



UNIVERSIDAD DE ORIENTE
NÚCLEO DE SUCRE
ESCUELA DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

OPTIMIZACIÓN QUIMIOMÉTRICA DE MUESTRAS CONTROL A TRAVÉS DE
MÉTODOS ANALÍTICOS SELECCIONADOS EN LA SECCIÓN DE ENSAYOS
FÍSICOS DEL LABORATORIO REFINERÍA PUERTO LA CRUZ

DELVALLE CHIQUINQUIRÁ OLIVIER SUCRE

TRABAJO DE GRADO PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA
OPTAR AL TÍTULO DE LICENCIADO EN QUÍMICA

CUMANÁ, 2018



UNIVERSIDAD DE ORIENTE
NÚCLEO DE SUCRE
ESCUELA DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

OPTIMIZACIÓN QUIMIOMÉTRICA DE MUESTRAS CONTROL A TRAVÉS DE
MÉTODOS ANALÍTICOS SELECCIONADOS EN LA SECCIÓN DE ENSAYOS
FÍSICOS DEL LABORATORIO REFINERÍA PUERTO LA CRUZ
(Modalidad: Tesis de grado)

DELVALLE CHIQUINQUIRÁ OLIVIER SUCRE

TRABAJO DE GRADO PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA
OPTAR AL TÍTULO DE LICENCIADO EN QUÍMICA

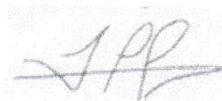
CUMANÁ, 2018

OPTIMIZACIÓN QUIMIOMÉTRICA DE MUESTRAS CONTROL A TRAVÉS DE
MÉTODOS ANALÍTICOS SELECCIONADOS EN LA SECCIÓN DE ENSAYOS
FÍSICOS DEL LABORATORIO REFINERÍA PUERTO LA CRUZ

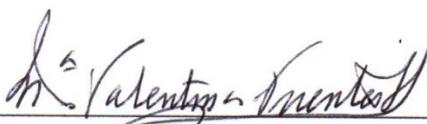
APROBADO POR:



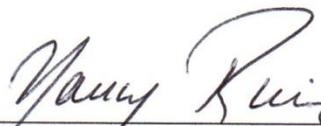
Prof. Albertina Ferreira
Asesora



Lcdo. Jorge Madrid
Coasesor



Profa. María Valentina Fuentes
Jurado Principal



Profa. Nancy Ruiz
Jurado Principal

ÍNDICE

	Pág.
DEDICATORIA	I
AGRADECIMIENTOS	II
LISTA DE TABLAS	III
LISTA DE FIGURAS.....	V
LISTA DE ABREVIATURAS.....	VI
RESUMEN	VII
INTRODUCCIÓN	1
Composición química del petróleo	1
Ensayos físicos aplicados al petróleo y sus derivados.....	2
Aseguramiento de la calidad de los resultados de los métodos de ensayo	7
Muestras control y quimiometría.....	8
METODOLOGÍA	12
Muestreo	12
Determinación de la gravedad API según la Norma ASTM D1298–12b.....	13
Determinación del contenido de sal en crudo (método electrométrico) según la Norma ASTM D3230–13	14
Determinación del contenido de agua por destilación según la Norma ASTM D4006–16	14
Determinación del contenido de agua y sedimento por centrifugación según la Norma ASTM D4007–11	15
Determinación del contenido de sedimento por extracción según la Norma ASTM D473–07.....	15
Destilación atmosférica según la Norma ASTM D86–16a	15
Determinación de la viscosidad cinemática según la Norma ASTM D445–15a.....	16
Optimización quimiométrica de las muestras control.....	16
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	18
Gravedad API	18
Contenido de agua por destilación.....	21
Contenido de agua y sedimento por centrifugación.....	22
Sedimento por extracción	25
Viscosidad cinemática	27

Contenido de sal.....	30
Destilación atmosférica.....	34
CONCLUSIONES.....	43
RECOMENDACIONES.....	44
REFERENCIAS.....	45
APÉNDICES.....	51
ANEXO A.....	55

DEDICATORIA

En un principio pensé que mis palabras aquí serían muy breves, pero no puedo dejar de intentar mencionar a todas aquellos seres que hicieron especial este camino. Dedico, no solo este trabajo, sino todo el trayecto transcurrido a:

Jehová, por concederme el don de la vida y el privilegio sin igual de conocerte y servirte. Todo lo que viví en este tiempo me ha mostrado tu amor sincero y tiernos cariños. Serás siempre mi Amigo, mi Padre y mi Dios.

Mis padres, Vicente y Vidalina, por darme la vida y su apoyo incondicional. Sin su ayuda y cuidados no podría haber llegado hasta acá. A mis hermanos, Natalia y José Vicente, y a mis abuelos, Lupe y Lolo, por ser quienes me motivan a superarme. Los amo.

Mi amada amiga, María Emilia, tú sin duda me has cuidado, guiado, motivado a seguir adelante y a siempre levantarme cuando he caído. Eres un auténtico regalo de Jehová.

Aquellos que convivieron directamente conmigo y se convirtieron en grandes amistades, principalmente: Mersymar Acosta, Oscarly Guzmán, Yunnellys González y Edmi Avile.

Todo el que me mostró su hospitalidad generosa, especialmente a Chela; eres un ejemplo de mujer para mí. Creo que no podré pagarte todo lo que hiciste por mí. Igualmente a Olivia de Rojas (por su gran amor y muestra de bondad), Moisés Rojas (porque me fue grata tu compañía en las mañanas) y Josué Rojas (por tu sincera amistad y disposición a ayudarme). También a las familias Anderson Cordero, Cordero Mieres, Brito-Barreto, Benítez Martínez, Rodríguez Rincones y García Herrera. A todos ustedes muchas gracias.

Mis amigos, Stephany Albornoz, Miguel Brito, Albert García, Ana García, Numidia Hernández, Luisa Romero y Rosanny Ramírez. Aprecio y valoro todo lo que cada uno de ustedes ha hecho por mí. Los quiero muchísimo.

Muchos más quedarán en el anonimato, no obstante, ustedes saben que están entre estas líneas, en mi mente y en mi corazón.

AGRADECIMIENTOS

A:

La Profa. Albertina Ferreira, por todo el apoyo, cariño y confianza que me ha brindado, además de su valiosa y oportuna orientación. Al Lcdo. Jorge Madrid, por darme la oportunidad de trabajar a su lado, llevándome a grandes aprendizajes.

La Dra. Shailili Moreno, no solo por toda la ayuda y conocimiento que me inculcó durante la carrera y en la preparación de este trabajo, sino porque desde el principio me ha animado a confiar en mí misma, motivándome siempre a ser mejor cada día. Mil gracias.

PDVSA Refinación Oriente, por darme la oportunidad de capacitarme y desarrollarme en el ámbito laboral, además de financiar gran parte de este proyecto. También al personal del Laboratorio RPLC: Yanalí Rodríguez, Rohelxie Marín, Víctor Lías, Willian Rodríguez, Anibal Vallejo, Jean Cumare, Carlos Tovar, Freddy González y Jesús Oliveros, por toda la colaboración y enseñanza que recibí.

El Prof. Ciro Rodríguez, por todas las orientaciones hechas en el análisis estadístico.

Todos aquellos que intervinieron directamente en mi formación académica y profesional. En especial los Profesores Gustavo Liendo, Jesús Lezama, Edgar Márquez, Rita Tenía, Fernando Mago y Carmelo Marzullo. Para mí es un orgullo haber sido enseñada por grandes investigadores, que están dispuestos a impartir sus conocimientos con empeño y responsabilidad. De igual manera, agradezco a aquellos que con paciencia estuvieron dispuesto a instruirme, prepararme y apoyarme, me refiero a: Dionicio Hurtado, Darwin Martínez, Xavier Laforgue, Rosmaira Martínez, César Medina y Luis Amaíz.

Mis compañeros de laboratorio y apreciados amigos Víctor Marcano, Rosángela Gómez, María Guédez y Anthony Muhie; su compañía, cariño, paciencia y hospitalidad fueron determinantes en esta etapa. Y por último, mis compañeros de carrera y a quienes les he llegado a tener un profundo afecto: Alexander Guevara, Jesús Hernández, Joselyn Acosta, Emilys Torres, Yuleida Sánchez y Mari Rivera.

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Asignación de muestras por método analítico.	13
Tabla 2. Características de los grupos en la destilación atmosférica según la norma ASTM D86-16a.	15
Tabla 3. Valores de la gravedad API de las muestras objeto.	19
Tabla 4. Valores calculados del estadígrafo Dixon con la gravedad API.	19
Tabla 5. Análisis de varianza (ANOVA) del diseño experimental de la gravedad API del crudo Mesa 30.	20
Tabla 6. Análisis de varianza (ANOVA) del diseño experimental de la gravedad API del diesel.	20
Tabla 7. Parámetros de precisión estipulados en la Norma ASTM D1298 y los resultantes del ANOVA.	21
Tabla 8. Valores del contenido de agua por destilación de la muestra objeto.	21
Tabla 9. Análisis de varianza (ANOVA) del diseño experimental del contenido de agua por destilación del crudo Mesa 30.	22
Tabla 10. Parámetros de precisión estipulados en la Norma ASTM D4006 y los resultantes del ANOVA.	22
Tabla 11. Valores del contenido de agua y sedimento por centrifugación de la muestra objeto.	23
Tabla 12. Análisis de varianza (ANOVA) del diseño experimental del contenido de agua y sedimento por centrifugación del crudo Merey 16.	25
Tabla 13. Parámetros de precisión estipulados en la norma ASTM D4007 y los resultantes del ANOVA.	25
Tabla 14. Valores del contenido de sedimento por extracción de la muestra objeto.	26
Tabla 15. Análisis de varianza (ANOVA) del diseño experimental del contenido de sedimento por extracción del crudo Merey 16.	26
Tabla 16. Parámetros de precisión estipulados en la norma ASTM D473 y los resultantes del ANOVA.	27
Tabla 17. Valores de la viscosidad cinemática de las muestras objeto.	27
Tabla 18. Valores calculados del estadígrafo Dixon en la viscosidad cinemática.	29
Tabla 19. Análisis de varianza (ANOVA) del diseño experimental de la viscosidad cinemática de la muestra de diesel.	29
Tabla 20. Análisis de varianza (ANOVA) del diseño experimental de la viscosidad cinemática de la muestra de residual.	30
Tabla 21. Parámetros de precisión estipulados en la norma ASTM D445 y los resultantes del ANOVA.	30
Tabla 22. Valores del contenido sal de la muestra objeto.	31
Tabla 23. Valores calculados del estadígrafo Dixon en el contenido de sal.	31
Tabla 24. Análisis de varianza (ANOVA) del diseño experimental del contenido de sal del crudo Mesa 30.	32
Tabla 25. Parámetros de precisión estipulados en la norma ASTM D3230 y los resultantes del ANOVA.	32

Tabla 26. Prueba de estabilidad con un análisis de correlación por comparación del <i>t</i> Student al 95% en el contenido de sal.	32
Tabla 27. Temperaturas correspondientes a los volúmenes evaporados en los puntos señalados de la destilación atmosférica de las muestras objeto.	34
Tabla 28. Valores calculados del estadígrafo Dixon en la destilación atmosférica.	36
Tabla 29. Razones de varianza derivados del ANOVA y su correspondiente valor crítico F Fisher al 95% para la destilación atmosférica.	36
Tabla 30. Parámetros de precisión estipulados en la norma ASTM D86 y los resultantes del ANOVA para el método de destilación atmosférica.	37
Tabla 31. Prueba de estabilidad con un análisis de correlación por comparación del <i>t</i> Student al 95% en la destilación atmosférica.	37

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Faja Petrolífera del Orinoco.	12
Figura 2. Compuestos predominantes en crudos medianos.	19
Figura 3. Compuesto oxialquilado usado como desemulsificante.	24
Figura 4. Gráfico control del contenido de sal del método ASTM D3230.	33
Figura 5. Punto de ebullición y número de carbonos para varios hidrocarburos y productos derivados del petróleo.	35
Figura 6. Gráfico control de la muestra de RTB 10 % V en la destilación atmosférica. .	39
Figura 7. Gráfico control de la muestra de RTB 50 % V en la destilación atmosférica. .	39
Figura 8. Gráfico control de la muestra de RTB 90 % V en la destilación atmosférica. .	40
Figura 9. Gráfico control de la muestra de diesel 10 % V en la destilación atmosférica. .	40
Figura 10. Gráfico control de la muestra de diesel 50 % V en la destilación atmosférica.	41
Figura 11. Gráfico control de la muestra de diesel 90 % V en la destilación atmosférica.	41

LISTA DE ABREVIATURAS

ASTM: Siglas en inglés de la Sociedad Americana para Pruebas y Materiales.

GE: Gravedad específica.

API: Siglas en inglés del Instituto Americano del Petróleo.

ISO: Siglas en inglés de la Organización Internacional de Normalización.

IEC: Siglas en inglés de la Comisión Electrotécnica Internacional.

COVENIN: Comisión Venezolana de Normas Industriales.

SENCAMER: Servicio Autónomo Nacional de Normalización, Calidad, Metrología y Reglamentos Técnicos.

PDVSA: Petróleos de Venezuela, Sociedad Anónima.

DA: Destilación atmosférica.

RTB: Siglas en inglés del redestilado del fondo de la torre.

FCC: Siglas en inglés de craqueo catalítico fluidizado.

PTB: Siglas en inglés de libras por mil barriles de petróleo.

RESUMEN

Se utilizaron muestras de petróleo crudo y productos destilados para la evaluación de propiedades físicas como gravedad API, contenido de sal, contenido de agua por destilación, contenido de agua y sedimentos por centrifugación, sedimento por extracción, destilación atmosférica y viscosidad cinemática. Cada parámetro fue determinado con los métodos analíticos de la Sección de Ensayos del Laboratorio Refinería Puerto La Cruz (RPLC). Todas las características de las muestras analizadas se encuentran dentro del rango especificado en su uso como combustible. El análisis quimiométrico reveló que los ensayos aplicados poseen parámetros de precisión bastante aceptables, ya que resultaron menores a los declarados en las normas bajo las cuales están regidas, esto implica que, a pesar de no ser homogéneas y, en consecuencia, no idóneas como muestras control; sin embargo si funcionan para dar garantía del desempeño apropiado del método analítico. Adicionalmente, se halló que solo las muestras de Crudo Mesa 30, utilizada en el método de contenido de sal, la de nafta de redistilado del fondo de la torre y la de diesel, del método de destilación atmosférica, son aptas como muestras control, al cumplir con las condiciones de homogeneidad y estabilidad requeridas para su uso como material de referencia secundario. Por lo cual, el laboratorio RPLC puede emplear estas tres muestras como alternativa al uso de materiales de referencia certificados, garantizando resultados válidos y de un alto nivel de confianza, que evitan pérdidas económicas por reclamos de calidad, ya que satisfacen los lineamientos de las normas internacionales.

INTRODUCCIÓN

El petróleo (también llamado petróleo crudo) es una mezcla de compuestos muy utilizados en el mundo. No solo se emplea para proporcionar el combustible que sustenta la energía, la industria, la calefacción y el transporte, sino que también es la materia prima para la elaboración de plásticos y otros productos (1).

Composición química del petróleo

Desde un punto de vista químico, el petróleo está constituido principalmente de carbono e hidrógeno en una proporción que varía desde 83-87% y 10-14%, respectivamente. Generalmente contiene pequeñas cantidades de nitrógeno (0,1-2,0%), oxígeno (0,05-1,50%) y azufre (0,05-6,00%), con trazas adicionales (< 1 000 mg/l) de ciertos metales (Na, Ni y V) (1, 2).

La composición molecular del petróleo puede ser descrita en términos de familias de compuestos relacionados: (a) componentes saturados, que incluyen alcanos normales (parafinas), alcanos ramificados (isoparafinas) y cicloalcanos (naftenos); (b) alquenos (olefinas), que rara vez se encuentran en su composición, ya que la formación de petróleo tuvo lugar bajo atmósfera reductora y anaeróbica, sin embargo, las olefinas se producen en operaciones de reformación y/o craqueo catalítico para elaboración de gasolina (3, 4); (c) compuestos monoaromáticos, que van desde benceno hasta múltiples análogos fusionados en el anillo (naftaleno, fenantreno, pireno, criseno, benzoantraceno, benzopireno, benzofluoreno, benzofluoranteno y perileno) (5); (d) constituyentes azufrados, como tioéteres y formas de tiofeno; (e) sustancias oxigenadas, como fenoles, furanos y benzofuranos (dibenzofuranos), ácidos carboxílicos (ácidos nafténicos) y ésteres; (f) compuestos nitrogenados, como amidas, aminas, carbazoles (dibenzopirrol) y piridinas; (g) complejos organometálicos de vanadio y níquel, como las porfirinas y, (h) asfaltenos de estructura muy compleja, que se forman por la unión de 10 a 20 anillos con cadenas laterales de hidrocarburos alifáticos y nafténicos. Así, la composición química del petróleo crudo de las diferentes regiones productoras, y aún los provenientes de una

misma región varían ampliamente, pues contienen una diversidad de compuestos originados y ensamblados durante su diagénesis o formación geoquímica (5).

