

Analytical methods used to determine the group composition of petroleum materials – importance and directions of development

Metody analityczne stosowane do oznaczania składu grupowego materiałów naftowych – znaczenie i kierunki rozwoju



DOI: 10.15199/62.2026.7.1

A review, with 129 refs., of anal. methods used to det. the group-type composition of petroleum materials. The advantages and limitations of methods such as gravimetric adsorption chromatog., HPLC, TLC-FID and SAR-AD were compared.

Keywords: group composition, asphaltenes, petroleum materials, asphalts

Przegląd literaturowy metod badawczych stosowanych do oznaczania składu grupowego materiałów naftowych na podstawie analizy 129 źródeł literaturowych. Porównano zalety i ograniczenia takich metod, jak grawimetryczna chromatografia adsorpcyjna, HPLC, TLC-FID i SAR-AD.

Słowa kluczowe: skład grupowy, asfalteny, materiały naftowe, asfalty

Ropa naftowa oraz otrzymywane z niej bitumy naftowe, w tym lepiszcza asfaltowe, stanowią złożone układy zawierające liczne związki chemiczne różniące się budową strukturalną, wielkością cząsteczek oraz polarnością. Ta złożoność sprawia, że dokładna charakterystyka tych materiałów wymaga stosowania metod umożliwiających ich podział na grupy związków. Do podstawowych frakcji grupowych zaliczane są asfalteny, żywice naftenowe oraz oleje asfaltowe (węglowodory nasycone oraz aromatyczne). Składniki te tworzą układ koloidalny, w którym fazę rozproszoną stanowią micelle (asfalteny otoczone warstwą żywicy), zdyspergowane w ośrodku olejowym pełniącym funkcję fazy ciągłej¹⁻³.

Analiza składu ma kluczowe znaczenie w całym cyklu przetwarzania ropy naftowej, od wydobycia aż po rafinację, umożliwiając modelowanie zachowania ropy w zmiennych warunkach ciśnienia i temperatury. Daje również możliwość przewidywania stabilności asfaltenów i związków parafinowych,

które mogą się wytrącać, powodując zatykanie rurociągów i urządzeń produkcyjnych. Dzięki temu możliwe jest zapobieganie awariom instalacji. Także podczas transportu i magazynowania analiza ta pomaga ocenić kompatybilność rop i ryzyko samoagregacji asfaltenów. Dlatego też analiza składu stanowi istotne narzędzie w optymalizacji, wydobyciu, transporcie i przerobie ropy naftowej. Szczegółne znaczenie ma ona również w przypadku lepiszczy asfaltowych, których właściwości użytkowe są ściśle związane ze składem chemicznym i wzajemnymi oddziaływaniami pomiędzy poszczególnymi grupami związków⁴.

Właściwości fizykochemiczne oraz reologiczne lepiszczy asfaltowych są determinowane przez ich skład i budowę chemiczną. Pomimo identycznej klasyfikacji asfaltów, wynikającej np. ze zbliżonej wartości penetracji, bitumy różniące się pochodzeniem oraz udziałem poszczególnych składników grupowych mogą wykazywać istotnie odmienne właściwo-



Mgr inż. Lidia MAŃSKA (ORCID: 0009-0003-2869-450X) w roku 2022 ukończyła studia na Wydziale Budownictwa, Mechaniki i Petrochemii Politechniki Warszawskiej Filii w Płocku. Jest asystentem w Zakładzie Materiałów Polimerowych i Procesów Petrochemicznych tej samej uczelni. Specjalność – chemia i technologia materiałów polimerowych, chemia i technologia produktów przerobu ropy naftowej.



Dr hab. inż. Grzegorz MAKOMASKI, prof. uczelni (ORCID: 0000-0002-5172-424X), w roku 2007 ukończył studia na Wydziale Budownictwa, Mechaniki i Petrochemii Politechniki Warszawskiej Filii w Płocku. Stopień doktora uzyskał w 2011 r. na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej, a stopień doktora habilitowanego w 2019 r. na Politechnice Świętokrzyskiej w Kielcach. Obecnie jest zatrudniony na stanowisku profesora uczelni w Instytucie Chemii macierzystej uczelni. Specjalność – porowate materiały węglowe, chemia i technologia materiałów polimerowych, chemia i technologia produktów przerobu węgla kamiennego i ropy naftowej.

*** Adres do korespondencji:**

Wydział Budownictwa, Mechaniki i Petrochemii, Politechnika Warszawska, ul. Łukasiewicza 17, 09-400 Płock, tel.: (24) 367-22-94, e-mail: lidia.manska@pw.edu.pl

Table 1. Characteristics and effects of individual group components on the properties of asphalts⁵⁻¹⁶⁾Tabela 1. Charakterystyka oraz wpływ poszczególnych składników grupowych na właściwości asfaltów⁵⁻¹⁶⁾

Składniki grupowe	Charakterystyka składników	Wpływ składników na właściwości asfaltów
Asfalteny	składniki nierozpuszczalne w <i>n</i> -heptanie, rozpuszczalne w toluenie, zbudowane z policyklicznych skondensowanych pierścieni aromatycznych, heterocyklicznych i naftenowych oraz krótkich podstawników alifatycznych; najcięższa i najbardziej polarna frakcja asfaltu, o wysokiej aktywności powierzchniowej	zwiększają twardość i lepkość, nadają nienewtonowskie właściwości reologiczne, zmniejszają ciągliwość i ograniczają rozpuszczalność, poprawiają zdolność adhezji do polarnych powierzchni kruszyw
Żywice naftenowe	składniki rozpuszczalne w <i>n</i> -heptanie, o masie molowej mniejszej niż asfalteny, zbudowane z pierścieni aromatycznych i naftenowych połączonych mostkami alifatycznymi, mają charakter polarny	stabilizują układ koloidalny asfaltu, zwiększają ciągliwość i plastyczność, poprawiają adhezję asfaltu do kruszywa, w niskich temperaturach wpływają na sztywność
Oleje asfaltowe	najlżejsza frakcja asfaltu pełniąca funkcję fazy rozpraszającej, zawiera węglowodory parafinowo-naftenowe i aromatyczne	nadają elastyczność, zmniejszają twardość, poprawiają właściwości niskotemperaturowe, wysoka zawartość związków nasyconych wpływa na pogorszenie przyczepności asfaltu do kruszyw, węglowodory aromatyczne zwiększają ciągliwość

ści. Szczególną rolę odgrywa wzajemny udział asfaltenów, żywic oraz frakcji olejowych, który wpływa m.in. na lepkość, ciągliwość, właściwości reologiczne oraz adhezję asfaltu do kruszywa^{5, 6)}. Charakterystykę składników grupowych oraz ich wpływ na właściwości lepiszcza asfaltowego przedstawiono w tabeli 1.

Analiza składu grupowego lepiszczy asfaltowych ma kluczowe znaczenie dla zrozumienia ich budowy chemicznej, która determinuje budowę koloidalną, stabilność oraz właściwości reologiczne asfaltu. Co więcej, wpływa na jego podatność na spękania niskotemperaturowe i deformacje trwałe, a także na ogólną trwałość i odporność nawierzchni^{17, 18)}.

