

**VALIDACIÓN INTERNA DEL MÉTODO ANALÍTICO PARA LA  
DETERMINACIÓN DE VISCOSIDAD CINEMÁTICA EN PETRÓLEO CRUDO  
PARA EL LABORATORIO PSL PROANALISIS LTDA**

**YESY PAOLA AVILA BAYONA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2012**

**VALIDACIÓN INTERNA DEL MÉTODO ANALÍTICO PARA LA  
DETERMINACIÓN DE VISCOSIDAD CINEMÁTICA EN PETRÓLEO CRUDO  
PARA EL LABORATORIO PSL PROANALISIS LTDA**

**MODALIDAD: PRÁCTICA EMPRESARIAL**

**YESY PAOLA AVILA BAYONA**

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de:  
Ingeniera Química**

**DIRECTOR:**

**MARIO ALVAREZ CIFUENTES**

**Ingeniero Químico, M.Sc. Ph.D**

**Codirector:**

**ALFEDRO GRANADOS**

**Químico, Director Laboratorio de Control de Calidad, PSL PROANALISIS  
LTDA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍA FÍSICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2012**

## DEDICATORIA

*A ti Dios por darme la oportunidad de  
culminar esta etapa de mi vida.*

*A mis padres Ana, Pedro y Jairo*

*Quienes me brindaron todo el apoyo*

*A mis hermanos y a mi sobrina María José*

*Que es mi vida.*

## **AGREDECIMIENTOS**

Agradezco a la Empresa PSL PROANALISIS LTDA por brindarme la oportunidad de trabajar y aprender, gracias a mi jefe Amleto León Téllez, porque sin su paciencia y colaboración no hubiera podido culminar esta gran etapa de mi vida.

A Jorge Isaac Moreno por sus conocimientos, por su amistad y desinterés brindado en la asesoría de la práctica.

A Lerney Guerrero Vargas por sus aportes en estadística, por su amistad y apoyo.

Al Doctor Alfredo Granados Codirector de esta práctica, por su paciencia, confianza y aportes.

A todos mis compañeros de trabajo del laboratorio por su apoyo, respaldo, conocimiento y lo más importante por darme su amistad sin condiciones y hacerme sentir un miembro más del equipo de trabajo.

## TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN .....	15
1. MARCO TEÓRICO .....	16
1.1 PETRÓLEO.....	16
1.1.1 Clasificación.....	17
1.2 VISCOSIDAD.....	18
1.2.1 Viscosidad Cinemática ( $\nu$ ) .....	18
1.2.2 Viscosímetro Capilar de flujo inverso .....	18
1.3 ASTM D445-11 a.....	19
1.4 VALIDACION INTERNA .....	19
1.5 PARÁMETROS ESTADÍSTICOS .....	19
1.7 MATERIALES DE REFERENCIA CERTIFICADOS (MRC) .....	20
2. METODOLOGÍA.....	21
2.1 PREVALIDACIÓN.....	21
2.2 REVISIÓN DE MATERIALES DE REFERENCIA CERTIFICADO Y REACTIVOS .....	21
2.3 REVISIÓN DE EQUIPOS .....	21
2.3.1 Termocupla.....	23
2.3.2 Baño de viscosidad cinemática.....	23
2.3.3 Cronómetro.....	23
2.3.4 Bomba de succión .....	23
2.3.5 Viscosímetros capilares de vidrio. ....	24
2.3.6 Preservación y almacenamiento de la muestra y el MRC .....	26
2.4 REVISIÓN DE PROCEDIMIENTOS.....	26
2.4.1 Generalidad del método.....	26

2.4.1.1 Norma ASTM D-445-11 <sup>a</sup> .....	26
2.5 VALIDACION INTERNA .....	28
2.5.1 Diseño experimental .....	28
2.5.2 Parámetros estadísticos .....	28
2.5.2.1 Exactitud.....	28
2.5.2.2 Precisión.....	29
2.5.3 Estimación de la Incertidumbre.....	32
2.5.3.1 Identificación de las fuentes de incertidumbre. ....	33
2.5.4 Expresión de los resultados .....	34
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS .....	35
3.1 PREVALIDACIÓN.....	35
3.1.1 Revisión y verificación de equipos.....	35
3.1.1.1 Baño de viscosidad cinemática .....	35
3.1.1.2 Viscosímetros capilares .....	36
3.2 VALIDACIÓN INTERNA .....	37
3.2.1 Diseño experimental .....	37
3.2.2 Resultados de los parámetros estadísticos del método.....	38
3.2.2.1 Exactitud.....	38
3.2.2.2 Repetibilidad.....	38
3.2.2.3 Reproducibilidad.....	39
3.4 ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE .....	41
3.4.1 Cuantificación de la incertidumbre expandida y expresión del resultado .....	41
CONCLUSIONES.....	43
RECOMENDACIONES .....	44

BIBLIOGRAFÍA.....45

ANEXOS .....50

## LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Clasificación de crudos según su °API	18
Tabla 2. Validación y gradientes de zona de trabajo	36
Tabla 3. Resultados de verificación del viscosímetro	37
Tabla 4. Cálculo del error relativo y prueba de bondad de ajuste (X <sup>2</sup> ) del MRC	38
Tabla 5. Distribución de normalidad de la repetibilidad	39
Tabla 6. Datos descriptivos de Repetibilidad en MRC y muestras	39
Tabla 7. Distribución de Normalidad en datos de Reproducibilidad	40
Tabla 8. Datos descriptivos de reproducibilidad	40
Tabla 9. Incertidumbre expandida de cada capilar asociada a la viscosidad de la muestra evaluada en la validación	42
Tabla 10. Materiales de referencia certificados y reactivos utilizados para la validación de viscosidad cinemática.	57
Tabla 11. Relación de muestras utilizadas en la validación	57
Gráfica 4. Ubicación de puntos de medición para la calibración	61
Tabla 12. Tamaño de capilares disponibles para la prueba de viscosidad cinemática	66
Tabla 13. Materiales de referencia utilizados con respecto a cada capilar	72
Tabla 14. Estimación de fuente incertidumbre en baño de viscosidad	85

## LISTA DE GRÁFICAS

	Pág.
Gráfica 1 Clasificación química de los crudos .....	17
Gráfica 2. Procedimiento para elección, desarrollo y validación del método .....	22
Gráfica 3. Diagrama de estabilidad de baño de viscosidad cinemática .....	35
Gráfica 4. Ubicación de puntos de medición para la calibración.....	61
Gráfica 5. Hoja de cálculo PAST.....	75
Gráfica 5.1. Despliegue de pruebas estadísticas.....	75
Gráfica 5.2. Resultados del Test estadístico.....	76

## LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo 1. Procedimiento de prueba para determinación de viscosidad cinemática	50
Anexo 2. Procedimiento de trazabilidad y manejo de materiales de referencia	54
Anexo 3. Materiales de Referencia Certificado para Viscosidad Cinemática y reactivos	57
Anexo 4. Certificado de calibración termocupla	58
Anexo 5. Instructivo de caracterización térmica del baño de viscosidad	59
Anexo 6. Certificado de calibración de cronómetro	65
Anexo 7. Tamaños de capilares Cannon Fenske para determinación de viscosidad cinemática	66
Anexo 8. Viscosímetro capilar Cannon Fenske	67
Anexo 9. Instructivo de calibración, comprobación y verificación de capilares	68
Anexo 10. Descripción de los materiales de referencia certificado	72
Anexo 11. Tabla de distribución Chi Cuadrado $X^2$	73
Anexo 12. Instrucciones de uso del programa estadístico PAST	74
Anexo 13. Cálculo de la Incertidumbre en viscosímetros capilares	77
Anexo 14. Certificado de Material de Referencia N10	82
Anexo 15. (Continuación) Incertidumbre del certificado de Material de Referencia N10	83
Anexo 16. Procedimiento para cálculo de la incertidumbre del baño de viscosidad cinemática	84
Anexo 17. Resultados de caracterización Baño de viscosidad	86
Anexo 19. Resultados de repetibilidad de MRC y muestras	88
Anexo 20. Resultados de reproducibilidad de MR y muestras	89
Anexo 21. Prueba de F-Fischer de reproducibilidad	90

## RESUMEN

### TITULO

VALIDACIÓN INTERNA DEL MÉTODO ANALÍTICO PARA LA DETERMINACIÓN DE VISCOSIDAD CINEMÁTICA EN PETRÓLEO CRUDO PARA EL LABORATORIO PSL PROANALISIS LTDA\*

AUTOR: Yesy Paola Avila Bayona\*\*

PALABRAS CLAVES: Validación, viscosidad cinemática, acreditación.

### DESCRIPCION

La medición de viscosidad en petróleo crudo y sus productos a diferentes temperaturas es elemental, especialmente para cálculos de pérdidas de carga en los oleoductos, tuberías y conducciones de la refinería, así como para la especificación de bombas e intercambiadores como también sus derivados como plásticos, solventes, productos químicos industriales, por esta razón la evaluación adecuada de sus propiedades es indispensable para cumplir con los requisitos y especificaciones de calidad de sus productos.

Uno de los parámetros fisicoquímicos ligados al transporte, almacenamiento y al valor del petróleo crudo es la viscosidad cinemática. Este método de prueba es validado por el laboratorio PSL PROANALISIS LTDA como cumplimiento de uno de los requisitos para la acreditación bajo la norma ISO 17025 "requisitos generales relativos a la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración", con el fin de dar credibilidad en la emisión de resultados y con el propósito de implementación de acreditación ante la organización nacional de acreditación Colombia (ONAC).

Para la validación interna del ensayo se determinaron los parámetros estadísticos: como exactitud, precisión (repetibilidad, reproducibilidad) e incertidumbre, referente a la norma ASTM D-445-11<sup>a</sup>, posteriormente se establecieron los procedimientos e instructivos que aseguran la calidad de análisis implementado en el laboratorio.

---

\*Práctica

\*\*Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director. Mario Alvarez. Codirector. Alfredo Granados.

## ABSTRACT

### TITLE

INTERNAL VALIDATION OF THE ANALYTICAL METHOD FOR THE DETERMINATION OF KINEMATIC VISCOSITY IN CRUDE PETROLEUM FOR THE PSL PROANALISIS LTDA LABORATORY\*

AUTHOR: Yesy Paola Avila Bayona\*\*

KEY WORDS: Validation, kinematic viscosity, accrediting.

### DESCRIPTION

The measurement of viscosity in crude oil and its products at different temperatures is elementary, especially for calculations of pressure losses in the pipelines, pipes and refinery conduits, as well as the specification of pumps and exchangers, it's also important knowing the viscosity in oil derivatives like plastic, solvents, chemic industrial products, for this reason the adequate evaluation of its properties is essential in order to accomplish the requirements and specifications of quality of its products.

One of the physicochemical parameters related to transportation, storage and cost of crude oil is the kinematic viscosity. This method of test is validated for PSL PROANALISIS LTDA laboratory as the fulfillment of one requirement for the accreditation under the standard ISO 17025 "general requirements on the competence of testing and calibration laboratories", in order to give credibility to the emission of results and with the goal of implement the accreditation to the national organization of accreditation Colombia (ONAC).

To the intern validation of the test statistical parameters such as: exactitude, precision (repeatability, reproducibility) and uncertainty were determined, regarding the standard ASTM D-445-11<sup>a</sup>, subsequently the procedures and instructive those guarantee the qualities of analysis in the laboratory were established.

---

\*Practice

\*\*Faculty of engineering physical chemical. School of chemical engineering. Director. Mario Álvarez. Codirector. Alfredo Granados.

## INTRODUCCIÓN

En la actualidad, los laboratorios deben demostrar que los métodos de ensayos analíticos proporcionan resultados lo suficientemente confiables y adecuados para su finalidad [1], este grado de importancia de asegurar la calidad del resultado se ve reflejado cotidianamente, por ejemplo en la calidad del agua de consumo humano, para demostrar la calidad de las propiedades fisicoquímicas de los combustibles y otros aspectos los cuales están apoyados en algún modo por mediciones analíticas.

La inversión para realizar estas mediciones y comprobar la calidad de los productos es generalmente elevada, además, pueden originar costos adicionales por las decisiones tomadas con base en resultados no precisos, como se observa en el desarrollo de este trabajo donde el conocimiento de la viscosidad es esencial para la actividad de distintos equipos de unidades de producción en el transporte y transformación del petróleo crudo, porque permite especificar y verificar el correcto funcionamiento de estos, por tal razón es importante determinar el resultado exacto y expresar confiabilidad en la precisión de los datos [2].

De esta manera el laboratorio debe ser capaz de producir resultados con alto nivel de calidad utilizando métodos validados [3], como lo proponen entidades internacionales como la IUPAC [4], la AOAC internacional [5] que han elaborado las directrices de la validación de métodos que garantizan la calidad de los ensayos. Por tal razón el desarrollo de este proyecto consiste en validar internamente el método analítico para la determinación de viscosidad cinemática en petróleo crudo siguiendo la norma ASTM D445 [6], con la cual se espera contrastar los resultados de los parámetros estadísticos del método con los planteados por la norma para verificar el cumplimiento de los requisitos.

## 1. MARCO TEÓRICO

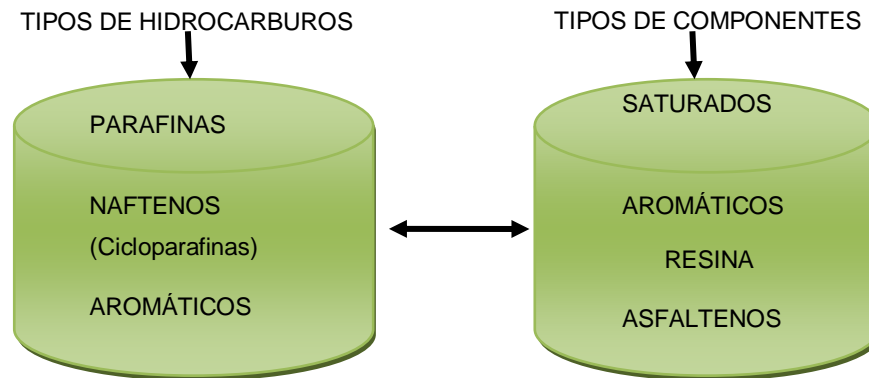
Las reservas probadas netas en Colombia en el 2011 fueron de 1,857 millones de barriles de petróleo equivalente (Mbpe) lo que representa un incremento del 8,3% frente al 2010, es decir por cada barril de petróleo producido se incorpora 1,64 barriles de las reservas probadas, asumiendo que se mantuviera esta relación el nivel de extracción es de 8,4 años más de producción [8], siendo Colombia un importante productor de petróleo en el 2014, ubicándose como tercer productor en Suramérica [9].

En este contexto la industria de refinería nacional deberá invertir con el propósito de cumplir las especificaciones medioambientales y adquirir calidad en sus productos. Por esta razón el laboratorio PSL PROANALISIS LTDA se interesa en presentar y brindar a las compañías que se desempeñan en estos sectores, el análisis de las variables que pueden afectar el medio ambiente, para ofrecer confianza e idoneidad en sus servicios, siguiendo las directrices de la norma NTC-ISO-IEC 17025 - 2005 [10] requerimientos para competencia de los laboratorios de ensayo y calibración, con esta visión se desarrollan pruebas específicas en hidrocarburos, donde el interés principal es la validación interna de la viscosidad cinemática para productos de petróleo a través de la norma ASTM D-445.

### 1.1 PETRÓLEO

El petróleo ha sido la principal fuente de energía en el último siglo, este se caracteriza porque es un líquido con viscosidades a 40°C que puede oscilar entre 5 y 3000 cSt [11]. Está compuesto por una mezcla de miles de hidrocarburos de carácter orgánico y de una composición elemental basada en átomos de C, H, N; S y trazas de metales. Químicamente el petróleo está compuesto por tres grandes familias como se puede ver en la Gráfica 1, cada una de estas familias define las propiedades químicas, rendimientos y calidad de los productos de hidrocarburos.

Gráfica 1 Clasificación química de los crudos



Fuente: Wauquier J.P. El refinado del petróleo, 2008.8p

### 1.1.1 Clasificación

Generalmente, el petróleo se clasifica de acuerdo con la densidad o Gravedad °API como se especifica en la Tabla 1 y se estima según la ecuación (1), sin embargo, la gravedad °API se utiliza universalmente para la catalogación y establecimiento de diferenciales de precios.[12].

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{SG(15^{\circ}C)} - 131,5 \quad (1)$$

La Gravedad Específica (SG) [14], es la relación entre la densidad de un material a 15°C (60 F), respecto a la densidad del agua a la misma temperatura [13]

Tabla 1. Clasificación de crudos según su °API

Tipo crudo	°API
Liviano	>30
Intermedio	20-30
Pesado	10-20
Extra-pesado	<10

Fuente: Navarro, Uriel. Conferencia privada acerca de la Composición Química y las Propiedades del Petróleo Crudo y sus Fracciones. Barrancabermeja (Santander), 2005 [citado enero de 2009].

