

# **ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL**



FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE CIENCIAS QUÍMICAS Y AMBIENTALES

PROYECTO DE GRADUACIÓN

PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE:

“MAGÍSTER EN MANEJO INTEGRAL DE LABORATORIOS DE  
DESARROLLO”

TEMA

**“DETERMINACIÓN DE BENCENO MEDIANTE  
ESPECTROSCOPIA INFRARROJA EN GASOLINAS  
IMPORTADAS, Y COMERCIALES ELABORADAS EN LA  
REFINERÍA DE LA LIBERTAD”**

AUTOR:

**JOSÉ ABRAHAM SUAREZ BRIONES**

Guayaquil – Ecuador

Año

2016

## DEDICATORIA

Este trabajo va dedicado a quienes de una u otra forma estuvieron dándome fuerzas y ánimo, a pesar de los momentos complicados.

A dos personas que con su ejemplo me enseñaron a creer en mí y a poder con la ayuda de Dios, lograr todo lo que se veía imposible, mis padres José y Amarilis.

Al amor de mi vida, mi esposa Conny, quien con su aliento estuvo siempre preocupada y dándome fortaleza para continuar; mi hija Darita que solo con verla me ha enseñado a esforzarme más para verla muy feliz, así también a mi segundo hijo, que estoy a la espera de la bendición de su llegada, desde ya me alienta a ser un ejemplo para él.

A mis hermanos, Christine, David, Patricio y Samuel, así como a cada sobrino y demás familiares.

*Abraham*

## AGRADECIMIENTOS

Le doy gracias a Dios por su amor, su fidelidad, su misericordia, su gracia ya que si no fuera por Él no podría haber culminado.

A mi esposa y mi hija, por su apoyo incondicional, así también a mis padres, mis hermanos y sobrinos por alentarme a continuar y culminar con éxito.

Al Ing. Eduardo Sandoval por permitirme realizar este trabajo y darme todas las facilidades en las instalaciones que con mucho acierto dirige.

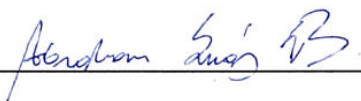
A la PhD Olga González, quien, con su tiempo, experiencia y apoyo permanente, me permitió culminar con éxito este proyecto.

Al Ab. Carlos Montalván por su apoyo ya que fue una de las personas que confió en que podía culminar esta maestría.

*Abraham*

## DECLARACIÓN EXPRESA

La responsabilidad por los hechos y doctrinas expuestas en este tipo de Proyecto de Graduación, me corresponde exclusivamente; el patrimonio intelectual del mismo, corresponde exclusivamente a la **Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas, Departamento de Ciencias Químicas y Ambientales** de la Escuela Superior Politécnica del Litoral.



---

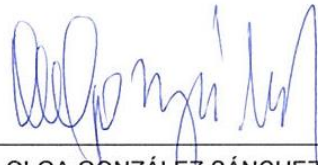
**JOSÉ ABRAHAM SUAREZ BRIONES**

# TRIBUNAL DE GRADUACIÓN



---

DAVID MATAMOROS CAMPOSANO Ph.D  
PRESIDENTE DEL TRIBUNAL



---

OLGA GONZÁLEZ SÁNCHEZ Ph.D  
DIRECTOR DEL PROYECTO



---

M.Sc MICHAEL RENDÓN MORÁN  
VOCAL DEL TRIBUNAL

# ÍNDICE GENERAL

DEDICATORIA.....	i
AGRADECIMIENTOS .....	ii
DECLARACIÓN EXPRESA .....	iii
ÍNDICE GENERAL.....	v
ÍNDICE DE FIGURAS .....	viii
ÍNDICE DE TABLAS .....	x
ABREVIATURAS .....	xi
OBJETIVOS.....	xiii
OBJETIVO GENERALES .....	xiii
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	xiii
INTRODUCCIÓN .....	xiv
GENERALIDADES.....	xiv
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	xv
CAPÍTULO I .....	1
1. MARCO TEÓRICO.....	1
1.1. INFORMACIÓN GENERAL.....	1
1.1.1. ANTECEDENTES.....	1
1.1.2. PROPIEDADES DE LA GASOLINA .....	3
1.1.3. BENCENO.....	5
1.2. TÉCNICA ANALÍTICA PARA LA DETERMINACIÓN DEL BENCENO .....	6

1.2.1.	ESPECTROSCOPIA INFRARROJO .....	7
1.2.2.	EL ESPECTRO ELECTROMAGNÉTICO .....	8
1.2.3.	VIBRACIONES MOLECULARES .....	8
1.3.	VALIDACIÓN DE MÉTODOS ANALÍTICOS .....	9
1.3.1.	VALIDACIÓN .....	9
1.3.2.	PRECISIÓN .....	9
1.3.3.	ERROR SISTEMÁTICO (SESGO) .....	10
1.3.4.	INTERVALO DE TRABAJO .....	10
1.3.5.	LINEALIDAD .....	11
1.3.6.	LÍMITE DE DETECCIÓN .....	14
1.3.7.	LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN .....	14
1.3.8.	INCERTIDUMBRE .....	14
CAPÍTULO II .....		26
2.	MATERIALES Y MÉTODOS .....	26
2.1.	REACTIVOS .....	26
2.2.	EQUIPOS .....	28
2.3.	METODOLOGÍA .....	29
2.4.	VALIDACIÓN .....	32
2.4.1.	DISEÑO EXPERIMENTAL .....	33
2.4.1.1.	FUNCIÓN DE RESPUESTA / LINEALIDAD .....	34
2.4.1.2.	EXACTITUD .....	37
2.4.1.2.1.	VERACIDAD/RECUPERACIÓN .....	39

2.4.1.3. PRECISIÓN: REPETIBILIDAD/REPRODUCIBILIDAD .....	37
2.4.1.4. ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DE MEDIDA .....	40
2.4.2. MUESTREO Y ANÁLISIS DE MUESTRAS REALES .....	43
2.4.2.1. SELECCIÓN DEL ÁREA DE MUESTREO .....	43
2.4.2.2. RECOLECCIÓN DE LAS MUESTRAS Y ALMACENAMIENTO ..	43
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	44
3.1. PUESTA A PUNTO DEL MÉTODO ANALÍTICO.....	44
3.2. VALIDACIÓN.....	44
3.2.1. DISEÑO EXPERIMENTAL .....	45
3.3. RESULTADOS DE LOS ANÁLISIS.....	49
4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	53
5. BIBLIOGRAFÍA.....	59
6. ANEXOS.....	62



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Refinería La Libertad-Santa Elena. Fuente: [3].	2
Figura 2. Octanómetro (determinación de RON). FUENTE: Autor	4
Figura 3: Benceno. Fuente: [5].	5
Figura 4: Espejos cubo corner. FUENTE: [9].	7
Figura 5: Vibraciones moleculares. Fuente: [5].	9
Figura 6: Diagrama Ichikawa (diagrama de causa y efecto). ELABORACIÓN: Autor.	18
Figura 7: Teorema de Pitágoras. ELABORACIÓN: Autor.	20
Figura 8: Ejemplo de fuentes de incertidumbre. ELABORACIÓN: Autor.	23
Figura 9. Coeficiente de sensibilidad. ELABORACIÓN: Autor.	23
Figura 10: Volumen vs Temperatura. ELABORACIÓN: Autor.	24
Figura 11: Espectrómetro Infrarrojo Modelo FT/IR-6000. ELABORACIÓN: Autor.	28
Figura 12: Barrido de la línea base ELABORACIÓN: Autor	31
Figura 13: Diagrama para la determinación de benceno. ELABORACIÓN: Autor.	41
Figura 14. Proceso de estimación de la Incertidumbre de medida. ELABORACIÓN: Autor.	42
Figura 15: Análisis de Benceno en Gasolina Extra 2013. ELABORACIÓN: Autor.	50
Figura 16: Análisis de Benceno en Gasolina súper 2013. ELABORACIÓN: Autor.	51

Figura 17: Análisis de Benceno en NAO importada 2013. ELABORACIÓN:	
Autor .....	51
Figura 18: Análisis de benceno en Gasolina Extra, 2014. ELABORACION:	
Autor .....	52
Figura 19: Análisis de Benceno en Gasolina extra 2015. ELABORACIÓN:	
Autor .....	52

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Diseño experimental. ....	33
Tabla 2: Curva de calibración, Día 1. ....	35
Tabla 3: Coeficiente de Regresión, Día 1. ....	35
Tabla 4: Función de respuesta global para la determinación de benceno. ...	36
Tabla 5: Análisis de Benceno en Gasolinas. ....	49
Tabla 6: Niveles para determinación de Precisión Intermedia.. ....	II-47
Tabla 7: Calculo de la Incertidumbre total del método de benceno. ....	II-48
Tabla 8: Número de muestras analizadas en Gasolinas. ....	II-49
Tabla 9: Comparación de Repetibilidad obtenida con ASTM. ....	II-54
Tabla 10: Comparación de Reproducibilidad obtenida con ASTM. ....	II-54

## ABREVIATURAS

ATR	Reflectancia total Atenuada (Attenuated total reflectance)
FT	Transformada de Fourier
$\mu\text{L}$	micro litro
a:	Intercepto de la curva de calibración
ACN:	Acetonitrilo
API:	Densidad relativa a 15.6 °C
CC $\alpha$ :	Límite de decisión
CC $\beta$ :	Capacidad de detección
ESI:	Ionización por electrospray
H <sub>2</sub> O:	Agua
k:	Factor de Cobertura
kg:	Kilogramo
%CV:	Coefficiente de variación
$\mu\text{g}$ :	Microgramo
m:	Pendiente de la curva de calibración
IR	Infrarrojo
mL:	Mililitro
INEN	Servicio Ecuatoriano de Normalización
MRC:	Material de referencia certificado
ppb:	parte por billón
r:	Coefficiente de regresión
r <sup>2</sup> :	Coefficiente de determinación

$S_{y/x}$ :	Error aleatorio de la curva con respecto a la variable y
$S_a$ :	Desviación estándar del intercepto
$S_b$ :	Desviación estándar de la pendiente
$S_r$ :	Desviación estándar de repetibilidad
$S_R$ :	Desviación estándar de reproducibilidad
U:	Incertidumbre expandida
SAE	Servicio de Acreditación Ecuatoriano
RLL	Refinería de La Libertad

## **OBJETIVOS**

### **Objetivo Generales**

- Determinar el porcentaje de benceno según la norma ASTM 6277 en las gasolinas comerciales EXTRA y SUPER que produce la Refinería de la Libertad para analizar el cumplimiento de los límites establecidos en la norma INEN.

### **Objetivos Específicos**

- Validar el método para la determinación del benceno en gasolinas mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).
- Desarrollar pruebas de parámetros de validación del método de análisis seleccionado y optimizado (exactitud: veracidad, precisión; linealidad, estabilidad).
- Comparar los datos obtenidos de los análisis de benceno en las muestras de gasolinas extra y súper con respecto al cumplimiento de los límites establecidos en la norma NTE INEN 935.

# INTRODUCCIÓN

## GENERALIDADES

La Gasolina es una mezcla de hidrocarburos relativamente volátiles, libre de agua, sedimento y de material sólido en suspensión, cuya calidad se la determina por medio de varios parámetros muy importantes que inciden en el desempeño del automotor, como el contenido de octanos que influye en el comportamiento antidetonante en las gasolinas utilizadas en motores de encendido por chispa a baja velocidad. [1]

La densidad y la volatilidad, expresada por medio de la curva de destilación y la presión de vapor, juegan un papel en el arranque en frío del motor. Estas y otras propiedades físicas resultan importantes al considerar la calidad de las gasolinas. También es importante el contenido de benceno, como de otros aromáticos, cuyo control es necesario por las características cancerígenas reportadas [2].

Las regulaciones en el país, referente a las especificaciones de la calidad de los combustibles, le corresponde al Instituto Ecuatoriano de Normalización (INEN), a través del respectivo subcomité técnico, analizar y proponer los parámetros analíticos y sus rangos de tolerancia, a fin de asegurar que el combustible tenga las propiedades adecuadas y garantice el buen funcionamiento de los motores de los vehículos a gasolina.

Para la producción de gasolinas comerciales en la Refinería de la Libertad, sean éstas Extra o Súper, requieren de naftas de alto octano, las mismas que son importadas y analizadas de manera rigurosa en el Laboratorio

de Control de Calidad de la Refinería, el cual actualmente tiene la certificación ISO 17025 en varios métodos como la densidad relativa, el octanaje (RON), azufre, aromáticos y olefinas, corrosión, destilación, exceptuando el contenido de benceno. Gracias a las facilidades del laboratorio es posible realizar la determinación del contenido de benceno con fines de obtener la certificación de las mencionadas gasolinas [3].

## **PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA**

El benceno es un compuesto aromático que según estudios realizados es causante de cáncer y otras anomalías para el cuerpo humano. Es por esta razón que su control en las gasolinas comerciales que se elaboran en la Refinería La Libertad resulta importante. La determinación de su contenido permitirá conocer el cumplimiento de los requisitos establecidos en las normas INEN, para lo cual es necesario validar el método que asegure la confiabilidad de los resultados. Actualmente no existe en el país un laboratorio que tenga acreditado este parámetro según la norma internacional ISO 17025, por lo que este proyecto de graduación plantea aprovechar las facilidades del Laboratorio de la empresa EP Petroecuador para efectuar este ensayo mediante la espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier [3] [4] [5].



# **CAPÍTULO I**

## **1. MARCO TEÓRICO**

### **1.1. Información general**

#### **1.1.1. Antecedentes**

La Refinería de la Libertad está ubicada en la provincia de Santa Elena, en donde se inició la industria petrolera ecuatoriana. Entre 1909 y 1929 se desarrollaron en esta zona varias actividades de extracción petrolera a cargo de empresas privadas nacionales y extranjeras.

En 1940, la refinería fue instalada por Anglo Ecuadorian Oilfields, alimentándose con la producción de 7000 barriles diarios de crudo provenientes de Ancón. En 1989, luego de que concluyó la concesión otorgada a Anglo Ecuadorian Oilfields, se conformó la filial llamada Petropenínsula que, posteriormente se encargó de la operación de las refinerías Anglo y la planta Repetrol, hoy denominada cautivo. Luego estas plantas se integraron bajo una misma estructura administrativa y operativa denominada refinería de La Libertad.

Actualmente, EP Petroecuador cuenta con tres refinerías: Esmeraldas, con una capacidad de procesamiento de 110.000 BPD; La Libertad, con 45.000 BPD; Shushufindi, con 20.000 BPD; y la Planta de Gas, con una captación de 25.000 MMPC [6].

La Refinería La Libertad es el centro refinador más antiguo del Ecuador, y ahora el segundo por su capacidad de producción.



Figura 1: Refinería La Libertad-Santa Elena. Fuente: [7].

Los productos derivados del petróleo obtenidos en la refinería La Libertad cubren la mayor parte de la demanda de las provincias de: Guayas, El Oro, Manabí, Cañar, Morona Santiago, Azuay, Galápagos y Loja.

La refinería La Libertad cuenta con dos líneas construidas para la provisión de productos importados y exportación de derivados de petróleo que procesan las plantas en La Libertad [8].

Esta gasolina importada de alto octano es utilizada para la producción de diferentes tipos de gasolinas comerciales, como es el caso de la gasolina extra con un número de octano de 87 y gasolina súper con número de octano 92, la producción se la realiza mezclando esta gasolina de alto octano con la gasolina base que diariamente se produce en las plantas de la Refinería [9].

Otros parámetros de igual importancia que establecen si un combustible, en este caso la gasolina, tiene la calidad adecuada, son: la presión de vapor, el

octanaje, la densidad específica, llamada también gravedad específica, la corrosión en lámina de cobre, la destilación y contenido de azufre.

### **1.1.2. Propiedades de la gasolina**

La gasolina es un líquido volátil e inflamable, derivado del petróleo, utilizada principalmente como combustible en motores de combustión interna y como disolvente. Está constituida por una mezcla de hidrocarburos obtenida del petróleo por destilación fraccionada. La gasolina debe de cumplir una serie de condiciones para su distribución, unas para que el motor funcione adecuadamente y otras de tipo ambiental, ambas reguladas por la ley de cada país. [10].

#### **Presión de Vapor**

Es la presión que a una temperatura dada ejercen los vapores emanados de un líquido contra las paredes del recipiente que lo contiene, una vez que se ha establecido el equilibrio entre el número de moléculas que abandonan el líquido y las que vuelven a su seno [11].

#### **Octanaje**

Es la medida de la calidad y capacidad antidetonante de las gasolinas que indica la presión y temperatura a las que puede ser expuesto un combustible carburado (mezclado con aire) antes de alcanzar la temperatura de ignición. Las gasolinas comerciales son clasificadas en función de su número de octanos, sin embargo, no existe relación directa entre mayor octanaje y mayor potencia, ya que ésta depende de la relación de compresión

que no se ve alterada por el nivel de octanaje. Existen otros aspectos relacionados con el diseño mecánico que determinan el octanaje más adecuado para cada motor [1].



Figura 2. Octanómetro (determinación de RON). FUENTE: Autor

### **Densidad relativa o Gravedad específica**

Es una medida adimensional que consiste en la relación entre de la densidad de la sustancia con la de una referencial (agua) a una misma temperatura.

La densidad API es una escala arbitraria relacionada con la gravedad específica a 60°F y está dada por la siguiente ecuación:

$$GE = \frac{\rho_{sustancia}}{\rho_{H_2O}}$$

### **Corrosión en lámina de cobre**

Este método describe el procedimiento para reconocer la presencia de azufre elemental y otros compuestos corrosivos de azufre en la gasolina.

## **Destilación**

La destilación consiste en la separación de sustancias miscibles. Se la realiza sometiendo una mezcla en ebullición, normalmente una disolución, y condensando después por enfriamiento, los vapores que han producido [1].

### **1.1.3. Benceno**

El benceno es un compuesto aromático (hidrocarburo cíclico poliinsaturado) de aroma dulce que se encuentra presente en los crudos de petróleo. Es un líquido incoloro, con una densidad de  $0.8786 \text{ g.cm}^{-3}$ , un punto de ebullición de  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  y de inflamabilidad de  $-11^\circ\text{C}$ .

Su fórmula general es:  $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$ . y es la base elemental común a todos los hidrocarburos aromáticos.

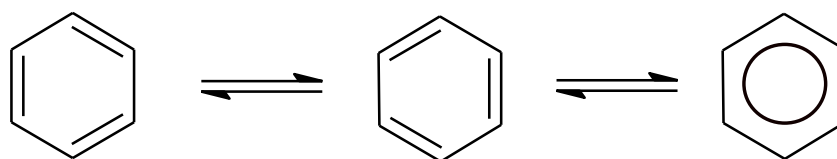


Figura 3: Benceno. Fuente: [12].