Opracowano wiele procedur służących do oznaczania składu grupowego materiałów naftowych, obejmujących m.in. chromatografię adsorpcyjną wg badań normowych, chromatografię cienkowarstwową połączoną z detekcją płomieniowo-jonizacyjną TLC-FID (*thin-layer chromatography with flame ionization detection*), wysokosprawną chromatografię cieczową HPLC (*high-performance liquid chromatography*) oraz zautomatyzowany system oznaczania asfaltenów połączony z separacją frakcji nasyconych, aromatycznych i żywic SAR-AD (*saturates, aromatics, resins and asphaltenes determinator*). Pomimo powszechnego stosowania powyższych technik, wyniki otrzymywane dla takich samych próbek naftowych wykazują rozbieżności pomiędzy laboratoriami w zależności od zastosowanej procedury analitycznej. Różnice te wynikają m.in. z odmiennej selektywności układów sorpcyjnych oraz warunków roz-

działu. W konsekwencji skuteczność rozdziału, dokładność oznaczeń, powtarzalność oraz zdolność tych metod do ilościowej charakterystyki składu pozostają przedmiotem licznych badań¹⁹⁻⁴⁶⁾.

Celem pracy było przedstawienie metod stosowanych do oznaczania składu grupowego materiałów naftowych pod kątem oceny składu chemicznego i budowy fizykoloidalnej w aspekcie możliwości wykorzystania tych materiałów w praktyce.

Badania normowe

Tradycyjne metody oznaczania składu grupowego opierają się na wytrącaniu rozpuszczalnikowym oraz chromatografii adsorpcyjnej połączonej z analizą grawimetryczną. Wśród nich najpowszechniej stosowana jest metoda chromatografii adsorpcyjno-wagowej, obejmująca w pierwszym etapie wytrącenie asfaltenów za pomocą nadmiaru rozpuszczalnika alkanowego, takiego jak *n*-pentan, *n*-heksan lub *n*-heptan, a następnie ilościowe oznaczenie wydzielonej frakcji. Pozostała część próbki, określana jako frakcja maltenowa, poddawana jest dalszemu rozdziałowi chromatograficznemu na związki nasycone, aromatyczne oraz żywice z wykorzystaniem kolumn chromatograficznych wypełnionych polarnymi fazami stacjonarnymi. Składniki niewykazujące powinowactwa do fazy stacjonarnej eluowane są w pierwszej kolejności jako frakcja nasycona, natomiast frakcje bardziej polarne (żywice i związki aromatyczne) wymywane są za pomocą odpowiednich rozpuszczalników organicznych^{1, 19, 47)}.

W celu standaryzacji procedur opracowano wiele norm międzynarodowych obejmujących oznaczanie asfaltenów, substancji nierozpuszczalnych oraz rozdział składników ropy naftowej i lepiszczy asfaltowych na frakcje. Najważniejsze z nich przedstawiono w tabeli 2.

Wymienione normy opierają się na podobnych zasadach i obejmują zbliżone etapy procedury, różniąc się zastosowanymi rozpuszczalnikami, ich proporcjami, temperaturami pro-



Prof. dr hab. inż. Janusz ZIELIŃSKI (ORCID: 0000-0003-3961-482X) w roku 1977 ukończył studia na Politechnice Warszawskiej w Płocku, specjalność chemia i technologia polimerów. W latach 1999–2004 i 2012–2020 był prorektorem Politechniki Warszawskiej Filii w Płocku i dziekanem Wydziału Budownictwa, Mechaniki i Petrochemii tej uczelni. Jest kierownikiem Zakładu Tworzyw Sztucznych Instytutu Chemii w Płocku. Specjalność – chemia i technologia polimerów, technologia przerobu ciężkich frakcji ropy naftowej i węgla kamiennego, płyny chłodnicze.

Table 2. Characteristics of the standards used in the analysis of petroleum products⁴⁸⁻⁵¹Tabela 2. Charakterystyka norm stosowanych w analizie materiałów naftowych⁴⁸⁻⁵¹

Norma	Zakres analizy	Charakterystyka metody
ASTM D6560	oznaczanie asfaltenów w ropie i produktach naftowych	wytrącanie asfaltenów, wosków oraz składników nieorganicznych w <i>n</i> -heptanie pod chłodnicą zwrotną, filtracja mieszaniny i przemywanie gorącym <i>n</i> -heptanem w celu usunięcia wosków, rozpuszczenie asfaltenów w gorącym toluenie, usunięcie składników nieorganicznych oraz odparowanie rozpuszczalników
ASTM D3279	oznaczanie substancji nierozpuszczalnych w <i>n</i> -heptanie	oznaczanie substancji nierozpuszczalnych w <i>n</i> -heptanie poprzez ich wytrącanie w <i>n</i> -heptanie pod chłodnicą zwrotną (ok. 2 h) oraz filtrację na filtrach z mikrowłókien szklanych; metoda nie obejmuje separacji wosków ani frakcji nieorganicznych
ASTM D4124	kolumnowa chromatografia adsorpcyjna – rozdział asfaltu na 4 frakcje	metoda obejmuje rozdzielanie próbki na 4 frakcje: asfalteny, związki nasycone, związki naftenowo-aromatyczne oraz związki aromatyczne polarne; próbkę rozpuszcza się w izooktanie i ogrzewa pod chłodnicą zwrotną w celu wytrącenia asfaltenów, po ich usunięciu pozostałe frakcje są rozdzielane z wykorzystaniem szklanej kolumny chromatograficznej wypełnionej ręcznie kalcynowanym tlenkiem glinu
PN-EN 12592	oznaczanie rozpuszczalności asfaltów i lepiszczy asfaltowych	próbkę lepiszcza asfaltowego rozpuszcza się w odpowiednim rozpuszczalniku organicznym, a następnie otrzymany roztwór przesącza się przez tygiel ze spiekim zawierający warstwę proszku szklanego, materiał nierozpuszczony jest przemywany rozpuszczalnikiem, suszony i oznaczany grawimetrycznie; metoda umożliwia określenie zawartości składników nierozpuszczalnych w lepiszczu asfaltowym

wadzenia procesu, czasem trwania analizy oraz materiałami użytymi do filtracji. Pomimo powszechnego stosowania wykazują one istotne ograniczenia, które przedstawiono w tabeli 3.

Wymienione normy opierają się na podobnych zasadach i obejmują zbliżone etapy procedury, różniąc się zastosowanymi rozpuszczalnikami, ich proporcjami, temperaturami prowadzenia procesu, czasem trwania analizy oraz materiałami użytymi do filtracji. Pomimo powszechnego stosowania wykazują one istotne ograniczenia, które przedstawiono w tabeli 3.