Ensayos físicos aplicados al petróleo y sus derivados

Históricamente, las propiedades físicas tales como punto de ebullición, densidad (gravedad) y viscosidad se han utilizado para caracterizar al petróleo, pero actualmente se requiere un análisis más exhaustivo (2). Para ello, se determina una serie de propiedades al petróleo crudo y sus derivados, con basamento en las normas técnicas de la Sociedad Americana para Pruebas y Materiales (ASTM, por sus siglas en inglés).

La densidad es una medida que permite la evaluación preliminar de la naturaleza y calidad del petróleo crudo. Es definida como la masa por unidad de volumen a cierta temperatura. La densidad específica o relativa es la relación entre la masa de un volumen dado y la masa de un volumen igual de agua pura, a la misma temperatura. La gravedad específica (GE) también se conoce como la densidad relativa, y se pueden usar los términos indistintamente (1, 2).

Aunque esta propiedad se usó en los primeros años de la industria petrolera como la especificación principal, las relaciones derivadas entre la densidad del petróleo y su composición fraccionaria eran válidas solo si se aplicaban a un cierto tipo de petróleo. No obstante, surgió otra propiedad que en la actualidad es ampliamente utilizada, ésta es la gravedad API, la cual es una medida impuesta por el Instituto Americano del Petróleo (API, por sus siglas en inglés), cuya determinación se realiza con un hidrómetro a una temperatura de 60 °F (15,56 °C), siguiendo los lineamientos de la Norma ASTM D1298 (6). Su derivación se hizo a través de la escala Baumé (ec. 1) (1, 2):

$$^{\circ}\text{Bé} = (140/\text{GE}) - 130 \quad (\text{Ec. 1})$$

Sin embargo, un número considerable de hidrómetros calibrados según la escala Baumé mostraron errores en cantidades consistentes en tempranas etapas de su aplicación;

ésto llevó a la aprobación de la ecuación (ec. 2):

$$^{\circ}\text{API} = (141,5/\text{GE}) - 131,5 \quad (\text{Ec. 2})$$

La gravedad específica del petróleo oscila aproximadamente entre 0,8 (45,3 °API) para los crudos más livianos y más de 1,0 (< 10,0 °API) para el crudo pesado y betún (1). Está influenciada por la composición química del petróleo, pero la correlación cuantitativa es difícil de establecer. Sin embargo, se reconoce que al aumentar la cantidad de compuestos aromáticos se produce un incremento en la densidad, mientras que un aumento en los compuestos saturados resulta en una disminución de la densidad. Adicionalmente, esta propiedad puede brindar información útil sobre el valor calorífico (calor de combustión), ya que el mismo disminuye con un aumento en la densidad o gravedad específica. Pero, el valor calorífico expresado por volumen de combustible aumenta con un aumento en la densidad o gravedad específica (2).

Por otra parte, las distintas sales que pueden estar presentes en el petróleo son consideradas contaminantes y, generalmente, causan múltiples problemas en las operaciones de producción, así como en su almacenamiento y transporte. Éste es otro parámetro que se evalúa en el crudo para decidir las necesidades de desalación del mismo (7). Este contenido de sal es muy variable y resulta principalmente por las prácticas de producción utilizadas en el campo y, en menor medida, por el manejo del crudo a bordo de los tanques que lo llevan a las terminales (2). Las sales minerales se presentan en el crudo como cristales solubilizados en el agua emulsionada, y entre ellas se encuentran: NaCl, CaCl₂ y MgCl₂ (8).

Las sales se cuantifican principalmente mediante el empleo de los métodos titulación potenciométrica (ASTM D4929) (9) y electrométrico (ASTM D3230) (10). Este último se basa en la conductividad eléctrica de los hidrocarburos, que usualmente es bastante pequeña. Por ejemplo, los hidrocarburos de cadena lineal (a partir de hexano) tienen una conductividad eléctrica menor a 10⁻¹⁶ Ω/cm; el benceno en sí tiene una conductividad

eléctrica de $4,4 \times 10^{-17} \Omega/\text{cm}$ y el ciclohexano de $7 \times 10^{-18} \Omega/\text{cm}$. Debido a ello, no es sorprendente que la conductividad eléctrica de los combustibles también sea excesivamente pequeña, del orden de 10^{-19} a $10^{-12} \Omega/\text{cm}$ (1).

Por lo antes expuesto, el método ASTM D3230 (10) contempla la disolución de la muestra en un disolvente alcohólico mixto que sirve para aumentar la movilidad iónica. Posteriormente, la muestra se coloca en una celda de prueba que consiste en un vaso de precipitados y dos placas paralelas de acero inoxidable, en donde se hace pasar un voltaje alterno a través de las placas, y el contenido de sal se obtiene por referencia a una curva de calibración (2).

Como métodos alternativos para la determinación del contenido de sal, muchas veces se utilizan técnicas más avanzadas como absorción atómica, espectroscopía de emisión óptica con plasma inductivamente acoplado y cromatografía de iones para determinar la composición de las sales presentes (2).

La mayoría de los petróleos crudos que actualmente son refinados en todo el mundo contienen agua (11). Su determinación es de gran importancia desde el punto de vista de comercial. Un pequeño error en los resultados de este método de ensayo representará una gran diferencia en el valor real del producto comprado, por ejemplo, un error de 0,1% en un volumen de 250 000 barriles (tamaño normal de un cargamento de crudo) significa una diferencia de 250 barriles de producto que, comúnmente, puede significar una suma estimada de más de 250 000 dólares de ganancia o pérdida para la industria (12).

Los principales efectos corrosivos asociados al agua del crudo se explican a partir de especies agresivas, como el dióxido de carbono y el ácido sulfhídrico; ya que ambas sustancias actúan como catalizadores de estas reacciones (13). El método empleado para la cuantificación del agua es el ASTM D4006 (12), en donde la muestra de crudo se calienta bajo reflujo con un disolvente inmiscible en agua, el cual destila

simultáneamente con el agua de la muestra. Este disolvente se separa del agua de forma continua en una trampa, quedando el agua depositada en la sección graduada de la trampa, y retornando el disolvente al balón de destilación (14).

Asimismo, los sedimentos en el crudo también son indeseables en un material de alimentación de una unidad de destilación. Este sedimento puede estar compuesto de minerales del área de producción, de los fluidos de perforación o del óxido de las tuberías. El agua y los sedimentos en el petróleo se pueden determinar simultáneamente por el método de centrifugación (ASTM D4007) (15), mientras que los sedimentos también pueden determinarse por un método de extracción con tolueno (ASTM D473) (2, 16).

Desde los inicios de la industria petrolera, la destilación ha sido el método primario de separación. Cualquier esquema de evaluación o caracterización de crudos, lleva involucrado la destilación física de subfracciones que serán equivalentes a los constituyentes parafínicos, nafténicos y aromáticos del petróleo, los cuales permiten establecer los rendimientos de los distintos cortes de fraccionamiento, tales como: butanos y gas húmedo más ligero, todo el intervalo de gasolinas no estabilizadas, nafta pesada, queroseno, gasóleo pesado y residuales (17-19). Por lo tanto, la implementación del método ASTM D86 da una indicación de los tipos de productos, su composición, las propiedades y el comportamiento del combustible durante el almacenamiento y el uso (20).

Las características de destilación son críticamente importantes para las gasolinas automotrices y de aviación, que afectan el arranque, calentamiento y tendencia al bloqueo de vapor en operaciones a altas temperatura y a gran altura, o ambos (17). Por ello, los límites de destilación, a menudo, se incluyen en: las especificaciones del producto derivado del petróleo, los acuerdos de contratos comerciales, el proceso de control en la refinería y para el cumplimiento de reglas (19).

Para la caracterización del petróleo y sus derivados, una última propiedad física a considerar es la viscosidad. Como es sabido, en un fluido las moléculas no permanecen en el mismo lugar dentro de la masa, sino que se mueven, pero a la vez tratan de mantenerse unidas, ese esfuerzo por permanecer en un lugar fijo es la resistencia al flujo y se denomina viscosidad (1).

En los laboratorios de la industria petrolera, la viscosidad se consideraba como la base de la caracterización de los lubricantes. Los cambios en la viscosidad con la temperatura, la presión y la velocidad de corte son pertinentes no solo en la lubricación, sino también para conceptos de ingeniería, tales como la transferencia de calor. La viscosidad en diferentes fases: gas, aceite líquido y agua, es una influencia determinante en la producción del flujo de fluidos de yacimientos, a través de formaciones porosas de petróleo. La tasa y la cantidad de producción de petróleo de un yacimiento, a menudo, se rigen por estas propiedades (1).

En este sentido, Kanti y cols. definen la viscosidad como “la medida de la resistencia de un líquido a fluir” (21). Esta viscosidad recibe el nombre de viscosidad dinámica, cuya unidad de expresión es el Pascal-segundo (Pa·s). Se conoce también otra viscosidad, designada como viscosidad cinemática, la cual es la relación entre la viscosidad dinámica y la densidad del líquido. La unidad de viscosidad cinemática es mm^2/s , mejor conocida como stoke (St) en el sistema cegesimal. Frecuentemente, se utiliza un múltiplo de esta unidad, el cSt.

La necesidad y relevancia de la cuantificación de esta propiedad radica en que la viscosidad se utiliza como referencia para fijar el valor de exportación de los combustibles destilados y residuales. El método de ensayo utilizado para su determinación es la Norma ASTM D445, la cual especifica un procedimiento en el que se mide el tiempo que un volumen de líquido fluye por gravedad a través de un viscosímetro capilar de vidrio calibrado (22).

Aseguramiento de la calidad de los resultados de los métodos de ensayo

La competencia entre laboratorios de la industria petrolera a nivel global exige que éstos cumplan con estándares y requisitos, que están especificados por procedimientos y normas internacionales (23). Los entes encargados del desarrollo de estas normas son la Organización Internacional de Normalización (ISO, por sus siglas en inglés) y la Comisión Electrotécnica Internacional (IEC, por sus siglas en inglés), que en conjunto forman el sistema especializado de estandarización mundial (24, 25).

Con el fin de instaurar regulaciones en relaciones de mercado, diversas organizaciones privadas (ASTM, API, entre otras) detallan un conjunto de ensayos analíticos para establecer y comprobar la calidad de las especificaciones, así como las tolerancias definidas en el diseño (24). Ahora bien, los laboratorios deben demostrar que sus procedimientos suministran resultados técnicamente válidos y adecuados para los propósitos seguidos, verificando los parámetros de desempeño de los métodos que se aplican. De hecho, la Norma ISO/IEC 17025:2005 titulada “Requisitos Generales para la Competencia de los Laboratorios de Ensayos y Calibración” establece, en uno de sus puntos, que los laboratorios deben asegurar la calidad de sus resultados, con el uso regular de materiales de referencia certificados por una entidad reguladora, o llevar a cabo un control interno de la calidad, utilizando materiales de referencia secundarios (25).

En metrología, cuando los resultados son trazables o comparables a una referencia, se puede asegurar que no se comete ningún error sistemático significativo, en ninguna de las etapas del método analítico (26). A diferencia de lo que ocurre en el caso de las medidas físicas, cuya trazabilidad se consigue mediante el uso de patrones certificados e instrumentos calibrados que se interconectan entre sí hasta llegar al patrón físico fundamental, la alternativa en el análisis químico consiste en trazar, globalmente, los resultados obtenidos con el procedimiento analítico a un valor de referencia, y evaluar si los resultados obtenidos con dicho procedimiento son comparables a los proporcionados por la referencia utilizada (27).

Muestras control y quimiometría

Los laboratorios de la industria petrolera trabajan sobre la base de métodos de ensayos que han sido desarrollados por un organismo de normalización. Sin embargo, se debe evaluar si la aplicación de un determinado método normalizado está acorde a los parámetros de precisión de la norma sobre la cual esté respaldado, para ello se utiliza un material cuya matriz sea de propiedades similares a las muestras objeto de análisis. Estos materiales de referencia secundarios son conocidos como muestras control (28).

Las muestras control deben ser materiales estables en un espacio de tiempo aceptable, bajo condiciones reales de almacenamiento, transporte y uso. Además, deben ser lo suficientemente homogéneos para que los valores propios, medidos en una porción del lote, puedan ser aplicados en cualquier otra porción de la población, dentro de límites aceptables; y deben establecerse sus valores con una precisión exacta para el fin que van a ser utilizados. Al final, el material de referencia debe contar con una documentación que certifique los valores propios establecidos.

En la elaboración y certificación de muestras control se tiene que lograr un efectivo diseño experimental, para realizar la identificación de factores que puedan influir en el método y utilizar un análisis adecuado que permita separar y evaluar los efectos de los diversos factores implicados. Puesto que son muchos los factores que afectan a los resultados experimentales, en ocasiones, es necesario el desarrollo de diseños experimentales complejos. La elección de los mejores niveles prácticos de estos factores, es decir, la optimización de las condiciones experimentales, requerirá un estudio de métodos que permitan englobar las variables involucradas (29).

Es por ello que, los resultados analíticos derivados de la ejecución de las muestras control en cada ensayo se analizan con métodos quimiométricos, los cuales se fundamentan en procedimientos matemáticos y estadísticos para proporcionar información química mediante el análisis de datos experimentales (30). Un método básico empleado en esta disciplina es el análisis de varianza (ANOVA), el cual permite

separar y estimar las diferentes causas de variación, efectuadas ya sea en condiciones de repetibilidad o reproducibilidad (31-33).

A este respecto, se establece la repetibilidad como la precisión de un método en función de análisis independientes realizados por un mismo analista, en el mismo laboratorio, con la misma técnica y el mismo instrumento en un intervalo corto de tiempo, mientras que la reproducibilidad se refiere a la precisión de un método con datos obtenidos a partir de determinaciones independientes efectuadas en condiciones diferentes, en distintos laboratorios y con distintos equipos u operadores (34).

Una vez que se comprueba la homogeneidad y estabilidad de los resultados, a través de las pruebas estadísticas correspondientes, la fiabilidad de los resultados emitidos en los laboratorios puede verificarse con la utilización de gráficos control (35). Éstos se presentan como una herramienta útil para el monitoreo en el control estadístico de procesos en la química analítica (24), pues dan una estimación de la capacidad o habilidad del proceso metodológico para cumplir especificaciones, y la reducción continua de la variabilidad hasta donde sea posible (36). No obstante, es importante realizar un diseño apropiado de los mismos.

Un gráfico control típico contiene una línea central que representa el valor promedio de las mediciones y dos líneas adicionales llamadas límites inferior y superior de control (LIC y LSC, respectivamente), los cuales se seleccionan de tal forma que casi la totalidad de los puntos se encuentren dentro de ellos. Se ha sugerido el uso de límites preventivos trazados a dos veces la desviación estándar (2σ) de la línea central y para el caso de límites control a 3σ . Estos límites, denominados límites probabilísticos, aumentan la sensibilidad del gráfico de control para identificar corrimientos de la media del proceso, en forma más rápida. Cuando se presentan variaciones anormales, donde las mediciones están fuera de los límites de control, será necesaria una investigación de la causa “especial” de variación y la acción correctiva necesaria para eliminarla. El uso

sistemático de los gráficos control proporciona un excelente medio para reducir la variabilidad y evitar inconformidades (36).

El Laboratorio Refinería Puerto La Cruz (RPLC), que a su vez forma parte integral de la organización Petróleos de Venezuela, S.A. (PDVSA), opera en conformidad con los requisitos exigidos por el sistema de gestión de calidad. Responde a todos los requerimientos pautados en la Norma ISO/IEC 17025:2005 para satisfacer las necesidades del cliente y cumplir con las regulaciones establecidas por el Servicio Autónomo Nacional de Normalización, Calidad, Metrología y Reglamentos Técnicos (SENCAMER). Esto para los efectos de la acreditación, la cual sirve como un “reconocimiento formal que hace una tercera parte de que un organismo cumple con los requisitos especificados, y es competente para desarrollar tareas específicas de evaluación de la conformidad de los resultados”, según lo declarado en la Norma Venezolana COVENIN 2534:2000 (37).

Sin embargo, la acreditación que otorga SENCAMER tiene una vigencia de tres (3) años y renovarla es más complicado inclusive que obtenerla, ya que el laboratorio tiene que demostrar bajo ciertos procesos de auditorías que los resultados de los métodos analíticos, sobre los cuales se sustentan las mediciones, satisfacen los lineamientos de las normas internacionales.

