

**Universidad de Costa Rica
Facultad de Ingeniería
Escuela de Ingeniería Química**

**Desarrollo de un protocolo para la percepción
sensorial de odorizante en mezclas aire-gas
licuado de petróleo**

**Proyecto de graduación sometido a la consideración de la
Escuela de Ingeniería Química como requisito final para
optar al grado de Licenciatura en Ingeniería Química**

Tatiana Barrantes Araya

**Ciudad Universitaria Rodrigo Facio
San José, Costa Rica**

2017

Desarrollo de un protocolo para la percepción sensorial de odorizante en mezclas aire-gas licuado de petróleo.

Proyecto de graduación sometido a la consideración de la Escuela de Ingeniería
Química como requisito final para optar al grado de Licenciatura en Ingeniería
Química

Sustentado por

Tatiana Barrantes Araya

Tribunal Examinador



Ph.D. Esteban Durán Herrera
Presidente del Tribunal



Lic. Roberto Coto Rojas, MBA.
Director del Proyecto



Licda. Lorena Acosta Solís.
Miembro Lector



M.Sc. Randall Ramírez Loría.
Miembro Lector



Lic. Luis A. Briceño Mena
Miembro Invitado

At papi y mami

Agradecimientos

Primeramente a Dios por haberme permitido alcanzar cada meta a lo largo de mi vida, por haberme dado la salud y la fuerza para llegar hasta el día de hoy.

A mi papá y mi mamá, por anteponer mi bienestar y mis sueños a los suyos por tantos años, por darme la oportunidad de tener una educación de alta calidad toda mi vida, por ser mi soporte en los momentos difíciles.

A José por ser parte importante de mi vida, por ser mi compañero de “semana” durante tantos años, por haber creído en mí siempre.

Le doy gracias a Jor por estar conmigo en las buenas y en las malas, por su amor y paciencia por tantos años.

A mi director Roberto Coto y tutores Lorena Acosta y Randall Ramírez, por su guía, consejos y dedicación de tiempo a lo largo del desarrollo de este proyecto.

Al personal de Aseguramiento de la Calidad de RECOPE, especialmente a los miembros del Laboratorio de Control de Calidad de Moín que amable y desinteresadamente colaboraron con el desarrollo de este trabajo.

Agradezco a mis compañeros del Departamento de Metrología de RECOPE que se involucraron en las diferentes etapas de este proyecto y cuyos consejos y orientación permitieron un mayor aprendizaje en el mismo.

A Gaby, Su, Yani, Jose Mario y Stifen, porque ustedes hicieron de estos años de U, los mejores.

Y a todas aquellas personas que me alentaron y motivaron a lo largo de estos años.

Resumen

Se desarrolló un protocolo para la percepción sensorial de odorizante en mezclas aire-GLP, tomando como base las recomendaciones de la norma europea EN-589:2008+A1:2012, entre otras.

Para evaluar el protocolo, se dimensionó y construyó un equipo también basado en la norma europea EN-589:2008+A1:2012, constituido por una entrada de aire y una de GLP, un regulador de presión, un rotámetro para cada una de las líneas, un mezclador, dos filtros y mascarillas, además de accesorios para el correcto manejo y disposición final de la mezcla.

Se eligió a ocho personas para realizar el proceso de selección de acuerdo con su capacidad olfativa, las personas que obtuvieron como mínimo un 80% de aciertos en el proceso de selección, fueron entrenados para realizar posteriormente la medición organoléptica de seis lotes de GLP. Adicional a esto, se realizaron otras pruebas como la cromatografía y el método colorimétrico guiado por ASTM D-5305, con el fin de conocer la concentración de etil mercaptano en la muestra de GLP.

Todo este proceso con los panelistas, así como los diferentes ensayos realizados se llevó a cabo en el Laboratorio de Control de Calidad de RECOPE en el Plantel de Distribución Moín.

Se analizaron seis lotes de GLP, para todos se obtuvo una respuesta de los panelistas de que el olor en ellos era particular y desagradable, además, el olor del lote 8 fue percibido con mayor intensidad por los panelistas, y en la prueba colorimétrica (ASTM D-5305), presentó 2 mg/L de mercaptano más, que los otros cinco lotes.

Se concluyó que el protocolo desarrollado permite obtener resultados aceptables si se comparan con los arrojados por el método colorimétrico que utiliza el laboratorio y que la prueba cromatográfica para medir especies azufradas en una matriz de propano, butano o GLP, no puede considerarse en este momento como un método válido para asegurar el olor del GLP.

Por último se recomienda utilizar el protocolo de percepción sensorial de odorizante en mezclas aire-GLP descrito en el Anexo 1, como un método auxiliar al ya utilizado en RECOPE (ASTM D-5305) ya que es el único, entre los evaluados, capaz de detectar el olor en la muestra de GLP.

Índice General

	Página
RESUMEN	VII
ÍNDICE GENERAL.....	IX
ÍNDICE DE CUADROS	XIII
ÍNDICE DE TABLAS.....	XV
ÍNDICE DE FIGURAS	XVII
CAPÍTULO 1. USOS Y SITUACIÓN ACTUAL DEL GLP	19
1.1. PROCESO DE OBTENCIÓN DEL GLP	19
1.1.1. <i>Mediante pozo productor</i>	19
1.1.2. <i>Mediante refinación de crudo</i>	20
1.2. USOS DEL GLP	21
1.3. SITUACIÓN DEL GLP EN COSTA RICA.....	21
CAPÍTULO 2. PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DEL GLP Y ODORIZANTES.....	23
2.1. ORIGEN DEL GLP	23
2.2. COMPOSICIÓN DEL GLP.....	23
2.3. CARACTERÍSTICAS DEL GLP	23
2.3.1. <i>Estado físico</i>	23
2.3.2. <i>Presión de vapor</i>	24
2.3.3. <i>Temperatura de ebullición</i>	24
2.3.4. <i>Densidad</i>	24
2.3.5. <i>Límites de inflamabilidad</i>	24
2.3.5.1. Límite inferior de inflamabilidad o explosividad (L.I.I. o L.I.E.)	25
2.3.5.2. Límite superior de inflamabilidad o explosividad (L.S.I. o L.S.E.).....	25
2.3.6. <i>Toxicidad</i>	26
2.4. ODORIZANTES.....	26
2.4.1. <i>Tetrahidrotiofeno</i>	26
2.4.2. <i>Mercaptanos</i>	26
2.4.2.1. <i>Etilmercaptano</i>	27
2.5. MÉTODOS PARA LA DETERMINACIÓN DEL ETIL MERCAPTANO	27
2.5.1. <i>Método colorimétrico</i>	27
2.5.2. <i>Método cromatográfico</i>	28
2.5.3. <i>Método organoléptico</i>	29

	Página
2.5.3.1. Modo dirigido o convencional.....	29
2.5.3.2. Modo semidirigido.....	30
2.5.3.3. Modo mal dirigido.....	31
2.5.3.4. Modo no dirigido.....	32
CAPÍTULO 3. LEGISLACIÓN RELACIONADA.....	33
3.1. NFPA 54: CÓDIGO NACIONAL DE GAS COMBUSTIBLE DE LOS ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA. 33	
3.2. NFPA 58: CÓDIGO PARA EL GAS LICUADO DE PETRÓLEO DE LOS ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA.	33
3.3. RTCA 75.01.21:05: GASES LICUADOS DE PETRÓLEO: PROPANO COMERCIAL, BUTANO COMERCIAL Y SUS MEZCLAS. ESPECIFICACIONES.	34
3.4. EN-589:1998+A1:2012.....	34
3.5. IS.1448.75.1968.....	36
CAPÍTULO 4. DIMENSIONAMIENTO DEL EQUIPO.....	37
4.1. CARACTERIZACIÓN DEL GLP DE IMPORTACIÓN.....	37
4.2. DETERMINACIÓN DEL 20% DEL L.I.I. PARA EL GLP QUE RECOPE IMPORTA.....	38
4.3. DESCRIPCIÓN DE LAS PARTES DEL EQUIPO.....	39
CAPÍTULO 5. DESARROLLO DEL PROTOCOLO PARA LA PERCEPCIÓN SENSORIAL DE ODORIZANTE EN MEZCLAS AIRE-GLP.	45
5.1. SELECCIÓN DEL PERSONAL QUE INTERVIENE.....	45
5.2. RECLUTAMIENTO DE LOS MIEMBROS DEL PANEL.....	46
5.3. METODOLOGÍA PARA LA ELECCIÓN DEL PANEL.....	46
5.4. METODOLOGÍA PARA EL ENTRENAMIENTO DEL PANEL.....	50
5.5. EJECUCIÓN DE LA MEDICIÓN ORGANOLÉPTICA DE LA MEZCLA AIRE-GLP.	51
CAPÍTULO 6. SELECCIÓN Y PREPARACIÓN DEL PANEL.....	53
6.1. SELECCIÓN DEL PANEL.....	53
6.2. ENTRENAMIENTO DEL PANEL.....	61
CAPÍTULO 7. RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	65
7.1. MÉTODO ORGANOLÉPTICO.....	66
7.2. MÉTODO COLORIMÉTRICO, ASTM D-5305.....	67
7.3. MÉTODO CROMATOGRÁFICO, ASTM D-2163.....	68

	Página
7.4. COMPARACIÓN DE MÉTODOS UTILIZADOS	69
CAPÍTULO 8. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	73
NOMENCLATURA.....	75
REFERENCIAS.....	77
APÉNDICES	81
A. DATOS EXPERIMENTALES	83
B. DATOS INTERMEDIOS	89
C. MUESTRA DE CÁLCULO	91
C.1. Cálculo del promedio de las concentraciones de cada uno de los compuestos de las mezclas de GLP que RECOPE importa.	91
C.2. Cálculo del límite inferior de inflamabilidad de las mezclas de GLP que RECOPE importa.....	91
C.3. Cálculo de la desviación estándar del límite inferior de inflamabilidad de las mezclas de GLP que RECOPE importa.....	92
C.4. Cálculo del porcentaje volumen de los componentes de la mezcla	92
C.5. Cálculo del porcentaje de oxígeno teórico a la salida según balance de masa	93
C.6. Cálculo de la diferencia entre el O ₂ (%) teórico salida y el O ₂ (%) a la salida obtenido de manera experimental.....	93
C.7. Determinación del porcentaje de diferenciación, identificación y global del proceso de selección de jueces.	93
ANEXOS	95
ANEXO 1. DESCRIPCIÓN DEL PROTOCOLO PARA LA PERCEPCIÓN SENSORIAL DE ODORIZANTE EN MEZCLAS AIRE-GLP.....	97
ANEXO 2. FICHA DE INFORMACIÓN GENERAL DE LOS POSIBLES PANELISTAS.....	115
ANEXO 3. HOJA PARA LA ANOTACIÓN DE DATOS DURANTE LA PRUEBA DE IDENTIFICACIÓN DE OLORES.....	117
ANEXO 4. FICHA DE INFORMACIÓN IMPORTANTE PARA LOS PANELISTAS EN PERIODO DE ENTRENAMIENTO.....	119
ANEXO 5. HOJA PARA LA ANOTACIÓN DE DATOS DURANTE LAS PRUEBAS DE ENTRENAMIENTO.....	121
ANEXO 6. HOJA PARA LA ANOTACIÓN DE DATOS DURANTE LA PRUEBAS DE EVALUACIÓN DE LOTES DE GLP.....	123

	Página
ANEXO 7. CUADRO DE DISTRIBUCIÓN BINOMIAL DE 8 A 12 PARTICIPANTES CON UNA PROBABILIDAD DE ÉXITO DE 1/3.....	125

Índice de Cuadros

	Página
CUADRO 2.1. ESCALA DE CALIFICACIÓN CUALITATIVA DEL MODO DIRIGIDO (WHISMAN, GOETZINGER, COTTON, BRINKMAN, & THOMPSON, 1977).....	30
CUADRO 4.1. CARACTERÍSTICAS FÍSICAS, QUÍMICAS Y TOXICOLÓGICAS DEL GLP IMPORTADO POR RECOPE (RECOPE, 2014 B).....	37
CUADRO 5.1. EJEMPLOS DE SUSTANCIAS PARA LA SELECCIÓN DEL PANEL (WATTS, YLIMAKI, JEFFERY, & ELÍAS, 1992, PÁG. 120).	48
CUADRO 5.2. MATERIALES UTILIZADOS PARA EL TEST DE RECONOCIMIENTO DE OLORES BÁSICOS (GUTIÉRREZ & BARRERA, 2015, PÁG. 80).....	49
CUADRO 7.1. IDENTIFICACIÓN DE LOS LOTES DE GLP EVALUADOS.....	66
CUADRO 7.2. MÉTODOS UTILIZADOS PARA LA DETECCIÓN DE COMPUESTOS AZUFRADOS, ESPECÍFICAMENTE ETIL MERCAPTANO.....	71
CUADRO A.1. COMPOSICIÓN EN PORCENTAJE VOLUMEN DE LA MEZCLA COMERCIAL DE 70% PROPANO Y 30% BUTANO IMPORTADA POR RECOPE ENTRE LOS MESES DE ENERO Y JULIO DEL AÑO 2014.....	83
CUADRO A.2. LÍMITES DE INFLAMABILIDAD TEÓRICOS PARA LOS COMPUESTOS DEL GLP IMPORTADO POR RECOPE.	83
CUADRO A.3. CONCENTRACIÓN DE OXÍGENO A LA ENTRADA Y LA SALIDA DEL MEZCLADOR VARIANDO EL FLUJO DE GLP.....	83
CUADRO A.4. PUNTAJE OBTENIDO EN EL PROCESO DE SELECCIÓN PARA CADA JUEZ CON CADA UNA DE LAS MUESTRAS.....	84
CUADRO A.5. NÚMERO DE ACIERTOS POR SUSTANCIA EVALUADA EN EL PROCESO DE SELECCIÓN DE LOS JUECES.....	84
CUADRO A.6. RESULTADOS DEL INFORME DE PRUEBAS DE LABORATORIO REALIZADAS AL LOTE (06)2017-0112-7711.	84
CUADRO A.7. RESULTADOS DEL INFORME DE PRUEBAS DE LABORATORIO REALIZADAS AL LOTE (07)2017-0116-771.	85
CUADRO A.8. RESULTADOS DEL INFORME DE PRUEBAS DE LABORATORIO REALIZADAS AL LOTE (08)2017-0117-7710.	85
CUADRO A.9. RESULTADOS DEL INFORME DE PRUEBAS DE LABORATORIO REALIZADAS AL LOTE (18)2017-0214-771.	86
CUADRO A.10. RESULTADOS DEL INFORME DE PRUEBAS DE LABORATORIO REALIZADAS AL LOTE (19)2017-0216-7711.	86
CUADRO A.11. RESULTADOS DEL INFORME DE PRUEBAS DE LABORATORIO REALIZADAS AL LOTE (20)2017-0217-7710.	87

	Página
CUADRO A.12. RESULTADOS DE LA CROMATOGRAFÍA PARA LA DETECCIÓN DE MERCAPTANOS REALIZADAS AL LOTE (18)2017-0214-771.....	87
CUADRO A.13. RESULTADOS DE LA CROMATOGRAFÍA PARA LA DETECCIÓN DE MERCAPTANOS REALIZADAS AL LOTE (19)2017-0216-7711.....	87
CUADRO A.14. RESULTADOS DE LA CROMATOGRAFÍA PARA LA DETECCIÓN DE MERCAPTANOS REALIZADAS AL LOTE (20)2017-0217-7710.....	88
CUADRO B.1. PROMEDIO DE LOS DATOS PRESENTADOS EN EL CUADRO A.1. PARA CADA COMPONENTE. .	89
CUADRO B.2. LÍMITE INFERIOR DE INFLAMABILIDAD CALCULADO DE LA MEZCLA COMERCIAL DE 70% PROPANO Y 30% BUTANO IMPORTADA POR RECOPE PARA CADA N° DE INFORME.....	89
CUADRO B.3. PORCENTAJE DE DIFERENCIA ENTRE EL OXÍGENO ESPERADO A LA SALIDA, OBTENIDO MEDIANTE BALANCE DE MASA Y EL OXÍGENO MEDIDO EXPERIMENTALMENTE.	89
CUADRO B.4. RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DE DIFERENCIACIÓN, IDENTIFICACIÓN Y RESULTADO GLOBAL DEL PROCESO DE SELECCIÓN.	90
CUADRO B.5. RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DE DIFERENCIACIÓN, IDENTIFICACIÓN Y RESULTADO GLOBAL DEL PROCESO DE SELECCIÓN UNA VEZ APLICADO EL CRITERIO DE DIFERENCIACIÓN.	90

Índice de Tablas

	Página
TABLA 6.1. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE PREPARACIÓN DE LAS DIEZ SUSTANCIAS A UTILIZAR EN LA SELECCIÓN DE PANELISTAS.....	54
TABLA 6.2. CONCENTRACIONES DE UMBRAL DE DETECCIÓN APROXIMADO PARA CADA SUSTANCIA Y VOLÚMENES ESTABLECIDOS PARA LA PRESENTACIÓN DE LAS SUSTANCIAS A CADA PANELISTA.....	57

