMA ASTM D3227: |      |
|--|------|
| LIMITE INFERIOR                          | 3,4  |
| LIMITE SUPERIOR                          | 9,4  |
| Reprod. Norma                            | 3,00 |



| Advertencias | Consecutivo | Resultado Válido | Resultado Borrado | Fecha | Análisis | Observaciones |
|--------------|-------------|------------------|-------------------|-------|----------|---------------|
|              |             |                  |                   |       |          |               |

| Carta de Control (JEL 4.5e)                  |  | Equipo                         |             | LABAG02        |                              | Muestra de CC                  |            | Buffer pH 7.00 |           |                                |                              |       |
|--|--|--------------------------------|-------------|----------------|------------------------------|--------------------------------|------------|----------------|-----------|--------------------------------|------------------------------|-------|
| Estadística para los primeros 7 resultados:  |  |                                |             |                |                              |                                |            |                |           |                                |                              |       |
| Valor Real                                   | Max dif admitt   | Desv Est Lab                   | Lab R' (SS) | Error          | Limite Accion Inferior (LAL) | Limite Advert. Inferior (LWLI) | Z = -1,0   | Promedio       | Z = 1,0   | Limite Advert. Superior (UWLI) | Limite Accion Superior (UAL) |       |
| 7,0000                                       | 0,192  | 0,084                          | 0,191       | -0,002         | 6,808                        | 6,87                           | 6,931      | 6,9880         | 7,069     | 7,126                          | 7,19                         |       |
| Estadística para los primeros 20 resultados: |  |                                |             |                |                              |                                |            |                |           |                                |                              |       |
| Valor Real                                   | Max dif admitt   | Desv Est Lab                   | Lab R' (SS) | Error          | Limite Accion Inferior (LAL) | Limite Advert. Inferior (LWLI) | Z = -1,0   | Promedio       | Z = 1,0   | Limite Advert. Superior (UWLI) | Limite Accion Superior (UAL) |       |
| 7,0000                                       | 0,108  | 0,038                          | 0,107       | 0,011          | 6,903                        | 6,939                          | 6,961      | 7,0110         | 7,039     | 7,083                          | 7,119                        |       |
| Estadística para los primeros 60 resultados: |  |                                |             |                |                              |                                |            |                |           |                                |                              |       |
| Valor Real                                   | Max dif admitt   | Desv Est Lab                   | Lab R' (SS) | Error          | Limite Accion Inferior (LAL) | Limite Advert. Inferior (LWLI) | Z = -1,0   | Promedio       | Z = 1,0   | Limite Advert. Superior (UWLI) | Limite Accion Superior (UAL) |       |
| 7,0000                                       | 0,083  | 0,031                          | 0,094       | 0,016          | 6,922                        | 6,953                          | 6,966      | 7,0150         | 7,034     | 7,077                          | 7,108                        |       |
| Cifras Dec.                                  | 2  | Variable de control y Unidades |             | Unidades de pH |                              | Met. Ensayo                    | ASTM D1293 | Frec. Control  | QUINCENAL | 3S area                        | 6,92                         | 7,107 |
| Observacion                                  | En los actuales niveles de precisión y exactitud, el % de datos que estan dentro de los limites de acción es el: <b>99,4 %</b> |                                |             |                |                              |                                |            |                |           |                                |                              |       |

| REPRODUCIBILIDAD SEGÚN NORMA ASTM D1283: |  | LIMITE INFERIOR      | LIMITE SUPERIOR | Reprod. Norma |
|--|--|----------------------|-----------------|---------------|
|  |  | 6,9150               | 7,1150          | 0,1000        |
|  |  | REPRODUCIBILIDAD:0.1 |                 |               |



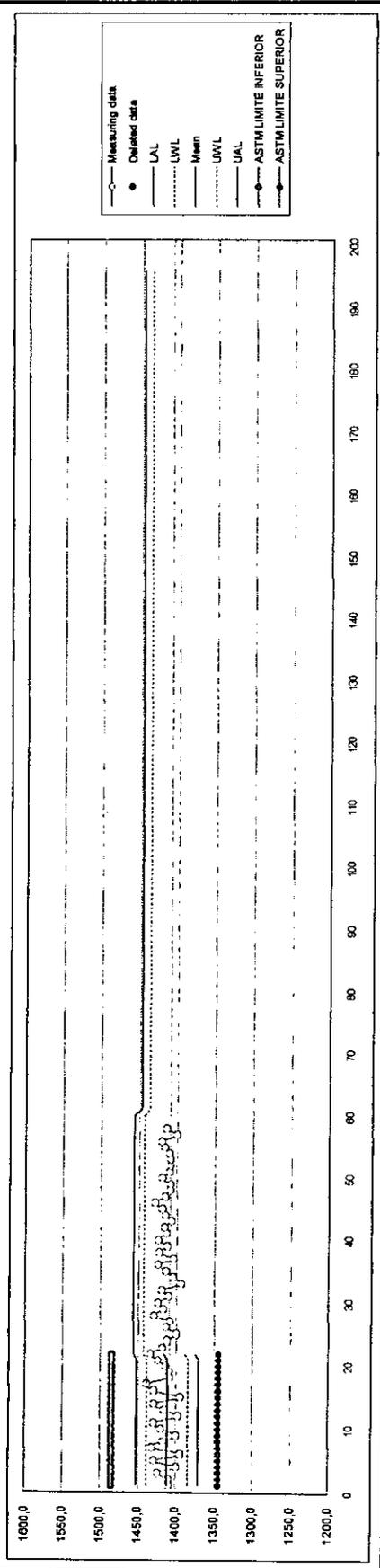
| Advertencias | Consecutivo | Resultado Válido | Resultado Borrado | Fecha      | Analista       | Observaciones |
|--------------|-------------|------------------|-------------------|------------|----------------|---------------|
|              | 1           | 6,90             |                   | 2007-01-10 | RINALDY GARCÉS |               |
|              | 2           | 7,01             |                   | 2007-01-28 | RINALDY GARCÉS |               |
|              | 3           | 6,99             |                   | 2007-02-15 | CARLOS ORTEGA  |               |
|              | 4           | 7,10             |                   | 2007-02-20 | RINALDY GARCÉS |               |
|              | 5           | 7,00             |                   | 2007-03-04 | CARLOS ORTEGA  |               |