Durante algunos años, el Laboratorio RPLC aseguraba la calidad de sus resultados con el uso de materiales de referencia certificados. No obstante, debido al alto costo de estos productos en la actualidad, el Laboratorio RPLC se ha planteado como alternativa el empleo de materiales de referencias secundarios o muestras control, para cumplir sus obligaciones como un laboratorio acreditado.

Es por ello que, en esta investigación se optimizarán, mediante la aplicación de un método quimiométrico, muestras control de métodos analíticos seleccionados en la

Sección Ensayos Físicos del Laboratorio Refinería Puerto La Cruz (RPLC), con el fin de establecer las propiedades requeridas de los materiales de referencia secundarios.

METODOLOGÍA

Muestreo

Como fuente de materia prima para la producción de materiales de referencia secundarios, fueron utilizados lotes de crudos Mesa 30 y Merey 16, provenientes de las líneas de oleoductos que interconectan la Refinería Puerto La Cruz con la Faja Petrolífera del Orinoco (figura 1). De manera específica, el crudo Mesa 30 procede del campo de producción Carabobo, en los límites de Quiriquire y Jusepín. Por su parte, el crudo Merey 16, al ser una mezcla de crudos, comparte procedencia del Distrito Morichal y del campo Ayacucho, ubicado al sur del estado Anzoátegui (38, 39).



Figura 1. Faja Petrolífera del Orinoco.

Los derivados del petróleo seleccionados se originaron de los procesos que comúnmente se realizan en la refinería. Uno de ellos es la destilación atmosférica, en cuyas unidades de operación (denominadas DA), se produce el diesel DA-2, empleado en varios procedimientos analíticos descritos a continuación. Otro producto derivado, es la nafta de redestilado del fondo de la torre (RTB, por sus siglas en inglés), la cual se produce en la unidad de fraccionamiento de nafta 03. De igual manera, se utilizó un producto residual, derivado de la mezcla de un corte de la fracción más pesada de la unidad de

destilación DA-1 y la adición de aceites de flujo provenientes de la unidad de craqueo catalítico fluidizado (FCC, por sus siglas en inglés).

Los lotes muestrales recolectados fueron debidamente identificados con designaciones particulares (J o L16 seguido del número del lote; ej. J-543) y almacenados en un retén de muestras, que mantiene las condiciones ambientales apropiadas para su resguardo. En cada lote se tomaron dos submuestras por método de ensayo. La asignación de cada muestra según el ensayo a realizar, se especifica en la tabla 1, destacando el lote de procedencia.

Tabla 1. Asignación de muestras por método analítico.

Ensayo	Método ASTM D	Muestra	Lote
Gravedad API	1298-12b	Crudo Mesa 30	J-543
		Diesel	L16-608
Contenido de sal	3230-13	Crudo Mesa 30	J-543
Contenido de agua por destilación	4006-16	Crudo Mesa 30	J-543
Contenido de agua y sedimento por centrifugación	4007-11	Crudo Merey 16	J-828
Contenido de sedimento por extracción	473-07	Crudo Merey 16	J-828
Destilación atmosférica	86-16a	RTB	L16-607
		Diesel	L16-608
Viscosidad cinemática	445-15a	Diesel	L16-501
		Residual	L16-502

Determinación de la gravedad API según la Norma ASTM D1298–12b

Cada muestra se transfirió a un cilindro que sigue las especificaciones de la norma, y luego se introdujo el hidrómetro apropiado. Después que el equilibrio de temperaturas se alcanzó, se hizo la lectura de la escala del hidrómetro y la temperatura de la muestra. La lectura observada del hidrómetro se corrigió considerando el efecto del menisco, la expansión térmica del vidrio y la temperatura asociada a la calibración de los equipos.

Luego se ajustó a la temperatura de referencia por medio de los factores de corrección de volumen o tablas, según como aplique el uso de la Norma ASTM D1250 (6, 40).

Determinación del contenido de sal en crudo (método electrométrico) según la Norma ASTM D3230–13

La muestra fue homogenizada con agitación vigorosa. Posteriormente, se colocaron 10 ml de cada muestra en un cilindro graduado de 100 ml y se le agregaron 15 ml de *p*-xileno. El cilindro se tapó y se agitó por aproximadamente 60 s. Transcurrido este tiempo, se llevó a 100 ml con mezcla alcohólica (butanol-metanol) y se agitó nuevamente por aproximadamente 30 s, este contenido se vertió en un beaker y se dejó en reposo por aproximadamente 5 min. Concluido el tiempo de reposo, se introdujeron inmediatamente los electrodos del equipo Herzog®HSD 960 en el beaker y se esperó a que el equipo estabilizase su señal. El contenido de sal se registró en libras por cada 1000 barriles de petróleo (PTB, por sus siglas en inglés) (10).

Determinación del contenido de agua por destilación según la Norma ASTM D4006–16

Luego de homogenizar completamente la muestra, se midió un volumen de 200 ml de la misma y 400 ml de *p*-xileno, que se añadieron a un balón de destilación. Se ajustó la tasa de calentamiento por aproximadamente 0,5 a 1,0 h. Seguidamente, se aumentó la temperatura de forma gradual hasta observar que el destilado condensado se depositara en la trampa a una rapidez de 2 a 5 gotas/s. Se continuó la destilación de la muestra hasta observar que el volumen de agua en la trampa, permaneciera constante por aproximadamente 5 min, para así realizar la cuantificación de agua en la muestra de crudo (13).

Determinación del contenido de agua y sedimento por centrifugación según la Norma ASTM D4007–11

En un tubo de centrífuga se adicionaron 50 ml de muestra, 50 ml de tolueno (saturado previamente con agua a 60°C) y 0,2 ml de la solución desémulsificante al 25% V/V. Se tapó bien el tubo y se mezcló hasta uniformidad. El tubo se colocó durante 15 min en un baño térmico que se mantuvo a (60 ± 3) °C. Se retiró el tapón del tubo y se colocó en la centrífuga STANHOPE-SETA durante 10 min, con una fuerza relativa mínima de centrifugación de 1600 rpm. Finalmente, se leyó en el fondo del tubo el volumen de agua y sedimento separado de la muestra (15).

Determinación del contenido de sedimento por extracción según la Norma ASTM D473–07

Una muestra de 10 g de crudo, contenida en un dedal refractario de masa entre 15 g y 17 g, se extrajo con tolueno caliente, hasta que el residuo alcanzara la masa constante. El residuo se reportó como porcentaje en masa de sedimento por extracción (16).

Destilación atmosférica según la Norma ASTM D86–16a

Para cada muestra, se tomó una alícuota de 100 ml, la cual fue destilada a presión atmosférica en un equipo de destilación Herzog® modelo HDA 627 o PAC® modelo OptiDist, según las características descritas en la tabla 2.

Tabla 2. Características de los grupos en la destilación atmosférica según la norma ASTM D86-16a.

Característica de la muestra	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3	Grupo 4
Presión de vapor Reid (psi) a 37,8 °C	$\geq 9,5$	$< 9,5$	$< 9,5$	$< 9,5$
Punto inicial de ebullición (°C)			≤ 100	> 100
Punto final de ebullición (°C)	≤ 250	≤ 250	> 250	> 250

Como muestra representativa de los grupos 1-3 se tomó una nafta RTB y del grupo 4 una muestra de diesel. Una vez finalizada la destilación, se registraron las temperaturas y los porcentajes de volúmenes evaporado o recobrado denotados por la norma, tomando en cuenta las correcciones que se hicieron a partir de la presión barométrica (20).

Determinación de la viscosidad cinemática según la Norma ASTM D445–15a

Para la aplicación del método, se utilizaron muestras diesel y residual. Se seleccionaron tubos de viscosidad calibrados, limpios, secos y apropiados al tipo de producto a ensayar. Luego que la muestra fue cargada dentro del viscosímetro, se realizaron corridas a una temperatura de 50 °C con la muestra de residual, y a 40 °C con la muestra de diesel, en baños térmicos CANNON que contienen en su interior aceite mineral. Se esperó un tiempo de aproximadamente 30 min para hacer las mediciones y se expresaron los resultados en cSt (22).

Optimización quimiométrica de las muestras control

En cada ensayo aplicado, distintos número de analistas (k) realizaron diferentes números de réplicas (n), de acuerdo a las submuestras utilizadas y a las necesidades que planteó la investigación, resultando así en distintos tamaños muestrales (N) (ver Apéndice). Los valores promedios obtenidos del conjunto de datos, fueron expresados con sus respectivas medidas de incertidumbre, las cuales definen un intervalo alrededor del mesurando, en donde se asocia la dispersión abarcada por la distribución de valores que se podrían atribuir razonablemente al resultado (41).

Seguidamente, se aplicó la prueba Dixon (a veces llamado prueba Q), la cual descarta datos anómalos o atípicos de la población. El contraste con su valor crítico evalúa una medida sospechosa comparando la diferencia entre ella y la medida más próxima en tamaño, con el intervalo de medidas (ver Anexo A) (29).

Los niveles de confianza que se trabajaron en la prueba anterior y las posteriores fueron de 95%. Una vez descartados los valores atípicos de la data, se evaluó la homogeneidad

de los resultados con la aplicación del análisis de varianza de una vía (ANOVA), cuya fuente de variación entre niveles fue asignado a los analistas participantes (k), y la variación dentro de los niveles correspondió al número de réplicas (n). La suma de cuadrados fue el factor utilizado para estimar las relaciones F Fisher, es decir las relaciones de los respectivos cuadrados medios de los efectos y el cuadrado medio del error, de acuerdo con los grados de libertad (42). De igual manera, el ANOVA permitió determinar la repetibilidad y reproducibilidad, para la realización de una comparación entre los parámetros de desempeño del método estandarizado y los derivados por parte del laboratorio, cuyo criterio de aceptación consiste en que los valores resultantes de estas determinaciones sean menores a los declarados en la norma, con el fin de confirmar la aplicación adecuada del método por parte del laboratorio.

Es menester aclarar que la precisión y sesgo que estipula cada norma, se obtiene a través de estudios interlaboratorios, cuya coordinación es exclusiva de la ASTM. Estos ensayos colaborativos se hacen en laboratorios expertos y competitivos, los cuales usan por definición la misma técnica.

Adicionalmente, se aplicó un análisis de correlación, mediante una regresión lineal simple con el uso del estadístico *t* de Student, donde se evaluó el grado de asociación entre las variables involucradas: tiempo (en días) y magnitud de interés, con el fin de predecir el comportamiento de la muestra. Una vez conocidos estos parámetros, se realizaron gráficos control para distinguir si existían casos “especiales” de variación y la magnitud en que lo hacen. En los casos en los cuales los resultados estuvieron fuera de los límites establecidos, se tomaron acciones correctivas para optimizar el proceso por el cual se implementó el método analítico.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Gravedad API

Las dos muestras utilizadas son de naturaleza distinta, debido a que la norma específica parámetros de precisión diferentes en ambas, tanto para líquidos opacos como para líquidos transparentes o translúcidos. La tonalidad opaca o translúcida que exhiben las muestras se debe a la correlación entre los compuestos presentes. Por lo general, la coloración de los petróleos crudos se oscurece a medida que disminuye su gravedad específica, por el incremento del porcentaje de asfalto que se encuentra en ellos (43). En el caso de los productos derivados, como lo es el diesel, su coloración amarillenta pálida se relaciona con la presencia de hidrocarburos de menor masa molecular en comparación con el asfalto y a la oxidación de compuestos, especialmente los no saturados y los que contienen N, O y S en su estructura (44). De hecho, la determinación del color es un ensayo que se efectúa, según lo que dicta la norma ASTM D1500, principalmente para fines de control de fabricación y es una característica importante de la calidad. Sin embargo, el color no siempre es una guía confiable y no debe usarse indiscriminadamente en especificaciones del producto (45).

En la tabla 3 se exponen los valores mínimo y máximo de gravedad API, junto con el valor promedio resultante para cada muestra. El crudo Mesa 30 (Lote J-543; k=10; n=4; N=40) presentó una gravedad en promedio de 29,3 °API. Los crudos pueden ser clasificados de diversas maneras, según: a) composición de los hidrocarburos presentes, b) volatilidad, c) el contenido de azufre y d) su gravedad API. De acuerdo con esta última clasificación, la muestra de crudo analizada estaría ubicada en el rango de los crudos medianos, ya que los mismos poseen una gravedad entre 22,0-29,9 °API. Este método permite evaluar de forma preliminar la naturaleza de la muestra bajo análisis, por lo que se puede inferir que el crudo Mesa 30 presenta una composición intermedia de hidrocarburos parafínicos y nafténicos. Los constituyentes más abundantes, según esta clasificación, se presentan en la figura 2 (1).

Tabla 3. Valores de la gravedad API de las muestras objeto.

Muestra	Valor min. (°API)	Valor máx. (°API)	Promedio (°API)
Crudo Mesa 30	29,0	29,5	(29,3 ± 0,2)
Diesel	36,7	36,9	(36,8 ± 0,1)

Valor min.: valor mínimo; Valor máx.: valor máximo.

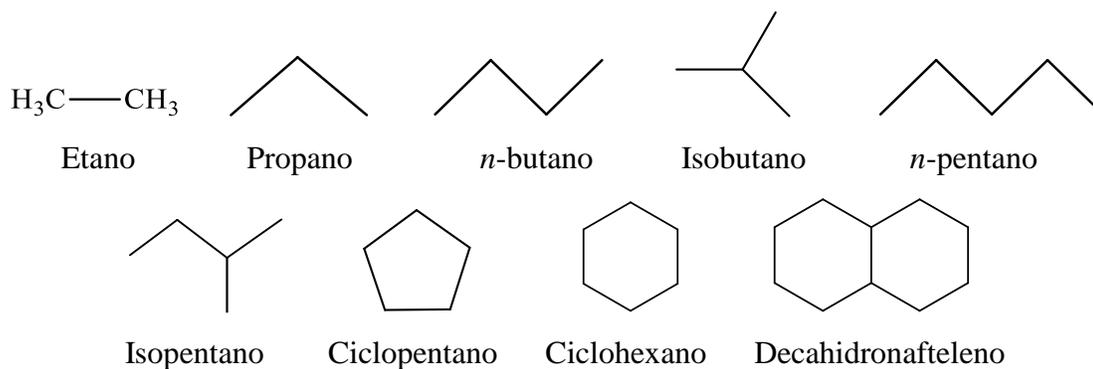


Figura 2. Compuestos predominantes en crudos medianos.

En cambio, la muestra de diesel (Lote L16-608; k=10; n=4; N=40) presentó en promedio una gravedad de 36,8 °API. Al ser un producto refinado de composición aproximada de C₁₄-C₂₅, el cual es mucho más liviano, en términos de masa, en relación al crudo en análisis, posee una gravedad específica mayor, tal como lo indica el resultado.

Por otro lado, los datos obtenidos fueron sometidos a la prueba de descarte de valores atípicos o anómalos (prueba Dixon). La tabla 4 muestra los valores calculados de la prueba.

Tabla 4. Valores calculados del estadígrafo Dixon con la gravedad API.

Muestra	Dixon calculado	
	Bajo	Alto
Crudo Mesa 30	0	0
Diesel	0,093	0,064

Para un $N = 40$, los valores de Dixon crítico tabulado al 95% y 99% son: 0,371 y 0,438, respectivamente. Según lo indicado en la tabla anterior, al ser los resultados de Dixon calculados menores a los valores críticos, en ambas muestras no existen valores atípicos y, por tanto, se acepta el conjunto de datos.

Ahora bien, la aplicación del análisis de varianza permitió la evaluación de la homogeneidad de las muestras, a través de las relaciones entre las razones de varianza y su valor crítico F Fisher (tabla 5 y 6).

Tabla 5. Análisis de varianza (ANOVA) del diseño experimental de la gravedad API del crudo Mesa 30.

Fuente de variación	GL	SC	CM	RV
Entre niveles	9	0,6900	0,0767	12,432
Dentro de los niveles	30	0,1850	0,0062	
Total	39	0,8750		

GL: grados de libertad; SC: suma de cuadrados; CM: cuadrados medios; RV: razón de variación.

Tabla 6. Análisis de varianza (ANOVA) del diseño experimental de la gravedad API del diesel.

Fuente de variación	GL	SC	CM	RV
Entre niveles	9	0,0600	0,0067	2,667
Dentro de los niveles	30	0,0750	0,0025	
Total	39	0,8750		

GL: grados de libertad; SC: suma de cuadrados; CM: cuadrados medios; RV: razón de variación.