Índice de Figuras

	Página
FIGURA 2.1. MODELO DE EVALUACIÓN PARA LA PRUEBA SEMIDIRIGIDA (WHISMAN, GOETZINGER, COTTON, BRINKMAN, & THOMPSON, 1977).	31
FIGURA 3.1. EQUIPO DE ODORIZACIÓN SEGÚN LA NORMA EUROPEA DE REQUISITOS Y MÉTODOS DE ENSAYO DEL GLP COMO COMBUSTIBLE PARA AUTOMOCIÓN (AENOR, 2012).	35
FIGURA 4.1. EQUIPO DIMENSIONADO Y ALGUNAS DE SUS PARTES, VISTA TRASERA.	41
FIGURA 4.2. EQUIPO DIMENSIONADO Y ALGUNAS DE SUS PARTES, VISTA FRONTAL.	42
FIGURA 4.3. VARIACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE O ₂ A LA SALIDA DEL EQUIPO EN RELACIÓN CON LA CANTIDAD DE GLP AGREGADO A LA MEZCLA AIRE-GLP.....	43
FIGURA 4.4. DIAGRAMA DE ENTRADAS Y SALIDAS EN EL MEZCLADOR.	43
FIGURA 6.1. CANTIDAD DE ACIERTOS PARA CADA SUSTANCIA UTILIZADA EN LA SELECCIÓN DEL PANEL.	59
FIGURA 6.2. RESULTADOS PORCENTUALES PARA LAS PRUEBAS DE DIFERENCIACIÓN, IDENTIFICACIÓN Y CALIFICACIÓN GLOBAL POR JUEZ.	60
FIGURA 6.3. RESULTADO DE LA CANTIDAD DE JUECES QUE RESPONDIERON QUE LA MUESTRA NO PRESENTABA OLOR Y DE LA CANTIDAD QUE RESPONDIERON QUE PRESENTABA OLOR CARACTERÍSTICO Y DESAGRADABLE; DURANTE LA SEGUNDA SESIÓN DE ENTRENAMIENTO.	62
FIGURA 6.4. RESULTADO DE LA CANTIDAD DE JUECES QUE RESPONDIERON QUE LA MUESTRA NO PRESENTABA OLOR Y DE LA CANTIDAD QUE RESPONDIERON QUE PRESENTABA OLOR CARACTERÍSTICO Y DESAGRADABLE; DURANTE LA TERCERA SESIÓN DE ENTRENAMIENTO.	62
FIGURA 6.5. RESULTADO DE LA CANTIDAD DE JUECES QUE RESPONDIERON QUE LA MUESTRA NO PRESENTABA OLOR Y DE LA CANTIDAD QUE RESPONDIERON QUE PRESENTABA OLOR CARACTERÍSTICO Y DESAGRADABLE; DURANTE LA CUARTA SESIÓN DE ENTRENAMIENTO.	63
FIGURA 7.1. PROMEDIO DE LAS RESPUESTAS DE TRES PANELISTAS EN TRES REPETICIONES A LA INTENSIDAD DEL OLOR BASADO EN LA NORMA IS.1448.75.1968.....	67
FIGURA 7.2. CONCENTRACIÓN DE MERCAPTANOS OBTENIDA CON EL MÉTODO COLORIMÉTRICO ASTM D-5305, PARA LOS SEIS LOTES ANALIZADOS.	68
FIGURA 7.3. COMPOSICIÓN DE LOS LOTES DE GLP ANALIZADOS, OBTENIDOS MEDIANTE CROMATOGRAFÍA CON EL MÉTODO ASTM D-2163.	69
FIGURA 7.4. COMPUESTOS AZUFRADOS OBTENIDOS MEDIANTE CROMATOGRAFÍA EN LOS LOTES 18, 19 Y 20.....	70

Capítulo 1. Usos y situación actual del GLP

Globalmente el gas licuado de petróleo (GLP) se obtiene en un 60% de la extracción de gas natural y petróleo del suelo, y el 40% restante de la refinación del crudo; aunque es por naturaleza un producto secundario, su alto poder calorífico y sus amplias ventajas medioambientales y económicas lo han convertido en una de las fuentes energéticas más importantes. A continuación se detalla el proceso de obtención del GLP, sus usos y la situación actual de este en el país (Bez & Contreras, 1997).

1.1. Proceso de obtención del GLP

1.1.1. Mediante pozo productor

Este método incluye la separación del “gas húmedo” (contiene gas natural, gasolina y los gases que formarán el gas licuado), del crudo de petróleo por gravitación en la superficie. Estos gases, a cierta presión, se introducen por el fondo de una torre de absorción y por la parte de arriba se introduce aceite diésel, el cual absorbe los gases de interés y la gasolina; lo que los separa del gas natural (Bez & Contreras, 1997).

Posteriormente, el diésel es introducido caliente en una torre de destilación donde los gases salen por el tope y el aceite empobrecido se recircula a una torre de absorción. Los gases, junto con la gasolina, son enfriados, condensados y comprimidos para pasar una torre estabilizadora; en esta, la gasolina cae al fondo y los gases remanentes pasan a una torre de gas licuado, donde por el tope de la torre salen los gases indeseables y en el fondo, a presión, se encuentra el GLP (Bez & Contreras, 1997).

1.1.2. Mediante refinación de crudo

Este consiste en un proceso más largo y con más operaciones unitarias. Inicialmente el crudo se desaliniza y es introducido a una torre de destilación atmosférica donde se separan siete productos, cinco de estos mediante algún tratamiento pueden convertirse en GLP (Kraus, s.f.).

1. “Gases húmedos”: Salen por el tope de la torre y son dirigidos a un separador donde, por la parte superior, los butanos y más livianos pasan a la planta de gas y por la parte inferior sale destilado liviano el cual se somete a una isomerización catalítica donde las cadenas lineales se ramifican produciendo líquido y gas que se envía a la planta de gas.
2. Nafta pesada: Esta pasa por dos procesos que producen gas que puede redireccionarse a la planta de gas para tratarlo, estos son la hidrodesulfuración y el reformado catalítico; la primera remueve azufre y otras impurezas, y el segundo es una deshidrogenación que tiene como objetivo el aumento en el número de octanos.
3. Destilado medio: En este caso el gas sale como resultado de un hidrocrqueo catalítico, el cual consiste en una hidrogenación catalítica para hacer más livianos los hidrocarburos. El hidrocrqueo tiene la ventaja sobre el craqueo simple en que no necesita desulfuración previa.
4. Gas oil: El gas que se dirige a la planta de gas es producto del craqueo catalítico que rompe hidrocarburos complejos en moléculas más simples mediante catalizadores que promueven reacciones químicas en condiciones de alta temperatura y baja presión.
5. Residuo de la torre de destilación atmosférica: primero el residuo pasa por una destilación al vacío, esta proporciona una presión reducida para evitar el craqueo térmico de los residuos que salen a altas temperaturas, el objetivo principal de la destilación al vacío es separar las materias primas del craqueador catalítico de los sobrantes que por medio del coqueo y la viscoreducción se convertirán en asfalto, grasas, ceras y aceites. Estos dos

últimos procesos generan gases que pueden tratarse en la planta de gas, el primero consiste en craqueo térmico muy severo para convertir los residuos en hidrocarburos más livianos; por su parte, la viscoreducción persigue reducir significativamente la viscosidad del material sin afectar su punto de ebullición.

Todos los gases que llegan a la planta de tratamiento, como resultado de los diferentes procesos, pasan por una polimerización que culmina con la formación del gas licuado de petróleo (Kraus, s.f.).

1.2. Usos del GLP

El GLP es utilizado mundialmente como: impulsor de vehículos, regulador de temperatura en horticultura y granjas avícolas, en la calefacción de edificios y en la cocción de alimentos; entre otros. Sus usos continúan en aumento debido a que presenta ventajas importantes con respecto a otras fuentes energéticas, por ejemplo:

- La combustión del GLP genera emisiones de CO₂ hasta 10% menores que las del diésel, 15% menores que las de gasolina y 36% menores que las del carbón.
- Las emisiones de NO_x pueden reducirse en un 96% y las de partículas un 99% con respecto al diésel.
- Es hasta cinco veces más eficiente que los combustibles tradicionales, lo que se traduce en un importante ahorro económico (AOGLP , s.f.).

1.3. Situación del GLP en Costa Rica

En nuestro país la Refinadora Costarricense de Petróleo (RECOPE) es la encargada de la importación y distribución al mayoreo del gas licuado de petróleo. Las plantas envasadoras, realizan la compra directa a RECOPE y estas se

encargan de llenar con el GLP en cilindros de baja capacidad que venden a distribuidores o detallistas los cuales son los encargados de llevar el producto al consumidor final. Entre las plantas envasadoras más importantes del país se encuentran: Gas Nacional Zeta (Alajuela, Cartago y Limón), Tomza, Petrogas, Super Gas y Solgas.

Los requisitos que RECOPE debe cumplir para la venta del GLP a las plantas envasadoras se establecen en el Reglamento Técnico Centroamericano RTCA 75.01.21:05. Uno de los parámetros más importantes es el de contenido de odorizante. Su importancia radica en que el GLP no tiene olor y es necesario adicionar un odorizante (comúnmente etil mercaptano), para garantizar, que por medio del olor, se pueda detectar una fuga con facilidad (COMIECO, 2005).

Se ha observado que cuando el GLP está en reposo, tiende a estratificarse, separándose los livianos de los pesados en su composición principal: propano y butano, con pesos moleculares de 44,1 g/mol y 58,1 g/mol (Dayah, 1997), respectivamente; además del odorizante, suponiendo etilmercaptano en este caso, con un peso molecular de: 62,1 g/mol (Dayah, 1997), este último localizándose en mayor proporción en el fondo del recipiente, al ser más pesado que los otros gases. Lo cual provoca que durante el uso del GLP almacenado en un cilindro comercial, algunas veces se perciba menos olor del esperado y cuando el cilindro está por terminarse el olor se intensifica.

Capítulo 2. Propiedades físico-químicas del GLP y odorizantes

2.1. Origen del GLP

El GLP puede obtenerse del gas natural condensando el propano y el butano para separarlos de la mezcla de gases, se estima que en el mundo hay reservas de gas natural del que podría extraerse GLP para más de 250 años (Ríos, 2011). También puede obtenerse de la refinación de petróleo, donde se consigue una pequeña cantidad de la destilación atmosférica y posteriormente un porcentaje mayor en otros procesos como el reformado, craqueo y coqueo (Jiménez, s.f.).

2.2. Composición del GLP

El gas licuado de petróleo puede ser de tres tipos según sus componentes: sólo propano, sólo butano o una mezcla de ambos y en menor proporción también se encuentran presentes, entre otros: etileno, propileno, butileno y pentano comercial. En nuestro país únicamente se distribuye una mezcla de propano y butano comercial; que según el decreto COMEX-MINAE-MEIC N° 32921, no puede tener una proporción de butano mayor al 40% (RECOPE, 2014 a).

2.3. Características del GLP

2.3.1. Estado físico

El GLP a presión atmosférica y temperatura ambiente (1 atm, 25 °C) se encuentra en estado gaseoso, sin embargo cuando se somete a presión a temperatura ambiente puede convertirse en líquido, lo que hace más fácil su manipulación y almacenamiento.

2.3.2. Presión de vapor

Es la medida de cuanta materia volátil se encuentra presente, es decir, cuán fácilmente el combustible se evapora; es la presión que aplican los vapores que se desprenden del líquido cuando están en equilibrio con el mismo líquido. Para el GLP que se distribuye en Costa Rica el valor promedio de la presión de vapor es de 924,66 kPa (RECOPE, 2014 b).

2.3.3. Temperatura de ebullición

Es la temperatura a la cual un líquido pasa a estado gaseoso, para el caso del gas licuado de petróleo a presión atmosférica, esa temperatura es de -44 °C, por eso en condiciones de temperatura y presión normales (25 °C, 1 atm) el GLP es un gas (Abelló Linde, 2012).

2.3.4. Densidad

Con respecto al aire con una densidad a condiciones estándar de 1,292 kg/m³ (UTN FRBA, 2010), el propano y el butano componentes de la mezcla son más densos, el butano tiene una densidad de 2,544 kg/m³, mientras que el propano de 1,868 kg/m³; por lo que en caso de ocurrir una fuga, el GLP siempre tiende a fluir hacia abajo y acumularse, por ejemplo en bodegas, minas, sistemas de drenaje, etc. (Abelló Linde, 2012).

2.3.5. Límites de inflamabilidad

Son los límites mínimo y máximo de un gas que al entrar en contacto con el oxígeno del aire, forman una mezcla explosiva y en presencia de una fuente de ignición desencadenan una explosión, se expresan como un porcentaje volumen de la mezcla vapor-aire (PEMEX, 2007). Como el límite de inflamabilidad

de una mezcla depende de la concentración de cada uno sus componentes, el límite inferior de inflamabilidad del GLP varía según su composición.

2.3.5.1. Límite inferior de inflamabilidad o explosividad (L.I.I. o L.I.E.)

Es la concentración mínima de vapor o gas en mezcla con el aire, por debajo de la cual no se propaga la llama cuando se pone en contacto con una fuente de ignición. Para conocer el límite inferior de inflamabilidad de una mezcla de gases se utiliza la Regla de Le Châtelier, la cual se expresa matemáticamente como (INSHT, 1996):

$$\text{L.I.I. (mezcla)} = \frac{100 \%}{\left[\left(\frac{C_1}{\text{L.I.I.}_1}\right) + \left(\frac{C_2}{\text{L.I.I.}_2}\right) + \dots + \left(\frac{C_n}{\text{L.I.I.}_n}\right)\right]} \quad (2.1.)$$

donde:

L.I.I.₁, L.I.I.₂...L.I.I._n: Límite inferior de inflamabilidad de cada componente de la mezcla (porcentaje volumen).

C₁, C₂...C_n: Concentración de cada componente de la mezcla respecto al total, en donde C₁+ C₂+...+ C_n = 100 (porcentaje volumen).

2.3.5.2. Límite superior de inflamabilidad o explosividad (L.S.I. o L.S.E.)

Se define como la concentración máxima de vapor o gas en el aire, por encima de la cual no se propaga la llama al entrar en contacto con una fuente de ignición.

Para prevenir explosiones debe trabajarse por fuera de los límites de inflamabilidad, ya sea por encima del límite superior o por debajo del límite inferior, sin embargo por cuestiones de seguridad, en procesos con aire, se recomienda trabajar en concentraciones que se encuentren por debajo del L.I.I. en un 20% o 25% (INSHT, 1996).

2.3.6. Toxicidad

El GLP no es tóxico, pero en grandes concentraciones puede causar asfixia y depresión del sistema nervioso central. Por contacto con los ojos o la piel, cuando se encuentra en estado líquido, puede causar quemaduras por congelamiento, debido a la rápida evaporación del producto (Abelló Linde, 2012).

2.4. Odorizantes

Son sustancias químicas utilizadas para proporcionar olor al GLP, ya que este es inodoro e incoloro y no es posible detectarlo. Una vez odorizado, rápidamente se detectan las fugas que eventualmente podrían ocurrir. Según Totten (2003), comúnmente para odorizar el GLP se utiliza el tetrahidrotiofeno o en mayor medida, el etil mercaptano (C_2H_6S).

2.4.1. Tetrahidrotiofeno

El tetrahidrotiofeno es un líquido incoloro de olor desagradable, altamente inflamable y peligroso al medio ambiente, sobre todo al agua. Su estructura química de anillo con cuatro carbonos y un átomo de azufre, presenta estabilidad térmica incluso por encima de los $500\text{ }^\circ\text{C}$ y no es corrosivo (Flores & Santiago, 2009). Según la experiencia se considera efectivo como odorizante el tiofeno en razón de 2,9 kg por cada $37,9\text{ m}^3$ de GLP (NFPA, 2014).

2.4.2. Mercaptanos

Los mercaptanos son compuestos de azufre análogos a los alcoholes, se forman al unir el grupo $-SH$ (tiol o mercaptano) con una cadena o un anillo de carbonos. El metil mercaptano es el único tiol que se encuentra en estado gaseoso, los demás son líquidos (Beyer & Walter, 1987). Los tioles presentan puntos de ebullición más bajos que los alcoholes, son poco solubles en agua,

reactivos, pueden descomponerse en óxidos de azufre y desprenden olores desagradables (como a huevo podrido) y penetrantes (Primo, 1996).

2.4.2.1. *Etilmercaptano*

Entre las características del etil mercaptano (C_2H_6S), también conocido como etanotiol, se tiene:

- Es un líquido incoloro con fuerte olor a ajo, prácticamente insoluble en agua.
- Forma mezclas explosivas con el aire, reacciona con oxidantes y ácidos fuertes, puede acumular carga eléctrica estática y puede atacar materiales como revestimientos y hule.
- La exposición en un corto plazo puede causar: irritación de piel, ojos y tracto respiratorio, edema pulmonar, dolor de cabeza, náuseas, vómito, diarrea, debilidad muscular, cansancio, puede afectar el sistema nervioso central, causar convulsiones y fallos respiratorios. Si la concentración a la que se es expuesto es muy alta, puede causar mareos, aturdimiento, coma e incluso la muerte.
- Se considera un odorizante efectivo en razón de 0,45 kg por cada 37,9 m³ de GLP (NFPA, 2014).

2.5. Métodos para la determinación del etil mercaptano

2.5.1. Método colorimétrico

Es un método de análisis óptico que se basa en la comparación de color usando la vista para detectarlo; con este método puede obtenerse un 5% de exactitud aproximadamente (Olsen, 1990). El método colorimétrico ASTM D-5305: "Determinación de etil mercaptano", utiliza una bomba de vacío manual para introducir una muestra dentro del tubo detector, el vial contiene una

preparación química que reacciona con la sustancia que quiere medirse, cambiando de color de manera directamente proporcional a la cantidad de etil mercaptano presente en la mezcla, luego por medio de la comparación con una escala calibrada se puede determinar la concentración del tiol en partes por millón de volumen (ppmv) (ASTM, 1997). El principal inconveniente de este método es que la mayoría de las reacciones que se utilizan no son 100% selectivas y con frecuencia no permiten distinguir entre compuestos similares (INSHT, s.f.).

2.5.2. Método cromatográfico

La cromatografía es un tipo de separación física basada en la distribución de los componentes de una mezcla entre dos fases inmiscibles entre sí, una estacionaria y otra móvil. En todos los tipos de cromatografía la muestra se disuelve en la fase portadora (móvil) que puede ser un gas, un líquido o un fluido supercrítico, esta fase pasa a través de la fase estacionaria que se mantiene fija en una columna. Ambas fases deben elegirse de manera que, los componentes de la muestra que desea separarse, se distribuyan de modo distinto entre la fase móvil y la fija, según sus tasas de migración (Ozores, s.f.). Cuando la fase estacionaria es un líquido y la móvil es un gas, se tiene entonces una cromatografía gas-líquido (CGL), en esta, el GLP se inyecta por la cabeza y atraviesa la columna hasta llegar a una llama de hidrógeno que excita las moléculas con átomos de azufre y envía una señal a un detector, el cual transforma esa señal en picos que reflejan la concentración de etil mercaptano en la muestra (Barquero, 2006).