# Method and Equipment Statistics Control Chart

64

| Carta de Control (JEL 4.5e)                  |               | Equipo                         |             | LAB032              |                              | Muestra de CC                 |          | ESTANDAR DE CONDUCTIVIDAD |          |                               |                              |
|--|---------------|--------------------------------|-------------|---------------------|------------------------------|-------------------------------|----------|---------------------------|----------|-------------------------------|------------------------------|
| Estadística para los primeros 7 resultados:  |               |                                |             |                     |                              |                               |          |                           |          |                               |                              |
| Valor Real                                   | Max d/ admitt | Desv Est Lab                   | Lab R' (3S) | Error               | Limite Accion Inferior (LAL) | Limite Advert. Inferior (LWL) | Z = -1,0 | Promedio                  | Z = 1,0  | Limite Advert. Superior (UWL) | Limite Accion Superior (UAL) |
| 1409,0000                                    | 40,989        | 13,883                         | 40,988      | 2,897               | 1370,678                     | 1384,341                      | 1394,213 | 1411,6670                 | 1423,787 | 1438,993                      | 1452,656                     |
| Estadística para los primeros 20 resultados: |               |                                |             |                     |                              |                               |          |                           |          |                               |                              |
| Valor Real                                   | Max d/ admitt | Desv Est Lab                   | Lab R' (3S) | Error               | Limite Accion Inferior (LAL) | Limite Advert. Inferior (LWL) | Z = -1,0 | Promedio                  | Z = 1,0  | Limite Advert. Superior (UWL) | Limite Accion Superior (UAL) |
| 1409,0000                                    | 40,659        | 13,553                         | 40,86       | 7,995               | 1375,438                     | 1388,868                      | 1394,332 | 1416,0950                 | 1423,868 | 1443,201                      | 1456,764                     |
| Estadística para los primeros 60 resultados: |               |                                |             |                     |                              |                               |          |                           |          |                               |                              |
| Valor Real                                   | Max d/ admitt | Desv Est Lab                   | Lab R' (3S) | Error               | Limite Accion Inferior (LAL) | Limite Advert. Inferior (LWL) | Z = -1,0 | Promedio                  | Z = 1,0  | Limite Advert. Superior (UWL) | Limite Accion Superior (UAL) |
| 1409,0000                                    | 31,773        | 10,581                         | 31,774      | 6,397               | 1363,624                     | 1394,215                      | 1397,538 | 1415,3970                 | 1420,462 | 1438,579                      | 1447,17                      |
| Cifras Dec. 2                                |               | Variable de control y Unidades |             | CONDUCTIVIDAD Us/CM |                              | Met. Ensayo                   |          | ASTM D1125                |          | QUINCENAL                     |                              |
| Observacion                                  |               |                                |             |                     |                              |                               |          | Frec. Control             |          | 3S area                       |                              |
|  |               |                                |             |                     |                              |                               |          |                           |          | 1379,019                      |                              |
|  |               |                                |             |                     |                              |                               |          |                           |          | 99,2 %                        |                              |

| REPRODUCIBILIDAD SEGUN NORMA ASTM D1126: |                 | REPRODUCIBILIDAD-SE CALCULO SEGUN LA NORMA ASTM D1125 |  |
|--|-----------------|---|--|
| LIMITE INFERIOR                          | LIMITE SUPERIOR | Reprod. Norma   |  |
| 1344,9970                                | 1485,7970       | 70,4000   |  |