Las razones de varianzas expuestas en ambas tablas presentan diferencias significativas con respecto a su valor F Fisher crítico, que para un número total de datos igual a 40, el valor correspondiente al 95% de confianza es 2,210. Estos resultados probablemente se deban a la volatilidad elevada de los componentes que constituyen las muestras objeto. Y como se mencionó previamente, una de las características principales para el establecimiento de las muestras control es que las mismas deben ser homogéneas, para que los valores propios medidos, en una porción del lote, puedan ser aplicados en cualquier otra porción de la población. Al no cumplirse esta condición no se puede establecer como material de referencia secundario. Sin embargo, del ANOVA se derivan

la repetibilidad y reproducibilidad por parte del laboratorio, las cuales son de interés al compararlos con la precisión dictada en la norma bajo análisis. En la tabla 7 se presenta dicha comparación, evidenciándose que los valores determinados en el laboratorio no son superiores a lo que establece la norma. Es por ello que puede confirmarse la aplicación adecuada del método por parte del laboratorio.

Tabla 7. Parámetros de precisión estipulados en la Norma ASTM D1298 y los resultantes del ANOVA.

Muestra	rN	rL	RN	RL
Crudo Mesa 30	0,2	0,2	0,5	0,4
Diesel	0,1	0,1	0,3	0,2

rN: repetibilidad dictada en la norma; rL: repetibilidad del laboratorio; RN: reproducibilidad dictada en la norma; RL: reproducibilidad del laboratorio.

Contenido de agua por destilación

En la tabla 8 se presentan los valores mínimo y máximo resultantes de la aplicación del método analítico. El valor promedio de esta muestra de crudo Mesa 30 (Lote J-543; k=10; n=3; N=30) indica que el crudo es de buena calidad para su procesamiento, ya que un valor menor a 0,5% de agua se considera satisfactorio y adecuado para ser empleado como material de alimentación a una torre de destilación (1). Además, disminuye el riesgo de que especies catalizadoras de reacciones de corrosión, oxiden el acero de las tuberías del proceso de refinación (12).

Tabla 8. Valores del contenido de agua por destilación de la muestra objeto.

Muestra	Valor min. (% V/V)	Valor máx. (% V/V)	Promedio (% V/V)
Crudo Mesa 30	0,100	0,150	(0,107 ± 0,080)

Valor min.: valor mínimo; Valor máx.: valor máximo.

La serie de datos generados para la muestra en estudio fue sometida a la prueba Dixon. Los valores Dixon críticos tabulados para un número total de 30 datos, a un 95% y 99% de confianza son: 0,412 y 0,483, respectivamente. Los valores calculados de la prueba resultaron nulos, por lo que se comprueba que no existen valores atípicos en el conjunto de datos.

Por otra parte, en la tabla 9 se exponen los parámetros estadísticos calculados a través del ANOVA, con el fin de evaluar la homogeneidad de los datos.

Tabla 9. Análisis de varianza (ANOVA) del diseño experimental del contenido de agua por destilación del crudo Mesa 30.

Fuente de variación	GL	SC	CM	RV
Entre niveles	9	0,00658	0,00073	17,556
Dentro de los niveles	20	0,00083	0,00004	
Total	29	0,00741		

GL: grados de libertad; SC: suma de cuadrados; CM: cuadrados medios; RV: razón de variación.

Al ser comparada la razón de variación con el valor de F Fisher tabulado, se destaca la diferencia entre ambos valores, ya que para un $N = 30$ con un nivel de confianza de 95%, el valor crítico es 2,390, el cual es superado por el valor calculado en la prueba (17,556), de manera que no hay homogeneidad en los datos tratantes y por tanto, no es posible la utilización de este material como muestra control. Pero, con el fin de verificar si estos datos soportan la confirmación del método de ensayo, en la tabla 10 se hace un contraste con lo que especifica la norma.

Tabla 10. Parámetros de precisión estipulados en la Norma ASTM D4006 y los resultantes del ANOVA.

Muestra	rN	rL	RN	RL
Crudo Mesa 30	0,08	0,02	0,11	0,05

rN: repetibilidad dictada en la norma; rL: repetibilidad del laboratorio; RN: reproducibilidad dictada en la norma; RL: reproducibilidad del laboratorio.

Este contraste revela que al ser los valores de repetibilidad y reproducibilidad del laboratorio menores a los declarados por el método estandarizado, queda confirmada la aplicación del método ASTM D4006.

Contenido de agua y sedimento por centrifugación

Por lo mencionado en párrafos anteriores, queda claro que es fundamental conocer el contenido de agua, debido a las implicaciones que tiene en el proceso de refinación, así como en la compra, venta o transferencia de crudo. Sin embargo, este método mide

simultáneamente el contenido de agua y sedimento presente. En la tabla 11 se encuentran los valores mínimo y máximo de la muestra de crudo Merey 16 (Lote J-828; k=10; n=3; N=30), junto con su valor promedio. A pesar de que este tipo de crudo lleva un tratamiento antes de ser refinado, cuyo procedimiento consiste principalmente en el drenaje dentro del tanque de almacenamiento para que ocurra la disminución de la cantidad de agua y sedimento presente, el contenido determinado de estos mismos fue relativamente alto, dando un resultado promedio de 1,40 % V/V.

Tabla 11. Valores del contenido de agua y sedimento por centrifugación de la muestra objeto.

Muestra	Valor min. (% V/V)	Valor máx. (% V/V)	Promedio (% V/V)
Crudo Merey 16	1,30	1,60	(1,40 ± 0,09)

Valor min.: valor mínimo; Valor máx.: valor máximo.

Es necesario resaltar que el agua cuantificada no se encuentra de forma aislada en el crudo, sino de forma emulsionada. En una emulsión agua-petróleo, el agua constituye la fase interna o dispersa; el petróleo, la fase continua o externa, los agentes emulsificantes (estabilizadores de la emulsión) resultan en una gran variedad de componentes de alta masa molar, que contienen asfaltenos, así como resinas, ácidos orgánicos, sales metálicas, sedimentos, arcilla, entre otros. Una de las vías para romper la estabilidad de las gotas de agua es hacer que éstas se unan y precipiten al añadir agentes desemulsificantes (11).

En este sentido, los desemulsificantes son compuestos orgánicos disueltos en un solvente específico, con características tenso-activas, que se aplican para romper emulsiones y facilitar la separación del agua y el crudo. Los desemulsificantes comerciales, en todos los casos, son mezclas de varios componentes, los cuales poseen distintas estructuras químicas y tienen diferente actividad interfacial, promoviendo un rango de propiedades que favorecen el rompimiento de la emulsión (46). Los productos, o familias químicas más utilizadas son productos oxialquilados (figura 3) provenientes de la reacción del óxido de etileno u óxido de propileno con diferentes moléculas, los

cuales al ser polimerizados producen desemulsificantes de características definidas (47). En el anexo B, se presenta una lista de ejemplos de químicos desemulsificantes.

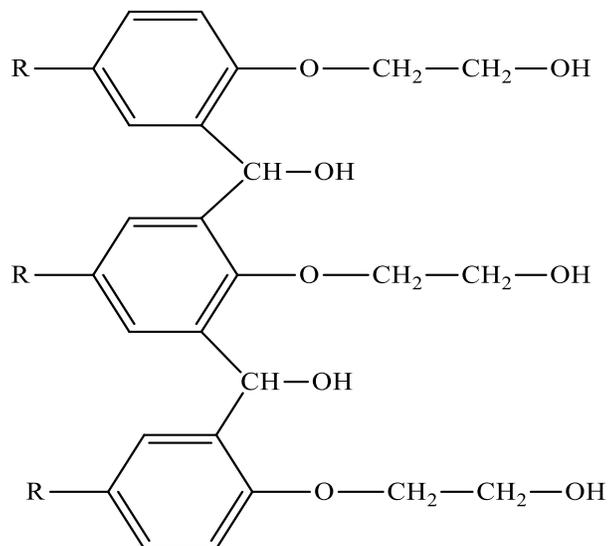


Figura 3. Compuesto oxialquilado usado como desemulsificante.

Considerando lo anterior, el método ASTM D4007 contempla la adición de una pequeña cantidad de desemulsificante para garantizar que el agua logre separarse efectivamente del crudo, y obtener el porcentaje de agua presente en la muestra.

Este método para la determinación del agua y el sedimento en los crudos, mediante la gravedad y la fuerza centrífuga, no es del todo satisfactorio (48). La cantidad de agua detectada es casi siempre menor al contenido real de agua. Por lo que, cuando se requiera un valor altamente preciso, se debe aplicar el método ASTM D4006.

Los valores Dixon críticos tabulados para un número total de 30 datos, a un 95% y 99% de confianza son: 0,412 y 0,483, respectivamente. Los valores calculados de la prueba fueron nulos, por lo que queda demostrado que no existen valores atípicos y, por tanto, se puede analizar el conjunto de datos en estudio.

Consecuentemente, la razón de varianza que se muestra en la tabla 12 presenta diferencias significativas al valor tabulado del F Fisher al 95%, puesto que supera en magnitud a este valor (2,390). Al estar fuera de región de aceptación del resultado, no existe homogeneidad en los datos, por lo que no es posible utilizar tal muestra para la verificación de la calidad interna.

Tabla 12. Análisis de varianza (ANOVA) del diseño experimental del contenido de agua y sedimento por centrifugación del crudo Merey 16.

Fuente de variación	GL	SC	CM	RV
Entre niveles	9	0,1963	0,0218	13,089
Dentro de los niveles	20	0,0333	0,0017	
Total	29	0,2297		

GL: grados de libertad; SC: suma de cuadrados; CM: cuadrados medios; RV: razón de variación.

No obstante, en la tabla 13 se hace una comparación de la repetibilidad y reproducibilidad que especifica la norma y la resultante del tratamiento estadístico. Dicho contraste permite observar que, al ser los valores de repetibilidad y reproducibilidad menores a los declarados por el método estandarizado, queda confirmada la aplicación del método ASTM D4007.

Tabla 13. Parámetros de precisión estipulados en la norma ASTM D4007 y los resultantes del ANOVA.

Muestra	rN	rL	RN	RL
Crudo Mesa 30	0,12	0,11	0,28	0,26

rN: repetibilidad dictada en la norma; rL: repetibilidad del laboratorio; RN: reproducibilidad dictada en la norma; RL: reproducibilidad del laboratorio.

Sedimento por extracción

La tabla 14 muestra los valores mínimo, máximo y promedio resultantes. En promedio la muestra de crudo Merey 16 (Lote J-828; k=10; n=3; N=30) tiene 0,013 %m/m en sedimento. Este contenido se relaciona directamente con la calidad de la carga y con el grado de conversión a aplicar. En el proceso de refinación lo ideal sería que el crudo a utilizar no tuviera sedimentos, pero esto no ocurre. Estos se originan de los componentes inorgánicos del petróleo; sin embargo, pueden formarse a partir de los componentes inherentes del petróleo crudo, tales como las metaloporfirinas, o bien por la introducción

de contaminantes (hierro y otros metales) arrastrados por el crudo durante su transporte por ductos y bombas. También se pueden derivar de materiales orgánicos, aunque se infiere que se forman principalmente de materiales inorgánicos, entre los cuales están las sales, arena y otros contaminantes que son insolubles en el crudo, y se asientan en el fondo de los recipientes de almacenamiento (49).

Tabla 14. Valores del contenido de sedimento por extracción de la muestra objeto.

Muestra	Valor min. (%m/m)	Valor máx. (%m/m)	Promedio (%m/m)
Crudo Merey 16	0,010	0,020	(0,013 ± 0,005)

Valor min.: valor mínimo; Valor máx.: valor máximo.

Por otro lado, tomando en cuenta que, para un número total de 30 datos, los valores críticos tabulados en la prueba de descarte de datos atípicos a un 95% y 99% de confianza son: 0,412 y 0,483, respectivamente, se realizó el cálculo para determinar los valores Dixon de la serie de datos. Estos valores, al igual que para otros métodos, fueron nulos, indicativo de la inexistencia de datos con comportamiento anómalo.

La tabla 15 muestra que la razón de variación es menor al valor crítico tabulado al 95% de la prueba F Fisher (2,390), de manera que estos datos son homogéneos. Por lo tanto, se cumple la primera condición para un candidato a muestra control, sin embargo, al ser un método analítico que no involucra un sistema multivariante complejo para la determinación del parámetro de interés, no es necesario su empleo de forma progresiva como material de referencia secundario.

Tabla 15. Análisis de varianza (ANOVA) del diseño experimental del contenido de sedimento por extracción del crudo Merey 16.

Fuente de variación	GL	SC	CM	RV
Entre niveles	9	$0,20 \times 10^{-3}$	$2,22 \times 10^{-5}$	0,952
Dentro de los niveles	20	$0,47 \times 10^{-3}$	$2,33 \times 10^{-5}$	
Total	29	$0,67 \times 10^{-3}$		

GL: grados de libertad; SC: suma de cuadrados; CM: cuadrados medios; RV: razón de variación.

Sin embargo, el conjunto de datos obtenidos y su evaluación estadística proporcionan una base para el contraste de los parámetros de precisión, que se plasma en la norma objeto y los calculados a través del análisis de varianza. La tabla 16 resume dichos parámetros, en donde se observa que los valores de repetibilidad y reproducibilidad son menores a los que se presentan en la norma, por lo que queda confirmada la ejecución del método analítico ASTM D473 en el laboratorio.

Tabla 16. Parámetros de precisión estipulados en la norma ASTM D473 y los resultantes del ANOVA.

Muestra	rN	rL	RN	RL
Crudo Merey 16	0,02	0,01	0,04	0,01

rN: repetibilidad dictada en la norma; rL: repetibilidad del laboratorio; RN: reproducibilidad dictada en la norma; RL: reproducibilidad del laboratorio.

Viscosidad cinemática

El objetivo de usar dos muestras, a distintas temperaturas, radica en la composición de ambas y el efecto que tiene la temperatura sobre esta medida, ya que la viscosidad del petróleo, o un producto derivado del petróleo, disminuye a medida que aumenta la temperatura, dependiendo principalmente de la naturaleza o composición molecular de la muestra, pero también influyen otros factores como la volatilidad, aunque con un efecto menor (2). En la tabla 17 se encuentra el valor promedio determinado de la viscosidad cinemática de las muestras de diesel (Lote L16-501; k=9; n=4; N=36) y residual (Lote L16-502; k=8; n=4; N=32).

Tabla 17. Valores de la viscosidad cinemática de las muestras objeto.

Muestra	Valor min. (cSt)	Valor máx. (cSt)	Promedio (cSt)
Diesel	1,80	1,82	(1,81 ± 0,03)
Residual	2153	2246	(2183 ± 114)

Valor min.: valor mínimo; Valor máx.: valor máximo.

Cuantificar la viscosidad del combustible diesel es importante, principalmente debido a su efecto en el manejo del combustible por la bomba y el inyector en el sistema automotriz. Una baja viscosidad puede causar una atomización deficiente, como

resultado, el combustible no se distribuye en el sistema atomotriz, o no es mezclado con el aire requerido para producir la combustión (2).

La viscosidad del combustible para motores de alta velocidad oscila entre 2-6 cSt a 37,8 °C (100 °F). Por lo que el valor promedio determinado (1,81 cSt) está por debajo del límite inferior para su utilización. A pesar de ello, se puede decir que este valor se relaciona de forma directa con los componentes constituyentes del diesel.

La composición química del combustible diesel es extremadamente compleja, con un enorme número de compuestos normalmente presentes. Por esta razón, no es práctico analizar el combustible diesel para constituyentes individuales, pero a menudo es ventajoso definirlos con clasificaciones amplias, como aromáticos, parafinas, naftenos y olefinas, donde la interacción molecular entre ellos determina el valor de la viscosidad (2).

Respecto a la composición de los fuelóleos residuales, ésta es variada, pues depende del tratamiento que se le haya aplicado durante el proceso de refinación. En general, la proporción es mayor a C₂₀, y al poseer esta amplia variedad de compuestos, el esfuerzo cortante que realiza el líquido residual, a medida que fluye en el viscosímetro disminuye, por lo que se obtiene una viscosidad muy superior (2183 cSt) a la del combustible diesel.

La determinación de la viscosidad de los residuales es complicada, por el hecho de que algunos aceites combustibles contienen cantidades significativas de cera que no presentan comportamiento newtoniano, en los que la velocidad de corte es directamente proporcional al esfuerzo aplicado. A temperaturas cercanas a los 38 °C (100 °F), estos combustibles tienden a depositar ceras, con un efecto adverso sobre la precisión del resultado de la viscosidad, a menos que la temperatura de prueba se eleve lo suficientemente para que toda la cera permanezca en solución. Aunque la temperatura en este ensayo es de 50 °C, hay una tendencia creciente de opinión a favor de una

temperatura más alta (82 °C), particularmente en vista de la disponibilidad de aceites combustibles con mayor pureza (2).

Debido a que se obtuvo un número de datos distinto para cada muestra, los valores críticos Dixon tabulados fueron diferentes. Para un nivel de confianza de 95% y 99%, con $N = 36$, los valores son: 0,384 y 0,454, respectivamente, y para $N = 32$, los valores son: 0,402 y 0,472, respectivamente. En la tabla 18 se muestran los valores calculados para cada muestra. Al ser menores los valores calculados a los valores críticos tabulados, se puede afirmar que no hay valores atípicos en la serie de datos.