## 1.2 VISCOSIDAD

La viscosidad es una propiedad distintiva del fluido. Es decir, que la fuerza por unidad de área es proporcional a la disminución de la velocidad con una distancia invariable. La constante de proporcionalidad se denomina viscosidad del fluido [13].

### 1.2.1 Viscosidad Cinemática ( $\nu$ )

La viscosidad cinemática se determina como medida del tiempo de flujo para un volumen fijo de líquido que fluye por gravedad a través de un capilar normalizado. En el sistema cgs la unidad de la viscosidad cinemática es el Stoke, ( $1 \text{ St} = 100 \text{ cSt} = 1 \text{ mm}^2/\text{s}$ ) [14].

### 1.2.2 Viscosímetro Capilar de flujo inverso

Equipo diseñado para medir el tiempo que transcurre un líquido transparente o opaco, la norma ASTM D446 [15] describe el uso estos viscosímetros también llamados Cannon Fenske.

### **1.3 ASTM D445-11 a**

La ASTM D 445-11 a, “Método de prueba estándar para la determinación de viscosidad cinemática de líquidos transparentes y opacos”, se basa en la determinación del tiempo para un volumen fijo de líquido que fluye por gravedad a través de un viscosímetro capilar calibrado, bajo una temperatura estable [16].

### **1.4 VALIDACION INTERNA**

La validación interna es la adecuación del método normalizado para establecerlo como un procedimiento de rutina dentro del laboratorio confirmando a través del examen y el aporte de evidencias objetivas, que se cumplen los requisitos particulares para un uso específico previsto [17], donde se deben evaluar sus propios parámetros de control estadísticos [18].

### **1.5 PARÁMETROS ESTADÍSTICOS**

Los siguientes parámetros estadísticos, hacen parte de la validación interna que se realizó en el laboratorio PSL PROANALISIS LTDA, fundamentales para expresar la confiabilidad del método. El principal parámetro analizado es la exactitud, que se define como la concordancia entre los resultados de prueba y un valor verdadero [19], seguidamente se estudió la precisión del método que es el grado de concordancia entre los resultados de prueba independientes obtenidos por aplicación de procedimientos experimentales bajo condiciones estipulados, para su estimación se calcula la desviación estándar  $S(y_i)$  [1], este parámetro se expresa como repetibilidad que se determina como los resultados obtenidos bajo las mismas condiciones [19] y reproducibilidad que es la concordancia entre resultados independientes obtenidos con el mismo método sobre material de prueba idéntico, bajo diferentes condiciones [20].

Estimados los parámetros y confirmando la confianza del método, se realiza la estimación de la incertidumbre del capilar que está asociado al resultado de la medición, que caracteriza la dispersión de los valores que podrían razonablemente ser atribuidos al mensurando [21].

### **1.7 MATERIALES DE REFERENCIA CERTIFICADOS (MRC)**

Se comprueba la veracidad del método a través de materiales de referencia certificado (MRC), este material debe ser suficientemente homogéneo y estable con respecto a propiedades especificadas [22].

## **2. METODOLOGÍA**

Se establecen actividades de pre validación, con el objetivo de desarrollar una secuencia de pruebas preliminares a la validación interna que permitan ser guía para proporcionar información confiable sobre el método utilizado en el laboratorio [19], como se muestra en la Gráfica 3 donde se establece el procedimiento de la elección, desarrollo y validación del método.

### **2.1 PREVALIDACIÓN**

Se inicia con una verificación del material y equipos utilizados para el desarrollo del método y una recopilación de información relacionada con el método de ensayo.

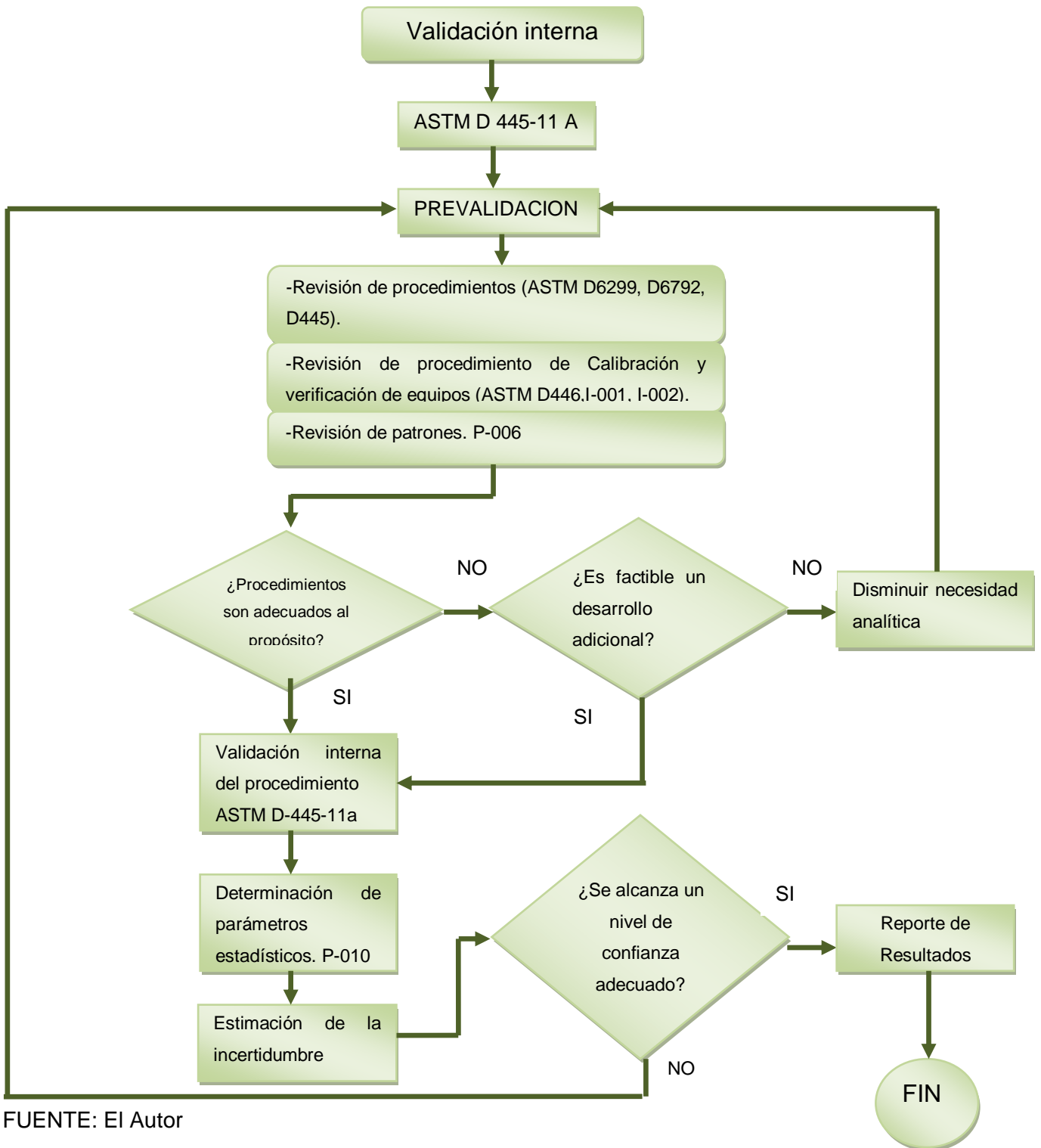
### **2.2 REVISIÓN DE MATERIALES DE REFERENCIA CERTIFICADO Y REACTIVOS**

La selección de materiales de referencia debe ser adecuada para la matriz, además debe ser trazable para que garantice estabilidad y homogeneidad en el periodo de uso [22], para esto se implementa el procedimiento de manejo de patrones en el (ANEXO 2). Los materiales de referencia certificado (MRC) y muestras utilizadas se encuentran en el (ANEXO 3).

### **2.3 REVISIÓN DE EQUIPOS**

Los equipos empleados en el desarrollo de este procedimiento deben poseer una verificación con materiales de referencia trazables a un patrón internacional y su certificado de calibración debe ser expedido por una entidad acreditada.

Gráfica 2. Procedimiento para elección, desarrollo y validación del método



FUENTE: El Autor

### **2.3.1 Termocupla**

Este instrumento es uno de los principales en la implementación de la validación, debido a que asegura la temperatura de medición del método, se cuenta con el certificado de calibración expedido por una entidad acreditada ver (ANEXO 4).

### **2.3.2 Baño de viscosidad cinemática**

Se revisó el baño de viscosidad SH-CAP, adquirido en Octubre de 2011, se iniciaron pruebas de operación en Noviembre de 2011 y procesos de pre validación y validación en Diciembre de 2011. El principal proceso implementado en la pre validación realizado fue la caracterización de este equipo, según la guía técnica CENAM [21], la cual ha sido implementada como el I-002 se encuentra en el (ANEXO 5), esto con el fin de verificar la uniformidad por medio de la evaluación de gradientes y estabilidad del equipo para asegurar la temperatura requerida del procedimiento la cual no debe sobrepasar  $\pm 0,02$ .

### **2.3.3 Cronómetro**

El tiempo de medición es un factor importante, debido a que hace parte del cálculo de la viscosidad cinemática, por esto, el equipo también debe ofrecer trazabilidad y confianza, este equipo cuenta con el certificado de calibración por una entidad acreditada para realizar la verificación y calibración del cronometro, ver (ANEXO 6).

### **2.3.4 Bomba de succión**

Para este equipo el Laboratorio de Control de Calidad de PSL PROANALISIS realiza el ajuste interno y mantenimiento de la bomba.

### 2.3.5 Viscosímetros capilares de vidrio.

Para el desarrollo del método se utilizaron ocho viscosímetros de tipo CANNON FENSKE calibrados por el fabricante, estos se listan en el (ANEXO 7), estos capilares están diseñados para diferentes rangos de viscosidades y se designan por su tamaño debido a las distinciones de sus dimensiones, se encuentran en rangos desde tamaño 50 que equivale a 0.4 mm<sup>2</sup>/s hasta el tamaño 600 el cual es de 20000 mm<sup>2</sup>/s, se localiza la gráfica del capilar en el (ANEXO 8).

Para la aplicación de la validación interna en el laboratorio PSL PROANALISIS se valida cada capilar desde el tamaño 50 hasta el 450, es decir que se estima la confiabilidad del método para viscosidades de 0.8 mm<sup>2</sup>/s a 2500 mm<sup>2</sup>/s.

El principio de medición de estos viscosímetros está basado en la ecuación (2) de Hagen-Poiseuille [23], que es una adaptación específica con respecto a la presión aplicada, el flujo medido y las dimensiones de los capilares:

$$v = \left( \frac{10^6 \Pi g D^4 H t}{128 V L} \right) - E/t^2 \quad (2)$$

Donde:

g= Gravedad, m/s<sup>2</sup>

D= Diámetro del capilar de trabajo, m

H= Distancia vertical promedio entre el menisco superior y el inferior, m

t= tiempo de flujo, s

V= volumen medido del líquido que pasa a través del capilar, m<sup>3</sup>

(Aproximadamente el volumen del bulbo de medición)

L= Longitud del capilar de trabajo, m

E= factor de energía cinética, mm<sup>2</sup> \*s

La ecuación (2) se puede simplificar si se considera que la corrección de energía cinética es insignificante, agrupando los términos no variables en una constante C,

resultando:

$$\text{Viscosidad Cinemática } (\nu), (\text{cSt}) = C \times t \quad (3)$$

Donde C es la constante del viscosímetro expresada en  $\text{mm}^2$ , la cual se verificó en las instalaciones del laboratorio, además se corrige la constante de calibración realizada por el fabricante cuando se comprueba que existe una diferencia del 0,1%, entre la gravedad del sitio de calibración del fabricante y el sitio de medición del laboratorio, por lo cual se debe aplicar la ecuación (4).

$$C_2 = \left(\frac{g_2}{g_1}\right) * C_1 \quad (4)$$

Donde los subíndices 1 y 2 indican, respectivamente, la gravedad del laboratorio de calibración del fabricante y la del laboratorio de medición.

Luego se procede a verificar por medio de dos materiales de referencia la constante de cada capilar que se calcula con la ecuación 5, se encuentran las constantes del capilar tomando dos mediciones de tiempo para los dos material de referencia seleccionados, se promedia la medición realizada por cada uno de ellos y se calcula la constante del capilar, por último se determina la diferencia entre las constantes determinadas por los dos materiales de referencia, las cuales no deben diferir en menos del 0.3% para obtener conformidad del capilar y continuar con la validación.

$$C = \left(\frac{V_R}{T_R}\right) \quad (5)$$

Esto con el fin de comprobar su estado (Conforme o no) y calcular sus constantes según el instructivo de calibración, comprobación y verificación de viscosímetro I-001 basado en la norma CENAM [24] y ASTM D446, este instructivo se encuentra en el (ANEXO 9).

### 2.3.6 Preservación y almacenamiento de la muestra y el MRC

Para la preservación y almacenamiento de la muestra de petróleo crudo de validación se mantiene a condiciones ambiente del laboratorio como se puede observar en el (ANEXO 4) se relaciona las muestras de ensayo utilizadas para la validación interna y se describe los materiales de referencia certificados ver el (ANEXO 10).

## 2.4 REVISIÓN DE PROCEDIMIENTOS

Las metodologías propuestas son el resultado de la revisión de las normas de la American Society for Testing and Materials para petróleo.

### 2.4.1 Generalidad del método

#### 2.4.1.1 Norma ASTM D-445-11<sup>a</sup>

Método de prueba que consiste en determinar el tiempo para un volumen fijo de líquido que fluye por gravedad a través de un viscosímetro capilar calibrado y verificado, bajo una temperatura estable. La viscosidad cinemática es el producto del tiempo medido del flujo y la constante del viscosímetro que se establece en la calibración del capilar. Son necesarias dos determinaciones para calcular el resultado de la viscosidad cinemática que es el promedio de dos valores aceptables determinados en la ecuación (8).

$$v_1 = C_1 * t_1 \quad (6)$$

$$v_2 = C_2 * t_2 \quad (7)$$

Donde las constantes se describen a continuación:

$v_{1,2}$ = Viscosidad Cinemática primer y segundo bulbo ( $\text{mm}^2/\text{s} = \text{sCt}$ ).

$C_{1,2}$ =Constante del primer y el segundo bulbo ( $\text{mm}^2/\text{s}^2$ ).

$t_1$ = Primer tiempo medido (s).

$$v = \frac{v_1 + v_2}{2} \quad (8)$$

◆ **Descripción del método.**

El principal requisito para cumplir la norma ASTM D445-11 a, es comprobar y verificar los sitios de ubicación de los capilares dentro del baño de viscosidad garantizando que la estabilidad del baño no exceda de +/-0,02.

Se procede a verificar los capilares a la misma temperatura de evaluación de la prueba (40°C), los cuales se establecieron en un rango de 0.8 mm<sup>2</sup>/s a 2500 mm<sup>2</sup>/s, esta verificación se realizó con los materiales de referencia nombrados en el (ANEXO 10). Además, se calculó la corrección de las constantes de cada capilar a 40°C, para proceder a la estimación de los estadísticos. El tratamiento que se realiza a los MRC y muestras de crudo para su evaluación es el siguiente:

- Se transfirió un volumen de muestra de ensayo en un vaso precipitado de 50 ml, antes de ser transferida la muestra esta debe ser homogénea, esto se logra agitándola por dos minutos y así se asegura una muestra representativa de más de 10 ml, por norma si está contiene fibras o partículas sólidas se debe filtrar a través de una malla de 75 micras, se lleva la muestra al capilar por succión como se indica en el instructivo del mismo, inmediatamente se ubica en el baño de viscosidad, donde se mantuvo por 15 minutos esto se aplica para mantener la muestra a la misma temperatura del baño, seguidamente de que la muestra se inserta en el baño se debe colocar un corcho adecuado para cerrar la parte superior del orificio N del capilar, ver (ANEXO 8) para evitar que fluya durante el calentamiento, después de finalizar el tiempo de calentamiento, se retira el corcho y se deja fluir libremente, se mide en segundos el primer y segundo tiempo, por último se reporta los datos de los lecturas de los tiempos de la muestra para el cálculo de la viscosidad.

## 2.5 VALIDACION INTERNA

La validación interna busca obtener resultados técnicamente válidos mediante la estandarización del método analítico, demostrando de esta manera que el procedimiento es adecuado para el propósito previsto

Esta validación fue llevada a cabo según las normas ASTM D-6299[20], y la guía para la validación del Organismo Argentino de Acreditación [25].

### 2.5.1 Diseño experimental

Se realiza el análisis de viscosidad cinemática a 40°C durante ocho días (cada día se efectúan seis repeticiones con el capilar correspondiente a la viscosidad de la muestra) tanto para el MRC como para cada una de las ocho muestras de petróleo crudo que cubren crudos livianos, medios y pesados, con estas actividades experimentales se estima la exactitud y precisión del método (expresada como repetibilidad) [20].

Para estimar la precisión expresada como reproducibilidad, se repitió el mismo proceso anterior con otro operador durante otros ocho días, manteniendo las mismas condiciones del laboratorio analizando las mismas muestras.