Podczas odparowywania rozpuszczalników z wydzielonych frakcji może dochodzić do utraty lotnych składników próbek, co wpływa na dokładność oznaczeń ilościowych. Ponadto procedury te są czasochłonne i kosztowne ze względu na wysokie zużycie rozpuszczalników i materiałów sorpcyjnych, a także odznaczają się małą powtarzalnością uzyskanych wyników, co zostało potwierdzone w licznych badaniach^{43, 45, 52-56}. Bisada i współpr.⁵² przeprowadzili badania porównawcze międzylaboratoryjne jednej próbki ropy przy zastosowaniu identycznej procedury opartej na grawimetrycznej chromatografii adsorpcyjnej. Wyniki tych badań zostały przedstawione w tabeli 4. Największe rozbieżności dotyczyły frakcji asfaltenów, w laboratorium A ich zawartość przekraczała 10% mas., podczas gdy w laboratorium D była mniejsza niż 2% mas. Istotne różnice zaobserwowano także dla frakcji związków nasyconych: w laboratorium B ich udział przekraczał 60% mas., natomiast w pozostałych laboratoriach mieścił się w zakresie 45–48% mas. Zawartość frakcji aromatycznych mieściła się w przedziale 12–28% mas., przy czym najmniejsze wartości uzyskano w laboratorium B, a największe w C. W przeciwieństwie do pozostałych frakcji wyniki oznaczeń żywic były relatywnie spójne i we wszystkich laboratoriach mieściły się w zakresie 8–10% mas. Przeprowadzone badania wykazały, że konwencjonalna metoda chromatografii grawimetrycznej adsorpcyjnej odznacza się istotnymi ograniczeniami, takimi jak duża zmienność wyników pomiędzy laboratoriami oraz mała precyzja oznaczeń. W związku z powyższymi ograniczeniami opracowano inne techniki, które umożliwiły ich wyeliminowanie.

Metody chromatograficzne

W odpowiedzi na ograniczenia klasycznych metod powstały techniki chromatograficzne wykorzystujące HPLC. Współczesny rozwój wysokosprawnej chromatografii cieczowej związany jest z postępem w zakresie charakterystyki faz stacjonarnych, mechanizmów retencji oraz doboru kolumn chromatograficznych, co umożliwiło zwiększenie selektywności i efektywności rozdzielania⁵⁷⁻⁵⁹. Metody te umożliwiają konfigurowanie układów chromatograficznych poprzez dobór kolumn, trybu elucji oraz detektorów. W praktyce stosuje się różne konfiguracje tej metody, obejmujące kolumny pracujące w fazie normalnej lub odwróconej (różniące się polarnością fazy stacjonarnej i ruchomej), elucję izokratyczną lub gradientową oraz przełączanie kolumn¹. Pierwsze wykorzystanie HPLC do analizy frakcyjnej materiałów naftowych zostało przedstawione przez Suatoniego i Swaba w 1975 r.⁶⁰. Metoda ta wymagała uprzedniego usunięcia asfaltenów z próbki, ręcznego pakowania kolumn oraz rozdzielania frakcji maltenowej na związki nasycone i aromatyczne, podczas gdy żywice pozostawały w kolumnie. Konieczne było również przeliczenie frakcji na podstawie bilansu masowego. Kolejna metoda zaproponowana przez Galya⁶¹ również opierała się na ręcznym wypełnieniu kolumn i wcześniejszym usunięciu asfaltenów, co czyniło ją równie pracochłonną i mało powtarzalną. Dopiero w 1986 r. Grizzle i Sablotny⁶² wprowadzili zmiany w metodzie poprzez wprowadzenie podwójnych detektorów. Opracowane metody były jednak nadal czasochłonne, mało powtarzalne oraz wymagały odasfaltowania próbek. Późniejsze badania pozwoliły na opracowanie metod, dzięki którym wyeliminowano etap wcześniejszego usuwania asfaltenów z próbki, co uprościło analizę. Boysen i Schabron⁵⁶ wykorzystali kolumnę ręcznie wypełnianą politetrafluoroetylenem (PTFE), która umożliwiła bezpośrednie wytrącenie asfaltenów w układzie chromatograficznym. Bissada i współpr.⁵² opracowali system dwukolumnowy z automatycznym płukaniem wstecznym oraz zmianami rodzaju rozpuszczalników w rosnącej polar-

Table 3. Limitations of standard methods used in the analysis of group composition^{43, 45, 48-53)}Tabela 3. Ograniczenia metod normowych stosowanych w analizie składu grupowego^{43, 45, 48-53)}

Aspekt	Charakterystyka	Ograniczenia
Zasada metody	podobne etapy (ekstrakcja, filtracja, odparowanie)	wieloetapowość zwiększa ryzyko błędów, strat analitu oraz wpływa na zwiększenie niepewności pomiarowej
Rozpuszczalniki	różne rodzaje i proporcje	wysokie zużycie
Warunki procesu	różna temperatura i czas	wpływ na powtarzalność
Filtracja	oddzielanie frakcji nierozpuszczalnych za pomocą różnych materiałów filtracyjnych	możliwe straty próbek
Odparowywanie	usuwanie rozpuszczalników przed oznaczeniem ilościowym frakcji	utrata składników lotnych
Czas analizy	wieloetapowa procedura laboratoryjna	długi czas wykonania analizy
Koszt	standardowa aparatura laboratoryjna	wysokie koszty adsorbentów i rozpuszczalników
Automatyzacja	głównie procedury manualne	ograniczona możliwość automatyzacji
Powtarzalność	zależność od operatora i przygotowania kolumny	niska powtarzalność wyników

ności, w którym nie ma konieczności usuwania asfaltenów. Pominięcie etapu odasfaltowania zostało również osiągnięte poprzez zastosowanie zautomatyzowanych układów z wieloma kolumnami (PTFE, krzemionka, materiały cyjanowe) oraz poprzez użycie propanu do poprawy efektywności rozdzielania⁴³⁾. W pracach^{1, 19)} skupiono się na optymalizacji parametrów, takich jak dostosowanie stężenia próbki, dobór detektorów oraz wykorzystanie wtrysku etanu do przemywania kolumn w celu poprawy efektywności rozdzielania.

