



ESPE

UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS

INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA

CARRERA DE INGENIERÍA PETROQUÍMICA

TRABAJO DE TITULACIÓN, PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE INGENIERA PETROQUÍMICA

**TEMA: ESTUDIO DE ESTABILIDAD DE MEZCLAS RESINAS-
ASFALTENOS DE CRUDOS ECUATORIANOS DE DIFERENTE
PROCEDENCIA, MEDIANTE UN EQUIPO DE DISPERSIÓN DE LUZ
CONSTRUIDO EN LOS LABORATORIOS DE PETROQUÍMICA DE LA
UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS, ESPE, EXTENSIÓN
LATACUNGA.**

AUTORA: RIVADENEIRA PROAÑO, DANIELA ALEXANDRA

DIRECTOR: MSc. LUNA ORTIZ, EDUARDO DAVID

LATACUNGA

2019



DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA
CARRERA DE INGENIERÍA PETROQUÍMICA

CERTIFICACIÓN

Certifico que el trabajo de titulación, ***“ESTUDIO DE ESTABILIDAD DE MEZCLAS RESINAS-ASFALTENOS DE CRUDOS ECUATORIANOS DE DIFERENTE PROCEDENCIA, MEDIANTE UN EQUIPO DE DISPERSIÓN DE LUZ CONSTRUIDO EN LOS LABORATORIOS DE PETROQUÍMICA DE LA UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS, ESPE, EXTENSIÓN LATACUNGA”*** fue realizado por la señorita Rivadeneira Proaño, Daniela Alexandra el mismo que ha sido revisado en su totalidad, analizado por la herramienta de verificación de similitud de contenido; por lo tanto cumple con los requisitos teóricos, científicos, técnicos, metodológicos y legales establecidos por la Universidad de Fuerzas Armadas ESPE, razón por la cual me permito acreditar y autorizar para que lo sustente públicamente.

Latacunga, 26 de junio del 2019

Una firma manuscrita en color azul, que parece ser la del MSc. Eduardo D. Luna.

MSc. Eduardo D. Luna

C.C.: 180272491-2



DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA
CARRERA DE INGENIERÍA PETROQUÍMICA

AUTORÍA DE RESPONSABILIDAD

Yo, **Rivadeneira Proaño, Daniela Alexandra**, declaro que el contenido, ideas y criterios del trabajo de titulación: ***“ESTUDIO DE ESTABILIDAD DE MEZCLAS RESINAS-ASFALTENOS DE CRUDOS ECUATORIANOS DE DIFERENTE PROCEDENCIA, MEDIANTE UN EQUIPO DE DISPERSIÓN DE LUZ CONSTRUIDO EN LOS LABORATORIOS DE PETROQUÍMICA DE LA UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS, ESPE, EXTENSIÓN LATACUNGA”*** es de mi autoría y responsabilidad, cumpliendo con los requisitos teóricos, científicos, técnicos, metodológicos y legales establecidos por la Universidad de Fuerzas Armadas ESPE, respetando los derechos intelectuales de terceros y referenciando las citas bibliográficas. Consecuentemente el contenido de la investigación mencionada es veraz

Latacunga, 26 de junio del 2019

Una firma manuscrita en tinta azul, que parece ser la de Daniela Alexandra Proaño.

Rivadeneira Proaño, Daniela Alexandra

C.C.: 172135540-0



DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA
CARRERA DE INGENIERÍA PETROQUÍMICA

AUTORIZACIÓN

Yo, **Rivadeneira Proaño, Daniela Alexandra** autorizo a la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE publicar el trabajo de titulación ***“ESTUDIO DE ESTABILIDAD DE MEZCLAS RESINAS-ASFALTENOS DE CRUDOS ECUATORIANOS DE DIFERENTE PROCEDENCIA, MEDIANTE UN EQUIPO DE DISPERSIÓN DE LUZ CONSTRUIDO EN LOS LABORATORIOS DE PETROQUÍMICA DE LA UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS, ESPE, EXTENSIÓN LATACUNGA”*** en el Repositorio Institucional, cuyo contenido, ideas y criterios son de mi responsabilidad

Latacunga, 26 de junio del 2019

Una firma manuscrita en tinta azul, que parece ser la de Daniela Alexandra Proaño.

Rivadeneira Proaño, Daniela Alexandra

C.C.: 172135540-0

DEDICATORIA

El presente trabajo se lo dedico a mis padres y hermano, Wilmer, Anita y Ariel, quienes me dieron su amor, confianza y me apoyaron incondicionalmente en todas las etapas de mi vida.

De manera muy especial a mis papitos que me guiaron por el buen camino, siempre con su bendición.

De igual manera está dedicado a mis ñaños, Rosi, Guido y Rubén, por darme consejos y enseñarme que con esfuerzo se puedo llegar a cumplir todos los objetivos que me proponga.

AGRADECIMIENTO

En primer lugar quiero agradecer a mis padres y hermano, por su amor y su comprensión, porque gracias a ustedes he superado los momentos más difíciles de mi vida.

A mi familia, por siempre estar presente y confiar en mis decisiones.

De igual forma, agradezco a mi tutor MSc. David Luna y Lic. Virginia Valbuena Ph.D por compartir sus conocimientos, porque con sus enseñanzas y correcciones hoy puedo culminar este trabajo.

A Santy, por su paciencia, por no dejarme sola y brindarme su ayuda en todas las etapas de nuestra vida universitaria.

ÍNDICE DE CONTENIDOS**CARÁTULA****CERTIFICACIÓN** i**AUTORÍA DE RESPONSABILIDAD** ii**AUTORIZACIÓN** iii**DEDICATORIA**..... iv**AGRADECIMIENTO** v**ÍNDICE DE CONTENIDOS**..... vi**ÍNDICE DE FIGURAS** x**ÍNDICE DE TABLAS** xii**ÍNDICE DE ECUACIONES**..... xiii**RESUMEN**..... xiv**ABSTRACT**..... xv**CAPÍTULO I****PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN**

1.1. Antecedentes 1

1.2. Planteamiento del problema 4

1.3. Justificación e Importancia..... 5

1.4. Objetivos 6

1.4.1. Objetivo General 6

1.4.2. Objetivos Específicos.....	6
1.5. Variables de la Investigación	6

CAPÍTULO II

FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

2.1. El Petróleo	8
2.1.1. Clasificación del crudo según gravedad API.....	9
2.1.2. Saturados y aromáticos	9
2.1.3. Resinas.....	11
2.1.4. Asfaltenos	12
2.2. Relación resinas-asfaltenos.....	18
2.3. Factores que influyen en la precipitación de asfaltenos.....	19
2.4. Predicción de la precipitación de los asfaltenos	20
2.5. Umbral de floculación	21
2.6. Dispersión de luz	23
2.7. Método de la mancha	23
2.8. Métodos para evitar, inhibir y remediar la precipitación de los asfaltenos	24
2.9. Diseño de experimentos	25
2.9.1. Diseño factorial	25
2.10. Arduino	26
2.11. LabVIEW.....	27

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA DE DESARROLLO DEL PROYECTO

3.1.	Equipos, materiales y reactivos	28
3.1.1.	Equipos.....	28
3.1.2.	Materiales	28
3.1.3.	Reactivos	29
3.2.	Obtención de muestras.....	29
3.2.1.	Determinación de la Gravedad API.....	30
3.3.	Construcción del Equipo de Dispersión de Luz	30
3.3.1.	Comunicación Arduino-LabVIEW.....	31
3.3.2.	Configuración electrónica	32
3.3.3.	Interfaz del Equipo en LabVIEW	33
3.4.	Preparación de las muestras resinas-asfaltenos.....	36
3.5.	Medición del umbral de floculación	37
3.6.	Estudio de Estabilidad	38
3.7.	Método de la mancha	39
3.8.	Diseño Factorial de 3 factores	39

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1.	Obtención de muestras de resinas y asfaltenos	42
------	---	----

4.2.	Funcionamiento del equipo de dispersión de luz	45
4.3.	Medición del blanco	47
4.4.	Estudios del efecto estabilizador de las resinas tipo I en la floculación de asfaltenos	49
4.5.	Diseño Experimental.....	60

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1.	Conclusiones	66
5.2.	Recomendaciones	69

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	70
---	-----------

ANEXOS	75
---------------------	-----------

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1.</i> Estructura molecular de algunos saturados y aromáticos.	10
<i>Figura 2.</i> Molécula de resina.	11
<i>Figura 3.</i> Moléculas de asfaltenos	14
<i>Figura 4.</i> Etapas de precipitación, floculación y deposición de los asfaltenos.....	16
<i>Figura 5.</i> Precipitación de asfaltenos en parafinas lineales	17
<i>Figura 6.</i> Fenómeno de floculación de asfaltenos	18
<i>Figura 7.</i> Estabilidad de los asfaltenos según la relación asfaltenos/resinas	20
<i>Figura 8.</i> Intensidad de luz en el umbral de floculación.....	22
<i>Figura 9.</i> Método de la mancha para la determinación de puntos de floculación de los asfaltenos. (A) asfaltenos dispersos, (B) asfaltenos comenzando a flocular y (C) asfaltenos floculados	24
<i>Figura 10.</i> Representación geométrica del factorial 3x2x2.....	26
<i>Figura 11.</i> Hardware y Software de Arduino.....	27
<i>Figura 12.</i> Adaptación del esquema para el equipo de dispersión de luz.....	31
<i>Figura 13.</i> Diseño del circuito	32
<i>Figura 14.</i> Interfaz del equipo de dispersión de luz	33
<i>Figura 15.</i> Configuración del sistema sensor de luz.....	34
<i>Figura 16.</i> Configuración de las bombas	35
<i>Figura 17.</i> Configuración en LabVIEW del equipo.....	36
<i>Figura 18.</i> Esquema para la preparación de mezclas resinas-asfaltenos.	37
<i>Figura 19.</i> Muestras de asfaltenos	43
<i>Figura 20.</i> Estabilidad del crudo en función de la relación Asfaltenos/Resinas.....	44
<i>Figura 21.</i> Equipo de dispersión de luz.	45

<i>Figura 22.</i> Representación de la señal registrada por el equipo.....	46
<i>Figura 23.</i> Equipo de dispersión de luz en funcionamiento.	46
<i>Figura 24.</i> Umbral de floculación del asfalteno SC.....	48
<i>Figura 25.</i> Prueba del método de la mancha.....	48
<i>Figura 26.</i> Umbral de floculación de Asfalteno CP + Resinas CP	50
<i>Figura 27.</i> Método de la mancha para Asfaltenos CP + Resinas CP	51
<i>Figura 28.</i> Umbral de floculación de Asfalteno CP + Resinas SC	52
<i>Figura 29.</i> Método de la mancha para Asfaltenos CP + Resinas SC	52
<i>Figura 30.</i> Umbral de floculación de Asfalteno CP + Resinas Au.....	54
<i>Figura 31.</i> Método de la mancha para Asfaltenos CP + Resinas Au.....	54
<i>Figura 32.</i> Umbral de floculación de Asfalteno SC + Resinas CP	55
<i>Figura 33.</i> Método de la macha Asfalteno SC + Resinas CP	56
<i>Figura 34.</i> Umbral de floculación de Asfalteno SC + Resinas SC	57
<i>Figura 35.</i> Método de la mancha para Asfaltenos SC + Resinas SC	57
<i>Figura 36.</i> Umbral de floculación de Asfalteno SC + Resinas Au.....	59
<i>Figura 37.</i> Método de la macha del Asfalteno SC + Resinas Au	59
<i>Figura 38.</i> Gráfica de efectos estandarizados	63
<i>Figura 39.</i> Diagrama de Pareto para la estabilidad de asfaltenos	63

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 <i>Clasificación del crudo según gravedad API</i>	9
Tabla 2 <i>Diseño factorial</i>	40
Tabla 3 <i>Niveles de prueba para cada factor</i>	40
Tabla 4 <i>Gravedad API de los crudos estudiados</i>	42
Tabla 5 <i>Cantidad de resinas y asfaltenos a estudiar</i>	43
Tabla 6 <i>Punto de Floculación de asfaltenos de los crudos en estudio</i>	47
Tabla 7 <i>Valores correspondientes al punto de floculación de los asfaltenos CP en presencia de resinas CP</i>	50
Tabla 8 <i>Valores correspondientes al punto de floculación de los asfaltenos CP en presencia de resinas SC</i>	51
Tabla 9 <i>Valores correspondientes al punto de floculación de los asfaltenos CP en presencia de resinas Au</i>	53
Tabla 10 <i>Valores correspondientes al punto de floculación de los asfaltenos SC en presencia de resinas CP</i>	54
Tabla 11 <i>Valores correspondientes al punto de floculación de los asfaltenos SC en presencia de resinas SC</i>	56
Tabla 12 <i>Datos correspondientes al punto de floculación de los asfaltenos SC en presencia de resinas Au</i>	58
Tabla 13 <i>Valores del porcentaje de estabilidad para cada mezcla</i>	60
Tabla 14 <i>ANOVA para la estabilidad de los asfaltenos</i>	61
Tabla 15 <i>Optimización de la estabilidad</i>	64

ÍNDICE DE ECUACIONES

<i>Ecuación 1. Porcentaje de Estabilidad</i>	38
--	----

RESUMEN

En el presente trabajo se estudió la estabilidad de mezclas resina-asfaltenos de crudos ecuatorianos de los campos Sacha Central, Coca-Paraíso y Auca, mediante la construcción de un equipo de dispersión de luz, con la finalidad de disponer de una técnica efectiva que permita establecer criterios técnicos para proponer mezclas idóneas de crudos. En la investigación se evidenció que las resinas tipo I son eficientes en términos de estabilidad y que al aumentar la concentración de las mismas en los asfaltenos en solución retardan aún más el proceso de floculación mientras se adiciona el agente precipitante, en este caso heptano. Los resultados indican que las resinas provenientes del crudo Coca Paraíso poseen grupos funcionales que se adhieren fácilmente a la superficie de las moléculas de los asfaltenos, inhibiendo su pronta precipitación. En el diseño experimental se evaluaron las variables: tipo de asfalteno, tipo de resinas y concentración de las mismas. Por medio del diseño factorial se estableció que la concentración de resinas a 5mg/ml es el principal factor que influye en el poder de estabilización. Además se determinó que las resinas del crudo Coca-Paraíso estabilizan en un 43,353% sobre la solución de asfaltenos provenientes del crudo Sacha Central, por lo tanto la mezcla de estos dos crudos es la más idónea en términos de estabilidad.

PALABRAS CLAVE:

- **ASFALTENOS**
- **DISPERSIÓN DE LUZ**
- **CRUDOS ECUATORIANOS**
- **RESINAS**

ABSTRACT

In the present work, the stability of resin-asphaltene mixtures of Ecuadorian crudes from the fields of Sacha Central, Coca-Paraíso and Auca was studied, through the construction of a light dispersal equipment, with the purpose of having an effective technique that to establish technical criteria for the propose suitable mixtures of crude oils. The research showed resins type I are more efficient in terms of stability and that by increasing their concentration in the asphaltene in solution further delay the flocculation process while adding the precipitating agent, in this case heptane. The results indicate that resins from Coca Paraíso crude have functional groups that easily adhere to the surface of the asphaltene molecules, inhibiting their prompt precipitation. In the experimental design the following variables were evaluated: type of asphaltene, type of resins and their concentration. By factorial design it was established that the concentration of resins at 5mg/ml is the main factor influencing the stabilization power. In addition, it was determined that the resins of the Coca-Paraíso crude stabilize 43.353% on the solution of asphaltene from Sacha Central crude, therefore the mixture of these two crude is the most suitable in terms of stability.

KEYWORDS:

- **ASPHALTENE**
- **LIGHT SCATTERING**
- **ECUADORIAN CRUDES**
- **RESINS**

CAPÍTULO I

1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN

1.1. Antecedentes

Desde hace varias décadas la principal actividad de generación de energía está íntimamente ligada a los combustibles fósiles, entre ellos se encuentran los bitúmenes y crudos pesados, los cuales se caracterizan por poseer un alto contenido de metales, alta viscosidad y elevada aromaticidad, especialmente en las fracciones más pesadas del crudo, como son los asfaltenos.

Los asfaltenos son la fracción sólida del crudo y representan a los componentes más pesados, porque contienen estructuras nafteno-aromáticas de gran tamaño con presencia de heteroátomos como oxígeno (O), nitrógeno (N) y azufre (S), y trazas de metales como V y Ni, en forma de porfirinas. Debido a que las moléculas que contienen los asfaltenos no presentan una estructura única, su definición se basa en criterios operacionales como su solubilidad, y establece que son aquella fracción del crudo soluble en solventes de baja polaridad como tolueno, tetrahidrofurano (THF) y diclorometano, e insolubles en parafinas de bajo peso molecular como el n-heptano. Las principales características de su comportamiento incluyen su tendencia a agregarse y por ende a precipitar, inestabilidad en solución, actividad superficial y baja reactividad. En virtud de estas características, cabe destacar que su precipitación y acumulación en las diferentes etapas de tratamiento de crudo representa un gran problema de la industria petrolera, pudiendo ocasionar inconvenientes operacionales desde la etapa de producción taponando las tuberías de perforación, en transporte reduciendo el diámetro interno de

las tuberías, en refinación por la generación de coque y la desactivación del catalizadores, y en el almacenamiento, acumulándose en los tanques y disminuyendo su capacidad (Ramirez, 2017).

En los últimos años la investigación de la fracción asfáltica del crudo ha sido de gran importancia en la búsqueda de reducir, minimizar, evitar o inhibir los inconvenientes mencionados anteriormente. Para ello la comunidad científica ha invertido numerosos esfuerzos en el desarrollo de investigaciones relativas a las propiedades coloidales y moleculares de los asfaltenos, a los métodos curativos y preventivos de floculación y precipitación de los mismos.