### 2.5.2 Parámetros estadísticos

A continuación se describen los procesos para obtener los principales parámetros calidad estadísticos que otorgan confianza en las metodologías propuestas [26].

#### 2.5.2.1 Exactitud

Se tomaron los resultados de repetibilidad del MRC para cada capilar y se aplicó la ecuación (9) para cada uno de las seis repeticiones obtenidas.

$$\chi^2 = \frac{\text{Valor Teorico} - \text{Valor Experimental}}{\text{Valor Teorico}} \quad (9)$$

Posteriormente se realizó la sumatoria de todos los valores obtenidos por capilar con la ecuación (9) para obtener los valores de los chi cuadrados observados ( $\chi^2$ ) correspondiente a cada capilar, cada uno de estos valores se evaluaron aplicando la prueba estadística de bondad de ajuste chi cuadrado  $\chi^2$ , cuya interpretación es la siguiente:

Los valores  $\chi^2$  observados calculados con la ecuación (9) se comparan con el valor crítico  $\chi^2$  para un nivel de significación elegido de 0.05 reportado en la tabla del  $\chi^2$  para n-1 grado de libertad ver (ANEXO 11), utilizando el siguiente contraste de hipótesis [27]:

- Ho: Hipótesis nula, Si el  $\chi^2$  crítico  $>$   $\chi^2$  observado, no se rechaza la hipótesis nula, es decir no hay diferencias significativas entre los datos ( $H_0=0$ ).
- Ha: Hipótesis alterna, si  $\chi^2$  crítico  $<$   $\chi^2$  observado, existen diferencias significativas entre los datos ( $H_0 \neq 0$ ).

### 2.5.2.2 Precisión

Se aplicó la prueba de normalidad de Saphiro Wilk [27], utilizando el programa estadístico PAST 2.10 [29] ver instrucciones de uso (ANEXO 12), esta prueba estadística verifica la normalidad de los resultados para un número pequeño de datos ( $n < 30$ ) en este caso se realizó para MRC y las muestras, después de demostrar la normalidad de los datos, se realiza la estimación de la precisión la cual se calcula según la desviación estándar  $S(y_i)$  ecuación (10).

$$s(y_i) = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (y_{ij} - \bar{y}_i)^2}{n - 1}} \quad (10)$$

Donde  $y_{ij}$  indica la concentración para el patrón i en la réplica j, e  $\bar{y}_i$  es el promedio de la n réplicas para el nivel i.

La precisión se expresa en términos de repetibilidad y reproducibilidad.

- **Cálculo de la repetibilidad**

Para su determinación se evaluó la concentración de cada MRC y las muestras, seis veces para cada capilar, la repetibilidad  $R'$  se calcula con base en la ecuación (11).

$$R' = 2.77 * S(y_i) \quad (11)$$

Donde 2.77 proporciona un nivel de confianza del 95% y  $S(y_i)$  se calcula con la ecuación (10).

Se corrobora la repetibilidad de los datos en contraste con los publicados con la norma de referencia (ASTM D445), se compara el valor obtenido de la desviación estándar  $S(y_i)$  ecuación (10), con el valor publicado en la norma el cual se calcula con la ecuación (12).

$$R \text{ (norma)} = 0,015 * x \quad (12)$$

Donde  $x$  es el promedio de los resultados y 0.015 representa el factor de repetibilidad del método según la norma ASTM D445 [16]. Si el valor de desviación estándar  $S_{yi}$  de los datos experimentales es menor o igual a los datos calculados por la ecuación (12) se comprueba que el método es repetible.

### -Cálculo de la reproducibilidad

Se aplicó Saphiro Wilk utilizando el programa estadístico PAST 2.10, para verificar la normalidad de MRC y de las muestras por reproducibilidad, luego se realiza la estimación de la precisión expresada como reproducibilidad para evaluar su concordancia con el método de referencia, para este propósito se aplica la prueba estadística Chi cuadrado ecuación (13), la cual tiene la siguiente interpretación. Sí el valor chi cuadrado  $\chi^2$  determinado experimentalmente es menor que el valor chi cuadrado  $\chi^2$  teórico, se puede afirmar que la precisión de la medición no excede la reproducibilidad permitida por el método en un 95% de confianza y se concluye que el método es reproducible.

$$\chi^2 = \frac{(n - 1)R^2}{R} \quad (13)$$

Donde  $R^2$  es la precisión estimada en función de la reproducibilidad ecuación (11),  $R$  es la reproducibilidad reportada por el método ecuación (14) y  $n$  el número de datos empleados para la determinación de la reproducibilidad.

$$R = X \cdot 0,018 \quad (14)$$

Donde  $x$  es el promedio de los resultados de cada capilar y 0,018 representa el factor de reproducibilidad del método [16].

Para establecer si la precisión de las mediciones realizadas para cada capilar son comparables por el analista 1 y 2, se aplicó la prueba F-Fischer, En este caso el contraste de hipótesis es el siguiente:

- Suponer una hipótesis nula  $H_0$ ; es decir, no existen diferencias significativas entre los analistas,  $p_{\text{observado}} > 0.05$ .
- Suponer una hipótesis alterna  $H_a$ ; es decir, hay diferencia significativa entre las poblaciones y la hipótesis nula se rechaza,  $p_{\text{observado}} < 0.05$  [27].

### 2.5.3 Estimación de la Incertidumbre

El objetivo de la incertidumbre es establecer un intervalo de valores dentro del cual se encuentra el valor verdadero de la medición, el cálculo de este parámetro para el método propuesto ASTM D-445-11 a, se evaluó aplicando los siguientes pasos [28]:

1. Identificar y caracterizar las fuentes de incertidumbre.
2. Expresar con el mismo nivel de confianza y las mismas unidades, es decir convirtiéndolas en incertidumbres estándar (U). Para hacer la conversión se deben identificar primero el tipo de evaluación de incertidumbre estándar considerando los siguientes tipos de evaluación:

- Incertidumbres estándar (U) tipo A: Método de evaluación de la incertidumbre mediante análisis estadístico de observaciones (generalmente utilizando desviaciones estándar) obtenida en el curso actual de la medición.
- Incertidumbre estándar (U) tipo B: método de evaluación de la incertidumbre al análisis estadístico de observaciones u obtenidas a partir de valores históricos en donde se supone una distribución de los datos.

3. Calcular la incertidumbre combinada ( $U_c$ ) del método utilizando la raíz cuadrada de las sumatorias del cuadrado de la incertidumbre combinadas ecuación (15) multiplicadas por el coeficiente de sensibilidad las incertidumbres estándar (C) explicado en el (ANEXO 13)

$$U_c = \sqrt{U_{VMRC}^2 + U_{tR}^2 + U_{TR}^2 + U_{TB}^2} \quad (15)$$

Donde las incertidumbre combinadas corresponden a:  $U_{V_{MRC}}$  incertidumbre del Material de Referencia,  $U_{t_R}$  es la incertidumbre del cronometro y incertidumbre de la  $U_{T_R}$  Temperatura y  $U_{T_E}$  incertidumbre del baño de viscosidad.

4. Calcular la incertidumbre expandida del método ( $U_{exp}$ ): multiplicando la  $U_c$  por un factor de cobertura de  $K=2$  que establece un nivel de confianza del 95%.

### 2.5.3.1 Identificación de las fuentes de incertidumbre.

Se identificaron y calcularon todas las fuentes de incertidumbre existentes, se encuentran relacionadas a continuación:

- Incertidumbre del Capilar: Este a su vez asocia incertidumbres como:
  - La incertidumbre del Material de Referencia  $U_{(VMRC)}$ : El certificado de calibración reporta la incertidumbre asociada sobre el MRC, ver ejemplo de certificado del material de referencia N10 (ANEXO 14-15). Para calcular la incertidumbre original se realiza según la ecuación (16):

$$U_{original} = (U_{certificado} * Viscosidad\ del\ MRC) / 100 \quad (16)$$

Se asume tipo de distribución B normal con factor de cobertura  $K=2$  y se calcula la incertidumbre estándar ( $U$ ) dividiendo la incertidumbre original sobre el factor de cobertura  $K=2$ .

- Incertidumbre del cronómetro  $U(t_R)$  : Está incertidumbre se compone de la incertidumbre de resolución del equipo  $U(t_{R,Res})$  de distribución tipo B, la incertidumbre de calibración  $U(t_{R,cal})$  de distribución tipo B y la incertidumbre por repetibilidad  $U(t_{R,rep})$  de distribución tipo A.
- Incertidumbre del termómetro  $U(T_R)$ , se asocia las incertidumbre de resolución del instrumento  $U(T_{R,Res})$  ,que se asume como una distribución tipo B

y la incertidumbre de calibración  $U(T_{R,cal})$  de distribución tipo B con factor de cobertura  $k=2$ .

▪ Incertidumbre del Baño de viscosidad  $U(T_{B,RES})$ : Se calcula con la caracterización del baño ver (ANEXO 16) y su incertidumbre es calculada como la estabilidad se asume distribución uniforme tipo B, por medio de la ecuación (17).

$$Est = (L_{sup} - L_{inf})/\sqrt{9} \quad (17)$$

Luego de identificarlas cada una de las fuentes de incertidumbre se debe estandarizar según el tipo de distribución y se halla el coeficiente de sensibilidad para cada incertidumbre, este se encuentra especificado en el (ANEXO 13) junto con la estandarización de cada fuente con el fin de calcular las incertidumbres combinadas y obtener la incertidumbre expandida de cada capilar.

#### 2.5.4 Expresión de los resultados

La incertidumbre asociada al resultado de una medición se expresa de la siguiente manera:

$$\text{Resultado de la viscosidad } R = \nu \pm \nu * K * U_c \quad (18)$$

$$\text{Agrupando términos } R = \nu \pm U_{exp} \quad (19)$$

Donde:

$R$ = Resultado de la viscosidad para cada capilar

$\nu$ = Viscosidad cinemática determinada experimentalmente con cada capilar

$K$ = Factor de cobertura con un nivel de confianza del 95% ( $K=2$ )

$U_{exp}$ = Incertidumbre expandida de la medición (para cada capilar)

$U_c$ = Incertidumbre combinada del método (para cada capilar)

### 3. ANÁLISIS Y RESULTADOS

#### 3.1 PREVALIDACIÓN

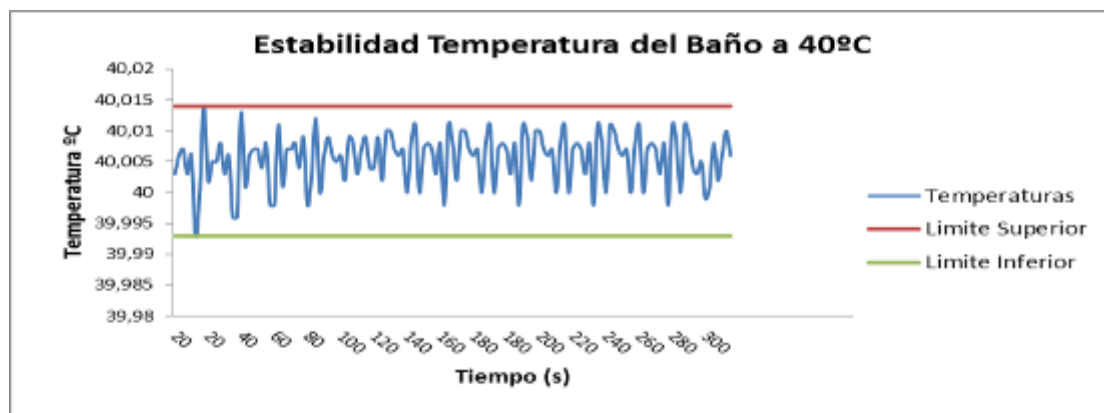
Se verificaron los equipos requeridos para el análisis de viscosidad cinemática.

##### 3.1.1 Revisión y verificación de equipos

###### 3.1.1.1 Baño de viscosidad cinemática

Se realizó la caracterización del baño de viscosidad cinemática, sus resultados se presentan en el (ANEXO 17-18), el comportamiento de los datos se presentan en el diagrama de estabilidad gráfica 3, donde se puede observar que los valores de temperatura del baño se encuentran dentro de los límites de control determinados con base en el valor de temperatura más bajo y alto obtenido [21].

**Gráfica 3. Diagrama de estabilidad de baño de viscosidad cinemática**



Fuente: Autor

Como se registra en la tabla 2, los gradientes de temperatura calculados proveen el criterio de aceptación del baño donde se pueden ubicar los capilares, garantizando uniformidad de la temperatura en el medio. El nivel de aceptación se establece cuando  $3(|\Delta t_i|/Est) \leq 1$ , por lo tanto en las posiciones del 2 al 7, la temperatura se considera estable y homogénea al cumplir con el criterio, en las posiciones 1,8 y 9 se considera que la temperatura no es estable y estas no fueron utilizadas en las actividades experimentales de validación.

Tabla 2. Validación y gradientes de zona de trabajo

Posición	zona de trabajo(cm)	gradiente $\Delta t_i$	criterio aceptación
1	10	-0,0030	1,28571
2	10	-0,00053	0,22857
3	10	0,00113	0,48571
4	20	0,00200	0,85714
5	20	-0,00133	0,57143
6	20	0,00040	0,17143
7	30	-0,00187	0,80000
8	30	-0,00347	1,48571
9	30	-0,00407	1,74286

Fuente: Autor

### 3.1.1.2 Viscosímetros capilares

Se verificaron las constantes de cada capilar a la temperatura de evaluación de 40°C, como se indicó en el numeral 2.3.5, se asumieron como conformes los capilares con tamaño 50 a 450, debido a que las constantes determinadas con cada uno de ellos para cada material de referencia difieren entre sí en menos de 0.3%, por lo tanto se promedian los resultados de las constantes obtenidas y se adopta este promedio como la constante del viscosímetro que fue verificado. En la tabla 3 se presentan resultados de las constantes de cada material de referencia respecto a cada capilar.

Tabla 3. Resultados de verificación del viscosímetro

Capilar	Rango de Capilar	MRC	Viscosidad A 40 °C (CsT)	C1(constante bulbo 1)	J1(constante bulbo 2)	C1	J1	Conformidad del Capilar
50	0,8-4	N2	2,001	0,00419	0,00312	0,0042	0,0031	CONFORME
		S3	2,9	0,00420	0,00312			
75	1,6-8	N2	2,001	0,00774	0,00520	0,0077	0,0052	CONFORME
		S3	2,9	0,00772	0,00520			
100	3,0-15	S6	5,7	0,01387	0,00980	0,0139	0,0098	CONFORME
		N10	10	0,01388	0,00980			
150	7,0-35	N35	21	0,03527	0,02460	0,0353	0,0246	CONFORME
		N10	10	0,03534	0,02460			
200	20,0-100	S20	18	0,10569	0,07990	0,1054	0,0798	CONFORME
		N35	31	0,10540	0,07980			
350	100,0-500	S200	180,8	0,53970	0,41948	0,5391	0,4195	CONFORME
		N350	310,8	0,53858	0,41956			
400	240-1200	N350	310,8	1,20270	0,79615	1,2021	0,7959	CONFORME
		S600	520	1,20231	0,79571			
450	500-2500	S600	520	2,61964	1,89090	2,6173	1,8896	CONFORME
		S2000	2198	2,61511	1,88831			

Fuente: Autor

### 3.2 VALIDACIÓN INTERNA

En la validación interna, se determinaron los parámetros estadísticos del método de viscosidad cinemática: Precisión (expresada como repetibilidad y reproducibilidad), exactitud (expresada como error relativo) y la incertidumbre del método expresada como incertidumbre expandida. El análisis estadístico de los resultados se realizó utilizando el programa estadístico PAST [29].

#### 3.2.1 Diseño experimental

Se ejecutó el diseño experimental descrito en el numeral 2.5.1, durante ocho días se evaluaron el MRC y las muestras para la estimación de la repetibilidad y la exactitud y durante otros ochos días la evaluación de la reproducibilidad.

### 3.2.2 Resultados de los parámetros estadísticos del método

#### 3.2.2.1 Exactitud

La exactitud de las mediciones realizadas con cada capilar se calculó a través del cálculo del error relativo y por medio de la prueba estadística de Bondad de ajuste Chi cuadrado ( $\chi^2$ ), se estableció si la exactitud es adecuada o no, ver tabla 4.