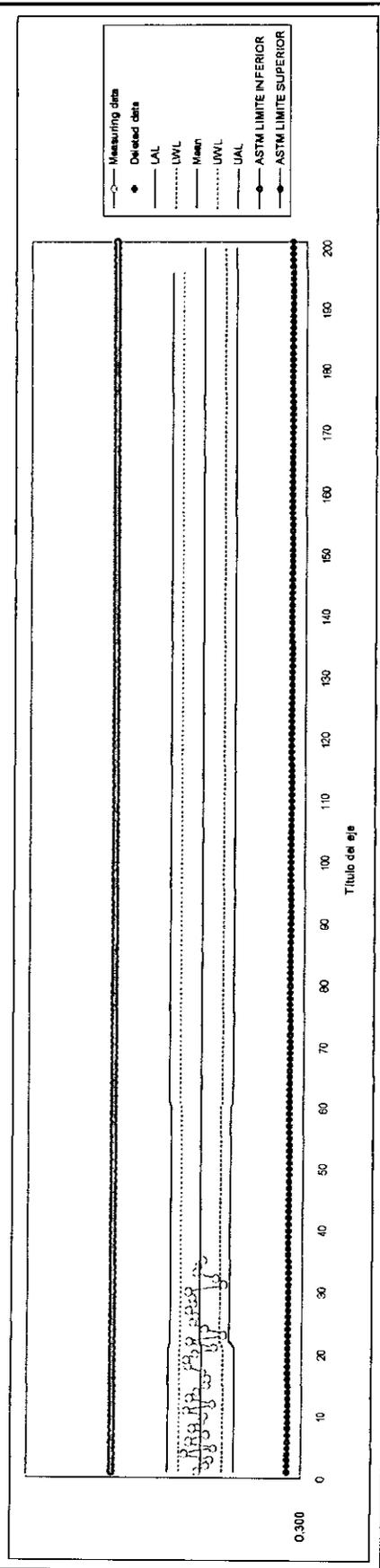
| Advertencias | Consecutivo | Resultado Válido | Resultado Borrado | Fecha      | Analista       | Observaciones |
|--------------|-------------|------------------|-------------------|------------|----------------|---------------|
|              | 1           | 1410,0           |                   | 2006-01-08 | RINALDY GARCES |               |
|              | 2           | 1410,0           |                   | 2006-01-15 | RINALDY GARCES |               |
|              | 3           | 1425,0           |                   | 2006-02-01 | RINALDY GARCES |               |
|              | 4           | 1400,0           |                   | 2006-02-15 | RINALDY GARCES |               |
|              | 5           | 1430,0           |                   | 2006-03-04 | RINALDY GARCES |               |

# Method and Equipment Statistics Control Chart

65

| Carta de Control (JEL 4.5e)                  |  |                                | Muestra de CC |          |                              | Muestra Referencia ASTM C00611 |           |               |          |                                |                              |
|--|--|--------------------------------|---------------|----------|------------------------------|--------------------------------|-----------|---------------|----------|--------------------------------|------------------------------|
| Mettler Toledo DL50 LABS25                   |  |                                | Muestra de CC |          |                              | Muestra Referencia ASTM C00611 |           |               |          |                                |                              |
| Estadística para los primeros 7 resultados:  |  |                                | Muestra de CC |          |                              | Muestra Referencia ASTM C00611 |           |               |          |                                |                              |
| Valor Real                                   | Max dif admit  | Desv Est Lab                   | Lab R' (S)    | Error    | Limite Accion Inferior (LAL) | Limite Advert. Inferior (LWLI) | Z = -1,0  | Promedio      | Z = +1,0 | Limite Advert. Superior (UWLI) | Limite Accion Superior (UAL) |
| 0,5854                                       | 0,084  | 0,02800                        | 0,085         | -0,03    | 0,472000                     | 0,5                            | 0,555     | 0,558000      | 0,6      | 0,812                          | 0,64                         |
| Estadística para los primeros 20 resultados: |  |                                | Muestra de CC |          |                              | Muestra Referencia ASTM C00611 |           |               |          |                                |                              |
| Valor Real                                   | Max dif admit  | Desv Est Lab                   | Lab R' (S)    | Error    | Limite Accion Inferior (LAL) | Limite Advert. Inferior (LWLI) | Z = -1,0  | Promedio      | Z = +1,0 | Limite Advert. Superior (UWLI) | Limite Accion Superior (UAL) |
| 0,5854                                       | 0,075  | 0,025                          | 0,078         | -0,025   | 0,485000                     | 0,51                           | 0,558     | 0,580000      | 0,812    | 0,61                           | 0,635                        |
| Estadística para los primeros 60 resultados: |  |                                | Muestra de CC |          |                              | Muestra Referencia ASTM C00611 |           |               |          |                                |                              |
| Valor Real                                   | Max dif admit  | Desv Est Lab                   | Lab R' (S)    | Error    | Limite Accion Inferior (LAL) | Limite Advert. Inferior (LWLI) | Z = -1,0  | Promedio      | Z = +1,0 | Limite Advert. Superior (UWLI) | Limite Accion Superior (UAL) |
| 0,5854                                       | 0,081  | 0,027                          | 0,082         | -0,028   | 0,47900                      | 0,508                          | 0,556     | 0,5600        | 0,615    | 0,614                          | 0,641                        |
| Cifras Dec.                                  | 2  | Variable de control y Unidades |               | mg KOH/g | Met. Ensayo                  |                                | ASTM D664 | Frec. Control |          | MENSUAL                        |                              |
| Observacion                                  | En los actuales niveles de precisión y exactitud, el % de datos que estan dentro de los límites de acción es el: <b>97,8 %</b> |                                |               |          |                              |                                |           |               |          |                                |                              |

|   |  |                        |                        |                      |
|---|--|------------------------|------------------------|----------------------|
| <b>REPRODUCIBILIDAD SEGÚN NORMA ASTM D684:</b>                |  | <b>LIMITE INFERIOR</b> | <b>LIMITE SUPERIOR</b> | <b>Reprod. Norma</b> |
|   |  | 0,3                    | 0,8                    | 0,22                 |
| <b>REPRODUCIBILIDAD: R = 0.141(X + 1), DONDE X = PROMEDIO</b> |  |                        |                        |                      |