2.5.3. Método organoléptico

Un análisis sensorial o método organoléptico, es un análisis cualitativo de una o varias variables subjetivas relacionadas con los sentidos; la aplicabilidad de los análisis sensoriales es muy amplia, se utiliza en el desarrollo y mejoramiento de procesos y productos, así como en pruebas de control de calidad (Watts, Ylimaki, Jeffery, & Elías, 1992, pág. 5). En el caso de la detección de mercaptanos en GLP se utilizará el sentido del olfato. Es importante tomar en cuenta que la capacidad de oler difiere en todas las personas, esta se ve afectada por factores como: la edad, alergias respiratorias, resfríos, la exposición prolongada a odorizantes, entre otros (Totten, 2003).

Un ejemplo de la aplicación de un método organoléptico para la percepción de odorizante en un gas, se presenta en el libro *New Look at Odorization Levels for Propane Gas* (Whisman, Goetzinger, Cotton, Brinkman, & Thompson, 1977), en este se hace referencia a un estudio realizado por el Centro de Investigación en Energía (ERDA) de Bartlesville, Oklahoma. Este estudio considera la participación de cerca de 4000 personas para evaluar el etil mercaptano y el tiofeno, en cuatro modos de prueba y en 24 lugares diferentes.

De acuerdo con la publicación, los cuatro modos de prueba evaluados buscan ejemplificar una situación diferente, con los resultados se concluye que además de defectos en la anatomía nasal, los factores psicológicos, la ansiedad y las distracciones mentales también afectan las respuestas olfativas.

A continuación se detallan los modos de prueba utilizados en el estudio.

2.5.3.1. Modo dirigido o convencional

Este modo suele utilizarse comúnmente en estudios de odorización, los panelistas son totalmente conscientes de la naturaleza del estudio, saben que existe un olor a detectar e incluso tienen experiencia con los olores que se

utilizarán. La evaluación utiliza una escala de calificación cualitativa de la forma mostrada en el Cuadro 2.1:

Cuadro 2.1. Escala de calificación cualitativa del modo dirigido (Whisman, Goetzinger, Cotton, Brinkman, & Thompson, 1977).

Valor de la escala	Descripción
0	Sin olor
1	Olor muy débil
2	Débil
3	Moderado
4	Fuerte
5	Muy fuerte

Posteriormente esta calificación se traduce como evaluaciones positivo-negativo.

2.5.3.2. Modo semidirigido

El objetivo de este modo es emular las condiciones que encontraría una persona en un entorno familiar y con una cantidad moderada de distracción mental. Los participantes se familiarizan previamente con el entorno de la prueba aunque ninguno conoce la misión real de la investigación; se les pide calificar la temperatura ambiente, los colores, sonidos y el olor según una guía similar a la siguiente:

TEST RESULTS on SENSORY PERCEPTION		
Date _____		Temperature _____
Test # _____		Humidity _____
		Weather _____
		Other _____
Participant name _____		
INSTRUCTIONS: Check one item under color, one item under odor, and one item under sound which most correctly describes your perception of the intensities		
COLOR	ODOR	SOUND
no color _____	no odor _____	no sound _____
very light _____	very faint _____	very faint _____
light _____	faint _____	faint _____
medium _____	moderate _____	moderate _____
dark _____	strong _____	loud _____
very dark _____	very strong _____	very loud _____
Please indicate your estimate of the room temperature _____ °F		

Figura 2.1. Modelo de evaluación para la prueba semidirigida (Whisman, Goetzinger, Cotton, Brinkman, & Thompson, 1977).

2.5.3.3. Modo mal dirigido

En este caso, el modo busca representar un ambiente extraño, como la habitación de un hotel. Cada participante debe responder solo sí o no a la evaluación de odorizante, el entorno de prueba al que se enfrentan era desconocido, además de que se busca alejar la atención de la presencia de algún olor, para esto se les distrae, pidiéndoles leer un material en un espacio con poca luz, además de intentar juzgar la temperatura ambiente de la habitación en la que se encuentran, que además; tiene música de fondo.

2.5.3.4. *Modo no dirigido*

Este último modo, plantea una situación entre el modo semidirigido y el mal dirigido, a cada participante se le entrega una evaluación de sí o no. De nuevo el cubículo representa un ambiente extraño, si bien a estos participantes no se les distrae, tampoco se les da ninguna instrucción. Al salir de la prueba se espera que el participante nombre por su propia voluntad, si ha percibido o no, un olor; en caso de no hacerlo el entrevistador le consulta si ha olido algo y si no logra identificar el olor, se le pide asociarlo con alguna de las siguientes opciones: gas de cocina, gas de alcantarilla, gas doméstico o aire viejo.

En el presente proyecto se utilizarán las condiciones del modo dirigido ya que los panelistas han tenido experiencia previa con el olor con el que trabajarán y están conscientes de la naturaleza del estudio, sin embargo, se usarán evaluaciones de tipo positivo-negativo y no una escala, pues el objetivo es únicamente la detección del estímulo.

Capítulo 3. Legislación relacionada

Según el Benemérito Cuerpo de Bomberos de Costa Rica (BCBCR), en nuestro país para la instalación de sistemas de gas licuado de petróleo se ha adoptado el uso de dos normas, la NFPA 58 y la NFPA 54. La primera cubre toda la instalación exterior hasta el regulador, la segunda del regulador hacia el interior del edificio. Además para especificar las características físico químicas del GLP se utiliza el Reglamento Técnico Centroamericano (RTCA 75.01.21:05). A nivel internacional otras normas importantes son: la norma europea (EN-589:2008+A1:2012) y la norma india IS.1448.75.1968. A continuación se mencionan algunos detalles importantes de estas normas:

3.1.NFPA 54: Código Nacional de Gas Combustible de los Estados Unidos de América.

Este código de seguridad contempla la instalación de los sistemas de tuberías de gas combustible, equipo y accesorios relacionados dentro de cualquier edificio que requiera el uso de gas combustible.

3.2.NFPA 58: Código para el Gas Licuado de Petróleo de los Estados Unidos de América.

Este código debe aplicarse al almacenamiento, manejo y transporte del gas licuado de petróleo. Según el mismo, en su apartado 4.2: "Todos los gases licuados de petróleo deben ser odorizados con un agente de advertencia de manera que los gases sean detectables por un olor distinto en una concentración en el aire no menor a un quinta parte del límite inferior de inflamabilidad, la presencia del odorante debe determinarse por una prueba olfativa o de algún otro tipo. Como odorantes efectivos según la experiencia se encuentran tiofeno en razón de 2,9 kg por cada 37,9 m³ de GLP y el etil mercaptano en razón de 0,45 kg por cada 37,9 m³ de GLP" (NFPA, 2014).

3.3.RTCA 75.01.21:05: Gases licuados de petróleo: Propano comercial, butano comercial y sus mezclas. Especificaciones.

Es el reglamento que establece las propiedades del GLP requeridas para la venta y uso en nuestro país y Centroamérica. En este reglamento se especifican las propiedades físicas y químicas que deben cumplir el propano comercial, el butano comercial y sus mezclas. Para Costa Rica, se establece que la mezcla de estos gases, envasada en cilindros, no puede superar el 40% en volumen de butano. Además el reglamento especifica los diferentes análisis establecidos por American Society for Testing and Materials (ASTM) que deben realizarse a una mezcla de GLP para su venta:

- D-1838: Corrosión de tira de cobre.
- D-2784: Azufre (quemador oxi-hidrógeno o lámpara).
- D-2598: Cálculo de las propiedades físicas por análisis de composición.
- D-1837: Volatilidad.
- D-2158: Residuos.
- D-1267: Presión de vapor (método del gas-LP).
- D-2420: Sulfuro de hidrógeno (método del acetato de plomo).
- D-2163: Determinación de hidrocarburos por cromatografía de gases.

3.4.EN-589:1998+A1:2012

Esta norma especifica los métodos de ensayo que debe aprobar el GLP cuando se comercializa y distribuye como combustible para automoción en los países afiliados al Comité Europeo de Normalización (CEN). Entre estas pruebas se encuentra la determinación de olor. Para que esta se considere válida, el olor del gas debe ser característico (particular y desagradable) y detectable a una concentración en el aire del 20% del límite inferior de inflamabilidad por al menos tres observadores. Por seguridad de los observadores, no se permite aplicar el método de determinación de olor hasta que el GLP haya aprobado las demás pruebas estipuladas por la norma.

Para llevar a cabo la prueba de determinación de olor, se utiliza un equipo como el que se muestra en la Figura 3.1. y que se describe a continuación:

- Purificador de aire: torre rellena de carbón activado de unos 200 mL de capacidad que permite el secado de la corriente de aire.
- Rotámetro para el aire: con una escala entre los (5-15) L/min y de tipo flotador.
- Rotámetro para el gas: con una escala entre los (5-150) mL/min y de tipo flotador.
- Mezclador: ampolla con un diámetro de 30 mm.
- Embudo de vidrio: con un diámetro de 75 mm (AENOR, 2012).

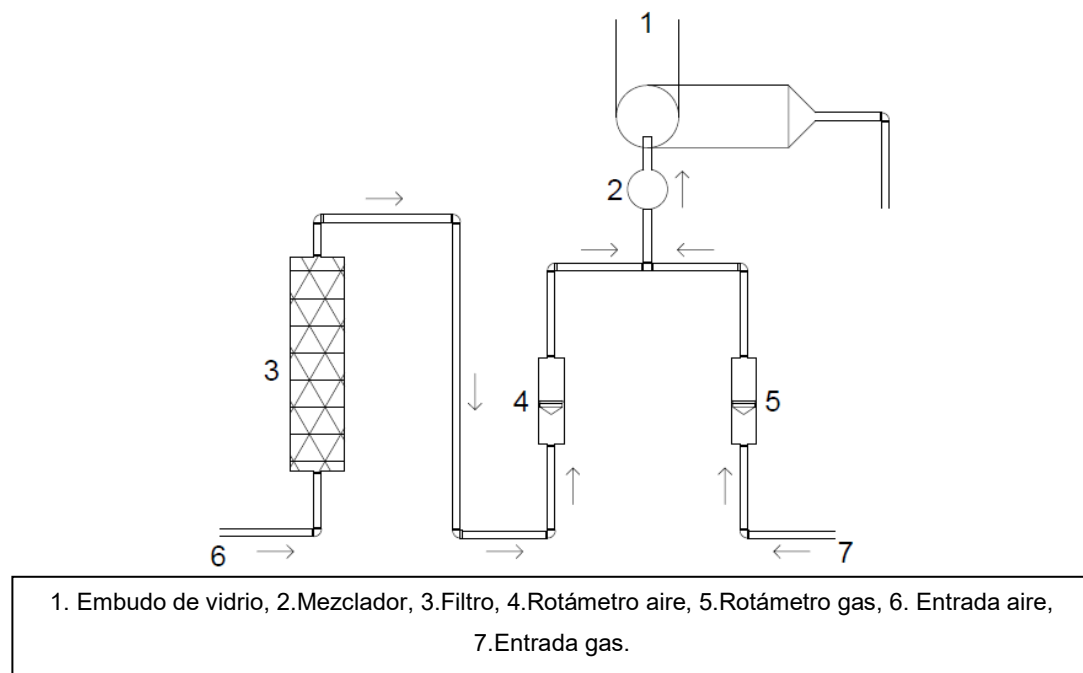


Figura 3.1. Equipo de odorización según la Norma Europea de requisitos y métodos de ensayo del GLP como combustible para automoción (AENOR, 2012).

3.5.IS.1448.75.1968

Esta norma de origen indio, especifica el procedimiento para la evaluación de olor en gases licuados de petróleo. Describe la concentración a la que se debe encontrar la mezcla aire-GLP, el equipo necesario para realizar la medición, las condiciones para llevar a cabo la prueba y el procedimiento de la misma. La principal diferencia con el procedimiento descrito en EN-589:1998+A1:2002, es que este último no utiliza escalas para decidir si el gas huele o no, mientras que la norma india utiliza una escala de tres niveles.

Capítulo 4. Dimensionamiento del Equipo

Tomando como base el diseño del equipo de odorización, dado por la norma europea EN-589:1998+A1:2012, se procedió a dimensionar el equipo de medición. Para esto se caracterizó el GLP, para establecer los valores de los límites de inflamabilidad y posteriormente dimensionar los equipos y partes del sistema de medición.

4.1. Caracterización del GLP de importación

Inicialmente con el fin de caracterizar el gas, se tomó de la hoja de seguridad del GLP que RECOPE importa las características físicas, químicas y toxicológicas más relevantes; las mismas se muestran en el Cuadro 4.1.

Cuadro 4.1. Características físicas, químicas y toxicológicas del GLP importado por RECOPE (RECOPE, 2014 b).

Característica	Valor
Concentración de propano (%)	45-70
Concentración de butano (%)	30-55
Punto de inflamabilidad (°C)	-105
L.I.I. Propano (%)	2,1
L.I.I. Butano (%)	1,9
L.S.I. Propano (%)	9,5
L.S.I. Butano (%)	8,5
Gravedad específica a 15 °C (adim)	0,54
Punto de fusión (°C)	-189,7
Punto de ebullición (°C)	-42
CL ₅₀ en ratas por inhalación 4 horas (g/m ³)	658

Con los límites de inflamabilidad mostrados en el cuadro anterior y de acuerdo a la concentración de odorizante que cumple con la función de advertencia, según lo mencionado en la NFPA 58, se procedió a determinar el valor de L.I.I. de la mezcla propano-butano.

4.2. Determinación del 20% del L.I.I. para el GLP que RECOPE importa

Para determinar los límites de inflamabilidad de una mezcla de gases primero es necesario conocer la composición de la misma, para esto se tomó del programa SIP (Sistema de Informe de Pruebas) de RECOPE, los datos dados por el método cromatográfico descrito en la norma ASTM D-2163 para todos los lotes de GLP de importación entre enero de 2014 y julio de 2014; se promediaron y se obtuvo la concentración de cada componente, los componentes que se tomaron en cuenta para este cálculo son: etano, etileno, propano, n-Butano, iso-Butano, Buteno y n-Pentano. La información de los informes puede ser consultada en el Cuadro A.1. A su vez, en el Cuadro A.2. se muestran los límites de inflamabilidad tomados de las hojas de seguridad para cada uno de los compuestos del GLP.

Con la información anterior, se procedió a calcular el límite inferior de inflamabilidad y una desviación estándar asociada a este. Para el cálculo del límite, se utilizó la Regla de Le Châtelier de la siguiente forma:

$$\text{L. I. I. (70/30)} = \frac{100 \%}{\left[\left(\frac{0,75}{3} \right) + \left(\frac{67,53}{2,1} \right) + \left(\frac{13,76}{1,9} \right) + \left(\frac{17,79}{1,5} \right) + \left(\frac{0,11}{1,7} \right) + \left(\frac{0,08}{1,4} \right) \right]} \quad (4.1)$$

$$\text{L. I. I.} = 1,94\%$$

$$20\% \text{ del L. I. I.} = 1,94\% * 20\% = 0,39\%$$

La desviación estándar calculada es de 0,021 y su desarrollo se encuentra en la muestra de cálculo. Con los datos anteriores se concluye que para considerar el odorizante como efectivo, debe poder detectarse con facilidad en el GLP que RECOPE importa en una concentración de 0,39% v/v en aire.

4.3. Descripción de las partes del equipo

Para facilitar la realización de la prueba, se sustituyó el embudo de vidrio utilizado en la Norma Europea por mascarillas, como medio de transporte de las muestras para odorización a los participantes. Considerando que, según Alonso (2011), el flujo de salida de una mascarilla simple es de (6-10) L/min, se estableció un flujo de salida de la mezcla aire-GLP de 7 L/min como la base de cálculo para el dimensionamiento de los equipos. Normalizando el flujo con las condiciones de presión (101,1 kPa) y temperatura (296,9 K) existentes en el laboratorio, se tiene:

$$Q_N = Q_{\text{inicial}} * \frac{T_{\text{estándar}} (293\text{K})}{T_{\text{laboratorio}} (\text{K})} * \frac{P_{\text{abs laboratorio}} (\text{kPa})}{P_{\text{estándar}} (101,3 \text{ kPa})} \quad (4.2)$$

$$Q_N = 7 \frac{\text{L}}{\text{min}} * \frac{293 \text{ K}}{296,9 \text{ K}} * \frac{101,17 \text{ kPa}}{101,3 \text{ kPa}} = 6,90 \frac{\text{L}}{\text{min}}$$

Con una fracción volumen de GLP de 0,00387 se procedió a calcular la fracción volumen de aire en la mezcla, así como los flujos de aire y GLP que deben regularse, de esta manera se determinó el tamaño y tipo de caudalímetros a usar.

$$Q_{\text{GLP}} = 0,00387 * 6,90 \frac{\text{L}}{\text{min}} = 0,027 \text{ L/min} \quad (4.3)$$

$$Q_{\text{aire}} = (1 - 0,00387) * 6,90 \frac{\text{L}}{\text{min}} = 6,87 \text{ L/min} \quad (4.4)$$

Según los cálculos anteriores se obtuvieron los siguientes equipos para la construcción del sistema de medición:

- Flujómetro para GLP: marca KROHNE®, con un error máximo permisible de 2,5%, para trabajar a temperaturas de (-5 a 100) °C y a una presión manométrica por debajo de los 1000 kPa, conexiones de 1/4" NPT, flotador

de acero inoxidable; con un rango de medición de (0-300) L/h y un largo de carátula de 363 mm.