Tabla 4. Cálculo del error relativo y prueba de bondad de ajuste ( $\chi^2$ ) del MRC

Prueba de bondad de ajuste $\chi^2$								
No. Capilar	50	75	100	150	200	350	400	450
n-1(número de mediciones)	5	5	5	5	5	5	5	5
Promedio de mediciones	2,008	2,948	5,684	10,427	31,79	180,844	310,796	2203,75
Valor MRC (sCt)	2,001	2,93	5,702	10	31,99	180,8	310,9	2198
Error relativo (%)	0,35	0,603	0,324	4,273	0,623	0,024	0,034	0,262
$\chi^2$ (observado)	0,0210	0,0362	0,0195	0,2564	-0,0374	0,0015	-0,0020	0,0157
$\chi^2$ teórico P(0,05)	11,0705	11,0705	11,0705	11,0705	11,0705	11,0705	11,0705	11,0705

Fuente: Autor

De acuerdo con la información de la Tabla 4, se establece que el  $\chi^2$  (observado) <  $\chi^2$  teórico, calculado a través de la tabla de bondad de ajuste (ANEXO 11), lo anterior significa que no existen diferencias significativas entre el valor observado y el valor asignado al material de referencia, por lo tanto los valores de exactitud calculados se consideran adecuados y aceptables.

#### 3.2.2.2 Repetibilidad

Los resultados de las mediciones de viscosidad en condiciones de repetibilidad de los MRC y de las muestras para los diferentes capilares se presentan en el (ANEXO 19). En la tabla 5 se presentan los resultados de la aplicación de la prueba estadística Saphiro Wilk para establecer la normalidad de los datos obtenidos de las mediciones realizadas con cada capilar.

Tabla 5. Distribución de normalidad de la repetibilidad

Distribución de Normalidad en Capilares								
Capilares	50	75	100	150	200	350	400	450
n (número de mediciones)	6	6	6	6	6	6	6	6
p(normal) de Wilk para MRC	0,3702	0,7701	0,0729	0,1323	0,3048	0,2998	0,6703	0,7549
p(normal) de Wilk para muestras	0,3862	0,0796	0,7944	0,3805	0,713	0,9934	0,2186	0,3249

Fuente: Autor

De acuerdo con los datos de la tabla 5 se puede establecer que la distribución de los resultados de las mediciones de los MRC y de las muestras es normal en todos los capilares, debido a que p(normal) para muestras y MRC es mayor que 0.05.

La comparación de la repetibilidad del método de referencia  $R_{ASTM}$  con la desviación de precisión por repetibilidad  $S_{yi}$  realizada a los MRC y muestras en la tabla 6, comprueba que el método es repetible debido a que se cumple  $R_{ASTM} > S_{yi}$ .

Tabla 6. Datos descriptivos de Repetibilidad en MRC y muestras

Repetibilidad de viscosidad del MRC a 40°C (cSt)								
Capilares	50	75	100	150	200	350	400	450
X(promedio)	2,007	2,947	5,683	10,254	31,789	180,839	310,790	2203,748
S <sub>yi</sub>	0,011	0,035	0,053	0,152	0,377	1,436	2,162	7,125
R <sub>ASTM</sub>	0,030	0,044	0,085	0,154	0,477	2,713	4,662	33,056
Repetibilidad de viscosidad de las muestras a 40°C (cSt)								
X(promedio)	2,679	2,139	9,836	12,211	92,542	439,212	369,096	2214,773
Sr	0,0057	0,007	0,014	0,044	0,130	0,736	0,779	0,871
S <sub>yi</sub>	0,0065	0,007	0,014	0,056	0,120	0,978	0,852	0,754
R <sub>ASTM</sub>	0,0401	0,032	0,147	0,183	1,388	6,588	5,536	33,2216

Fuente: Autor

### 3.3.2.3 Reproducibilidad

Los resultados de las mediciones de viscosidad en condiciones de reproducibilidad de los MRC y de las muestras para los capilares se presentan en el (ANEXO 20). En la tabla 7 se muestran los resultados de la aplicación de la prueba estadística

Saphiro Wilk para establecer la normalidad de los datos obtenidos de las mediciones realizadas con cada capilar.

Tabla 7. Distribución de Normalidad en datos de Reproducibilidad

Distribución de Normalidad en Capilares								
Capilares	50	75	100	150	200	350	400	450
n (número de mediciones)	6	6	6	6	6	6	6	6
p(normal) de Wilk para MRC	0,7724	0,644	0,0687	0,6952	0,5577	0,1352	0,43	0,6983
p(normal) de Wilk para muestras	0,8973	0,9888	0,5012	0,952	0,5226	0,3709	0,6341	0,5016

Fuente: Autor

De acuerdo con los datos de la tabla 7 se puede establecer que la distribución de los resultados de las mediciones de los MRC y de las muestras es normal en todos los capilares, debido a que p(normal) de MRC y las muestras es mayor a 0.05.

La comparación de la reproducibilidad se realiza con el estadístico  $X^2$  de la ecuación (15), donde se comprueba que el método es reproducible debido a que los datos teórico de  $X^2_{(teóricos)} > X^2_{(calculado)}$ , por lo cual el método es reproducible.

Tabla 8. Datos descriptivos de reproducibilidad

Reproducibilidad de viscosidad de MRC a 40°C (cSt)								
Capilares	50	75	100	150	200	350	400	450
RASTM	0,03604	0,053	0,102	0,183	0,574	3,232	5,598	39,665
X2(calculado)	3,28524	7,736	7,024	25,214	7,948	7,021	3,564	3,480
X2(teórico)	11,071	11,0705	11,0705	11,071	11,0705	11,071	11,0705	11,0705
Reproducibilidad de viscosidad de muestras a 40°C (cSt)								
R astm	0,04826	0,038	0,177	0,220	1,665	7,902	6,641	39,845
X2(calculado)	1,19731	1,185	0,869	3,074	1,722	1,034	2,097	0,111
X2(teórico)	11,0705	11,0705	11,0705	11,071	11,0705	11,071	11,0705	11,0705

Fuente: El Autor

Para determinar la comparabilidad de varianzas para los analistas 1 y 2 se aplica la prueba f-Fischer, como se describe en el (ANEXO 21), según los datos observados no existen diferencia significativas entre la varianzas de los analistas.

### **3.4 ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE**

En el numeral 2.5.3 se identificaron las principales fuentes que contribuyen a la incertidumbre total del método cuando se utiliza cada tamaño de capilar

La metodología para los cálculos de cada una de las fuentes de incertidumbres se encuentra en el (ANEXO 13).

#### **3.4.1 Cuantificación de la incertidumbre expandida y expresión del resultado**

En la tabla 9 se presentan los valores calculados para la incertidumbre combinada y expandida del método correspondiente a cada capilar, además se presenta el valor de la incertidumbre en la medición correspondiente a las muestras de petróleo crudo analizadas en cada capilar.

Tabla 9. Incertidumbre expandida de cada capilar asociada a la viscosidad de la muestra evaluada en la validación

INCERTIDUMBRES DE CAPILARES					
No. CAPILAR	Incertidumbre Combinada del método (Uc)	Incertidumbre expandida del método (Uexp)	Viscosidad de las muestras analizadas por capilar (sCt)	Incertidumbre expandida de la medición ±U	Resultado de la medición
50	1,015E-04	2,031E-04	2,68111	5,4449E-04	2,68111 ± 5,445E-04
75	1,784E-04	3,568E-04	2,1382	7,6297E-04	2,1382 ± 0,0007
100	3,092E-04	6,184E-04	9,8341	6,0814E-03	9,8341 ± 0,0060
150	7,814E-04	0,0015629	12,226	1,9108E-02	12,226 ± 0,0191
200	2,451E-03	0,0049028	92,5262	4,5364E-01	92,5262 ± 0,4536
350	1,685E-02	0,0336950	438,9812	1,4791E+01	438,9812 ± 14,7914
400	3,691E-02	0,0738119	368,9314	2,7232E+01	368,9314 ± 27,2314
450	3,934E-02	0,0786706	2213,6125	1,7415E+02	2213,6125 ± 174,1459

Fuente: Autor

## CONCLUSIONES

- ◆ La metodología implementada para la determinación de viscosidad cinemática en hidrocarburos de acuerdo con la norma ASTM D-445-11 es adecuada para los fines propuestos, la precisión del método (expresada como repetibilidad y reproducibilidad) calculadas en el proceso de validación interna cumplen los criterios correspondientes establecidos en la norma de referencia, es decir que el método es repetible y reproducible en las condiciones propias del laboratorio.
- ◆ Los valores de exactitud del método calculados como error relativo durante la validación interna para cada capilar se consideran aceptables considerando que la prueba estadística de bondad de ajuste  $X^2$ , demostró que no existen diferencias significativas con respecto al valor de viscosidad de cada material de referencia certificado utilizado.
- ◆ Se establece que los equipos, las condiciones ambientales y el personal técnico del laboratorio PSL PROANALISIS LTDA son idóneos y competentes para realizar el análisis de viscosidad cinemática en petróleo crudo aplicando la norma ASTM D445-11 a.
- ◆ La metodología utilizada para la estimación de la incertidumbre basada en la guía CENAM [30], es práctica para estimar la incertidumbre expandida en la medición del método de viscosidad cinemática en petróleo crudo, la cual es un requisito de la norma NTC ISO/IEC 17025 versión 2005 requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración.

## RECOMENDACIONES

- Para asegurar la obtención de resultados confiables, se sugiere llevar un control rutinario de la temperatura del baño de viscosidad cinemática para garantizar su homogeneidad y estabilidad en cada proceso de medición.
- Para disminuir el valor de incertidumbre expandida del método se recomienda utilizar un sistema de control de temperatura del baño de viscosidad con división de escala menor de 0.1 °C.
- Implementar un programa de control de calidad analítico basado en el uso del material de referencia certificados para mantener la trazabilidad química y asegurar la confianza en los resultados obtenidos en los análisis rutinarios.

## BIBLIOGRAFÍA

[1] Métodos analíticos adecuados a su propósito [online]. Los Cués, Qro. México 1998 [citada Noviembre de 2005]. Disponible en: <http://www.metroquimica.com.ar/descargas/Eurachem-Guia-Validacion-CNM-MRD-030-2da-Ed.pdf>. ISBN: 0-948926-12-0.

[2] L&S CONSULTORES C.A. Validación de métodos de ensayo [online]. El Instituto [Maracay, Estado Aragua], 2009 [citado 25 de Octubre de 2010] Disponible en internet: <http://www.lysconsultores.com/nt004.htm>.

[3] Annual Book of ASTM Standards, Petroleum Products, Lubricants and Fossil Fuels, volumen 05-01, sección 5, West Conshohocken, 2000.

[4] CASTELLUCCI, Federico. Recomendaciones Armonizadas para la Validación de métodos de análisis en un solo laboratorio [online], Noviembre 1999 [citado 20 de Julio 2005] disponible en la OIV. Resolución OENO8/2005, Paris.

[5] INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY, IUPAC, The International Harmonized Protocol for the proficiency testing of analytical chemistry laboratories. [online], Noviembre de 1999 [citado 2006] Pure Appl. Chem., Vol. 78, NO. 1, pp. 145-196.

[6] Statistics manual of the AOAC, Gaithersburg, Maryland, EE.UU. 1975 AOAC INTERNATIONAL. Softbound Illustrations 5th Printing 1987. ISBN 0-935584-15-3. 96 P.

[7] INTERNACIONAL ESTÁNDAR ORGANIZATION. Requisitos Generales para la

Competencia de Laboratorios de Prueba y Calibración. Instituto ISO/IEC 17025. Instituto Colombiano de Normas Técnicas, Bogotá D.C. 2005-11-08. 46p.

[8] Boletín 2012. Reservas probadas del grupo empresarial Ecopetrol [online]. Colombia: Ecopetrol 31 Diciembre 2011 [citada 2 de Febrero de 2012]. Disponible en internet: [www.ecopetrol.com](http://www.ecopetrol.com).

[9] Informe21.com [online]. Colombia: John Francis Scott [15 de Julio de 2011]. Disponible en internet: <http://informe21.com/economia/colombia-promete-convertirse-importante-productor-petrolero-los-proximos-anos>.

[10] PSL PROANALISIS. Productos y servicios [online]. El laboratorio [Bucaramanga, Santander] 2011. Disponible en <http://pslproanalisis.com:9080/portal/cargainiciotran.do>

[11] Navarro, Uriel. Conferencia privada acerca de la Composición Química y las Propiedades del Petróleo Crudo y sus Fracciones. Barrancabermeja (Santander), 2005 [citado enero de 2009].

[12] Rossini, F.D., Hydrocarbons in petroleum [online], 1960 Vol. 37 [citado Mayo de 2010] J. Chem. Educ., 554-561p.

[13] BIRD, R.B. STEWART, W.E. y LIGHTFOOT, E.N. Viscosidad y mecanismo del transporte de cantidad de movimiento. En: Fenómenos de Transporte. Novena ed. New York: John Wiley. 1992. P.1-4.

[14] Chatilla, Sami G. Evaluación del petróleo. El Refino Del Petróleo. 1ed. Madrid,

España: Díaz de Santos, 2008. 316p.

[15] American Society for Testing and Materials. Standard Specifications and Operating Instructions for Glass Capillary Kinematic Viscometers. ASTM D-446. Miami: Standards Vol. 05 Petroleum Products and Lubricants (I) D 56 – D 3348. 2009. 24p.

[16] American Society for Testing and Materials. Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids. ASTM D-445. Miami: Standards Vol. 05 Petroleum Products and Lubricants (I) D 56 – D 3348. 2009. 13p.

[17] VIM, Vocabulario Internacional de Metrología-Conceptos fundamentales y generales, y término asociados, JCGM 200:2008 Pág, 29-57.

[18] RIUS, F. Xavier, et al. LA VALIDACION DE MÉTODOS ANALÍTICOS. En Grasas y Aceites. 2002. Vol. 53, no 1, p. 128-143. ISSN 0017-3495.

[19] EURACHEM, MÉTODOS ANALÍTICOS ADECUADOS A SU PROPÓSITO, Guía de Laboratorio para la Validación de Métodos y Temas Relacionados, Segunda Edición, p12-23.

[20] American Society for Testing and Materials. Standard Practice for Applying Statistical Quality Assurance and Control Charting Techniques to Evaluate Analytical Measurement System Performance., **ASTM D-6299**. Miami. Standards Vol. 05 Petroleum Products and Lubricants (I) D 56 – D 3348., 2009. 20p.

[21] Guía técnica sobre trazabilidad e incertidumbre de las mediciones en la caracterización térmica de baños y hornos de temperatura controlada. [online]. Los

Cués, Qro., México 2008 [citada Abril de 2008]. Disponible en: [www.cenam.com](http://www.cenam.com).

[22] Nota Técnica de Prevención. Materiales de referencia. Utilización en el laboratorio de higiene industrial. NPT 656, España: Centro Nacional de condiciones de trabajo. 8p.

[23] W. A. Wakeham, A. Nagashima, J. V. Sengers, Capillary Viscometers, Measurements of the transport properties of fluids, Experimental thermodynamics, volumen III, (1992) 51p.

[24] CENAM, Incertidumbre en la calibración de viscosímetros capilares, Wolfgang A. Schmid, Rubén J. Lazos Martínez, Sonia Trujillo Juárez, El Marqués, Qro, México, Julio de 2000.

[25] Guía para la validación de métodos de ensayo. [online]. Organismo Argentino de Acreditación, Argentina 2003 [citada Julio de 2011]. Disponible en: <http://www.oaa.org.ar/200504/DataFile.asp?FileID=2776>.

[26] ICH Harmonised Tripartite Guideline, international conference on harmonisation of technical requirements for registration of pharmaceuticals for human use, validation of analytical procedures: Text and Methodology Q2(R1). [online]. ICH: current Step 4 version. 27 October 1994 (November 2005). Pág. 6. Disponible: [www.ich.org](http://www.ich.org)

[27] GUISANDE, Cástor, et al. Tratamiento de datos. 1 ed. España: Diaz de Santos, 2006. p. 40-75. ISBN 8-7978-736-8.


[28] INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Guía sobre la incertidumbre de la medición para principiantes. GTC115, Bogotá D.C: El instituto, 2005, 13p.

[29] Hammer,O.,Harper,D.A:T. and Ryan, P.D. 2001. PAST Versión 2.10: Paleontological Statistics software package for eduction and data analysis[online]. Palaeontologia Electronic 4(1):9pp.Copyright Hammer and Harper 1999-2011.Oyvind Hammer, D.A.T. Harper (July 2011). Available: <http://folk.uio.no/ohammer/past>.

[30] Guía técnica para estimar la incertidumbre de la medición. [online].El Marqués Qro.,México mayo 2000 [citada Abril de 2008].Disponible en:www.cenam.com

## ANEXOS

### Anexo 1. Procedimiento de prueba para determinación de viscosidad cinemática

	<b>PSL PROANALISIS LTDA</b>	<b>P-001</b>
	<b>Método de prueba para determinación de viscosidad cinemática en líquidos opacos y transparentes</b>	<b>Revisión:1</b>
		<b>Fecha: 25-07-2011</b>

#### 1. RESUMEN DEL MÉTODO DE PRUEBA

1.1 El tiempo es medido para un volumen fijo de líquido que fluye por gravedad a través de un viscosímetro capilar calibrado a una temperatura conocida. La viscosidad cinemática (valor determinado) es el producto del tiempo medido del flujo y la constante de calibración del viscosímetro. Son necesarias dos determinaciones para calcular el resultado de la viscosidad cinemática que es el promedio de dos valores aceptables determinados.