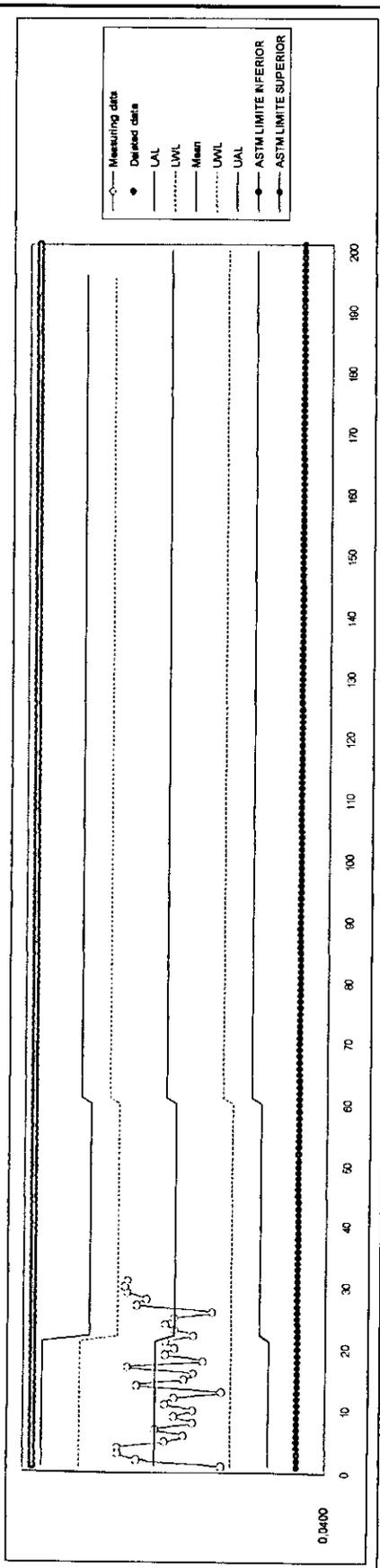
| Advertencias | Consecutivo | Resultado Válido | Resultado Borrado | Fecha      | Analista      | Observaciones |
|--------------|-------------|------------------|-------------------|------------|---------------|---------------|
|              | 1           | 0,585            |                   | 2007-03-18 | Carlos Ortega |               |
|              | 2           | 0,542            |                   | 2007-03-18 | Carlos Ortega |               |
|              | 3           | 0,552            |                   | 2007-03-18 | Carlos Ortega |               |
|              | 4           | 0,588            |                   | 2007-03-25 | Carlos Ortega |               |

# Method and Equipment Statistics Control Chart

66

| Carta de Control (JEL 4.5e)                  |  | Equipo                         |             | Mettler Toledo DL32 LABAG16 |                              | Muestra de CC                 |            | Muestra Referencia ASTM C00611 |               |                               |                              |
|--|--|--------------------------------|-------------|-----------------------------|------------------------------|-------------------------------|------------|--------------------------------|---------------|-------------------------------|------------------------------|
| Estadística para los primeros 7 resultados:  |  |                                |             |                             |                              |                               |            |                                |               |                               |                              |
| Valor Real                                   | Max dif admitt   | Desv Est Lab                   | Lab R* (95) | Error                       | Limite Accion Inferior (LAL) | Limite Advert. Inferior (LWL) | Z = -1,0   | Promedio                       | Z = 1,0       | Limite Advert. Superior (UWL) | Limite Accion Superior (UAL) |
| 0,0570                                       | 0,012  | 0,00400                        | 0,012       | 0,001                       | 0,046000                     | 0,05                          | 0,053      | 0,058000                       | 0,1           | 0,066                         | 0,07                         |
| Estadística para los primeros 20 resultados: |  |                                |             |                             |                              |                               |            |                                |               |                               |                              |
| Valor Real                                   | Max dif admitt   | Desv Est Lab                   | Lab R* (95) | Error                       | Limite Accion Inferior (LAL) | Limite Advert. Inferior (LWL) | Z = -1,0   | Promedio                       | Z = 1,0       | Limite Advert. Superior (UWL) | Limite Accion Superior (UAL) |
| 0,0570                                       | 0,009  | 0,003                          | 0,01        | -0,001                      | 0,047000                     | 0,06                          | 0,054      | 0,068000                       | 0,06          | 0,062                         | 0,065                        |
| Estadística para los primeros 60 resultados: |  |                                |             |                             |                              |                               |            |                                |               |                               |                              |
| Valor Real                                   | Max dif admitt   | Desv Est Lab                   | Lab R* (95) | Error                       | Limite Accion Inferior (LAL) | Limite Advert. Inferior (LWL) | Z = -1,0   | Promedio                       | Z = 1,0       | Limite Advert. Superior (UWL) | Limite Accion Superior (UAL) |
| 0,0570                                       | 0,009  | 0,003                          | 0,01        | 0                           | 0,04800                      | 0,061                         | 0,054      | 0,0570                         | 0,06          | 0,063                         | 0,066                        |
| Cifras Dec.                                  | 2  | Variable de control y Unidades |             | % peso                      | Met. Ensayo                  |                               | ASTM D4928 |                                | Frec. Control | MENSUAL                       |                              |
| Observacion                                  | En los actuales niveles de precisión y exactitud, el % de datos que estan dentro de los limites de acción es el: <b>99,5 %</b> |                                |             |                             |                              |                               |            |                                |               |                               |                              |
|  |  |                                |             |                             |                              |                               |            | 3S area                        |               | 0,047                         |                              |
|  |  |                                |             |                             |                              |                               |            |                                |               | 0,066                         |                              |