- Flujómetro para aire: marca KROHNE®, con un error máximo permisible de 2,5%, para trabajar a temperaturas de (-5 a 100) °C y a una presión manométrica por debajo de los 1000 kPa, conexiones de 1/4" NPT, flotador de acero inoxidable; con un rango de medición de (0-800) L/h y un largo de carátula de 213 mm.
- Filtro para limpieza del aire: Filtro 6059 ABEK1 para gases y vapores de 3M®, de los que pueden acoplarse a las mascarillas a utilizar.
- Mezclador: tubo de polimetilmetacrilato con mamparas a lo largo del mismo para lograr un mejor mezclado de la muestra de GLP con el aire.
- Generador de aire cero: marca PEAK Scientific®, con un flujo máximo de 7 L/min y una presión de hasta 551,58 kPa, con un contenido de hidrocarburos <0,05 ppm y una considerable reducción del riesgo de ingreso de impurezas en comparación con un cilindro.
- Regulador de presión: de marca Prep-Air®, con un manómetro para la entrada de aire en un rango de (0-1103) kPa y un manómetro para la salida del regulador con un rango de (0-206,85) kPa.
- Cilindros para muestra (bala): de marca Swagelok®, hechas de acero inoxidable y resistentes a la corrosión, con un volumen de 0,285 L, una presión manométrica máxima de trabajo de 34 400 kPa y una temperatura máxima de 454 °C.
- Mascarilla: reutilizable de la serie 7500 de 3M®, con uno de los acoples para filtro completamente cerrado y el otro adaptado para servir como entrada del aire a la mascarilla.
- Manguera de ¼ de pulgada: manguera de nylon de al menos diez metros conectada a un filtro de carbón con entrada y salida de ¼ de pulgada de tipo "ice maker", para desechar la mezcla de gases utilizada.

Típicamente para la construcción de equipos como el que se diseña en este proyecto, se suelen utilizar materiales como: el PTFE, el vidrio, el acero inoxidable o el PVC. En este caso se escogió el polimetilmetacrilato, el cual es hasta 20 veces más resistente al impacto y más ligero que el vidrio, además produce menos gases tóxicos al arder que el PVC; y tiene un costo menor que el teflón (PTFE) y el acero inoxidable; tampoco se quedan impregnados los olores en sus paredes (Faberplast Plásticos S.L., 2017).

En la Figura 4.1. y 4.2 se presenta el equipo diseñado y se señalan sus partes.

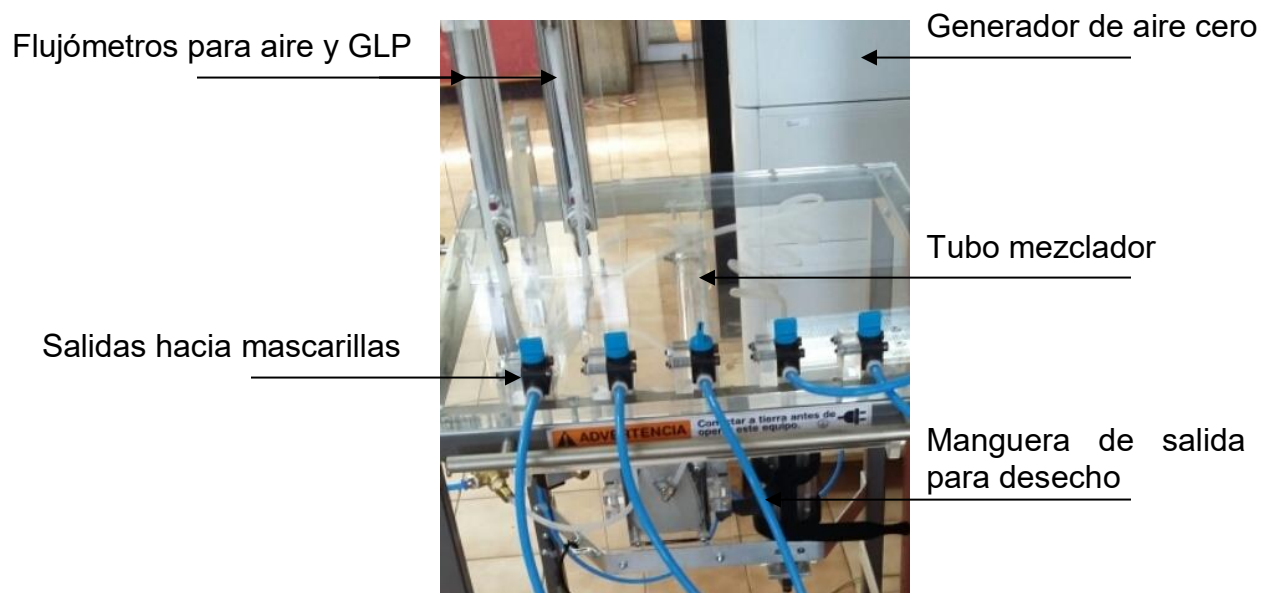


Figura 4.1. Equipo dimensionado y algunas de sus partes, vista trasera.



Figura 4.2. Equipo dimensionado y algunas de sus partes, vista frontal.

Para verificar que el funcionamiento del equipo sea acorde con el esperado, se realizaron dos pruebas; en la primera se utiliza un módulo y un controlador de presión de marca Fluke® para medir la presión a la entrada y a la salida del equipo, con el fin de calcular las pérdidas de presión; estas se consideran admisibles según la literatura pues permite el correcto funcionamiento del aparato (Secretaría de Energía del Gobierno de México, 2004).

En la segunda prueba se usa un analizador de gases de la serie 5000, de marca Dräger® para observar el comportamiento del oxígeno en la salida de las mascarillas después de haber sido mezclado con el GLP; si bien las mamparas dentro del mezclador generan un efecto de turbulencia que favorece la mezcla del aire y el GLP, se considera importante realizar una prueba. Los resultados de la misma se muestran en la Figura 4.3.

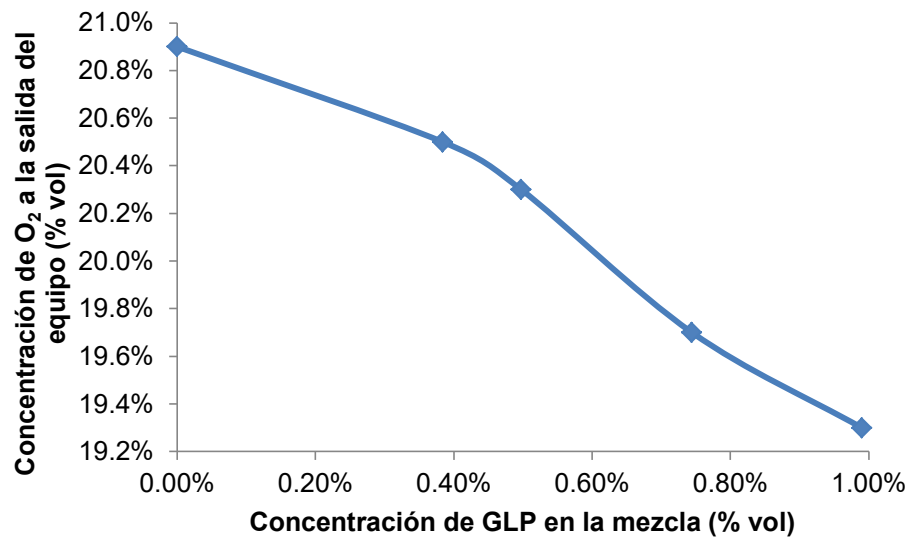


Figura 4.3. Variación de la concentración de O₂ a la salida del equipo en relación con la cantidad de GLP agregado a la mezcla aire-GLP.

Como puede verse, conforme aumenta la cantidad de GLP a la entrada del mezclador, disminuye la concentración de oxígeno de la mezcla aire-GLP a la salida del equipo, lo cual muestra que existe un mezclado suficiente entre ambos gases, y que no se presentan problemas de que alguno de los flujos salga del equipo primero que el otro o alguna estratificación por peso molecular. Además, si se analiza el mezclador de la Figura 4.4. y se realiza un balance de masa con las primeras dos concentraciones de GLP mostradas en el gráfico anterior (concentraciones de trabajo), se observa como el valor teórico del balance, y el medido con el analizador de gases no difiere en más de un 2%; tal como puede verse en el Cuadro 4.2.

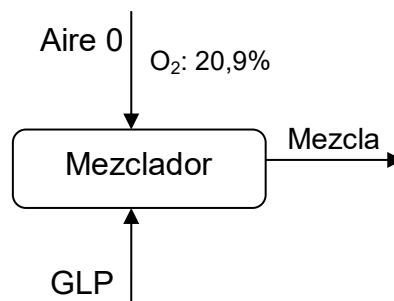


Figura 4.4. Diagrama de entradas y salidas en el mezclador.

Cuadro 4.2. Resultados del balance de masa y comparación con el valor de O₂ medido con el analizador de gases para las concentraciones de trabajo.

Q_{Aire 0} (L/h)	Q_{GLP} (L/h)	Q_{Mezcla} (L/h)	O₂ entrada	O₂ salida	O₂ teórico	Diferencia
400	0,0	400,0	20,9%	20,9%	20,9%	0,00%
412	1,6	413,6	20,9%	20,5%	20,8%	1,54%

Capítulo 5. Desarrollo del protocolo para la percepción sensorial de odorizante en mezclas aire-GLP.

Con el fin de disminuir la variabilidad de resultados y normalizar la práctica de determinación de odorizante mediante un método organoléptico para el GLP que RECOPE importa, se elabora un protocolo siguiendo algunas pautas de la Guía para la Elaboración de Protocolos (Sánchez, González, Molina, & Guil, 2009).

A continuación se detallan algunos de los aspectos más importantes para el desarrollo del protocolo:

5.1. Selección del personal que interviene

Responsable del panel: se requiere a un profesional que aplique la prueba a los panelistas (miembros del laboratorio que ya hayan sido entrenados), o en caso de no haber disponibles, debe seguir las instrucciones dadas en el protocolo para el entrenamiento de un panel; el profesional escogido debe tener formación como mínimo en los siguientes aspectos:

- selección de métodos de ensayo, diseño experimental y análisis.
- preparación y ejecución del ensayo.
- entrada y procesamiento de datos.
- elaboración de informes.
- mantenimiento de registros.
- mantenimiento de suministros necesarios.
- procedimientos de selección, entrenamiento y control de los panelistas.
- importancia de la salud y la seguridad de los panelistas (ENAC, 2003).

Panelistas: deben cumplir con una serie de requisitos, tales como:

- Gozar de buena salud.
- No padecer de incapacidades que afecten su capacidad olfativa.

- Disponibilidad para asistir al entrenamiento y evaluaciones previas.
- Interés y motivación por las tareas, sus respuestas deben ser confiables y honestas.
- No usar cosméticos perfumados antes, ni durante las sesiones.
- Evitar el contacto con tabaco o cualquier olor fuerte al menos una hora antes del inicio de la sesión de prueba.
- No utilizar jabones perfumados para el lavado de manos.
- No se debe descartar un candidato por que este resfriado o sea fumador (ICONTEC, 1997).

5.2. Reclutamiento de los miembros del panel

Para una prueba sensorial se tiene la opción de usar tres tipos de panel:

- Con vinculación interna: es aquel que se forma con personal de la empresa, debe evitarse utilizar personas que se encuentre muy involucradas con el producto a examinar porque podrían parcializar resultados.
- Con vinculación externa: en este el personal debe reclutarse fuera de la institución, por ejemplo mediante periódicos o alguna clase de publicidad.
- Mixto: están conformados por personas tanto de la organización, como externas.

En el caso de este protocolo se utiliza un panel con vinculación interna, ya que las personas reclutadas se encuentran en el sitio, existe mayor confidencialidad frente a los resultados y el panel es más estable en el tiempo (ICONTEC, 1997).

5.3. Metodología para la elección del panel

Para la escogencia del panel, se recomienda que este cuente con el doble o triple de personas que se necesitan para la conformación del panel final, que

según la Norma Europea EN 589:2008+A1:2012, debe ser de un mínimo de tres; es decir, el panel inicial debe contar con entre seis y nueve personas.

Para decidir la manera en que se conforma el panel final, se sugiere utilizar una prueba para seleccionar los individuos que combine tanto la detección del estímulo, como el reconocimiento del olor; las pruebas de detección de estímulo se basan en los ensayos de tipo triangular (ICONTEC, 1997). La razón de utilizar estas dos pruebas combinadas es que la primera permite evaluar el método estadísticamente y medir la aptitud de las personas para la diferenciación de olores, y el segundo valora la capacidad olfativa de las personas.

El ensayo de tipo triangular, es una prueba de elección forzada entre tres alternativas, consiste en presentar al candidato dos muestras "blanco" y una del material bajo prueba, o dos muestras del material bajo prueba y una muestra "blanco" y pedirle que identifique cuál muestra es diferente en cada triada (ICONTEC, 2007); cabe mencionar que el material bajo prueba debe tener una concentración por encima del valor crítico que se establece como umbral de detección aproximado para cada sustancia. Este umbral puede encontrarse para algunas sustancias en los resultados de experimentos anteriores, o aplicando la metodología propuesta en la norma ASTM E679 referente a la "Práctica Estándar para la Determinación de los Umbrales de Olor y Sabor por Elección Forzada en el Método de Límites para Series de Concentración Ascendente" o alguna otra metodología que se considere pertinente.

Ahora bien, para la evaluación de la capacidad olfativa de los posibles panelistas, se siguen algunas recomendaciones de la norma ISO 5496:2006, la cual ofrece una metodología para la iniciación y entrenamiento de asesores en la detección y el reconocimiento de olores. Algunas de las recomendaciones acatadas son la presentación de muestras en frascos y la utilización de recipientes de vidrio o plástico, de color y con tapa.

Los Cuadros 5.1 y 5.2 muestran las sustancias comunes que pueden ser utilizadas para la selección del panel.

Se espera que en esta evaluación los candidatos respondan de manera correcta 100% de las preguntas, sin embargo se acepta hasta un mínimo de 80% de aciertos (ICONTEC, 1997). Debe estimarse este porcentaje una vez que se ha corroborado estadísticamente que cada triada presenta al menos una muestra diferente, las sustancias que no cumplan con este criterio deben descartarse y omitirse de la evaluación. En caso de que no se alcance la cantidad de candidatos deseados para conformar el panel porque no lograron alcanzar el 80% de aciertos, se recomienda repetir las pruebas con otras sustancias de las que se presentan en los Cuadros 5.1. y 5.2. y reevaluar los valores de umbral de detección aproximados.

Cuadro 5.1. Ejemplos de sustancias para la selección del panel (Watts, Ylimaki, Jeffery, & Elías, 1992, pág. 120).

Sustancia	Olor	Olores aproximados posibles
Vinagre	Agrio, ácido acético	Encurtidos
Café	Café	Tostadura
Cebolla	Cebolla	Sulfúreo
Clavo de especia	Clavo de especia, eugenol	Especia, canela
Semilla de anís	Anetol, anís	Regaliz
Canela	Canela, eugenol	Especia, clavo de especia
Vainilla	Vainilla	Dulce
Pimienta Negra	Pimienta	Picante
Mostaza Preparada	Mostaza	Encurtidos
Cetona	Acetona	Quita esmalte
Alcohol	Alcohol, etanol	Vodka
Extracto de almendras	Almendra	Dulce
Ajo	Ajo, alicina	Sulfúreo
Limón	Limón, agrio, ácido	Fruta cítrica
Miel	Miel	Dulce

Cuadro 5.2. Materiales utilizados para el test de reconocimiento de olores básicos (Gutiérrez & Barrera, 2015, pág. 80).

Código	Material	Cantidad (g)	Código	Material	Cantidad (g)
207	Pimienta	5	568	Cebolla	5
837	Clavos	5	257	Ajo	5
931	Vinagre	5	381	Papa	5
425	Canela	5	573	Miel	5
129	Vainilla-caramelo	5	243	Limón	5
362	Café	5	674	Alcohol	5
643	Nuez moscada	5	165	Cocoa	5
619	Panela	5	852	Jabón	5
479	Apio	5			

Para la aplicación de las pruebas se preparan las sustancias la noche anterior, o a lo sumo dos noches antes, deben permanecer refrigeradas el mayor tiempo posible antes de su utilización para evitar la descomposición por calor.

Para evitar interferencias, la aplicación de las pruebas se realiza en un espacio del laboratorio libre de olores.

Se recomienda el uso de vasos y tapas plásticas para la colocación de las sustancias, ya que en caso de que hubiera compuestos volátiles, estos se acumularían en el recipiente y al destapar el panelista percibiría todo el olor (Watts, Ylimaki, Jeffery, & Elías, 1992).

Las pruebas se aplican a no más de cuatro panelistas a la vez, estos pasan por cada estación de olor, oliendo cada triada siempre de izquierda a derecha; no se aconseja evaluar más de cinco sustancias por sesión, y se recomienda que las sesiones cuenten con una separación de no menos de cuatro horas.

Para la prueba de detección de estímulo, se tienen únicamente dos escenarios: o se acierta cuál vaso es diferente en la triada o se erra, ambas son "(...) categorías mutuamente excluyentes y colectivamente exhaustivas (...)" (Berenson & Levine, 1996, pág. 252), además el resultado de una observación es completamente independiente del resultado de cualquier otra, y la probabilidad de éxito en cada observación es la misma: 1/3. Por tal razón, se utiliza una distribución binomial para la evaluación de los resultados, ya que esta distribución

de probabilidad discreta además de contar con las características ya mencionadas, presenta como variable aleatoria el conteo del número de éxitos en el número de ensayos, es decir, para este experimento, el número total de aciertos dentro del total de panelistas evaluados para cada una de las sustancias de prueba. Dentro de la tabla de distribución binomial, mostrada en el Anexo 7, el número de éxitos (la cantidad de panelistas que acertaron en cada triada), se representa por la letra "X"; y el número total de participantes se representa con la letra "n".

Para un nivel de significancia del 5%, se considera que existe al menos una muestra diferente en cada triada cuando el valor en la tabla binomial del cruce de "X" y "n" correspondiente, sea igual o menor a 0,05 (Watts, Ylimaki, Jeffery, & Elías, 1992).

Una vez realizadas las pruebas se pasa al proceso de entrenamiento, para esta etapa se puede utilizar la misma metodología del proceso de pruebas, haciendo uso de un mayor número de materiales individuales y combinando dos o más, o se puede hacer uso únicamente del material a evaluar.

5.4. Metodología para el entrenamiento del panel

El entrenamiento del panel persigue: estandarizar, mejorar y estabilizar la actuación de cada individuo, familiarizar a los jueces con la metodología sensorial y lograr consistencia entre los juicios de cada panelista (Fermín, Venero, Conchado, García, & Álvarez, 2009).