La exposición al benceno se ha asociado con una serie de efectos adversos en la salud a largo plazo, incluyendo el cáncer y anemia. La exposición puede ocurrir ocupacional y domésticamente como resultado del uso omnipresente de productos que contienen derivados del petróleo, incluyendo los carburantes y disolventes [13].

## **1.2. Técnica analítica para la determinación del benceno**

En muchos casos, es posible identificar un compuesto por medios químicos. Así, se puede encontrar la fórmula molecular analizando la composición elemental y determinando el peso molecular. Si el compuesto ya fue caracterizado previamente, podemos comparar sus propiedades físicas (punto de fusión, punto de ebullición, etc.) con los valores publicados. Además, se pueden llevar a cabo ensayos químicos para indicar los grupos funcionales presentes y reducir el rango de las estructuras posibles antes que se empleen las propiedades físicas para hacer una identificación. [14].

Sin embargo, estos procedimientos no son suficientes para compuestos complejos que nunca se hayan sintetizado ni caracterizado. También son imprácticos para compuestos difíciles de obtener, porque se necesita una muestra relativamente grande para completar el análisis elemental y todos los ensayos de grupos funcionales. Se necesitan técnicas analíticas que requieran muestras diminutas que no dañen la muestra en lo más mínimo.

Una técnica para la determinación de benceno es la espectroscopia de absorción, que es la medición de la cantidad de luz absorbida por un compuesto en función de la longitud de onda de luz. En general, se irradia una muestra por medio de una fuente luminosa, y se mide la cantidad de luz transmitida en varias longitudes de onda mediante un detector. A diferencia de las pruebas químicas, las técnicas espectroscópicas son no destructivas; es decir no se destruye la muestra. Se pueden examinar diferentes tipos de espectros sin pérdida de la muestra [10].

### 1.2.1. Espectroscopia Infrarroja

Es una técnica que utiliza la región infrarroja del espectro electromagnético y se emplea para identificar moléculas. Se basa las vibraciones específicas de los enlaces que corresponden a los niveles de energía de la molécula y proporciona evidencia de los grupos funcionales presentes.

El Espectrómetro infrarrojo es un instrumento analítico que permite caracterizar compuestos orgánicos y sus grupos funcionales a partir de muestras líquidas o sólidas; el equipo registra la cantidad relativa de energía en función de la longitud de onda y frecuencia de la radiación infrarroja cuando ésta pasa a través de la muestra. Por lo tanto, diferentes muestras, reflejarán diferentes espectros que permitirán su identificación. [15].

Utiliza un interferómetro de espejos que traduce el espectro infrarrojo por medio de un algoritmo de transformadas de Fourier y corrige automáticamente cualquier desviación de la trayectoria de la luz.

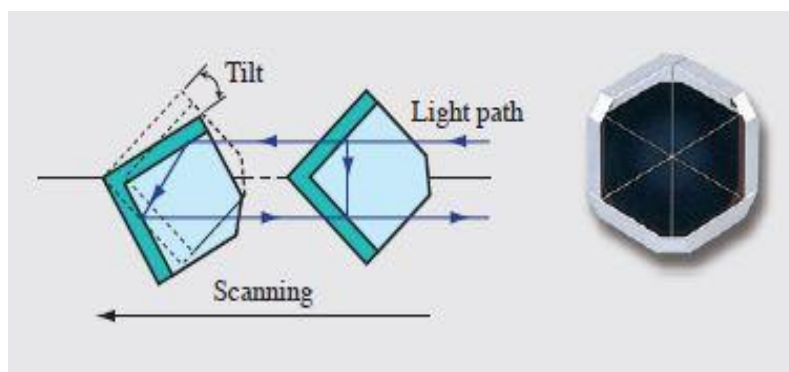


Figura 4: Espejos cubo corner. FUENTE: [16].

El rango de trabajo puede ser ampliado cambiando los diversos componentes ópticos del espectrómetro.

### **1.2.2. El espectro electromagnético**

La luz visible, infrarroja, ultravioleta, las microondas y las ondas de radio son ejemplos de radiación electromagnética, pero se diferencian en cuanto a su frecuencia y longitud de onda. La frecuencia ( $\nu$ ), se da generalmente en Hertz (Hz), que quiere decir ciclos por segundo. La longitud de onda ( $\lambda$ ) es la distancia entre dos picos (o dos valles) cualquiera de la onda.

El espectro electromagnético es el rango de todas las frecuencias posibles, que van desde cero hasta infinito. Va desde las frecuencias muy bajas de radio empleada para comunicarse con submarinos hasta altísimas frecuencias de los rayos gama. Otros tipos de radiación que comprende el espectro son microondas, luz infrarroja, luz ultravioleta, rayos X y rayos gamma. [15].

### **1.2.3. Vibraciones moleculares**

La frecuencia de la vibración depende de las masas de los átomos y la rigidez del enlace. Por tanto, los átomos más pesados vibran más lentamente que los átomos ligeros. Cuando existen átomos con energías similares de enlace, la frecuencia disminuye cuando aumenta el peso atómico. Por otro lado, los enlaces más fuertes por lo general son más rígidos y necesitan de mayor fuerza para extenderlos o comprimirlos. Por ello, vibran más rápidamente que los enlaces más débiles (suponiendo que los átomos tengan masas semejantes) [12].

Los dobles enlaces vibran a mayores frecuencias que los enlaces sencillos, igualmente los triples enlaces son más fuertes que los dobles



enlaces, y por lo tanto, vibran a mayor frecuencia. En un grupo de enlaces que tienen átomos de masas semejantes, la *frecuencia aumenta con la energía de enlace*.

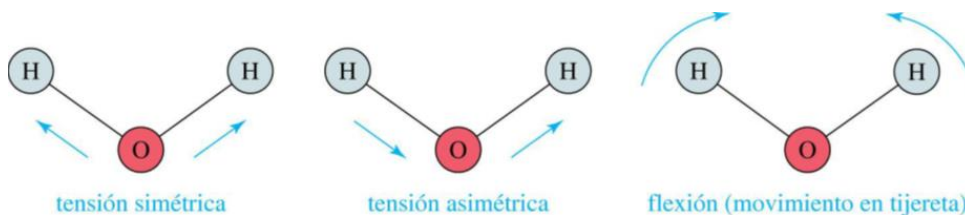


Figura 5: Vibraciones moleculares. Fuente: [12].

### 1.3. Validación de métodos analíticos

#### 1.3.1. Validación

La validación de un método de ensayo establece mediante estudios sistemáticos de laboratorio que, las características técnicas de un determinado método satisfacen las especificaciones relativas para el uso previsto de los resultados analíticos. [17].

Los métodos normalizados no necesitan que se realice una validación completa. No obstante, es importante que el laboratorio determine las características de funcionamiento del método en la situación concreta. Así la norma establece que “el laboratorio debe confirmar que pueden aplicar correctamente los métodos normalizados antes de utilizarlos para los ensayos”.

#### 1.3.2. Precisión

La precisión es la relación de proximidad de la magnitud de los resultados obtenidos mediante ensayos, bajo condiciones estipuladas, con

respecto al valor adoptado como solución. La precisión se puede dar bajo dos condiciones:

Repetibilidad. - Esta condición se presenta cuando al aplicarse un método o ítems de ensayo idénticos, realizados en el mismo laboratorio y bajo condiciones similares de operación, tales sean estas, materiales idénticos en igual proporción, utilización de las mismas herramientas y equipo dentro de intervalos cortos de tiempo (desviación estándar), además de que estos ensayos sean efectuados por el mismo operador; se obtienen resultados independientes.

Reproducibilidad. - condiciones bajo las cuales se determinan resultados independientes, empleando el mismo método sobre ítems de ensayo idénticos, efectuados en diferentes laboratorios, con diferentes operadores, y haciendo uso de diferentes equipos [18].

### **1.3.3. Error Sistemático (Sesgo)**

Se define como la diferencia entre la expectativa relativa a los resultados de un ensayo o una medición y el valor verdadero. El sesgo corresponde al error sistemático total, menos el valor determinado como error aleatorio. Puede haber uno o varios componentes de errores sistemáticos que contribuyen al sesgo. Y las causas que lo producen en muchas ocasiones son desconocidas. Una diferencia sistemática significativa en relación al valor de referencia aceptado se muestra como incremento de la magnitud del sesgo [19].

### **1.3.4. Intervalo de trabajo**

El intervalo de trabajo de un método se define como el rango de concentración, sobre el cual se puede obtener una solución que cuente con exactitud y precisión adecuadas al objetivo del método [19].

### **1.3.5. Linealidad**

Es la relación entre la concentración de analito y la respuesta del método. Esta relación, llamada comúnmente como curva patrón o curva de calibración, no presenta siempre una respuesta lineal, lo cual no determina la eficacia del método. En caso de no ser posible hallar la linealidad para un método, se deberá encontrar un algoritmo que muestre una aproximación adecuada [17].

Basados en la naturaleza de los experimentos, existen dos funciones de respuesta en el proceso típico que hemos definido:

Función de respuesta instrumental, obtenido del sistema de lectura, que es la que habitualmente se denomina recta de calibrado.

Cada día se establece la función de respuesta [ $L = f(P)$ ] con los treinta pares de valores formados por las cinco réplicas del Blanco (Bp) y de los 5 "patrones de trabajo limpios" (P1, P2, P3, P4 y P5) de valor teórico conocido, que cubran el intervalo de trabajo para el cual se quiere desarrollar el método analítico.

Si los datos se ajustan a una recta, se lo manifiesta como respuesta lineal, la ecuación de la función será del tipo:

$$L = mP + L_0$$

Se calcula la pendiente “m” de la misma y el coeficiente  $L_0$ , equivalente al valor de la ordenada en el origen, por el método de los mínimos cuadrados.

Posteriormente se debe estimar el grado de ajuste de la recta aproximada a los valores de L observados, obteniendo mediante cálculos el grado de determinación,  $r^2$ , que no deberá superar unos valores prefijados, por ejemplo en este caso no deberá disminuir a 0.99, para considerar que la función es lineal a lo largo del intervalo de concentraciones dados para el estudio, además del error típico para las estimaciones de P,  $S_{L,P}/m$ , la desviación tipo m ( $s_m$ ) y la desviación tipo de  $L_0$  ( $s_{L_0}$ ), que se requiere para determinar los pertinentes intervalos de confianza.

NOTA 1: Los coeficientes m y  $L_0$  son de sencilla obtención a través del uso de calculadoras con funciones estadísticas. Las ecuaciones que calculan sus desviaciones tipo son:

$$s_m = \frac{S_{L,P}}{\sqrt{\sum(P_i - \bar{P})^2}} \quad \text{y} \quad s_{L_0} = s_m \sqrt{\frac{\sum P_i^2}{n}}$$

Donde:

$$S_{L,P} = \sqrt{\frac{\sum(L_{obs} - L_{est})^2}{n - 2}}$$

- $L_{obs}$  son las lecturas observadas,  
 $L_{est}$  las estimadas con la recta de regresión  $L = mP + L_0$ ,  
 $n$  el número de pares de valores (=30 en el ejemplo) y  
 $P_i$  los valores asignados a los patrones.

Por otro lado, el error tipo en la estimación de P es

$$S_{P,L} = \frac{S_{L,P}}{m}$$

NOTA 2: Si la función de respuesta no cuenta con un grado de linealidad específico (Ej.: un  $r^2 > 0.99$ ), entonces se acrecentará el número de  $P_i$  para determinar una función de respuesta dada en tramos a lo largo del intervalo de trabajo, o se aproximará a otro algoritmo matemático, de manera que sea posible establecer la curva que se ajuste por medio de la mejor aproximación a los valores obtenidos y los niveles delimitados, en los que se pueden cuantificar las muestras.

Función de respuesta del método: se fija cuando se calcula la recuperación del método y puede coincidir exactamente con la instrumental cuando la recuperación es del 100%.

En caso de que la función de respuesta del método no concuerde con la función instrumental (no se alcance un 100% de congruencia de los valores), los datos pueden presentarse como corregidos con el factor de recuperación hallado o sin corregir, si así se quisiera. En ambos casos se deberá considerar la contribución a la incertidumbre del resultado final sea cual sea la opción elegida.

### **1.3.6. Límite de detección**

Hace referencia a la mínima señal o respuesta que se adquiere por medio de la aplicación de un método determinado, sin que exista seguridad total de que se trata del analito que se está analizando.

### **1.3.7. Límite de cuantificación**

Menor concentración en la que un analito en la matriz/muestra puede ser determinada con la exactitud y precisión requeridas para el método en particular. Este valor puede ser la menor concentración en la curva del patrón.

### **1.3.8. Incertidumbre**

Es un parámetro asociado al resultado determinado en una medición, que hace referencia a la dispersión de los valores que pueden atribuirse de manera razonable al “mesurando”. Por lo tanto, se puede decir, que la incertidumbre es el intervalo en el cual se encuentra contenido el valor aceptado como verdadero [19].

Los factores que contribuyen a la incertidumbre de la medición, pueden incluir, pero no están limitados a:

- a) Factores humanos
- b) Condiciones ambientales
- c) Métodos de prueba y validación de métodos
- d) Equipo
- e) Trazabilidad de la medición
- f) Muestreo (donde sea aplicable)

g) El manejo de los elementos de la medición

La condición en que dichos factores aportan a la incertidumbre total de las mediciones puede diferir considerablemente, dependiendo de la naturaleza de la prueba que se realicen. El laboratorio debe tomar tener en consideración dichos factores en el desarrollo de sus métodos de prueba y procedimientos, por otra parte, debe prestar atención a la calificación, entrenamiento y desempeño de su personal, además de la adecuada selección del equipo a utilizar.

El método seleccionado para realizar la estimación de la incertidumbre en el presente trabajo, es el método de Bottom-up approach, el mismo que es obtenido por una detallada disección del sistema analítico, es decir la estimación de las incertidumbres de sistema analítico, constituido por las partes principales y la posterior combinación de todas ellas para adquirir la “incertidumbre estándar combinada”

Para desarrollar este método, deben seguirse algunos pasos para el cálculo de la incertidumbre de una medida corresponden a los siguientes [17]:

***Paso 1: Especificación del mesurando***

La especificación del mesurando consiste en la declaración precisa de lo que está siendo medido, tomando en cuenta la relación entre el mesurando y las magnitudes de entrada. La información de la especificación se debe dar en el procedimiento de ensayo, cuyo modelo incluye:

- La corrección de efectos sistemáticos significantes.

- Las incertidumbres son pequeñas confrontada con los resultados y cuenta con comportamiento lineal.
- La desviación estándar es una manera sensible de expresar la incertidumbre.
- En química analítica la ecuación empleada en el cálculo de los resultados representaría el “modelo”, desafortunadamente, la ecuación no considera ciertos efectos, como la recuperación, efecto de la matriz, reproducibilidad, etc. que suele tener una gran influencia en el valor de los resultados.

Ejemplo:

$$C_{NaOH} = \frac{1000 * W_{KHP} * P_{KHP}}{V_{Tit} * M_{KHP}}$$

### ***Paso 2: Identificación y análisis de las fuentes de incertidumbre***

En este procedimiento se hace necesaria la identificación de las fuentes posibles de la incertidumbre, que incluyen aquellas que aportan a los parámetros en la relación especificada en el paso 1. También, pueden incorporarse otras fuentes que se presentan por asunciones químicas.

Es importante tomar en consideración todos los componentes de la incertidumbre que sean significativos, utilizando los métodos apropiados para el estudio, que pueden incluir desde el uso de diagramas de causa y efecto, hasta el empleo de diseño de experimentos y análisis de varianza para establecer la preeminencia en la participación de las diferentes variables en la dimensión del mesurando.



### **Análisis de Causa y Efecto**

- Se considera una herramienta útil para visualizar el análisis de la incertidumbre;
- Agrega facilidad al diseño experimental;
- Es muy simple de aplicar.

### **Diagramas de Ichikawa** (diagrama de causa y efecto o del pescado)

- Consiste en el planteamiento de la ecuación del método para calcular el resultado, en el cual se debe considerar cada paso del indicado método;
- Se agrega al diagrama cualquier factor adicional que no esté ya descrito en la ecuación;
- En cada una de las secciones se añade todos los posibles factores influyentes hasta considerar los que son insignificantes;
- Se toma en consideración posibles duplicaciones;
- En estos diagramas se cumple una función de “torbellino de ideas” y por su naturaleza no tienen la rigurosidad necesaria.

Ejemplo:

$$C_{NaOH} = \frac{1000 * W_{KHP} * P_{KHP}}{V_{Tit} * M_{KHP}}$$

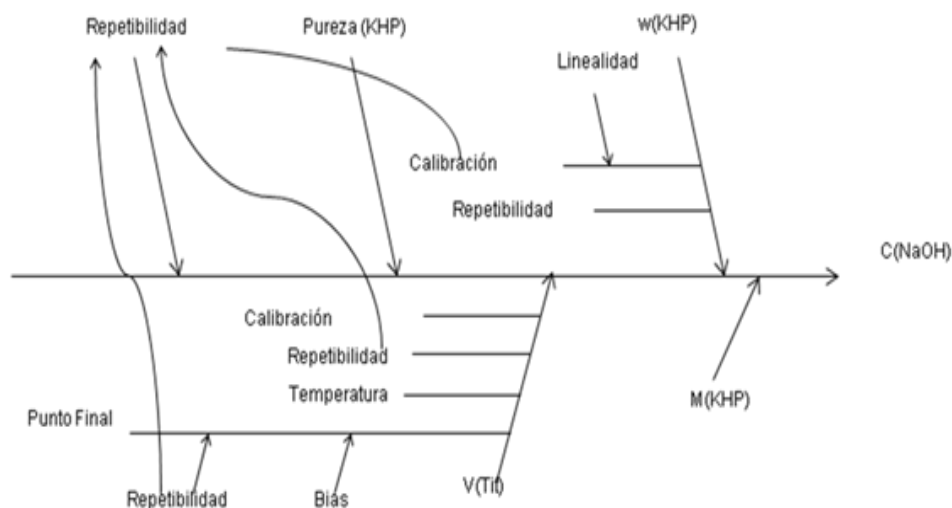


Figura 6: Diagrama Ichikawa (diagrama de causa y efecto). ELABORACIÓN: Autor.

### **Paso 3: Cuantificación de los componentes de la incertidumbre**

Se realiza una estimación inicial de los valores asociados con los componentes de la incertidumbre y se descartan los valores insignificantes. Posteriormente se estiman los valores que pueden atribuirse a cada componente que sea considerado significativo para la incertidumbre. En la medida de lo posible se expresan los valores en términos de una desviación estándar, además todos los componentes de incertidumbre deberán ser convertidos a una forma estándar o también conocida como incertidumbre estándar [20].