Pomimo tych postępów obecne metody wciąż wykazują ograniczenia związane z powtarzalnością, złożonością stanowisk oraz wrażliwością detekcji⁷⁾. Znaczne postępy, jakie osiągnięto w obszarze HPLC nie zawsze gwarantują, że ta technika jest optymalnym narzędziem do szybkiego oznaczania składu grupowego. Z tego względu uwagę przyciągają techniki prostsze, szybsze i mniej wymagające pod względem przygotowania próbek. Jedną z takich metod jest TLC-FID. Metoda ta pozwala na analizowanie wielu próbek jednocześnie, bez ich czasochłonnego przygotowania i separacji asfaltenów. W metodzie tej jako fazę stacjonarną wykorzystuje się cienkie pręciki kwarcowe pokryte warstwą krzemionki lub tlenku glinu. Na te pręciki nanoszone jest kilka miligramów próbki, po czym prowadzony jest na nich proces elucji za pomocą wielu rozpuszczalników. Stopniowy rozdział składników osiąga się poprzez dobór rozpuszczalników, od bardziej polarnych do mniej polarnych lub odwrotnie. Po każdym etapie rozwijania pręciki poddawane są krótkiemu suszeniu, a następnie każdy pręcik przesuwany jest przez niewielki płomień tlenowo-wodorowy. Detektor FID rejestruje sygnał

dla spalonych składników, dzięki czemu możliwe jest ich oznaczenie. Technika TLC-FID może być stosowana jedynie do materiałów o wysokiej temperaturze wrzenia, ponieważ składniki niskowrzące zawarte w próbkach ulegają odparowaniu podczas rozwijania pręcików, suszenia oraz przebywania w płomieniu^{2, 63)}. Od momentu wprowadzenia przez Suzuki⁶⁴⁾ technika TLC-FID znalazła szerokie zastosowanie w badaniach materiałów naftowych⁶³⁻⁷⁸⁾. Wykorzystuje się ją również w badaniach starzenia asfaltów⁷⁹⁻⁸¹⁾, analizie różnic chemicznych wynikających z pochodzenia surowca^{82, 83)} oraz ocenie kompatybilności asfaltu z polimerami⁸⁴⁾. Technika TLC-FID oferuje lepszą rozdzielczość i jest szybsza niż chromatografia cieczowa (LC). Stosowane są w niej miligramowe ilości próbek, niewielkie ilości rozpuszczalników, a usunięcie asfaltenów przed analizą nie jest wymagane⁸⁵⁾. Metoda ta ma jednak ograniczenia, takie jak niejednakowa odpowiedź detektora FID dla różnych typów związków, nawet w obrębie tej samej frakcji, co wymaga stosowania kalibracji z wykorzystaniem reprezentatywnych wzorców^{74, 85-87)}, możliwość analizy frakcji wyłącznie wysokowrzących⁸⁵⁾ oraz utrudniona powtarzalność^{43, 52, 75, 85)}. Simnofske i Mollenhauer⁸⁸⁾, wykorzystując metodę TLC-FID do rozdzielania lepiszczy asfaltowych, wykazali, że jej dokładność zależy od warunków eksperymentalnych. Do najważniejszych czynników wpływających na powtarzalność wyników zalicza się sposób przygotowania i aplikacji próbki na pręty chromatograficzne, dobór oraz kolejność stosowanych rozpuszczalników, czas rozwijania chromatogramu, parametry detekcji, a także jakość i stopień zużycia prętów chromatograficznych.

Table 4. Comparison of group composition analysis results obtained in different laboratories using the same adsorption chromatography method⁵²⁾Tabela 4. Porównanie wyników analizy składu grupowego uzyskanych w różnych laboratoriach przy zastosowaniu takiej samej metody chromatografii adsorpcyjnej⁵²⁾

Frakcja	Laboratorium A, % mas.	Laboratorium B, % mas.	Laboratorium C, % mas.	Laboratorium D, % mas.
Związki nasycone	ok. 45	ok. 62	ok. 45	ok. 48
Związki aromatyczne	ok. 20	ok. 12	ok. 28	ok. 20
Żywice	ok. 8-10	ok. 8-10	ok. 8-10	ok. 8-10
Asfalteny	> 10	ok. 6	ok. 8	< 2

Table 5. Comparison of advantages and limitations of methods for determining the group composition of petroleum materials

Tabela 5. Porównanie zalet i ograniczeń metod oznaczania składu grupowego materiałów naftowych

Metoda	Zalety	Ograniczenia
Grawimetryczna chromatografia adsorpcyjna	metody powszechnie stosowane w przemyśle naftowym; prosta koncepcja separacji oparta na polarności i adsorpcji; brak skomplikowanej aparatury	czasochłonne analizy, kosztowne ze względu na duże zużycie rozpuszczalników i adsorbentów; możliwe straty lotnych składników podczas odparowywania rozpuszczalników; mała powtarzalność i słaba zgodność międzylaboratoryjna; znaczna zależność wyników od rodzaju adsorbentu i sposobu pakowania kolumn; trudności w zautomatyzowaniu analizy
HPLC	możliwość konfigurowania układów chromatograficznych; większy potencjał automatyzacji niż w metodach grawimetrycznych; krótszy czas analizy; wysoka efektywność rozdzielu i możliwość stosowania różnych układów detekcji; dobra precyzja w nowoczesnych układach chromatograficznych	często wymaga wcześniejszego usunięcia asfaltenów z próbki; problemy z powtarzalnością wynikające z niestandardowanego pakowania kolumn i doboru faz ruchomych; ograniczenia związane z wrażliwością detekcji
TLC-FID	krótki czas analizy; stosunkowo prosta procedura analityczna; możliwość analizowania wielu próbek jednocześnie, bez ich czasochłonnego przygotowania i separacji asfaltenów	odpowiedź detektora FID nie jest jednakowa dla wszystkich typów związków, nawet w obrębie tej samej frakcji (konieczność kalibracji); możliwość analizy frakcji wyłącznie wysokowrzących; utrudniona powtarzalność
SAR-AD	wysoki stopień automatyzacji procesu; możliwość bezpośredniego wytrącania asfaltenów w układzie; poprawa precyzji i powtarzalności względem metod klasycznych	konieczność stosowania specjalistycznych lub ręcznie pakowanych kolumn PTFE; ograniczona standaryzacja pomiędzy laboratoriami; złożona konfiguracja aparaturowa

Western Research Institute opracował technikę SAR-AD stanowiącą rozwinięcie klasycznej analizy SARA (*saturates, aromatics, resins, asphaltenes*). Technika ta polega na wytrącaniu części próbki za pomocą *n*-heptanu w kolumnie wypełnionej PTFE oraz jej ponownym rozpuszczeniu za pomocą rozpuszczalników o rosnącej polarności. W tym innowacyjnym podejściu frakcja maltenów zostaje chromatograficznie rozdzielona na 5 frakcji: związki nasycone, 3 grupy związków aromatycznych oraz żywice. Z kolei asfalteny są klasyfikowane na 3 podfrakcje w zależności od ich rozpuszczalności w cykloheksanie, toluenie oraz mieszaninie dichlorometanu i metanolu. Rozdział prowadzony jest z wykorzystaniem detektora rozpraszania światła po odparowaniu ELSD (*evaporative light scattering detector*) oraz detektora ultrafioletu i światła widzialnego UV-Vis (*ultraviolet-visible*). Technika ta pozwala na ocenę polarności oraz stopnia kondensacji aromatycznej i znalazła zastosowanie w monitorowaniu zmian zachodzących podczas procesów termicznych, takich jak piroliza, pozwalając ocenić skłonność układu do tworzenia koksu^{89, 90}. Analiza SAR-AD pozwala także na szczegółowe monitorowanie zmian składu chemicznego lepischer asfaltowych wywołanych procesami starzenia, dostarczając informacji o przemianach poszczególnych składników grupowych⁹¹. Ograniczeniem tej metody jest stosunkowo długi czas pojedynczej analizy (ok. 4 h) oraz niewielka masa próbki poddawanej rozdzielu (ok. 2 mg). Niemniej jednak technika SAR-AD stanowi udoskonalenie konwencjonalnych metod pod względem efektywności rozdzielu frakcji oraz stopnia automatyzacji procesu. Metoda ta odznacza się jednak

ograniczoną wydajnością i pozwala uzyskać mikroskalowe ilości poszczególnych frakcji^{4, 17, 45, 56}.