Al entrenar el panel, se debe enseñar a los evaluadores a aspirar la muestra por periodos cortos y no hacerlo demasiadas veces, para evitar que se confundan y fatiguen (ICONTEC, 1997).

La evaluación de las muestras de GLP durante el proceso de entrenamiento se hace, según el criterio de aceptación de la norma EN 589:2008+A1:2012; a un único lote, en una sola concentración y realizando dos repeticiones. La

determinación de si los objetivos del entrenamiento se alcanzan se hace de manera conjunta con los panelistas, analizando si se tiene un criterio común.

Ya que en esta metodología el instrumento de medición es la nariz humana, es importante evaluar periódicamente las capacidades sensoriales de los jueces; por ejemplo con una prueba como la utilizada para el proceso de selección y estableciendo un porcentaje mínimo de aciertos como índice de aceptación.

También se considera importante realizar el proceso de reclutamiento, selección y entrenamiento de nuevos panelistas para contar con un mayor número de opciones para realizar las pruebas.

5.5. Ejecución de la medición organoléptica de la mezcla aire-GLP.

Para realizar esta medición, la norma europea EN 589:2008+A1:2012 solicita como mínimo tres observadores para que el resultado tenga validez. Inicialmente, se debe corroborar que el equipo funciona adecuadamente y que se cuenta con las fuentes de aire y GLP, una vez hecho lo anterior se pasa aire libre de olores por todo el equipo para observar que no existan fugas y eliminar cualquier olor residual que pudiera existir en el aparato.

Los miembros del panel se deben dirigir a la habitación de pruebas al menos 15 minutos antes de iniciarse las mediciones, con el fin de aclimatarse a las condiciones de la misma, además se aprovecha este tiempo para recordarles las instrucciones básicas para realizar la medición y entregarles una hoja de registro para anotar los resultados de la prueba.

Según la norma europea EN 589:2008+A1:2012, si todos los observadores consultados opinan que el olor es característico y desagradable, el lote evaluado cumple con EN 589.

Por otra parte la norma india IS.1448.75.1968 ofrece una escala de evaluación como la siguiente:

0: No se detecta olor.

1: Muy débil, pero hay olor perceptible.

2: Olor fácilmente detectable.

De acuerdo con esta, los tres panelistas deben escoger una de las tres opciones, y sus resultados se promedian; se reporta el número entero más cercano al promedio obtenido.

Capítulo 6. Selección y preparación del panel

6.1. Selección del panel

Una vez que el Laboratorio de Control de Calidad presentó a las personas con disponibilidad para realizar todo el proceso de conformación del panel y medición organoléptica de la mezcla aire-GLP, se procedió a aplicar las pruebas de selección a estas ocho personas. En el Cuadro 6.1. se presentan las características más importantes de estas.

Cuadro 6.1. Características de las personas elegidas para las pruebas de selección del panel.

Características	Cantidad de personas
Sexo	Mujeres: 2 Hombres: 6
Edad	De 20 a 30 años: 1 De 30 a 40 años: 2 De 40 a 50 años: 2 Mayor a 50 años: 3
Enfermedades sufridas	Rinitis: 1 Gripes frecuentes: 2
Fumadores	0
Participación previa en un panel sensorial	2

Las pruebas de selección se realizaron con: vinagre, café, clavo de olor, canela, vainilla, alcohol, ajo, limón, miel y romero, este último se eligió dado que su olor es más diferenciable en comparación a la pimienta, el extracto de almendra y la nuez moscada, según las pruebas hechas para la determinación de umbrales de olor aproximados. Estas pruebas se realizaron dado que, según lo explicado en el apartado 5.3., no es posible aplicar una prueba de tipo triangular si no se conoce el umbral de detección aproximado de las diferentes sustancias.

Para cada una de las sustancias elegidas se preparó una solución de trabajo (ST), a partir de la cual se hicieron las disoluciones para determinar los

umbrales de olor aproximados; en la Tabla 6.1., se describe el proceso de elaboración de estas soluciones.

Tabla 6.1. Descripción del proceso de preparación de las diez sustancias a utilizar en la selección de panelistas.

Sustancia	Concentración	Preparación de solución concentrada	Solución de trabajo
Canela	14,2 g de canela en astilla en 150 mL de agua	Colocar la canela y el agua en un recipiente apto para calentarse, llevar a ebullición, disminuir la temperatura y esperar 3 minutos más; mantener siempre tapado.	Tomar 30 mL de la solución de canela concentrada y aforar a 200 mL, colocar en una botella identificada como "Sustancia 1. Solución de trabajo"
Clavo de olor	7,1 g de clavo de olor en 150 mL de agua	Colocar el clavo de olor y el agua en un recipiente apto para calentarse, llevar a ebullición, disminuir la temperatura y esperar 3 minutos más; mantener siempre tapado.	Tomar 50 mL de la solución de clavo de olor concentrada y aforar a 200 mL, colocar en una botella identificada como "Sustancia 2. Solución de trabajo"
Alcohol	-----	-----	Tomar 30 g (~50 mL) de alcohol y aforar a 200 mL, colocar en una botella identificada como "Sustancia 3. Solución de trabajo"

Tabla 6.1. (continuación). Descripción del proceso de preparación de las diez sustancias a utilizar en la selección de panelistas.

Sustancia	Concentración	Preparación de solución concentrada	Solución de trabajo
Café	50 g de café en 500 mL de agua.	Colocar en el "coffeemaker" y esperar a que esté listo.	Tomar 50 mL de la solución de café concentrada y aforar a 200 mL, colocar en una botella identificada como "Sustancia 4. Solución de trabajo"
Romero	14,2 g de romero seco en 150 mL de agua	Colocar el romero y el agua en un recipiente apto para calentarse, llevar a ebullición, disminuir la temperatura y esperar 3 minutos más; mantener siempre tapado.	Tomar 30 mL de la solución de romero concentrada y aforar a 200 mL, colocar en una botella identificada como "Sustancia 5. Solución de trabajo"
Miel de abeja	15 g de miel de abeja en 150 mL de agua.	Agitar constantemente hasta formar una mezcla homogénea.	Tomar 150 mL de la solución de miel concentrada y aforar a 200 mL, colocar en una botella identificada como "Sustancia 6. Solución de trabajo"
Vinagre	-----	-----	Tomar 200 mL de vinagre al 4% y colocarlos en una botella identificada como "Sustancia 7. Solución de trabajo"

Tabla 6.1. (continuación). Descripción del proceso de preparación de las diez sustancias a utilizar en la selección de panelistas.

Sustancia	Concentración	Preparación de solución concentrada	Solución de trabajo
Limón	-----	-----	Tomar 11,03 g (~10mL) de esencia de limón hidrosoluble, y aforar a 200 mL, colocar en una botella identificada como “Sustancia 8. Solución de trabajo”
Ajo	22 g de ajo, en 150 mL de agua.	Triturar los ajos, colocarlo junto con el agua en un recipiente apto para calentarse, llevar a ebullición, disminuir la temperatura y esperar 3 minutos más; mantener siempre tapado.	Tomar 30 mL de la solución de ajo concentrada y aforar a 200 mL, colocar en una botella identificada como “Sustancia 9. Solución de trabajo”
Vainilla	-----	-----	Tomar 14,68 g (~11 mL) de vainilla y aforar a 200 mL, colocar en una botella identificada como “Sustancia 10. Solución de trabajo”

Para la determinación del umbral aproximado de detección de olor, se inició con una concentración muy baja de cada sustancia y se le solicitó a tres personas que eligieran entre tres vasos con agua, el único que tuviera un olor distinto. Si al menos una de las personas fallaba en la selección del vaso con olor, entonces se preparaba una solución con el doble de la concentración y se

procedía de la misma manera hasta que las tres personas acertaran. Este valor de concentración se estableció como el umbral de olor aproximado.

Posteriormente se les volvió a aplicar la prueba con la concentración que se determinó como umbral de olor aproximado para cada sustancia, para cerciorarse de que ningún panelista acertó por casualidad. Si alguno hubiese fallado en esta segunda prueba, se inicia de nuevo el proceso desde una concentración muy baja. Al final cuando se determinaron todos los umbrales aproximados, se realizó una última prueba con dos veces la concentración determinada como umbral para cada sustancia para asegurarse que los panelistas podían identificarlas con facilidad.

En el Tabla 6.2., se presentan las concentraciones determinadas como umbral para cada sustancia y las concentraciones que se utilizaron para la prueba de identificación de olores con el objetivo de seleccionar el panel.

Tabla 6.2. Concentraciones de umbral de detección aproximado para cada sustancia y volúmenes establecidos para la presentación de las sustancias a cada panelista.

Sustancia	Concentración umbral de detección aproximado	Concentración para prueba de identificación	Presentación para las pruebas
1. Canela	0,11 mg/mL	0,22 mg/mL	1,6 mL de la ST/100 mL de agua
2. Clavo de olor	0,07 mg/mL	0,14 mg/mL	1,2 mL de la ST/100 mL de agua
3. Alcohol	0,30 mg/mL	0,60 mg/mL	0,4 mL de la ST/100 mL de agua
4. Café	0,34 mg/mL	0,68 mg/mL	2,8 mL de la ST/100 mL de agua
5. Romero	0,085 mg/mL	0,17 mg/mL	1,2 mL de la ST/100 mL de agua

Tabla 6.2. (continuación) Concentraciones de umbral de detección aproximado para cada sustancia y volúmenes establecidos para la presentación de las sustancias a cada panelista.

Sustancia	Concentración umbral de detección aproximado	Concentración para prueba de identificación	Presentación para las pruebas
6. Miel	1,16 mg/mL	2,32 mg/mL	3,2 mL de la ST/100 mL de agua
7. Vinagre	0,004 mL/mL	0,008 mL/mL	8 mL de la ST/100 mL de agua
8. Limón	0,028 mg/mL	0,056 mg/mL	0,1 mL de la ST/100 mL de agua
9. Ajo	0,22 mg/mL	0,44 mg/mL	2,0 mL de la ST/100 mL de agua
10. Vainilla	0,29 mg/mL	0,58 mg/mL	0,8 mL de la ST/100 mL de agua

Se utilizó una probeta para la medición de los volúmenes de agua necesarios para agregar a cada uno de los vasos, y las sustancias de trabajo se colocaron con jeringas individuales de 6 mL en los vasos designados, al menos 30 minutos antes de que fueran a olerse. Todos los vasos y tapas eran iguales y se identificaron con una etiqueta de tres caracteres, el primero era el número de sustancia, el segundo siempre fue un uno, y el tercero el número de muestra, por ejemplo la muestra “B” de romero, estaba identificada como: “51B”.

La elección de la aleatorización de las muestras se hizo con la función “ALEATORIO()” de Excel para 6 opciones posibles: AAB, ABA, BAB, BAA, ABB, BBA; donde “A” representa el (los) vaso(s) con la sustancia de trabajo y “B” la(s) muestra(s) blanco.

Cuando la sustancia a evaluar tenía color y marcaba una diferencia visual significativa entre los tres vasos de una misma triada, se colocó una toalla de cocina blanca sobre la tapa para indicarle al panelista que, en este bloque, en el momento que destapara cada uno de los vasos debía cerrar sus ojos. Este fue el caso del café y la vainilla.

A cada panelista se le entregó una hoja al ingresar a la sala, mientras se le explicaba el objetivo de las pruebas y el procedimiento a seguir para la distinción e identificación de cada olor, este podía ir llenando la información personal que ahí se le solicitaba, esta información puede verse en el Anexo 2.

En cuanto a decidir si existía al menos un recipiente diferente en cada grupo de sustancias, se escogió un nivel de significancia del 5%, por lo que se consideró que existe al menos una muestra diferente en cada triada cuando el valor en la tabla binomial del cruce de “X” y “n” correspondiente, es igual o menor a 0,05 (Watts, Ylimaki, Jeffery, & Elías, 1992). La cantidad de aciertos obtenidos para cada sustancia se muestra en la Figura 6.1.

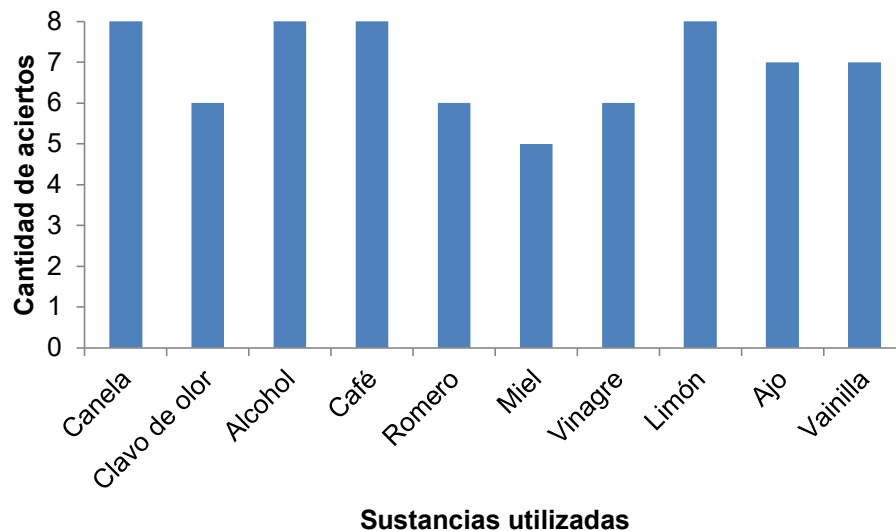


Figura 6.1. Cantidad de aciertos para cada sustancia utilizada en la selección del panel.

El número de máximo de aciertos posibles era ocho, como puede verse en la figura anterior se consiguió este valor con cuatro de las sustancias: canela, alcohol, café y limón; para el ajo y la vainilla se consiguieron siete aciertos, para un nivel de significancia de 0,24%; en el caso del clavo de olor, romero y vinagre se alcanzó un nivel de significancia del 1,71% para un total de seis aciertos. Por

último se encuentra la miel, la cual con un nivel de significancia de 6,83% se descartó de los resultados de selección del panel.

Ahora bien, para evaluar directamente el desempeño de los posibles panelistas, se otorgó un punto a la distinción correcta de la muestra en cada triada, un punto a la correcta identificación de cada sustancia y medio punto en caso de no lograr identificar correctamente pero hacer una observación aproximada; para un total de 18 puntos posibles (dos puntos para cada una de las nueve sustancias evaluadas, una vez descartada la miel). Como se dijo anteriormente, se seleccionaron las personas que consiguieron como mínimo un 80%, es decir, al menos 14,5 puntos.

En la Figura 6.2., se presentan los resultados obtenidos por cada juez de manera porcentual en las pruebas de diferenciación e identificación, así como el resultado global.

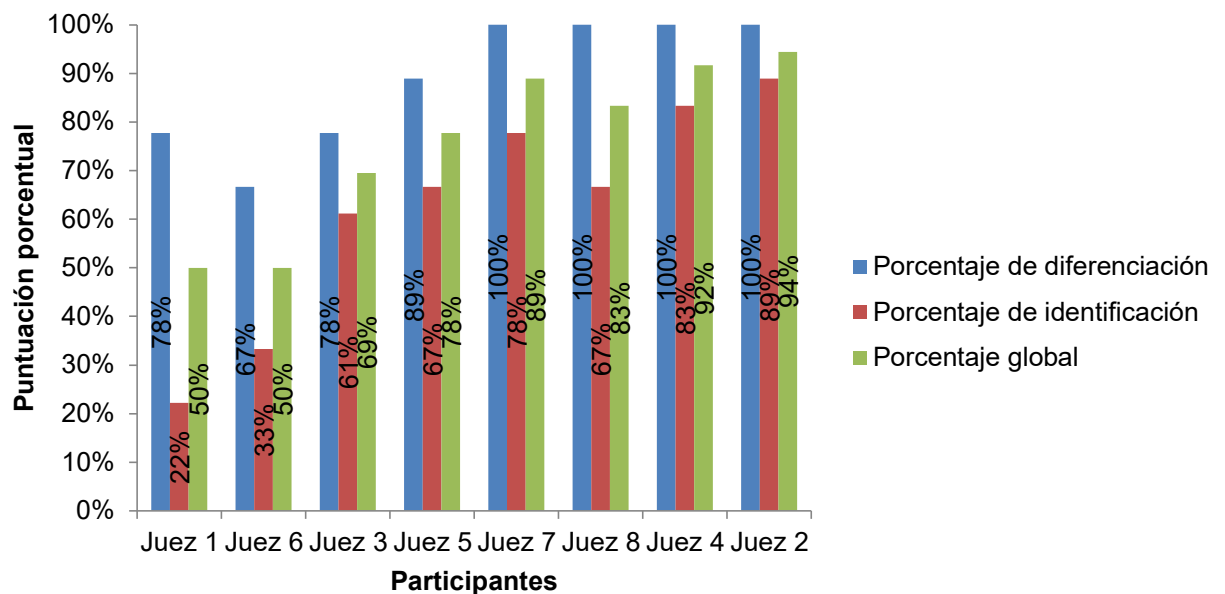


Figura 6.2. Resultados porcentuales para las pruebas de diferenciación, identificación y calificación global por juez.

En la figura anterior puede verse como casi todos los jueces obtuvieron un porcentaje mayor a 70% en las pruebas de diferenciación, mientras que ni siquiera el 50% de los jueces lograron lo mismo en las pruebas de identificación; y al

ponderar ambos porcentajes solo cuatro jueces lograron alcanzar un porcentaje mayor al 80%.

Si consideramos que el objetivo de la prueba final es diferenciar muestras con GLP de otras con solamente aire, podríamos considerar solo los porcentajes de diferenciación y tendríamos cinco posibles jueces para la siguiente etapa. Sin embargo para ser más selectivos se escoge para la etapa de entrenamiento únicamente a los jueces: 7, 8, 4 y 2.

6.2. Entrenamiento del panel

Se realizaron 4 sesiones de entrenamiento del panel, la primera consistió en una charla para explicar los objetivos del entrenamiento, medidas de seguridad, técnicas para la medición organoléptica y funcionamiento del equipo; las demás sesiones consistieron en pruebas con el equipo de medición organoléptica.