|  |  |                        |                        |                      |
|--|--|------------------------|------------------------|----------------------|
| <b>REPRODUCIBILIDAD SEGÚN NORMA ASTM D4377:</b>  |  | <b>LIMITE INFERIOR</b> | <b>LIMITE SUPERIOR</b> | <b>Reprod. Norma</b> |
|  |  | 0,0430                 | 0,0710                 | 0,014                |
| <b>REPRODUCIBILIDAD: 0.106(X)<sup>0.67</sup></b> |  |                        |                        |                      |



| Advertencias | Consecutivo | Resultado Válido | Resultado Borrado | Fecha      | Analista      | Observaciones |
|--------------|-------------|------------------|-------------------|------------|---------------|---------------|
|              | 1           | 0,0510           |                   | 2007-02-13 | Carlos Ortega |               |
|              | 2           | 0,0600           |                   | 2007-02-26 | Carlos Ortega |               |
|              | 3           | 0,0620           |                   | 2007-03-27 | Carlos Ortega |               |
|              | 4           | 0,0620           |                   | 2007-04-24 | Carlos Ortega |               |



## **ANEXO 3**

*Resolución 7513 emitida por la SIC para la acreditación de los métodos de ensayo*

## 98. ECOPETROL S.A. - GERENCIA REFINERÍA DE CARTAGENA

Contacto: Nicodemus Fernández

Dirección: Refinería de Cartagena Via Mamonal kilómetro10, Cartagena (Bolívar)

Teléfono: (+5) 6683480 - Fax: (+5) 6682659 - web: [www.ecopetrol.com.co](http://www.ecopetrol.com.co)

Resolución 3284 del 13 de febrero de 2007 - Resolución 7513 del 10 de marzo de 2008

Acreditado por la Superintendencia de Industria y Comercio, conforme a los criterios establecidos en los documentos Decreto 2269 de 1993 y Circular Única Título V (norma ISO/IEC 17025:2005, NTC - ISO/IEC 17025:2005), para realizar los siguientes ensayos:

| PRODUCTO O MATERIAL A ENSAYAR  | TIPO DE ENSAYO PROPIEDADES MEDIBLES RANGO DE MEDIDA  | NORMA TÉCNICA O ESPECIFICACIÓN UTILIZADA |
|--|--|--|
| Aguas  | Método estándar para determinar la conductividad eléctrica y resistividad en aguas   | ASTM D1125-95 Reaprobada en el 2005      |
| Aguas  | Método estándar para determinar compuestos fenólicos en agua.  | ASTM D1783-01                            |
| Aguas  | Método estándar para pH en aguas   | ASTM D1293-99 Reaprobada en el 2005      |
| Asfaltos y fondos de torres de destilación al vacío y atmosférica            | Método estándar para determinar la viscosidad a altas temperaturas con un viscosímetro rotacional  | ASTM D4402-06                            |
| Catalizadores utilizados en FCC  | Método estándar para Niquel y Vanadio en catalizador FCC de equilibrio por digestión con Acido Fluorhídrica/Acido Sulfúrico y espectroscopia atómica | ASTM D1977-03                            |
| Diesel, Turbocombustible   | Método estándar para contenido de aromáticos y aromáticos polinucleares en diesel y turbocombustible por cromatografía de fluidos súper críticos     | ASTM D5186 Versión 03                    |
| Diesel Combustibles  | Método estándar para determinar el número de cetano  | ASTM D613 Versión 05                     |
| Diesel y fuel oil.   | Método estándar para determinar el punto de inflación por copa pensky-martens  | ASTM D93 Versión 02a                     |
| Destilados medios derivados del petróleo                                     | Método estándar para determinar agua y sedimentos en destilados medios por centrifuga  | ASTM D2709-96 Reaprobada en el 2006      |
| Destilados medios derivados del petróleo                                     | Método estándar para calcular el índice de cetano  | ASTM D976-06                             |
| Destilados medios derivados del petróleo                                     | Método estándar para calcular el índice de cetano con una ecuación de cuatro variables   | ASTM D4737-04                            |
| Destilados medios derivados del petróleo                                     | Método estándar para determinar la estabilidad a alta temperatura de combustibles destilados   | ASTM D6468-06                            |
| Destilados medios derivados del petróleo                                     | Método estándar para determinar contaminación en destilados medios   | IP 440/99                                |
| Fuel Oil   | Método estándar para determinar agua y sedimentos en Fuel Oil por el método de centrifuga (procedimiento para laboratorio)                           | ASTM D1796-04                            |
| Fuel Oil   | Método estándar para determinar Aluminio y Silicio por quema con espectroscopia de absorción atómica   | ASTM D5184-01 Reaprobada en el 2006      |
| Fuel Oil, Petróleo fraccionado a 343°C crudo, asfaltos sólidos o semisólidos | Método estándar para determinar insolubles en normal heptano   | ASTM D3279-07                            |
| Gases licuados del petróleo  | Método estándar para residuos en gases licuados del petróleo   | ASTM D2158-05                            |
| Gases licuados del petróleo  | Método estándar para calcular ciertas propiedades físicas de gases licuados del petróleo por análisis composicional                                  | ASTM D2598-02                            |
| Gases licuados del petróleo  | Método estándar para determinar la corrosión en lamina de cobre en Gases licuados del petróleo   | ASTM D1838-06                            |
| Gasolinas, kerosene y  | Método estándar para determinar azufre   | ASTM D3227 Versión 04a                   |