La información sobre incertidumbre se encuentra en formas diferentes:

- Componentes Tipo A. Desviaciones estándares – usarla directamente
- Componentes Tipo B. Intervalos de confianza- convertir
- Componentes Tipo B. Incertidumbre expandida– convertir
- Componentes Tipo B. Rangos establecidos- convertir

**a. Las componentes de tipo A. Desviaciones estándares, estimadas por medio de métodos estadísticos.**

Un componente de incertidumbre adquirido mediante la evaluación del tipo a, se representa por la desviación estándar estimada “ $S_i$ ”, mientras que el número asociado de grados de libertad “ $\mu_i$ ”. para estos componentes la incertidumbre típica es  $\mu_i = S_i$ .

- Para las incertidumbres derivadas de resultado simples, use la desviación estándar.
- Para incertidumbres determinadas del promedio de n resultados, es necesario convertirlas a desviación estándar de la media

$$\frac{S}{\sqrt{n}}$$

**b. Componentes tipo B. Intervalos de Confianza**

- Regla: Se divide la mitad del rango entre 1.96

**Paso 4: Cálculo de la incertidumbre combinada**

Se toma en cuenta los componentes, se decide si existe entre ellos interdependencia, se identifica cuántos y cuáles son interdependientes y observar si existe un componente dominante. Los componentes interdependientes se agrupan de manera que puedan actuar tanto en apoyo como en contraposición. Para determinar el resultado se utiliza el producto de la combinación de ambos.

Adicionalmente, se toma los componentes independientes, las combinaciones de componentes, y si fuera el caso de ausencia de algún componente dominante, se calcula la raíz cuadrada de la suma de sus cuadrados para llegar a la incertidumbre típica combinada.

### **Regla. Combinando las $u$ por el método de suma de las varianzas**

La combinación de incertidumbre empleada en la Guía ISO tiene fundamento en la suposición de que los factores influyentes en la incertidumbre total son independientes. Esto se ilustra con el teorema de Pitágoras.

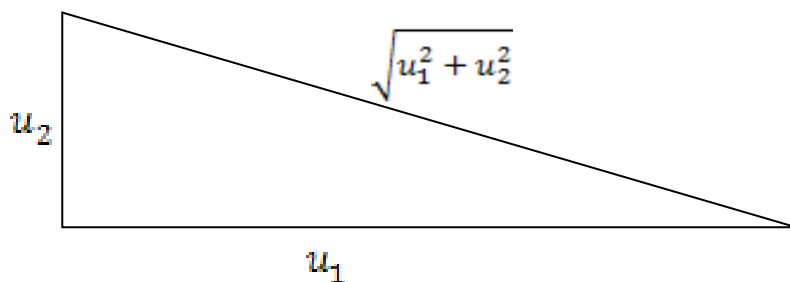


Figura 7: Teorema de Pitágoras. ELABORACIÓN: Autor.

De la figura se puede distinguir que, si  $u_1$  es mucho más grande que  $u_2$ , entonces la suma de ambas aproximadamente es  $u_1$ .

Si se desea mejorar la incertidumbre de un método se procura hacerlo en la variable que tiene una mayor incertidumbre, la misma que influenciará de manera significativa.

- a. Adición o substracción

$$y = a + b + c + \dots \dots$$

Las incertidumbres son combinadas como varianzas

$$u(y) = \sqrt{+(u(a))^2 + (u(b))^2 + (u(c))^2 + \dots}$$

Por otra parte, la expresión matemática general para la combinación de Incertidumbres es:

$$u(y(a, b, c, \dots)) = \sqrt{\left(\frac{dy}{da}\right)^2 (u(a))^2 + \left(\frac{dy}{db}\right)^2 (u(b))^2 + \dots}$$

La representación que presenta el término diferencial va a decretar si las Incertidumbres son combinadas como varianzas simples o varianzas relativas.

#### **b. Multiplicaciones o divisiones**

$$y = \frac{axb}{c}$$

Las incertidumbres son combinadas como desviaciones estándares relativas

$$\left(\frac{u(y)}{y}\right) = \sqrt{\left(\frac{u(a)}{a}\right)^2 + \left(\frac{u(b)}{b}\right)^2 + \left(\frac{u(c)}{c}\right)^2 + \dots}$$

En caso de que las variables de la fórmula se dividen o multipliquen, el término diferencial de la fórmula general mostrada anteriormente, debe ser igual a  $y/a$ ,  $y/b$ ,  $y/c$ , etc. Consecuentemente cada una de las incertidumbres son expresadas como desviaciones estándares relativas, antes de elevarlas al cuadrado y combinarlas. Esto comprueba que la incertidumbre debe ser expresada como desviación estándar relativa.

**c. Valores multiplicados por factores constantes**

$$q = B x$$

La incertidumbre de q es:

$$u(q) = B u(x)$$

Si el factor B es una constante, es decir no tiene ninguna incertidumbre, entonces la Incertidumbre estará dada por la incertidumbre de  $x$  multiplicada por B.

Sin embargo, si en la ecuación para realizar el cálculo del resultado analítico hay un exponente, es decir,  $q = x^n$  la incertidumbre de "q" es calculada de la siguiente manera:

$$\frac{u(q)}{q} = n \frac{u(x)}{x}$$

**Complicaciones: Efectos de algunas fuentes de Incertidumbre sobre el resultado**

Las variables tienen:

- a. Diferentes unidades,
- b. Diferentes efectos en el resultado
- c. Algunas no aparecen en la ecuación

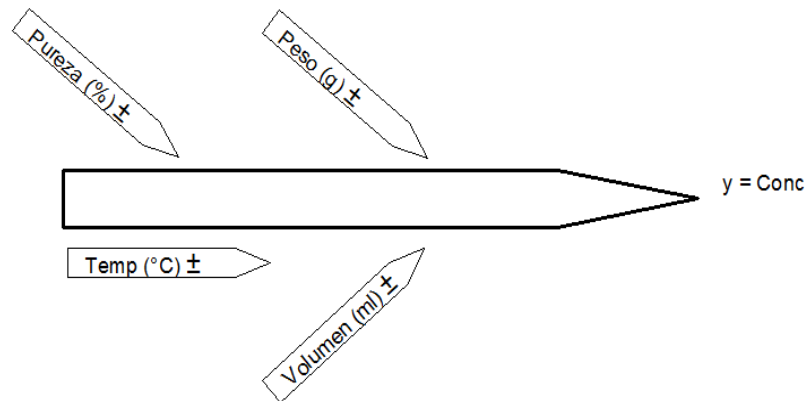


Figura 8: Ejemplo de fuentes de incertidumbre. ELABORACIÓN: Autor.

Se debe tener conocimiento de la relación del cambio con respecto a los cambios de  $X_i$ . Esta relación es el gradiente de cambio de la línea que corresponde a ambas variables y se conoce como coeficiente de sensibilidad. Este sirve para convertir las unidades dimensionales en unidades dimensionales del resultado.

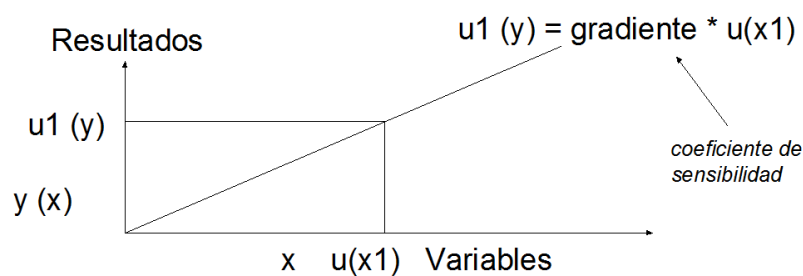


Figura 9. Coeficiente de sensibilidad. ELABORACIÓN: Autor.

Para la gran mayoría de los usos la temperatura está linealmente ligada con el volumen. Para el caso del agua, el coeficiente de expansión del volumen ( $\alpha$ ) es aproximadamente  $10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}$ . Esto quiere decir, que el volumen incrementa en 10,000 por cada grado centígrado que se acrecienta la temperatura. Así que

para un volumen V, la pendiente de la línea que relaciona el volumen y la temperatura es V.

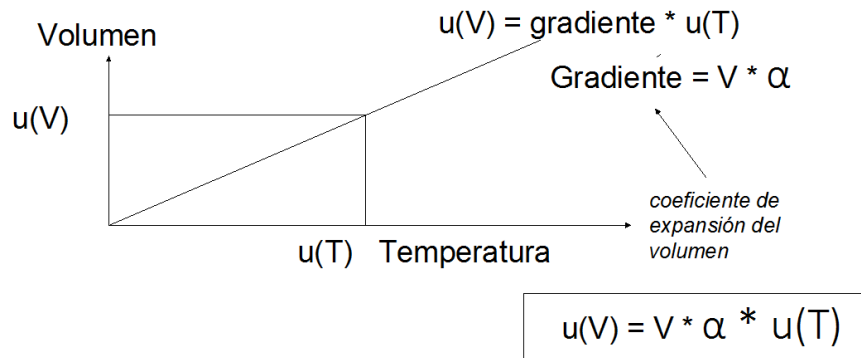


Figura 10: Volumen vs Temperatura. ELABORACIÓN: Autor.

### **Fórmula Algebraica de la incertidumbre**

$$u(y) = \sqrt{\left(\frac{dy}{dx_i}\right) (u(x_i))^2}$$

Coefficiente de sensibilidad describe la manera en que el resultado cambia con x

Esta expresión general es soporte matemático de la guía ISO para la combinación de las incertidumbres estándares expresadas por parámetros independientes (a, b,...):

$$u_i(a, b) = \sqrt{\left(\frac{\partial y}{\partial a}\right)^2 (u(a))^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial b}\right)^2 (u(b))^2 + \dots}$$

ó expresadas todas las contribuciones cuadráticas:

$$u^2(y) = \sum c_i^2 \cdot u^2(x_i)$$

La incertidumbre estándar u debe ser prolongada para obtener un rango con una gran probabilidad de que incluya el valor adoptado como verdadero.



La guía ISO recomienda que  $u$  sea expandida por un factor de  $k$  que es tomada de las tablas de distribución estadística  $t$  student. [20].

La incertidumbre expandida se expresará:

$$U = k \times u(y) \text{ TOTAL}$$

El resultado conclusivo de una medida se enuncia por la estimación de la magnitud salida, mediante el intervalo de incertidumbre para un factor de cobertura  $k$  dado, usualmente igual a 2 para una probabilidad de cobertura del 95%; por medio de la expresión:

$y \pm U$  (indicando siempre el valor  $k$ )

## **CAPÍTULO II**

### **2. MATERIALES Y MÉTODOS**

El trabajo fue realizado en el Laboratorio de Control de Calidad de la refinería de La Libertad, durante los años 2013, 2014 y 2015. Las muestras de las gasolinas comerciales extra, gasolina súper y las naftas de alto octano ingresaron a dicho laboratorio para la ejecución de los ensayos utilizando los reactivos y los equipos que se detallan a continuación.

#### **2.1. Reactivos**

##### **Estándar para calibración**

El benceno utilizado como estándar tiene las siguientes características:

Marca: Fisher Scientific;

Pureza: mayor al 99.7%

Contenido en metales pesados: menor a 0.1 ppm

Color APHA: menor a 10

Peso molecular: 78.11 g.mL<sup>-1</sup>

Presentación: frasco de 50 mL;

CAS N°: 71-43-2.

##### **Iso-octano (2,2,4-Trimetilpentano)**

Marca: Chevron Phillips;

Lote: 15BPIC803;

CAS: 540-84-1.

### **Acetona**

Marca: Mallinckrodt Chemicals;

Lote: 2440-16;

CAS: N° 67-64-1;

Peso molecular: 58.08,

### **Pentano**

Marca: Merck;

Lote: I144779-408;

CAS N° 1-07179-1000:

Peso molecular: 72.15.

## 2.2. Equipos

Para el análisis de benceno se utilizó un espectrómetro infrarrojo de Modelo FT/IR-6000 marca JASCO que permite trabajar dentro de un rango de 7800 a 350  $\text{cm}^{-1}$ , con lámpara de halógeno y una celda de Ge/KBr.



Figura 11: Espectrómetro Infrarrojo Modelo FT/IR-6000. ELABORACIÓN: Autor.

Durante la medición se puso especial cuidado durante la manipulación y tiempo en la medida debido a la sensibilidad por la pérdida de benceno o de otros componentes por evaporación.

Las muestras fueron protegidas de las temperaturas excesivas antes de la prueba. Esto pudo lograrse mediante el almacenamiento en un baño de hielo apropiado o refrigerador en 0 a 5° C.

Al analizar las muestras con el equipo de infrarrojo, la muestra se mantuvo entre una temperatura de 15 a 38° C.

Después del análisis, se dejó una muestra testigo cerrada herméticamente a una temperatura entre 0 a 5° C.

Las limpiezas de las celdas de medición se realizaron con acetona para evitar la contaminación.

Además del FTIR se usó una balanza analítica, marca Boeco modelo BBL-31 y una precisión de 0.0001g.

Para la realización de la curva de calibración se usaron pipetas automáticas Eppendorf.

### **2.3. Metodología**

El método utilizado se describe en la norma ASTM D-6277, sobre la determinación de benceno por espectroscopia Infrarroja, el cual cubre el procedimiento para establecer el porcentaje de benceno en combustibles para motores de encendido por chispa, aplicable en concentraciones de 0.1 a 5% en volumen.

Una muestra de combustible del motor de explosión es introducida en una celda para muestra líquida. Un haz de luz infrarrojo es reflejado a través de la muestra hacia un detector, y se determina la respuesta del detector. Longitudes de onda del espectro, que se correlacionan altamente con benceno o interferencias, son seleccionadas para el análisis de uso de filtros paso de banda selectiva o matemáticamente seleccionar áreas de todo el espectro. Un análisis matemático multivariable convierte la respuesta del detector para las áreas seleccionadas del espectro de un desconocido a una concentración de benceno.

Las principales interferencias espectrales son tolueno y otros compuestos aromáticos monosustituídos.

Acondicionar las muestras entre 15 y 38 °C antes del análisis.

Limpiar la celda de muestra. Si se requiere una línea base separada se usa la celda vacía. Es conveniente asegurarse que las celdas de medición no contengan combustible residual, si se diera el caso limpiar las celdas con pentano o acetona y finalmente evaporar el pentano o la acetona residual, con aire seco o nitrógeno.

Previo al análisis de muestras de ensayo desconocidas, se debe asegurar que el equipo está funcionando correctamente, utilizando el espectro indicado en la norma de control de calidad y el del modelo de calibración. Mediante la comparación de la concentración de benceno estimado al valor conocido para el estándar QC. Introducir suficiente solución estándar a la célula.

Introducir suficiente muestra del combustible desconocido en una celda, previamente enjuagada con el mismo combustible.

En la medición con el FTIR, adquirir los datos espectrales digitalizados para la muestra de combustible en la región de frecuencia de 4000  $\text{cm}^{-1}$  a 600  $\text{cm}^{-1}$ .

Una vez que se reconoce las condiciones generales de medición se accede al programa SPECTRA MANAGER y se seleccionan los parámetros:

Rango de trabajo: 4000 - 550  $\text{cm}^{-1}$

Tipo de trabajo: automático

Resolución:  $4.0 \text{ cm}^{-1}$

Línea base: simple

Eje de las X: % T (transmitancia)

Con estos parámetros correr el blanco

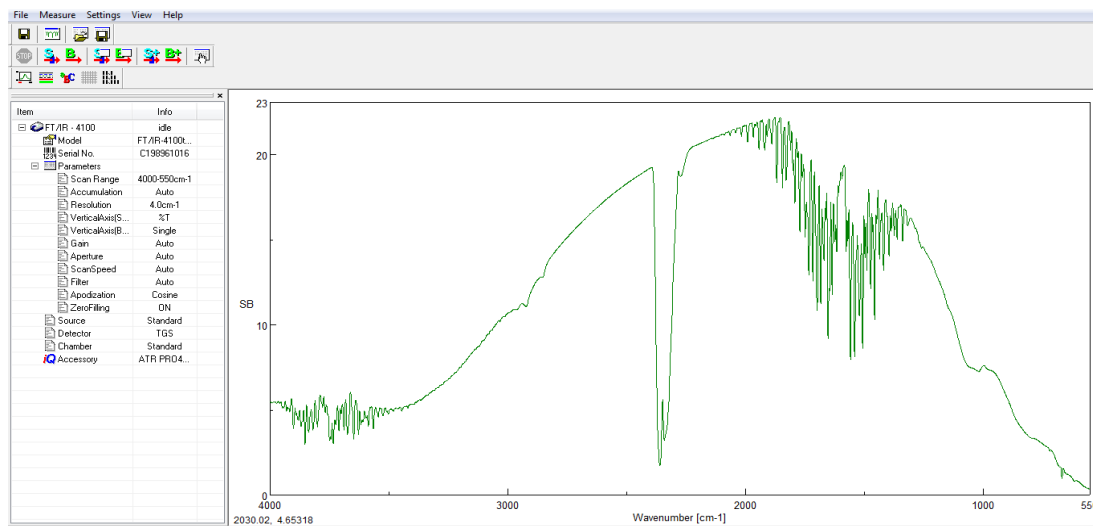


Figura 12: Barrido de la línea base ELABORACIÓN: Autor

Paso seguido se corre la línea base como muestra para probar la linealidad entre 0 y 100 % T.

Luego se coloca la muestra y se monitorea la muestra para regular la presión hasta que el pico más alto llegue al 80% de transmitancia. Una vez corrida la muestra, el software SPECTRA ANALYSIS automáticamente analiza y corrige el ATR y la línea base.

Mediante este procedimiento se obtuvo la respuesta espectral de cada una de las muestras de combustible.

La concentración de benceno (% en volumen) se obtuvo de acuerdo con la ecuación de calibración almacenada en el FTIR, que corresponde a una

calibración PLS (mínimos cuadrados), debido a la relación directa del parámetro medido y el espectro.

## **2.4. Validación**

Las normas ASTM son estandarizadas por lo que no es necesario realizar una validación completa, lo que se realizará es una verificación de las condiciones que requiere el método para poder cumplirlas en el laboratorio de Refinería de La Libertad.

Los métodos normalizados no requieren una validación completa. No obstante, el laboratorio debe determinar las características de funcionamiento del método en su propia situación. Así la norma establece que “el laboratorio debe confirmar que pueden aplicar correctamente los métodos normalizados antes de utilizarlos para los ensayos” [17].