Dlatego też prowadzone są badania umożliwiające szybsze i bardziej efektywne frakcjonowanie ciężkich produktów naftowych. Przykładem są badania prowadzone w 2025 r. przez Hallmark-Haack'a i współpracowników¹⁷, w których zastosowana została automatyczna chromatografia *flash*. Technika ta stanowi zautomatyzowaną odmianę chromatografii kolumnowej, w której rozdział składników zachodzi w kilku kolumnach wypełnionych różnymi fazami stacjonarnymi (kolumny: aminowa, krzemionkowa, diolowa oraz C18) przy wymuszonym przepływie fazy ruchomej. Otrzymane frakcje są automatycznie zbierane i kierowane do detektora UV. Autorzy wykazali, że technika ta umożliwia szybki i wydajny rozdział maltenów wydzielonych z bitumów, zapewniając jednocześnie wysoki stopień automatyzacji oraz dobrą powtarzalność. Dodatkowo każdy typ zastosowanej kolumny odznacza się unikatowymi możliwościami separacji.

Pomimo postępu w zakresie metod analitycznych, dane literaturowe wskazują, że wyniki analizy składu grupowego mogą znacząco różnić się w zależności od zastosowanej metody analitycznej^{41, 54, 55, 92}. Przykładowo Fan i współpracownicy⁵⁴ porównali skład 6 próbek ropy naftowej, stosując 3 metody analityczne: wg normy ASTM D2007, HPLC oraz TLC-FID. Autorzy wykazali, że udział frakcji lotnych wynosił 0% mas. w przypadku oznaczeń metodą HPLC, podczas gdy dla TLC-FID przekraczał 37% mas. Z kolei wyniki uzyskane metodą ASTM wskazały na zawartość frakcji lotnych w zakresie 2,4–16,3% mas.

Mimo że metody chromatograficzne stanowią podstawowe narzędzie do oznaczania składu frakcyjnego materiałów naftowych, coraz częściej wykorzystywane są również techniki będące ich uzupełnieniem. Należą do nich: spektroskopia w podczerwieni IR (*infrared spectroscopy*), UV-Vis oraz spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego NMR (*nuclear magnetic resonance spectroscopy*)^{4, 93}. Techniki te umożliwiają szybką charakterystykę materiałów naftowych oraz ocenę ich struktury.

Analiza w podczerwieni pozwala na identyfikację grup funkcyjnych i wyznaczanie parametrów chemicznych na podstawie charakterystycznych pasm absorpcyjnych, przy czym możliwe jest określanie zależności między parametrami uzyskanymi z widm a zawartością frakcji SARA^{94–105}. Z kolei spektroskopia UV-Vis umożliwia oznaczanie związków aromatycznych i polarnych, jednak nie pozwala na wykrywanie związków nasyconych. Technika ta znalazła zastosowanie m.in. w analizie rop naftowych i asfaltów, zapewniając szybkie, zautomatyzowane oznaczenia o wysokiej dokładności i powtarzalności^{1, 2, 106–109}. Spektroskopia NMR stanowi skuteczną metodę jakościowej i ilościowej charakterystyki złożonych mieszanin, takich jak ropa naftowa, pozostałości rafineryjne oraz asfalty^{110, 111}. Szczególnie użyteczne są techniki ¹HNMR oraz ¹³CNMR, umożliwiające określanie udziału atomów wodoru i węgla z uwzględnieniem heteroatomów¹¹². Metoda NMR jest wykorzystywana m.in. do charakterystyki ciężkich rop naftowych^{96, 110, 111, 113–118}, asfaltenów^{119, 120} oraz pozostałości naftowych i asfaltów^{121–125}. W wielu pracach analizowano również zależności pomiędzy parametrami strukturalnymi wyznaczonymi metodą NMR a danymi z widm uzyskanych metodą spektroskopii w podczerwieni z transformatą Fouriera FTIR (*Fourier transform infrared spectroscopy*)^{126–129}.

Podsumowanie

Analiza składu grupowego jest ważnym narzędziem do opisu ropy, pozostałości naftowych oraz lepiszczy asfaltowych, ponieważ dostarcza kluczowych informacji o ich składzie, stabilności i właściwościach fizykochemicznych. Wybór metody oznaczania składu grupowego ma istotny wpływ na jakość uzyskiwanych wyników analitycznych. Poszczególne techniki różnią się pod względem selektywności rozdzielania, powtarzalności, czasu analizy oraz stopnia automatyzacji procesu. W tabeli 5 przedstawiono porównanie zalet i ograniczeń zaprezentowanych metod oznaczania składu grupowego materiałów naftowych.

Tradycyjne metody adsorpcyjne wg norm ASTM są powszechnie stosowane, ale są czasochłonne, wymagają dużej ilości rozpuszczalników, mają ograniczoną powtarzalność oraz są trudne do zautomatyzowania. Zastosowano jednak inne rozwiązania oraz modyfikacje tych metod, umożliwiające analizę frakcyjną. Należą do nich metody chromatograficzne, takie jak HPLC i TLC-FID.

Przyspieszyły one analizę, umożliwiając automatyzację, lepszą rozdzielczość oraz wykorzystanie nowoczesnych detektorów. Jednak wykazują one również pewne ograniczenia, np. wynikające ze złożoności aparatury.

Pomimo dostępności metod normowych i chromatograficznych oraz spektroskopowych, wciąż podejmowane są działania w celu ich udoskonalenia. W analizie składu grupowego materiałów naftowych obserwuje się obecnie synergii między różnymi metodami. Celem jest uzyskanie pełniejszej informacji o składzie i właściwościach poprzez łączenie wielu technik. Dzięki temu możliwe staje się modelowanie korelacji między składem grupowym a właściwościami użytkowymi. W przyszłości należy oczekiwać dalszego rozwoju metod oceny składu grupowego, co pozwoli na pogłębienie wiedzy w zakresie budowy chemicznej oraz właściwości ropy naftowej i jej ciężkich frakcji, w tym lepiszczy asfaltowych. Zdobyta wiedza umożliwi opracowanie bardziej trwałych i odpornych na starzenie lepiszczy asfaltowych dzięki lepszemu zrozumieniu budowy chemicznej asfaltu oraz jej wpływu na właściwości użytkowe nawierzchni drogowych.

Istotnym kierunkiem rozwoju metod jest dążenie do pełnej automatyzacji i skrócenia czasu analizy, przy jednoczesnym zwiększaniu ilości danych dotyczących składu grupowego materiałów naftowych. Aparaty tego typu mogą w przyszłości zastąpić tradycyjne metody normowe, zwłaszcza gdy będą szeroko dostępne i zostaną objęte standaryzacją.