| PRODUCTO O MATERIAL A ENSAYAR   | TIPO DE ENSAYO PROPIEDADES MEDIBLES RANGO DE MEDIDA   | NORMA TÉCNICA O ESPECIFICACIÓN UTILIZADA     |
|---|---|--|
| combustibles de aviación  | mercaptano en gasolinas, kerosene y combustibles de aviación (método potenciométrico)   |  |
| Gasolinas   | Método estándar para determinar la estabilidad a la oxidación de gasolinas (método del período de inducción)  | ASTM D525-05                                 |
| Gasolinas   | Método estándar para determinar el contenido de olefinas en gasolinas por cromatografía de fluidos supercríticos  | ASTM D6550-05                                |
| Gasolinas   | Método estándar para plomo en gasolinas por espectroscopia de rayos X   | ASTM D5059-98 Reaprobada en el 2003          |
| Gasolina de aviación y Turbocombustibles                                      | Método estándar para reacción al agua en combustibles de aviación   | ASTM D1094-00 Reaprobada en el 2005          |
| Gasolinas de aviación y turbocombustibles JET                                 | Método estándar para la estimación del calor neto de combustión en combustibles de aviación   | ASTM D4529-01 Reaprobada en el 2006          |
| Gasolinas de aviación y turbocombustibles JET                                 | Método estándar para la estimación del calor neto de combustión en combustibles de aviación   | ASTM D3338-05                                |
| Gasolinas y Turbocombustible  | Método estándar para determinar el contenido de goma en combustibles por evaporación a chorro.  | ASTM D381-04                                 |
| Naftas y gasolinas  | Método estándar para determinar Numero de Octano Investigación (RON)  | ASTM D2699 Versión 06a                       |
| Naftas y gasolinas  | Método estándar para determinar Numero de Octano Motor (MON)  | ASTM D2700 Versión 06                        |
| Petróleo crudo y productos líquidos del petróleo por el método del hidrómetro | Método estándar para Densidad, Densidad relativa (Gravedad específica o Gravedad API.   | ASTM D1298 Versión 99 Reaprobada en el 2005. |
| Petróleo crudo y productos líquidos del petróleo                              | Método estándar para azufre en productos del petróleo por energía dispersa de rayos X   | ASTM D4294 Versión 03                        |
| Petróleo crudo y productos líquidos del petróleo                              | Método estándar para viscosidad cinemática para líquidos transparentes y opacos   | ASTM D445 Versión 06                         |
| Petróleo crudo y productos líquidos del petróleo                              | Método estándar para determinación de residuo de carbón   | ASTM D4530 Versión 06                        |
| Petróleo crudo y productos líquidos del petróleo                              | Método estándar para determinación de cenizas   | ASTM D482 Versión 03                         |
| Petróleo crudo  | Método estándar para densidad y densidad relativa de petróleo crudo con densímetro digital.   | ASTM D5002 Versión 99 Reaprobada en el 2005  |
| Petróleo crudo y combustibles residuales.                                     | Método estándar para determinar Niquel, vanadio, Hierro y Sodio por espectrofotometría de absorción atómica   | ASTM D5863 Versión 00 Reaprobada en el 2005  |
| Petróleo crudo y productos del petróleo                                       | Método estándar para determinar el punto de fluidez en productos del petróleo   | ASTM D97 Versión 05a                         |
| Petróleo Crudo  | Método estándar para determinar agua en petróleo crudo por titulación coulométrica de Karl Fischer  | ASTM D4928-00 Reaprobada en el 2005          |
| Petróleo Crudo  | Método estándar para determinar agua en petróleo crudo por titulación potenciométrica de Karl Fischer   | ASTM D4377-00 Reaprobada en el 2006          |
| Petróleo crudo y productos del petróleo                                       | Método estándar para determinar azufre por espectrofotometría de fluorescencia de rayos X de longitud de onda dispersa  | ASTM D2622-07                                |
| Petróleo Crudo  | Método estándar para determinar agua y sedimentos en petróleo crudo por el método de centrifuga (procedimiento para laboratorio)  | ASTM D4007-02 Reaprobada en el 2006          |
| Petróleo crudo y residuos de destilación atmosférica y de vacío.              | Método estándar para determinar los puntos de ebullición de muestras que contengan residuos como petróleo crudo y fondos de destilación atmosférica y de vacío por cromatografía de gases a alta temperatura. | ASTM D7169-05                                |
| Petróleo crudo y Fuel Oil   | Método estándar para sedimento en petróleo crudo y fuel oil por el método de extracción   | ASTM D473-07                                 |
| Productos del petróleo  | Método estándar para color ASTM en productos  | ASTM D1500 Versión 04a                       |