### 2.4.1. Diseño experimental

Tabla 1. Diseño experimental. ELABORADO: Autor

PARÁMETRO		OBJETIVOS
Precisión Intermedia	Repetibilidad	<p><b>Repetibilidad:</b> Las diferencias sucesivas entre los valores determinados, obtenidos por un mismo operador en el mismo laboratorio usando el mismo equipo para una serie de operaciones que conducen a un resultado único, que, en el largo plazo, en el funcionamiento normal y correcto de este método de ensayo, supera los valores indicado de uno en veinte. La repetibilidad (r) puede ser calculada de acuerdo a la ecuación que sigue:</p> $\text{Repetibilidad } d(r) = 0.047 + 0.043 X$ <p>Dónde:</p> <p><b>X:</b> Concentración de benceno en %</p>
	Reproducibilidad	<p><b>Reproducibilidad:</b> La diferencia entre dos resultados individuales e independientes obtenidos por diferentes operadores que trabajan en laboratorios diferentes en una prueba nominalmente idéntica, en el largo plazo, en el normal y correcto funcionamiento de este método de ensayo, sobrepasa los valores indicados, sólo da uno en veinte. La reproducibilidad se calcula de acuerdo a la ecuación, que se muestra a continuación:</p> $\text{Reproducibilidad } (R) = 0.022 + 0.118 X$ <p>Dónde:</p> <p><b>X:</b> Concentración de benceno en %</p>
Error Sistemático (sesgo)		Z score $\leq 2$
Curva de Calibración		<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>r^2 &gt; 0.99</math> y mantener linealidad dentro de rangos de aceptación.</li> <li>• Obtener una pendiente (m) dentro del intervalo de confianza IC</li> </ul>
Intervalo de trabajo		0.5 – 1.5%
Límite de Detección		% RSD $\leq 20\%$ , 0.04 mg/L
Límite de Cuantificación		% RSD $\leq 5\%$ nivel, 0.1 mg/L
Incertidumbre		$\leq 10\%$ en todos los niveles

El tratamiento estadístico de los datos está basado en la diferencia de los duplicados realizados por un mismo técnico, diferencia que es luego comparada con los criterios del método ASTM de referencia. Para evaluar el sesgo del método se toma los resultados de los duplicados y se saca un valor medio o promedio y se compara este resultado con la media del ejercicio, aplicando la siguiente fórmula:

$$Z_{score} = \frac{X - X_{ejercicio}}{S} \leq 2$$

O bien con la media reportada en el certificado de un material de referencia utilizado en el diseño experimental.

$$Z_{score} = \frac{X - X_{certificada}}{S} \leq 2$$

Método para poder cumplirlas en el laboratorio de Refinería de La Libertad.

#### **2.4.1.1. Función de respuesta / Linealidad.**

En un método analítico de cuantificación es prioritario determinar el intervalo de concentraciones del analito o los valores de la propiedad relacionada, sobre los cuales el método puede aplicarse. En el extremo inferior del intervalo de trabajo está dado por los valores del límite de detección o cuantificación; mientras que el extremo superior del intervalo de concentración estará impuesto por varios efectos que depende del sistema de respuesta del instrumento y la aplicabilidad a la que se quiere llegar con el método analítico. [17].

En los métodos analíticos instrumentales, dentro del intervalo de trabajo debe existir un intervalo de respuesta lineal que es la capacidad de un método de análisis, dentro de un determinado intervalo, de dar una respuesta instrumental que sea proporcional a la cantidad de analito que habrá de determinarse en la muestra. Esta proporcionalidad se expresa por una expresión matemática que caracteriza la curva de calibrado que puede contener mínimo cinco concentraciones más un blanco, y que debe cubrir todo el intervalo del interés analítico. Comúnmente se desea una respuesta lineal y la curva se expresa estadísticamente en función de la correlación lineal. La extensión de este intervalo lineal pudo establecerse durante la evaluación del intervalo de trabajo.

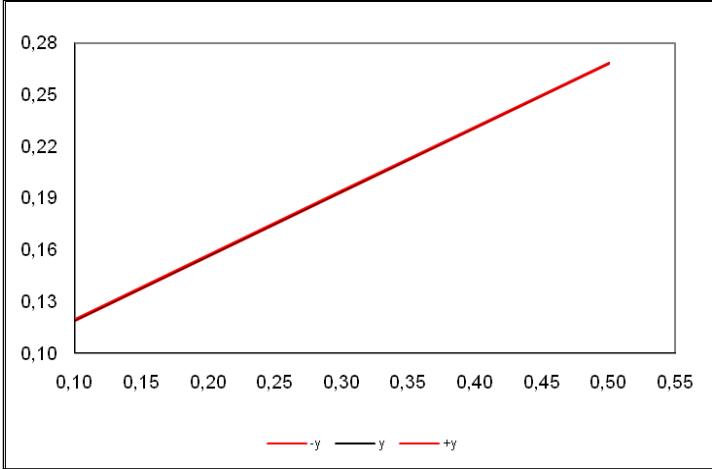
Tabla 2: Curva de calibración, Día 1. ELABORACIÓN: Autor.

<b>x</b>	<b>-y</b>	<b>y</b>	<b>+y</b>
<b>0.50</b>	0.1141	0.1191	0.1242
<b>0.75</b>	0.1876	0.1927	0.1977
<b>1.00</b>	0.612	0.2662	0.2712
<b>1.50</b>	0.3118	0.3184	0.3209

Tabla 3: Coeficiente de Regresión, Día 1. ELABORACIÓN: Autor.

<b>Coeficientes de Regresión de la Función de Respuesta</b>		
<b>m, a</b>	0.3677	0.0823
<b>sm, sa</b>	0.0014	0.0005
<b>r, s y,x</b>	0.999986	0.000
<b>F, df</b>	68983	1
<b>SS<sub>reg</sub>, SS<sub>resid</sub></b>	0	0.0000

Tabla 4: Función de respuesta global para la determinación de benceno. ELABORACIÓN: Autor.

GLOBAL																										
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; text-align: center;"> <thead> <tr> <th style="background-color: #00FFFF;">x</th> <th style="background-color: #00FFFF;">-y</th> <th style="background-color: #00FFFF;">y</th> <th style="background-color: #00FFFF;">+y</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="background-color: #00FFFF;">0.50</td> <td style="background-color: #90EE90;">0.1190</td> <td style="background-color: #90EE90;">0.1195</td> <td style="background-color: #90EE90;">0.1200</td> </tr> <tr> <td style="background-color: #00FFFF;">0.75</td> <td style="background-color: #90EE90;">0.1933</td> <td style="background-color: #90EE90;">0.1938</td> <td style="background-color: #90EE90;">0.1943</td> </tr> <tr> <td style="background-color: #00FFFF;">1.00</td> <td style="background-color: #90EE90;">0.2676</td> <td style="background-color: #90EE90;">0.2681</td> <td style="background-color: #90EE90;">0.2686</td> </tr> <tr> <td style="background-color: #00FFFF;">1.50</td> <td style="background-color: #90EE90;">0.3236</td> <td style="background-color: #90EE90;">0.3293</td> <td style="background-color: #90EE90;">0.3336</td> </tr> </tbody> </table>	x	-y	y	+y	0.50	0.1190	0.1195	0.1200	0.75	0.1933	0.1938	0.1943	1.00	0.2676	0.2681	0.2686	1.50	0.3236	0.3293	0.3336						
x	-y	y	+y																							
0.50	0.1190	0.1195	0.1200																							
0.75	0.1933	0.1938	0.1943																							
1.00	0.2676	0.2681	0.2686																							
1.50	0.3236	0.3293	0.3336																							
<b>Coefficientes de Regresión de la Función de Respuesta</b>	<b>Intervalo de confianza de la Pendiente (m)</b>																									
m, a	0.3714	0.0824																								
S <sub>m</sub> , S <sub>a</sub>	0.0001	0.0000																								
r, s <sub>y,x</sub>	1.000000	0.000																								
F, df	6619239	1																								
SS <sub>reg</sub> , SS <sub>resid</sub>	0	0.0000																								
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; text-align: center;"> <thead> <tr> <th style="background-color: #00FFFF;">IC<sub>95%</sub> m</th> <th style="background-color: #00FFFF;">IC<sub>95%</sub> a</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="background-color: #90EE90;">0.3695</td> <td style="background-color: #90EE90;">0.0818</td> </tr> <tr> <td style="background-color: #90EE90;">0.3732</td> <td style="background-color: #90EE90;">0.0830</td> </tr> </tbody> </table>							IC <sub>95%</sub> m	IC <sub>95%</sub> a	0.3695	0.0818	0.3732	0.0830														
IC <sub>95%</sub> m	IC <sub>95%</sub> a																									
0.3695	0.0818																									
0.3732	0.0830																									
<b>Prueba de Correlación Significativa</b>																										
# pares de datos	m	a	r	$t_{calc} (df=n-2)$	$t_{0,05}$	Correlación																				
4	0.3714	0.0824	1.000000	1819.24	12.71	Si																				
<b>RESULTADOS GLOBALES</b>				<b>r: 0.9999</b> <b>IC<sub>m</sub>: 0.3695 – 0.3732</b>																						
<b>OBJETIVO</b>				$r^2 > 0.99$ y mantener linealidad dentro de rangos de aceptación. Obtener una pendiente (m) que se encuentre dentro del intervalo de confianza																						
<b>C/ NC</b>				<b>CUMPLE</b>																						

### **2.4.1.2. Precisión: Repetibilidad/Reproducibilidad**

A la precisión se define como “*grado de concordancia entre los resultados de ensayo independientes obtenidos en condiciones estipuladas (predeterminadas). La precisión suele expresarse como impresión y calcularse como desviación estándar de los resultados de ensayo. Cuanto mayor es la desviación menor es la precisión*” [20].

La precisión puede expresarse en términos de repetibilidad que es la precisión en condiciones de repetibilidad, es decir, que son resultados de análisis independientes que se obtienen de un mismo método que se ejecuta por un solo analista, en ítems de ensayo idénticos, en el mismo laboratorio utilizando el mismo equipamiento dentro de intervalos cortos de tiempo, un ejemplo típico de este tipo de variabilidad que es la que se espera al analizar por duplicado una muestra [21].

Otro término en que puede expresarse la precisión es en condiciones de reproducibilidad (intralaboratorio), o precisión intermedia, en que los resultados de los análisis se obtienen con el mismo método de ensayo, idénticas muestras, en el mismo laboratorio con operadores o analistas diferentes.

Para este proyecto de investigación se puede determinar en blancos de muestras fortificadas en al menos tres niveles de concentración, en cada nivel se realizó seis mediciones bajo condiciones de Repetibilidad y Reproducibilidad intermedia por medio de dos analistas. En cada nivel se calcula la concentración de cada muestra, y los estadísticos de concentración

media, desviación estándar y coeficiente de variación en porcentaje (%CV) para cada nivel en condiciones de repetibilidad y reproducibilidad [21].

#### **2.4.1.2.1. Límite de Cuantificación**

El límite de cuantificación de acuerdo a la disposición 2002/657/CE [18], establece “que es el límite en el cual, y a partir del cual se puede concluir con una probabilidad de error  $\alpha$  que una muestra no es conforme, siendo el error  $\alpha$  la probabilidad de que la muestra analizada sea realmente conforme, aunque se haya obtenido una medición no conforme”. El  $CC_{\alpha}$  es usado como un umbral para poder estimar la sospecha, en especial para las sustancias en que están prohibido su uso.

Se define como el contenido de concentración, igual o mayor al mínimo punto de la curva de calibración. También se conoce como límite de reporte, misma que es la mínima concentración de un analito que puede determinarse con una exactitud aceptable.

Con fines del presente trabajo se tomó como límite de cuantificación el punto más bajo de la curva 0.5% ya que las muestras de interés para laboratorio están por arriba de 0.5 y máximo hasta 1.2%.

#### **2.4.1.2.2. Límite de detección**

Se refiere a la mínima señal que se obtiene mediante la aplicación de un método puntual, sin que exista la total confianza de que se trata del analito que se está analizando.

Un resultado que se encuentra bajo el límite de detección nunca debe reportarse como cero [3].

### **2.4.1.3. Exactitud**

Se puede definir a la exactitud como la proximidad o concordancia de un valor obtenido como resultado luego de un ensayo analítico, al valor adoptado como verdadero o de referencia aceptado [20]. De acuerdo a este criterio, la validación de un método permite comprobar de forma cuantitativa la exactitud de los resultados evaluando los efectos sistemáticos como los aleatorios, es por esto que se realiza el estudio en dos de sus componentes que son: La veracidad y la precisión.

Además de la veracidad y la precisión, se realiza el estudio de la incertidumbre de la medida, que de acuerdo al VIM (Vocabulario Internacional de términos básicos y Generales en Metrología) “*es un parámetro asociado con el resultado de una medición, que permite caracterizar la dispersión de los valores que podría ser atribuidos razonablemente al mesurando*” [19].

#### **2.4.1.3.1. Veracidad/Recuperación**

Veracidad en un procedimiento de ensayo, mediante el grado de correlación que puede existir entre la media de un conjunto de resultados respecto al valor fijado como real. En ocasiones se expresa en términos del sesgo que es “*la diferencia entre el resultado del ensayo esperado y un valor de referencia aceptado*” [20].

Para establecer de forma práctica este componente de la exactitud, se requiere de material de referencia certificado (MRC), al que se le ha asignado una concentración de analito especificado, este material debe ser lo más cercana a la matriz y a la concentración de interés.

Si en la práctica no se dispone de MRC, se acepta como solución alternativa la valoración de la veracidad, mediante la recuperación, que consiste en el aditamento de patrones de referencia o estándares a muestras blancos de matriz, se necesita al menos tres niveles de concentración (alto, medio y bajo) que abarquen el rango de trabajo, en cada nivel se enriquecieron seis matrices blanco a la concentración de interés [22] [23].

Se establecerá la veracidad en términos de la desviación en porcentaje entre la fracción de masa medida experimentalmente determinada, y el valor asignado o enriquecido en el nivel de interés.

$$\%Veracidad \text{ o } Recuperación = 100 \times \frac{\text{Contenido medido}}{\text{Valor asignado o enriquecido}}$$

#### **2.4.1.4. Estimación de la Incertidumbre de Medida**

La palabra incertidumbre tiene como significado “duda”, lo que en nuestro caso en las mediciones analíticas significa “*la duda acerca de la validez del resultado de medida, así como la exactitud del resultado*” [24].



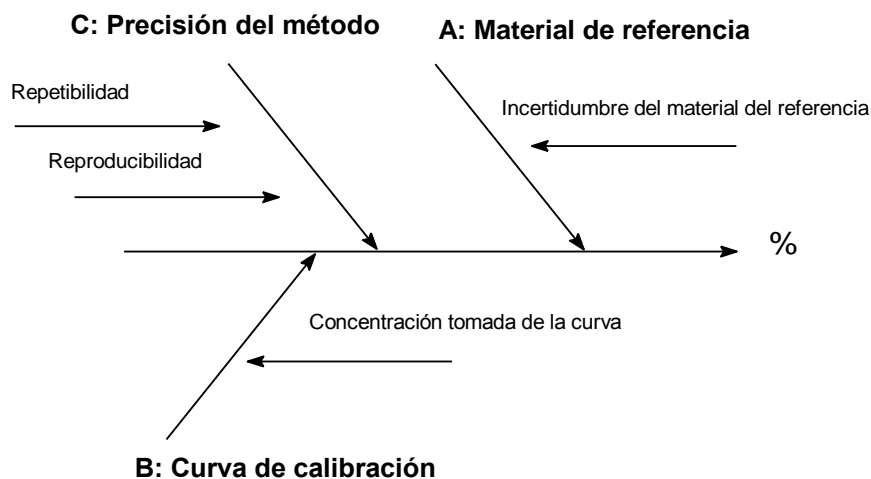


Figura 13: Diagrama para la determinación de benceno. ELABORACIÓN: Autor.

La definición otorgada por el VIM [20] a la incertidumbre como “Un parámetro asociado con el resultado de una medición, que caracteriza la dispersión de los valores que podrían ser atribuidos razonablemente al mesurando”. Lo que aparenta que la incertidumbre de un método de ensayo, es un rango de valores en el cual puede estar atribuido en forma razonable al mesurando, este parámetro contribuye con la evaluación de la calidad de los resultados, con una confiabilidad de un 95% aproximadamente.

Los laboratorios que tienen métodos validados deben estimar la incertidumbre, por medio de la identificación de las fuentes presentes durante la medición, además pueden ser evaluados por dos tipos de métodos o clases de fuentes:

- Incertidumbre tipo A: Evaluación de una fuente por un análisis estadístico de una serie de mediciones u observaciones. Como por ejemplo desviaciones estándar de repetibilidad y reproducibilidad, cálculos de la curva de calibración.

- Incertidumbre de tipo B: Evaluación de una fuente de incertidumbre realizada por otros medios distintos a los del tipo A. Puede basarse a la evaluación de las informaciones obtenidas de certificados de calibración, bibliografía, datos del fabricante de equipos u otro medio [19].

La estimación de la incertidumbre de medida se asienta en cuatro pasos, como primer punto se determina las fuentes (tipo A o B), luego, se expresa como una desviación estándar, que se conoce como incertidumbre estándar( $u$ ), inmediatamente el tercer paso es ajustar las desviaciones en una incertidumbre total, a la denominada incertidumbre estándar combinada, que es la raíz cuadrado de la varianza total, se obtiene de cada varianza, y se aplica la ley de propagación, finalmente, se calculó de la incertidumbre expandida ( $U$ ), que se obtiene multiplicando por un factor de cobertura  $k$  con un nivel de confianza del 95%, estableciendo un intervalo entorno al resultado de la medición en el cual se cree que esta el valor del mesurando.

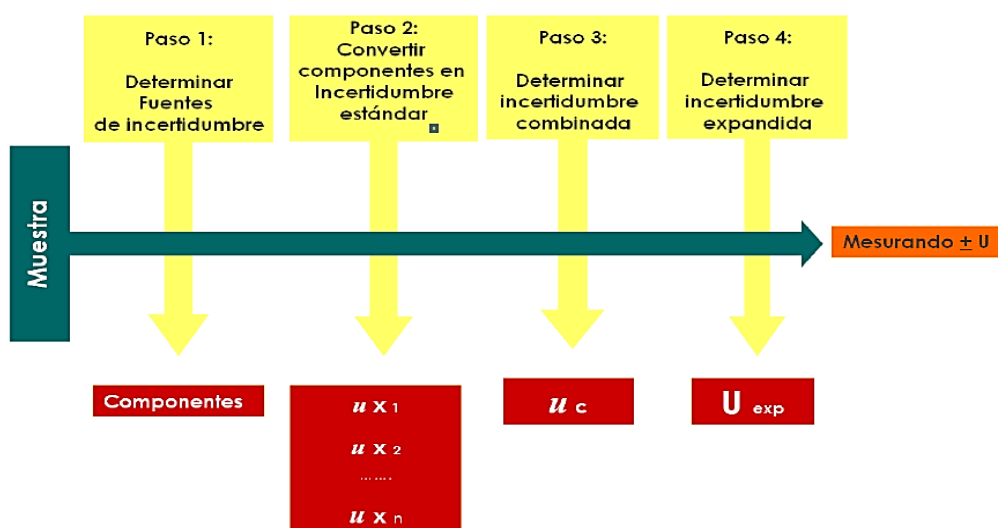


Figura 14. Proceso de estimación de la Incertidumbre de medida. ELABORACIÓN: Autor.