#### 2. SIGNIFICADO Y USO

2.1 Muchos productos de petróleo y algunos materiales no derivados de petróleo, son usados como lubricantes, y la correcta operación de los equipos dependen de la viscosidad apropiada del líquido que esté siendo usado. Además, la viscosidad de muchos combustibles de petróleo es importante para la estimación de un óptimo almacenamiento, manipulación y condiciones operacionales. Así, que la determinación de la viscosidad es esencial para la especificación de muchos productos.

#### 3. EQUIPOS:

- Usar un baño de líquido transparente suficientemente profundo, tal que durante el tiempo de medición de flujo, cualquier porción de la muestra en el viscosímetro este al menos de 20 mm por debajo de la superficie del baño

líquido o 20 mm por encima del fondo del baño.

- Control de Temperatura: por cada serie de medición del tiempo de flujo, el control de temperatura del baño líquido deberá ser tal que se encuentre dentro de un rango de 25°C a 100°C, la temperatura del medio del baño no debe variar por más de  $\pm 0.02$  °C, de la temperatura seleccionada a lo largo de la longitud del viscosímetro (estabilidad), o entre la posición de cada viscosímetro, o la ubicación del termómetro. Para temperaturas fuera de este rango, la desviación de la temperatura deseada no puede exceder ( $\pm 0.05$ °C).
- Dispositivo de medición de temperatura en el rango de 0 a 100°C  
Usar cualquier termómetro líquido calibrado, con una exactitud después de la corrección de  $\pm 0.02$ °C. Si el termómetro de líquido calibrado es usado, el uso de dos termómetros es recomendado. Los dos termómetros deberán estar dentro de un rango de 0.04°C (homogeneidad).
- Dispositivo de Tiempo  
Utilizar cualquier dispositivo de tiempo que sea capaz de tomar lecturas con diferencia de 0.1 segundo o mejor y que tenga una exactitud dentro de  $\pm 0.07\%$  de la lectura, cuando se prueba en los intervalos mínimo o máximo del tiempo de flujo esperado.
- Certificado de Viscosidad de referencias Estándar  
El certificado de viscosidad de referencia estándar debe ser certificado por un laboratorio que haya demostrado los requisitos de la norma ISO 17025 por un evaluador independiente. La incertidumbre del certificado del Estándar de referencia para viscosidad debe establecerse para cada certificado con un valor de ( $K=2$ , 95% de confianza).

## **4. CALIBRACIÓN Y VERIFICACIÓN**

**4.1 VISCOSÍMETROS:** Usar solamente viscosímetros capilares, termómetros y cronómetros calibrados.

## **5. PROCEDIMIENTO GENERAL PARA VISCOSIDAD CINEMÁTICA**

5.1 Ajustar y mantener el baño de viscosidad en la temperatura requerida dentro de los límites de control de temperatura y las correcciones suministradas en los certificados de calibración para los termómetros.

5.2 Seleccione un viscosímetro calibrado, limpio y seco dentro del rango estimado para la viscosidad cinemática (es decir, un capilar ancho para líquidos viscosos y un capilar fino para líquidos más fluidos). El tiempo de flujo para viscosímetros manuales deberá ser no menos de 200 s ó más del tiempo estipulado por las especificaciones de D446 (normalmente no debe exceder 1000 s).

Cargar el viscosímetro de la manera dictada por el diseño del instrumento, esta operación está en conformidad con la empleada cuando el instrumento es calibrado. Si la muestra presenta fibras o partículas sólidas, se debe filtrar a través de una malla de 75 micras, ya sea antes o durante la carga.

5.3 En general, los viscosímetros utilizados para líquidos transparentes son los Cannon Fenske.

5.4 Con algunos productos que exhiben un comportamiento similar al gel, tener cuidado que las mediciones del tiempo de flujo se hacen a temperaturas lo suficientemente altas para que estos materiales puedan fluir libremente.

5.5 Permita que el viscosímetro permanezca en el baño lo suficiente para que la muestra alcance la temperatura. En un baño que es usado para acomodar muchos viscosímetros nunca añadir, quitar ó limpiar un viscosímetro, mientras algún otro viscosímetro este en uso cuando se esté midiendo el tiempo del flujo.

5.6 Este tiempo varía para diferentes instrumentos a diferentes temperaturas y para diferentes viscosidades cinemáticas, establecer un tiempo seguro por prueba. 15 minutos deberán ser suficientes, excepto para altas viscosidades cinemáticas.


5.7 Cuando el diseño del viscosímetro lo requiera ajustar el volumen de la muestra hasta la marca, después de que la muestra haya alcanzado una temperatura de equilibrio.

5.8 Usar succión (si la muestra contiene componentes no volátiles) o presión para ajustar el nivel superior de la muestra a una posición en el capilar del instrumento alrededor de 7 mm por encima de la primera marca de la medida de tiempo. Con la muestra fluyendo libremente, mida en segundos con una precisión de (0.1s), el tiempo requerido para que la muestra pase del primer menisco al segundo.

5.9 Repetir el procedimiento descrito anteriormente, para marcar una segunda medida del tiempo de flujo. Registrar ambas medidas.

5.10 Para las dos medidas del tiempo de flujo, calcular dos valores de viscosidad cinemática.

## Anexo 2. Procedimiento de trazabilidad y manejo de materiales de referencia.

	PSL PROANALISIS LTDA	P-013
	TRAZABILIDAD Y MANEJO DE MATERIALES DE REFERENCIA	Revisión:1 Fecha: 15-11-2011

### 1. OBJETIVO

Presentar las directrices sobre la selección y manejo de los materiales de referencia MRC disponibles en el laboratorio.

### 2. ALCANCE

Este procedimiento es aplicable a todos los materiales de referencia disponibles en el laboratorio y debe ser seguido por todo el personal que los utilice.

### 3. RESPONSABLES

Es responsabilidad del Director del laboratorio asegurar que se cumplan las disposiciones de éste procedimiento.

### 4. DESCRIPCION

#### 4.1 SUSTANCIAS QUIMICAS DE REFERENCIA

##### 4.1.1 Criterios de selección

A continuación se detallan las directrices más importantes que se pueden tener en cuenta para la selección, estas directrices se aplican de manera adecuada de acuerdo con la disponibilidad de información:

**-Homogeneidad:** Verificar la información sobre los estudios de homogeneidad proporcionada por el fabricante y establecer si es adecuado para el uso previsto del MRC, teniendo siempre presente el tamaño de muestra recomendado para el uso del MR y la precisión del método de medida utilizado para determinarla.

**-Valor de la propiedad. Concentración:** Elegir un MRC que posea un valor de la propiedad de interés, similar al que se espera encontrar en las muestras, si no es posible, se deben seleccionar aquellas concentraciones que representen un valor crítico para el método, por ejemplo el límite de cuantificación o la concentración disponible más próxima a un valor límite legal.

**-Matriz:** Elegir un MRC cuya matriz sea lo más parecida posible al material sobre el que se aplica el procedimiento de medida. El conocimiento del origen o composición del material que constituye el MRC puede resultar de utilidad.

**-Forma de presentación- Estado físico:** Seleccionar la forma de presentación más estable y con el procedimiento de utilización más simple que no introduzca factores de incertidumbre adicionales al resultado analítico de la medida.

**-Cantidad:** La cantidad del MRC depende de si el procedimiento de medida es destructivo o no.

**-Estabilidad/Periodo de validez:** Verificar con el proveedor del material las propiedades que pueden ser afectadas durante su utilización, las fuentes de afectación y las precauciones que se debe tener para asegurar la estabilidad del material. Establecer el periodo de validez del material.

**-Incertidumbre:** La incertidumbre (para el caso de Materiales de Referencia Certificados) del valor certificado debe ser compatible con los requisitos de precisión y exactitud para el tipo de determinaciones que se desea realizar.

#### **4.1.2 Criterios de recepción, uso y manejo**

##### **-Examinar el embalaje y los empaques**

Comprobar el embalaje del MRC, la rotulación de los envases y los documentos que lo acompañan para cerciorarse de su identidad. Asimismo verificar que el embalaje mantiene su integridad.

##### **-Verificar el estado del MR en el momento de la recepción**

Determinar se las condiciones de recepción del MRC son las adecuadas para garantizar un mantenimiento del valor de la magnitud referenciada verificando los siguientes ítems:

- Aspecto del envase
- Temperatura de recepción si se requiere.

##### **-Definir aplicaciones de los MRC**

Conocer los usos de los MRC, los cuales están enmarcados dentro de las siguientes actividades: Verificar la exactitud de los resultados, validar métodos analíticos, calibrar instrumentos, comprobar la equivalencia de los métodos, detectar errores al aplicar métodos normalizados, evaluar el desempeño técnico del personal.

##### **-Trazabilidad**

En la documentación del MRC que aporta el fabricante, estudiar los datos de trazabilidad a patrones nacionales o internacionales, cuando técnicamente sea posible, en el sentido metrológico del término.

##### **-Almacenamiento**

Almacenar los MRC en un sitio adecuado dependiendo de las condiciones ambientales establecidas en los documentos correspondientes (Nevera específica, estante cercano al lugar en donde se desarrolla el análisis).

### Anexo 3. Materiales de Referencia Certificado para Viscosidad Cinemática y reactivos.

Tabla 10. Materiales de referencia certificados y reactivos utilizados para la validación de viscosidad cinemática.

<b>NOMBRE</b>
Estándar de Referencia N2*
Estándar de Referencia S3*
Estándar de Referencia S6*
Estándar de Referencia N10*
Estándar de Referencia S20*
Estándar de Referencia N35*
Estándar de Referencia S200*
Estándar de Referencia N350*
Estándar de Referencia S2000*
Xileno X 4L (95 %)
Acetona X 4L (95 %)
Varsol X 18.2 L
Aceite Mineral Blanco X 18.2 L

Fuente: El autor

Tabla 11. Relación de muestras utilizadas en la validación

<b>Tamaño de capilar</b>	<b>Muestra usadas</b>
<b>50</b>	MR-CO1007
<b>75</b>	MR-CO1107
<b>100</b>	M1-Crudo semiliviano
<b>150</b>	M1-Crudo semiliviano
<b>200</b>	M2-Crudo semipesado
<b>350</b>	MR-CO1011
<b>400</b>	MR-CO1011
<b>450</b>	M3-Crudo pesado

Fuente: Autor

## Anexo 4. Certificado de calibración termocupla

www.sicotronica.com • Calle 68 #22-15 Bogotá-Colombia • PBX: 5459667 / 68 • contacto@sicotronica.co

CONFORME A LA NORMA ASTM E 2623-08E01

NUMERO: 5204      Numero de paginas: 1 de 1.

Fecha de calibración: 2011-03-01      Fecha de expedición: 2011-03-03

Usuario: PSL PROANALISIS LTDA.

Dirección: Carrera 14 No 55 - 18 Bucaramanga. Santander. Colombia.

Instrumento: Termómetro digital, con sensor externo, termopar tipo "K" de propósito general, unión expuesta. Rango de indicación : -50 °C a 1300 °C. Código: LA - 042.

Marca: A.W.Sperry	Normas utilizadas: ASTM E0220-07
Modelo: DT - 30 A	NTC 4494      ASTM E0563-08
Serie: 0280213	Span (alcance) °C: 300
Rango de calibración: 0 °C a 180 °C	Rango de medida: -40 °C a 260 °C
Profundidad inmersión: 100 mm	Resolución °C: 0,1
Procedimiento utilizado: CEM TH-001	Ajuste efectuado : No

### RESULTADOS DE LA CALIBRACIÓN

TEMPERATURA INDICADA °C	CORRECCIÓN A LA INDICACIÓN °C	INCERTIDUMBRE DE MEDICIÓN ± °C	Exactitud estándar
0,0	0,0	0,09	± 2,2 °C
4,0	0,1	0,11	± 2,2 °C
20,0	-0,1	0,14	± 2,2 °C
37,0	0,8	0,44	± 2,2 °C
104,0	-0,4	0,37	± 2,2 °C
150,0	-0,8	0,36	± 2,2 °C
180,0	-0,4	1,10	± 2,2 °C

Error = - Corrección      Incertidumbre por repetibilidad : ± 0,03 °C

TEMPERATURA CORRECTA = TEMPERATURA INDICADA + CORRECCIÓN A LA INDICACIÓN.

CONFIRMACIÓN METROLOGICA : El error encontrado en la prueba se encuentra dentro de la exactitud estándar para el termopar "K" la cual es de ± 0,75% de la lectura o ± 2,2 °C , la mayor desviación de las dos condiciones. Norma : ASTM E230-3

MÉTODO DE CALIBRACIÓN: Por comparación con patrones en hielo y baños líquidos de agua y aceite.

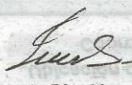
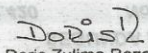
PATRONES UTILIZADOS: Termorresistencia tipo Pt100 código : FH1048071OPT100 certificado : 19830 S.I.C.  
 Termorresistencias PRT, patrones de trabajo certificados: 4625, 4626, 4759 y 4760.  
 Termómetro de mercurio en vidrio, código: GB0831127 certificado : 18981 S.I.C.

CONDICIONES AMBIENTALES:

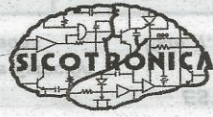
Temperatura °C: 18,3	Humedad relativa %: 74
Presión atmosférica: 75.090 Pa ± 400 Pa.	

TRAZABILIDAD:  
 El laboratorio de termometría de SICOTRONICA E.U, asegura el mantenimiento de la trazabilidad de los patrones de trabajo utilizados en estas mediciones, los cuales ha certificado el laboratorio de termometría, de la división de metrología, de la Superintendencia de Industria y Comercio, con los patrones nacionales de referencia, los cuales son trazables a la escala internacional de temperatura de 1990 ITS 90.

INCERTIDUMBRE DE MEDICIÓN: Incertidumbre expandida para un nivel de confianza del 95,45% con un factor K=2 en una distribución t de Student.

Elaboro:       Reviso: 


Luis Fernando Díaz V      Doris Zulima Rozo E.  
 Director técnico.      Técnico de logística.

  
**CALIBRADO**


Los resultados contenidos en el presente certificado, se refieren al momento y condiciones en que se realizaron las mediciones.  
 Este certificado no podrá ser reproducido total o parcialmente sin autorización escrita del laboratorio.

F-018 EDIC.04

**ACREDITACIÓN SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO**  
 RESOLUCIÓN No 6941 DEL 23 DE MARZO DEL 2006



## Anexo 5. Instructivo de caracterización térmica del baño de viscosidad

	<b>PSL PROANALISIS LTDA</b>	<b>I-002</b>
	<b>TRAZABILIDAD Y MANEJO DE MATERIALES DE REFERENCIA</b>	<b>Revisión:1</b>
		<b>Fecha: 15-11-2011</b>

### 1. OBJETIVO

Verificar y caracterizar el baño de viscosidad a una temperatura controlada para proveer una región térmicamente uniforme, donde los gradientes de temperatura sean mínimos y conocidos y la estabilidad sea tal que permita obtener valores confiables para que el ensayo a realizar alcance un equilibrio térmico con el mismo.

### 2. ALCANCE

Este instructivo presenta el método para la caracterización de baños de viscosidad con recirculación que operen en el intervalo de (25 a 100) °C.

### 3. RESPONSABLES

El analista del laboratorio para la realización de la caracterización del baño de viscosidad para la aplicación del manejo del equipo necesario para su correcta ejecución.

### 4. DESCRIPCIÓN

El propósito del baño de viscosidad de temperatura controlada es proveer una región térmicamente uniforme, esto es, donde los gradientes de temperatura sean mínimos y conocidos y su estabilidad sea tal que permita obtener valores confiables para que los objetos inmersos en el baño alcancen el equilibrio térmico. Por lo cual la caracterización del baño se obtendrá vía la medición de la

estabilidad y los gradientes de temperatura.

## **5. MEDICIÓN**

La medición de estabilidad y gradientes de temperatura se realizan simultáneamente, para esto se requiere dos termómetros con resolución de al menos  $\frac{1}{4}$  de la estabilidad esperada en el baño, se realiza la medición en la parte delantera superior excluyendo la parte trasera.

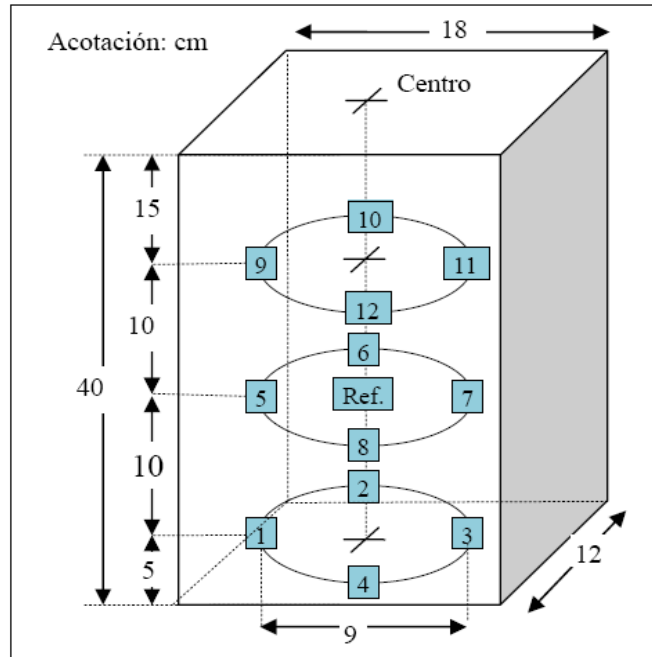
Es conveniente pero no necesario que los termómetros estén calibrados, ya que las mediciones de gradientes son relativas a un punto de referencia y las mediciones de estabilidad relativas a un valor nominal de temperatura, sin embargo se debe utilizar al menos un termómetro calibrado para conocer el valor trazable de la temperatura.