Otrzymano: 08-01-2026

Zrecenzowano: 09-01-2026

Zaakceptowano: 18-06-2026

Opublikowano: 17-07-2026

LITERATURA

- [1] A. Karevan, M. Zirrahi, H. Hassanzadeh, *ACS Omega* 2022, **7**, nr 22, 18897.
- [2] B.N. Barman, V.L. Cebolla, L. Membrado, *Crit. Rev. Anal. Chem.* 2000, **30**, nr 2–3, 75.
- [3] K. Primerano, J. Mirwald, B. Hofko, *Fuel* 2024, **368**, 131616.
- [4] I. Atwah, M. Alsaif, M. Usman, M. Abualreesh, *ACS Omega* 2025, **10**, nr 26, 27806.
- [5] M. Wu, L. Yin, M. Li, Z. You, D. Jin, K. Xin, *Constr. Build. Mater.* 2025, **460**.
- [6] H. Zhang, Y. Li, J. Zhang, Z. Li, Z. Chen, J. Pei, M. Wang, *Case Stud. Constr. Mater.* 2024, **21**, 1.
- [7] J. Wang, T. Wang, X. Hou, F. Xiao, *Fuel* 2019, **238**, 320.
- [8] T. Wang, J. Wang, X. Hou, F. Xiao, *Road Mater. Pavement Des.* 2021, **22**, nr. 3, 539.
- [9] R. Kleizienė, M. Panasenkienė, A. Vaitkus, *Materials* 2019, **12**, nr. 24, 4066.
- [10] A. Mansourkhaki, M. Ameri, M. Habibpour, B.S. Underwood, *Constr. Build. Mater.* 2020, **239**, 117800.
- [11] H.F. Haghshenas, Y.R. Kim, S.R. Kommidi, *Mater. Struct.* 2018, **51**, 134.
- [12] T. Zhou, L. Cao, E.H. Fini, L. Li, Z. Liu, Z. Dong, *Constr. Build. Mater.* 2020, **249**.
- [13] X. Yu, M. Zauamanis, S. dos Santos, L.D. Poulikakos, *Fuel* 2014, **135**, 162.
- [14] R. Tian, H. Luo, X. Huang, Y. Zheng, L. Zhu, F. Liu, *Materials* 2022, **15**, nr. 5, 1889.
- [15] R. Salehfard, H. Behbahani, D. Dalmazzo, E. Santagata, *Constr. Build. Mater.* 2021, **281**, 122536.
- [16] F. Guo, J. Pei, J. Zhang, B. Xue, G. Sun, R. Li, *Constr. Build. Mater.* 2020, **256**, 119474.
- [17] B. Hallmark-Haack, J. Middleton, A.L. Rodrigues, M. Forrester, R.C. Williams, E. Cochran, *RSC Adv.* 2025, **15**, nr. 13, 9594.
- [18] N. Sakib, A. Bhasin, *Int. J. Pavement Eng.* 2019, **20**, nr 12, 1371.
- [19] S. Kheirollahi, M. BinDahbag, H. Bagherzadeh, Z. Abbasi, H. Hassanzadeh, *Fuel* 2024, **371**, 131884.
- [20] P. Srinivasan, D. Jacobi, I. Atwah, H. Karg, A. Azzouni, *Mar. Pet. Geol.* 2022, **146**, 105917.
- [21] D. Reyes-Gonzalez, E. Ramirez-Jaramillo, O. Manero, C. Lira-Galeana, J. Del Rio, *Energy Fuels* 2016, **30**, nr 9, 6913.
- [22] I. Atwah, S. Sweet, J. Pantano, A. Knap, *Geofluids* 2019, 1.