Tabla 18. Valores calculados del estadígrafo Dixon en la viscosidad cinemática.

Muestra	Dixon calculado	
	Bajo	Alto
Diesel	0,204	0,286
Residual	0,093	0,064

De acuerdo a la prueba de homogeneidad, la razón de variación que se muestra en la tabla 19 está en zona de aceptación de resultados para la serie de datos de la muestra de diesel al 95% de confianza, por lo que dichos datos son homogéneos. Pero, para el caso del combustible residual no ocurre lo mismo, ya que el valor F Fisher calculado (36,826) es superior al tabulado (2,420) (tabla 20). De manera que, la muestra residual no cumple la condición de homogeneidad de la muestra control, lo que puede deberse a la naturaleza de la muestra.

Tabla 19. Análisis de varianza (ANOVA) del diseño experimental de la viscosidad cinemática de la muestra de diesel.

Fuente de variación	GL	SC	CM	RV
Entre niveles	8	$6,54 \times 10^{-5}$	$0,82 \times 10^{-5}$	0,662
Dentro de los niveles	27	$33,3 \times 10^{-5}$	$1,23 \times 10^{-5}$	
Total	35	$39,8 \times 10^{-5}$		

GL: grados de libertad; SC: suma de cuadrados; CM: cuadrados medios; RV: razón de variación.

Tabla 20. Análisis de varianza (ANOVA) del diseño experimental de la viscosidad cinemática de la muestra de residual.

Fuente de variación	GL	SC	CM	RV
Entre niveles	7	19296,2	2756,6	36,826
Dentro de los niveles	24	1796,5	74,854	
Total	31	21092,7		

GL: grados de libertad; SC: suma de cuadrados; CM: cuadrados medios; RV: razón de variación.

No obstante, este análisis suministra la base para la confirmación del método de ensayo, puesto que al hacer el contraste de los parámetros de precisión (tabla 21), los valores de repetibilidad y reproducibilidad derivados del laboratorio son menores a los declarados en la norma, por lo tanto, aun considerando las probables variaciones añadidas por los analistas o equipos utilizados, se puede afirmar que la ejecución analítica y el correspondiente análisis estadístico reafirma que el laboratorio aplica adecuadamente el método de ensayo bajo un nivel de confianza del 95%.

Tabla 21. Parámetros de precisión estipulados en la norma ASTM D445 y los resultantes del ANOVA.

Muestra	rN	rL	RN	RL
Diesel	0,010	0,009	0,040	0,010
Residual	32,74	24,92	161,5	78,64

rN: repetibilidad dictada en la norma; rL: repetibilidad del laboratorio; RN: reproducibilidad dictada en la norma; RL: reproducibilidad del laboratorio.

Contenido de sal

La tabla 22 exhibe que el resultado promedio de la muestra de crudo Mesa 30 (Lote J-543; k=10; n=3; N=30) fue de 2,45 PTB, un valor aceptable, ya que en los crudos solo es permitido un contenido de sal menor a 20 PTB. A un valor superior a este límite, los cloruros, especialmente CaCl_2 y MgCl_2 , se hidrolizan a temperaturas superiores de 120 °C, trayendo consigo la formación de gas clorhídrico (7), según lo que indican las ecuaciones 3 y 4.

Tabla 22. Valores del contenido sal de la muestra objeto.

Muestra	Valor min. (PTB)	Valor máx. (PTB)	Promedio (PTB)
Crudo Mesa 30	2,10	3,10	(2,45 ± 0,22)

Valor min.: valor mínimo; Valor máx.: valor máximo.



El ácido clorhídrico producido es extremadamente corrosivo, necesitando la inyección de un compuesto básico como amoníaco, para minimizar el daño por corrosión. Adicionalmente, las sales desactivan los catalizadores de reformado y de craqueo catalítico (7).

En cuanto a la prueba de descarte de datos atípicos, para un número total de 30 datos, los valores críticos tabulados a un 95% y 99% de confianza son: 0,412 y 0,483, respectivamente. Los valores Dixon de la serie de datos resultantes son menores a los valores críticos, por tanto, el conjunto de datos es apropiado (tabla 23).

Tabla 23. Valores calculados del estadígrafo Dixon en el contenido de sal.

Muestra	Dixon calculado	
	Bajo	Alto
Crudo Mesa 30	0,143	0,333

Por otra parte, la tabla 24 muestra los parámetros estadísticos resultante del análisis de varianza, en donde se puede observar que la razón de varianza es menor al valor F Fisher, que en este caso corresponde a 2,390. Por ende, los datos derivados de la ejecución del método son homogéneos.

Tabla 24. Análisis de varianza (ANOVA) del diseño experimental del contenido de sal del crudo Mesa 30.

Fuente de variación	GL	SC	CM	RV
Entre niveles	9	0,7147	0,0794	2,336
Dentro de los niveles	20	0,6800	0,0340	
Total	29	1,3947		

GL: grados de libertad; SC: suma de cuadrados; CM: cuadrados medios; RV: razón de variación.

Adicionalmente, el análisis de varianza permitió realizar el contraste de parámetros de precisión que se encuentran en la tabla 25. Se puede observar que los valores de repetibilidad y reproducibilidad son menores a los declarados en la norma. De acuerdo con éste hecho, es posible aseverar que la ejecución metódica que lleva a cabo el laboratorio es adecuada, a un nivel de confianza del 95% del análisis estadístico.

Tabla 25. Parámetros de precisión estipulados en la norma ASTM D3230 y los resultantes del ANOVA.

Muestra	rN	rL	RN	RL
Crudo Mesa 30	0,67	0,53	5,44	0,64

rN: repetibilidad dictada en la norma; rL: repetibilidad del laboratorio; RN: reproducibilidad dictada en la norma; RL: reproducibilidad del laboratorio.

Una vez evaluada la homogeneidad de la muestra, se determinó la estabilidad de la misma a través del estadígrafo *t* Student. La tabla 26 muestra el valor *t* Student calculado y su respectiva comparación con el valor crítico tabulado. Al ser un estudio de 2 colas, los valores se encuentran dentro la región de aceptación, no existiendo correlación significativa entre las variables involucradas. Es por ello que, la muestra bajo estudio puede emplearse para el control de la calidad de los análisis del contenido de sal para el método ASTM D3230. Dicha muestra tendrá un límite de aplicabilidad de 12 meses, siempre y cuando se garantice la homogeneidad total de la misma.

Tabla 26. Prueba de estabilidad con un análisis de correlación por comparación del *t* Student al 95% en el contenido de sal.

Muestra	<i>t</i> Student calculado	<i>t</i> Student crítico
Crudo Mesa 30	0,167	± 2,045

Tomando en cuenta lo antes expuesto, la figura 4 muestra el gráfico control elaborado del análisis de la muestra por un espacio de tiempo delimitado (1 mes), cuya frecuencia de muestreo fue dos veces a la semana. En el mismo puede observarse que la tendencia de los datos es hacia uno de los límites inferiores, llegando a estar sobre el límite inferior de advertencia.

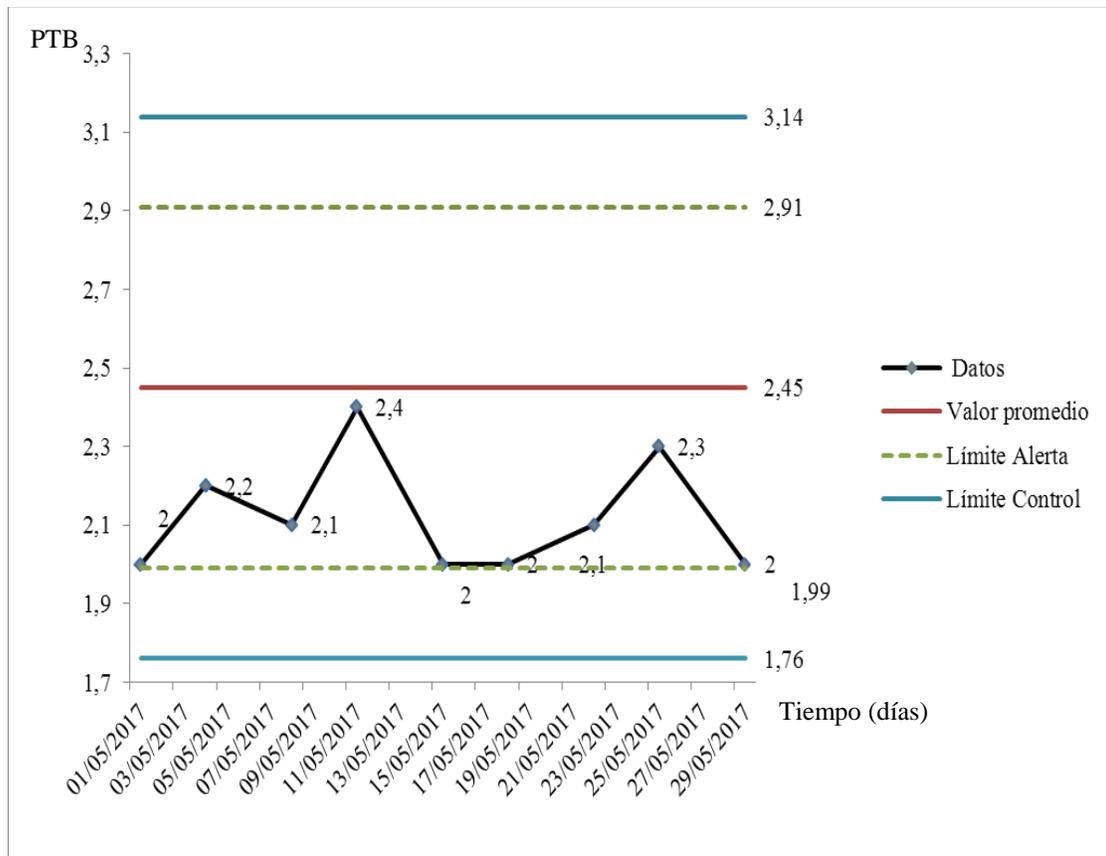


Figura 4. Gráfico control del contenido de sal del método ASTM D3230.

Esta variabilidad, la cual es distinta a la variabilidad natural existente en un proceso, indica que existen causas especiales asignables, posiblemente, a cierto grado de heterogeneidad en la muestra, a pesar del proceso de homogenización antes de aplicación del ensayo, ya que fue revisada la calibración del instrumento mediante patrones previamente preparados. Aun así, puede afirmarse que el método analítico se

aplica de forma adecuada, puesto que los resultados están dentro de los límites de control prescritos.

Destilación atmosférica

En este método se utilizaron diferentes muestras de productos del petróleo, para la evaluación de las fracciones correspondientes a los constituyentes presentes, de acuerdo con la distribución del rango de ebullición por la separación ocurrida debido a las diferencias de presiones en éstos.

La curva de destilación contempla tres puntos de especial interés, los cuales brindan información del comportamiento del combustible durante su almacenamiento y uso. La T_{10} (temperatura a la cual 10% del volumen de la muestra se ha evaporado) representa la capacidad del combustible para evaporarse rápidamente a bajas temperaturas, mientras que T_{50} y T_{90} representan la habilidad de los componentes pesados presentes en el combustible para evaporarse conforme el motor se calienta, y la tendencia a ser quemados durante el proceso de combustión (50). Todos estos puntos promedios en ambas muestras (nafta RTB (Lote L16-607; k=13; n=3; N=39) y diesel (Lote L16-608; k=10; n=3; N=30)) se presentan en la tabla 27.

Tabla 27. Temperaturas correspondientes a los volúmenes evaporados en los puntos señalados de la destilación atmosférica de las muestras objeto.

Muestra	Volumen evaporado	Valor min. (°C)	Valor máx. (°C)	Promedio (°C)
Nafta RTB	10%	113,6	116,3	(115,2 ± 2,1)
	50%	125,0	127,9	(126,8 ± 2,1)
	90%	147,0	152,8	(149,8 ± 3,1)
Diesel	10%	180,7	182,9	(181,7 ± 2,8)
	50%	235,0	236,7	(235,7 ± 2,1)
	90%	294,9	296,6	(295,5 ± 3,1)

Valor min.: valor mínimo; Valor máx.: valor máximo.

Para el caso de la muestra de nafta RTB, todos los puntos promedios analizados se encuentran dentro del rango de especificación (20-260°C). Este rango puede contener cantidades variables de constituyentes (parafinas, naftenos, aromáticos y olefinas) en diferentes proporciones, además del potencial isomérico de las parafinas que existen en el intervalo de ebullición de la nafta. Por su parte, las temperaturas promedios obtenidas para el diesel también entran en el rango de ebullición establecido (145-365°C). La composición química del diesel es compleja, por esta razón, no es práctico analizar el combustible diesel para compuestos individuales, pero a menudo es ventajoso definir los compuestos presentes en clasificaciones amplias, de tipo aromático, parafinoso, nafténico y de carácter olefínico (figura 5) (2).

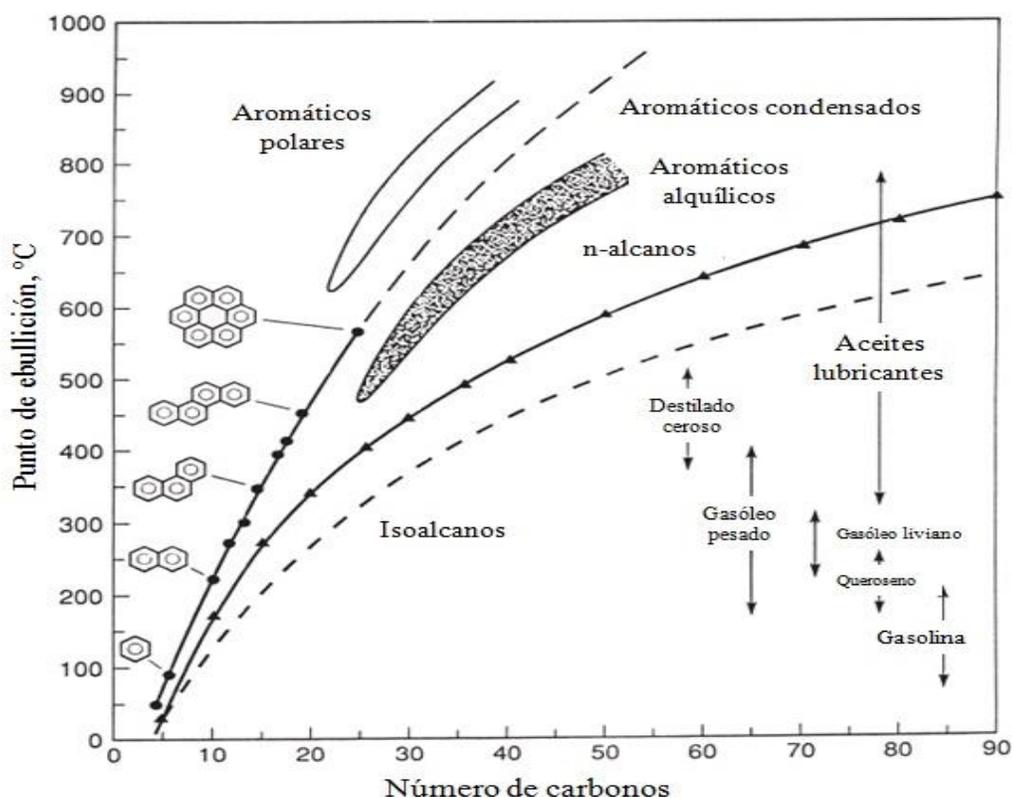


Figura 5. Punto de ebullición y número de carbonos para varios hidrocarburos y productos derivados del petróleo.

En la prueba Dixon de este método se obtuvo un número de datos distintos para ambas muestras, por tanto, los valores críticos Dixon tabulados tendrán valores diferentes. Para

un nivel de confianza de 95% y 99%, con $N = 39$, los valores son: 0,374 y 0,442, y para $N = 30$, los valores son: 0,412 y 0,483, respectivamente. En la tabla 28 se encuentran los valores calculados para cada muestra.

Tabla 28. Valores calculados del estadígrafo Dixon en la destilación atmosférica.

Muestra	Volumen evaporado	Dixon calculado	
		Bajo	Alto
Nafta RTB	10%	0,192	0,046
	50%	0,357	0,053
	90%	0,220	0,170
Diesel	10%	0,186	0,316
	50%	0	0,294
	90%	0,071	0,188

La comparación de las razones de varianza de ambas muestras con sus correspondientes valores F Fisher se encuentra en la tabla 29, en donde se percibe claramente que todos los resultados son menores a los tabulados a un nivel de confianza de 95%. De esta forma, se asegura la homogeneidad de las muestras.

Tabla 29. Razones de varianza derivados del ANOVA y su correspondiente valor crítico F Fisher al 95% para la destilación atmosférica.