### **5.1 DESCRIPCIÓN DE LA CARACTERIZACIÓN**

5.1.1 Inicialmente los termómetros se colocan a una distancia muy cercana uno del otro para ajustar o corregir sus lecturas con respecto a uno de ellos.

5.1.2 Se realiza un conjunto de mediciones de temperatura para cada punto de medición, en diferentes posiciones dentro de la zona de trabajo. La cantidad de puntos en la que debe dividirse la zona de trabajo está en función del tamaño de esta zona; se realiza la medición en 9 puntos, distribuidos radial y verticalmente y un punto de referencia. Como se puede observar en la gráfica 1.

Gráfica 4. Ubicación de puntos de medición para la calibración



Fuente: Guía técnica sobre trazabilidad e incertidumbre de las mediciones en la caracterización térmica de baños y hornos de temperatura controlada. [online].Los Cués, Qro., México 2008 [citada Abril de 2008]. Disponible en: [www.cenam.com](http://www.cenam.com).

## 5.2 MEDICIONES

5.2.1 Se colocan los dos termómetros en el punto de referencia y se espera a que se estabilicen.

5.2.2 Se inicia el registro de al menos una lectura cada 10 segundos de los termómetros, durante cinco minutos.

5.2.3 A continuación uno de los termómetros se desplaza a uno de los puntos dentro de la zona de trabajo y se deja el otro termómetro en el punto de referencia se registran datos al menos durante cinco minutos.

5.2.4 Se procede con el siguiente punto hasta terminar las mediciones en todos los puntos y se detiene el registro de lecturas de los termómetros.

### 5.3 ANÁLISIS DE DATOS

Del análisis de datos obtenido resultan los valores de la estabilidad y de los gradientes térmicos de la zona de trabajo del baño.

#### 5.3.1 Estabilidad

Para obtener la estabilidad, se grafican las lecturas del termómetro de referencia o fijo durante todo el proceso de medición y se trazan los límites superior ( $L_{SUP}$ ) y inferior ( $L_{INF}$ ), se establece estos límites trazando líneas horizontales tales que la mayoría de los datos estén dentro de esas líneas.

La estabilidad (Est) del baño a la temperatura de medición se define como la ecuación (1):

$$Est = (L_{SUP} - L_{INF}) / \sqrt{9} \quad (1)$$

- Gradiente y zona de trabajo

Para medir los gradientes en la zona de trabajo, primero se obtiene la desviación del termómetro móvil ( $T_{mov}$ ) respecto al termómetro fijo ( $T_{fijo}$ ), con la siguiente ecuación (2):

$$\delta = \overline{T_{mov-ref}} - \overline{T_{fijo}} \quad (2)$$

Donde:

$\delta$  : Es la desviación o discrepancia entre las lectura de los dos termómetros,

$T_{\text{mov-Ref}}$ : Es el promedio de lecturas del termómetro móvil en la posición de referencia

$T_{\text{fijo}}$ : Es el promedio de las lecturas del termómetro fijo en la posición de referencia.

Después con las mediciones de ambos termómetros, cuando el termómetro móvil se encuentra en las demás puntos de la zona de trabajo, se obtiene el gradiente de cada punto respecto al punto de referencia, se define con la ecuación (3):

$$\Delta t_i = \overline{T_{\text{mov-i}}} - \overline{T_{\text{fijo}}} - \delta \quad (3)$$

Donde  $T_{\text{mov-i}}$ , es el promedio de las lecturas del termómetro móvil para cada una de los puntos i de la zona de trabajo.

Para evaluar si la zona de trabajo, delimitada por cada uno de los puntos de medición, es adecuada para utilizarse como medio de calibración de termómetros, el gradiente medido en cada punto debe ser menor al valor de estabilidad (Est) para que su contribución en la incertidumbre debida al baño sea muy pequeña, esto es:

Si se tiene

$$\mu_{ct} = \sqrt{\Delta t_i^2 + Est^2} \quad (4)$$

$$\Delta t_i \leq \frac{1}{3} Est \quad (5)$$

Entonces,

$$\mu \sim 1.1 Est \quad (6)$$

Por lo tanto, si  $\Delta t_i$  es menor a un 1/3 del valor de estabilidad (Est) del baño su

contribución es menor a un 10%, lo cual se puede despreciar.

En función del resultado de esta prueba de cada punto de medición, la zona de trabajo quedará definida.

### 5.3.2 Profundidad

La caracterización se debe realizar a distintas profundidades, en este caso se realiza a alturas de 10 cm de separación entre cada una, dividiendo de esta manera las lecturas en tres partes inferior, superior y central.



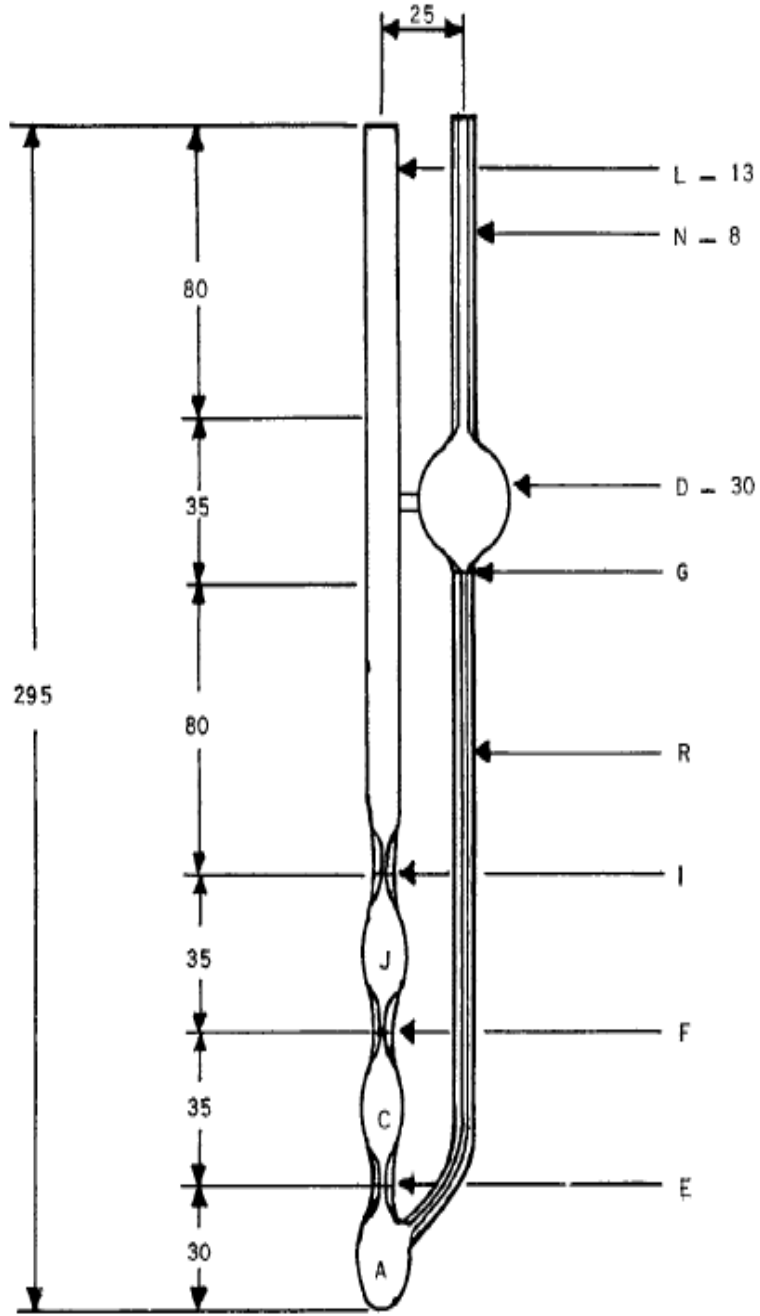
## Anexo 7. Tamaños de capilares Cannon Fenske para determinación de viscosidad cinemática

Tabla 12. Tamaño de capilares disponibles para la prueba de viscosidad cinemática

Tamaño de Capilar	Rango de Viscosidad de medida mm <sup>2</sup> /s
25	0.4 a 2
50	0.8 a 4
75	1.6 a 8
100	3 a 15
150	7 a 35
200	20 a 100
300	50 a 200
350	100 a 500
400	240 a 1200
450	500 a 2500
500	1600 a 8000
600	4000 a 20000


Fuente: CANNON INSTRUMENT COMPANY

### Anexo 8. Viscosímetro capilar Cannon Fenske



Fuente: ASTM-D446, especificaciones estándar e instrucciones de operación para viscosímetros de vidrio de capilaridad cinemática.2007.21 p.

## Anexo 9. Instructivo de calibración, comprobación y verificación de capilares

	PSL PROANALISIS LTDA	I-001
	INSTRUCTIVO DE CALIBRACIÓN , COMPROBACIÓN Y VERIFICACIÓN DE VISCOSIMETROS	Revisión: 0
		Fecha: 15-11-2011

### 1. OBJETIVO

Determinar, comprobar y verificar las constantes de calibración de los viscosímetros para garantizar que las viscosidades leídas cumplan con los requisitos de repetibilidad y reproducibilidad del método.

### 2. ALCANCE

El alcance de este instructivo está referido a la calibración, comprobación y verificación de los viscosímetros empleados en el laboratorio de crudos.

### 3. RESPONSABLES

El analista del laboratorio asignado para la realización de la calibración, comprobación y verificación de los viscosímetros capilares para la aplicación del manejo de los equipos necesarios para su correcta ejecución.

### 4 .LIMITACIONES E INTERFERENCIAS

Esta determinación se afecta por la presencia de partículas sólidas en los materiales de referencia, lo mismo para el viscosímetro calibrado el cual debe estar libre de grasas y partículas de polvo.

### 5. EQUIPO Y MATERIALES

- Viscosímetros CANNON FENSKE con certificados de calibración.
- Termómetros ASTM-120C y 121C, respectivamente calibrados a la

temperatura de evaluación.

- Baño de viscosidad con temperatura constante.

## **6. DESCRIPCIÓN DE CALIBRACIÓN Y VERIFICACIÓN**

Seleccionar los aceites estándares de referencia de viscosidad y los viscosímetros a calibrar. Los estándares de referencia deben estar certificados por un laboratorio que cumple los requerimientos de ISO 17025, estos estándares deben ser trazables a procedimientos de viscosímetros maestros.

- La incertidumbre de los estándares de referencia deben estar declarados en los certificados a una confiabilidad de 95% y un factor de cobertura  $k=2$ .
- Limpiar los viscosímetros a calibrar con solución crómica, llenar los viscosímetros y dejarlos 24 horas con esta solución.
- Seleccionar un estándar de referencia de viscosidad certificada con una viscosidad cinemática a la temperatura de calibración (40°C) dentro del rango de viscosidad cinemática del viscosímetro a calibrar y un tiempo de flujo mínimo, por encima de 200 segundos.
- Para cargar el viscosímetro opaco Cannon-Fenske (Anexo7), invierta el viscosímetro y aplique succión en el tubo L, inmersa el líquido de la muestra en el tubo N. Se lleva el líquido a través del tubo N, llenando el bulbo D hasta la marca de llenado G. se elimina el exceso de muestra del tubo N y se regresa el viscosímetro a su posición normal. Se coloca el viscosímetro en el baño a temperatura constante, manteniendo el tubo I en posición vertical. Se coloca un tapón de goma en el tubo L.
- Cargar el estándar de referencia en el viscosímetro elegido, de manera que el volumen no exceda la marca superior del reservorio inferior ni quede por debajo de la marca inferior. Evitar en lo posible derrames de muestras o cualquier otro líquido sobre la superficie del equipo.
- Permitir que el viscosímetro cargado permanezca en el baño 15 minutos para que alcance la temperatura de prueba. Permitir que la muestra fluya

libremente y accionar el cronómetro cuando la muestra coincida con el primer menisco inferior, luego tomar el tiempo del primer bulbo e inmediatamente accionar el cronómetro cuando la muestra inicie el menisco inferior del segundo bulbo.

- Repetir el procedimiento desde succionar la muestra con vacío para hacer una segunda medida de tiempo.

## 6.1 CALCULO

Calcular la constante del viscosímetro que está siendo calibrado empleando la siguiente relación:

$$C = \nu / t \quad (1)$$

$\nu$  = viscosidad cinemática en  $\text{mm}^2/\text{s}$  del estándar de referencia de viscosidad certificada.

T = tiempo promedio de flujo en segundos

- Repetir el procedimiento con un segundo estándar cuyo tiempo de flujo sea al menos un 50% mayor que el primer estándar utilizado.
- Registrar los datos de los viscosímetros y estándares de referencia utilizados y fecha de calibración y los resultados de calibración a 40°C, reportar los tiempos determinados y las constantes del viscosímetro hallados para cada patrón.
- Si los dos valores difieren en menos del 0.3% para los viscosímetros de flujo inverso Cannon Fenske, promediar los resultados y usar esta constante como la constante del viscosímetro que está siendo calibrado.
- Reportar el porcentaje de la diferencia de las constantes, el estado de la verificación y el factor del viscosímetro que está siendo calibrado en la parte de resultados de la verificación a 40°C.
- Registrar los valores de los factores de los viscosímetros, que se empleen para efectos de cálculo de viscosidad en los procedimientos de rutina.
- Si el promedio de las constantes determinadas excede el 0.3% de su

promedio, repetir el procedimiento de calibración teniendo en cuenta todos los posibles fuentes de error como la temperatura del baño de viscosidad, calibración de termómetros y cronómetros y registrar los resultados.

## Anexo 10. Descripción de los materiales de referencia certificado

Tabla 13. Materiales de referencia utilizados con respecto a cada capilar

No. Capilar	Rango de $\nu$	MRC Usado	Viscosidad MRC a 40°C(cSt)	No. Repeticiones
<b>50</b>	0,8-4	N2	2,001	6
<b>75</b>	1,6-8	S3	2,93	6
<b>100</b>	3-15	S6	5,702	6
<b>150</b>	7-35	N10	10,00	6
<b>200</b>	20-100	N35	31,99	6
<b>350</b>	100-500	S200	180,8	6
<b>400</b>	240-1200	N350	310,9	6
<b>450</b>	500-2500	S2000	2198	6