- [23] A. Hammami, J. Ratulowski, *Asphaltenes, heavy oils, and petroleomics*, Springer, New York 2007.
- [24] A. Pina, P. Mougin, E. Béhar, *Oil Gas Sci. Technol. – Rev. l'IFP* 2006, **61**, nr 3, 319.
- [25] N. Aske, H. Kallevik, J. Sjöblom, *J. Pet. Sci. Eng.* 2002, **36**, nr 1–2, 1.
- [26] R.G. Santos, W. Loh, A. Bannwart, O. Trevisan, *Braz. J. Chem. Eng.* 2014, **31**, nr 3, 571.
- [27] S. Ashoori, M. Sharifi, M. Masoumi, M.M. Salehi, *Egypt. J. Pet.* 2017, **26**, nr 1, 209.
- [28] A. Hinkle, E.J. Shin, M.W. Liberatore, A.M. Herring, M. Batzle, *Fuel* 2008, **87**, nr 13–14, 3065.
- [29] H. Rassamdana, B. Dabir, M. Nematy, M. Farhani, M. Sahimi, *AIChE J.* 1996, **42**, nr 1, 10.
- [30] D. Stratiev, I. Shishkova, G.N. Palichev, K. Atanassov, S. Ribagin, S. Nenov, D. Nedanovski, V. Ivanov, *Energies* 2022, **15**, nr 23, 9042.
- [31] D. Stratiev, I. Shishkova, I. Kolev, D. Yordanov, V. Toteva, *Int. J. Oil Gas Coal Technol.* 2021, **28**, nr 1, 3.
- [32] J. Hao, Y. Che, Y. Tian, D. Li, J. Zhang, Y. Qiao, *Energy Fuels* 2017, **31**, nr 2, 1295.
- [33] G. Félix, J. Ancheyta, *Fuel* 2019, **241**, 495.
- [34] A. Hauser, F. Alhumaidan, H. Al-Rabiah, M. Absi Halabi, *Energy Fuels* 2014, **28**, nr 7, 4321.
- [35] C. Xu, J. Gao, S. Zhao, S. Lin, *Fuel* 2005, **84**, nr 6, 669.
- [36] C.M. Sinnathambi, N. Mohamad-Nor, *J. Appl. Sci.* 2012, **12**, nr 23, 2479.
- [37] J. Fals, J. Rafael-García, M. Falco, U. Sedran, *Fuel* 2018, **225**, 26.
- [38] H.W. Yarranton, *J. Can. Pet. Technol.* 2004, **43**, 9.
- [39] Z. Farmani, W. Schrader, *Energies* 2019, **12**, nr 18, 3455.
- [40] C. Guilhem, C.P. Lienemann, I. Merdriagnac, B. Bouysyiere, R. Lobinski, *J. Anal. At. Spectrom.* 2009, **24**, nr 3, 263.
- [41] E. Keshmirizadeh, S. Shobeirani, M. Memariani, *J. Appl. Chem. Res.* 2013, **7**, nr 4, 15.
- [42] S. Rezaee, M. Tavakkoli, R. Doherty, F.M. Vargas, *Pet. Sci. Technol.* 2020, **38**, nr 21, 955.
- [43] A. Karevan, H.S. Yamchi, M. Aghajamali, M. Zirrahi, H. Hassanzadeh, *Energy Fuels* 2021, **35**, nr 21, 17642.
- [44] D. Stratiev, I. Shishkova, R. Nikolova, T. Tsaneva, M. Mitkova, D. Yordanov, *Pet. Coal* 2016, **58**, nr 1, 109.
- [45] J.J. Adams, J.F. Schabron, R. Boysen, *Energy Fuels* 2015, **29**, nr 5, 2774.
- [46] L. Todorova-Yankova, D. Yordanov, D. Stratiev, I. Shishkova, *Ind. Technol.* 2021, **8**, 51.
- [47] A. D. Kulkarni, P.D. Khurpade, S. Nandi, *Petroleum* 2024, **10**, nr 4, 620.
- [48] ASTM D6560, *Standard test method for determination of asphaltenes (heptane insolubles) in crude petroleum and petroleum products*.
- [49] ASTM D3279, *Standard test method for n-heptane insolubles*.
- [50] ASTM D4124, *Standard test methods for separation of asphalt into four fractions*.
- [51] PN-EN 12592, *Asfalty i lepiszcza asfaltowe. Oznaczanie rozpuszczalności*.
- [52] K.K.A. Bissada, J. Tan, E. Szymczyk, M. Darnell, M. Mei, *Org. Geochem.* 2016, **95**, 21.
- [53] S.I. Andersen, A. Keul, E. Stenby, *Pet. Sci. Technol.* 1997, **15**, nr 7–8, 611.
- [54] T. Fan, J.S. Buckley, *Energy Fuels* 2002, **16**, nr 6, 1571.
- [55] A. M. Kharrat, J. Zacharia, V. J. Cherian, A. Anyatonwu, *Energy Fuels* 2007, **21**, nr 6, 3618.
- [56] R.B. Boysen, J.F. Schabron, *Energy Fuels* 2013, **27**, nr 8, 4654.
- [57] B. Buszewski, J. Walczak, M. Skoczylas, P.R. Haddad, *J. Chromatogr. A* 2019, **1585**, 105.
- [58] G. Sagandiykova, B. Buszewski, *TrAC Trends Anal. Chem.* 2021, **141**, 116294.
- [59] P. Žuvela, M. Skoczylas, J.J. Liu, T. Bączek, R. Kaliszan, M.W. Wong, B. Buszewski, K. Héberger, *Chem. Rev.* 2019, **119**, 3674.
- [60] J.C. Suatoni, R.E. Swab, *J. Chromatogr. Sci.* 1975, **13**, nr 8, 361.
- [61] L.G. Galya, J.C. Suatoni, *Liq. Chromatogr.* 1980, **3**, nr 2, 229.
- [62] P.L. Grizzle, D.M. Sablotny, *Anal. Chem.* 1986, **58**, nr 12, 2389.
- [63] H. Bisht, M. Reddy, M. Malvanker, R.C. Patil, A. Gupta, B. Hazarika, A.K. Das, *Energy Fuels* 2013, **27**, nr 6, 3006.
- [64] Y. Suzuki, 21st Annual Meeting of the Japan Society for Analytical Chemistry, 1972, 47.
- [65] B.N.J. Barman, *Chromatogr. Sci.* 1996, **34**, 219.
- [66] J. Vela, V.L. Cebolla, L. Membrado, J.M. Andrés, *J. Chromatogr. Sci.* 1995, **33**, 417.
- [67] M. Kamiński, J. Gudebska, T. Górecki, R. Kartanowicz, *J. Chromatogr. A* 2003, **991**, nr 2, 255.
- [68] N.C. Shantha, *J. Chromatogr.* 1992, **624**, 21.
- [69] L.L. Leazar, *J. Chromatogr. Sci.* 1986, **24**, 340.
- [70] A. Obuchi, H. Aoyama, A. Ohi, H. Ohuchi, *J. Chromatogr.* 1984, **288**, 187.
- [71] G.E. Napolitano, J.E. Richmond, A.J. Steward, *J. Soil Contam.* 1998, **7**, 709.
- [72] B.K. Sharma, S.L.S. Sarowha, S.D. Bhagat, R.K. Tiwari, S.K. Gupta, P.S. Venkataramani, *Fresenius' J. Anal. Chem.* 1998, **360**, nr 5, 539.
- [73] S. Bharati, G.A. Rostum, R. Loberg, *Org. Geochem.* 1994, **22**, 835.
- [74] D. Cagniant, I. Nosyrev, V. Cebolla, J. Vela, L. Membrado, R. Grubner, *Fuel* 2001, **80**, 107.
- [75] C. Jiang, S.R. Larter, K.J. Noke, L.R. Snowdon, *Org. Geochem.* 2008, **39**, nr 8, 1210.
- [76] J.A. Rivero-Sanchez, F. Ramos-Pallares, F.F. Schoegg, H.W. Yarranton, *Energy Fuels* 2021, **35**, nr 11, 9396.
- [77] F. Li, Y. Gao, M. Yang, *ACS EST Eng.* 2021, **1**, nr 1, 55.
- [78] S.J. Wang, G.L. Guo, Z.G. Yan, G.L. Lu, Q.H. Wang, F.S. Li, *J. Chromatogr.* 2010, **1217**, nr 3, 368.
- [79] U. Isacson, H. Zeng, *Constr. Build. Mater.* 1997, **11**, 83.
- [80] E. Horváthné, J. Lvey, Proc. of the 2nd Eurasphalt and Eurobitume Congress, Barcelona, Spain, 20–22 September 2000, 336.