## **2.4.2. Muestreo y análisis de Muestras Reales**

### **2.4.2.1. Selección del área de muestreo**

El Ecuador cuenta con tres refinerías que se encargan de la refinación, transporte y comercialización de los productos derivados del petróleo, la refinería de Esmeraldas distribuye todo el norte del país, en tanto que la refinería de la Libertad es encargada del abastecimiento de toda la parte suroeste del país, combustible que es comercializado por la mayoría de las gasolineras por ende es de mucha importancia determinar el porcentaje de benceno que contienen estas gasolinas.

### **2.4.2.2. Recolección de las muestras y almacenamiento**

El muestreo lo realiza el personal del laboratorio de control de calidad, en cada turno de la refinería de La Libertad. De este modo, se realizará el análisis a las muestras de las gasolinas comerciales, extra y súper que se han tomado durante los últimos tres años (2013, 2014 y 2015), así como las que ingresan por medio de importación para su respectivo análisis. Las muestras serán recolectadas en botellas ámbar de vidrio y puestas a condiciones de refrigeración debido a la volatilidad del combustible.

Para el análisis de benceno se toma una cantidad de 10 mL de muestra para el análisis en el espectrómetro IR.

## **3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### **3.1. Puesta a punto del método analítico.**

El objetivo principal en este proyecto de tesis fue la implementación y validación del método ASTM 6277 en el Laboratorio de RLL. Una vez implementado se estableció la competencia del laboratorio para el método mediante una validación tomando en consideración la linealidad, exactitud, precisión y prueba de aptitud interlaboratorio, todos los resultados obtenidos fueron contrastados con los valores establecidos en el ASTM.

#### **Implementación del método.**

Se revisó el método ASTM D6277 en conjunto con los analistas y se unificó criterios acerca de condiciones del equipo establecidas en el ASTM, como la cantidad y condiciones que debe tener la muestra previa al análisis, además se realizaron varios análisis para determinar precisión.

Para el ensayo de precisión se realizaron una muestra de gasolina extra del Tanque 52 y una muestra de gasolina súper del Tanque 21 por cada operador, obteniendo una desviación estándar para repetibilidad de 0.03, este valor está por debajo de lo establecido por el ASTM, 0.04 para repetibilidad. La desviación estándar por reproducibilidad fue de 0.04, valor por debajo de lo establecido por el ASTM cuyo valor referencial es de 0.10.

Tabla 5: Resultado de Puesta a punto del método analítico. Elaboración Autor

Muestra	Análisis Estadístico	
	Estadístico	Valor
TK-52	Número de pares de datos	8,0
	Promedio	0,66
	Desviación Estándar	0,03
	Lectura Mínima	0,64
	Lectura Máxima	0,68
	Reproducibilidad ASTM	0,10
	Reproducibilidad Ensayo	0,04
	<b>Evaluación</b>	<b>CUMPLE</b>

Se realizó un análisis con un material de referencia certificado “Stanhope-Seta” de valor 0.77 % para benceno, el promedio de las determinaciones realizadas fue de 0.66 %, valor que se encuentra dentro del z score. Los valores de Repetibilidad y reproducibilidad del material de referencia analizado fueron acordes a lo permitido por el ASTM ver tabla....

Una vez analizados estos datos se aprobó el procedimiento para la determinación de benceno por IR.

### 3.2. Validación

Una vez que se ha logrado la puesta a punto se procedió a realizar la validación del método, que es un requisito previo a la acreditación.

El objetivo de la validación de un método analítico es asegurar que los valores obtenidos de las mediciones futuras que se van a realizar en forma rutinaria

sean lo suficientemente cercana al valor verdadero del analito contenido en la muestra.

El intervalo de trabajo se fijó de 0.5 – 1.5 % de benceno debido a que las muestras que ingresan al laboratorio y durante el tiempo que se ha realizado este análisis se encuentran dentro de este rango, así también tomando en cuenta las especificaciones internacionales y nacionales como la INEN que da un máximo permitido de 1.0 % de benceno.

La precisión intermedia se la realizó como se indicó en los objetivos de la validación, cuatro técnicos realizaron por duplicado en diferentes días repeticiones de cuatro niveles con materiales de referencia, los niveles tomados fueron los siguientes:

Nivel 1: Material de referencia de 0.56 % de benceno

Nivel 2: Material de referencia de 0.77 % de benceno

Nivel 3: Material de referencia de 1.00 % de benceno

Nivel 4: Material de referencia de 1.50 % de benceno

Los resultados obtenidos que se muestran a continuación se encuentran dentro de los valores establecidos en el objetivo y según lo indica el ASTM.

Tabla 6: Niveles para determinación de Precisión Intermedia. Autor

Nivel 1			Nivel 2		
Muestra	Análisis Estadístico		Muestra	Análisis Estadístico	
MR 0,56 %	Estadístico	Valor	MR 0,77 %	Estadístico	Valor
	Número de pares de datos	12,0		Número de pares de datos	12,0
	Promedio	0,53		Promedio	0,7475
	Desviación Estándar	0,03		Desviación Estándar	0,035
	Lectura Mínima	0,51		Lectura Mínima	0,720
	Lectura Máxima	0,55		Lectura Máxima	0,770
	Reproducibilidad ASTM	0,08		Reproducibilidad ASTM	0,11021
	Reproducibilidad Ensayo	0,04		Reproducibilidad Ensayo	0,05000
	<b>Evaluación</b>	<b>CUMPLE</b>		<b>Evaluación</b>	<b>CUMPLE</b>

Nivel 3			Nivel 4		
Muestra	Análisis Estadístico		Muestra	Análisis Estadístico	
MR 1,0 %	Estadístico	Valor	MR 1,5 %	Estadístico	Valor
	Número de pares de datos	12,0		Número de pares de datos	12,0
	Promedio	1,0479		Promedio	1,50
	Desviación Estándar	0,0424		Desviación Estándar	0,02
	Lectura Mínima	1,020		Lectura Mínima	1,48
	Lectura Máxima	1,080		Lectura Máxima	1,51
	Reproducibilidad ASTM	0,14565		Reproducibilidad ASTM	0,20
	Reproducibilidad Ensayo	0,06000		Reproducibilidad Ensayo	0,03
	<b>Evaluación</b>	<b>CUMPLE</b>		<b>Evaluación</b>	<b>CUMPLE</b>

En el estudio de la Linealidad se obtuvieron cuatro curvas de calibración estableciendo el rango para la pendiente (m) de 0.1884 – 0.2353, así también para el intercepto (a) un rango de -0.0556 a -0.0084 y como se planteó en el

objetivo de la validación un  $r^2 \geq 0.99$  el resultado que se obtuvo fue de 0.999 cumpliendo con el objetivo propuesto.

Para el cálculo de la Incertidumbre las fuentes tomadas para su estudio fueron Material de referencia dado por su certificado de calibración, la curva de calibración dado por el estudio de la linealidad y la precisión intermedia, ver Tabla 7.

Tabla 7: Calculo de la Incertidumbre total del método de benceno.

Incertidumbre Total (%)									
Muestra	Valor (X)	Material de Referencia	Curva de Calibracion	Precision	uc	uc(x)/X	U	U%	U relativa
Material de referencia 0,56 % de benceno	0,56	9,3E-03	3,6E-08	0,0505	0,0514	0,0288	0,058	10	0,103
Material de referencia 0,77 % de benceno	0,77	7,5E-03	6,1E-09	0,0459	0,0465	0,0358	0,07	9	0,093
Material de referencia 1,0 % de benceno	1,00	6,4E-03	2,0E-09	0,0424	0,0429	0,0429	0,09	9	0,086
Material de referencia 1,50 % de benceno	1,500	6,4E-03	8,0E-09	0,0141	0,0155	0,0233	0,05	3	0,031



### 3.2.1. Diseño experimental

De acuerdo a las directrices de normas internaciones como el CODEX, IUPAC, ISO, 2002/657/EC, se procedió a seleccionar los parámetros para evaluar el desempeño del método analítico desarrollado en el proyecto de investigación, detallados en el apartado 2.4.1.

### 3.3. Resultados de los analisis.

Se realizaron 367 análisis de determinación de benceno en muestras que ingresaron al Laboratorio de Control de Calidad de Refinería de La Libertad (Los análisis fueron realizados por el personal que labora en el mencionado laboratorio como se indica la Tabla 5, en la que se observa que en el año 2013 se realizaron 123 análisis de muestras de gasolina, en el 2014 un total de 126 y en el año 2015 fueron 118.

Tabla 8: Número de muestras analizadas en Gasolinas. ELABORACIÓN: Autor.

	2013	2014	2015
<b>Gasolina Extra</b>	67	79	59
<b>Gasolina Súper</b>	26	18	21
<b>Gasolina NAO Importada</b>	30	29	19
<b>Gasolina Extra Importada</b>	-	-	19
	123	126	118

A continuación, detallaremos los resultados de los análisis que se obtuvieron en el transcurso de estos tres últimos años, teniendo en cuenta que el máximo permitido para las gasolinas tipo extra es de 1.00 % de benceno,

para la gasolina súper 2.00 % y para las gasolinas importadas un máximo de 1.00 % de benceno.

En el año de 2013 se realizaron 67 análisis de benceno en gasolina extra, de los cuales todos los resultados estuvieron dentro del máximo permitido que es de 1.00 %. En la Figura 13 se observan los valores obtenidos del porcentaje de benceno de 25 muestras, cuyo promedio es del 0.5%.

No obstante, en el Anexo A se encuentran las tablas con el detalle de los porcentajes de benceno encontrados en las muestras de gasolina Extra.

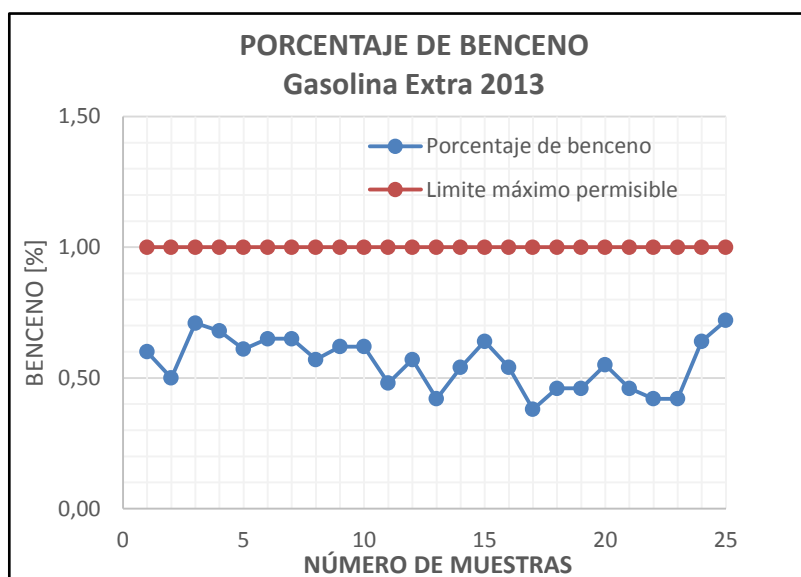


Figura 15: Análisis de Benceno en Gasolina Extra 2013. ELABORACIÓN: Autor.

En el mismo año, 2013, se realizaron 26 análisis de benceno en muestras de gasolina Súper, cuyos resultados estuvieron dentro del porcentaje máximo permitido que es de 2.00 % y un promedio de 0.75 % de benceno, como se muestra en la Figura 15.

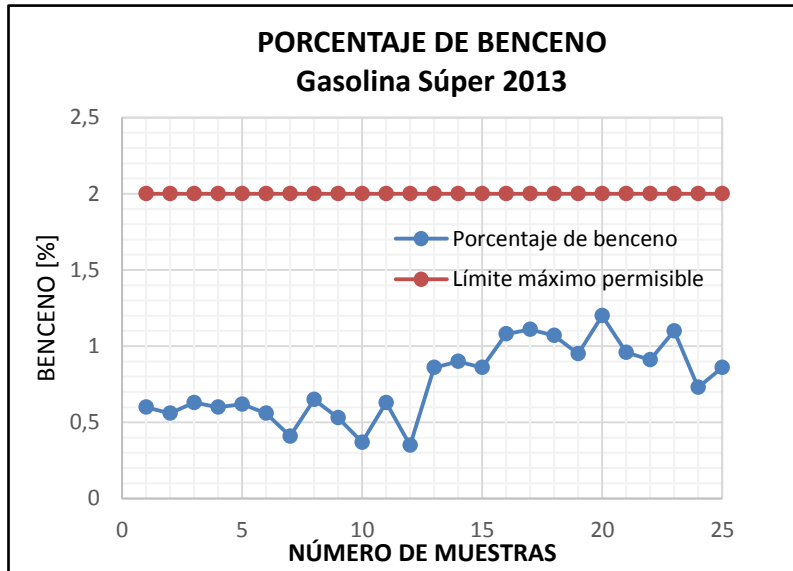


Figura 16: Análisis de Benceno en Gasolina súper 2013. ELABORACIÓN: Autor.

En la Figura 16 se observan los porcentajes de benceno de 25 muestras, de los cuales cinco se reportan con valores fuera de especificación. El porcentaje promedio para esta nafta fue de 0.74 %.

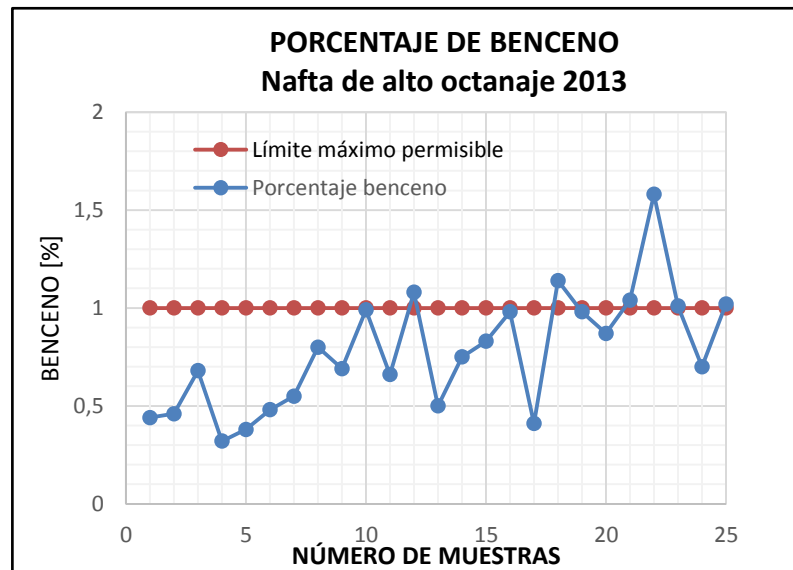


Figura 17: Análisis de Benceno en NAO importada 2013. ELABORACIÓN: Autor.

En las muestras de gasolina Extra en el año 2014 se reportaron valores dentro del máximo permitido, con un promedio de 0.51.(Figura 17).

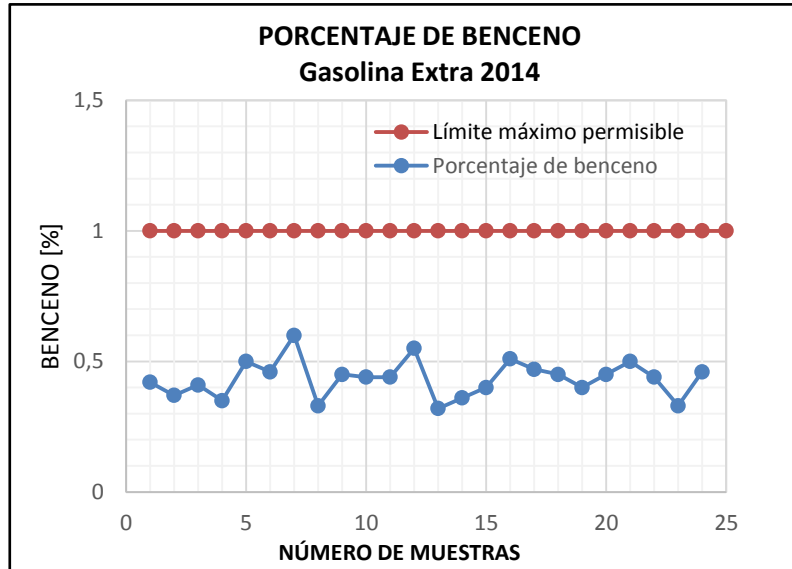


Figura 18: Análisis de benceno en Gasolina Extra, 2014. ELABORACION: Autor

En el año 2015 se realizaron análisis de benceno en 30 muestras de naftas importadas, de las cuales seis estuvieron fuera del máximo permitido (1.00 %). La media de 0.74 % se aprecia en la Figura 19.

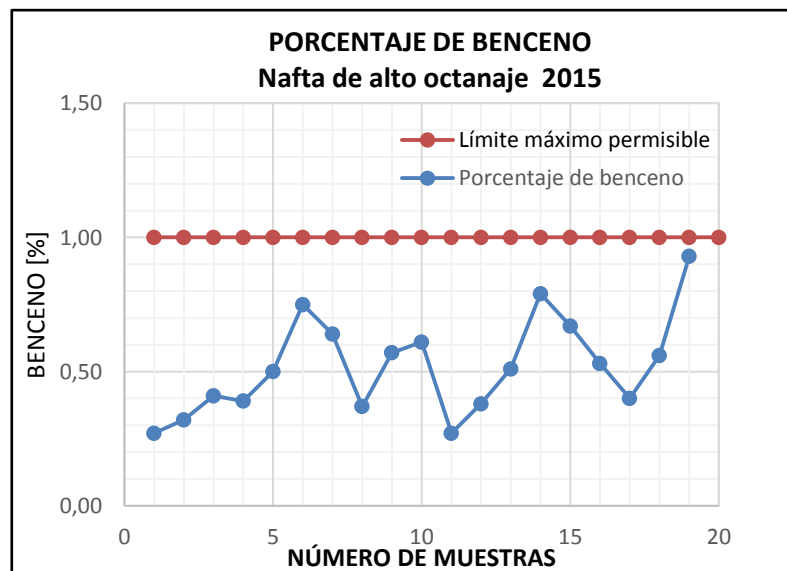


Figura 19: Análisis de Benceno en Gasolina extra 2015. ELABORACIÓN: Autor.

## **4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**

Al concluir con este proyecto de graduación se pudo establecer la verificación por medio de un estudio de la validación del método de benceno por espectroscopia infrarroja en las condiciones del Laboratorio de Refinería de La Libertad, las condiciones ambientales tanto la temperatura ambiente debe estar dentro de lo propuesto en el procedimiento del laboratorio esto quiere decir entre 18 y 30 °C, y la humedad relativa deberá estar máximo hasta 70%, así como los equipos que forman parte del laboratorio obteniendo así la validación del método para determinar benceno en gasolina.