Fuente: Autor

## Anexo 11. Tabla de distribución Chi Cuadrado $\chi^2$

TABLA 3-Distribución Chi Cuadrado  $\chi^2$

P = Probabilidad de encontrar un valor mayor o igual que el chi cuadrado tabulado, v = Grados de Libertad

v/p	0,001	0,0025	0,005	0,01	0,025	0,05	0,1	0,15	0,2	0,25	0,3	0,35	0,4	0,45	0,5
1	10,8274	9,1404	7,8794	6,6349	5,0239	3,8415	2,7055	2,0722	1,6424	1,3233	1,0742	0,8735	0,7083	0,5707	0,4549
2	13,8150	11,9827	10,5965	9,2104	7,3778	5,9915	4,6052	3,7942	3,2189	2,7726	2,4079	2,0996	1,8326	1,5970	1,3863
3	16,2660	14,3202	12,8381	11,3449	9,3484	7,8147	6,2514	5,3170	4,6416	4,1083	3,6649	3,2831	2,9462	2,6430	2,3660
4	18,4662	16,4238	14,8602	13,2767	11,1433	9,4877	7,7794	6,7449	5,9886	5,3853	4,8784	4,4377	4,0446	3,6871	3,3567
5	20,5147	18,3854	16,7496	15,0863	12,8325	11,0705	9,2363	8,1152	7,2893	6,6257	6,0644	5,5731	5,1319	4,7278	4,3515
6	22,4575	20,2491	18,5475	16,8119	14,4494	12,5916	10,6446	9,4461	8,5581	7,8408	7,2311	6,6948	6,2108	5,7652	5,3481
7	24,3213	22,0402	20,2777	18,4753	16,0128	14,0671	12,0170	10,7479	9,8032	9,0371	8,3834	7,8061	7,2832	6,8000	6,3458
8	26,1239	23,7742	21,9549	20,0902	17,5345	15,5073	13,3616	12,0271	11,0301	10,2189	9,5245	8,9094	8,3505	7,8325	7,3441
9	27,8767	25,4625	23,5893	21,6660	19,0228	16,9190	14,6837	13,2880	12,2421	11,3887	10,6564	10,0060	9,4136	8,8632	8,3428
10	29,5879	27,1119	25,1881	23,2093	20,4832	18,3070	15,9872	14,5339	13,4420	12,5489	11,7807	11,0971	10,4732	9,8922	9,3418
11	31,2635	28,7291	26,7569	24,7250	21,9200	19,6752	17,2750	15,7671	14,6314	13,7007	12,8987	12,1836	11,5298	10,9199	10,3410
12	32,9092	30,3182	28,2997	26,2170	23,3367	21,0261	18,5493	16,9893	15,8120	14,8454	14,0111	13,2661	12,5838	11,9463	11,3403
13	34,5274	31,8830	29,8193	27,6882	24,7356	22,3620	19,8119	18,2020	16,9848	15,9839	15,1187	14,3451	13,6356	12,9717	12,3398
14	36,1239	33,4262	31,3194	29,1412	26,1189	23,6848	21,0641	19,4062	18,1508	17,1169	16,2221	15,4209	14,6853	13,9961	13,3393
15	37,6978	34,9494	32,8015	30,5780	27,4884	24,9958	22,3071	20,6030	19,3107	18,2451	17,3217	16,4940	15,7332	15,0197	14,3389
16	39,2518	36,4555	34,2671	31,9999	28,8453	26,2962	23,5418	21,7931	20,4651	19,3689	18,4179	17,5646	16,7795	16,0425	15,3385
17	40,7911	37,9462	35,7184	33,4087	30,1910	27,5871	24,7690	22,9770	21,6146	20,4887	19,5110	18,6330	17,8244	17,0646	16,3382
18	42,3119	39,4220	37,1564	34,8052	31,5264	28,8693	25,9894	24,1555	22,7595	21,6049	20,6014	19,6993	18,8679	18,0860	17,3379
19	43,8194	40,8847	38,5821	36,1908	32,8523	30,1435	27,2036	25,3289	23,9004	22,7178	21,6891	20,7638	19,9102	19,1069	18,3376
20	45,3142	42,3358	39,9969	37,5663	34,1696	31,4104	28,4120	26,4976	25,0375	23,8277	22,7745	21,8265	20,9514	20,1272	19,3374
21	46,7963	43,7749	41,4009	38,9322	35,4789	32,6706	29,6151	27,6620	26,1711	24,9348	23,8578	22,8876	21,9915	21,1470	20,3372
22	48,2676	45,2041	42,7957	40,2894	36,7807	33,9245	30,8133	28,8224	27,3015	26,0393	24,9390	23,9473	23,0307	22,1663	21,3370
23	49,7276	46,6231	44,1814	41,6383	38,0756	35,1725	32,0069	29,9792	28,4288	27,1413	26,0184	25,0055	24,0689	23,1852	22,3369
24	51,1790	48,0336	45,5584	42,9798	39,3641	36,4150	33,1962	31,1325	29,5533	28,2412	27,0960	26,0625	25,1064	24,2037	23,3367
25	52,6187	49,4351	46,9280	44,3140	40,6465	37,6525	34,3816	32,2825	30,6752	29,3388	28,1719	27,1183	26,1430	25,2218	24,3366
26	54,0511	50,8291	48,2898	45,6416	41,9231	38,8851	35,5632	33,4295	31,7946	30,4346	29,2463	28,1730	27,1789	26,2395	25,3365
27	55,4751	52,2152	49,6450	46,9628	43,1945	40,1133	36,7412	34,5736	32,9117	31,5284	30,3193	29,2266	28,2141	27,2569	26,3363
28	56,8918	53,5939	50,9936	48,2782	44,4608	41,3372	37,9159	35,7150	34,0266	32,6205	31,3909	30,2791	29,2486	28,2740	27,3362
29	58,3006	54,9662	52,3355	49,5878	45,7223	42,5569	39,0875	36,8538	35,1394	33,7109	32,4612	31,3308	30,2825	29,2908	28,3361

Fuente: MILLER, James N. y MILLER, Jane C. Estadística Y Quimiometría Para Química Analítica. 4 ed. México: Pearson Prentice-Hall, 2008. p. 115-118. ISBN 8-42053-514-1.

## **Anexo 12. Instrucciones de uso del programa estadístico PAST**

### **1. OBJETIVO**

Indicar de forma clara y precisa los pasos a seguir para ejecutar y calcular pruebas estadísticas.

### **2. ALCANCE**

Este instructivo aplica para realizar pruebas estadísticas como prueba f-Fischer, t-Student, Chi-squared, Fisher's exact, Kolmogorov-Smirnov, Shapiro-Wilk, para comprobar exactitud, repetibilidad, reproducibilidad, homogeneidad de varianzas y prueba de normalidad entre otros.

### **3. RESPONSABILIDADES**

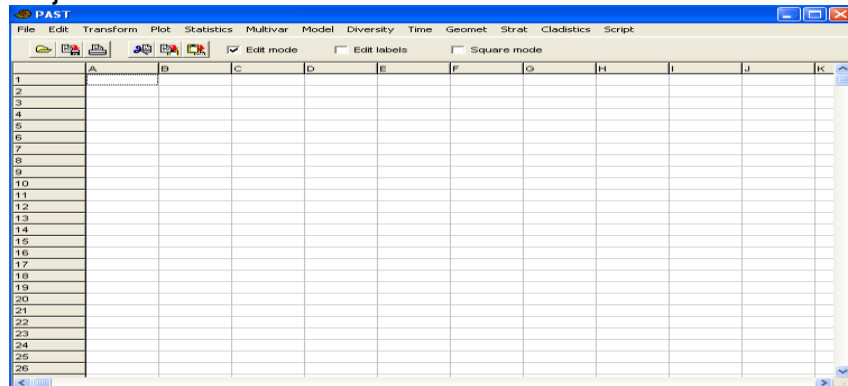
Los responsables del manejo del programa serán el Director del laboratorio y supervisor.

### **4. DESCRIPCIÓN**

**4.1** Entrar al computador personal y buscar el software past 2.10

**4.2** Al cargar el programa dar ejecutar donde aparecerá una pantalla donde se encuentra la hoja de cálculo.

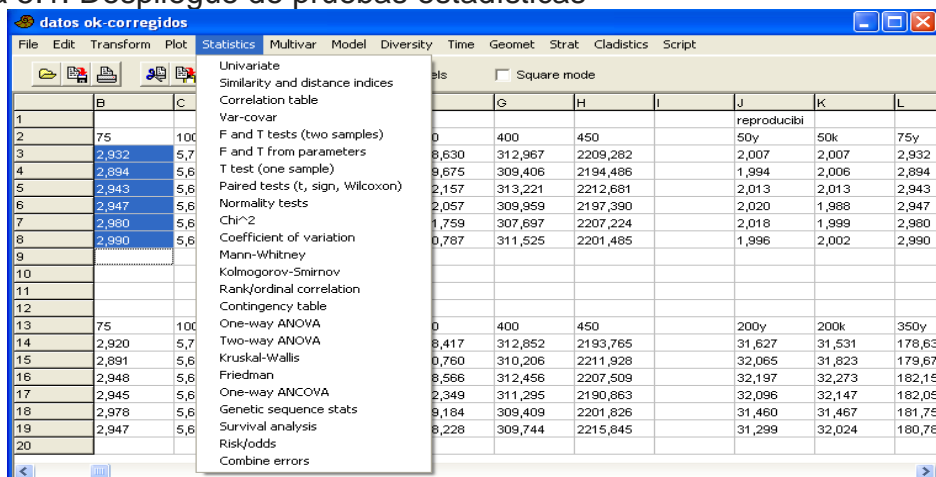
Gráfica 5. Hoja de cálculo PAST



Fuente: Hammer,O.,Harper,D.A:T. and Ryan, P.D. 2001. PAST Versión 2.10: Paleontological Statistics software package for education and data analysis[online]. Palaeontologia Electronic 4(1):9pp.Copyright Hammer and Harper 1999-2011.Oyvind Hammer, D.A.T. Harper (July 2011). Available: <http://folk.uio.no/ohammer/past>.

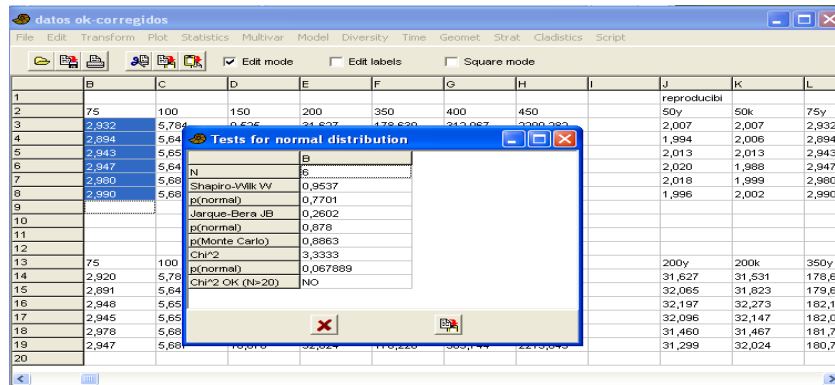
4.3 Para correr una prueba estadística como distribución normal, repetibilidad (comparar medias) y reproducibilidad (comparación de varianzas), se debe insertar los datos en la hoja de cálculo e ir a la pestaña Statistics, cuando se despliega la pestaña se puede seleccionar la prueba deseada.

Gráfica 5.1. Despliegue de pruebas estadísticas



4.4 Se selecciona la prueba estadística por ejemplo para comprobar distribución normal, se hace clic en el índice Normality tests de la pestaña desplegada, al hacer clic inmediatamente se obtienen los resultados de diferentes pruebas estadísticas y se adopta el método que convenga.

Gráfica 5.2. Resultados del Test estadístico



Fuente: Hammer, O., Harper, D.A.T. and Ryan, P.D. 2001. PAST Versión 2.10: Paleontological Statistics software package for education and data analysis[online]. Palaeontologia Electronica 4(1):9pp. Copyright Hammer and Harper 1999-2011. Oyvind Hammer, D.A.T. Harper (July 2011). Available: <http://folk.uio.no/ohammer/past>

### Anexo13. Calculo de la Incertidumbre en viscosímetros capilares

1. La magnitud de influencia más importante en esta calibración es la temperatura que tiene una relación directa con la viscosidad del líquido de referencia. Un aumento de temperatura resulta en una disminución de la viscosidad y viceversa. Este cambio de la viscosidad está dado por la siguiente relación:

$$\Delta V_R = -V_R * U_R * \Delta T$$

Dónde:

$\Delta V_R$ : Cambio de la viscosidad con la temperatura

$V_R$ : Viscosidad del patrón de referencia

$U_R$ : Coeficiente de la temperatura de la viscosidad del líquido de referencia.

$\Delta T$ : Desviación de la temperatura durante la calibración y la temperatura de calibración del patrón de referencia.

El  $U_R$  es el coeficiente de temperatura de la viscosidad del líquido de referencia:

$$U_R = -\frac{1}{V_R} * \frac{dV_R}{dT}$$

De acuerdo con estas relaciones y teniendo en cuenta las variaciones de temperatura durante la calibración la viscosidad medida durante la calibración del líquido de referencia es:

$$V_R = V_{MR} - V_{MR} * U_R * \Delta T$$

Donde:

$V_R$ : Viscosidad medida del material de referencia durante la calibración

$V_{MR}$ : Viscosidad del material de referencia a la temperatura de referencia (del certificado).

Entonces:

$$C = \frac{V_{MR} - V_{MR} * U_R * \Delta T}{t_R}$$

Donde  $t_R$ = tiempo leído durante la calibración.

## 1.1 FUENTES DE INCERTIDUMBRE

- Líquido de referencia. (viene en el certificado del patrón de regencia)
- **Medición del tiempo de flujo**
  - ❖ Repetibilidad
  - ❖ Variaciones por destreza
  - ❖ Resolución Cronometro
  - ❖ Calibración del cronómetro
- **Medición y desviación de la temperatura**
  - ❖ Resolución del termómetro
  - ❖ Calibración termómetro
  - ❖ Estabilidad del baño.

## 1.2 CUANTIFICACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE

**1.2.1 Líquido Referencia:** Se toma la incertidumbre reportada en el certificado de calibración reportada con un 95% de confianza y  $K=2$ . Entonces:

Incertidumbre estándar:  $U(V_{MRC})=(\text{Incertidumbre del certificado})/2$ .

## 1.2.2 Medición del tiempo de flujo

**1.2.2.1 Repetibilidad de mediciones:** Esta incertidumbre por repetibilidad se obtiene por una desviación estándar experimental de la media dividida por la raíz de n. (Se indica en este instructivo tomar dos medidas para cada estándar. Entonces n=2)

$$U(t_{R,rep}) = \frac{\text{Desviación estándar de tiempos medidos}}{\sqrt{n}}$$

$$U(t_{R,rep}) = \frac{\text{Desviación estándar de tiempos medidos}}{\sqrt{2}}$$

$$\text{Desviación estándar (s)} = \sqrt{\frac{1}{(n-1)} * \sum_{i=1}^n (t_i - t_R)^2}$$

**1.2.2.2 Resolución del cronómetro:** Se tiene en cuenta la resolución del cronómetro y se calcula con base en una distribución rectangular.

$$U(t_{R,RES}) = \frac{\text{Resolución del cronometro}}{\sqrt{12}}$$

$$u(t_{R,RES}) = \frac{0.1s}{\sqrt{12}}$$

**1.2.2.3 Calibración del cronómetro:** Se obtiene del certificado de calibración, como s con K=2.

$$U(t_{R,cal}) = \frac{\text{Incertidumbre del certificado}}{2}$$

## 1.3.3 Medición y desviación de la temperatura

### 1.3.3.1 Resolución del termómetro

$$U(t_{R,RES}) = \frac{\text{Resolución del termometro}}{\sqrt{12}}$$

$$U(T_{R,RES}) = \frac{0.05}{\sqrt{12}} \text{ } ^\circ\text{C} = 0.01443376$$

**1.3.3.2 Estabilidad de temperatura en el baño:** Se asume una distribución rectangular (la misma de la resolución del termómetro).

$$U(T_{B,RES}) = \frac{\text{Resolución del cronometro}}{\sqrt{12}}$$

$$u(t_{R,RES}) = \frac{0.02}{\sqrt{12}} \text{ } ^\circ\text{C} = 0.0058 \text{ } ^\circ\text{C}$$

2. **Combinación:** Para calcular la incertidumbre es necesario determinar los coeficientes de sensibilidad para cada una de las fuentes de incertidumbre. Para tal efecto se toma  $\Delta T=0$  ya que la viscosidad se lee a la temperatura de referencia del patrón. La ecuación a utilizar es:

$$C = \frac{V_{MR} - V_{MR} * U_R * \Delta T}{t_R}$$

**2.1 Líquido de Referencia:**

$$C_V = \frac{\partial C}{\partial V_{MR}} = \frac{1 - U_R * \Delta T}{t_R} = \frac{1}{t_R}$$

$$U(t_{R,RES}) = \frac{\text{Resolución del cromometro}}{\sqrt{12}}$$

$$U(t_{R,RES}) = \frac{0.1 \text{ s}}{\sqrt{12}}$$

**2.2 Tiempo de flujo:**

$$C_t = \frac{\partial C}{\partial t_R} = \frac{V_{MR}}{t_R^2}$$

### 2.3 Temperatura

$$C_T = \frac{\partial C}{\partial \Delta T} = \frac{V_{MR} * U_R}{t_R}$$

Donde  $U_R=1$

La contribución de cada fuente de incertidumbre se obtiene multiplicando su respectivo factor de sensibilidad con su incertidumbre estándar.

La incertidumbre combinada se obtiene como la raíz cuadrada de la suma de los cuadrados de la incertidumbre

$$U_c = \sqrt{\sum [C_i * u(x_i)]^2}$$

3. **Incertidumbre Expandida:** Se obtiene multiplicando con el factor de cobertura  $k=2$  para un nivel de confianza de 95%.

$$U_{exp} = k * U_c$$

## Anexo 14. Certificado de Material de Referencia N10



2139 High Tech Road  
 State College, PA 16803  
 814-353-8000 • 800-676-6232 • Fax 814-353-8007  
[cannon@cannoninstrument.com](mailto:cannon@cannoninstrument.com)  
[www.cannoninstrument.com](http://www.cannoninstrument.com)

### CERTIFICATE OF ANALYSIS

CANNON® CERTIFIED VISCOSITY REFERENCE STANDARD				
Viscosity Standard: <b>N10</b>		Lot Number: <b>11101</b>		
Certification Date: <b>3/8/2011</b>		Expiry Date: <b>3/31/2013</b>		
Temperature		Kinematic Viscosity	Dynamic Viscosity	Density
° C	° F	mm <sup>2</sup> /s (cSt)	mPa·s (cP)	g/cm <sup>3</sup> (g/mL)
20.00	68.00	22.42	19.77	0.8819
25.00	77.00	17.84	15.68	0.8785
37.78	100.00	10.80	9.400	0.8701
40.00	104.00	10.00	8.687	0.8686
50.00	122.00	7.273	6.269	0.8620
80.00	176.00	3.504	2.951	0.8422
98.89	210.00	2.486	2.063	0.8297
100.00	212.00	2.441	2.023	0.8290

Tested and certified in the U.S.A.