Años atrás, Escobedo y Mansoori presentaron una técnica de detección del umbral de floculación de asfaltenos usando mediciones de viscosidad, generando gráficos de viscosidad cinemática y relativa frente a la cantidad de solvente añadido, tanto para solventes precursores de floculación de asfaltenos (n-pentano, n-heptano y n-nonano) como algunos dispersantes (tolueno) (Escobedo & Mansoori, 1994).

Por otro lado Fotland y sus colaboradores presentaron una técnica de detección de precipitación de asfaltenos basada en la conductividad eléctrica de una mezcla de petróleo crudo y disolvente precipitante. Los resultados se interpretaron para producir el inicio de la precipitación y la fracción en peso de asfaltenos precipitados (Fotland, Anfinsen, & Fadnes, 1993).

Sin embargo, durante los últimos años la dispersión de luz es uno de los métodos más investigados para determinar el umbral de floculación. Esta técnica consiste proyectar un haz de luz a través de una celda UV-visible, la cual contiene una disolución de asfaltenos

y resinas en tolueno, y en la que se induce la agregación y floculación de asfaltenos por medio de un agente precipitante.

En el estudio del comportamiento de las mezclas resinas I-asfaltenos del crudo Castilla, mediante la dispersión de luz se determinó que las resinas I que co-precipitan en el agregado asfáltico tienen un efecto estabilizante, el cual se incrementa proporcionalmente con la cantidad de resina adicionada. Este comportamiento estabilizante puede atribuirse al establecimiento de interacciones moleculares efectivas entre las resinas I y los asfaltenos, cosolubilizándolos y manteniéndolos en solución (Navarro, Álvarez, Grosso, & Navarro, 2004).

En el trabajo de Marcano se utilizó la técnica de dispersión de luz y se determinó que las disoluciones de asfaltenos pueden presentar comportamientos de floculación distintos a los esperados, según el tipo de crudo del cual provienen, porque los maltenos actúan como sus dispersantes en el medio y su efectividad varía de un crudo a otro (Marcano, 2012).

En la investigación de Paridar y se evaluó el proceso de agregación de partículas de asfaltenos mediante la dispersión de luz dinámica. En el estudio se varió la concentración de asfaltenos y del agente inhibidor en la solución, así como también el porcentaje de tolueno y heptano. Los resultados indicaron que la concentración de asfaltenos no tiene un efecto significativo en el punto de inicio; sin embargo, conduce a formar partículas más grandes (Paridar, Solaimany Nazar, & Karimi, 2018).

1.2. Planteamiento del problema

En la industria petrolera los efectos perjudiciales de la precipitación de los asfaltenos se encuentran en todas las áreas del tratamiento de crudo, es decir, producción, transporte, refinación y almacenamiento.

Se conoce que en Ecuador los crudos que fluyen por el oleoducto transecuatoriano, no provienen de un solo yacimiento sino que son mezclas de diferentes crudos que se combinan justo antes de ingresar a dicho oleoducto. Adicionalmente, se sabe que estas mezclas no se llevan a cabo utilizando criterios técnicos ni científicos que busquen mantener la estabilidad de los asfaltenos y fracciones pesadas en solución, sino que se realizan de forma arbitraria, lo cual, al interferir en el parámetro de solubilidad de los asfaltenos en los crudos originales, podría estar afectando negativamente las características del fluido aumentando la probabilidad de agregación y eventual precipitación de asfaltenos. Siendo un tema de suma importancia para la industria petrolera, se espera que a la fecha se pueda contar con un estudio de estabilidad de crudos ecuatorianos y sus mezclas; sin embargo, al hacer una revisión bibliográfica se identifica que no existe información disponible al respecto y por ende, no se cuenta con técnicas de análisis de estabilidad de asfaltenos que permitan obtener los resultados deseados.

1.3. Justificación e Importancia

La precipitación de asfaltenos es un aspecto importante que se presenta en las diferentes etapas de tratamiento de crudo, y que puede ocasionar graves consecuencias económicas y operacionales. Llevar a cabo estudios de caracterización de crudos en términos de estabilidad, es una importante herramienta para disminuir y hasta en algunos casos evitar los daños que se ocasionan al presentarse la precipitación y acumulación de residuos asfáltico. Adicionalmente, la caracterización fisicoquímica de los crudos disponibles en el país, representa un primer paso para la estimación de sus potencialidades como fuente de materia prima petroquímica, lo cual es un aspecto primordial a considerar en el diseño, construcción y puesta en marcha de una planta petroquímica. En el Ecuador, el Sistema de Oleoducto Transecuatoriano (SOTE), el Oleoducto de Crudos Pesados (OCP) y el Oleoducto Transandino (OTA) son los encargados de transportar las mezclas de crudos cuyas características operacionales se desconocen, debido a este factor no se puede determinar si las propiedades de las mezclas resultantes son favorables o no en términos de estabilidad. Es importante realizar una investigación que permita determinar los cambios de fase en mezclas resinas-asfaltenos de crudos ecuatorianos de diferente procedencia. Mediante el presente proyecto de investigación se propone llevar a cabo la construcción de un equipo de dispersión de luz adecuado para realizar dichos estudios y las interpretaciones pertinentes asociadas.

1.4. Objetivos

1.4.1. Objetivo General

Estudiar la estabilidad de mezclas resinas-asfaltenos de crudos ecuatorianos de diferente procedencia, mediante un equipo de dispersión de luz construido en los laboratorios de Petroquímica de la Universidad de las Fuerzas Armadas, ESPE, Extensión Latacunga.

1.4.2. Objetivos Específicos

- Construir un equipo de dispersión de luz mediante la comunicación del software LAVIEW y Arduino.
- Determinar el umbral de floculación de diferentes mezclas resinas-asfaltenos mediante el equipo de dispersión de luz, utilizando n-heptano como agente precipitante.
- Demostrar de forma cualitativa a través del método de la mancha el umbral de floculación con el equipo de dispersión de luz. .
- Evaluar los efectos de la concentración del tipo de resinas utilizadas en la estabilidad de los diferentes asfaltenos en solución.
- Establecer con base a los resultados obtenidos cuales son las mezclas de crudos más favorables en términos de la estabilidad.

1.5. Variables de la Investigación

- **Variable Independiente:**

- Tipos de asfaltenos estudiados.

- Tipos de resinas empleadas como agentes estabilizantes.

-Concentración de resinas empleadas.

- **Variable Dependiente:**

-Estabilidad de asfaltenos en solución.

CAPÍTULO II

2. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

2.1. El Petróleo

El petróleo es una mezcla de hidrocarburos de origen natural que pueden variar desde gas natural seco hasta aceite pesado y alquitrán altamente viscoso, dependiendo de su composición y las condiciones de presión y temperatura a las que están sometidos. La composición elemental del crudo depende del tipo y origen del crudo; sin embargo las proporciones de estos elementos en un crudo típico son 84.5% de carbono, 13% de hidrógeno, 1–3% de azufre y menos de 1% de nitrógeno, oxígeno, metales y sales (Abdullah, 2004).

El petróleo posee fracciones en los tres estados físicos. La fracción gaseosa (gas natural), la fracción sólida (bitumen y asfalto) y la fracción líquida que es el crudo; esta fracción a su vez está constituida por la fracción C7 bien definida y volátil, y la fracción C7+ poco definida y no volátil (Lira-Galeana & Hammami, 2000).

La segunda fracción es más compleja debido a las distintas combinaciones de isómeros que se pueden formar. Este grupo se puede clasificar en cuatro fracciones principalmente denominadas: hidrocarburos saturados, aromáticos y por compuestos heteroatómicos poliaromáticos, denominados resinas y asfaltenos, quienes poseen estructuras más complejas y de alta masa molecular; estas moléculas contienen nitrógeno, azufre y oxígeno (Tissot & Welte, 2013).

2.1.1. Clasificación del crudo según gravedad API

La densidad o gravedad API es un parámetro internacional que fue establecido por el Instituto Americano del Petróleo, y es un método para clasificar a los crudos según su composición química (Roldán, 2013).

La unidad de la densidad es en g/ml, pero para los crudos la densidad se denomina en forma de grado API.

Tabla 1

Clasificación del crudo según gravedad API

Tipo de Crudo	°API
Crudo liviano	>31.1
Crudo mediano	22.3-31.1
Crudo pesado	10-22.3
Crudo extra pesado	<10

Fuente: (Roldán, 2013)

Para los crudos pesados 10°API corresponden a 1 g/ml en densidad, mientras que para los crudos ligeros 50°API corresponden a 0.77 g/ml (Roldán, 2013).

2.1.2. Saturados y aromáticos

Los saturados consisten en hidrocarburos lineales (n-parafinas), ramificados (iso-parafinas) y cicloalcanos (naftenos). Las n-parafinas y las iso-parafinas son moléculas de

hidrocarburos flexibles y tienden agruparse por lo tanto pueden llegar a precipitar en forma de cera y los naftenos son los hidrocarburos más comunes en el crudo de petróleo (Faraco, 2011).

Los aromáticos son hidrocarburos que contiene al menos una estructura de anillo similar al benceno, sus átomos de carbono están conectados por dobles enlaces aromáticos. Entre los compuestos aromáticos que se encuentran en mayor proporción el crudo son el tolueno y los metaxilenos (Faraco, 2011).

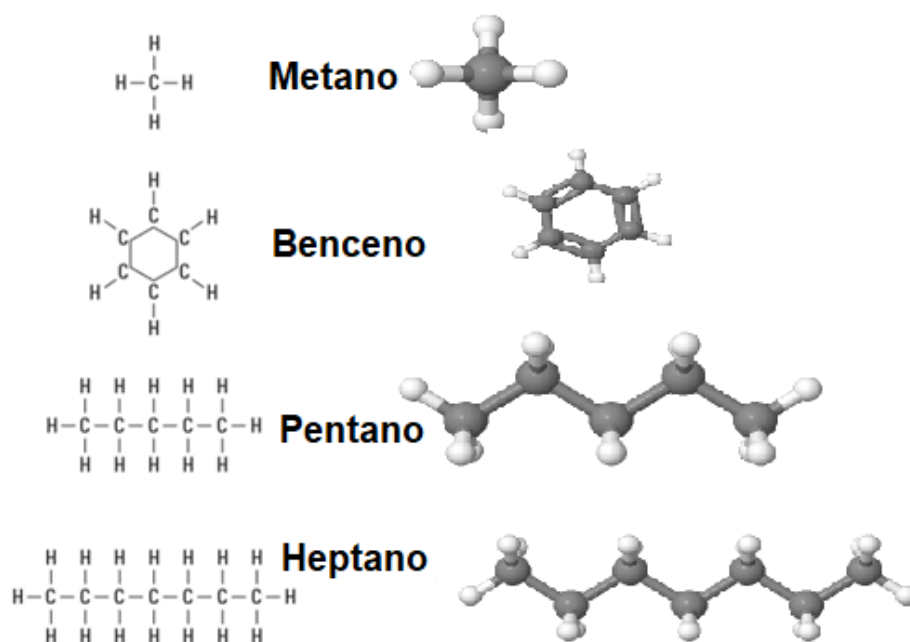


Figura 1. Estructura molecular de algunos saturados y aromáticos.

Fuente: (Akbarzadeh et al., 2007)

Los hidrocarburos denominados BTX (benceno, tolueno, xileno) son los compuestos aromáticos más importantes en el sector comercial por ser una gran fuente de materia petroquímica.

2.1.3. Resinas

Las resinas son hidrocarburos altamente polares que pueden estar compuestas de heteroátomos como azufre, oxígeno y nitrógeno.

Las resinas son una fracción del crudo formadas por agregados de anillos aromáticos fusionados entre sí. Son insolubles en propano líquido, pero soluble en n-heptano. Las cabezas polares de las resinas rodean a los asfaltenos mientras las colas alifáticas se extienden dentro del crudo y se pueden convertir en asfaltenos por oxidación (Mullins, Sheu, Hammami, & Marshall, 2007).

Las resinas I corresponden a aquella fracción que coprecipita con los asfaltenos y que puede ser separada mediante extracción soxhlet de los asfaltenos que aún no han sido lavados utilizando n-heptano como solvente. Mediante destilación del solvente se obtienen las resinas tipo I (Carnahan, Salager, Antón, & Dávila, 1999).

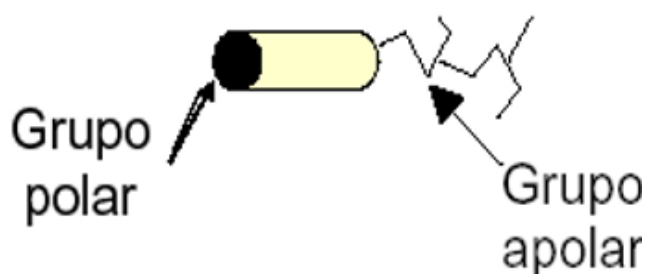


Figura 2. Molécula de resina.

Fuente: (Gafanhao, Iglesias, & Delgado, 2008)

2.1.4. Asfaltenos

Los asfaltenos están compuestos de moléculas aromáticas y nafténicas con altos pesos moleculares. Consisten además en moléculas polares que contienen heteroátomos (nitrógeno, oxígeno y azufre) y metales (níquel y vanadio). En los asfaltenos los heteroátomos se encuentran en grupos funcionales como: carboxilo, cetonas, aldehídos, benzotiofenos, dibenzotiofenos, naftenobenzotiofenos, sulfuros alquílicos, sulfuros alquil-arílicos y sulfuros arílicos (Delgado, 2006). Los asfaltenos no se disuelven en el petróleo, sino que se dispersan o se suspenden en el fluido en forma de coloides.

El término asfalteno apareció en 1837 cuando J.B. Boussingault definió a los asfaltenos como un residuo de la destilación que es insoluble en alcoholes pero solubles en trementina (Ramirez, 2017).

La naturaleza de los asfaltenos puros consiste en polvos secos negros y no son volátiles. Para definir mejor a los asfaltenos se tiene en cuenta la solubilidad, pues son solubles en disolventes aromáticos como tolueno, y son insolubles en parafinas ligeras como n-pentano o n-heptano (Speight, 2016).

En la definición física de los asfaltenos se los considera un sistema jerárquico en el que las moléculas tienden a asociarse en nanoagregados moleculares. Estos nanoagregados se pueden dispersar en la matriz de aceite o llevar a cabo una asociación adicional en una arquitectura micelar. Sin embargo, las partículas coloidales más grandes de asfalteno son inestables y experimentan una separación de fases que forma una masa sólida (Ramirez, 2017).

Los asfaltenos están presentes en el petróleo crudo en concentraciones más altas cuando la gravedad API es menor o la gravedad específica del petróleo es más alta.

La composición química del crudo de petróleo juega un papel importante en la evaluación de la estabilidad. Los asfaltenos de un crudo estable se caracterizan por poseer una baja aromaticidad, es decir contienen una baja condensación de los anillos aromáticos, y un alto contenido de hidrógeno. Por otro lado, en el crudo inestable, los asfaltenos se caracterizan por un bajo contenido de hidrógeno y una alta aromaticidad (Rogel & León, 2001).

2.1.4.1. Características de los asfaltenos

Entre sus características principales se pueden mencionar: son polidispersos, tienen baja reactividad, poseen altos pesos moleculares, son solubles en solventes orgánicos de mediana polaridad como el tolueno y el diclorometano, tienden a agregarse para formar sólidos de gran tamaño, tienen presencia de metales pesados como vanadio y níquel en forma de porfirinas, por encima de 350 °C empiezan a descomponerse formando coque, entre otras. Los asfaltenos por poseer alta porosidad, tienen la capacidad de adsorber y ocluir a las otras fracciones del crudo (Faraco, 2011).

En virtud de estas características, el tratamiento de crudos con cantidades significativas de asfaltenos y problemas de precipitación de los mismos, requiere consideraciones especiales para evitar inconvenientes que conlleven a eventuales paradas de producción, envenenamiento de catalizadores o taponamiento de tuberías.

2.1.4.2. Estructura química

La estructura química de los asfaltenos ha sido estudiada durante los últimos años, sin embargo la fracción asfáltica del crudo está muy lejos de estar bien caracterizada, porque en esta fracción se pueden encontrar especies de bajo peso molecular y otras de muy alto peso molecular como consecuencia de su combinación (Marcano, 2012). En la estructura química de los asfaltenos se indica que están compuestos por carbono e hidrogeno en una relación aproximada de 1 a 1.2.

En la figura 3 se indican algunas de las múltiples estructuras de los asfaltenos, están compuestas de anillos aromáticos en conjunto con cadenas parafínicas. Algunos anillos pueden ser no aromáticos porque muchos de los anillos se fusionan, lo que produce que compartan al menos un lado.

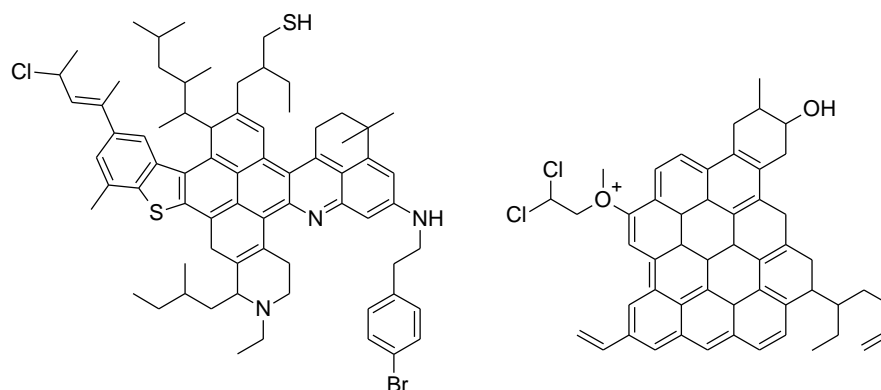


Figura 3. Moléculas de asfaltenos

Fuente: (Akbarzadeh et al., 2007).