Muestra	Volumen evaporado	Razón de varianza	F crítico
Nafta RTB	10%	1,682	2,150
	50%	0,882	
	90%	1,920	
Diesel	10%	1,386	2,390
	50%	1,089	
	90%	2,142	

El análisis de varianza, de igual manera que en los métodos antes descritos, permitió realizar el contraste de los parámetros de precisión, los cuales se presentan en la tabla 30. En dicha comparación, se demuestra que todos los valores de repetibilidad y reproducibilidad son menores a los declarados en la norma, a excepción de la muestra de

diesel. Este resultado probablemente se deba a la volatilidad elevada de los componentes que constituyen la muestra, aunque se debe considerar que el valor solo se desvía en una magnitud menor del parámetro estandarizado. Es por ello que, puede confirmarse la aplicación adecuada de los métodos por parte del laboratorio. Por otro lado, los valores *t* Student calculados y su respectiva comparación con el valor crítico tabulado en la prueba de estabilidad se presentan en la tabla 31. Todos los valores se encuentran dentro la región de aceptación para un diagrama a dos colas, por lo que, no existe una correlación significativa entre las variables involucradas.

Tabla 30. Parámetros de precisión estipulados en la norma ASTM D86 y los resultantes del ANOVA para el método de destilación atmosférica.

Muestra	Volumen evaporado	rN	rL	RN	RL
Nafta RTB	10%	1,90	1,79	2,90	1,98
	50%	2,13	1,79	3,03	1,75
	90%	3,42	3,08	4,42	3,52
Diesel	10%	1,63	1,44	3,98	1,53
	50%	1,00	1,14	3,00	1,15
	90%	1,18	1,11	4,43	1,31

rN: repetibilidad dictada en la norma; rL: repetibilidad del laboratorio; RN: reproducibilidad dictada en la norma; RL: reproducibilidad del laboratorio.

Tabla 31. Prueba de estabilidad con un análisis de correlación por comparación del *t* Student al 95% en la destilación atmosférica.

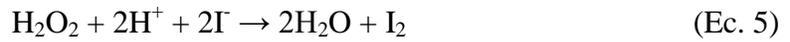
Muestra	Volumen evaporado	<i>t</i> Student calculado	<i>t</i> Student crítico
Nafta RTB	10%	1,352	
	50%	-1,017	±2,022
	90%	0,641	
Diesel	10%	-0,380	
	50%	1,674	±2,045
	90%	-1,083	

Así, habiendo comprobado la homogeneidad y estabilidad de los datos para cada muestra, las mismas se pueden emplear en la verificación de la calidad de los resultados para el método ASTM D86. A diferencia de la muestra usada en el método ASTM

D3230, ambas muestras tendrán un límite de aplicabilidad de seis (6) a doce (12) meses, debido al carácter volátil de los constituyentes (que incluye componentes inestables provenientes del proceso de craqueo), además, hay que tomar en cuenta el efecto que causa en las muestras el contacto con el entorno, ya que las mismas son susceptibles a la oxidación y otros procesos degradativos.

De hecho, existen varios ensayos que miden la estabilidad térmica de los combustibles, en donde se mide la capacidad del líquido para resistir temperaturas relativamente altas, durante cortos períodos de tiempo sin la formación de depósitos carbonosos y/o coque. Una de ellas es la prueba de estabilidad acelerada (51), en donde una muestra de combustible se calienta durante un período fijo a una temperatura determinada, a veces en presencia de un metal catalizador, y la cantidad de goma formada se toma como una medida de la estabilidad (2).

Además, el grado de oxidación del combustible se determina mediante medición del número de hidroperóxidos (ASTM D6447) (52) y el número de peróxidos (ASTM D3703) (53). El deterioro del combustible resulta en la formación de los peróxidos, así como de otros compuestos que contienen oxígeno, y estos números son indicaciones de la cantidad de componentes oxidantes presentes en la muestra, según lo determinado por la medición de los compuestos que oxidará el yoduro de potasio, liberando una cantidad equivalente de yodo, que se cuantifica por voltamperometría. Este método de prueba es aplicable a cualquier fluido orgánico insoluble en agua, particularmente gasolina, queroseno y combustible diesel. La determinación del número de peróxidos es importante, debido a los efectos adversos de los peróxidos en ciertos elastómeros en el sistema de combustible. En el ensayo, la muestra se disuelve (a diferencia de ASTM D6447) en 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetano y se pone en contacto con una solución acuosa de yoduro de potasio. Los peróxidos presentes se reducen por el yoduro de potasio con lo cual se libera una cantidad equivalente de yodo, que se valora con solución estándar de tiosulfato de sodio usando un almidón como indicador (2), como se muestra en las ecuaciones 5 y 6 (54).



Entonces, tomando en cuenta lo antes expuesto, las figuras 6 a 11 muestran los gráficos control para cada punto en la destilación analizado, cuya frecuencia analítica fue semanal.

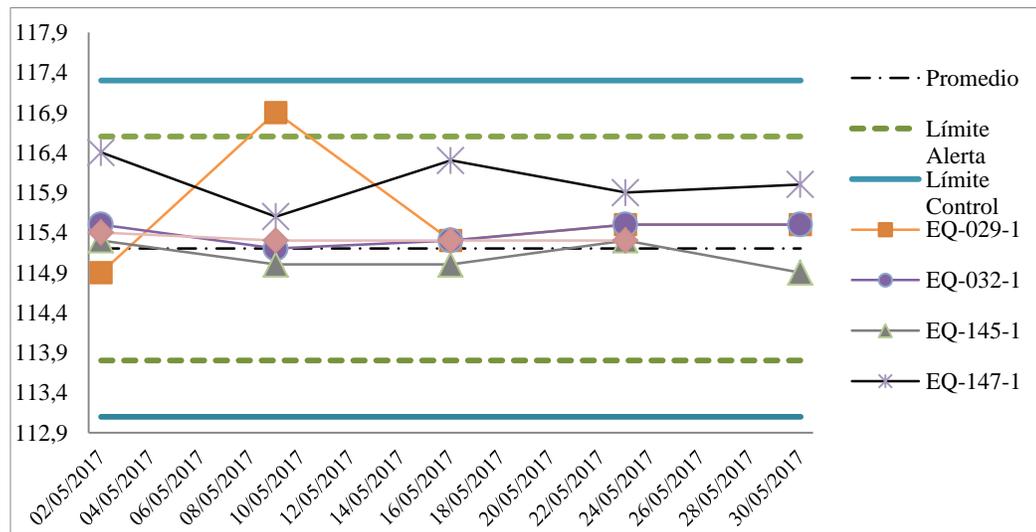


Figura 6. Gráfico control de la muestra de RTB 10 % V en la destilación atmosférica.

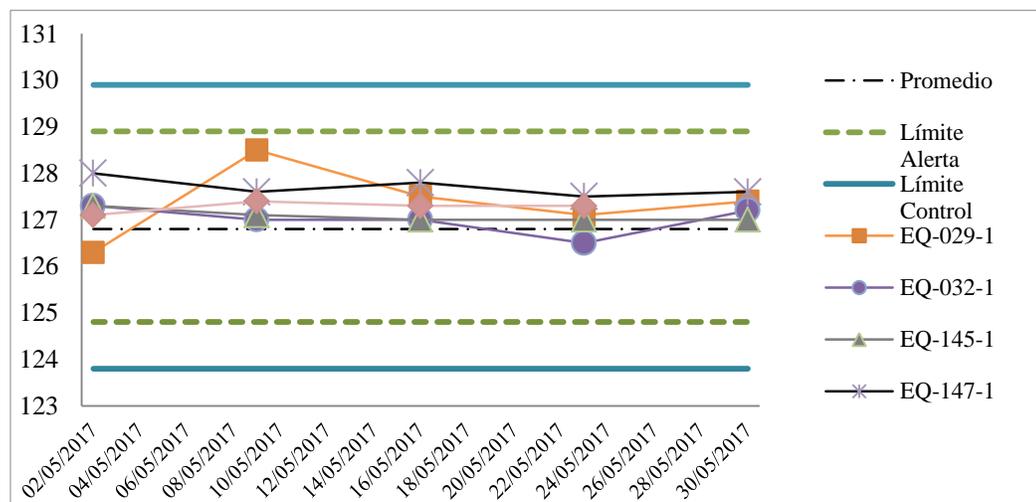


Figura 7. Gráfico control de la muestra de RTB 50 % V en la destilación atmosférica.

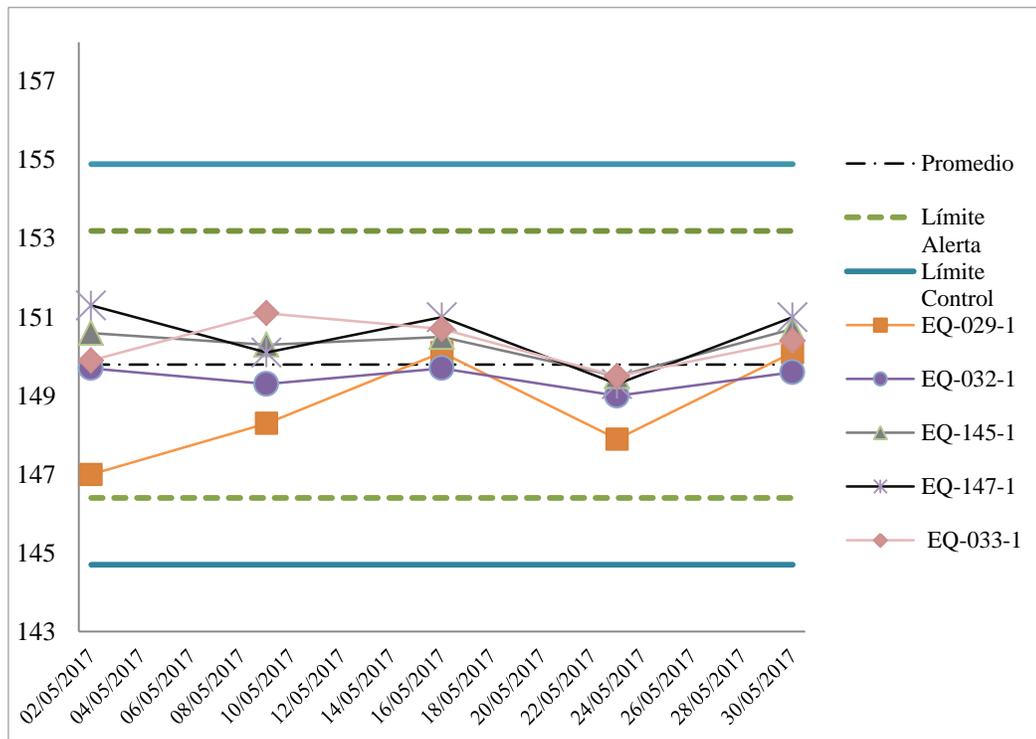


Figura 8. Gráfico control de la muestra de RTB 90 % V en la destilación atmosférica.

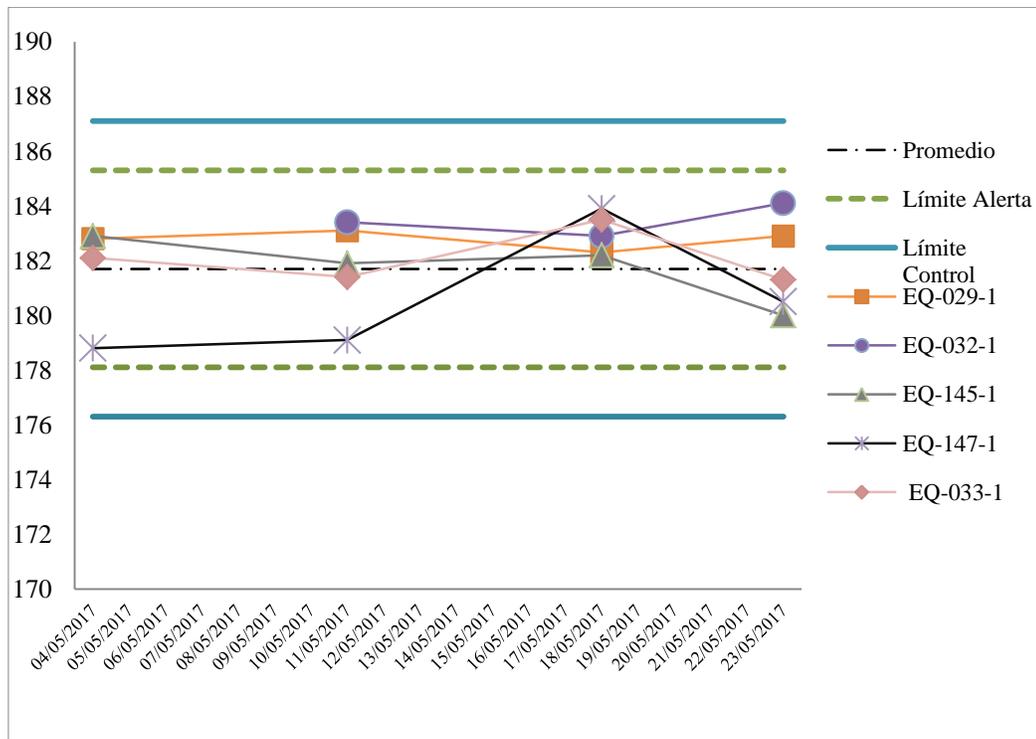


Figura 9. Gráfico control de la muestra de diesel 10 % V en la destilación atmosférica.

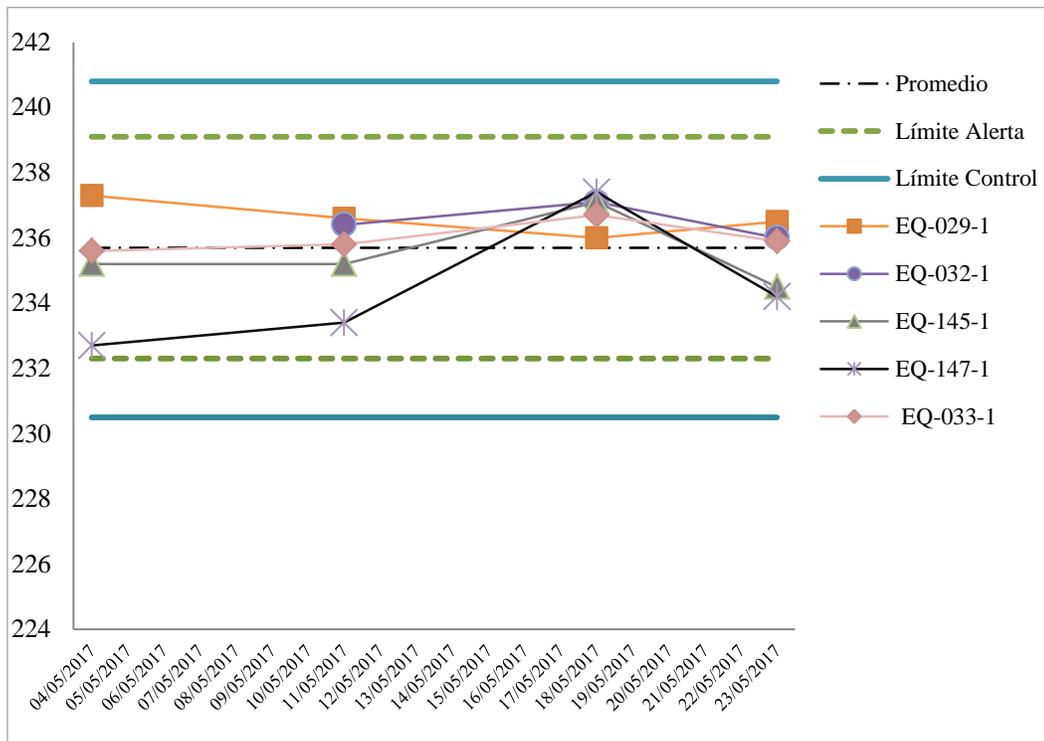


Figura 10. Gráfico control de la muestra de diesel 50 % V en la destilación atmosférica.