This Certificate of Analysis shall not be reproduced, except in full, without the written approval of CANNON Instrument Company®.

**USAGE INFORMATION<sup>1</sup>**

**Intended Use and Instructions:** This CANNON® Certified Viscosity Reference Standard is intended for but not restricted to the calibration and performance verification of various types of viscometers or density measurement equipment. Consult user's manual and test methods specific to your equipment for operating instructions and procedures.

**Storage and Handling:** This CANNON® Certified Viscosity Reference Standard should be stored in the original container with the lid tightly closed, away from direct light, and at ambient temperatures and normal laboratory conditions. The standard is homogeneous and mixing is unnecessary before use.

**Composition and Product Safety:** This CANNON® Certified Viscosity Reference Standard is composed of: *Mineral Oil (100%)* [CAS#(s) 64742-54-7]. Consult MSDS for complete product safety information.

**Expiration of Certification:** The certification of this CANNON® Certified Viscosity Reference Standard is valid, within the stated measurement uncertainty, until the expiry date that appears on this certificate, provided the material is stored and handled as stated. This certification is deemed null and void if the standard is modified or contaminated. The shelf life was determined empirically through a historical evaluation of material stability. If substantive technical changes occur to the product which affects the certification before the expiry date, CANNON Instrument Company® will contact the purchaser.



BOTTLED BY  
3B

Certification Under Supervision of:

*M. T. Zubler*  
 \_\_\_\_\_  
 D.B. Trowbridge, Ph.D.  
 J.T. Mastropiero  
 M.T. Zubler

## Anexo 15. (Continuación) Incertidumbre del certificado de Material de Referencia N10

### DISCUSSION OF DATA<sup>1</sup>

**Derivation of Certified Values:** CANNON Instrument Company certifies that the kinematic viscosities were determined by the Master Viscometer technique reported in the Journal of Research of the National Bureau of Standards, (Vol. 52, No. 3, March 1954, Research Paper 2479) using CANNON® Laboratory Standard viscometers. All temperature measurements were conducted according to The International Temperature Scale of 1990 (ITS-90) using SPRTs with fixed point calibrations. The provided viscosity data are based upon the primary standard, water at 20 °C, with a kinematic viscosity of 1.0034 mm<sup>2</sup>/s and an assigned accuracy of ± 0.17% as per ISO 3666. See also ASTM methods D2162, D445, D446, D2161, and ISO methods 3104 and 3105.

Kinematic viscosity ( $\nu$ ) measurements in mm<sup>2</sup>/s at temperatures of 20, 25, 37.78, and 40 °C were generally made using CANNON® and/or Cannon-Ubbelohde (long capillary) Master viscometers, as described in ASTM methods D2162, D445, and D446. Measurements at other temperatures have been made using Cannon-Ubbelohde Laboratory Standard viscometers.

Density ( $\rho$ ) in g/cm<sup>3</sup> (g/mL) was generally determined through measurement in an oscillating U-tube digital density meter or modified Bingham pycnometer. See ASTM methods D4052, D1480, and D1217.

Dynamic viscosity ( $\eta$ ) in mPa·s was generally determined by measuring the kinematic viscosity and multiplying it by the density at the same temperature [ $\eta = \nu \cdot \rho$ ]. In some cases, dynamic viscosity was measured directly using Cannon-Manning Vacuum Laboratory Standard viscometers. See ASTM method D2171.

Where appropriate, the kinematic viscosity, dynamic viscosity, or density at certain temperatures was determined through regression of all measured data using industry standard equations. These equations include the linear or quadratic viscosity/density-temperature equation derived from the ASTM viscosity-temperature charts for petroleum products as well as the NBS viscosity-temperature equation for petroleum products. See ASTM method D341 and NBS equation.

Saybolt viscosity in Saybolt Universal Seconds (SUS) and in Saybolt Furol Seconds (SFS) was determined through mathematical conversion of measured kinematic viscosities in mm<sup>2</sup>/s. See ASTM method D2161.

**Traceability:** All data are traceable to intrinsic standards and National Institute of Standards and Technology (NIST) calibration or calculated by ASTM or NIST methods. Kinematic viscosity values are traceable to the viscosity of water. Temperature measurements were conducted with SPRTs that have NIST traceable fixed-point calibrations. A complete traceability statement is available for purchase from CANNON Instrument Company.

**Measurement Uncertainty:** CANNON Instrument Company has determined and reported the measurement uncertainty of its laboratory capabilities. The expanded uncertainties of the laboratory measurements summarized at the 95% confidence interval are as follows:

#### Kinematic Viscosity (- 40 °C to + 150 °C)

Range of Kinematic Viscosity (mm <sup>2</sup> /s)	Expanded Uncertainty* (%) at Temperatures:		
	<15°C	15 to 45°C	>45°C
<10	0.21	0.16	0.21
10-100	0.26	0.22	0.26
100-1000	0.32	0.29	0.32
1000-10,000	0.47	0.38	0.38
10,000-100,000	0.53	0.44	0.48

#### Density (- 56 °C to + 150 °C)

Range of Density (g/cm <sup>3</sup> )	Expanded Uncertainty* (kg/m <sup>3</sup> )
0.7 – 1.2	0.05

\* An expanded uncertainty  $U$  is determined by multiplying the combined standard uncertainty  $u_c$  by a coverage factor  $k$ :  $U = k u_c$  where  $k=2$ . See NIST Technical Note 1297, 1994 edition, Guidelines for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Results.

CANNON Instrument Company 2139 High Tech Road State College, PA 16803 USA 814 353-8000 • 800 676-6232 • FAX 814 353-8007	Laboratory Technical Director: D.B. Trowbridge, Ph.D. Deputy Laboratory Technical Director: J.T. Mastropiero Director of Quality Assurance: M.T. Zubler
---	---

<sup>1</sup>Consult [www.cannoninstrument.com](http://www.cannoninstrument.com) for additional information.

## Anexo 16. Procedimiento para cálculo de la incertidumbre del baño de viscosidad cinemática

### 1. INCERTIDUMBRE DE MEDICIÓN

Para estimar la incertidumbre, el valor de Est es la contribución a la incertidumbre de calibración se calcula según (ANEXO 5), al usar el baño en la calibración de termómetros.

El valor de Est tiene en sí mismo, una componente de incertidumbre que procede de la resolución del termómetro y de la incertidumbre asociada a los valores  $L_{sup}$  y  $L_{inf}$ .

Dado que: 
$$Est = (L_{SUP} - L_{INF}) / \sqrt{9}$$

Y se aplica a la regla de propagación de incertidumbres:

$$\mu_{Est}^2 = \left(\frac{\partial Est}{\partial L_{sup}}\right)^2 \mu_{L_{sup}}^2 + \left(\frac{\partial Est}{\partial L_{inf}}\right)^2 \mu_{L_{inf}}^2 \quad \text{donde} \quad (1)$$

$$\left(\frac{\partial Est}{\partial L_{sup}}\right)^2 = \left(\frac{\partial Est}{\partial L_{inf}}\right)^2 = \frac{1}{12} \quad \text{y si se tiene que}$$

$$\mu_{L_{sup}} = \mu_{L_{inf}} = \frac{1}{4} Est \quad (2)$$

Sustituyendo (2) en (1), se tiene que

$$\mu_{Est} = \frac{Est}{\sqrt{96}} = \frac{1}{10} Est$$

Es decir si la incertidumbre asociada a  $L_{sup}$  y  $L_{inf}$  es menor o igual a  $\frac{1}{4}$  del valor de Est, entonces su contribución es despreciable.

## 2. Caracterización

En un baño líquido, una vez definida la zona de trabajo, entonces su contribución a la incertidumbre de calibración es:

$$\mu_{unif-baño} = Est$$

Tabla 14. Estimación de fuente incertidumbre en baño de viscosidad

Fuente de Incertidumbre		Incertidumbre Estándar	Distribución	Coefficiente de Sensibilidad
<b>Est</b>	Estabilidad del baño	$(L_{sup}-L_{inf})/\sqrt{9}$	Uniforme	dR/dt, dE/dt

Fuente: Autor

## Anexo 17. Resultados de caracterización Baño de viscosidad



INFORME CARACTERIZACION DE TEMPERATURA EN BAÑOS TERMOSTATICOS							
FECHA:	2011-11-17						
CARACTERIZACION DE TEMPERATURA EN BAÑOS TERMOSTATICOS							
IDENTIFICACION DEL BAÑO			IDENTIFICACION DE TERMOMETROS PATRONES				
ENSAYO:	Viscosidad a 40°C				T Fijo - Ao	T Movil - Bo	
MARCA:	SH-CAP	REFERENCIA:			Termometro		PT100
CÓDIGO:	BV001				MARCA:		ASL
TEMPERATURA DE VERIFICACION, °C:	40,00	CORRECCIÓN A LA INDICACIÓN, °C:			-0,094	0,064	
Codigo de cronometro:	LA-063	DIVISIÓN DE ESCALA, °C:			0,001	0,001	
		INCERTIDUMBRE EN CERTIFICADO			0,0470	0,0150	
REGISTRO DE DATOS PARA CARACTERIZACION DEL BAÑO							
TIEMPO	Temperatura °C						Altura puntos Zona de Trabajo
	Termómetro Fijo		Ao	Termómetro Móvil		Bo	
Segundos	Posición 1	Posición 2	Posición 3	Posición 1	Posición 2	Posición 3	cm
20	40,003	40,006	40,007	40,043	40,043	40,047	10
40	40,005	40,005	40,008	40,038	40,045	40,038	10
60	40,006	40,007	40,007	40,043	40,043	40,046	10
80	40,007	40,007	40,008	40,045	40,048	40,037	10
100	40,006	40,009	40,006	40,033	40,047	40,045	10
120	40,007	40,009	40,004	40,043	40,049	40,040	10
140	40,006	40,007	40,000	40,035	40,049	40,040	10
160	40,003	40,008	39,998	40,042	40,049	40,046	10
180	40,005	40,011	40,000	40,036	40,042	40,039	10
200	40,009	40,013	40,001	40,043	40,045	40,037	10
220	40,006	40,011	40,003	40,047	40,043	40,038	10
240	40,008	40,008	40,002	40,038	40,049	40,043	10
260	40,008	40,007	40,000	40,039	40,044	40,047	10
280	40,006	40,005	40,001	40,047	40,040	40,048	10
300	40,003	40,005	39,999	40,045	40,048	40,044	10


**Fuente: Autor**


### Anexo 18. (Continuación) Resultados de caracterización

Segundos	Posicion 4	Posicion 5	Posicion 6	Posicion 4	Posicion 5	Posicion 6	cm
20	40,003	40,006	39,993	40,044	40,046	40,038	20
40	40,005	40,009	39,996	40,042	40,048	40,032	20
60	40,004	40,008	39,998	40,044	40,047	40,034	20
80	40,004	40,009	39,998	40,048	40,049	40,036	20
100	40,005	40,006	40,002	40,049	40,048	40,045	20
120	40,004	40,009	40,002	40,048	40,042	40,043	20
140	40,008	40,011	40,000	40,042	40,041	40,037	20
160	40,011	40,008	40,000	40,045	40,048	40,038	20
180	40,010	40,007	39,995	40,045	40,046	40,036	20
200	40,005	40,009	40,004	40,043	40,045	40,045	20
220	40,003	40,010	40,002	40,044	40,039	40,033	20
240	40,004	40,010	40,001	40,045	40,044	40,042	20
260	40,006	40,009	40,001	40,047	40,045	40,041	20
280	40,003	40,008	40,001	40,046	40,046	40,038	20
300	40,001	40,008	40,002	40,048	40,047	40,037	20
TIEMPO	Temperatura °C						Altura puntos Zona de Trabajo
	Termometro Fijo		Ao	Termometro Movil		Bo	
Segundos	Posicion 7	Posicion 8	Posicion 9	Posicion 7	Posicion 8	Posicion 9	cm
20	40,000	40,014	40,002	40,032	40,045	40,036	30
40	39,996	40,013	40,001	40,032	40,048	40,037	30
60	39,998	40,011	40,001	40,035	40,042	40,036	30
80	40,003	40,012	40,000	40,037	40,046	40,038	30
100	40,009	40,008	40,003	40,044	40,047	40,043	30
120	40,010	40,010	40,007	40,046	40,045	40,043	30
140	40,007	40,008	40,007	40,044	40,044	40,038	30
160	40,011	40,009	40,004	40,041	40,046	40,036	30
180	40,009	40,008	40,004	40,034	40,045	40,039	30
200	40,005	40,008	40,008	40,038	40,048	40,048	30
220	40,005	40,010	40,014	40,048	40,040	40,045	30
240	40,003	40,007	40,011	40,049	40,041	40,044	30
260	40,005	40,010	40,010	40,049	40,043	40,038	30
280	40,003	40,009	40,009	40,042	40,044	40,039	30
300	40,006	40,010	40,006	40,045	40,045	40,040	30

Fuente: Autor


## Anexo 19. Resultados de repetibilidad de MRC y muestras

	Captura de datos de repetibilidad con MRC							
Tamaño de Capilar	50	75	100	150	200	350	400	450
viscosidad (sCt)	2,007	2,932	5,784	9,525	31,627	178,630	312,967	2209,282
	1,994	2,894	5,646	10,298	32,065	179,675	309,406	2194,486
	2,013	2,943	5,655	10,625	32,197	182,157	313,221	2212,681
	2,020	2,947	5,640	10,217	32,096	182,057	309,959	2197,390
	2,018	2,980	5,689	10,394	31,460	181,759	307,697	2207,224
	1,996	2,990	5,687	10,505	31,299	180,787	311,525	2201,485
viscosidad MR	2,001	2,93	5,702	10	31,99	180,8	310,9	2198


	Captura de datos de repetibilidad con muestras							
Tamaño de Capilar	50	75	100	150	200	350	400	450
viscosidad (sCt)	2,674	2,1309	9,8164	12,1594	92,5495	437,9055	369,919	2214,1284
	2,676	2,1408	9,8405	12,1875	92,385	439,0391	369,8192	2214,5873
	2,673	2,1444	9,8314	12,2359	92,5714	440,6411	368,2145	2214,6452
	2,689	2,1432	9,8589	12,3075	92,419	439,9007	367,9488	2216,096
	2,686	2,1308	9,8388	12,2143	92,6979	439,3002	369,6716	2214,0613
	2,679	2,1458	9,8329	12,1628	92,6278	438,4925	369,0096	2215,123
Promedio viscosidad MR	2,67958	2,139	9,836	12,211	92,542	439,212	369,096	2214,773

Fuente: Autor

## Anexo 20. Resultados de reproducibilidad de MR y muestras

	Captura de datos de reproducibilidad con MRC							
Tamaño de Capilares	50	75	100	150	200	350	400	450
viscosidad (sCt)	2,007	2,92	5,784	10,355	31,531	178,417	312,852	2193,765
	2,006	2,891	5,646	9,973	31,823	180,76	310,206	2211,928
	2,013	2,948	5,655	10,522	32,273	178,566	312,456	2207,509
	1,988	2,945	5,65	9,601	32,147	182,349	311,295	2190,863
	1,999	2,978	5,689	10,334	31,467	179,184	309,409	2201,826
	2,002	2,947	5,687	10,078	32,024	178,228	309,744	2215,845
viscosidad MR	2,001	2,93	5,702	10	31,99	180,8	310,9	2198

Fuente: Autor

	Captura de datos de reproducibilidad con muestra							
Tamaño de Capilares	50	75	100	150	200	350	400	450
viscosidad (sCt)	2,682	2,1408	9,8302	12,1594	92,4968	438,0051	370,1225	2213,7647
	2,679	2,1376	9,8475	12,1893	92,2269	439,2814	370,0133	2213,2799
	2,678	2,1361	9,8175	12,2362	92,4916	439,5479	367,6134	2213,485
	2,684	2,1386	9,8312	12,2899	92,419	438,7456	368,1523	2213,2647
	2,689	2,1333	9,8458	12,2143	92,7506	439,5183	369,0706	2214,0613
	2,685	2,1425	9,8329	12,2687	92,7732	438,7994	368,612	2213,8156
Promedio viscosidad MR	2,6827	2,1381	9,8342	12,226	92,526	438,982	368,929	2213,611

Fuente: Autor

### Anexo 21. Prueba de F-Fischer de reproducibilidad

Prueba F-Fisher en Capilares								
Capilares	50	75	100	150	200	350	400	450
f-Fischer P(same) de la MR	0,5877	0,73708	0,95184	0,7397	0,77267	0,7786	0,39387	0,47899
f-Fischer P(same) de la muestra	2,9122	4,2183	1,5656	1,2977	2,9641	2,7448	1,3916	5,53

Fuente: Autor