La determinación de la estructura molecular de los asfaltenos se realiza mediante diversas técnicas analíticas, entre ellas se encuentra la difracción de rayos X, espectroscopia molecular de fluorescencia, resonancia magnética nuclear, absorción

óptica, espectroscopía de masas, ultracentrifugación, microscopía de sonda de barrido, entre otras, (Gafanhao et al., 2008). Como referencia de los resultados de estas técnicas indican que los asfaltenos poseen de 4 a 10 anillos aromáticos.

En los crudos, los asfaltenos, las resinas y los alcanos de petróleo componen un sistema estable, similar a un sistema coloidal, en el que los alcanos actúan como disolventes, los asfaltenos como micelas y las resinas como estabilizantes (Liao & Geng, 2000).

Los estudios de enlaces de hidrógeno muestran que las interacciones resinas-asfaltenos son preferibles a las interacciones asfalteno-asfalteno, debido a que los constituyentes del asfalteno se peptizan y se dispersan eficazmente por los constituyentes de la resina en el crudo (Ilyin et al., 2016).

2.1.4.3. Precipitación y Floculación de los asfaltenos

Los asfaltenos están considerados como la fracción más pesada del crudo de petróleo y se encuentran dispersos en él, formando una estructura micelar debido a la interacción con las resinas.

La precipitación, floculación y la deposición de estas moléculas han sido investigadas. Sin embargo se debe definir y distinguir el rol que representa estas etapas (Shadman, Dehaghani, & Badizad, 2017).

La precipitación de estos hidrocarburos, es un fenómeno ocasionado por la inestabilidad del sistema, causada por un cambio en su equilibrio de fase (Padilla & Watt, 2012).

La precipitación de asfaltenos se comprende como la separación de las moléculas a partir de la fase líquida y la formación de una fase sólida (Doryani, Malayeri, & Riazi, 2018), generando de esta forma la desestabilización del material asfáltico, que se manifiesta cuando las partículas de manera similar caen, rompen la emulsión, chocan y se agregan unas a otras, formando flóculos (etapa de floculación, figura 4) que generalmente se presenta en el crudo sin generar ningún problema. Sin embargo la deposición ocurre cuando los asfaltenos se adhieren al medio poroso, por ejemplo una tubería o roca.

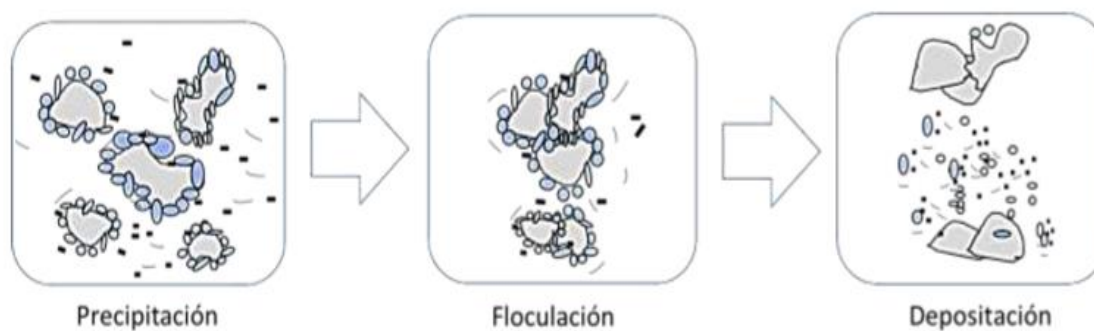


Figura 4. Etapas de precipitación, floculación y deposición de los asfaltenos.

Fuente: (Padilla & Watt, 2012).

La estabilidad de los asfaltenos en el petróleo depende fuertemente de la temperatura, presión, y la composición del crudo.

La precipitación y la deposición de asfaltenos representan un serio desafío para la industria del petróleo, ya que se requieren costosas acciones correctivas para mantener las operaciones (Rogel, Ovalles, Vien, & Moir, 2016). Los asfaltenos precipitados se adhieren a las paredes de oleoductos causando taponamiento, erosión y corrosión en las diferentes los pozos, tuberías, instalaciones de producción y procesamiento del petróleo

generando problemas como caídas de presión indeseables. Por lo tanto, este fenómeno impacta negativamente los sistemas económicos en la industria petrolera, ya que produce gastos asociados a la reactivación de los pozos taponados y afecta la productividad en la recuperación final del petróleo (Padilla & Watt, 2012).

2.1.4.4. Precipitación de asfaltenos en parafinas lineales

Los asfaltenos, según su naturaleza son insolubles en parafinas de bajo peso molecular. En la figura 5 se observa el efecto del número de carbonos de alcanos o parafinas lineales sobre la cantidad de componentes insolubles del crudo. Así se puede determinar que el porcentaje de precipitado disminuye a medida que se aumenta el número de carbonos (Speight, 2003). A partir de n-heptano, la cantidad precipitada producida por los alcanos más pesados es casi constante. Por lo que se puede concluir que los asfaltenos, componente altamente polar, precipita con n-heptano.

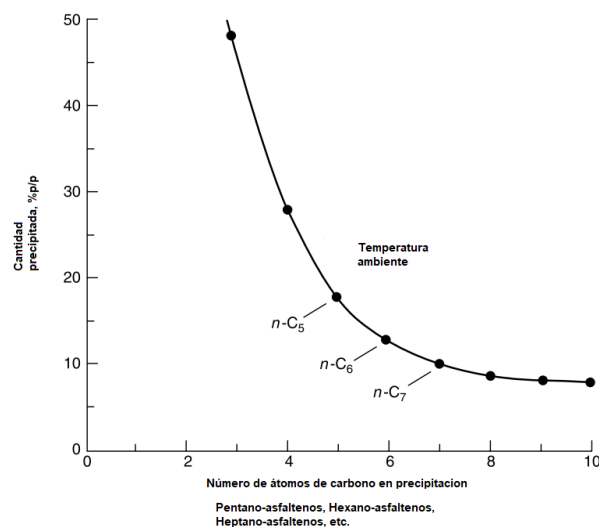


Figura 5. Precipitación de asfaltenos en parafinas lineales

Fuente: (Speight, 2003)

2.2. Relación resinas-asfaltenos

Los asfaltenos en el crudo se difunden siguiendo un movimiento aleatorio denominado Browniano (nombrado en honor del botánico Robert Brown), el cual es un movimiento al azar de las partículas suspendidas en un líquido o gas. Las resinas son las responsables de mantener a los asfaltenos dispersos o separados manteniendo al sistema en estabilidad (figura 6a), debido a que las fuerzas de repulsión electrostáticas son mayores que la fuerza de repulsión de Van der Waals. Si a este sistema se le inyecta un solvente ionizador (n-pentano, tolueno) o existe alguna perturbación físico-química ocasionada en el campo petrolífero, las resinas comienzan abandonar a los coloides de asfaltenos, que al quedar libres de resinas comienzan asociarse y formar agregados de tamaños variables, como se indica en la figura 6 (Caballero, 2010).

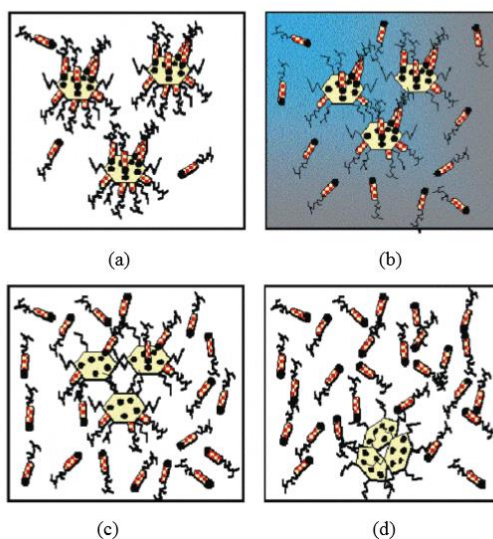


Figura 6. Fenómeno de floculación de asfaltenos

Fuente: (Caballero, 2010)

En algunos estudios se propone un modelo de estabilización de los asfaltenos en el que las resinas son mezcladas junto con los asfaltenos permitiendo que se dispersen en el disolvente. Como primer paso es la formación de una capa de resinas sobre la superficie de asfaltenos, segundo ocurre la absorción de la resinas dentro de la estructura porosa de los asfaltenos, la cual causa el rompimiento de la estructura de asfaltenos por las resinas, ocasionando la dispersión de partículas asfaltenos-resinas en el solvente (León et al., 2002).

En el estudio de Carnahan sobre el efecto de las resinas en las interacciones asfaltenos- asfaltenos se determinó que las resinas tipo II presentan mayor punto de floculación que las resinas I, debido a que las resinas II poseen un mejor efecto estabilizante sobre los asfaltenos (Carnahan et al., 1999).

2.3. Factores que influyen en la precipitación de asfaltenos

Cuando se perfora el yacimiento de petróleo se liberan los hidrocarburos livianos en fase gaseosa, que produce un cambio drástico en el parámetro de solubilidad del medio, es decir, una disminución de la solubilidad de los asfaltenos en la mezcla líquida. La precipitación y acumulación de grandes cantidades de residuos asfálticos puede ocurrir desde la etapa de producción hasta la refinación, dependiendo de las características de temperatura y la capacidad del resto de las moléculas del crudo para mantenerlos en solución.

La composición química del petróleo influye directamente en su estabilidad; en un crudo de petróleo estable los asfaltenos se caracterizan por una baja aromaticidad y un alto contenido de hidrógeno. Sin embargo, en un crudo de petróleo inestable los

asfaltenos se caracterizan por tener un bajo contenido de hidrógeno y alta aromaticidad (Ilyin et al., 2016).

2.4. Predicción de la precipitación de los asfaltenos

Como se indicó anteriormente las resinas mantienen dispersos a los asfaltenos en el crudo en forma de nanoagregados, por lo tanto la relación asfaltenos-resinas es un buen método para determinar si el sistema es o no estable. Cuando la relación másica es disminuida por debajo de 0.35 el crudo se considera estable, como se indica en la figura 7, (Padilla & Watt, 2012).

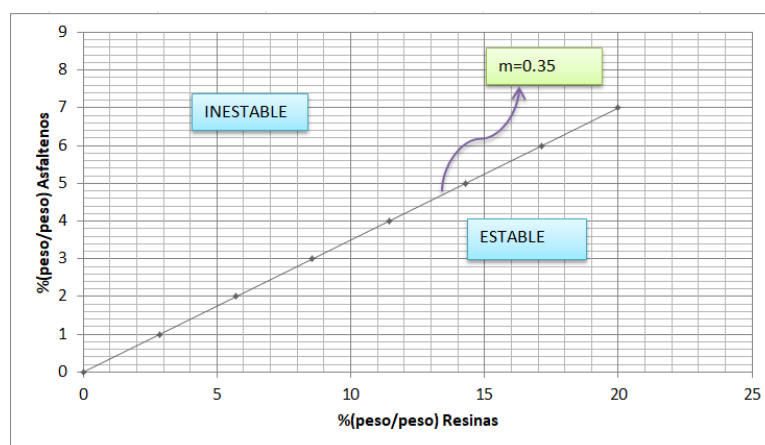


Figura 7. Estabilidad de los asfaltenos según la relación asfaltenos/resinas

Fuente: (Padilla & Watt, 2012)

Existen varias técnicas para estudiar los asfaltenos y su comportamiento en el crudo como la espectrometría de masa, microscopia electrónica, dispersión de rayos X, dispersión de luz, osmometría de presión de vapor y cromatografía de impregnación de gel.

Entre los métodos experimentales más empleados para evaluar la precipitación y floculación de los asfaltenos están: la filtración, viscosimetría, transmisión o dispersión de luz y conductividad.

2.5. Umbral de floculación

La floculación es la aglomeración de coloides en agregados que tienen un tamaño mucho mayor que el de los coloides individuales.

El umbral de floculación es un parámetro utilizado para evaluar la medida del inicio de la formación de los flóculos de asfaltenos en función de la cantidad de agente precipitante para que esto ocurra.

Se han desarrollado varios métodos y pruebas que permiten evaluar este parámetro, como por ejemplo: viscosimetría, espectroscopia fluorescente, prueba de la mancha de Oliensis, entre otras. Sin embargo el método más factible consiste en la agregación de un agente precipitante a una velocidad controlada sobre una solución determinada de asfaltenos, con el objetivo de apreciar la formación de los flóculos de asfaltenos y su posterior precipitación (Medina, 2009). La técnica más utilizada para determinar el umbral de floculación de los asfaltenos es la dispersión de luz.

En conclusión, el umbral de floculación se lo puede definir como la cantidad de agente precipitante que se debe adicionar a la solución para obtener el valor máximo de intensidad de luz detectada y registrada. Este punto indica el inicio de la floculación de los asfaltenos.

Uno de los aspectos que hay que tomar en cuenta en este proceso es el efecto de dilución, que se puede interpretar a partir de la figura 8.

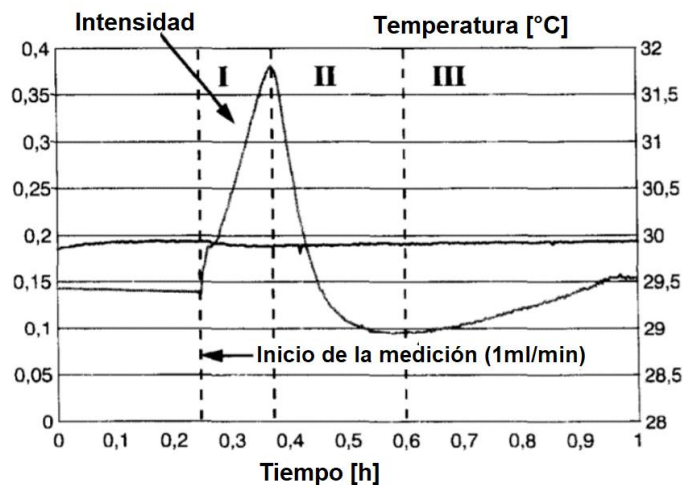


Figura 8. Intensidad de luz en el umbral de floculación.

Fuente: (Laux, Rahimian, & Butz, 1997)

La zona I corresponde al incremento de la intensidad de luz debido al efecto de dilución que se produce en la muestra al adicionar el agente precipitante.

La zona II indica la disminución de los valores de la intensidad de luz registrados por el detector, debido al inicio de la formación de los flóculos de asfaltenos, los cuales dispersan la luz.

La zona III representa cuando los flóculos al quedar libres, se unen y forman sólidos que empiezan a sedimentar, por lo tanto ocasiona que la intensidad de luz se eleve por el efecto de dilución.

2.6. Dispersión de luz

Esta técnica utiliza la luz cuya longitud de onda se encuentra en el espectro más cercano al infrarrojo para examinar los fluidos a medida que precipitan los asfaltenos, debido a la reducción de presión o a la reducción de temperatura.

Cuando los asfaltenos precipitan, dispersan la luz, reduciendo la energía de transmitancia de la luz detectada por los sensores ubicadas al otro lado de la celda UV-visible de cuarzo (Akbarzadeh et al., 2007).

La ventaja del método de dispersión de luz es la rapidez de las pruebas y la poca cantidad de muestra que se necesita. Este método relaciona la concentración de la muestra en solución, la velocidad de adición del agente precipitante, la velocidad de agitación y el tiempo de preparación de las muestras.

2.7. Método de la mancha

El método de la mancha consiste en cuantificar la cantidad de alcano necesario para provocar la floculación.

El principio del método de la mancha, consiste en la observación hecha por una gota de la mezcla depositada sobre un papel de filtro. Al caer, el líquido se dispersa a través del papel para formar una mancha redonda. Si los asfaltenos están bien dispersados, después de secarse la mancha es de color uniforme. Si los asfaltenos han formados flóculos, los agregados se difunden lentamente en el papel y la mancha exhibe una aureola central más o menos nítida según los casos. En la figura 9 se puede visualizar la

forma de la mancha, cuando los asfaltenos se encuentran dispersados y floculados (Oliensis, 1993).

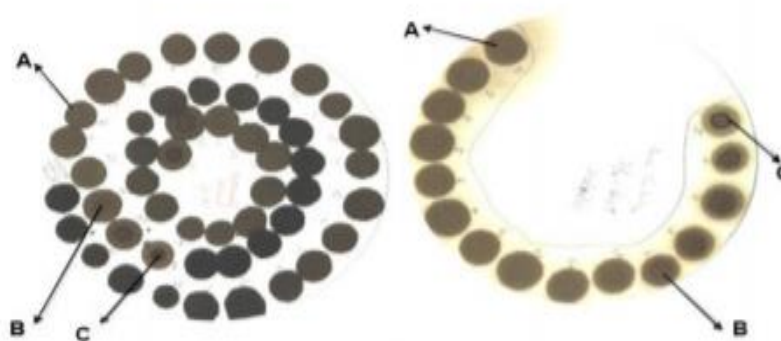


Figura 9. Método de la mancha para la determinación de puntos de floculación de los asfaltenos. (A) asfaltenos dispersos, (B) asfaltenos comenzando a flocular y (C) asfaltenos floculados

Fuente: (Oliensis, 1993).

2.8. Métodos para evitar, inhibir y remediar la precipitación de los asfaltenos

La precipitación de asfaltenos es un importante problema que presenta pérdidas técnicas y económicas significativas en la industria del petróleo.

Por lo tanto, inhibir o retardar la precipitación de asfaltenos se ha entendido como el enfoque más eficiente. Los inhibidores de asfaltenos proporcionan una inhibición real porque evitan la agregación de moléculas de asfalteno. Según Saeedi & Badizad, (2017) la mezcla de petróleo crudo con aditivos químicos podría aumentar apreciablemente su estabilidad, por ejemplo los tensioactivos, debido a la naturaleza anfifílica, podrían mantener el asfalteno disuelto en el petróleo crudo al impedir la auto tendencia de esas partículas a la fabricación de aglomerados.

Shadman y sus colaboradores utilizaron la viscosimetría aplicada para investigar la inhibición de la precipitación inducida por asfaltenos por diferentes anfífilos. Señalaron que la estabilidad de los asfaltenos es directamente proporcional a la concentración de anfífilos mezclados con petróleo crudo (Shadman, Dehghanizadeh, & Saeedi, 2013).