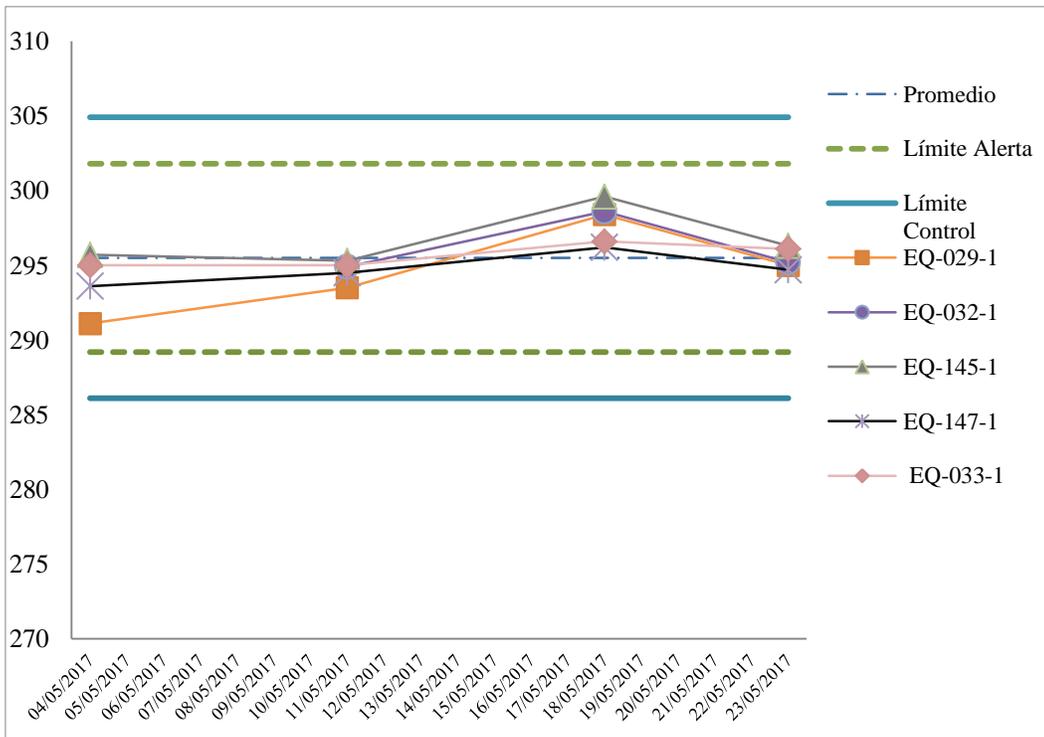


Figura 11. Gráfico control de la muestra de diesel 90 % V en la destilación atmosférica.

Es necesario resaltar que la figura 6 muestra un punto fuera del límite superior de advertencia. No obstante, esto no es indicativo que el proceso esté fuera de control estadístico, sino más bien que debió hacerse una revisión de los elementos que están directamente relacionados para que se produjera este resultado, atribuyéndose principalmente al equipo con el cual se realizó el ensayo y no a la muestra en sí, ya que la respuesta de los otros instrumentos estuvo dentro de los parámetros asignados.

Respecto a los demás gráficos control, cada uno de los puntos analizados se encuentra dentro de los límites establecidos. Lo anterior, corrobora que las propiedades determinadas (magnitud, homogeneidad y estabilidad) fueron satisfactorias.

CONCLUSIONES

Todas las propiedades físicas estuvieron dentro del rango especificado en su utilidad como combustible.

Las relaciones entre las razones de varianza y su valor crítico F Fisher presentaron diferencias significativas en los métodos de gravedad API, contenido de agua por destilación, contenido de agua y sedimento por centrifugación y viscosidad cinemática, indicando en esos casos que las muestras bajo análisis no son homogéneas. Sin embargo, los parámetros de repetibilidad y reproducibilidad derivados del ANOVA son menores a los declarados en la norma, por consiguiente, queda demostrado que el Laboratorio RPLC posee la capacidad técnica necesaria para reportar resultados dentro de la precisión del método estandarizado.

A partir de la prueba de estabilidad aplicada a los sistemas multivariantes de los métodos de contenido de sal y destilación atmosférica, se determinó que no existen correlaciones entre las variables involucradas.

Al cumplir con las condiciones de homogeneidad y estabilidad, se halló que solo las muestras de Crudo Mesa 30, utilizada en el método de contenido de sal, la de nafta de redestilado del fondo de la torre y la de diesel, del método de destilación atmosférica, son aptas como muestras control.

RECOMENDACIONES

Al elaborar un material de referencia secundario, se requerirá un planteamiento integral que destaque las variables críticas en la aplicación del método analítico, para evaluar con anterioridad si es ineludible el establecimiento de una muestra control o si solo es necesario corroborar, mediante el suministro de evidencia objetiva, que el laboratorio es capaz de alcanzar el desempeño declarado en el método de ensayo normalizado.

Por otro lado, si el material de referencia ha excedido el año de uso y aún se conserva gran cantidad del mismo, se puede proceder al recálculo de los límites de especificación (límites control) cumpliendo los procedimientos descritos en este estudio.

REFERENCIAS

1. Speiht, J. 2014. *The chemistry and technology of petroleum*. Quinta Edición. Taylor & Francys Group. New York.
2. Speiht, J. 2002. *Handbook of petroleum product analysis*. John Wiley Sons, Inc. United States of America.
3. Lluch, J. 2011. *Tecnología y margen de refino del petróleo*. Ediciones Díaz de Santos. Madrid.
4. “Introducción a la refinación del petróleo y producción de gasolina y diesel con contenido ultrabajo de azufre”. MathPro, 24 de octubre 2011. Pág. 3.
5. Botello, A.; Rendón, J.; Gold-Bouchot y Agraz, C. (eds). 2005. *Golfo de México, contaminación e impacto ambiental: diagnóstico y tendencias*. Segunda Edición. Universidad Autónoma de Campeche, Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto Nacional de Ecología.
6. ASTM D1298–12b. Standard test method for density, relative density, or API gravity of crude petroleum and liquid petroleum products by hydrometer method. *Annual Book of Standards*. S/N. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA.
7. Lozada, A. y Rodríguez, J. 2010. *Desarrollo de una herramienta electrométrica para determinar el contenido de sal en crudos*. Trabajo de Grado. Escuela de Ingeniería de Petróleos, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga.
8. Castellanos, V. 2008. *Evaluación del proceso de desalación actual del crudo Mery*. Trabajo de Grado. Coordinación de Ingeniería Química, Universidad Simón Bolívar, Sartenejas.
9. ASTM D4929. Standard test method for salt in crude oil (extraction method). *Annual Book of Standards*. S/N. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA.
10. ASTM D3230–13. Standard test method for salt in crude oil (electrometric method). *Annual Book of Standards*. S/N. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA.

11. Moro, A. y Falcón, J. 2006. Separación de agua del petróleo por acción del campo eléctrico. *Revista Cubana de Química*, 18: 19-29.
12. ASTM D4006–16. Standard test method for water in crude oil distillation. *Annual Book of Standards*. S/N. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA.
13. Malo, J.; Uruchurtu, J.; Meza, B. y López, L. 2003. Evaluación de la problemática de corrosión en fondos de tanques de almacenamiento de petróleo crudo. *Boletín del Instituto de Investigaciones Eléctricas*, 1: 11-18.
14. COVENIN 427:2001. Petróleo crudo y sus derivados. Determinación de agua por destilación.
15. ASTM D4007–11. Standard test method for water and sediment in crude oil by the centrifuge method (laboratory procedure). *Annual Book of Standards*. S/N. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA.
16. ASTM D473–07. Standard test method for sediment in crude oils fuel oils by the extraction method. *Annual Book of Standards*. S/N. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA.
17. Carbognani, A. y Sánchez, V. 1999. Caracterización de crudos venezolanos. Orígenes, razones y necesidades. *Acta Científica Venezolana*, 50: 11-17.
18. Morales, H.; Vargas, S. y Olaya, J. 2012. Elaboración de curvas de destilación de hidrocarburos líquidos pertenecientes a la Sub-Cuenca Neiva: método ASTM D86-04. *Revista Ingeniería y Región*, 9: 37-45.
19. Gary, J. y Handwerd, G. 1980. *Refino de petróleo: tecnología y economía*. Editorial Reverté. España.
20. ASTM D86–16a. Standard test method for distillation of petroleum products and liquid fuels at atmospheric pressure. *Annual Book of Standards*. S/N. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA.
21. Kanti, M.; Zhou, H.; Ye, S.; Boned, C.; Lagourette, B.; Saint-Guirons; Xans, P. y Montel, F. 1989. Viscosity of liquid hydrocarbons, mixtures and petroleum cuts,

- as a function of pressure and temperature. *Journal of Physical Chemistry*, 93: 3860-3864.
22. ASTM D445–15a. Standard test method for kinematic viscosity of transparent and opaque liquids (and calculation of dynamic viscosity). *Annual Book of Standards*. S/N. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA.
 23. Villalva, R. 2014. *Validación de métodos de ensayo: sedimento básico y agua, carbón Conradson, asfaltenos del crudo y derivados*. Trabajo de Grado. Carrera de Ingeniería Química, Universidad Central de Ecuador, Quito.
 24. Andrade, J. 1995. *Implementación de un sistema de aseguramiento de calidad de un laboratorio industrial: aplicaciones quimiométricas*. Trabajo doctoral. Departamento de Química Analítica, Universidad de La Coruña, España.
 25. ISO/IEC 17025:2005. Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y de calibración.
 26. Grana, P. 2015. Validación y acreditación de procedimientos analíticos de macronutrientes: aplicación al análisis nutricional en purés de dietas geriátricas. *Sanidad Militar*, 71: 224-231.
 27. Bravo, M. 2011. “Cálculo de validación e incertidumbre de la medida en los métodos de ensayo: agua por destilación y ceniza, incluyendo la propuesta del procedimiento para protocolo de intercomparaciones”. “Repositorio”. <<http://repositorio.ug.edu.ec/bitstream/redug/2041/1/1059.pdf>>(1/11/2017).
 28. De la Cruz, C. y Muñoz, M. 2011. *Confirmación del método analítico: determinación de número ácido en aceite crudo por titulación potenciométrica mediante el método ASTM-D-664*. Trabajo de Grado. Departamento de Ingeniería Química, Universidad Veracruzana, Poza Rica.
 29. Miller, J. y Miller, J. 2002. *Estadística y quimiometría para química analítica*. Cuarta edición. Prentice Hall. España.
 30. Brodnjak, D. 2009. Chemometrics in analytical chemistry. *Nova Biotechnological* 9: 211-216.

31. Oramas, A. 2006. *Validación de métodos de análisis*. AO Consultores técnicos. Valencia.
32. COVENIN-ISO 3534-2: 1995. Estadística. Vocabulario y Símbolos. Parte 2: Control Estadístico de la Calidad.
33. COVENIN 3697:2001 (COPANT 1687:2000/ ISO/IEC GUIDE 30). Términos y definiciones utilizadas en relación a los materiales de referencia.
34. Mongay, C. 2005. *Quimiometría*. Universitat de València. España.
35. ASTM E2587–15. Standard practice for use of control charts in statistical process control. *Annual Book of Standards*. S/N. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA.
36. Reyes, P. 2006. “Control estadístico de procesos”. “Scribd”. <https://es.scribd.com/document/347171365/Manual-Control-Estadistico-de-Procesos>>(14/08/2016).
37. COVENIN 2534:2000 (ISO 17025: 1999). Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y de calibración.
38. González, F. 2009. “División faja pionero en el uso de nafta y Mesa 30 como diluyente”. “PDVSA”. http://www.pdvsa.com/index.php?option=com_content-&view=article&id=3669:8218&catid=10&Itemid=589&lang=es>(26/02/2018).
39. Rodríguez, Y. 2012. “Explotación petrolera”. “Usmpetrolero y estadístico”. <https://usmpetrolero.wordpress.com/2012/06/13/explotacion-petrolera-en-venezuela-grupo-2/>>(10/10/2017).
40. ASTM D1250–15. Standard guide for use of the petroleum measurement tables. *Annual Book of Standards*. S/N. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA.
41. Pérez, M. 2012. Estimación de incertidumbres. Guía GUM. *Revista Española de Metrología, I*: 114-130

42. Pons, M.; Guerrero, A. y Alarcón, A. 2011. Extracción de hidrocarburos y compuestos derivados del petróleo en suelos con características físicas y químicas diferentes. *Universidad y Ciencia* 27: 1-15.
43. Ponte, A. 2000. “Fisicoquímica del asfalto”. “Repsol”. <[https://www.repsol.com/pe es/peru/productos-servicios/asfaltos/fisicoquimica/-composicion/](https://www.repsol.com/pe/es/peru/productos-servicios/asfaltos/fisicoquimica/-composicion/)>(19/02/2018).
44. Mouse, A. 2017. “Características del petróleo”. “Servicio Geológico”. <[http://www.sgm.gob.mx/Web/MuseoVirtual/Aplicaciones geologicas/Caracteristicas-del-petroleo.html](http://www.sgm.gob.mx/Web/MuseoVirtual/Aplicaciones_geologicas/Caracteristicas-del-petroleo.html)>(12/01/2018).
45. ASTM D1500–12. Standard test method for ASTM color of petroleum products. *Annual Book of Standards*. S/N. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA.
46. Pérez, I. y Tapia, A. 2014. “Desemulsificación de crudo”. “Scribd”. <<https://es.scribd.com/doc/42393173/Desemulsificacion-Del-Crudo>>(2/3/18).
47. Abad, B. 2015. *Selección y formulación de un agente desemulsificante para la deshidratación del crudo, proveniente de la Plataforma Albacora, Lote Z-1*. Trabajo de Grado. Escuela de Ingeniería Química, Universidad Nacional de Piura, Perú.
48. Suárez, L. 2011. *Desarrollo de un método químico para recuperación de crudo a partir de las borras generadas en los procesos de mantenimiento de tanques y tuberías en distritos de producción petroleros de Colombia*. Tesis de Grado. Departamento de Ingeniería Química. Universidad Nacional de Colombia, Bogotá.
49. Gómez, M.; Ancheyta, J.; Marroquín, G.; Alonso, F.; Betancourt, G. y Centeno, G. 2003. Formación de sedimentos durante la hidrodésintegración de residuos de petróleo. *Revista de la Sociedad Química de México*, 47: 260-266.
50. Castillo, P.; Mendoza, A. y Caballero, P. 2012. Análisis de las propiedades fisicoquímicas de gasolina y diesel mexicanos reformulados con etanol. *Ingeniería Investigación y Tecnología*, 7: 293-306.

51. ASTM D2274–14. Standard test method for oxidation stability of distillate fuel oil (accelerated method). *Annual Book of Standards*. S/N. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA.
52. ASTM D6447–09. Standard test method for hydroperoxide number of aviation turbine fuels by voltammetric analysis. *Annual Book of Standards*. S/N. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA.
53. ASTM D3707–09. Standard Test Method for Hydroperoxide Number of Aviation Turbine Fuels, Gasoline and Diesel Fuels. *Annual Book of Standards*. S/N. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA.
54. Aguilar, L. y Durán, C. 2011. Química con agua oxigenada. *Revista Eureka sobre la enseñanza y Divulgación de las Ciencias*, 8: 446-453.

APÉNDICES

Tabla A1. Datos de la gravedad API del crudo Mesa 30.

N°	A1 (°API)	A2 (°API)	A3 (°API)	A4 (°API)	A5 (°API)	A6 (°API)	A7 (°API)	A8 (°API)	A9 (°API)	A10 (°API)
1	29,5	29,4	29,3	29,4	29,3	29,2	29,2	29,2	29,2	29,3
2	29,3	29,4	29,5	29,5	29,3	29,3	29,2	29,0	29,0	29,3
3	29,5	29,3	29,5	29,4	29,2	29,3	29,1	29,1	29,0	29,3
4	29,3	29,2	29,5	29,5	29,2	29,2	29,2	29,1	29,0	29,3
\bar{x}	29,4	29,3	29,5	29,5	29,3	29,3	29,1	29,1	29,1	29,30

A: Analista.

Tabla A2. Datos de la gravedad API del diesel.

N°	A1 (°API)	A2 (°API)	A3 (°API)	A4 (°API)	A5 (°API)	A6 (°API)	A7 (°API)	A8 (°API)	A9 (°API)	A10 (°API)
1	36,8	36,8	36,9	36,8	36,8	36,8	36,8	36,9	36,8	36,8
2	36,9	36,7	36,9	36,8	36,9	36,7	36,9	36,8	36,8	36,8
3	36,9	36,7	36,9	36,8	36,8	36,8	36,9	36,8	36,8	36,9
4	36,8	36,8	36,9	36,8	36,9	36,8	36,9	36,8	36,9	36,8
\bar{x}	36,9	36,8	36,9	36,8	36,9	36,8	36,9	36,8	36,8	36,8

A: Analista.

Tabla A3. Datos del contenido de agua por destilación del crudo Mesa 30.

N°	A1 (%V/V)	A2 (%V/V)	A3 (%V/V)	A4 (%V/V)	A5 (%V/V)	A6 (%V/V)	A7 (%V/V)	A8 (%V/V)	A9 (%V/V)	A10 (%V/V)
1	0,100	0,100	0,150	0,100	0,125	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100
2	0,100	0,100	0,150	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100
3	0,100	0,100	0,150	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100
\bar{x}	0,100	0,100	0,150	0,100	0,110	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100

A: Analista.

Tabla A4. Datos del contenido de agua y sedimento por centrifugación del crudo Merey 16.