La validación lograda constituye un paso importante para lograr la acreditación de este parámetro en el mencionado Laboratorio.

Cada parámetro acreditado cuenta con su respectivo procedimiento por lo que con la ayuda de este estudio se llegó a obtener el procedimiento para la determinación de benceno, así también realizar un procedimiento de validación el cual ya forma parte del alcance que el laboratorio se ha propuesto para entregar al Servicio de Acreditación Ecuatoriana en el primer semestre del año 2016.

A continuación, detallo los resultados obtenidos con su criterio de aceptación:

## Precisión Intermedia

### Repetibilidad:

Tabla 9: Comparación de Repetibilidad obtenida con ASTM. Autor

NIVEL	REPETIBILIDAD DEL LABORATORIO	REPETIBILIDAD ASTM	CRITERIO DE ACEPTACION O RECHAZO
1	0.03	0.04	CUMPLE
2	0.035	0.05	CUMPLE
3	0.042	0.07	CUMPLE
4	0.02	0.09	CUMPLE

### Reproducibilidad:

Tabla 10: Comparación de Reproducibilidad obtenida con ASTM.

NIVEL	REPRODUCIBILIDAD DEL LABORATORIO	REPRODUCIBILIDAD ASTM	CRITERIO DE ACEPTACION O RECHAZO
1	0.04	0.08	CUMPLE
2	0.05	0.11	CUMPLE
3	0.06	0.15	CUMPLE
4	0.03	0.20	CUMPLE

## **Error Sistemático (sesgo)**

$$Z \text{ score} \leq 2$$

## **Curva de Calibración**

$$r^2 = 0.999$$

$$\text{Pendiente (m)} = 0.1884-0.2353$$

$$\text{Intercepto (a)} = -0.0556 / -0.0084$$

## **Intervalo de Trabajo**

$$0,5 - 1,5\%$$

Límite de cuantificación: Punto bajo de la curva

## **Incertidumbre**

$$\leq 10 \% \text{ en todos los niveles}$$

El método de ensayo de benceno por espectroscopia IR puede ser declarado como validado ya que los resultados que se obtuvieron de este estudio demuestran que se cumplen los objetivos de validación propuestos en el diseño experimental que fueron:

## **Precisión Intermedia**

Repetibilidad:  $(r) = 0,013 + 0,052X$

Reproducibilidad:  $(R) = 0,022 + 0,118X$

## **Error Sistemático (sesgo)**

Z score  $\leq 2$

## **Curva de Calibración**

$r^2 > 0.99$  y mantener linealidad dentro de rangos de aceptación.

Obtener una pendiente (m) dentro del intervalo de confianza

IC  $r^2 = 0.999$

## **Intervalo de Trabajo**

0.5 – 1.5%

## **Incertidumbre**

$\leq 10 \%$  en todos los niveles

El método empleado cumple con las especificaciones de la norma INEN, en lo relacionado con la calidad de los combustibles que se comercializan en la parte sur y occidental del país. Con el método validado se pudo establecer, confirmar y determinar los valores del porcentaje de benceno contenido en las



gasolinas Extra, Súper y la nafta importada del año 2014 y 2015, cuyos datos en comparación con los obtenidos en las gasolinas del 2013 presentan valores cercanos. Sin embargo, la validación desarrollada aporta seguridad acerca de la competencia del Laboratorio de la Refinería de La Libertad para ejecutar dicho análisis.

Las muestras que rutinariamente son analizadas en la RLL cumplen con los requisitos establecidos en la validación y en el método ASTM como se demuestran en el registro de los análisis de control de calidad realizados a las gasolinas en estudio.

La normativa establece que el valor máximo permitido de benceno es de 3.0 %. Sin embargo, como se observa en los resultados de los análisis, éstos son menores al porcentaje permitido, corroborando así, el cumplimiento de las regulaciones nacionales que exigen que las gasolinas que ingresan al Ecuador cumplan con este requisito, asegurando con esto la menor contaminación ambiental y preservando la salud de los habitantes debido a las características tóxicas del benceno.

Al término de este proyecto de graduación son necesarias plantear las siguientes recomendaciones:

- Continuar el proceso de acreditación con más métodos como es el caso de contenido de gomas, la relación vapor líquido, contenido de plomo para dar así mayor confiabilidad en los análisis realizados y demostrar la calidad real del combustible.

- El equipo FTIR para la determinación de benceno en las gasolinas es muy sensible, por lo que se recomienda una vez usado dejarlo sin residuo de combustible, una de las formas de limpieza es el uso de acetona para que no interfiera con el análisis siguiente.
- Las muestras deberán estar siempre a una temperatura óptima, es decir, por debajo de 8°C para evitar resultados erróneos. Hasta realizar los ensayos se recomienda mantener en refrigeración la muestra para evitar pérdida y variaciones en el contenido del Benceno.

## **BIBLIOGRAFÍA**

- [1] J. Gary y G. Handwerk, «Petroleum Refining (cuarta Edición)».
- [2] Agenciade Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades, Resumen de Salud Pública. BENCENO, [En línea]. Available: [http://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es\\_phs3.pdf](http://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs3.pdf). [Último acceso: 5 feb 2016].
- [3] *Norma Internacional ISO/IEC 17025.*
- [4] *Norma Técnica Ecuatoriana NTE INEN 2102.*
- [5] *Norma Técnica Ecuatoriana NTE INEN 935.*
- [6] Empresa Pública de Hidrocarburos del Ecuador., «RENDICION DE CUENTAS,» 2014.
- [7] EURACHEM, «Metroquímica,» Nov 2005. [En línea]. Available: <http://www.metroquimica.com.ar/descargas/Eurachem-Guia-Validacion-CNM-MRD-030-2da-Ed.pdf>.
- [8] GOBIERNO NACIONAL DE LA REPUBLICA DEL ECUADOR, «EP PETROECUADOR,» [En línea]. Available: <http://www.eppetroecuador.ec/>. [Último acceso: Ene 2016].
- [9] H. McGraw, «Hansbook of petroleum refining processes (tercera edición)».
- [10] P. J. Alvarez y T. M. Vogel, Substrate Interactions of Benzene, Toluene and para-Xilene during Microbial Degradation by Pure Cultures and mixed Culture Acuifer Slurries. *Appl. Environ. Microbiol.* 57. Oct: 2981-2985..
- [11] NTE INEN 0928, *Productos de Petróleo*, 1984.
- [12] J. L. C. WADE, *Química Orgánica*, España: Pearson Prentice Hall, 2006.
- [13] World Health Organization, «PREVENTING DISEASE THROUGH HEALTHY ENVIROMENTS,» [En línea]. Available: <http://www.who.int/ipcs/features/benzene.pdf>. [Último acceso: 25 Ene 2016].
- [14] C. Santolaya , X. Guardino y M. Rosell, Evaluación del Benceno BOOGAARD. P. J. et al. Biological monitoring of exposure to benzene: a comparision between Sphenylmercapturic acid. trans, transmuconic acid

and phenol Occupational and Environmental Medicine, 1995.

- [15] R. A. Spraggs y A. P. IR Spectrometers, Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry, G. Tranten, J. Holmes, J. Lindon (Eds.), Elsevier, 2000, 1048-1057, 1999.
- [16] Jasco Analytical Instruments, «Jasco,» [En línea]. Available: <http://www.jascoinc.com/spectroscopy/ftir-spectrometers>. [Último acceso: 03 01 2016].
- [17] Naciones Unidas, *Directrices para la Validación de Métodos Analíticos y la Calibración del Equipo*, Nueva York, 2010.
- [18] Eurachem, «Cuantificación de la Incertidumbre en Mediciones Analíticas,» 1995.
- [19] Instituto de Salud Pública de Chile, *Validación de Métodos y Determinación de la Incertidumbre de la Medición*, vol. Guía Técnica N° 1, Santiago de Chile, 2010.
- [20] I. N. I. 3534-1, «Vocabulary and Symbols Part1: Applied Statistics. Ginebra: s.n.,» 2006.
- [21] Comisión de las Comunidades Europeas, *Decisión de la Comisión por la que se aplica la Directiva 96/23/CE del Consejo en cuanto al funcionamiento de los métodos analíticos y la interpretación de los resultados (2002/657/CE)*, 2004, pp. 1-34.
- [22] *Norma ASTM D 6277*.
- [23] A. Deyta y S. Saval, «uniciencia ambientales,» Biodegradación de hidrocarburos monocromáticos volátiles (BTX) a nivel microcosmos en suelos contaminados con gasolina, 2010. [En línea]. Available: <http://uniciencia.ambientalex.info/infoCT/Biohidmonvolnivmicsuecongasmx.pdf>.
- [24] J. Arango, Quality of Fuels in Colombia, 2009. [En línea]. Available: <http://www.scielo.org.co/pdf/ring/n29/n29a13.pdf>.
- [25] V. T., Análisis de alternativas de procesos para la eliminación de benceno en procesos dereformación, 2003. [En línea]. Available: <http://148.206.53.84/tesiuami/UAMI10261.pdf>.
- [26] V. D. Roe, M. J. Lacy y J. D. Stuart, «Manual Headspace Method to Analyze for the Volatile Aromatics of Gasoline in Groundwater and Soil

Samples. Anal Chem. 61: 2584-2585».

- [27] J. Ventura, Desarrollo de Métodos analíticos medioambientalmente sostenibles por espectrometría FTIR., 2007. [En línea]. Available: <http://passthrough.fw-notify.net/download/387620/http://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/10253/ventura.pdf?sequence=1>.
- [28] J. P. Wauquier, «El Refine del Petróleo. Petróleo Crudo, Productos Petrolíferos, esquemas de Fabricación (173-298)».
- [29] C. Torres, M. Varona, H. Lancheros y H. Patiño, «Groot Evaluación del daño en el ADN y vigilancia biológica de la exposición laboral a solventes orgánicos,» vol. Biomédica 28 N° 1, 2008.
- [30] *Norma ASTM D 5191.*
- [31] *Norma ASTM D 5580.*
- [32] *Norma ASTM D 3606.*
- [33] *Norma Técnica Ecuatoriana NTE INEN 930.*

## **5. ANEXOS**

ANEXO A:

RESULTADOS DE ANALISIS DE BENCENO EN GASOLINAS EN EL 2013, 2014 Y 2015

Resultados de Análisis de benceno en gasolina extra 2013. ELABORACIÓN: Autor.

<b>GASOLINA EXTRA 2013</b>					
<b>Análisis</b>	<b>Fecha</b>	<b>Código</b>	<b>% Aromáticos</b>	<b>Máximo</b>	<b>% Benceno</b>
1	07-ene-13	CH-0034	18,9	1,0	0,60
2	12-ene-13	CH-0063	21,0	1,0	0,50
3	16-ene-13	CH-0084	23,6	1,0	0,71
4	22-ene-13	CH-0111	25,2	1,0	0,68
5	27-ene-13	CH-0135	22,1	1,0	0,61
6	02-feb-13	CH-0160	22,0	1,0	0,65
7	09-feb-13	CH-0193	22,5	1,0	0,65
8	18-feb-13	CH-0244	22,0	1,0	0,57
9	22-feb-13	CH-0268	21,7	1,0	0,62
10	24-feb-13	CH-0279	21,8	1,0	0,62
11	02-mar-13	CH-0305	22,1	1,0	0,48
12	05-mar-13	CH-0315	21,9	1,0	0,57
13	12-mar-13	CH-0344	22,3	1,0	0,42
14	17-mar-13	CH-0373	22,4	1,0	0,54
15	24-mar-13	CH-0400	23,3	1,0	0,64
16	27-mar-13	CH-0415	22,2	1,0	0,54
17	01-abr-13	CH-0435	22,7	1,0	0,38
18	05-abr-13	CH-0455	21,5	1,0	0,46
19	09-abr-13	CH-0466	23,2	1,0	0,46
20	13-abr-13	CH-0495	20,9	1,0	0,55
21	17-abr-13	CH-0516	24,1	1,0	0,46
22	22-abr-13	CH-0536	23,7	1,0	0,42
23	04-may-13	CH-0595	23,7	1,0	0,42
24	10-may-13	CH-0623	22,4	1,0	0,64
25	22-may-13	CH-0678	25,3	1,0	0,72
26	25-may-13	CH-0692	24,1	1,0	0,48
27	28-may-13	CH-0701	24,6	1,0	0,54
28	06-jun-13	CH-0745	24,0	1,0	0,53
29	11-jun-13	CH-0768	23,5	1,0	0,40
30	13-jun-13	CH-0778	24,1	1,0	0,59
31	20-jun-13	CH-0808	24,1	1,0	0,45
32	24-jun-13	CH-0825	28,1	1,0	0,40
33	30-jun-13	CH-0853	24,6	1,0	0,46
34	03-jul-13	CH-0871	24,6	1,0	0,46
35	06-jul-13	CH-0885	24,1	1,0	0,86
36	09-jul-13	CH-0902	21,9	1,0	0,50
37	13-jul-13	CH-0914	23,8	1,0	0,70
38	17-jul-13	CH-0930	22,1	1,0	0,40
39	24-jul-13	CH-0964	25,0	1,0	0,64

40	29-jul-13	CH-0987	27,8	1,0	0,60
41	02-ago-13	CH-1004	23,4	1,0	0,70
42	07-ago-13	CH-1025	22,4	1,0	0,69
43	11-ago-13	CH-1039	21,9	1,0	0,44
44	17-ago-13	CH-1067	25,0	1,0	0,36
45	27-ago-13	CH-1117	25,3	1,0	0,54
46	01-sep-13	CH-1146	25,3	1,0	0,54
47	11-sep-13	CH-1185	24,8	1,0	0,88
48	14-sep-13	CH-1200	22,3	1,0	0,83
49	18-sep-13	CH-1223	23,4	1,0	0,64
50	21-sep-13	CH-1241	22,5	1,0	0,40
51	09-oct-13	CH-1313	22,5	1,0	0,40



52	15-oct-13	CH-1345	25,4	1,0	0,65
53	21-oct-13	CH-1373	24,1	1,0	0,60
54	26-oct-13	CH-1394	21,0	1,0	0,51
55	31-oct-13	CH-1417	25,4	1,0	0,79
56	05-nov-13	CH-1435	25,4	1,0	0,79
57	11-nov-13	CH-1470	21,0	1,0	0,70
58	17-nov-13	CH-1506	16,1	1,0	0,90
59	22-nov-13	CH-1535	17,3	1,0	0,80
60	26-nov-13	CH-1549	19,2	1,0	0,45
61	04-dic-13	CH-1580	22,1	1,0	0,75
62	09-dic-13	CH-1601	21,6	1,0	0,72
63	14-dic-13	CH-1631	24,3	1,0	0,47
64	18-dic-13	CH-1649	15,1	1,0	0,48
65	24-dic-13	CH-1683	21,2	1,0	0,37
66	27-dic-13	CH-1697	21,6	1,0	0,46
67	30-dic-13	CH-1715	20,7	1,0	0,31
			<b>22,82</b>		<b>0,57</b>

Resultados de Análisis de benceno en gasolina súper 2013. ELABORACIÓN: Autor.

<b>GASOLINA SÚPER 2013</b>					
<b>Análisis</b>	<b>Fecha</b>	<b>Código</b>	<b>% Aromáticos</b>	<b>Máximo</b>	<b>% Benceno</b>
1	06-ene-13	CH-0031	21,3	2,0	0,60
2	27-ene-13	CH-0137	27,1	2,0	0,56
3	09-feb-13	CH-0197	26,7	2,0	0,63
4	24-feb-13	CH-0280	21,2	2,0	0,60
5	13-mar-13	CH-0354	27,0	2,0	0,62
6	30-mar-13	CH-0427	27,7	2,0	0,56
7	18-abr-13	CH-0517	27,0	2,0	0,41
8	08-may-13	CH-0610	27,7	2,0	0,65
9	30-may-13	CH-0714	26,2	2,0	0,53
10	01-jul-13	CH-0858	26,0	2,0	0,37
11	25-jul-13	CH-0968	26,0	2,0	0,63
12	16-ago-13	CH-1060	26,0	2,0	0,35
13	12-sep-13	CH-1191	25,7	2,0	0,86
14	13-oct-13	CH-1333	26,0	2,0	0,90
15	14-oct-13	CH-1337	27,4	2,0	0,86
16	29-oct-13	CH-1410	28,2	2,0	1,08
17	01-nov-13	CH-1419	25,1	2,0	1,11
18	04-nov-13	CH-1432	25,3	2,0	1,07
19	07-nov-13	CH-1449	26,2	2,0	0,95
20	09-nov-13	CH-1457	28,1	2,0	1,20
21	13-nov-13	CH-1482	25,7	2,0	0,96
22	15-nov-13	CH-1494	26,0	2,0	0,91
23	19-nov-13	CH-1515	26,7	2,0	1,10
24	21-nov-13	CH-1525	26,8	2,0	0,73
25	07-dic-13	CH-1596	20,9	2,0	0,86
26	31-dic-13	CH-1714	21,2	2,0	0,52
			<b>25,74</b>		<b>0,75</b>

Resultados de Análisis de benceno en gasolina súper 2013. ELABORACIÓN: Autor.