En general, los inhibidores son polímeros o resinas (Kelland, 2014). Para evitar la agregación de moléculas de asfalteno, el inhibidor necesita varios puntos de interacción molecular para una buena inhibición, lo que explica la necesidad de polímeros (Gharbi, Benyounes, & Khodja, 2017). Además, si contiene cadenas de alquilo largas, puede dispersar los agregados de asfaltenos.

Además se ha visto anteriormente que las resinas son las responsables de la dispersión de los asfaltenos en el crudo formando un sistema coloidal, por lo tanto su interacción con la fracción más pesada del crudo ayudará a inhibir la agregación y posterior precipitación de los asfaltenos.

Un método para prevenir o reducir la deposición de asfaltenos en el transporte de crudo es controlar la presión, la temperatura y/o la velocidad de flujo para evitar las condiciones en las que precipitan los asfaltenos (Gharbi et al., 2017).

2.9. Diseño de experimentos

2.9.1. Diseño factorial

En un estudio experimental es necesario la investigación y manipulación de uno o más factores, que estén vinculados con la variable respuesta, para identificar cuáles serían los factores que producen mayor efecto en la variable de interés. En el caso de que el

diseño experimental conste de tres factores (A, B, C), y cada uno de ellos contenga niveles de prueba, se puede elaborar un arreglo factorial $a \times b \times c$, con sus respectivos tratamientos. Con tres factores de prueba, existen algunos diseños factoriales, como por ejemplo: el factorial 2^3 , el factorial 3^3 y los factoriales mixtos como el factorial $4 \times 3 \times 2$ y el factorial $3 \times 2 \times 2$, entre otros (Gutiérrez & Vara, 2008).

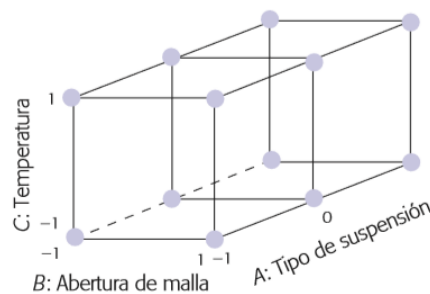


Figura 10. Representación geométrica del factorial 3x2x2.

Fuente: (Gutiérrez & Vara, 2008)

2.10. Arduino

Arduino es un sistema de procesamiento de código abierto, que fue creado para simplificar el uso de la electrónica en distintas aplicaciones. Es una plataforma que está compuesta de hardware y software. La placa de Arduino está formada por entradas analógicas y salidas digitales, mediante los cuales se puede conectar con la computadora y por medio del software se puede programar los códigos y parámetros para controlar el funcionamiento del circuito electrónico (Millahual, 2017).

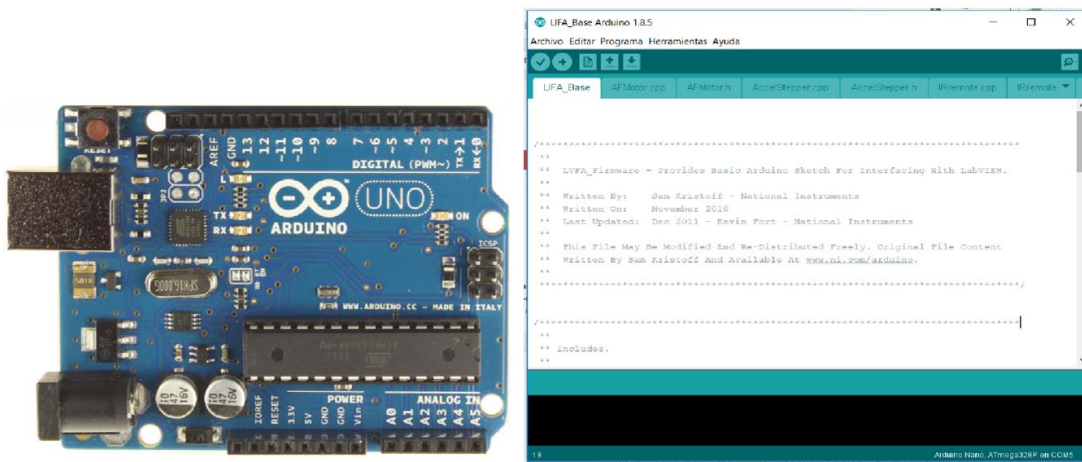


Figura 11. Hardware y Software de Arduino

2.11. LabVIEW

LabVIEW es el acrónimo de **L**aboratory **V**irtual **I**nstrument **E**ngineering **W**orkbench. Es un software considerado como una herramienta básica en el mundo de la programación gráfica. Se basa en el concepto de programación de flujo de datos. Este paradigma de programación ha sido fácilmente adoptado por los laboratorios de investigación, académicos e industrias de todo el mundo, como un software estándar para la gestión de datos y el software de control de instrumentos (Chugani, Samant, & Cerna, 1998).

CAPÍTULO III

3. METODOLOGÍA DE DESARROLLO DEL PROYECTO

3.1. Equipos, materiales y reactivos

Este trabajo de investigación se realizó en los laboratorios de Ingeniería Petroquímica de la Universidad de las Fuerzas Armadas, ESPE, extensión Latacunga; a continuación se presenta la lista de equipos, materiales y reactivos que se utilizaron para la construcción del equipo de dispersión de luz y el estudio de floculación y estabilidad de los asfaltenos en solución.

3.1.1. Equipos

- Balanza analítica digital Denver Instrument Company® Modelo AAA 250LE, Máx. 250 mg \pm 0,1 mg.
- Estufa – Boeco - modelo Isotherm OFA.
- Calentador y agitador magnético – Boeco
- Rotavapor – Boeco- RVO 400 SD

3.1.2. Materiales

- Balón de 250, 500 ml
- Agitador magnético cerámica
- Vasos de precipitación de 25 ml, 50 ml, 100 ml, 250 ml, 500 ml, 1000 ml, 2000ml
- Varilla de agitación.
- Embudo de cerámica de filtración.
- Pipetas graduadas y volumétricas de 1 ml, 2ml, 5 ml, 10 ml, 20ml.
- Pera de succión

- Pipeta Pasteur
- Matraz Kitasato de 250 ml.
- Pizeta
- Papel filtro.
- Pinzas y espátula
- Soporte universal.
- Celda UV-Visible 2mm de paso óptico
- Bombas peristálticas
- Erlenmeyer acoplado
- Detector de luz
- Laser de 635nm
- Arduino Nano
- Materiales electrónicos
- Tubos de teflón

3.1.3. Reactivos

- Heptano. (99.5%) – CAS: 142-82-5
- Tolueno. (99.9%) – CAS: 108-88-3

3.2. Obtención de muestras

Las tres muestras de crudo que se emplearon, con gravedades API desde 20 hasta 26, fueron suministradas por la empresa Petroamazonas EP en términos de confidencialidad. Las muestras pertenecen a los campos Auca, Sacha Centra y Coca Paraíso. Las fracciones de resinas y asfaltenos de cada uno de esos crudos se obtuvieron a partir de un fraccionamiento previo.

3.2.1. Determinación de la Gravedad API

Para determinar el valor de la gravedad API de cada crudo en estudio, se enviaron las muestras a analizar en los laboratorios de la Agencia de Regulación y Control Hidrocarburífero (ARCH), mediante la norma ASTM D1298-12b.

3.3. Construcción del Equipo de Dispersión de Luz

Para determinar la estabilización de los asfaltenos en la mezcla se procedió a construir un equipo que permita determinar el umbral de floculación mediante la dispersión de luz, similar al desarrollado por Reyes (2002) en su estudio de la dinámica de floculación de los asfaltenos.

Como se indica en la figura 12, el equipo estará conformado por dos partes, la primera (sistema 1: S1) consiste en la sección de adición del solvente (n-heptano) a la mezcla resina-asfaltenos, y la segunda parte (sistema 2: S2) en la cual se medirá la cantidad de luz absorbida y reflejada por la disolución a medida que se incrementa el volumen de n-heptano añadido.

El equipo dispone de un láser con la función de emitir un haz de luz continuo, con una longitud de onda de 635 nm, el mismo que va atravesar la celda de 2 mm de paso óptico y la disolución en estudio.

Ambos sistemas se conectaron por una tubería de teflón a través del cual fluye la solución de asfaltenos. El flujo de la disolución en todo el sistema fue promovido a través de dos bombas peristálticas a una velocidad controlada, específicamente a 0.7 y 14.14ml/min (Hung, Castillo, & Reyes, 2005).

La luz que pasó a través de la celda fue detectada por una fotocelda que mediante el diseño de un circuito transformó la intensidad de la misma en una señal o pulso eléctrico (voltaje) a través de la comunicación Arduino-LabVIEW.

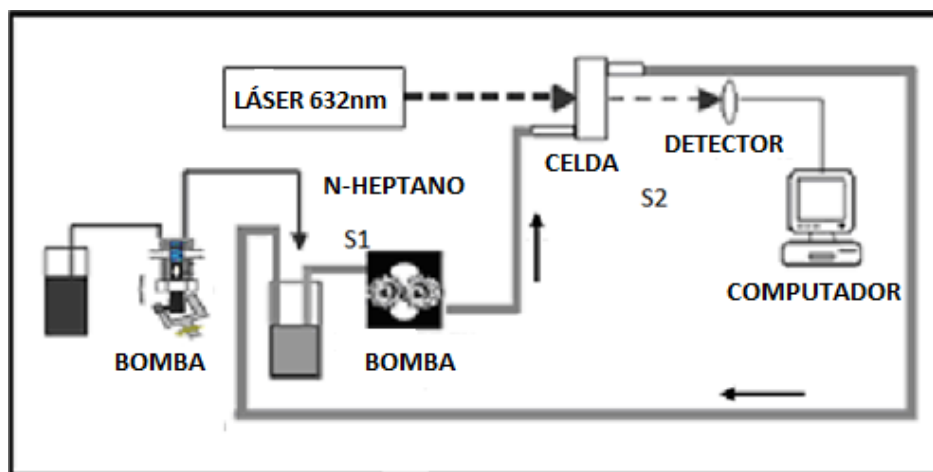


Figura 12. Adaptación del esquema para el equipo de dispersión de luz.

Fuente: (Hung, Castillo, & Reyes, 2005)

En este proyecto se utilizó la combinación del software LabVIEW y Arduino para la adquisición de datos en tiempo real, es decir que mediante una gráfica se podrá distinguir la dispersión de la luz de la solución en función del tiempo. Luego de realizar algunos cálculos se determinara la cantidad que se añadió de heptano para iniciar la floculación.

3.3.1. Comunicación Arduino-LabVIEW

Para la construcción del equipo de dispersión de luz se utilizó dos programas que permitan la integración de datos. Arduino es una plataforma electrónica abierta de fácil uso, que permite la elaboración de proyectos mediante programación. Es una tarjeta de adquisición de datos que puede analizar entradas y transformarlas en una salida, como por ejemplo detectar un sonido en un sensor y realizar una acción, como activar una

alarma. Por otro lado LabVIEW se va a comportar como un circuito de control digital, en el que mediante una programación previa se puede visualizar distintos procesos de ingeniería. En este caso a través de su interfaz se observará el cambio de intensidad de luz de la muestra en estudio. En el proyecto se utilizó la librería de arduino dentro del software LabVIEW.

3.3.2. Configuración electrónica

El detector del equipo es una fotocelda, la cual se encuentra conectada al arduino en un pin analógico A0 y recibe 3.5 voltios. Estos datos son necesarios ingresar en el software, para indicar las condiciones de entrada en el programa LabVIEW.

Las bomba 1 y 2 se encuentra conectada al pin 9 y 10 de salida, respectivamente. Si se encuentra en modo “off” no se va a enviar el voltaje necesario para que la bomba funcione. Si se encuentra en modo “on” los motores de las bombas necesitan trabajar con 12 voltios, por ese motivo se utiliza el transistor tip122 (circuito de potencia físico) un dispositivo electrónico que se encarga de entregar una señal de salida (12 voltios) dependiendo de la señal de entrada proporcionada por LabVIEW.

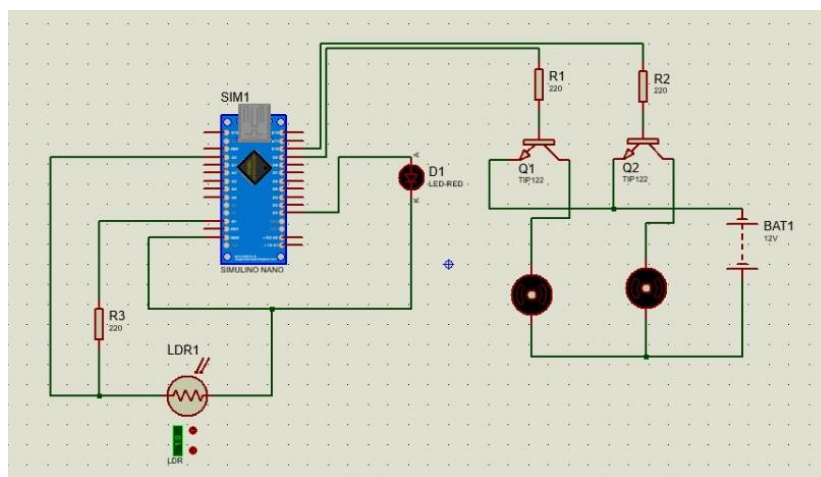


Figura 13. Diseño del circuito

3.3.3. Interfaz del Equipo en LabVIEW

A continuación se presenta la interfaz del equipo de dispersión de luz, que consta de un plot, en el cual se grafican los valores de la intensidad de luz vs tiempo. Además consta de botones que permiten activar una función determinada, como por ejemplo para encender el motor de la bomba 1, primero se coloca la constante que dependerá de la velocidad del motor deseada y el botón permite activar esta función.

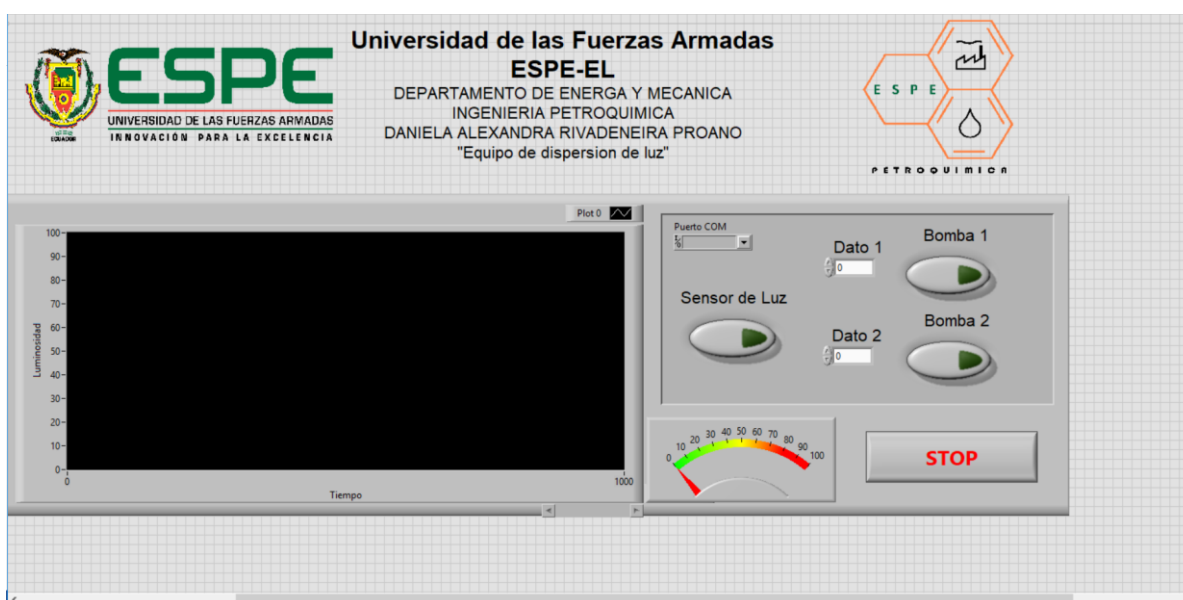


Figura 14. Interfaz del equipo de dispersión de luz

El botón de sensor de luz se encuentra configurado con dos partes (el láser y la fotocelda) que van a seguir las mismas condiciones: en verdadero y falso, es decir que si esta encendido va a realizar una acción y si se encuentra en modo falso se va a encontrar dentro del bloque apagado, como se indica en la figura 15.

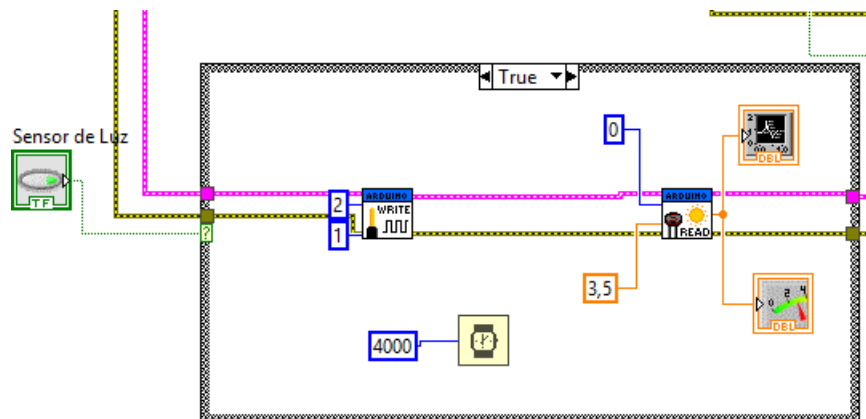


Figura 15. Configuración del sistema sensor de luz

En la configuración la salida 2 está definida como la salida del pin digital 2 del láser de la placa de arduino. En modo falso esta salida se va a encontrar apagada y el láser no va a realizar acción alguna. Por el contrario, en modo verdadero la principal acción es encender el láser. Además se colocó un delay, el cual permite hacer una pausa para la captura de datos, en este caso la pausa fue de 4 segundos aunque se puede modificar para obtener mayor cantidad de datos.