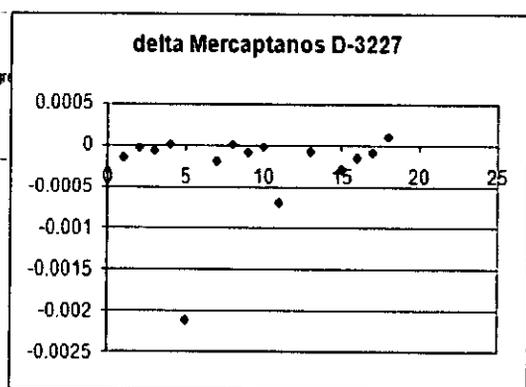
| PRODUCTO O MATERIAL A ENSAYAR   | TIPO DE ENSAYO PROPIEDADES MEDIBLES RANGO DE MEDIDA   | NORMA TÉCNICA O ESPECIFICACIÓN UTILIZADA     |
|---|---|--|
|   | del petróleo  |  |
| Productos del petróleo  | Método estándar para color Saybolt en productos del petróleo  | ASTM D156 Versión 02                         |
| Productos del petróleo  | Método estándar para densidad y densidad relativa de líquidos por densímetro digital.   | ASTM D4052 Versión 96 Reaprobada en el 2002  |
| Productos del petróleo  | Método estándar para determinar la presión de vapor   | ASTM D5191 Versión 06                        |
| Productos del petróleo  | Método estándar para destilación de productos del petróleo a presión atmosférica  | ASTM D86 Versión 05                          |
| Productos del petróleo  | Método estándar para numero acido en productos del petróleo por titulación potenciométrica  | ASTM D664-07                                 |
| Productos del petróleo  | Método estándar para determinar color en productos del petróleo por el método automático de triestímulos.                         | ASTM D6045-04                                |
| Productos del petróleo  | Método estándar para determinar corrosión en lamina de cobre en productos el petróleo   | ASTM D130-04                                 |
| Productos del petróleo  | Método estándar para viscosidad Saybolt   | ASTM D88-94 Reaprobada en el 2005            |
| Productos del petróleo vaporizados a una temperatura líquida máxima de 400 °C | Método estándar para destilación de productos del petróleo a presión reducida   | ASTM D1160-06                                |
| Productos del petróleo y Biodiesel  | Método estándar para punto de nube en productos del petróleo  | ASTM D2500-05                                |
| Productos del petróleo y materiales bituminosos                               | Método estándar para agua en productos del petróleo y materiales bituminoso por destilación.                                      | ASTM D95-05                                  |
| Productos semisólidos y sólidos bituminosos derivados del petróleo            | Método estándar para densidad en material semisólido y sólidos bituminosos (método del crisol de níquel)                          | ASTM D3289-03                                |
| Productos del petróleo y Solventes tipo hidrocarburos                         | Método estándar para punto de anilina y mezclas de punto de anilina en productos del petróleo y solventes de hidrocarburo         | ASTM D611-04                                 |
| Turbocombustible, JET A-1 y Kerosene.   | Método estándar para Punto de Humo en Kerosene y combustibles de turbina de aviación  | ASTM D1322 Versión 97 Reaprobada en el 2002. |
| Turbocombustible, JET A-1 y Kerosene.   | Método estándar para determinar naftalenos en turbocombustible por espectrofotometría ultravioleta.                               | ASTM D1840 Versión 03                        |
| Turbocombustible, JET A-1 y Kerosene.   | Método estándar para punto de congelación en combustibles de aviación   | ASTM D2386 Versión 06                        |
| Turbocombustible  | Método estándar para determinar el punto de inflación por copa cerrada  | ASTM D56 Versión 05                          |
| Turbocombustibles   | Método estándar para acidez en combustible de turbina de aviación   | ASTM D3242-05                                |
| Turbocombustible  | Método estándar para determinar la cantidad de partículas contaminantes en trubocombustible por filtración en el laboratorio      | ASTM D5452-06                                |
| Turbocombustible  | Método estándar para determinar las características separación al agua en turbocombustible con un separometro portable            | ASTM D3948-07. Método A                      |
| Turbocombustible  | Método estándar para determinar la estabilidad a la oxidación termina en combustibles de aviones de turbina (procedimiento JFTOT) | ASTM D3241-05b                               |

## **ANEXO 4**

*Esquema de correlación de desempeño Interlaboratorio*

| Mercaptanos |        | BSI InterLab. Correlation Scheme |                  |             |              | Reproducibilidad |      |            |  |
|-------------|--------|----------------------------------|------------------|-------------|--------------|------------------|------|------------|--|
| ASTM D-3227 |        | WORLD ROBUST MEAN (vol%)         | ECP TEST RESULTS | Robust Dev. | ASM Standard | Z score          | AÑO  | Z PROMEDIO |  |
| 1           | 135    | 2002                             | 0.00024          | 0.0001      | -0.00014     | 0.0003878        |      |            |  |
| 2           | 139    | 2002                             | 0.00025          | 0.00023     | -0.00002     | 0.000277         |      |            |  |
| 3           | 147    | 2002                             | 0.0005           | 0.00044     | -0.00006     | 0.0003324        | 2002 | 0.57       |  |
| 4           | 174    | 2003                             | 0.00019          | 0.00021     | 0.00002      | 0.000277         | 2003 | 0.2        |  |
| 5           | 186    | 2004                             | 0.0021           | 0           | -0.0021      | 0.0003324        | 2004 | 6          |  |
| 6           | Mar-05 | No se participó                  |                  |             |              |                  |      |            |  |
| 7           | Jul-05 |                                  | 0.00041          | 0.00023     | -0.00018     | 0.00033          |      |            |  |
| 8           | 190    | Ago-05                           | 0.00048          | 0.0005      | 0.00002      | 0.000277         |      |            |  |
| 9           | Nov-05 |                                  | 0.0004           | 0.00032     | -0.00008     | 0.00033          | 2005 | 0.79       |  |
| 10          | Mar-06 |                                  | 0.00016          | 0.00015     | -0.00001     | 0.00029          | 2006 | 0.4        |  |
| 11          | Nov-06 |                                  | 0.00069          |             | -0.00069     | 0.00034          |      | 100        |  |
| 12          | 194    |                                  |                  |             |              |                  |      |            |  |
| 13          | 198    |                                  | 0.00022          | 0.00015     | -0.00007     | 0.000286         |      |            |  |
| 14          | 202    |                                  |                  |             |              |                  |      |            |  |
| 15          | JF0703 |                                  | 0.00027          |             | -0.00027     | 0.00036          |      |            |  |
| 16          | JF0707 |                                  | 0.00014          |             | -0.00014     | 0.00039          | 2007 |            |  |
| 17          | JF0711 |                                  | 0.00085          | 0.00077     | -0.00008     | 0.00035          |      |            |  |
| 18          | JF0803 |                                  | 0.00258          | 0.0027      | 0.00012      | 0.00042          |      |            |  |
| 19          | 0804B  |                                  |                  |             |              |                  |      |            |  |
| 20          | JF0807 |                                  |                  |             |              |                  |      |            |  |
| 21          |        |                                  |                  |             |              |                  |      |            |  |
| 22          |        |                                  |                  |             |              |                  |      |            |  |
| 23          |        |                                  |                  |             |              |                  |      |            |  |
| 24          |        |                                  |                  |             |              |                  |      |            |  |
| 25          |        |                                  |                  |             | Stdev R      | 4.70792E-05      |      |            |  |
| 26          |        |                                  |                  |             |              | 0.0003363        |      |            |  |