NAO 2013					
Análisis	Fecha	Código	% Aromáticos	Máximo	% Benceno
1	13-ene-13	BT. ASTELLA	24,3	1,0	0,44
2	18-ene-13	BT. CIELO DI GUANGZHOU	31,1	1,0	0,46
3	15-feb-13	BT. ALPHINE HIBISCUS	28,1	1,0	0,68
4	22-feb-13	BT. NORD ORGANIZER	26,7	1,0	0,32
5	09-mar-13	BT. ORINOCO STAR	19,0	1,0	0,38
6	18-mar-13	BT. MAERKS CLARISSA	25,5	1,0	0,48
7	25-mar-13	ASTELLA	29,2	1,0	0,55
8	03-abr-13	BT HIGHT PRIORITY	29,5	1,0	0,80
9	22-abr-13	BT POSILLIPO	29,8	1,0	0,69
10	26-abr-13	BT. EAGLE EXPRESS	31,4	1,0	0,99
11	02-may-13	BT PIONER	29,1	1,0	0,66
<b>12</b>	<b>10-may-13</b>	<b>BT CLASSIS VICTORIA</b>	<b>26,4</b>	<b>1,0</b>	<b>1,08</b>
13	18-jun-13	BT TORGOVY BRIGDE	28,5	1,0	0,50
14	26-jun-13	BT AMY	29,8	1,0	0,75
15	09-jul-13	BT SEAMARLIN	27,1	1,0	0,83
16	21-jul-13	BT. ZAMBEZI STAR	28,6	1,0	0,98
17	12-ago-13	BT. DUKHAN	28,7	1,0	0,41
18	23-ago-13	BT. ALPHINE HIBISCUS	34,5	1,0	1,14
19	03-sep-13	BT. MOUNT ROBSON	28,1	1,0	0,98
20	13-sep-13	BT. MOUNT ROBSON	29,1	1,0	0,97
<b>21</b>	<b>25-sep-13</b>	<b>BT. TORM HORIZON</b>	<b>26,5</b>	<b>1,0</b>	<b>1,04</b>
<b>22</b>	<b>28-sep-13</b>	<b>BT. MEKON STAR</b>	<b>31,6</b>	<b>1,0</b>	<b>1,58</b>
<b>23</b>	<b>04-oct-13</b>	<b>BT. ENERGY PATRIOT</b>	<b>29,3</b>	<b>1,0</b>	<b>1,01</b>
24	09-oct-13	BT. CHINOOK MAIDEN	31,3	1,0	0,70
<b>25</b>	<b>18-oct-13</b>	<b>BT. NAVE ORION</b>	<b>29,9</b>	<b>1,0</b>	<b>1,02</b>
26	07-nov-13	BT. NAVE CASSIOPEIA	19,3	1,0	0,50
27	12-nov-13	BT. VERIGE	35,8	1,0	0,36
28	18-nov-13	BT. PROVIDER	19,3	1,0	0,80
29	10-dic-13	BT. BLUE ROSE	16,8	1,0	0,50
30	16-dic-13	BT. ALPINE STEALTH	24,4	1,0	0,70
			<b>27,62</b>		<b>0,74</b>

Resultados de Análisis de benceno en gasolina extra 2014. ELABORACIÓN: Autor.

<b>GASOLINA EXTRA</b>					
<b>2014</b>					
<b>Análisis</b>	<b>Fecha</b>	<b>Código</b>	<b>% Aromáticos</b>	<b>Máximo</b>	<b>% Benceno</b>
1	02-ene-14	CH - 0004	21,2	1,0	0,42
2	05-ene-14	CH - 0020	22,7	1,0	0,37
3	06-ene-14	CH - 0030	24,1	1,0	0,41
4	08-ene-14	CH - 0036	24,3	1,0	0,35
5	12-ene-14	CH - 0052	21,4	1,0	0,50
6	14-ene-14	CH - 0058	21,2	1,0	0,46
7	17-ene-14	CH - 0076	21,8	1,0	0,60
8	21-ene-14	CH - 0095	24,6	1,0	0,33
9	24-ene-14	CH - 0114	21,1	1,0	0,45
10	27-ene-14	CH - 0123	20,2	1,0	0,44
11	03-feb-14	CH - 0159	20,2	1,0	0,44
12	08-feb-14	CH - 0186	22,5	1,0	0,55
13	12-feb-14	CH - 0206	24,1	1,0	0,32
14	20-feb-14	CH - 0243	22,9	1,0	0,46
15	23-feb-14	CH - 0256	22,5	1,0	0,40
16	28-feb-14	CH - 0283	26,4	1,0	0,51
17	05-mar-14	CH - 0305	25,4	1,0	0,47
18	10-mar-14	CH - 0332	24,7	1,0	0,45
19	13-mar-14	CH - 0344	23,3	1,0	0,40
20	15-mar-14	CH - 0351	27,6	1,0	0,45
21	17-mar-14	CH - 0357	22,7	1,0	0,50
22	23-mar-14	CH - 0387	22,6	1,0	0,44
23	28-mar-14	CH - 0411	24,8	1,0	0,33
24	29-mar-14	CH - 0421	23,7	1,0	0,46
25	10-abr-14	CH - 0468	23,7	1,0	0,46
26	12-abr-14	CH - 0479	24,4	1,0	0,40
27	18-abr-14	CH - 0508	24,1	1,0	0,41
28	24-abr-14	CH - 0535	22,9	1,0	0,47
29	29-abr-14	CH - 0560	23,4	1,0	0,72
30	04-may-14	CH - 0575	22,2	1,0	0,44
31	07-may-14	CH - 0591	23,4	1,0	0,60
32	14-may-14	CH - 0616	23,4	1,0	0,56
33	19-may-14	CH - 0643	24,1	1,0	0,44
34	23-may-14	CH - 0657	23,2	1,0	0,54
35	02-jun-14	CH - 0701	23,4	1,0	0,80
36	08-jun-14	CH - 0726	27,8	1,0	0,45
37	11-jun-14	CH - 0746	25,0	1,0	0,47
38	21-jun-14	CH - 0796	24,1	1,0	0,33
39	17-jun-14	CH - 0775	22,6	1,0	0,32
40	25-jun-14	CH - 0815	22,7	1,0	0,73

41	30-jun-14	CH - 0833	23,6	1,0	0,65
42	04-jul-14	CH - 0851	28,8	1,0	0,84
43	06-jul-14	CH - 0864	23,1	1,0	0,45
44	14-jul-14	CH - 0896	24,9	1,0	0,80
45	19-jul-14	CH - 0921	24,3	1,0	0,70
46	23-jul-14	CH - 0876	25,3	1,0	0,66
47	29-jul-14	CH - 0950	22,7	1,0	0,73
48	30-jun-14	CH - 0833	23,6	1,0	0,65
49	03-ago-14	CH - 0965	25,8	1,0	0,54
50	08-ago-14	CH - 0991	21,6	1,0	0,48
51	17-ago-14	CH - 1027	23,5	1,0	0,52
52	27-ago-14	CH - 1072	24,3	1,0	0,70
53	29-ago-14	CH - 1078	25,3	1,0	0,66
54	02-sep-14	CH - 1094	21,8	1,0	0,26
55	03-sep-14	CH - 1099	22,5	1,0	0,47
56	08-sep-14	CH - 1119	23,5	1,0	0,57
57	08-sep-14	CH - 1123	23,0	1,0	0,59
58	11-sep-14	CH - 1131	24,1	1,0	0,58
59	12-sep-14	CH - 1141	23,5	1,0	0,59
60	17-sep-14	CH - 1165	24,2	1,0	0,58
61	22-sep-14	CH - 1186	23,5	1,0	0,40
62	05-oct-14	CH - 1243	21,8	1,0	0,26
63	09-oct-14	CH - 1270	22,5	1,0	0,47
64	11-oct-14	CH - 1284	23,5	1,0	0,57
65	17-oct-14	CH - 1312	23,0	1,0	0,59
66	21-oct-14	CH - 1323	24,1	1,0	0,58
67	25-oct-14	CH - 1344	23,5	1,0	0,59
68	03-nov-14	CH - 1382	21,8	1,0	0,26
69	09-nov-14	CH - 1406	22,5	1,0	0,47
70	14-nov-14	CH - 1442	23,5	1,0	0,57
71	21-nov-14	CH - 1475	23,0	1,0	0,59
72	25-nov-14	CH - 1497	24,1	1,0	0,58
73	03-dic-14	CH - 1532	23,7	1,0	0,63
74	06-dic-14	CH - 1541	24,1	1,0	0,32
75	08-dic-14	CH - 1556	29,9	1,0	0,65
76	11-dic-14	CH - 1557	23,6	1,0	0,38
77	18-dic-14	CH - 1592	25,6	1,0	0,77
78	23-dic-14	CH - 1617	24,7	1,0	0,33
79	29-dic-14	CH - 1642	24,2	1,0	0,76
			<b>23,65</b>		<b>0,51</b>

Resultados de Análisis de benceno en gasolina extra importada 2015. ELABORACIÓN: Autor.

<b>GASOLINA EXTRA IMPORTADA 2015</b>					
<b>Análisis</b>	<b>Fecha</b>	<b>Código</b>	<b>% Aromáticos</b>	<b>Máximo</b>	<b>% Benceno</b>
1	15-ene-15	BT. HAFNIA LEO	26,0	1,0	0,27
2	21-ene-15	BT. TRANSSIB BRIDGE	28,4	1,0	0,32
3	14-feb-15	BT. QUEEM EXPRESS	29,9	1,0	0,41
4	25-feb-15	BT. HAFNIA ANDROMEDA	18,3	1,0	0,39
5	03-mar-15	BT DUKHAN	10,4	1,0	0,50
6	13-mar-15	BT AGENA	24,2	1,0	0,76
7	17-mar-15	BT. PACIFIC ONYX	14,3	1,0	0,64
8	21-mar-15	BT. YUKON STAR	28,5	1,0	0,37
9	14-abr-15	BT CAPE BRUNNY	15,6	1,0	0,57
10	08-may-15	BT DUKHAN	25,9	1,0	0,61
11	15-may-15	BT. OKHTA BRIDGE	15,0	1,0	0,27
12	02-jun-15	BT. EAGLE EXPRESS	26,3	1,0	0,98
13	08-jun-15	BT CAPE BRUNNY	25,2	1,0	0,51
14	16-jun-15	BT. TORM CECILIE	24,5	1,0	0,79
15	30-jul-15	BT. OKHTA BRIDGE	29,6	1,0	0,67
16	31-ago-15	BT. TARGALE	24,5	1,0	0,53
17	20-nov-15	BT. VOGÉ DIGNITY	24,4	1,0	0,40
18	28-nov-15	BT. PORT STEWART	24,1	1,0	0,56
19	01-dic-15	BT. DUKHAN	29,8	1,0	0,93
			<b>23,42</b>		<b>0,55</b>

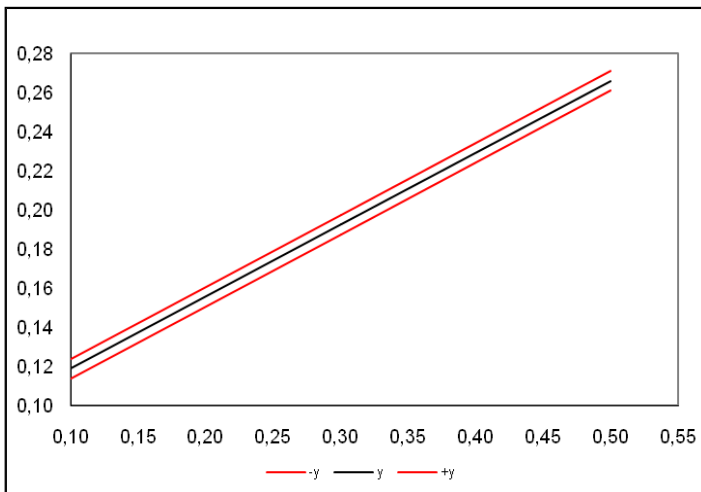
**ANEXO B:**

**RESULTADOS LINEALIDAD DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN (%)**

DÍA 1																														
<table border="1" style="width: 100%; text-align: center;"> <thead> <tr> <th style="background-color: #00FFFF;">x</th> <th style="background-color: #00FFFF;">-y</th> <th style="background-color: #00FFFF;">y</th> <th style="background-color: #00FFFF;">+y</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="background-color: #00FFFF;">0,5</td> <td style="background-color: #00FFFF;">0,1113</td> <td style="background-color: #00FFFF;">0,1192</td> <td style="background-color: #00FFFF;">0,1271</td> </tr> <tr> <td style="background-color: #00FFFF;">0,75</td> <td style="background-color: #00FFFF;">0,1854</td> <td style="background-color: #00FFFF;">0,1933</td> <td style="background-color: #00FFFF;">0,2013</td> </tr> <tr> <td style="background-color: #00FFFF;">1,00</td> <td style="background-color: #00FFFF;">0,2595</td> <td style="background-color: #00FFFF;">0,2675</td> <td style="background-color: #00FFFF;">0,2754</td> </tr> <tr> <td style="background-color: #00FFFF;">1.50</td> <td style="background-color: #00FFFF;">0,3246</td> <td style="background-color: #00FFFF;">0.3364</td> <td style="background-color: #00FFFF;">0.3416</td> </tr> </tbody> </table>				x	-y	y	+y	0,5	0,1113	0,1192	0,1271	0,75	0,1854	0,1933	0,2013	1,00	0,2595	0,2675	0,2754	1.50	0,3246	0.3364	0.3416							
x	-y	y	+y																											
0,5	0,1113	0,1192	0,1271																											
0,75	0,1854	0,1933	0,2013																											
1,00	0,2595	0,2675	0,2754																											
1.50	0,3246	0.3364	0.3416																											
<table border="1" style="width: 100%; text-align: center;"> <thead> <tr> <th colspan="3" style="background-color: #00FFFF;">Coeficientes de Regresión de la Función de Respuesta</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="background-color: #00FFFF;">m, a</td> <td style="background-color: #00FFFF;">0,3706</td> <td style="background-color: #00FFFF;">0,0821</td> </tr> <tr> <td style="background-color: #00FFFF;">S<sub>m</sub>, S<sub>a</sub></td> <td style="background-color: #00FFFF;">0,0022</td> <td style="background-color: #00FFFF;">0,0008</td> </tr> <tr> <td style="background-color: #00FFFF;">r, s<sub>y,x</sub></td> <td style="background-color: #00FFFF;">0,999964</td> <td style="background-color: #00FFFF;">0,001</td> </tr> <tr> <td style="background-color: #00FFFF;">F, df</td> <td style="background-color: #00FFFF;">28166</td> <td style="background-color: #00FFFF;">1</td> </tr> <tr> <td style="background-color: #00FFFF;">SS<sub>reg</sub>, SS<sub>resid</sub></td> <td style="background-color: #00FFFF;">0</td> <td style="background-color: #00FFFF;">0,0000</td> </tr> </tbody> </table>				Coeficientes de Regresión de la Función de Respuesta			m, a	0,3706	0,0821	S <sub>m</sub> , S <sub>a</sub>	0,0022	0,0008	r, s <sub>y,x</sub>	0,999964	0,001	F, df	28166	1	SS <sub>reg</sub> , SS <sub>resid</sub>	0	0,0000	<b>Intervalo de confianza de la Pendiente (m)</b> <table border="1" style="width: 100%; text-align: center;"> <thead> <tr> <th style="background-color: #00FFFF;">IC<sub>95%</sub> m</th> <th style="background-color: #00FFFF;">IC<sub>95%</sub> a</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="background-color: #00FFFF;">0,3426</td> <td style="background-color: #00FFFF;">0,0726</td> </tr> <tr> <td style="background-color: #00FFFF;">0,3987</td> <td style="background-color: #00FFFF;">0,0917</td> </tr> </tbody> </table>			IC <sub>95%</sub> m	IC <sub>95%</sub> a	0,3426	0,0726	0,3987	0,0917
Coeficientes de Regresión de la Función de Respuesta																														
m, a	0,3706	0,0821																												
S <sub>m</sub> , S <sub>a</sub>	0,0022	0,0008																												
r, s <sub>y,x</sub>	0,999964	0,001																												
F, df	28166	1																												
SS <sub>reg</sub> , SS <sub>resid</sub>	0	0,0000																												
IC <sub>95%</sub> m	IC <sub>95%</sub> a																													
0,3426	0,0726																													
0,3987	0,0917																													
<b>Prueba de Correlación Significativa</b>																														
# pares de datos	m	a	r	<i>t</i> <sub>calc</sub> (df=n-2)	<i>t</i> <sub>0.05</sub>	Correlación																								
4	0,3706	0,0821	0,999964	118,67	12,71	Si																								
<b>RESULTADOS GLOBALES</b>				<b>r: 0,9999</b> <b>IC<sub>m</sub>: 0,3426 – 0,3987</b>																										
<b>OBJETIVO</b>				r <sup>2</sup> > 0.99 y mantener linealidad dentro de rangos de aceptación. Obtener una pendiente (m) que se encuentre dentro del intervalo de confianza																										
<b>C/ NC</b>				<b>CUMPLE</b>																										

**DÍA 2**

x	-y	y	+y
0,50	0,1141	0,1191	0,1242
0,75	0,1876	0,1927	0,1977
1,00	0,2612	0,2662	0,2712
1,50	0,3118	0,3184	0,3209



Coeficientes de Regresión de la Función de Respuesta		
m, a	0,3677	0,0823
S <sub>m</sub> , S <sub>a</sub>	0,0014	0,0005
r, s <sub>y,x</sub>	0,999986	0,000
F, df	68983	1
SS <sub>reg</sub> , SS <sub>resid</sub>	0	0,0000

**Intervalo de confianza de la Pendiente (m)**

IC <sub>95%</sub> m	IC <sub>95%</sub> a
0,3499	0,0763
0,3855	0,0884

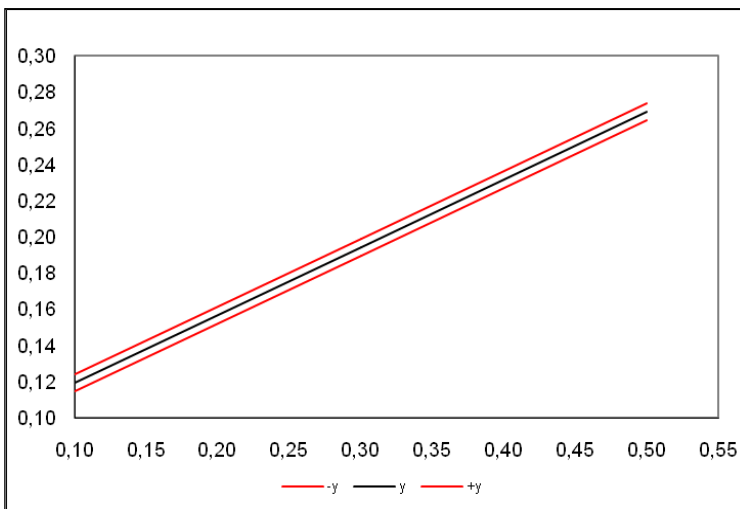
Prueba de Correlación Significativa						
# pares de datos	m	a	r	t <sub>calc</sub> (df=n-2)	t <sub>0,05</sub>	Correlación
4	0,3677	0,0823	0,999986	185,72	12,71	Si

<b>RESULTADOS GLOBALES</b>	<b>r: 0,9999</b> <b>IC<sub>m</sub>: 0,3499 – 0,3855</b>
<b>OBJETIVO</b>	r <sup>2</sup> > 0,99 y mantener linealidad dentro de rangos de aceptación. Obtener una pendiente (m) que se encuentre dentro del intervalo de confianza
<b>C/ NC</b>	<b>CUMPLE</b>



**DÍA 3**

x	-y	y	+y
0,50	0,1150	0,1196	0,1243
0,75	0,1897	0,1944	0,1991
1,00	0,2645	0,2691	0,2738
1,50	0,3372	0,3398	0,3419



Coeficientes de Regresión de la Función de Respuesta	
m, a	0,3738      0,0823
S <sub>m</sub> , S <sub>a</sub>	0,0013      0,0004
r, s y,x	0,999988      0,000
F, df	82779      1
SS <sub>reg</sub> , SS <sub>resid</sub>	0      0,0000