En el bloque de lectura se encuentra configurada la fotocelda que trabaja con valores analógicos porque puede recibir lecturas variables provenientes de la luz proyectada del láser. Estos valores son reflejados mediante un graficador en 2D en el eje de las ordenadas, mientras que en el eje de las abscisas que reflejaran los valores en tiempo real. De esa manera se visualiza la intensidad de luz que atraviesa la celda en función del tiempo.

En Figura 16 se representa la configuración de las dos bombas peristálticas, ambas tienen la misma programación pero cambian la constante, es decir la velocidad de flujo a la cual van a trabajar. Por ejemplo en la bomba 1 tiene dos estados de verdadero y falso,

que corresponden a encendido y apagado respectivamente. A continuación se colocó un PWM el cual corresponde al ancho de banda o pulsos. Para controlar la cantidad de energía que se envía al motor de la bomba se coloca una constante entre 0-255 (ancho de banda) que corresponden a 0 y 5 V.

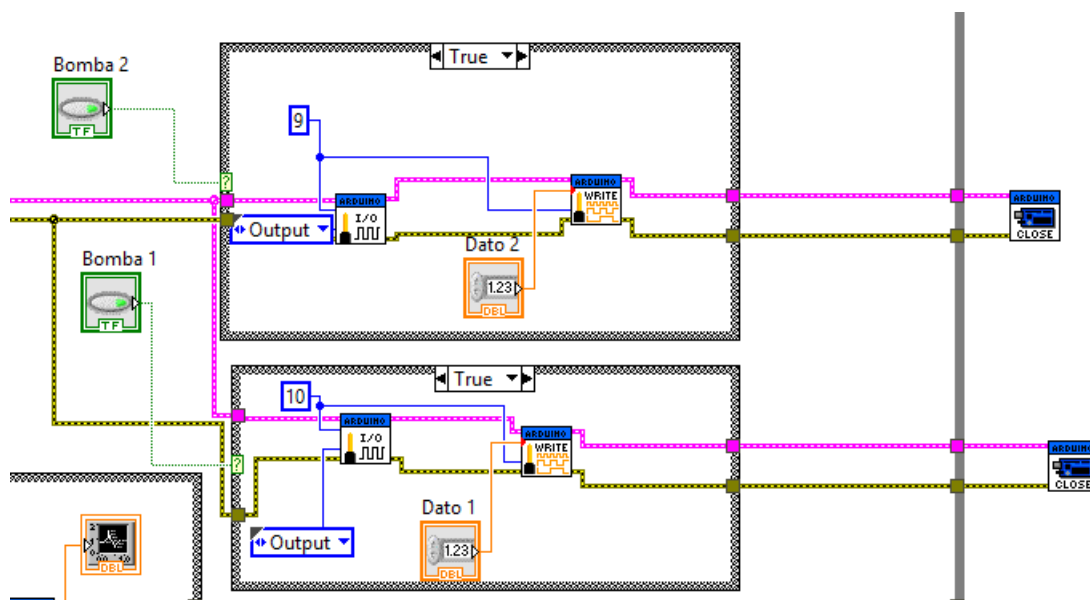


Figura 16. Configuración de las bombas

Cada una de las señales de las bombas y del sensor de luz se cierran con el “close” del arduino sin embargo toda la programación se repite constantemente hasta que se detenga mediante el botón stop, el cual indica la finalización del trabajo del equipo.

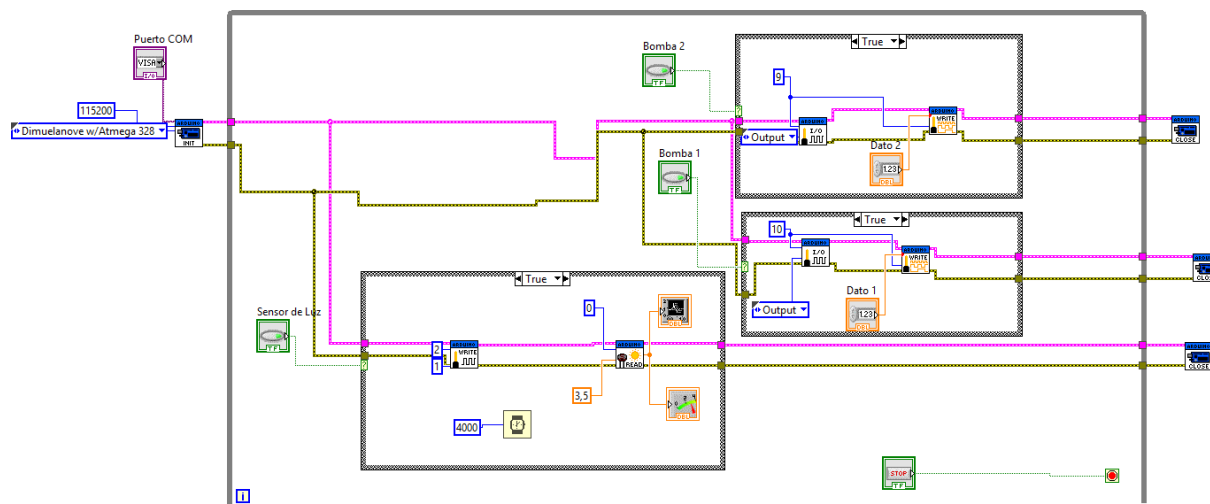


Figura 17. Configuración en LabVIEW del equipo

3.4. Preparación de las muestras resinas-asfaltenos en tolueno

Para el estudio de estabilidad de disoluciones de asfaltenos y resinas provenientes de diferentes crudos, inicialmente se procedió a realizar las mezclas resinas-asfaltenos en tolueno, en proporciones conocidas.

Se escogieron 2 muestras de asfaltenos y 3 muestras de resinas tipo I de crudos ecuatorianos de diferente procedencia, con el objetivo de evaluar la estabilidad de los asfaltenos en las mezclas. Se prepararon las disoluciones siguiendo el esquema de la Figura 18, entendiendo que las letras CP, SC y A se refieren a los crudos Coca Paraíso, Sacha Central y Auca respectivamente.

Se prepararon 12 mezclas (6 para cada muestra de asfaltenos) que contendrán la misma concentración de asfaltenos, y para cada tipo de asfaltenos se añadirán 2 concentraciones de cada una de las resinas estudiadas.

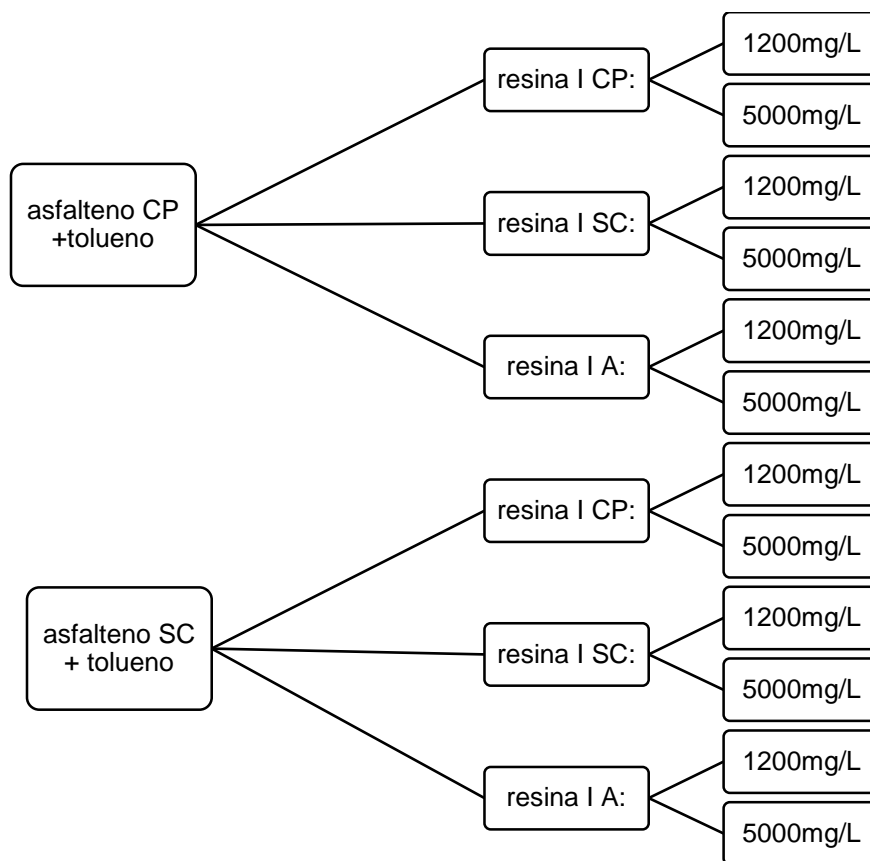


Figura 18. Esquema para la preparación de mezclas resinas-asfaltenos.

Las soluciones se prepararon manteniendo una concentración aproximada de 2000 mg/L de asfaltenos en tolueno y variando la concentración de resinas en el rango de 0 a 9000 mg/L. Una vez preparadas las muestras de resinas y asfaltenos, se las dejó en reposo durante 24 horas con agitación leve y su posterior aforo.

Las concentraciones de las disoluciones fueron optimizadas con el objetivo de que su densidad óptica sea la indicada para el registro de la señal de transmisión.

3.5. Medición del umbral de floculación

Para la medición del umbral de floculación de los asfaltenos se utilizó el equipo de dispersión de luz construido. A continuación se detalla el procedimiento a seguir:

- Colocar en el matraz acoplado 12.5ml de la solución previamente preparada.
- Encender el equipo de dispersión de luz y la plancha de agitación.
- Encender el sensor de luz y verificar en la gráfica que la intensidad de luz sea continua.
- Insertar el valor de la constante que determina la velocidad de las bombas 1 y 2 en la interfaz del programa.
- Encender las bombas y observar el correcto funcionamiento del equipo. En el momento de la adquisición de datos, el valor máximo de la intensidad de la luz es definido como el inicio del punto de floculación.
- Repetir el procedimiento con todas las muestras y sus respectivas réplicas.

3.6. Estudio de Estabilidad

Para determinar la capacidad de estabilidad de las resinas con respecto a los asfaltenos y por el solvente empleado, se utiliza la siguiente ecuación:

$$Estabilizacion = \frac{F_A - F_0}{F_0} * 100\%$$

Ecuación 1. Porcentaje de Estabilidad

Donde:

F_A representa al punto de floculación de la solución en presencia de resinas.

F_0 representa el punto de floculación de la solución en ausencia de resinas.

Si el resultado es un valor positivo se establece que las resinas que se han agregado a la muestra son capaces de estabilizar el sistema evaluado.

Si el resultado presenta un valor negativo se establece que las resinas desestabilizan al sistema.

3.7. Método de la mancha

Este método consiste en la observación de las manchas formadas por una gota de muestra (crudo + tolueno + heptano) sobre un papel de filtro. Si los asfaltenos se encuentran bien dispersos se ve una mancha de color uniforme. Si estos ya han floculado la mancha exhibe una aureola central de color más oscuro.

Las muestras de mezcla resina-asfaltenos se prepararon de la misma manera en que se utiliza para la técnica de dispersión de luz. Posteriormente se agregaron alícuotas de 0.7-1 ml de C₇ a la disolución, agitando el sistema continuamente por 1 minuto, por cada ml agregado (Gafanhao, Iglesias, & Delgado, 2008).

Una vez preparadas las disoluciones se procedió a verter 1 gota de las mezclas sobre un papel de filtro, observando el aspecto de mancha dejado por la gota. El volumen de n-heptano siguió incrementándose en las disoluciones hasta obtener en la mancha, una aureola central más oscura que indicó la precipitación de los asfaltenos.

3.8. Diseño Factorial de 3 factores

Con el objetivo de determinar qué tipo de mezcla resinas-asfaltenos es la más eficiente en términos de estabilización de asfaltenos se procedió a realizar un análisis del diseño factorial de 3 factores. En donde el factor A corresponde al tipo de resina, el factor B es la concentración de la resina en estudio y el factor C es el tipo de asfalteno. A continuación se representa la tabla del diseño factorial:

Tabla 2*Diseño factorial*

	B1		B2		B3	
	C1	C2	C1	C2	C1	C2
A1						
A2						

De acuerdo al diseño factorial se realizarán 12 pruebas, cada una con 3 réplicas. Con el objetivo de analizar el efecto de 3 tipos de resinas, cada una con 2 concentraciones diferentes en 2 tipos de asfaltenos.

Los niveles de prueba para cada factor, tanto en unidades originales como en unidades codificadas, se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 3*Niveles de prueba para cada factor.*

	Unidades originales			Unidades codificadas		
Factor	Bajo	Medio	Alto	Bajo	Medio	Alto
A	A1	-	A2	-1	-	1
B	B1	B2	B3	-1	0	1
C	C1	-	C2	-1	-	1

Mediante la tabla ANOVA, el análisis de varianza y gráficos se puede determinar cuál es el efecto que produce los factores sobre la variable respuesta, en este caso la estabilidad de los asfaltenos; estos análisis se realizaron por medio del software estadístico Statgraphics, con el diseño factorial $3 \times 2 \times 2$.

CAPITULO IV

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Obtención de muestras de resinas y asfaltenos

Para realizar el estudio de estabilidad de las resinas con respecto a los asfaltenos se trabajó con 3 tipos de crudo provenientes de los campos: Coca-Paraíso, Sacha Central y Auca. Las muestras de crudo fueron analizadas y presentan las siguientes características:

Tabla 4

Gravedad API de los crudos estudiados

Tipo de crudo	°API a 15.6°C	Procedencia
Sacha Central	25.3	Bloque 60 Sacha
Coca Paraíso	23.2	Bloque 07
Auca	22.2	Bloque 61

En la Tabla 4 se presentan valores obtenidos de densidad API mediante la norma ASTM D1298-12b.

Según la Tabla 4, los crudos de los campos Sacha Central y Coca Paraíso con 25.3 y 23.2°API, corresponde a un crudo mediano; mientras que el crudo Auca con 22.2°API se define como un crudo pesado.

A partir de un fraccionamiento previo de las muestras de crudo se obtuvo las respectivas resinas tipo I y asfaltenos, ver Figura 19. A continuación se detalla la cantidad obtenida de cada muestra:

Tabla 5

Cantidad de resinas y asfaltenos a estudiar.

	Resinas		Asfaltenos	
	Masa antes de la estufa (g)	Masa después de la estufa (g)	Masa antes de la estufa (g)	Masa después de la estufa (g)
Sacha Central	2.565	1.612	6.185	5.851
Crudo Coca Paraíso	2.701	1.759	7.189	6.413
Auca	3.516	2.478	8.525	7.418



Figura 19. Muestras de asfaltenos

Al analizar los datos de la Tabla 4, se observa que el crudo Sacha Central y Coca Paraíso presentan menores cantidades de resinas y asfaltenos con respecto al crudo

Auca, lo cual es lógico porque precisamente la cantidad de asfaltenos es el factor que relaciona la viscosidad del crudo y les da el carácter de mediano y pesado respectivamente.

Según la literatura, una de las formas para determinar si el crudo es un sistema estable o inestable es comparando la relación másica asfaltenos-resinas. En la Figura 20 se representa las regiones de estabilidad e inestabilidad, si la relación másica es menor que 0.35 se considera que el crudo es un sistema estable (Asomaning, 2003).

En la gráfica se observa los puntos que corresponden a las relaciones másicas de asfaltenos/resinas de los crudos en estudio y se determina que los tres crudos se encuentran en la región inestable; sin embargo en el crudo CP el valor de la relación As/Re se aproxima más a 0.35 a comparación los demás crudos. Por lo tanto en términos de estabilidad entre los crudos en estudio se podría considerar que el crudo CP es menos inestable.

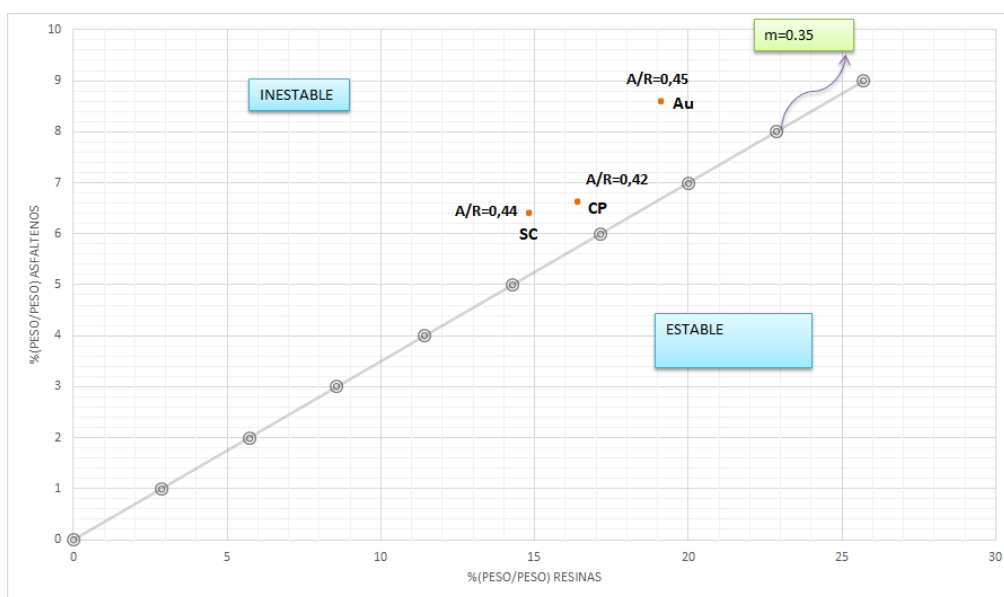


Figura 20. Estabilidad del crudo en función de la relación Asfaltenos/Resinas

4.2. Funcionamiento del equipo de dispersión de luz

Para determinar el punto de floculación de los asfaltenos de los distintos crudos estudiados fue necesario el acoplamiento de distintos materiales para la elaboración del equipo de dispersión de luz. Como se mencionó anteriormente el equipo consta de dos partes.