En esta primera sesión, se les entregó a los panelistas una hoja de información como la que se muestra en el Anexo 4. Se hizo especial énfasis en que, de manera orientativa, se considera que un trabajador nunca superará el límite de exposición ocupacional para el GLP si realiza tres mediciones de 10 segundos dos veces por hora en una jornada de ocho horas (AENOR, 2012).

Inicialmente se probó el equipo únicamente con aire, los panelistas observaron el funcionamiento del mismo, y experimentaron la cantidad de aire que salía por las mascarillas, posteriormente se analizó la primera muestra de GLP, el lote número (08)2017-0117-7710, en adelante referido como "lote 08", con una concentración de mercaptanos de (16 ± 3) mg/L, según el método colorimétrico ASTM D-5305; en únicamente una concentración del 20% del L.I.I. en el aire. Las características generales de este lote se presentan en la primera columna del Cuadro A.8.

A continuación se presentan en la Figura 6.3, Figura 6.4 y Figura 6.5; los resultados obtenidos en cada sesión.

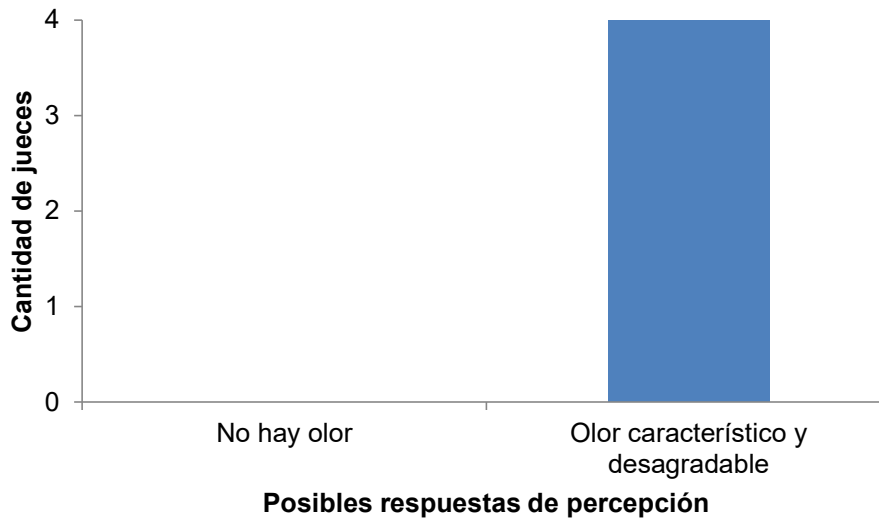


Figura 6.3. Resultado de la cantidad de jueces que respondieron que la muestra no presentaba olor y de la cantidad que respondieron que presentaba olor característico y desagradable; durante la segunda sesión de entrenamiento.

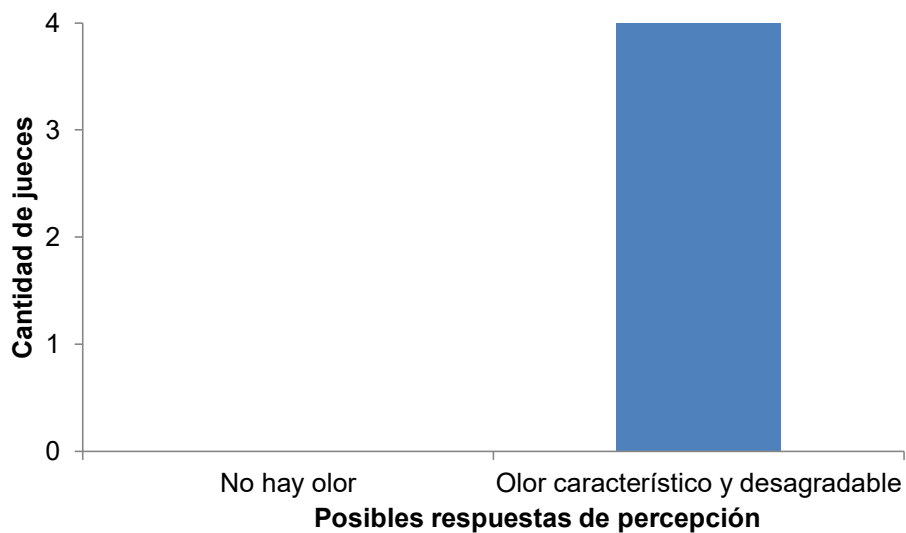


Figura 6.4. Resultado de la cantidad de jueces que respondieron que la muestra no presentaba olor y de la cantidad que respondieron que presentaba olor característico y desagradable; durante la tercera sesión de entrenamiento.

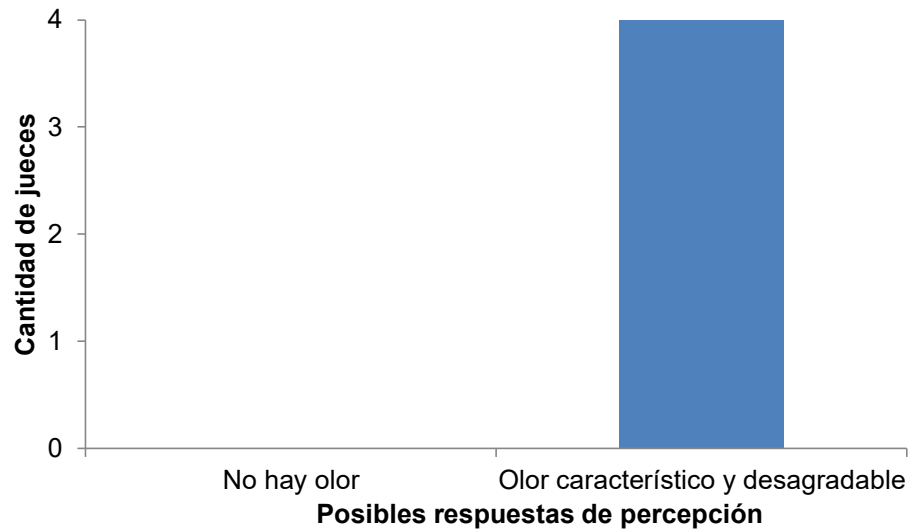


Figura 6.5. Resultado de la cantidad de jueces que respondieron que la muestra no presentaba olor y de la cantidad que respondieron que presentaba olor característico y desagradable; durante la cuarta sesión de entrenamiento.

Como puede observarse en las tres figuras anteriores, para los cuatro jueces que participaron del entrenamiento, el olor evaluado les resultó característico y desagradable en todas las sesiones y en cada una de las repeticiones.

Dado que, en estas tres sesiones los panelistas tuvieron criterios iguales y no hubo dudas, se dio por terminado el entrenamiento y se procedió a la ejecución de la medición organoléptica. Se recomienda que si los juicios de los panelistas varían mucho entre sí, o entre las repeticiones de un mismo panelista; se realicen más sesiones de entrenamiento.

Capítulo 7. Resultados experimentales

Inicialmente, se conectó el equipo para la medición de olor a tierra, se corroboró que estuviera completo, que el generador de aire funcionara correctamente y que el cilindro para muestra de gas se encontrara debidamente conectado a la entrada; además se realizó una inspección visual de todo el aparato (válvulas, conexiones, etc.) para evitar fugas; por higiene se limpiaron las mascarillas con alcohol y se corrió aire cero a través de estas para asegurar que no existiera ningún olor residual. Además se revisa, y se sugiere seguir haciéndolo, que la presión de entrada y la de salida no presentara diferencias significativas con un controlador y un módulo de presión; esto como forma de controlar que no existan fugas.

Una vez que el equipo se encuentra revisado y listo para usarse, se pasa a tres de los cuatro panelistas que fueron entrenados al lugar de pruebas con el fin de que se aclimaten a las condiciones del laboratorio; se les recuerda que la evaluación a realizar es la misma llevada a cabo durante el entrenamiento, con la excepción de que esta vez se evalúan más lotes y con una repetición más cada uno.

Además, como un ejercicio de observación, se incluye en la hoja de registro para anotar los resultados, la escala de evaluación de la norma IS.1448.75.1968; con el fin de que los panelistas pudieran calificar la intensidad con la que percibieron el olor de los diferentes lotes.

Se evaluaron 6 lotes de GLP diferentes, a una concentración del 20% del límite inferior de inflamabilidad en el aire y una muestra blanco. Los lotes evaluados son los que se presentan en el Cuadro 7.1.

Cuadro 7.1. Identificación de los lotes de GLP evaluados.

Número de lote	Codificación de muestra	Fecha de muestreo	Número de certificado
(07)2017-0116-771	Lote 07	2017-01-16	204M17
(08)2017-0117-7710	Lote 08	2017-01-17	219M17
(09)2017-0119-7711	Lote 09	2017-01-19	241M17
(18)2017-0214-771	Lote 18	2017-02-14	666M17
(19)2017-0216-7711	Lote 19	2017-02-16	687M17
(20)2017-0217-7710	Lote 20	2017-02-17	717M17

A estos lotes además de la prueba organoléptica y según la disponibilidad de pruebas en el laboratorio, se les analizó la cantidad de mercaptano por el método colorimétrico ASTM D-5305, así como la composición por el método cromatográfico ASTM D-2163. Las características generales de estos lotes se presentan en los Cuadros del A.6 al A.11., respectivamente. A continuación se desglosan los resultados obtenidos con cada uno de estos métodos:

7.1. Método organoléptico

Para todas las muestras blanco evaluadas, es decir, aquellas muestras con un 100% en volumen de aire, el resultado obtenido fue que para los tres panelistas no existía ningún olor presente. Además respecto al ejercicio de observación planteado, para evaluar en términos de intensidad de olor cada una de las mezclas aire-GLP, basado en la norma IS.1448.75.1968; el promedio obtenido con cada una de las repeticiones para la percepción de cada uno de los panelistas para los seis lotes analizados, se muestra en la Figura 7.1.

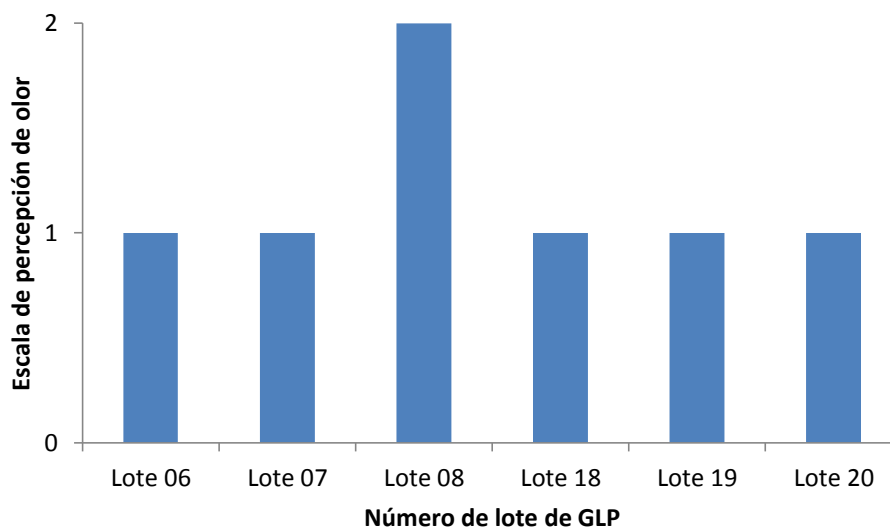


Figura 7.1. Promedio de las respuestas de tres panelistas en tres repeticiones a la intensidad del olor basado en la norma IS.1448.75.1968.

En la figura anterior vemos como todos los lotes analizados presentan como mínimo un olor que los panelistas califican como perceptible aunque débil; además en el caso del lote 08 el olor se percibe como fácilmente detectable. Por lo anterior, puede decirse que los seis lotes cumplieron con lo esperado en esta prueba, ya que para los tres panelistas consultados todos los lotes en cada una de sus repeticiones presentaron un olor característico y desagradable.

7.2. Método colorimétrico, ASTM D-5305

Con el método colorimétrico ASTM D-5305, se esperaba obtener una concentración de mercaptano de (12-24) mg/L de acuerdo con el límite de especificación del Reglamento Técnico Centroamericano. A continuación, se presenta la concentración de mercaptanos para los lotes de GLP analizados; todos con una incertidumbre de ± 3 mg/L.

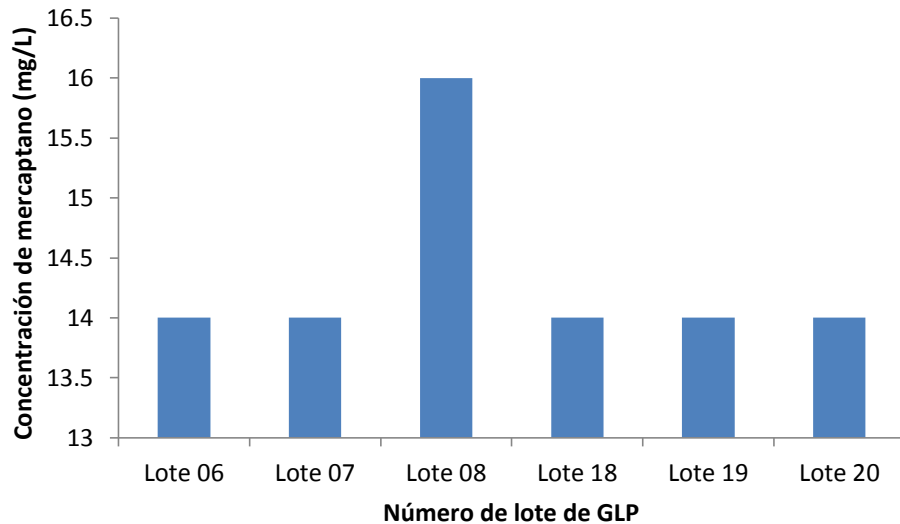


Figura 7.2. Concentración de mercaptanos obtenida con el método colorimétrico ASTM D-5305, para los seis lotes analizados.

Los seis lotes se encontraron en el intervalo de concentración de (12-24) mg/L, cumpliendo así con la normativa. Ahora bien, si se compara el gráfico de la concentración de mercaptano obtenida mediante la norma ASTM D-5305 y el de la escala de percepción de olor de los panelistas (Figura 7.1. y Figura 7.2.) puede apreciarse como un cambio de concentración de los mercaptanos en el rango permitido por la norma (12-24) mg/L, es percibido por la nariz humana; tal como lo muestra la tercera barra de ambos gráficos, correspondiente al lote 08.

7.3. Método cromatográfico, ASTM D-2163

Con el método cromatográfico ASTM D-2163 se esperaba obtener otros compuestos, además del propano y butano, que estuvieran en la mezcla GLP; para el caso de la Figura 7.3. sólo se muestran los compuestos de mayor importancia, no obstante, en el apéndice de Datos Experimentales, se presentan todos los compuestos encontrados; además es importante destacar que la concentración de butano no debe superar el 40% en volumen de la mezcla para

cumplir con la normativa (COMIECO, 2005). En las Figura 7.3; se muestran las composiciones de los lotes 06, 07, 08, 18, 19 y 20; respectivamente.

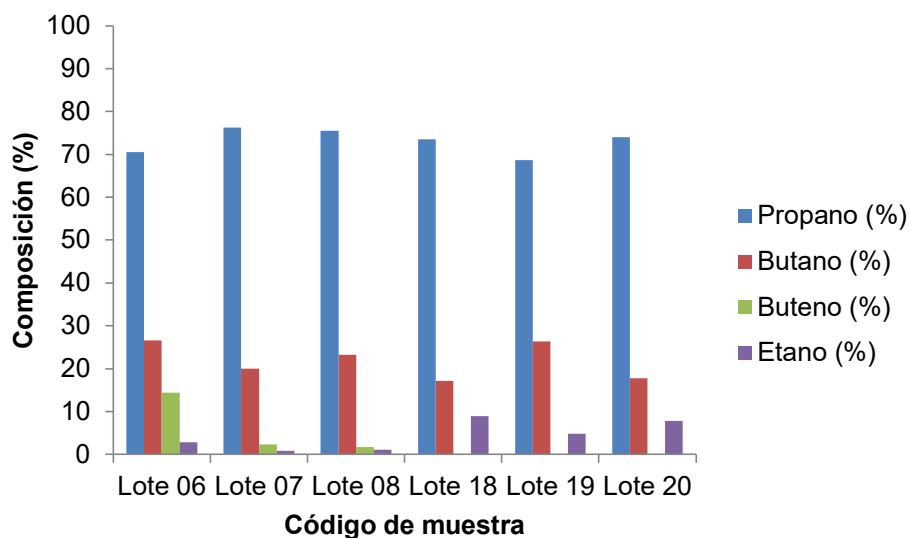


Figura 7.3. Composición de los lotes de GLP analizados, obtenidos mediante cromatografía con el método ASTM D-2163.

Puede verse en la composición de los lotes, que se cumple con lo esperado según la reglamentación para la concentración de butano; esta se encontró entre 17,53% y 26,57%, el propano por otra parte, se encontró entre 68,70% y 76,25%. Además, se observó como en tres de los lotes el tercer compuesto en importancia es el etano, mientras que en los otros tres es el buteno; estas variaciones en los porcentajes de estos compuestos pueden deberse a los diferentes proveedores de GLP a los que RECOPE les compra.

7.4. Comparación de métodos utilizados

Adicional a los análisis ya nombrados, se hizo para los lotes 18, 19 y 20; una cromatografía, basada en la norma ASTM D-2163 para la detección de compuestos azufrados y una detección de azufre elemental por medio del analizador Analytik Jena.

Los datos obtenidos mediante esta cromatografía se muestran en los Cuadros A.12, A.13 y A.14; en la Figura 7.4 puede verse como los únicos compuestos azufrados detectados por el cromatógrafo fueron: sulfuro de hidrógeno, sulfuro de dimetilo, etil mercaptano, metil mercaptano y el sulfuro de carbonilo/dióxido de azufre; estos compuestos no fueron detectados en ninguno de los lotes en más de 3,93 mg/L.