- [81] M. Le Guern, E. Chailleux, F. Farcas, S. Dreessen, I. Mabile, *Fuel* 2010, **89**, nr 11, 3330.
- [82] O. León, E. Rogel, J. Espidel, G. Torres, *Energy Fuels* 2000, **14**, nr 1, 6.
- [83] G. Holleran, I. Holleran, Proc. of the 24th ARRB Conference, Melbourne, Australia, October, 2010.
- [84] G.D. Airey, *Fuel* 2003, **82**, nr 14, 1709.
- [85] J.F. Masson, T. Price, P. Collins, *Energy Fuel* 2001, **15**, nr 4, 955.
- [86] M. Orea, M. Alberdi, A. Ruggiero, S. Colaiocco, *Prepr. Symp. – Div. Fuel Chem.* 2002, **47**, nr 2, 652.
- [87] S. Bharati, R. Patience, N. Mills, T. Hanesand, *Org. Geochem.* 1997, **26**, nr 1–2, 49.
- [88] D. Simnofske, K. Mollenhauer, *RILEM 252-CMB Symposium* (red. L.D. Poulikakos, A.C. Falchetto, M.P. Wistuba, B. Hofko, L.P.H. Di Benedetto), RILEM Bookseries, Springer, Cham 2019, **20**, 162.
- [89] J.J. Adams, J.F. Rovani, J.P. Planche, J. Loveridge, A. Literati, I. Shishkova, G. Palichev, I. Kolev, K. Atanassov, S. Nenov, S. Ribagin, D. Stratiev, D. Yordanov, J. Huo, *Processes* 2023, **11**, nr 4, 1220.
- [90] J.F. Schabron, J.F. Rovani, *Fuel* 2008, **87**, nr 2, 165.
- [91] L. Bruneau, S. Tisse, L. Michon, P. Cardinael, *ACS Omega* 2023, **8**, nr 28, 24773.
- [92] S. Rudyk, *Fuel* 2018, **216**, 330.
- [93] J. Li, X. Xing, X. Hou, T. Wang, J. Wang, F. Xiao, *Measurement* 2022, **198**, 111361.
- [94] M. Mohammadi, M.K. Khorrami, A. Vatani, H. Ghasemzadeh, H. Vatanparast, A. Bahramian, A. Fallah, *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 2021, **245**, 118945.
- [95] F.S. Falla, C. Larini, G.A.C. Le Roux, F.H. Quina, L.F.L. Moro, C.A.O. Nascimento, *J. Pet. Sci. Eng.* 2006, **51**, nr 1–2, 127.
- [96] N. Aske, H. Kallevik, J. Sjöblom, *Energy Fuels* 2001, **15**, nr 5, 1304.
- [97] A.B. Garmarudi, M. Khanmohammadi, H.G. Fard, M. de la Guardia, *Fuel* 2019, **236**, 1093.
- [98] O. Galtier, O. Abbas, Y. Le Dréau, C. Rebufa, J. Kister, J. Artaud, N. Dupuy, *Vib. Spectrosc.* 2011, **55**, 132.
- [99] M.Y. Talpur, S.S. Hassan, S.T.H. Sherazi, S.A. Mahesar, H. Kara, A.A. Kandhro, *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 2015, **149**, 656.
- [100] A.P. Vieira, N.A. Portela, Á.C. Neto, V. Lacerda Jr., W. Romão, E.V.R. Castro, P.R. Filgueiras, *Fuel* 2019, **253**, 320.
- [101] D. Rivera-Barrera, H. Rueda-Chacón, D.V. Molina, *Talanta* 2020, **206**, 120186.
- [102] R. Elvira, C. Pabón, C. Roberto, D.S. Filho, *Fuel* 2019, **237**, 1119.
- [103] M. Mohammadi, M. Khanmohammadi Khorrami, A. Vatani, H. Ghasemzadeh, H. Vatanparast, A. Bahramian, A. Fallah, *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 2020, **232**, 118157.
- [104] L. Ma, A. Varveri, R. Jing, S. Erkens, *Road Mater. Pavement Des.* 2023, **24**, 506.
- [105] J. Mirwald, S. Werkovits, I. Camargo, D. Maschauer, B. Hofko, H. Grothe, *Constr. Build. Mater.* 2020, **258**, 119577.
- [106] V.J. Sieben, A.J. Stickel, C. Obiosa-Maife, J. Rowbotham, A. Memon, N. Hamed, J. Ratulowski, F. Mostowfi, *Energy Fuels* 2017, **31**, nr 4, 3684.
- [107] A.M. Hung, E.H. Fini, *Fuel* 2019, **242**, 408.
- [108] U. Yolchuyeva, R. Japharova, M. Khamiyev, F. Alimardanova, *J. Petrol. Explor. Prod. Technol.* 2024, **14**, 289.
- [109] D.E. McKinney, D.J. Clifford, L. Hou, M.R. Bogdan, P.G. Hatcher, *Energy Fuels* 1995, **9**, 90.
- [110] M.V. Kők, M.A. Varfolomeev, D.K. Nurgaliev, *J. Pet. Sci. Eng.* 2019, **179**, 1.
- [111] D.V. Molina, U.U. Navarro, J. Murgich, *Fuel* 2010, **89**, nr 1, 185.
- [112] J.C. Poveda, D.R. Molina, *J. Pet. Sci. Eng.* 2012, **84–85**, 1.
- [113] J.C. Poveda-Jaramillo, D.R. Molina-Velasco, N.A. Bohorques-Toledo, M.H. Torres, E. Ariza-León, *CT&F – Cienc. Tecnol. Futuro* 2016, **6**, nr 3, 105.
- [114] D. Kim, J. M. Jin, Y. Cho, E.-H. Kim, H.-K. Cheong, Y.H. Kim, S. Kim, *Fuel* 2015, **157**, 48.
- [115] L. M. Duarte, P. R. Filgueiras, S. R. C. Silva, J. C. M. Dias, L. M. S. L. Oliveira, E. V. R. Castro, M. A. L. de Oliveira, *Fuel* 2016, **181**, 660.
- [116] F. Sanchez-Minero, J. Ancheyta, G. Silva-Oliver, S. Flores-Valle, *Fuel* 2013, **110**, 318.
- [117] F. Trejo, G. Centeno, J. Ancheyta, *Fuel* 2004, **83**, 2169.
- [118] V.Y. Volkov, A.A. Al-Muntaser, M.A. Varfolomeev, N.M. Khasanova, B.V. Sakharov, M.A. Suwaid, R. Djimasbe, R.I. Galeev, D.K. Nurgaliev, *J. Pet. Sci. Eng.* 2021, **196**, 107990.
- [119] C. Zheng, M. Zhu, D. Zhang, *Energy Procedia* 2015, **75**, 847.
- [120] T. Fergoug, Y. Bouhadda, *Fuel* 2014, **115**, 521.
- [121] J. Huang, *Petrol. Sci. Technol.* 2010, **28**, nr 6, 618.
- [122] G. Pipintakos, H. Soenen, H.Y. Ching, C. Vande Velde, S. Van Doorslaer, F. Lemièr, A. Varveri, W. Van den Bergh, *Constr. Build. Mater.* 2021, **289**, 123182.
- [123] C.O. Rossi, P. Caputo, G. De Luca, L. Maiuolo, S. Eskandarsefat, C. Sangiorgi, *Appl. Sci.* 2018, **8**, 229.
- [124] B.B. Teltayev, T.M. Seilkhanov, *Eurasian Chem. Technol.* 2018, **20**, 153.
- [125] D. Shaikhah, C.O. Rossi, G.D. Luca, R. Angelico, P. Calandra, P. Caputo, *Molecules* 2024, **29**, nr 17, 4038.
- [126] A.T. Castro, *J. Braz. Chem. Soc.* 2006, **17**, nr 6, 1181.
- [127] I. Rakhmatullin, S. Efimov, V. Tyurin, A. Al-Muntaser, A. Klimovitskii, M. Varfolomeev, V. Klochkov, *J. Pet. Sci. Eng.* 2018, **168**, 256.
- [128] S. Werkovits, M. Bacher, J. Theiner, H. Rosenau, H. Grothe, *Constr. Build. Mater.* 2022, **352**, 128992.
- [129] M.K. Moro, Á.C. Neto, V. Lacerda, W. Romão, L.S. Chinelatto, E.V.R. Castro, P.R. Filgueiras, *Fuel* 2020, **263**, 116721.