La Figura 21 representa la parte física del equipo, que se encuentra formado por un matraz en donde se colocó la muestra a ser analizada, constantemente en agitación. Las bombas se encargaron de la adición del solvente y la respectiva recirculación de la muestra, a medida de que fluya a través de la celda de cuarzo de 2mm de paso óptico. Todo este sistema fue conectado por medio de una tubería de teflón de 4mm de diámetro.



Figura 21. Equipo de dispersión de luz.

Por otro lado, la interfaz en LabVIEW es la parte intangible del equipo, en el cual se representa la señal detectada por la fotocelda, cuando el haz de luz del láser atraviesa la celda que contiene la muestra de asfaltenos en solución. En el programa se estableció el

valor constante (ancho de banda) para que las bombas permitan el flujo de los 14,14ml/min y 0,7ml/min de muestra y solvente en el equipo.

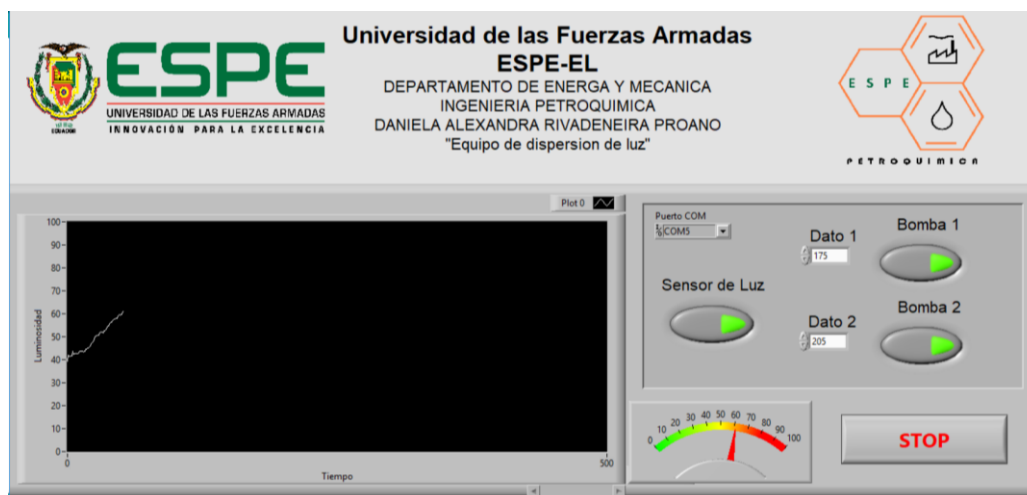


Figura 22. Representación de la señal registrada por el equipo



Figura 23. Equipo de dispersión de luz en funcionamiento.

Para determinar si el equipo funcionaba de manera correcta se procedió a realizar algunas mediciones con soluciones de asfaltenos en tolueno y la adición del solvente. Mediante el método de la mancha se pudo validar los resultados de una forma cualitativa ya que al mismo momento en que se evidenciaba el punto máximo de la curva en el programa, se podía observar en el papel filtro la formación de una aureola más oscura con respecto a las demás, lo que indica el inicio de la floculación de los asfaltenos.

4.3. Medición del blanco

Para realizar el estudio de estabilidad, primero se preparó la solución blanco de cada muestra de asfalteno y se siguió el mismo procedimiento al añadir el heptano cuya finalidad es la de provocar la formación de los flóculos de asfalteno, en este caso sin agente estabilizante. Los valores obtenidos se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 6

Punto de Floculación de asfaltenos de los crudos en estudio.

Tipo de Crudo	Heptano añadido ml	Promedio ml	Desviación estándar
Coca Paraíso	21,688	21,688	0,248
	21,992		
	21,385		
Sacha Central	22,591	22,872	0,204
	22,952		
	23,072		

Los datos se obtuvieron por medio del equipo de dispersión de luz. Mediante la tabla se puede analizar que el inicio de la floculación de los asfaltenos del crudo CP ocurrió al añadir 21,688 ml de agente precipitante, mientras que se necesitó 22,872 ml de n-heptano para observar el punto de floculación de los asfaltenos en solución del crudo SC. Por lo tanto se puede determinar que los asfaltenos del crudo SC presentan una mejor estabilidad debido a que se necesitó agregar un mayor volumen de solvente para inducir su floculación, con respecto a la muestra del crudo CP.

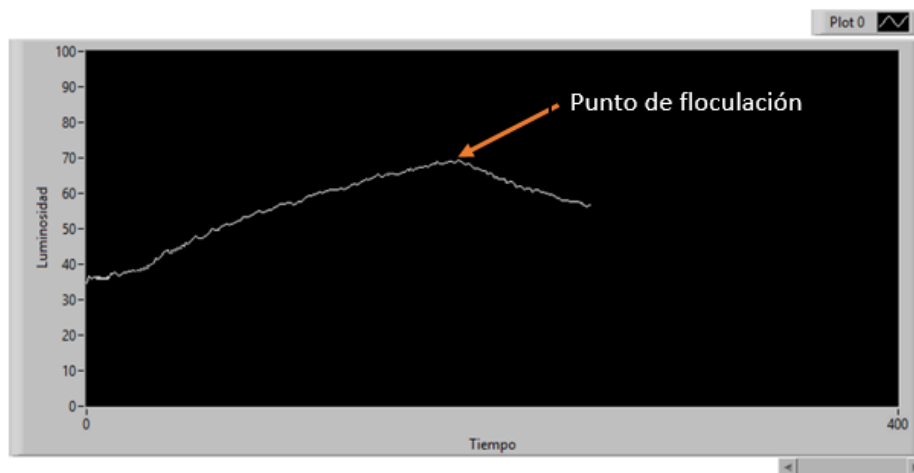


Figura 24. Umbral de floculación del asfalteno SC

Además en la Figura 25 se puede observar el inicio de floculación de los asfaltenos en solución mediante el método de la mancha, el cual fue realizado de forma simultánea en el estudio con el equipo de dispersión de luz.

El punto 1 indica que los asfaltenos se encuentran totalmente dispersos en la solución, el punto 2 representa el inicio de la floculación de los asfaltenos y en el punto 3 se observa que los asfaltenos ya han floculado.

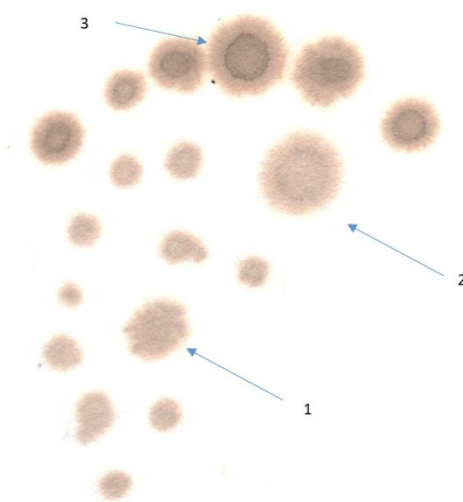


Figura 25. Prueba del método de la mancha

4.4. Estudios del efecto estabilizador de las resinas tipo I en la floculación de asfaltenos

Con el objetivo de determinar si existe un efecto estabilizador de las resinas sobre los asfaltenos se realizaron soluciones de la muestra de asfalteno con diferentes concentraciones de resinas en tolueno, las soluciones se prepararon 24 horas antes de la medición para asegurar una mejor adsorción de las resinas sobre la superficie de los asfaltenos. Luego a la muestra se adicionó el agente precipitante. El heptano al ser un solvente induce a que las resinas que se encuentran en solución con los asfaltenos se separen de ellos, por lo tanto quedarán partículas de asfaltenos libres de resinas, que serán capaces de unirse entre ellos y formar flóculos.

El umbral de floculación se define como el inicio de la formación de los flóculos y se puede medir al atravesar un haz de luz en la celda que contiene la solución, y es el punto máximo de intensidad de luz registrada por el equipo de dispersión de luz.

Para el estudio de la estabilización de las resinas sobre los asfaltenos en solución, se procedió hacer la medición del umbral de floculación, variando la concentración de resinas: 1,2 y 5 mg/ml; y se mantuvo la concentración de asfaltenos en 2mg/ml. A continuación se indican los resultados para todas las muestras en estudio.

- **Asfaltenos CP + Resinas CP**

En la Tabla 7 se indica el volumen necesario de heptano para que se registre el punto máximo de intensidad de luz en el EDL, a las concentraciones de 1,2 y 5mg/ml de resinas CP.

Tabla 7

Valores correspondientes al punto de floculación de los asfaltenos CP en presencia de resinas CP.

Solución	Solución relación Resinas CP/Asfaltenos CP	Promedio en volumen de n-heptano (ml)	Estabilización*
1	0,590	22,400 ± 0,152	3,281%
2	2,362	29,809 ± 0,159	37,444%

*el porcentaje de estabilización se calculó utilizando la ecuación 1, utilizando los datos de la tabla 6.

De acuerdo a los valores presentados en la tabla, el promedio 22,400 ml y 29,809 ml, corresponden a la cantidad de heptano agregado a la solución de asfaltenos 1 y 2 respectivamente, para alcanzar el punto de floculación. Además, al comparar los valores de estabilización se determina que al aumentar la concentración de resinas en la solución de asfaltenos, el porcentaje de estabilidad de las resinas se incrementa de igual forma.

En las Figura 26 y Figura 27 se representa el umbral de floculación de la mezcla de asfaltenos CP + resinas CP (concentración de 1,2 mg/ml) en el equipo de dispersión de luz y por el método de la mancha.

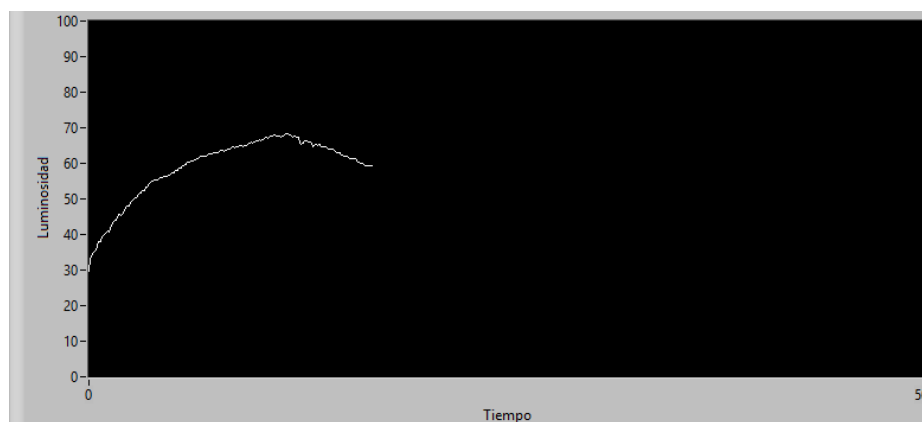


Figura 26. Umbral de floculación de Asfalteno CP + Resinas CP

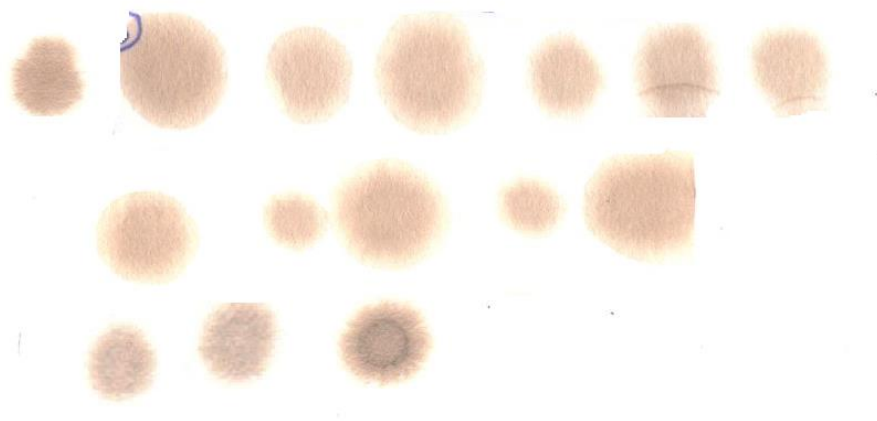


Figura 27. Método de la mancha para Asfaltenos CP + Resinas CP

- **Asfaltenos CP + Resinas SC**

En la Tabla 8 se presenta las cantidades necesarias de heptano para que se registre el punto máximo de intensidad de luz en el EDL, a las concentraciones de 1,2 y 5mg/ml de resinas SC.

Tabla 8

Valores correspondientes al punto de floculación de los asfaltenos CP en presencia de resinas SC.

Solución	Solución relación Resinas CP/Asfaltenos SC	Promedio en volumen de n- heptano (ml)	Estabilización*
1	0,563	23,031 ± 0,068	6,189%
2	2,296	30,312 ± 0,178	39,706%

*el porcentaje de estabilización se calculó utilizando la ecuación 1, utilizando los datos de la tabla 6.

Según los valores presentes en la tabla 8, el promedio 23,031 ml y 30,312 ml, corresponden al volumen de heptano agregado a la solución de asfaltenos 1 y 2 respectivamente, para alcanzar el inicio de la floculación. Además, se observa que el

valor de 6,189% corresponde al porcentaje de estabilización cuando la solución contiene 1,2 mg/ml de resinas del crudo SC; por otro lado al aumentar la concentración de resinas a 5 mg/ml, el porcentaje de estabilización se incrementa a 39,706.

En las figuras Figura 28 y Figura 29 se representa el umbral de floculación de la mezcla de asfaltenos CP + resinas SC (concentración de 1,2 mg/ml) en el equipo de dispersión de luz y por el método de la mancha.

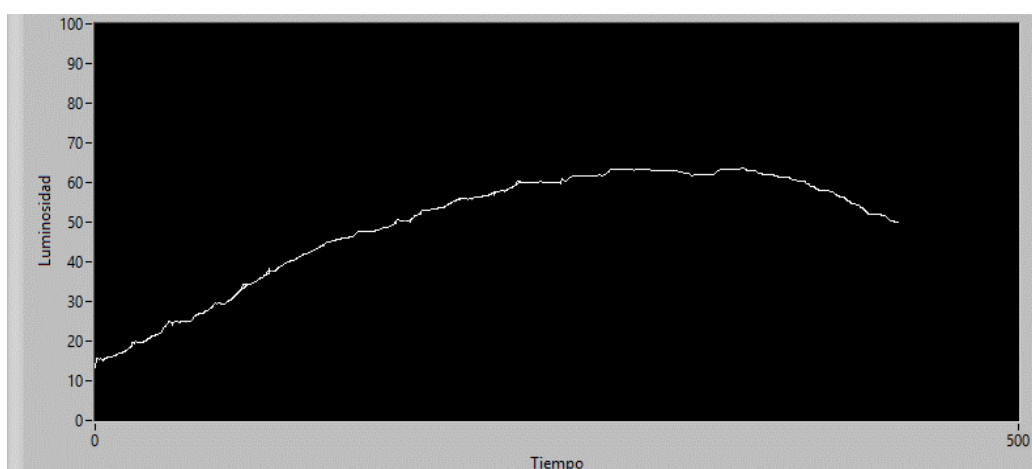


Figura 28. Umbral de floculación de Asfalteno CP + Resinas SC

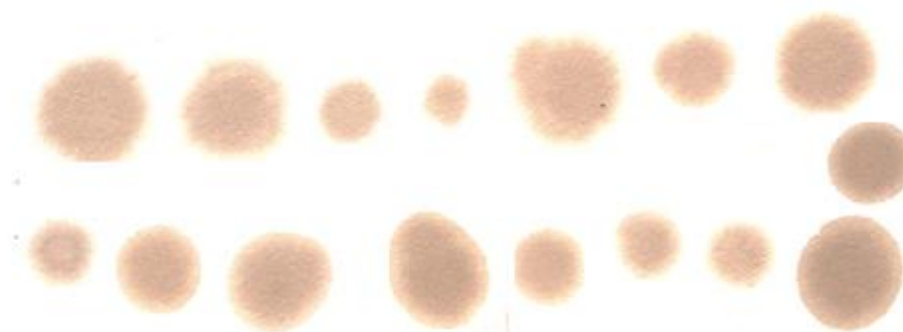


Figura 29. Método de la mancha para Asfaltenos CP + Resinas SC

- **Asfaltenos CP + Resinas Au**

En la Tabla 9 se presenta las cantidades necesarias de heptano para que se registre el punto máximo de intensidad de luz en el EDL, a las concentraciones de 1,2 y 5mg/ml de resinas Au.

Tabla 9

Valores correspondientes al punto de floculación de los asfaltenos CP en presencia de resinas Au.

Solución	Solución relación Resinas CP/Asfaltenos Au	Promedio en volumen de n-heptano (ml)	Estabilización*
1	0,610	22,632 ± 0,573	4,352%
2	2,441	25,947 ± 0,389	19,634%

*el porcentaje de estabilización se calculó utilizando la ecuación 1, utilizando los datos de la tabla 6.

Con respecto a los datos que se indican en la tabla 9, para la solución 1 que contiene 1,2mg/ml de resinas del crudo Au, el volumen promedio para alcanzar el inicio de floculación de los asfaltenos CP fue de 22,632 ml y el porcentaje de estabilización es de 4,352%. Por otro lado, se necesitó adicionar la cantidad de 25,947 ml de heptano en la solución 2 que contiene 5mg/ml de resinas Au, para alcanzar el punto de floculación; con esta concentración de resinas el efecto de estabilización fue de 19,634%, porcentaje mayor al observado con la anterior concentración.

En las figuras Figura 30 Figura 31 se representa el umbral de floculación de la mezcla de asfaltenos CP + resinas Au (concentración de 5 mg/ml) en el equipo de dispersión de luz y por el método de la mancha.