| Site Mercap         |                       |
|---------------------|-----------------------|
| Number of samples   | count 10              |
| Bias                | mean -0.0001          |
| t test result       | t 1.97                |
| t test critical for | t(N-1,95) 1.761       |
| Bias ratio          | t ratio 1.12          |
| Precision           | stdev 0.00022         |
|                     | RMSE 0.00026          |
| Accuracy - R LA     | site Mercap F 0.00034 |
| Reference method    | R ASTM 0.00034        |
| Accuracy ratio      | K factor              |
|                     | R astm 0.00           |
|                     | K factor 1.3          |
| Topair ratio        | ratio 1.5             |
| Topair target       | R revised 0.00        |



**DESEMPEÑO EN R & r TENIENDO EN CUENTA VALORES DE Z PARA 2007-2008**

**Z**

**CRITERIOS**

|           |   |
|-----------|---|
| 0 - 2.0   | <span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">VERDE</span> Bueno         |
| 2.0 - 3.0 | <span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">AMARILLO</span> Cumpliendo |
| > 3.0     | <span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">ROJO</span> Rechazado      |

NO PARTICIPA

|                  | DENSIDAD MANUAL | DENSIDAD DIGITAL   | INFLAMACION | D-86  | VISCOSIDAD | ACIDEZ | FLUIDEZ | MERCAPTANOS | PAD RATING | AZUFRE TOTAL |
|------------------|-----------------|--------------------|-------------|-------|------------|--------|---------|-------------|------------|--------------|
| 10 DONIS MENDOSA |                 |                    |             |       |            |        |         |             |            |              |
| 11 CAMILO RIOS   | Z=0.9+0.9+1.6   | Z=-1.4+0.5+1.2+0.2 | Z=0.03      | Z=0.2 | Z=1.3+0.6  | Z=0.1  | Z=0.1   |             |            |              |
| 12 RENSO VISBAL  |                 |                    |             |       |            |        |         | Z=0.8+0.6   |            |              |

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] ASTM INTERNATIONAL, Spanish Edition, ¿Qué es ASTM International?
- [2] Consultora Internacional de la FAO, generalidades de la NORMA ISO 17025.
- [3] <http://www.ecopetrol.com.co/contenido.aspx?catID=30&conID=38178> (04-09-08)
- [4] [http://www.ecopetrol.com.co/especiales/carta\\_petrolera\\_115/rev\\_port2.htm](http://www.ecopetrol.com.co/especiales/carta_petrolera_115/rev_port2.htm) (04-09-08)
- [5] [http://www.ecopetrol.com.co/especiales/Carta%20Petrolera%20110/rev\\_actualidad.htm](http://www.ecopetrol.com.co/especiales/Carta%20Petrolera%20110/rev_actualidad.htm) (06-09-08)
- [6] MANUAL DE CALIDAD LAB GRC Versión 06 Dic03-07.
- [7] Olga Valdés Almaral y col., Pautas para estudios interlaboratorios de análisis químico. Revista Cubana Aliment Nutr 1995;9(1).
- [8] Standard Test Method for (Thiol Mercaptan) Sulfur in Gasoline, Kerosine, Aviation Turbine, and Distillate Fuels (Potentiometric Method), Designation: D 3227 – 04a.
- [9] Standard Test Methods for pH of Water, Designation: D 1293 – 99 (Reapproved 2005).

[10] Standard Test Methods for Electrical Conductivity and Resistivity of Water, Designation: D 1125 – 95 (Reapproved 2005).

[11] Standard Test Method for Water and Sediment in Crude Oil by the Centrifuge Method (Laboratory Procedure), Designation: D 4007 – 02.

[12] Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration, Designation: D 664 – 07.

[13] Standard Test Methods for Water in Crude Oils by Coulometric Karl Fischer Titration, Designation: D 4928 – 00.