N°	A1 (%V/V)	A2 (%V/V)	A3 (%V/V)	A4 (%V/V)	A5 (%V/V)	A6 (%V/V)	A7 (%V/V)	A8 (%V/V)	A9 (%V/V)	A10 (%V/V)
1	1,40	1,40	1,40	1,40	1,30	1,60	1,30	1,40	1,30	1,40
2	1,60	1,40	1,40	1,40	1,40	1,60	1,30	1,40	1,30	1,40
3	1,40	1,40	1,40	1,40	1,40	1,60	1,30	1,40	1,30	1,40
\bar{x}	1,47	1,40	1,40	1,40	1,37	1,60	1,30	1,40	1,30	1,40

A: Analista.

Tabla A5. Datos del contenido de sedimento por extracción del crudo Merey 16.

N°	A1 (%m/m)	A2 (%m/m)	A3 (%m/m)	A4 (%m/m)	A5 (%m/m)	A6 (%m/m)	A7 (%m/m)	A8 (%m/m)	A9 (%m/m)	A10 (%m/m)
1	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01
2	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02
3	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,02
\bar{x}	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02

A: Analista.

Tabla A6. Datos de la viscosidad cinemática del diesel a 40 °C.

N°	A1 (cSt)	A2 (cSt)	A3 (cSt)	A4 (cSt)	A5 (cSt)	A6 (cSt)	A7 (cSt)	A8 (cSt)	A9 (cSt)
1	1,808	1,810	1,805	1,815	1,808	1,808	1,810	1,809	1,806
2	1,808	1,812	1,804	1,809	1,809	1,803	1,811	1,803	1,804
3	1,803	1,805	1,806	1,801	1,805	1,802	1,809	1,807	1,802
4	1,804	1,804	1,811	1,800	1,806	1,807	1,807	1,811	1,805
\bar{x}	1,806	1,808	1,807	1,806	1,807	1,805	1,809	1,807	1,804

A: Analista.

Tabla A8. Datos de la viscosidad cinemática del residual a 50 °C.

N°	A1 (cSt)	A2 (cSt)	A3 (cSt)	A4 (cSt)	A5 (cSt)	A6 (cSt)	A7 (cSt)	A8 (cSt)
1	2170	2188	2198	2185	2168	2166	2168	2240
2	2165	2194	2207	2183	2171	2173	2158	2246
3	2167	2163	2198	2186	2165	2169	2161	2245
4	2175	2153	2181	2182	2163	2163	2164	2237
\bar{x}	2169	2175	2196	2184	2167	2168	2163	2242

A: Analista.

Tabla A9. Datos del contenido de sal del crudo Mesa 30.

N°	A1 (PTB)	A2 (PTB)	A3 (PTB)	A4 (PTB)	A5 (PTB)	A6 (PTB)	A7 (PTB)	A8 (PTB)	A9 (PTB)	A10 (PTB)
1	2,4	2,4	2,3	2,3	2,3	2,3	2,6	2,2	2,6	2,1
2	2,4	2,4	2,8	2,4	2,4	2,4	2,7	3,1	2,3	2,3
3	2,4	2,4	2,7	2,4	2,3	2,3	2,9	2,6	2,5	2,2
\bar{x}	2,4	2,4	2,6	2,4	2,3	2,3	2,7	2,6	2,5	2,2

A: Analista.

Tabla A10. Datos de la destilación atmosférica (°C) de la muestra de RTB 10%.

N°	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10	A11	A12	A13
1	114,3	115,2	116,1	114,6	115,4	115,7	116,0	116,3	115,6	115,1	116,0	115,1	113,6
2	114,1	114,3	115,0	115,8	115,4	115,2	115,2	116,2	115,7	115,0	113,8	114,5	115,2
3	115,0	114,4	115,2	115,9	115,4	115,2	115,8	115,2	115,7	116,3	114,1	115,5	115,3
\bar{x}	114,5	114,6	115,4	115,4	115,4	115,4	115,7	115,9	115,7	115,5	114,6	115,0	114,7

A: Analista.

Tabla A11. Datos de la destilación atmosférica (°C) de la muestra de RTB 50%.

N°	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10	A11	A12	A13
1	126,6	127,4	127,8	126,0	126,8	126,9	126,8	127,6	126,7	126,4	126,0	126,0	125,0
2	127,6	126,6	126,9	127,4	126,6	126,3	127,9	127,6	126,8	126,0	126,7	126,7	126,7
3	126,6	126,5	127,1	127,4	126,8	126,6	126,8	127,5	126,6	127,9	127,7	127,7	126,8
\bar{x}	126,9	126,8	127,3	126,9	126,7	126,6	126,8	127,6	126,7	126,8	126,8	126,8	126,2

A: Analista.

Tabla A12. Datos de la destilación atmosférica (°C) de la muestra de RTB 90%.

N°	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10	A11	A12	A13
1	149,0	150,6	152,0	147,0	152,6	149,7	151,0	151,8	148,6	148,1	149,9	149,6	149,6
2	150,0	148,4	149,9	150,0	152,8	149,3	149,4	149,1	149,2	148,1	149,2	150,8	148,5
3	149,6	150,1	149,9	150,6	150,1	148,6	149,8	149,7	149,2	149,8	148,2	151,1	149,9
\bar{x}	149,5	149,7	150,6	149,2	151,8	149,2	150,1	150,2	149,0	148,7	149,1	150,5	149,3

A: Analista.

Tabla A13. Datos de la destilación atmosférica de la muestra de diesel 10%.

N°	A1 (°C)	A2 (°C)	A3 (°C)	A4 (°C)	A5 (°C)	A6 (°C)	A7 (°C)	A8 (°C)	A9 (°C)	A10 (°C)
1	181,6	182,2	181,9	181,3	181,8	181,9	181,5	181,5	181,0	181,4
2	181,9	181,6	181,2	181,2	182,9	181,9	182,2	181,7	180,7	181,1
3	181,7	181,5	181,9	181,0	181,8	181,9	181,3	181,5	182,9	180,8
\bar{x}	181,7	181,8	181,7	181,2	182,2	181,9	182,0	181,6	181,5	181,1

A: Analista.

Tabla A14. Datos de la destilación atmosférica de la muestra de diesel 50%.

N°	A1 (°C)	A2 (°C)	A3 (°C)	A4 (°C)	A5 (°C)	A6 (°C)	A7 (°C)	A8 (°C)	A9 (°C)	A10 (°C)
1	235,0	235,6	235,9	235,9	235,7	236,7	236,4	236,2	235,8	235,6
2	235,0	235,4	235,5	235,8	235,6	235,9	235,9	236,1	235,3	235,7
3	236,1	235,9	235,2	236,0	236,0	235,0	235,8	236,0	235,5	235,6
\bar{x}	235,4	235,6	235,5	235,9	235,8	235,9	236,0	236,1	235,5	235,6

A: Analista.

Tabla A15. Datos de la destilación atmosférica de la muestra de diesel 90%.

N°	A1 (°C)	A2 (°C)	A3 (°C)	A4 (°C)	A5 (°C)	A6 (°C)	A7 (°C)	A8 (°C)	A9 (°C)	A10 (°C)
1	296,3	295,3	295,3	295,0	296,5	296,6	295,3	295,5	294,9	295,6
2	296,0	295,0	295,0	295,8	295,6	295,2	295,6	295,5	295,2	295,6
3	296,0	296,0	295,0	295,8	295,3	295,7	295,3	295,5	295,0	295,6
\bar{x}	296,1	295,4	295,1	295,5	295,8	295,8	295,4	295,5	295,0	295,6

A: Analista.

ANEXO A

Tabla A.1. Valores críticos para la prueba Dixon.

Criterio de la prueba	n	95%	99%
$D_{3\leftrightarrow 7bajo} = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1} \quad D_{3\leftrightarrow 7alto} = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1}$	3	0,970	0,994
	4	0,829	0,926
	5	0,710	0,821
	6	0,628	0,740
	7	0,569	0,680
$D_{8\leftrightarrow 12bajo} = \frac{x_2 - x_1}{x_{n-1} - x_1} \quad D_{8\leftrightarrow 12alto} = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_2}$	8	0,608	0,717
	9	0,564	0,672
	10	0,530	0,635
	11	0,502	0,605
	12	0,479	0,579
$D_{13\leftrightarrow 40bajo} = \frac{x_3 - x_1}{x_{n-2} - x_1} \quad D_{13\leftrightarrow 40alto} = \frac{x_n - x_{n-2}}{x_n - x_3}$	13	0,611	0,697
	14	0,586	0,670
	15	0,565	0,647
	16	0,546	0,627
	17	0,529	0,610
	18	0,514	0,594
	19	0,501	0,580
	20	0,489	0,567
	21	0,478	0,555
	22	0,468	0,544
	23	0,459	0,535
	24	0,451	0,526
	25	0,443	0,517
	26	0,436	0,510
	27	0,429	0,502
	28	0,423	0,495
	29	0,417	0,489
	30	0,412	0,483
	31	0,407	0,477
	32	0,402	0,472
	33	0,397	0,467
	34	0,393	0,462
	35	0,388	0,458
	36	0,384	0,454
	37	0,381	0,450
	38	0,377	0,446
	39	0,374	0,442
	40	0,371	0,438

Fuente: Oramas, A. 2006. *Validación de métodos de análisis*. AO Consultores técnicos. Valencia.

ANEXO B

EJEMPLOS DE QUÍMICOS DESEMULSIFICANTES

Tabla A.2. Algunos ejemplos de productos químicos desemulsificantes.

Químico desemulsificante	Atributo
Condensados de alcanoamina	Buena desestabilización de la interfase
Alcoholes etoxilados	General
Aminas etoxiladas	Agua efluente limpia
Fenoles etoxilados/ resinas de formaldehído	Excelente humectación de sólidos
Resinas etoxiladas	Buena humectación de sólidos
Fenoles oxialquilados	Buena humectación de sólidos
Poliglicoles	General
Esteres de poliglicoles	Rápida desestabilización de la interfase
Alcoholes polihídricos	General
Sales sulfónicas ácidas	Buena humectación de sólidos
Aceite castor sulfonado	General

Fuente: Abad, B. 2015. *Selección y formulación de un agente desemulsificante para la deshidratación del crudo, proveniente de la Plataforma Albacora, Lote Z-1*. Trabajo de Grado. Escuela de Ingeniería Química, Universidad Nacional de Piura, Perú.

HOJAS DE METADATOS

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 1/6

Título	“Optimización Quimiométrica De Muestras Control A Través De Métodos Analíticos Seleccionados En La Sección De Ensayos Físicos Del Laboratorio Refinería Puerto La Cruz”
Subtítulo	

Autor

Apellidos y Nombres	Código CVLAC / e-mail	
Olivier Sucre, Delvalle Ch.	CVLAC	25.269.403
	e-mail	delvalle_18_19@hotmail.com
	e-mail	devaolivier@gmail.com

Palabras o frases claves:

Método de Ensayo
Muestra Control
Quimiometría

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 2/6

Líneas y sublíneas de investigación:

Área	Subárea
Ciencias	Química

Resumen (abstract):

Resumen

Se utilizaron muestras de petróleo crudo y productos destilados para la evaluación de propiedades físicas como gravedad API, contenido de sal, contenido de agua por destilación, contenido de agua y sedimentos por centrifugación, sedimento por extracción, destilación atmosférica y viscosidad cinemática. Cada parámetro fue determinado con los métodos analíticos de la Sección de Ensayos del Laboratorio Refinería Puerto La Cruz (RPLC). Todas las características de las muestras analizadas se encuentran dentro del rango especificado en su uso como combustible. El análisis quimiométrico reveló que los ensayos aplicados poseen parámetros de precisión bastante aceptables, ya que resultaron menores a los declarados en las normas bajo las cuales están regidas, esto implica que, a pesar de no ser homogéneas y, en consecuencia, no idóneas como muestras control; sin embargo si funcionan para dar garantía del desempeño apropiado del método analítico. Adicionalmente, se halló que solo las muestras de Crudo Mesa 30, utilizada en el método de contenido de sal, la de nafta de redestilado del fondo de la torre y la de diesel, del método de destilación atmosférica, son aptas como muestras control, al cumplir con las condiciones de homogeneidad y estabilidad requeridas para su uso como material de referencia secundario. Por lo cual, el laboratorio RPLC puede emplear estas tres muestras como alternativa al uso de materiales de referencia certificados, garantizando resultados válidos y de un alto nivel de confianza, que evitan pérdidas económicas por reclamos de calidad, ya que satisfacen los lineamientos de las normas internacionales.

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 3/6

Contribuidores:

Apellidos y Nombres	ROL / Código CVLAC / e-mail	
Ferreira, Albertina	ROL	CA <input type="checkbox"/> A <input checked="" type="checkbox"/> T <input type="checkbox"/> J <input type="checkbox"/> S <input checked="" type="checkbox"/> U <input type="checkbox"/> U <input type="checkbox"/>
	CVLAC	8.425.652
	e-mail	falbertina@hotmail.com
	e-mail	
Fuentes, María Valentina	ROL	CA <input type="checkbox"/> A <input type="checkbox"/> T <input type="checkbox"/> J <input checked="" type="checkbox"/> S <input type="checkbox"/> U <input type="checkbox"/> U <input type="checkbox"/> X
	CVLAC	4.184.222
	e-mail	mvfuentesh@gmail.com
	e-mail	
Ruiz, Nancy	ROL	CA <input type="checkbox"/> A <input type="checkbox"/> T <input type="checkbox"/> J <input checked="" type="checkbox"/> S <input type="checkbox"/> U <input type="checkbox"/> U <input type="checkbox"/> X
	CVLAC	4.187.024
	e-mail	najeru@hotmail.com
	e-mail	

Fecha de discusión y aprobación:

Año	Mes	Día
2018	05	04

Lenguaje: SPA

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 4/6

Archivo(s):

Nombre de archivo	Tipo MIME
Tesis-olivierd.doc	Aplication/word

Alcance:

Espacial: UNIVERSAL

Temporal: INTEMPORAL

Título o Grado asociado con el trabajo:

Licenciado en Química

Nivel Asociado con el Trabajo:

Licenciado

Área de Estudio:

Química

Institución(es) que garantiza(n) el Título o grado:

Universidad de Oriente

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 5/6



UNIVERSIDAD DE ORIENTE
CONSEJO UNIVERSITARIO
RECTORADO

CU N° 0975

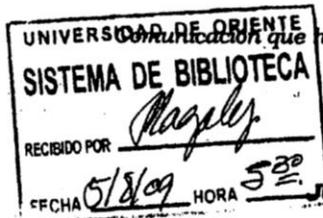
Cumaná, 04 AGO 2009

Ciudadano
Prof. JESÚS MARTÍNEZ YÉPEZ
Vicerrector Académico
Universidad de Oriente
Su Despacho

Estimado Profesor Martínez:

Cumplo en notificarle que el Consejo Universitario, en Reunión Ordinaria celebrada en Centro de Convenciones de Cantaura, los días 28 y 29 de julio de 2009, conoció el punto de agenda **"SOLICITUD DE AUTORIZACIÓN PARA PUBLICAR TODA LA PRODUCCIÓN INTELECTUAL DE LA UNIVERSIDAD DE ORIENTE EN EL REPOSITORIO INSTITUCIONAL DE LA UDO, SEGÚN VRAC N° 696/2009"**.

Leído el oficio SIBI – 139/2009 de fecha 09-07-2009, suscrita por el Dr. Abul K. Bashirullah, Director de Bibliotecas, este Cuerpo Colegiado decidió, por unanimidad, autorizar la publicación de toda la producción intelectual de la Universidad de Oriente en el Repositorio en cuestión.



Comunicación que hago a usted a los fines consiguientes.

Cordialmente,

JUAN A. BOLANOS CUAPEL
Secretario



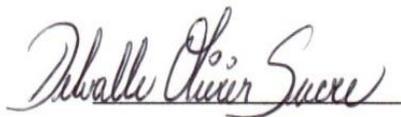
C.C: Rectora, Vicerrectora Administrativa, Decanos de los Núcleos, Coordinador General de Administración, Director de Personal, Dirección de Finanzas, Dirección de Presupuesto, Contraloría Interna, Consultoría Jurídica, Director de Bibliotecas, Dirección de Publicaciones, Dirección de Computación, Coordinación de Teleinformática, Coordinación General de Postgrado.

JABC/YGC/marija

Apartado Correos 094 / Telfs: 4008042 - 4008044 / 8008045 Telefax: 4008043 / Cumaná - Venezuela

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 6/6

Artículo 41 del REGLAMENTO DE TRABAJO DE PREGRADO (vigente a partir del II Semestre 2009, según comunicación CU-034-2009): “Los trabajos de grados son de la exclusiva propiedad de la Universidad de Oriente, y solo podrá ser utilizados para otros fines con el consentimiento del Concejo de Núcleo respectivo, quien deberá participarlo previamente al Concejo Universitario, para su autorización”.



Delvalle Olivier
AUTOR



Albertina Ferreira
TUTOR