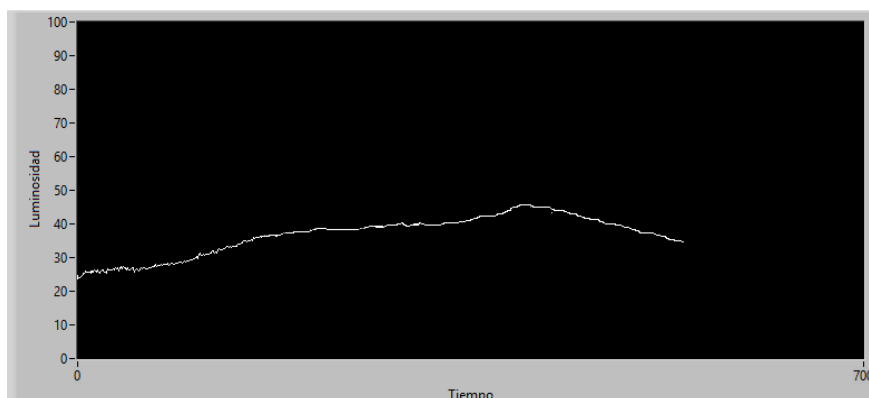


Figura 30. Umbral de floculación de Asfalteno CP + Resinas Au

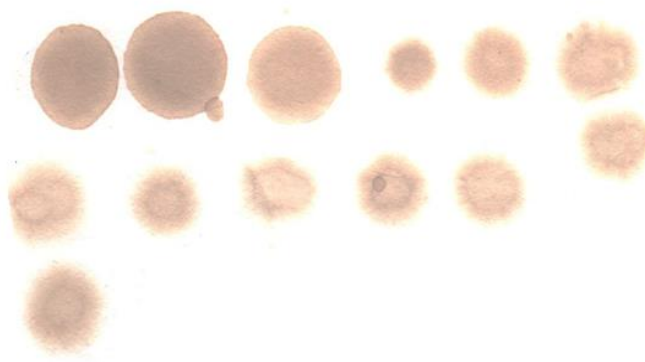


Figura 31. Método de la mancha para Asfaltenos CP + Resinas Au

- **Asfaltenos SC + Resinas CP**

En la Tabla 10 se indica las cantidades necesarias de heptano para que se registre el punto máximo de intensidad de luz en el EDL, a las concentraciones de 1,2 y 5mg/ml de resinas CP.

Tabla 10

Valores correspondientes al punto de floculación de los asfaltenos SC en presencia de resinas CP.

Solución	Solución relación Resinas SC/Asfaltenos CP	Promedio en volumen de n-heptano (ml)	Estabilización*
1	0,630	24,111 ± 0,116	5,419%

CONTINÚA



2	2,465	32,787 ± 0,152	43,353%
---	-------	----------------	---------

*el porcentaje de estabilización se calculó utilizando la ecuación 1, utilizando los datos de la tabla 6.

De acuerdo a los valores presentados en la tabla 10, el volumen promedio de 24,111 ml y 32.787 ml, corresponden a la cantidad de n-heptano agregado a la solución de asfaltenos 1 y 2 respectivamente, para conseguir el umbral de floculación. Además, se observa que si se aumenta la concentración de resinas del crudo CP de 1,2mg/ml a 5 mg/ml, el porcentaje de estabilización se incrementa de la misma manera de 5,419% a 43,353%.

En las figuras Figura 32 y Figura 33 se representa el umbral de floculación de la mezcla de asfaltenos SC + resinas CP (concentración de 1,2 mg/ml) en el equipo de dispersión de luz y por el método de la mancha.

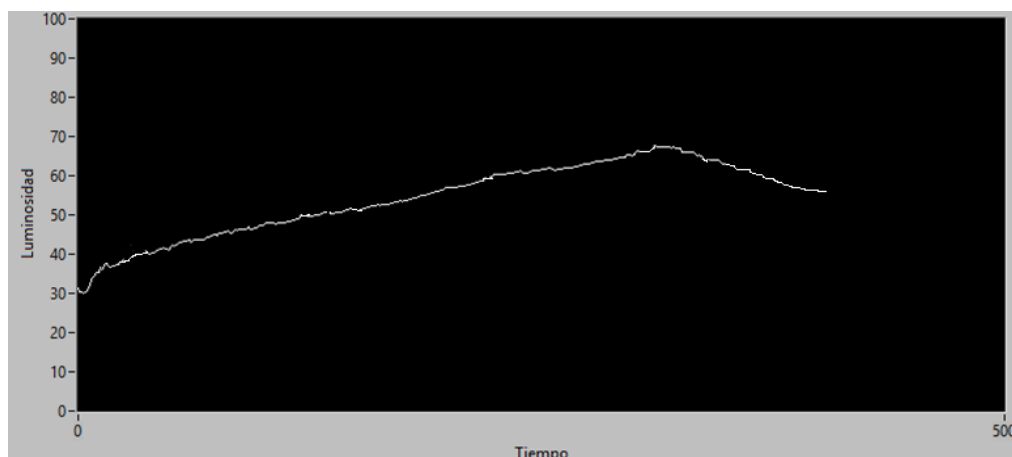


Figura 32. Umbral de floculación de Asfalteno SC + Resinas CP

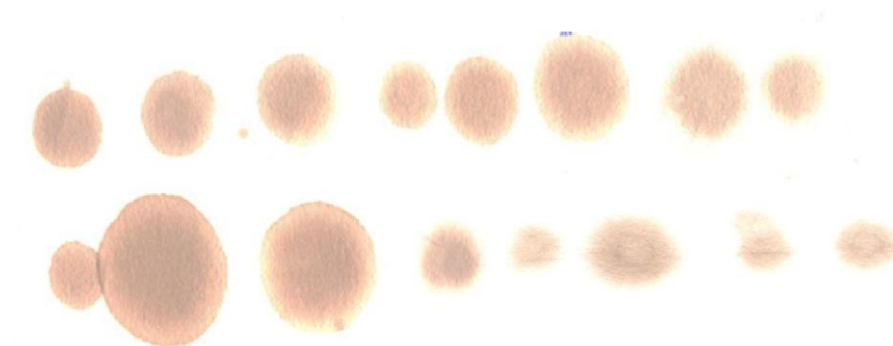


Figura 33. Método de la macha Asfalteno SC + Resinas CP

- **Asfaltenos SC + Resinas SC**

En la Tabla 11 se presentan las cantidades de heptano adicionado para que se registre el punto máximo de intensidad de luz en el EDL, a las concentraciones de 1,2 y 5mg/ml de resinas SC.

Tabla 11

Valores correspondientes al punto de floculación de los asfaltenos SC en presencia de resinas SC

Solución	Solución relación Resinas SC/Asfaltenos SC	Promedio en volumen de n-heptano (ml)	Estabilización*
1	0,612	23,825 ± 0,152	4,166%
2	2,439	31,505 ± 0,188	37,745%

*el porcentaje de estabilización se calculó utilizando la ecuación 1, utilizando los datos de la tabla 6.

Según los valores de la tabla, en la solución 1 fue necesario agregar un volumen de 23,825 ml de agente precipitante para que el EDL registre el punto máximo de intensidad de luz, de igual forma en la solución 2 se añadió 31,505 ml de heptano. Asimismo se observa que el valor de 4,166 % corresponde al porcentaje de estabilización cuando la

solución contiene 1,2 mg/ml de resinas del crudo SC y al aumentar la concentración de resinas a 5 mg/ml, el porcentaje de estabilización se incrementa a 37,745 %.

En las figuras Figura 34 y Figura 35 se representa el umbral de floculación de la mezcla de asfaltenos SC + resinas SC (concentración de 5 mg/ml) en el equipo de dispersión de luz y por el método de la mancha.

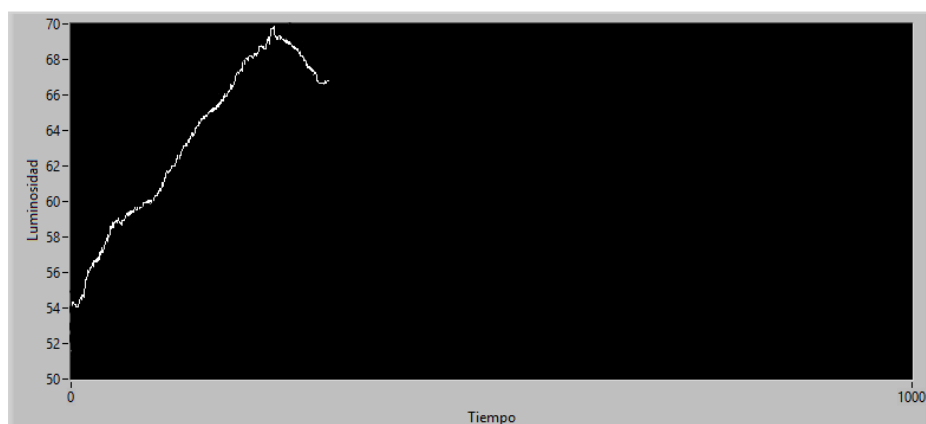


Figura 34. Umbral de floculación de Asfalteno SC + Resinas SC

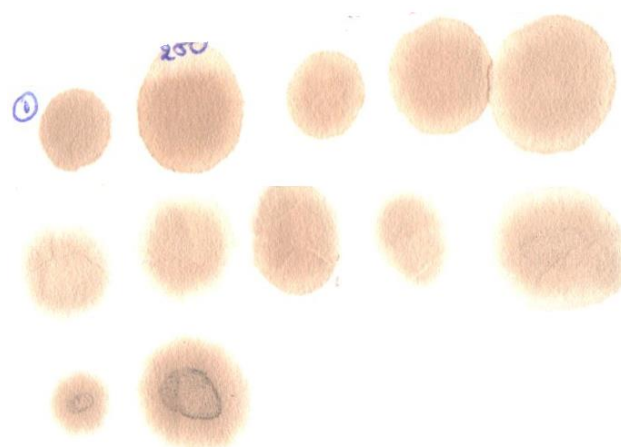


Figura 35. Método de la mancha para Asfaltenos SC + Resinas SC

- **Asfaltenos SC + Resinas Au**

En la tabla Tabla 12 se presenta el volumen de heptano que se adicionó en la solución para que se registre el punto máximo de intensidad de luz, a las concentraciones de 1,2 y 5mg/ml de resinas Au.

Tabla 12

Datos correspondientes al punto de floculación de los asfaltenos SC en presencia de resinas Au.

Solución	Solución relación Resinas SC/Asfaltenos Au	Promedio en volumen de n-heptano (ml)	Estabilización*
1	0,610	24,391 ± 0,204	6,643%
2	2.430	29,105 ± 0,170	27,253%

*el porcentaje de estabilización se calculó utilizando la ecuación 1, utilizando los datos de la tabla 6.

Según los resultados de la tabla el valor de 24,391 ml y 29,105 ml indican la cantidad de heptano agregado a la solución de asfaltenos que contienen 1,2 mg/ml y 5mg/ml de resinas Au respectivamente, para alcanzar el punto de floculación. Además, se observa que el valor de 6,643% corresponde al porcentaje de estabilización en la solución 1 y en la solución 2 el porcentaje de estabilización se incrementa a 27,253%.

En las figuras Figura 36 y Figura 37 se representa el umbral de floculación de la mezcla de asfaltenos SC + resinas Au (concentración de 5 mg/ml) en el EDL y por el método de la mancha.

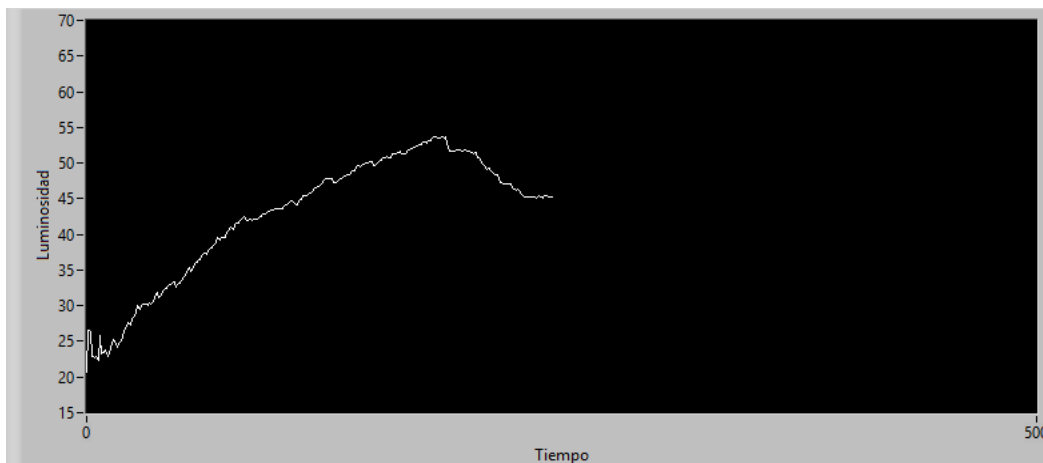


Figura 36. Umbral de floculación de Asfalteno SC + Resinas Au

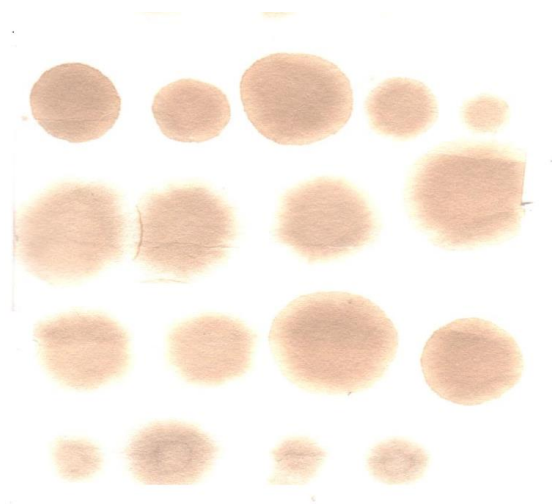


Figura 37. Método de la macha del Asfalteno SC + Resinas Au

Con base a los resultados se puede corroborar lo que indica Murzacov en 1981, donde afirma que el efecto de estabilización de las resinas sobre los asfaltenos en solución se incrementa al aumentar la concentración de resinas. Si analizamos los datos de las tablas 7-12, identificamos que al aumentar la concentración de resinas en los distintos sistemas evaluados el umbral de floculación de los asfaltenos se incrementa de igual forma, de esta manera se observa el poder estabilizante de las resinas sobre los asfaltenos en solución.

Tomando en cuenta los valores de la tabla 10, se determina que las resinas provenientes del crudo Coca Paraíso tienen un mejor efecto de estabilización en el umbral de floculación de los asfaltenos de crudo Sacha Central en comparación con las resinas procedentes de su mismo crudo; este resultado coincide con lo encontrado en la literatura en donde se señala que las resinas originarias de crudos estables tienen un mejor efecto de estabilización sobre otras superficies de crudos. Por lo tanto el uso de la técnica de dispersión de luz en los estudios de estabilidad de los asfaltenos en solución permitió determinar el umbral de floculación de los mismos.

4.5. Diseño Experimental

- **Análisis de varianza**

En el software Statgraphics se procedió a realizar el diseño factorial 3x2x2 para determinar qué factor (tipo de asfalteno, resina o concentración de resina) tiene mayor significancia sobre la variable respuesta, es decir, la estabilidad.

En la Tabla 13 se presentan los valores de estabilidad (calculados mediante la ecuación 1) para cada mezcla de resinas y asfaltenos, con 3 réplicas.

Tabla 13

Valores del porcentaje de estabilidad para cada mezcla

	Resina CP		Resina SC		Resina Au	
	1mg/ml	5mg/ml	1mg/ml	5mg/ml	1mg/ml	5mg/ml
Asfalteno CP	2,421	36,848	5,845	38,946	4,357	17,160
	3,281	37,009	6,606	40,882	1,114	20,387
	4,142	38,475	6,117	39,453	7,585	21,356

CONTINÚA 

Asfalteno SC	4,875	44,051	3,243	38,842	5,691	26,278
	6,099	42,775	4,467	37,526	7,833	27,395
	5,283	43,234	4,789	36,868	6,405	28,084

Estos valores fueron ingresados en el software, y se obtuvieron los siguientes resultados.

Tabla 14

ANOVA para la estabilidad de los asfaltenos

Fuente	Suma de Cuadrados	GI	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Asfaltenos	47,4239	1	47,4239	5,90	0,0218
B:Resinas	378,285	1	378,285	47,04	0,0000
C:Concentración	7681,09	1	7681,09	955,17	0,0000
AB	1,51052	1	1,51052	0,19	0,6680
AC	20,0779	1	20,0779	2,50	0,1253
BB	99,3933	1	99,3933	12,36	0,0015
BC	495,505	1	495,505	61,62	0,0000
Error total	225,164	28	8,04157		
Total (corr.)	8948,45	35			

R-cuadrada = 97,4838 %

R-cuadrada (ajustada por g.l.) = 96,8547 %

Error estándar del est. = 2,83577

Error absoluto medio = 1,94622

Estadístico Durbin-Watson = 2,19279 (P=0,6936)

Autocorrelación residual de Lag 1 = -0,101832

La tabla ANOVA distribuye la variabilidad de la estabilidad de los asfaltenos en fracciones separadas para cada uno de los efectos. La prueba de significancia estadística de cada efecto se realiza comparando su cuadrado medio y un estimado del error experimental. Los efectos A, B, C, BB, BC tienen un valor-P menor que 0,05, demostrando que son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95,0%. El factor que tiene mayor significancia sobre la estabilidad es la concentración, seguido de la interacción de los factores BC, es decir la concentración de las resinas.

El estadístico R-Cuadrada señala que el modelo, así ajustado, explica 97,4838% de la variabilidad en estabilidad. El estadístico R-cuadrada ajustada, que es más adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes, es 96,8547%. El error estándar del estimado muestra que la desviación estándar de los residuos es 2,83577. El error medio absoluto (MAE) de 1,94622 es el valor promedio de los residuos.