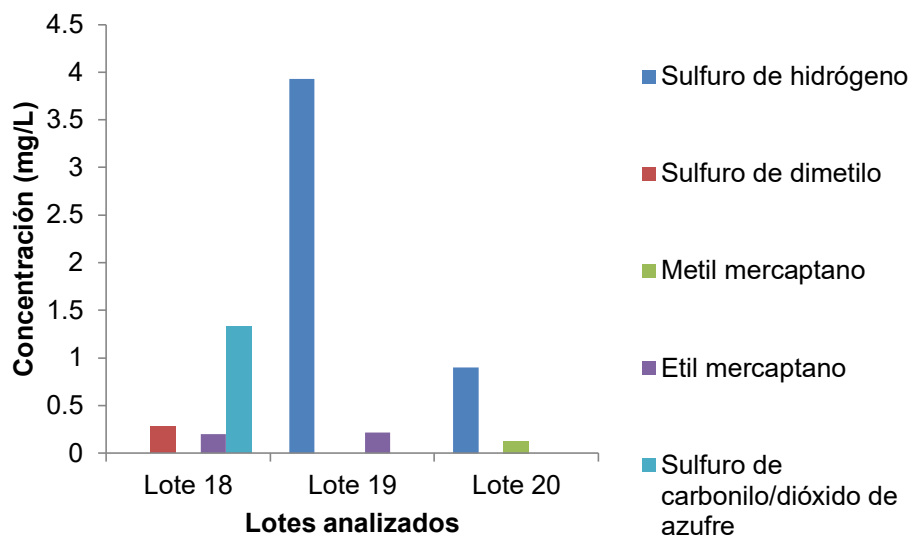


Figura 7.4. Compuestos azufrados obtenidos mediante cromatografía en los lotes 18, 19 y 20.

Dados los resultados del gráfico anterior, y sobre todo el valor del pico de etil mercaptano que es el compuesto de interés; se solicitaron resultados de otros lotes a los que anteriormente se les hubiera practicado esta prueba, en estos se observó que en ninguna de las pruebas realizadas la concentración de etil mercaptano fue mayor a 4 mg/L.

Es por lo anterior, que el método cromatográfico para medir especies azufradas en una matriz de propano, butano o GLP, no puede considerarse en este momento como un método válido para asegurar el olor del GLP.

Como se mencionó anteriormente, también se hizo una detección de azufre elemental, en este se obtuvieron concentraciones de (26-49) mg/L, con incertidumbres de hasta 17 mg/L; lo cual indica que además de los 14 mg/L de etil mercaptano identificado mediante la norma ASTM D-5305, los cuales corresponden a aproximadamente 8,39 mg de azufre elemental utilizando los pesos moleculares de ambos compuestos para hacer una relación estequiométrica; existen otros compuestos azufrados en el GLP, como los detectados por el cromatógrafo, aunque estos no necesariamente generen un olor perceptible.

Por último, se presentan en el Cuadro 7.2. los cuatro métodos utilizados para detectar compuestos azufrados y específicamente el etil mercaptano en los lotes 18, 19 y 20

Cuadro 7.2. Métodos utilizados para la detección de compuestos azufrados, específicamente etil mercaptano.

Pruebas realizadas	Lotes		
	18	19	20
ASTM D-5305 (etil mercaptano) Método organoléptico (etil mercaptano) Método cromatográfico (etil mercaptano)	(14 ± 3) mg/L	(14 ± 3) mg/L	(14 ± 3) mg/L
Método cromatográfico (etil mercaptano) Método cromatográfico (compuestos azufrados totales) Azufre elemental (azufre total)	olor característico y desagradable	olor característico y desagradable	olor característico y desagradable
	0,20 mg/L	0,22 mg/L	0,13 mg/L*
	1,80 mg/L	4,16 mg/L	2,54 mg/L
	(27,78 ± 9,97) mg/L	(26,33 ± 17,14) mg/L	(49,73 ± 0,31) mg/L

*Corresponde a metil mercaptano, este lote no detectó etil mercaptano.

Como puede verse, únicamente es posible correlacionar el método colorimétrico ASTM D-5305, con el método organoléptico propuesto en este proyecto; y ya que el método colorimétrico no es 100% específico para etil mercaptano, se considera que para asegurar el olor de la muestra el método más recomendable es el organoléptico.

Capítulo 8. Conclusiones y recomendaciones

Conclusiones

- El límite inferior de inflamabilidad del GLP que RECOPE importa, caracterizado en este proyecto es de 1,94%, con una desviación estándar asociada de 0,021.
- El equipo dimensionado y construido permite crear mezclas aire-GLP en una concentración de GLP del 20% del límite inferior de inflamabilidad en el aire, cumpliendo así con la mezcla requerida según NFPA 58.
- El protocolo desarrollado permite obtener resultados satisfactorios al compararlos con los arrojados por el método colorimétrico ASTM D-5305.
- El método cromatográfico para medir especies azufradas en una matriz de propano, butano o GLP de RECOPE, no puede considerarse en este momento como un método válido para asegurar el olor del GLP.

Recomendaciones

- Utilizar el método organoléptico como método auxiliar al ya existente en RECOPE, ya que es el único de los evaluados en este proyecto que detecta la presencia o no de olor.
- Continuar con el proceso de implementación del método cromatográfico para medir especies azufradas en una matriz de propano, butano o GLP, para sustituir el método colorimétrico ASTM D-5305, al ser el primero más específico.
- Rotar periódicamente al personal que realiza las mediciones organolépticas como medida de seguridad.
- No sobrepasar tres mediciones organolépticas de 10 segundos, cada dos horas en una jornada de ocho horas.
- Evaluar si el tiempo de almacenamiento en un cilindro de muestra afecta de manera significativa la medición de olor mediante el método organoléptico.

Nomenclatura

C	concentración, porcentaje volumen.
CL ₅₀	concentración letal media, adim
L.I.I.	límite inferior de inflamabilidad, porcentaje volumen
L.S.I.	límite superior de inflamabilidad, porcentaje volumen
Q	flujo, L/min o L/h
ST	solución de trabajo, adim
vol	volumen, adim
μ	Media poblacional, adim
σ	Desviación estándar poblacional, adim

subíndices

1	valor 1
2	valor 2
N	normal
abs	absoluto
n	n-ésimo valor

Referencias

- Abelló Linde. (2012). *Manipulación del gas licuado de petróleo*. Recuperado el 18 de Septiembre de 2014, de [www.abellolinde.es/internet.lg.lg.esp/es/images/CS_14_%20v%2012%20\(manipulaci%C3%B3n%20del%20gas%20licuado%20del%20petr%C3%B3leo\)316_25940.pdf](http://www.abellolinde.es/internet.lg.lg.esp/es/images/CS_14_%20v%2012%20(manipulaci%C3%B3n%20del%20gas%20licuado%20del%20petr%C3%B3leo)316_25940.pdf)
- AENOR. (2012). *EN-589: Combustibles para automoción, GLP. Requisitos y métodos de ensayo*. Madrid.
- AOGLP . (s.f.). *Asociación Española de Operadores de Gases Licuados de Petróleo*. Recuperado el 17 de Setiembre de 2014, de Origen del gas licuado:
www.aoglp.com/index.php?option=com_content&view=article&id=75&Itemid=80
- ASTM. (1997). *ASTM D-5305: Standard Test Method for Determination of Ethyl Mercaptan in LP-Gas Vapor (Reapproved 2007 ed.)*. Pennsylvania: ASTM Internacional.
- ASTM. (2011). *E679-04: Standard Practice for Determination of Odor and Taste Thresholds by a Forced-Choice Ascending Concentration Series Method of Limits*. Pensilvania: ASTM Internacional.
- Barquero, M. (2006). *Principios y aplicaciones de la cromatografía de gases* (Primera ed.). San José: UCR.
- Berenson, M., & Levine, D. (1996). Algunas distribuciones importantes de probabilidad discreta. En *Estadística básica en administración: conceptos y aplicaciones* (pág. 252). Mexico D.F.: Pearson.
- Beyer, H., & Walter, W. (1987). Compuestos alifáticos. En *Manual de Química Orgánica* (Primera ed., págs. 159-160). Barcelona: Reverté.
- Bez, G., & Contreras, R. (1997). *Diseño conceptual de un taller para la reparación y mantenimiento de recipientes estacionarios destinados al almacenamiento de GLP (Gases Licuados de Petróleo)*. Caracas: Universidad Católica Andrés Bello.

- COMIECO. (2005). *Reglamento Técnico Centroamericano. RTCA 75.01.21:05. Productos de petróleo. Gases licuados de petróleo: Propano comercial, Butano comercial y sus mezclas. Especificaciones.*
- Consejo Superior de Química. (29 de Noviembre de 2005). *Specifications for Commercial Liquid Gases.* Atenas: Ministerio de Economía y Finanzas, República Helénica.
- Dayah, M. (1997). *Tabla Periódica.* Recuperado el 15 de abril de 2017, de www.phtable.com/?lang=es
- ENAC. (2003). *Guía para la acreditación de laboratorios de análisis sensorial.* ENAC.
- Faberplast Plásticos S.L. (2017). *Muebles de metacrilato, funcionalidad y estilo.* Recuperado el 15 de abril de 2017, de blog.faberplast.net/muebles-metacrilato-funcionales/
- Fermín, N., Venero, P., Conchado, D., García, J., & Álvarez, C. (2009). Entrenamiento sensorial para la evaluación de la calidad de un jamón endiablado. *UDO Agrícola*, 640-652.
- Flores, R., & Santiago, J. (2009). Tetrahidrotiofeno: un ligando poco conocido. *ECIPERU*, 6(1), 23-25.
- Gutiérrez, N., & Barrera, O. (2015). Selección y entrenamiento de un panel en análisis sensorial de café *Coffea arabica* L. *Revista de Ciencias Agrícolas*, 32(2), 77-87.
- ICONTEC. (1997). *NTC 4129. Análisis sensorial. Guía general para la selección, entrenamiento y seguimiento de evaluadores. Parte 1. Evaluadores seleccionados.* Bogotá: ICONTEC.
- ICONTEC. (2007). *Análisis sensorial. Metodología. Guía general.* Bogotá: Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación.
- Indian Standards Institution. (1969). *IS 1448-75: Methods of test for petroleum and its products, part 75: Odour of liquefied petroleum gases.*New Delhi.
- INSHT. (1996). *NTP 379: Productos inflamables: variación de los parámetros de peligrosidad.*

- INSHT. (s.f.). *Tubos colorimétricos de lectura directa*. Recuperado el 17 de setiembre de 2014, de <http://www.insht.es/portal/site/Insht/menuitem.1f1a3bc79ab34c578c2e8884060961ca/?vgnextoid=fe79f83ac9388110VgnVCM1000000705350aRCRD&vgnnextchannel=4e88908b51593110VgnVCM100000dc0ca8c0RCRD>
- ISO. (2006). *ISO 5496: Sensory analysis-Methodology-Initiation and training of assessors in the detection and recognition of odours* (Segunda ed.). Ginebra.
- Jiménez, F. (s.f.). *La seguridad en la distribución y en la manipulación del GLP*. Recuperado el 18 de Setiembre de 2014, de www.bvsde.paho.org/bvsacd/cd46/LSI_Cap15.pdf
- Kraus, R. (s.f.). Proceso de refinado del petróleo. *Industrias químicas: petróleo y gas natural*(78), 1-25.
- NFPA. (2014). *NFPA 58: Liquefied Petroleum Gas Code*. Massachusetts: National Fire Protection Association.
- Olsen, E. (1990). Espectrofotometría, ultravioleta y visible. En *Métodos ópticos de análisis* (pág. 113). Barcelona: Reverte S.A.
- Ozores, M. (s.f.). *Cromatografía de gases*. Recuperado el 15 de enero de 2015, de www.laboratoriotecnicasinstrumentales.es/analisis-quimicos/cromatografia-de-gases
- PEMEX. (2007). *Hoja de datos de seguridad para sustancias químicas: Gas Licuado de Petróleo*. Recuperado el 18 de Setiembre de 2014, de www.gas.pemex.com/NR/...FDE6.../HojaSeguridadGasLP_v2007.pdf
- Primo, E. (1996). Compuestos de azufre monosustituídos en el carbono. En *Química orgánica básica y aplicada: de la molécula a la industria* (Primera ed., págs. 394-396). Barcelona: Reverté.
- RECOPE. (2014 a). *Manual de productos*. San José.
- RECOPE. (2014 b). *Hoja de Seguridad GLP: Gas Licuado de Petróleo*. San José.

- Ríos, A. (4 de Mayo de 2011). *El gas es la alternativa limpia con mejores perspectivas*. Recuperado el 17 de Setiembre de 2014, de energiaadebate.com/la-matriz-energetica-y-el-gas-natural/
- Sánchez, Y., González, F., Molina, O., & Guil, M. (2009). *Guía para la elaboración de protocolos* (Primera ed.). Biblioteca Las Casas.
- Secretaría de Energía del Gobierno de México. (2004). *Norma Oficial Mexicana NOM-004-SEMG-2004. Instalaciones de aprovechamiento de Gas LP. Diseño y construcción*. México D.F.: Diario Oficial de la Federación.
- Totten, G. (2003). Liquefied Petroleum Gas. En *Fuels and Lubricants Handbook* (pág. 55). ASTM.
- UTN FRBA. (2010). *Gráficos y tablas. Hidráulica general y aplicada*. Recuperado el 17 de junio de 2017, de http://www.civil.frba.utn.edu.ar/Materias/hidraulica/archivos/tablas_graficos.pdf
- Watts, B., Ylimaki, G., Jeffery, L., & Elías, L. (1992). Ottawa: Centro Internacional de Investigaciones para el Desarrollo.
- Whisman, M., Goetzinger, J., Cotton, F., Brinkman, D., & Thompson, C. (1977). *A new look at odorization levels for propane gas*. Oklahoma: United States Department of Energy.

APÉNDICES

A. Datos Experimentales

Cuadro A.1. Composición en porcentaje volumen de la mezcla comercial de 70% propano y 30% butano importada por RECOPE entre los meses de enero y julio del año 2014.

Fecha	N° Informe	Etano	Etileno	Propano	n-Butano	iso-Butano	Buteno	n-Pentano
27/05/2014	2031M14	0,62	0,00	67,71	11,59	19,87	0,21	-
27/05/2014	2032M14	0,80	0,00	68,40	11,06	19,53	0,18	-
07/06/2014	2200M14	0,48	0,01	66,30	11,96	21,10	0,00	0,19
15/06/2014	2316M14	1,52	-	70,90	9,80	17,63	0,15	0,00
15/06/2014	2317M14	0,48	-	65,00	12,73	21,55	0,21	0,00
24/06/2014	2418M14	0,65	0,00	67,30	19,53	12,37	0,00	0,12
24/06/2014	2419M14	0,69	0,00	67,10	19,67	12,50	0,00	-

Cuadro A.2. Límites de inflamabilidad teóricos para los compuestos del GLP importado por RECOPE.

Compuesto	Límite inferior de inflamabilidad (L.I.I.) (% v/v)	Límite superior de inflamabilidad (L.S.I.) (% v/v)
Etano	3,0	12,4
Etileno	2,7	36,0
Propano	2,1	9,5
n-Butano	1,9	8,5
iso-Butano	1,5	9,4
Buteno	1,7	9,7
n-Pentano	1,4	7,8

Cuadro A.3. Concentración de oxígeno a la entrada y la salida del mezclador variando el flujo de GLP.

Q _{Aire} (L/h)	Q _{GLP} (L/h)	O ₂ (%) entrada	O ₂ (%) salida
400	0,0	20,9	20,9
415	1,6	20,9	20,5
400	2,0	20,9	20,3
400	3,0	20,9	19,7
400	4,0	20,9	19,3

Cuadro A.4. Puntaje obtenido en el proceso de selección para cada juez con cada una de las muestras.

N° de muestra	Panelistas							
	Juez 1	Juez 2	Juez 3	Juez 4	Juez 5	Juez 6	Juez 7	Juez 8
1	1,5	2,0	1,0	2,0	1,5	1,0	2,0	2,0
2	1,5	2,0	0,5	2,0	2,0	0,0	2,0	1,0
3	1,0	2,0	2,0	2,0	1,0	2,0	2,0	2,0
4	1,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
5	1,0	1,0	1,0	1,0	0,5	0,5	2,0	1,0
6	0,0	1,5	1,5	1,5	0,5	1,0	0,0	1,0
7	0,5	2,0	1,0	2,0	1,5	1,0	2,0	2,0
8	1,0	2,0	1,5	2,0	2,0	1,0	2,0	2,0
9	0,5	2,0	1,5	1,5	1,5	1,5	1,0	2,0
0	1,0	2,0	2,0	2,0	2,0	0,0	1,0	1,0

Cuadro A.5. Número de aciertos por sustancia evaluada en el proceso de selección de los jueces

Sustancia	N° de aciertos
Canela	8
Clavo de olor	6
Alcohol	8
Café	8
Romero	6
Miel	5
Vinagre	6
Limón	8
Ajo	7
Vainilla	7

Cuadro A.6. Resultados del informe de pruebas de laboratorio realizadas al lote (06)2017-0112-7711.

Análisis	Prueba	Resultados
ASTM D-5305	Mercaptanos (mg/L)	14±3
ASTM D-2163	Porcentaje volumen de Metano	0,01%
ASTM D-2163	Porcentaje volumen de Etano	2,82%
ASTM D-2163	Porcentaje volumen de Etileno	ND
ASTM D-2163	Porcentaje volumen de Propano	70,49%
ASTM D-2163	Porcentaje volumen de Propileno	0,10%
ASTM D-2163	Porcentaje volumen de Acetileno	ND

Cuadro A.6. (continuación). Resultados del informe de pruebas de laboratorio realizadas al lote (06)2017-0112-7711.

Análisis	Prueba	Resultados
ASTM D-2163	Porcentaje volumen de Propano + livianos	73,41%
ASTM D-2163	Porcentaje volumen de Butanos	26,57%
ASTM D-2163	Porcentaje volumen de Butenos	14,37%
ASTM D-2163	Porcentaje volumen de Pentano + pesados	0,02%
ASTM D-2163	Porcentaje volumen de Butanos + pesados	26,59%

Cuadro A.7. Resultados del informe de pruebas de laboratorio realizadas al lote (07)2017-0116-771.