**Intervalo de confianza de la Pendiente (m)**

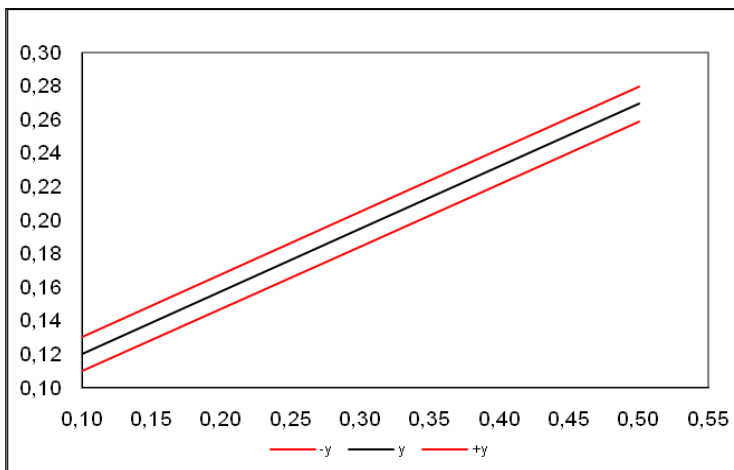
IC <sub>95%</sub> m	IC <sub>95%</sub> a
0,3572	0,0766
0,3903	0,0879

Prueba de Correlación Significativa						
# pares de datos	m	a	r	t <sub>calc</sub> (df=n-2)	t <sub>0,05</sub>	Correlación
3	0,3738	0,0823	0,999988	203,44	12,71	Si

<b>RESULTADOS GLOBALES</b>	<b>r: 0,9999</b> <b>IC<sub>m</sub>: 0,3572 – 0,3903</b>
<b>OBJETIVO</b>	r <sup>2</sup> > 0,99 y mantener linealidad dentro de rangos de aceptación. Obtener una pendiente (m) que se encuentre dentro del intervalo de confianza
<b>C/ NC</b>	<b>CUMPLE</b>

**DÍA 4**

x	-y	y	+y
0,50	0,1098	0,1202	0,1305
0,75	0,1844	0,1948	0,2052
1,00	0,2591	0,2695	0,2799
1,50	0,3209	0,3227	0,3302



Coeficientes de Regresión de la Función de Respuesta	
m, a	0,3733      0,0828
S <sub>m</sub> , S <sub>a</sub>	0,0029      0,0010
r, s <sub>y,x</sub>	0,999940      0,001
F, df	16722      1
SS <sub>reg</sub> , SS <sub>resid</sub>	0      0,0000

**Intervalo de confianza de la Pendiente (m)**

IC <sub>95%</sub> m	IC <sub>95%</sub> a
0,3366	0,0703
0,4100	0,0954

Prueba de Correlación Significativa						
# pares de datos	m	a	r	t <sub>calc</sub> (df=n-2)	t <sub>0.05</sub>	Correlación
4	0,3733	0,0828	0,999940	91,44	12,71	Si

<b>RESULTADOS GLOBALES</b>	<b>r: 0,9999</b> <b>IC<sub>m</sub>: 0,3366 – 0,4100</b>
<b>OBJETIVO</b>	r <sup>2</sup> > 0,99 y mantener linealidad dentro de rangos de aceptación. Obtener una pendiente (m) que se encuentre dentro del intervalo de confianza
<b>C/ NC</b>	<b>CUMPLE</b>

GLOBAL																										
<table border="1" style="width: 100%; text-align: center;"> <thead> <tr> <th style="background-color: #00FFFF;">x</th> <th style="background-color: #00FFFF;">-y</th> <th style="background-color: #00FFFF;">y</th> <th style="background-color: #00FFFF;">+y</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="background-color: #00FFFF;">0,50</td> <td style="background-color: #00FFFF;">0,1190</td> <td style="background-color: #00FFFF;">0,1195</td> <td style="background-color: #00FFFF;">0,1200</td> </tr> <tr> <td style="background-color: #00FFFF;">0,75</td> <td style="background-color: #00FFFF;">0,1933</td> <td style="background-color: #00FFFF;">0,1938</td> <td style="background-color: #00FFFF;">0,1943</td> </tr> <tr> <td style="background-color: #00FFFF;">1,00</td> <td style="background-color: #00FFFF;">0,2676</td> <td style="background-color: #00FFFF;">0,2681</td> <td style="background-color: #00FFFF;">0,2686</td> </tr> <tr> <td style="background-color: #00FFFF;">1,50</td> <td style="background-color: #00FFFF;">0,3236</td> <td style="background-color: #00FFFF;">0,3293</td> <td style="background-color: #00FFFF;">0,3336</td> </tr> </tbody> </table>				x	-y	y	+y	0,50	0,1190	0,1195	0,1200	0,75	0,1933	0,1938	0,1943	1,00	0,2676	0,2681	0,2686	1,50	0,3236	0,3293	0,3336			
x	-y	y	+y																							
0,50	0,1190	0,1195	0,1200																							
0,75	0,1933	0,1938	0,1943																							
1,00	0,2676	0,2681	0,2686																							
1,50	0,3236	0,3293	0,3336																							
<table border="1" style="width: 100%; text-align: center;"> <thead> <tr> <th colspan="3" style="background-color: #00FFFF;">Coeficientes de Regresión de la Función de Respuesta</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="background-color: #00FFFF;">m, a</td> <td style="background-color: #00FFFF;">0,3714</td> <td style="background-color: #00FFFF;">0,0824</td> </tr> <tr> <td style="background-color: #00FFFF;">S<sub>m</sub>, S<sub>a</sub></td> <td style="background-color: #00FFFF;">0,0001</td> <td style="background-color: #00FFFF;">0,0000</td> </tr> <tr> <td style="background-color: #00FFFF;">r, s y,x</td> <td style="background-color: #00FFFF;">1,000000</td> <td style="background-color: #00FFFF;">0,000</td> </tr> <tr> <td style="background-color: #00FFFF;">F, df</td> <td style="background-color: #00FFFF;">6619239</td> <td style="background-color: #00FFFF;">1</td> </tr> <tr> <td style="background-color: #00FFFF;">SS<sub>reg</sub>, SS<sub>resid</sub></td> <td style="background-color: #00FFFF;">0</td> <td style="background-color: #00FFFF;">0,0000</td> </tr> </tbody> </table>				Coeficientes de Regresión de la Función de Respuesta			m, a	0,3714	0,0824	S <sub>m</sub> , S <sub>a</sub>	0,0001	0,0000	r, s y,x	1,000000	0,000	F, df	6619239	1	SS <sub>reg</sub> , SS <sub>resid</sub>	0	0,0000	<b>Intervalo de confianza de la Pendiente (m)</b>				
Coeficientes de Regresión de la Función de Respuesta																										
m, a	0,3714	0,0824																								
S <sub>m</sub> , S <sub>a</sub>	0,0001	0,0000																								
r, s y,x	1,000000	0,000																								
F, df	6619239	1																								
SS <sub>reg</sub> , SS <sub>resid</sub>	0	0,0000																								
				<table border="1" style="width: 100%; text-align: center;"> <thead> <tr> <th style="background-color: #00FFFF;">IC<sub>95%</sub> m</th> <th style="background-color: #00FFFF;">IC<sub>95%</sub> a</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="background-color: #00FFFF;">0,3695</td> <td style="background-color: #00FFFF;">0,0818</td> </tr> <tr> <td style="background-color: #00FFFF;">0,3732</td> <td style="background-color: #00FFFF;">0,0830</td> </tr> </tbody> </table>			IC <sub>95%</sub> m	IC <sub>95%</sub> a	0,3695	0,0818	0,3732	0,0830														
IC <sub>95%</sub> m	IC <sub>95%</sub> a																									
0,3695	0,0818																									
0,3732	0,0830																									
<b>Prueba de Correlación Significativa</b>																										
# pares de datos	m	a	r	$t_{calc} (df=n-2)$	$t_{0.05}$	Correlación																				
4	0,3714	0,0824	1,000000	1819,24	12,71	Si																				
<b>RESULTADOS GLOBALES</b>				<b>r: 0,9999</b> <b>IC<sub>m</sub>: 0,3695 – 0,3732</b>																						
<b>OBJETIVO</b>				$r^2 > 0,99$ y mantener linealidad dentro de rangos de aceptación. Obtener una pendiente (m) que se encuentre dentro del intervalo de confianza																						
<b>C/ NC</b>				<b>CUMPLE</b>																						



# INFORME DE RESULTADOS

Laboratorio de  
 ensayo ACREDITADO  
 No. OAE LEC 11-008

## GASOLINA EXTRA

Reporte No. AH-RLL-CCA-0987-2013

### DATOS DEL CLIENTE

Nombre:	Ing. Geovanny Salazar (Intendente de Refinación)
Dirección:	Refinería La Libertad
Teléfono:	04 3803000 Ext 7001
Solicitado Por:	Sr. Jhonny Del Pezo ( Supervisor)

### DATOS DE LA MUESTRA

Tipo de muestra:	GASOLINA EXTRA	Cantidad	2 Litros
Identificación:	CH-0987	Hora de muestreo:	02h00
Lugar de Toma:	TQ. 52	Punto de Muestreo:	Boca de Aforo
Fecha de muestreo:	29-jul-13	Fecha Recepción muestra:	29-jul-13

### DATOS DEL ANALISIS

Temperatura:	21 °C	Humedad:	60%
Fecha Inicio del Análisis:	29-jul-13	Fecha de Emisión Informe:	29-jul-13
Fecha Fin del Análisis:	29-jul-13		

PARAMETROS	UNIDAD	METODO		ESPECIFICACION	RESULTADO	INCERTIDUMBRE (U) K=2
		ASTM	INEN			
Gravedad específica, 60/60°F *	-	D-1298	-	Reporte	0,7347	
Gravedad API, 60/60°F *	°API	D-1298	-	Reporte	61,1	
Número Octano Research (RON) *		D-2699	2102	Min. = 87	87,5	
Destilación		D-86	926			
10% *	°C			Máx = 70,0	55	
20% *				-	66	
50% *	°C			77 - 121	101	
90% *	°C			Máx = 189	151	
PFE, *	°C			Máx = 220	193	
Residuo *	%V			Máx = 2,0	1,0	
Pérdida *	%V			Reporte	1,0	
Corrosión Lámina de Cobre *		D-130	926	Máx.= No. 1	1a	
Gomas *	mg/100 ml	D-381	933	Máx. = 3	0,5	
P.V.R. *	Kpa	D-5191	928	Máx.= 60,0	53,8	
Azufre, *	ppm	D-5453		Máx. = 650	23	
Relación Vapor/liq. 60°C *		D-4814		Máx. = 20	10	
Contenido Aromático *	%V	D-6730		Máx. = 30,0	27,8	
Contenido Benceno *	%V	D-6730		Máx. = 1,0	0,60	
Contenido Olefinas	%V	D-6730		Máx. = 18,0	7,3	1,17
Contenido de Manganeso *	mg/lt	D-3831		ND	ND	
Contenido Oxígeno *	%V	D-4815		Máx. = 2,7	0,0	
Estabilidad a la oxidación *	min	D-525	934	Min. = 240,0	>240	
Contenido de Plomo *	mg/lt	D-3237	-	ND	ND	
Contenido de Hierro *	mg/lt	D-5185	-	ND	ND	

Obsevacion:

ND: NO DETECTABLE

NOMBRE: ING. EDUARDO SANDOVAL

ARCH-P

COORDINADOR GENERAL DE CONTROL DE CALIDAD

• Los resultados emitidos en este informe, corresponden únicamente a la(s) muestra(s) sometidas al ensayo.

• No se debe reproducir el informe, excepto en su totalidad, sin la aprobación escrita del laboratorio

"Los ensayos marcados con (\*) NO están incluidos en el alcance de la acreditación del OAE"

Dirección: LA LIBERTAD: Frente a la Cdla. "Las Acacias" Telfs.: 2785-211 Ext. 497, Fax: 2786395



# INFORME DE RESULTADOS

Laboratorio de ensayo  
 acreditado  
 por el OAE, con acreditación  
 No. OAE LEC 11-008

**COORDINACIÓN GENERAL DE  
 CONTROL DE CALIDAD  
 REFINERÍA LA LIBERTAD**

## GASOLINA 87 OCTANO (RON)

**RLL-CCA-GE-IMP-044-2014**

### DATOS DEL CLIENTE

Nombre:	Ing. Nilsen Arias Sandoval (Gerencia de Comercio Internacional)
Dirección:	Alpallana y 6 de Diciembre
Teléfono:	022994200
Solicitado Por:	Ing. Washington Ajoy

### DATOS DE LA MUESTRA

Tipo de muestra:	COMPUESTA	Cantidad	12 Litros
Identificación:	RLL-CCA-NAO-IMP-044	Hora de Recepcion de Muestras	08H00
Lugar de Toma:	BT. MAERSK MATSUYAMA	Fecha Recepción muestra:	15-dic-14
Fecha de muestreo:	15-dic-14		

### DATOS DEL ANALISIS

Temperatura Ambiente:	22° C	Humedad Relativa:	56%
Fecha Inicio del Análisis:	15-dic-14	Fecha de Emisión Informe:	15-dic-14
Fecha Fin del Análisis:	15-dic-14		

PARAMETROS	UNIDADES	METODO	RESULTADO
Gravedad específica, 60/60°F*	-	ASTM D-1298	0,7491
Gravedad API, 60°F *	°API	ASTM D-1298	57,4
Color visual *	-		Amarillo
Número de Octano, R.O.N *		ASTM D-2699	87,4
Destilación *		ASTM D-86	
PIE *	°C		37
10% *	°C		61
20% *	°C		72
50% *	°C		107
90% *	°C		174
PFE *	°C		213
Recobrado *	%V		99,0
Residuo *	%V		1,0
Corrosión Lámina de Cobre *	-	ASTM D-130	1a
Contenido de Gomas *	mg/100 ml	ASTM D-381	<1,0
Presión de Vapor	kpa	ASTM D-5191	48,7
Contenido de Azufre *	mg/Kg	ASTM D-5453	10
Contenido de Benceno *	%V	ASTM D-3606	0,71
Contenido de Oxígeno *	%P	ASTM D-4815	0,0
Contenido de MTBE *	%P	ASTM D-4815	0,0
Contenido de Oxigenados *	%P	ASTM D-4815	0,0
Contenido de Aromáticos *	%V	ASTM D-1319	29,8
Contenido de Olefina *	%V	ASTM D-1319	16,6
Contenido de Manganeso *	mg/l	ASTM D-3831	ND
Contenido de Hierro *	mg/l	ASTM D-5185	ND
Contenido de Plomo *	gr/l	ASTM D-5185	ND
Estabilidad a la Oxidación *	min	ASTM D-525	>240
Relación Vapor-liquido *	-	ASTM D-4814	<4

#### OBSERVACIONES GENERALES:

#### PARAMETROS ANALIZADOS DENTRO DE ESPECIFICACIÓN

Coord. Gral. Control de Calidad, Enc.	Delegado ARCH-P
---------------------------------------	-----------------

► Los resultados emitidos en este informe, corresponden únicamente a la(s) muestra(s) sometidas al ensayo.

► No se debe reproducir el informe, excepto en su totalidad, sin la aprobación escrita del laboratorio

\*Los ensayos marcados con (\*) NO están incluidos en el alcance de la acreditación del OAE\*



# INFORME DE RESULTADOS

Laboratorio de ensayo acreditado por el OAE con acreditación No. OAE LEC 11-008

**COORDINACIÓN GENERAL DE CONTROL DE CALIDAD  
REFINERÍA LA LIBERTAD**

## NAFTA ALTO OCTANO

**RLL-CCA-NAO-IMP-0008-2015**

DATOS DEL CLIENTE	
Nombre:	Ing. Nilsen Arias Sandoval (Gerencia de Comercio Internacional)
Dirección:	Alpallana y 6 de Diciembre
Teléfono:	022994200
Solicitado Por:	Ing. Washington Ajoy

DATOS DE LA MUESTRA			
Tipo de muestra:	COMPUESTA	Cantidad	12 Litros
Identificación:	RLL-CCA-NAO-IMP-0008	Hora de Recepción de Muestras	09H30
Lugar de Toma:	BT. MELODY	Fecha Recepción muestra:	15-jul-15
Fecha de muestreo:	15-jul-15		

DATOS DEL ANALISIS			
Temperatura Ambiente:	23° C	Humedad Relativa:	63%
Fecha Inicio del Análisis:	15-jul-15	Fecha de Emisión Informe:	15-jul-15
Fecha Fin del Análisis:	15-jul-15		

PARAMETROS	UNIDADES	METODO	RESULTADO
Gravedad específica, 60/60°F*	-	ASTM D-1298	0,7309
Gravedad API, 60°F	°API	ASTM D-1298	62,1
Color Visual *	-	-	Amarillo
Número de Octano, R.O.N		ASTM D-2699	<b>92,5</b>
Destilación		ASTM D-86	
PIE	°C		37
10%	°C		54
20%	°C		62
50%	°C		89
90%	°C		139
PFE	°C		171
Recobrado	%V		99,5
Residuo	%V		0,5
Corrosión Lámina de Cobre	-	ASTM D-130	1a
Contenido de Gomas *	mg/100 ml	ASTM D-381	0,5
Presión de Vapor	kpa	ASTM D-5191	54,6
Contenido de Azufre *	mg/Kg	ASTM D-5453	4
Contenido de Benceno *	%V	ASTM D-3606	<b>1,15</b>
Contenido de Oxígeno *	%P	ASTM D-4815	0,0
Contenido de MTBE *	%P	ASTM D-4815	0,0
Contenido de Oxigenados *	%P	ASTM D-4815	0,0
Contenido de Aromáticos	%V	ASTM D-1319	26,6
Contenido de Olefina	%V	ASTM D-1319	19,1
Contenido de Manganeso *	mg/l	ASTM D-3831	ND
Contenido de Hierro *	mg/l	ASTM D-5185	ND
Contenido de Plomo *	gr/l	ASTM D-5185	ND
Estabilidad a la Oxidación *	min	ASTM D-525	>240
Relación Vapor-líquido *	-	ASTM D-4814	18

OBSERVACIONES GENERALES: ND: No detectable

**PARÁMETROS: NÚMERO DE OCTANO Y CONTENIDO DE BENCENO, FUERA DE ESPECIFICACIÓN CONTRACTUAL.**

Coord. Gral. Control de Calidad, Enc.	Delegado ARCH-P
---------------------------------------	-----------------

► Los resultados emitidos en este informe, corresponden únicamente a la(s) muestra(s) sometidas al ensayo.

► No se debe reproducir el informe, excepto en su totalidad, sin la aprobación escrita del laboratorio

\*Los ensayos marcados con (\*) NO están incluidos en el alcance de la acreditación del OAE\*