- **Análisis de efectos estandarizados.**

En la figura Figura 38 se muestra la gráfica de probabilidad normal, que estudia los efectos que producen cada factor y su interacción en la estabilidad de los asfaltenos. Los efectos que se encuentran más distantes de la línea son considerados estadísticamente significativos. En este caso el factor que tiene mayor importancia significativa es la concentración de las resinas.

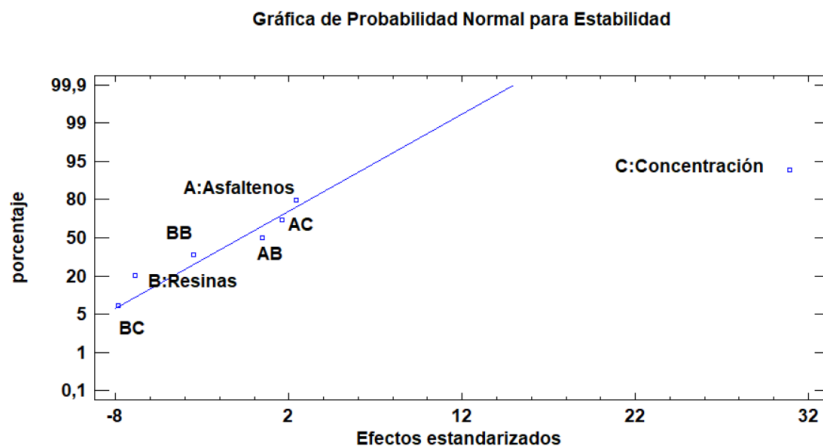


Figura 38. Gráfica de efectos estandarizados

En la Figura 39 se representa el diagrama de Pareto para los efectos estandarizados, en el cual se observa que el factor C que corresponde a la concentración de las resinas es el factor que más influye en términos de estabilidad de los asfaltenos, por lo tanto al aumentar la concentración de las resinas en la solución, la estabilidad aumenta significativamente.

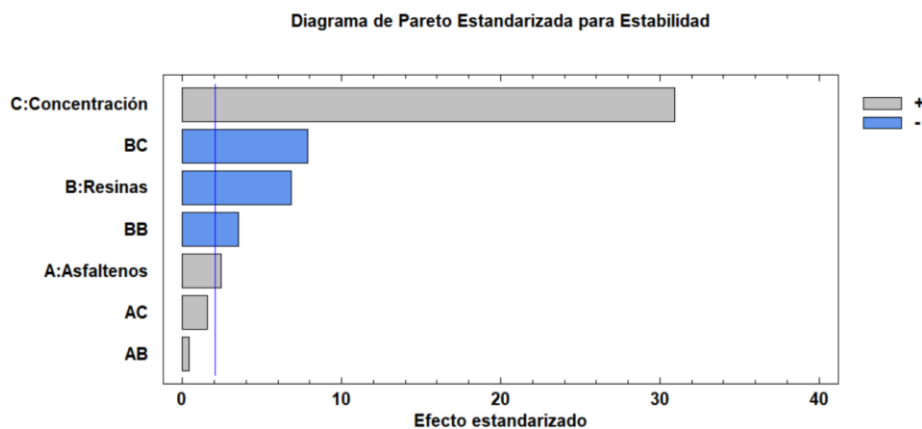


Figura 39. Diagrama de Pareto para la estabilidad de asfaltenos

- **Optimización de respuesta**

Esta tabla indica la combinación de los niveles de los factores, la cual maximiza la estabilidad de los asfaltenos. El valor óptimo para la estabilización es de 43,2051%.

Tabla 15

Optimización de la estabilidad

<i>Factor</i>	<i>Bajo</i>	<i>Alto</i>	<i>Óptimo</i>
A: Asfaltenos	-1,0	-1,0	1,0
B: Resinas	-1,0	0,0	-1,0
C: Concentración	-1,0	1,0	1,0

De acuerdo a la Tabla 3, y según las unidades codificadas de la tabla 15:

- En el factor A el valor 1 corresponde a los asfaltenos del crudo Sacha Central.
- En el factor B el valor -1 corresponde a las resinas del crudo Coca Paraíso.
- En el tercer C el valor 1 corresponde a la concentración 5mg/ml de resinas.

En base a los resultados la solución que posee una mejor estabilización es la combinación de los asfaltenos Sacha Central y las resinas Coca Paraíso con una concentración de 5mg/ml. El resultado es lógico, debido a que en la figura **Figura 20** se estableció que el sistema menos inestable es el crudo Coca Paraíso, por lo tanto las resinas que pertenecen a este crudo son mejores estabilizando a los asfaltenos y evitando su pronta floculación y posterior precipitación.

De acuerdo a los valores presentados en la tabla Tabla 13, la solución formada por asfaltenos CP y resinas Au (en cualquiera de las dos concentraciones) presentan los más

bajos porcentajes de estabilidad. Es decir que en el momento en que se adiciono el agente precipitante, las resinas provenientes del crudo inestable Au se desprendieron fácilmente de los asfaltenos dejándolos libres y de esta manera se dio el inicio al proceso de floculación.

Según la investigación del señor Clavijo en su TDG, se determinó que las resinas del crudo Coca Paraíso poseen hidrocarburos de ácidos carboxílicos que permiten una mayor interacción con los asfaltenos y a su vez inhiben su pronta floculación.

Además las resinas tipo I de cada crudo presentan estructuras más pequeñas y más aromáticas por lo tanto son capaces de adsorberse en los micro poros de los asfaltenos, motivo por el cual tienen una mejor interacción con esta fracción del crudo.

CAPÍTULO V

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1. Conclusiones

- Se realizó el diseño y construcción del equipo de dispersión de luz que permitió la visualización inmediata de las curvas de intensidad de luz para cada mezcla, es decir el umbral de floculación a través de la interfaz. De la misma forma, fue posible controlar el encendido y apagado del láser para que el haz de luz se disperse al atravesar la solución que fluye en la celda de cuarzo.
- Mediante la comunicación del software Arduino y LabVIEW fue posible diseñar la interfase del equipo de dispersión luz, la que permitió la adición del agente precipitante a 0,7 ml/min y la recirculación de la solución a 14,14ml/min, por medio del accionamiento de las bombas. La cantidad n-heptano agregado fue el adecuado para inducir la formación de flóculos en la solución de asfaltenos, resultando soluciones lo suficientemente claras para permitir el paso de luz hacia el detector.
- El equipo de dispersión de luz fue viable para realizar estudios de estabilidad de mezclas resinas-asfaltenos, se determinó que el efecto de la concentración de resinas es proporcional al volumen de agente precipitante, porque al aumentar la concentración de las resinas se necesita un mayor volumen de n-heptano para provocar el umbral de floculación de los asfaltenos en solución.

- A través del método de la mancha se logró validar de una manera cualitativa los resultados obtenidos mediante del equipo de dispersión de luz, porque al momento que se registraba el punto máximo de intensidad de luz en el equipo, se observó el inicio de la floculación en el papel filtro en todas las soluciones en estudio.
- Mediante el diseño experimental se evaluó el efecto de las variables independientes que influyen en la estabilidad de los diferentes asfaltenos en solución, determinando que el factor predominante es la concentración, seguido del tipo de resina y por último el tipo de asfalteno en estudio. La concentración de 5mg/ml de resinas permitió una mayor estabilización en todas las soluciones en estudio.
- De acuerdo a los resultados obtenidos, se estableció que la mezcla de asfaltenos del crudo Sacha Central y las resinas del crudo Coca-Paraíso con una concentración de 5mg/ml, presentan la estabilidad más significativa con el 43,353%, esto se debe a que las resinas provienen de un crudo menos inestable, por lo que inhibe la floculación y posterior deposición de los asfaltenos. En conclusión esta mezcla es la más favorable en términos de estabilidad.
- La mezcla de asfaltenos del crudo Coca-Paraíso y resinas del crudo Auca presentaron una estabilidad del 4,352% y 19,634% a concentraciones de 1,2mg/ml y 5mg/ml respectivamente, siendo las más bajas en comparación de las demás mezclas de crudos. Por lo tanto la mezcla de estos crudos

puede ocasionar problemas de precipitación y acumulación de asfaltenos en las distintas etapas del tratamiento del crudo.

5.2. Recomendaciones

- Mejorar el equipo de dispersión de luz para eliminar el ruido proveniente del funcionamiento de las bombas, al momento de detectar la señal de intensidad de luz.
- Se recomienda realizar un estudio del efecto de las resinas tipo I sobre la estabilidad de los asfaltenos en el crudo.
- Se propone realizar el mismo estudio de estabilidad de mezclas resinas-asfaltenos pero con crudos que tenga una diferencia significativa en su gravedad API, para determinar si las resinas provenientes de un crudo extra pesado son capaces o no de estabilizar de una mejor manera a otros crudos.
- Se sugiere determinar el umbral de floculación de las diferentes mezclas con otras concentraciones de resinas, para obtener mejores resultados en términos de estabilización.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abdullah, A. (2004). Oil Refining and Products. In *Encyclopedia of Energy* (Vol. 4, pp. 715–729). doi: 10.1016/B0-12-176480-X/00259-X

Akbarzadeh, K., Hammami, A., Kharrat, A., Zhang, D., Allendon, S., Creek, J., ... Solbakken, T. (2007). Los asfaltenos: Problemáticos pero ricos en potencial. *Oilfield Review*, 24–47.

Asomaning, S. (2003). Test methods for determining asphaltene stability in crude oils. *Petroleum Science and Technology*, 21(3–4), 581–590. doi: 10.1081/LFT-120018540

Caballero, V. (2010). *Estudio de la cinética de agregación de asfaltenos Furrial y Carabobo a partir de la medida de dispersión dinámica de luz en función del tiempo*. Universidad Central de Venezuela.

Carnahan, N., Salager, J.-L., Antón, R., & Dávila, A. (1999). Properties of Resins Extracted from Boscan Crude Oil and Their Effect on the Stability of Asphaltenes in Boscan and Hamaca Crude Oils. *Energy & Fuels*, 13, 309–314.

Chugani, M. L., Samant, A. R., & Cerna, M. (1998). *LabVIEW signal processing*. Recuperado: 18/05/2019 Obtenido de: <https://books.google.es/books?id=zFeEyaLK6xsC>

Delgado, J. G. (2006). *Asfaltenos: composición, agregación, precipitación*, (Vol. 1). Recuperado: 28/11/2018 Obtenido de: <http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S369A.pdf>

- Doryani, H., Malayeri, M. R., & Riazi, M. (2018). Precipitation and deposition of asphaltene in porous media: Impact of various connate water types. *Journal of Molecular Liquids*, 258(2017), 124–132. doi: 10.1016/j.molliq.2018.02.124
- Escobedo, J., & Mansoori, G. (1994). *Theory of viscosity as a criterion for detection of onset of asphaltene flocculation*. Recuperado: 15/05/2018 Obtenido de: <https://www.osti.gov/servlets/purl/397987>
- Faraco, A. (2011). *Caracterización de biomarcadores en crudos y en resinas tipo I , co-precipitadas con la fracción de asfaltenos*. Universidad Central de Venezuela, Caracas.
- Fotland, P., Anfindsen, H., & Fadnes, F. H. (1993). Detection of asphaltene precipitation and amounts precipitated by measurement of electrical conductivity. *Fluid Phase Equilibria*, 82, 157–164. doi: 10.1016/0378-3812(93)87139-R
- Gafanhao, M., Iglesias, E., & Delgado, J. (2008). Determining the precipitation point in Venezuelan crude asphaltenes. *Ciencia e Ingeniería*, 29(3), 225–232.
- Gharbi, K., Benyounes, K., & Khodja, M. (2017). Removal and prevention of asphaltene deposition during oil production: A literature review. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 158, 351–360. doi: 10.1016/j.petrol.2017.08.062
- Gutiérrez, H., & Vara, R. (2008). *Análisis y diseño de experimentos* (Second; M.-H. INTERAMERICANA, Ed.).
- Hung, J., Castillo, J., & Reyes, A. (2005). Kinetics of Asphaltene Aggregation in Toluene–Heptane Mixtures Studied By Confocal Microscopy. *Energy & Fuels*, 19(3), 898–904. doi: 10.1021/ef0497208

- Ilyin, S., Arinina, M., Polyakova, M., Bondarenko, G., Konstantinov, I., Kulichikhin, V., & Malkin, A. (2016). Asphaltenes in heavy crude oil: Designation, precipitation, solutions, and effects on viscosity. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 147, 211–217. doi: 10.1016/j.petrol.2016.06.020
- Laux, H., Rahimian, I., & Butz, T. (1997). Thermodynamics and mechanism of stabilization and precipitation of petroleum colloids. *Fuel Processing Technology*, 53(1–2), 69–79. doi: 10.1016/S0378-3820(97)00037-4
- León, O., Contreras, E., Rogel, E., Dambakli, G., Acevedo, S., Carbognani, L., & Espidel, J. (2002). Adsorption of Native Resins on Asphaltene Particles: A Correlation between Adsorption and Activity. *Langmuir*, 18(13), 5106–5112. doi: 10.1021/la011394q
- Liao, Z., & Geng, A. (2000). Asphaltenes in oil reservoir recovery. *Chinese Science Bulletin*, 45(8), 682–688. doi: 10.1007/BF02886171
- Lira-Galeana, C., & Hammami, A. (2000). Chapter 21 Wax Precipitation from Petroleum Fluids: A Review. In *Developments in Petroleum Science* (Vol. 40). doi: 10.1016/S0376-7361(09)70292-4
- Marcano, F. (2012). *Évaluation de paramètres structuraux des asphaltènes et de leurs effets sur les propriétés physiques et chimiques des bruts*. Université De Pau Et Des Pays De L ' Adour.
- Medina, J. E. (2009). *Estudio del efecto de las resinas I y II como agente estabilizante de los asfaltenos en solución*. Universidad Central de Venezuela.
- Millahual, C. P. (2017). *Arduino - de cero a experto: proyectos prácticos - electrónica*,

hardware y programación (RedUsers, Ed.). Recuperado: 11/04/2019 Obtenido de:
<https://books.google.com.ec/books?id=8PiEDwAAQBAJ>

Mullins, O. C., Sheu, E. Y., Hammami, A., & Marshall, A. G. (2007). *Asphaltenes, Heavy Oils and Petroleomics* (Springer). doi: 10.1007/0-387-68903-6

Navarro, L., Álvarez, M., Grosso, J., & Navarro, U. (2004). 06/02049 Separation and characterization of resins and asphaltenes from Castilla crude oil. Evaluation of its molecular interaction. *Fuel and Energy Abstracts*, 47(5), 317–318. doi: 10.1016/S0140-6701(06)82057-6

Oliensis, G. (1993). A qualitative test for determining the degree of heterogeneity of asphalts. *Proc., American Society for Testing and Materials*, 33, 715–728.

Padilla, D., & Watt, K. (2012). *Precipitación de asfaltenos: Técnicas de predicción y control Asphaltene precipitation: Prediction and Control Techniques*.

Paridar, S., Solaimany Nazar, A. R., & Karimi, Y. (2018). Experimental evaluation of asphaltene dispersants performance using dynamic light scattering. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 163, 570–575. doi:10.1016/j.petrol.2018.01.013

Ramirez, M. M. (2017). Chapter 2 - Asphaltenes. In M. M. Ramirez-Corredores (Ed.), *The Science and Technology of Unconventional Oils* (pp. 41–222). doi: 10.1016/B978-0-12-801225-3.00002-4

Rogel, E., & León, O. (2001). Study of the adsorption of alkyl-benzene-derived amphiphiles on an asphaltene surface using molecular dynamics simulations. *Energy & Fuels*, 15(5), 1077–1086. doi: 10.1021/ef000152f

- Rogel, E., Ovalles, C., Vien, J., & Moir, M. (2016). Asphaltene characterization of paraffinic crude oils. *Fuel*, 178(March), 71–76. doi: 10.1016/j.fuel.2016.03.030
- Roldán, J. (2013). *Energías renovables. Lo que hay que saber* (Ediciones Paraninfo, Ed.). España.
- Saeedi, A., & Badizad, M. (2017). Inhibiting asphaltene precipitation from Iranian crude oil using various dispersants: Experimental investigation through viscometry and thermodynamic modelling. *Fluid Phase Equilibria*, 442, 104–118. doi: 10.1016/j.fluid.2017.03.020
- Shadman, M. M., Dehaghani, A. H., & Badizad, M. H. (2017). How much do you know about the methods for determining onset of asphaltene precipitation? *Petroleum*, 3(3), 287–291. doi: 10.1016/j.petlm.2016.08.011
- Shadman, M. M., Dehghanizadeh, M., & Saeedi, A. H. (2013). *An Investigation of the Effect of Aromatic , Anionic and Nonionic Inhibitors on the Onset of Asphaltene Precipitation*. 1(1), 1–12.
- Speight, J. G. (2003). The chemistry and technology of petroleum. *Fuel Processing Technology*, 5(3–4), 325–326. doi: 10.1016/0378-3820(82)90026-1
- Speight, J. G. (2016). Asphalt Materials Science and Technology. In *Asphalt Materials Science and Technology*. doi: 10.1016/B978-0-12-800273-5.00011-8
- Tissot, B. P., & Welte, D. H. (2013). *Petroleum formation and occurrence*. Recuperado: 15/05/2018 Obtenido de: <https://books.google.com.ec/books?id=avLxCAAQBAJ>

ANEXOS



ESPE

UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS

INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA

CARRERA DE INGENIERÍA PETROQUÍMICA

CERTIFICACIÓN

Se certifica que el presente trabajo fue desarrollado por la señorita: DANIELA ALEXANDRA RIVADENEIRA PROAÑO.

En la ciudad de Latacunga, a los 27 días del mes de junio del 2019.

Aprobado por:



MSc. Eduardo D. Luna

DIRECTOR DEL PROYECTO


Ph.D. Roman Rodríguez

DIRECTOR DE CARRERA

Certificado por:


Abg. Darwin Albán

SECRETARIO ACADÉMICO