Análisis	Prueba	Resultados
ASTM D-5305	Mercaptanos (mg/L)	14 ± 3
ASTM D-2163	Porcentaje volumen de Metano	ND
ASTM D-2163	Porcentaje volumen de Etano	0,92%
ASTM D-2163	Porcentaje volumen de Etileno	ND
ASTM D-2163	Porcentaje volumen de Propano	76,25%
ASTM D-2163	Porcentaje volumen de Propileno	0,02%
ASTM D-2163	Porcentaje volumen de Acetileno	ND
ASTM D-2163	Porcentaje volumen de Propano + livianos	77,19%
ASTM D-2163	Porcentaje volumen de Butanos	20,04%
ASTM D-2163	Porcentaje volumen de Butenos	2,35%
ASTM D-2163	Porcentaje volumen de Pentano + pesados	0,41%
ASTM D-2163	Porcentaje volumen de Butanos + pesados	22,80%

Cuadro A.8. Resultados del informe de pruebas de laboratorio realizadas al lote (08)2017-0117-7710.

Análisis	Prueba	Resultados
ASTM D-5305	Mercaptanos (mg/L)	16 ± 3
ASTM D-2163	Porcentaje volumen de Metano	ND
ASTM D-2163	Porcentaje volumen de Etano	1,17%
ASTM D-2163	Porcentaje volumen de Etileno	ND
ASTM D-2163	Porcentaje volumen de Propano	75,54%
ASTM D-2163	Porcentaje volumen de Propileno	0,02%
ASTM D-2163	Porcentaje volumen de Acetileno	ND
ASTM D-2163	Porcentaje volumen de Propano + livianos	76,73%
ASTM D-2163	Porcentaje volumen de Butanos	23,27%
ASTM D-2163	Porcentaje volumen de Butenos	1,73%

Cuadro A.8. (continuación). Resultados del informe de pruebas de laboratorio realizadas al lote (08)2017-0117-7710.

Análisis	Prueba	Resultados
ASTM D-2163	Porcentaje volumen de Pentano + pesados	ND
ASTM D-2163	Porcentaje volumen de Butanos + pesados	23,27%

Cuadro A.9. Resultados del informe de pruebas de laboratorio realizadas al lote (18)2017-0214-771.

Análisis	Prueba	Resultados
ASTM D-5305	Mercaptanos (mg/L)	14 ± 3
ASTM D-2163	Porcentaje volumen de Metano	0,01%
ASTM D-2163	Porcentaje volumen de Etano	8,99%
ASTM D-2163	Porcentaje volumen de Etileno	ND
ASTM D-2163	Porcentaje volumen de Propano	73,48%
ASTM D-2163	Porcentaje volumen de Propileno	0,05%
ASTM D-2163	Porcentaje volumen de Acetileno	ND
ASTM D-2163	Porcentaje volumen de Propano + livianos	82,53%
ASTM D-2163	Porcentaje volumen de Butanos	17,13%
ASTM D-2163	Porcentaje volumen de Butenos	0,01%
ASTM D-2163	Porcentaje volumen de Pentano + pesados	0,34%
ASTM D-2163	Porcentaje volumen de Butanos + pesados	17,47%

Cuadro A.10. Resultados del informe de pruebas de laboratorio realizadas al lote (19)2017-0216-7711.

Análisis	Prueba	Resultados
ASTM D-5305	Mercaptanos (mg/L)	14 ± 3
ASTM D-2163	Porcentaje volumen de Metano	ND
ASTM D-2163	Porcentaje volumen de Etano	4,58%
ASTM D-2163	Porcentaje volumen de Etileno	ND
ASTM D-2163	Porcentaje volumen de Propano	68,70%
ASTM D-2163	Porcentaje volumen de Propileno	0,02%
ASTM D-2163	Porcentaje volumen de Acetileno	ND
ASTM D-2163	Porcentaje volumen de Propano + livianos	73,30%
ASTM D-2163	Porcentaje volumen de Butanos	26,42%
ASTM D-2163	Porcentaje volumen de Butenos	0,06%
ASTM D-2163	Porcentaje volumen de Pentano + pesados	0,28%
ASTM D-2163	Porcentaje volumen de Butanos + pesados	26,70%

Cuadro A.11. Resultados del informe de pruebas de laboratorio realizadas al lote (20)2017-0217-7710.

Análisis	Prueba	Resultados
ASTM D-5305	Mercaptanos (mg/L)	14 ± 3
ASTM D-2163	Porcentaje volumen de Metano	ND
ASTM D-2163	Porcentaje volumen de Etano	7,89%
ASTM D-2163	Porcentaje volumen de Etileno	ND
ASTM D-2163	Porcentaje volumen de Propano	73,97%
ASTM D-2163	Porcentaje volumen de Propileno	0,04%
ASTM D-2163	Porcentaje volumen de Acetileno	ND
ASTM D-2163	Porcentaje volumen de Propano + livianos	81,90%
ASTM D-2163	Porcentaje volumen de Butanos	17,72%
ASTM D-2163	Porcentaje volumen de Butenos	0,03%
ASTM D-2163	Porcentaje volumen de Pentano + pesados	0,35%
ASTM D-2163	Porcentaje volumen de Butanos + pesados	18,10%

Cuadro A.12. Resultados de la cromatografía para la detección de mercaptanos realizadas al lote (18)2017-0214-771.

Análisis	Prueba	Resultados
ASTM D-2163	Sulfuro de Hidrógeno (mg/L)	ND
ASTM D-2163	Sulfuro de dimetilo (mg/L)	0,28
ASTM D-2163	Metil mercaptano (mg/L)	ND
ASTM D-2163	Etil mercaptano (mg/L)	0,20
ASTM D-2163	Sulfuro de carbonilo/dióxido de azufre (mgL)	1,33
ASTM D-2163	Compuestos azufrados totales (mgL)	1,80

Cuadro A.13. Resultados de la cromatografía para la detección de mercaptanos realizadas al lote (19)2017-0216-7711.

Análisis	Prueba	Resultados
ASTM D-2163	Sulfuro de Hidrógeno (mg/L)	3,93
ASTM D-2163	Sulfuro de dimetilo (mg/L)	ND
ASTM D-2163	Metil mercaptano (mg/L)	ND
ASTM D-2163	Etil mercaptano (mg/L)	0,22
ASTM D-2163	Sulfuro de carbonilo/dióxido de azufre (mgL)	ND
ASTM D-2163	Compuestos azufrados totales (mg/L)	4,16

Cuadro A.14. Resultados de la cromatografía para la detección de mercaptanos realizadas al lote (20)2017-0217-7710.

Análisis	Prueba	Resultados
ASTM D-2163	Sulfuro de Hidrógeno (mg/L)	0,90
ASTM D-2163	Sulfuro de dimetilo (mg/L)	ND
ASTM D-2163	Metil mercaptano (mg/L)	0,13
ASTM D-2163	Etil mercaptano (mg/L)	ND
ASTM D-2163	Sulfuro de carbonilo/dióxido de azufre (mg/L)	ND
ASTM D-2163	Compuestos azufrados totales (mg/L)	2,54

B. Datos intermedios

Cuadro B.1. Promedio de los datos presentados en el Cuadro A.1. para cada componente.

Compuesto	Composición promedio (% vol)
Etano	0,75
Etileno	0,00
Propano	67,53
n-Butano	13,76
iso-Butano	17,79
Buteno	0,11
n-Pentano	0,08

Cuadro B.2. Límite inferior de inflamabilidad calculado de la mezcla comercial de 70% propano y 30% butano importada por RECOPE para cada N° de informe.

Fecha	N° Informe	Límite inferior de inflamabilidad
27/05/2014	2031M14	1,92
27/05/2014	2032M14	1,93
07/06/2014	2200M14	1,96
15/06/2014	2316M14	1,96
15/06/2014	2317M14	1,95
24/06/2014	2418M14	1,91
24/06/2014	2419M14	1,91

Cuadro B.3. Porcentaje de diferencia entre el oxígeno esperado a la salida, obtenido mediante balance de masa y el oxígeno medido experimentalmente.

Aire (%vol)	GLP (%vol)	O₂ (%) teórico salida	Diferencia
100,00%	0,00%	20,9%	0,00%
99,62%	0,38%	20,8%	1,54%
99,50%	0,50%	20,8%	2,39%
99,26%	0,74%	20,7%	5,03%
99,01%	0,99%	20,7%	6,73%

Cuadro B.4. Resultados de las pruebas de diferenciación, identificación y resultado global del proceso de selección.

Rubro	Panelistas							
	Juez 1	Juez 2	Juez 3	Juez 4	Juez 5	Juez 6	Juez 7	Juez 8
Puntos por diferenciación	7,0	10,0	8,0	10,0	8,0	7,0	9,0	10,0
Porcentaje de diferenciación	70%	100%	80%	100%	80%	70%	90%	100%
Puntos de identificación	2,0	8,5	6,0	8,0	6,5	3,0	7,0	6,0
Porcentaje de identificación	20%	85%	60%	80%	65%	30%	70%	60%
Puntaje global	9,0	18,5	14,0	18,0	14,5	10,0	16,0	16,0
Porcentaje global	45%	93%	70%	90%	73%	50%	80%	80%

Cuadro B.5. Resultados de las pruebas de diferenciación, identificación y resultado global del proceso de selección una vez aplicado el criterio de diferenciación.

Rubro	Panelistas							
	Juez 1	Juez 2	Juez 3	Juez 4	Juez 5	Juez 6	Juez 7	Juez 8
Puntos por diferenciación	7,0	9,0	7,0	9,0	8,0	6,0	9,0	9,0
Porcentaje de diferenciación	78%	100%	78%	100%	89%	67%	100%	100%
Puntos por identificación	2,0	8,0	5,5	7,5	6,0	3,0	7,0	6,0
Porcentaje de identificación	22%	89%	61%	83%	67%	33%	78%	67%
Puntaje global	9,0	17,0	12,5	16,5	14,0	9,0	16,0	15,0
Porcentaje global	50%	94%	69%	92%	78%	50%	89%	83%

C. Muestra de cálculo

C.1. Cálculo del promedio de las concentraciones de cada uno de los compuestos de las mezclas de GLP que RECOPE importa.

$$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2 + X_3 + \dots + X_n}{n} \quad (\text{C.1.})$$

Con los datos de la tercera columna del Cuadro A.1. se calcula el promedio de la concentración de etano para la mezcla 70/30 que RECOPE importa, mostrado en el Cuadro B.1.

$$\overline{\text{Etano}} = \frac{0,62 + 0,80 + 0,48 + 1,52 + 0,48 + 0,65 + 0,69}{7} = 0,75$$

C.2. Cálculo del límite inferior de inflamabilidad de las mezclas de GLP que RECOPE importa.

$$\text{L.I.I. (mezcla)} = \frac{100 \%}{\left[\left(\frac{C_1}{\text{L.I.I.}_1} \right) + \left(\frac{C_2}{\text{L.I.I.}_2} \right) + \dots + \left(\frac{C_n}{\text{L.I.I.}_n} \right) \right]} \quad (\text{C.2.})$$

Con los datos de la segunda columna del Cuadro A.2. y con el Cuadro B.1., se calcula el L.I.I. para la mezcla 70/30 que RECOPE importa.

$$\text{L.I.I. (70/30)} = \frac{100 \%}{\left[\left(\frac{\text{Etano}}{\text{L.I.I.}_{\text{etano}}} \right) + \left(\frac{\text{Propano}}{\text{L.I.I.}_{\text{propano}}} \right) + \left(\frac{\text{n-Butano}}{\text{L.I.I.}_{\text{n-Butano}}} \right) + \left(\frac{\text{iso-Butano}}{\text{L.I.I.}_{\text{iso-Butano}}} \right) + \left(\frac{\text{Buteno}}{\text{L.I.I.}_{\text{Buteno}}} \right) + \left(\frac{\text{n-Pentano}}{\text{L.I.I.}_{\text{n-Pentano}}} \right) \right]}$$

$$\text{L.I.I. (70/30)} = \frac{100 \%}{\left[\left(\frac{0,75}{3} \right) + \left(\frac{67,53}{2,2} \right) + \left(\frac{13,76}{1,8} \right) + \left(\frac{17,79}{1,5} \right) + \left(\frac{0,11}{1,7} \right) + \left(\frac{0,08}{1,4} \right) \right]} = 1,94\%$$

C.3. Cálculo de la desviación estándar del límite inferior de inflamabilidad de las mezclas de GLP que RECOPE importa.

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum(x - \mu)^2}{n}} \quad (\text{C.3.})$$

Primero con los datos de la segunda fila del Cuadro A.1. y la ecuación C.2., se calcula el L.I.I. para cada N° de informe de la mezcla 70/30 que RECOPE importa, que se presenta en la tercera columna Cuadro B.2.

Con la ecuación C.1. se calcula el promedio de los datos de la tercera columna del Cuadro B.2. Y se calcula la desviación estándar de la siguiente manera.

$$\sigma = \sqrt{\frac{(1,92 - 1,94)^2 + (1,93 - 1,94)^2 + (1,96 - 1,94)^2 + (1,96 - 1,94)^2 + (1,95 - 1,94)^2 + (1,91 - 1,94)^2 + (1,91 - 1,94)^2}{7}} = 0,021$$

C.4. Cálculo del porcentaje volumen de los componentes de la mezcla

$$X (\%vol) = \frac{Q_x}{Q_{\text{Aire}} + Q_{\text{GLP}}} * 100 \quad (\text{C.4.})$$

Tomando la fila 1, de las columnas 1 y 2 del Cuadro A.3., se obtiene el resultado mostrado en la fila 1 columna 1 del Cuadro B.3.

$$\text{Aire } (\%vol) = \frac{400}{400 + 0} * 100 = 100\%$$

C.5. Cálculo del porcentaje de oxígeno teórico a la salida según balance de masa

$$O_2(\%) \text{teórico salida} = \frac{O_2(\%) \text{ entrada} * \text{Aire} (\% \text{ vol})}{\text{Aire} (\% \text{ vol}) + \text{GLP} (\% \text{ vol})} \quad (\text{C.5.})$$

Tomando la fila 1, de la columna 3 del Cuadro A.3. y las fila 1 de las columnas 1 y 2 del Cuadro B.3., se obtiene el resultado mostrado en la fila 1 columna 3 del Cuadro B.3.

$$O_2(\%) \text{teórico salida} = \frac{20,9\% * 100\%}{100\% + 0\%} = 20,9\%$$

C.6. Cálculo de la diferencia entre el O₂ (%) teórico salida y el O₂ (%) a la salida obtenido de manera experimental

$$\text{Diferencia} = \left| \frac{O_2(\%) \text{teórico salida} - O_2(\%) \text{salida}}{O_2(\%) \text{teórico salida}} \right| \quad (\text{C.6.})$$

Tomando la fila 1, de la columna 4 del Cuadro A.3. y las fila 1 de las columna 3 del Cuadro B.4., se obtiene el resultado mostrado en la fila 1 columna 4 del Cuadro B.4.

$$\text{Diferencia} = \left| \frac{20,9\% - 20,9\%}{20,9\%} \right| = 0,0\%$$

C.7. Determinación del porcentaje de diferenciación, identificación y global del proceso de selección de jueces.

$$\% \text{ diferenciación} = \frac{\text{Puntos de diferenciación}}{\text{Aciertos de diferenciación posibles}} * 100 \quad (\text{C.7.})$$


Tomando la fila 1 columna 1 del Cuadro B.4., dividiéndolo entre el número máximo de aciertos posibles y multiplicando por 100 se obtiene el resultado mostrado en la fila 2 columna 1 del mismo cuadro.

$$\% \text{ diferenciación} = \frac{7,0}{10,0} * 100 = 70\%$$

Para el Cuadro B.5. se aplica exactamente la misma fórmula, solo que en este ya se descartaron los valores correspondientes a la fila 6 para el Cuadro A.4.

Anexos

Anexo 1. Descripción del protocolo para la percepción sensorial de odorizante en mezclas aire-GLP.

	Protocolo para la percepción sensorial de odorizante en mezclas aire-GLP	Abril-2017	
		Versión 00	Página 1 de 17

1. Introducción


Para asegurar la calidad del GLP, RECOPE realiza una serie de ensayos al producto; una de estas pruebas es la detección de odorizante. Como método alternativo al ASTM D5305, se plantea el método de percepción sensorial que se describe a continuación. Este consiste en el uso de un panel entrenado, que mediante un equipo especializado, determina si detecta o no el olor a gas licuado de petróleo a una concentración en el aire del 20% del límite inferior de inflamabilidad. Si todos los panelistas que están evaluando la muestra opinan que el olor es "característico y desagradable" se considera que el GLP cumple con lo establecido en este protocolo.

2. Objetivo

Evaluar mediante un panel de percepción sensorial la presencia de odorizante en mezclas aire-Gas Licuado de Petróleo a una concentración en el aire del 20% del límite inferior de inflamabilidad, para el GLP que RECOPE importa.

3. Personal involucrado

Operador del equipo y un mínimo de tres panelistas entrenados. En caso de no contar con panelistas entrenados es necesario un mínimo de 8 personas para proceder con su entrenamiento.

	Protocolo para la percepción sensorial de odorizante en mezclas aire-GLP	Abril-2017	
		Versión 00	Página 2 de 17

4. Términos y definiciones

ASTM D5305: Este método de prueba cubre un procedimiento rápido y sencillo en el que se utiliza una bomba de vacío manual para introducir una muestra dentro de un tubo detector, el vial contiene una preparación química que reacciona con la sustancia que quiere medirse, cambiando de color de manera directamente proporcional a la cantidad de etil mercaptano presente en la mezcla, luego por medio de la comparación con una escala calibrada se puede determinar la concentración del tiol en partes por millón de volumen.


Bala (cilindro de muestra): Recipiente para almacenamiento de GLP desde su muestreo en la esfera o tanque horizontal hasta el momento de utilizarse en las diferentes pruebas de laboratorio.

Generador de aire cero: fuente de aire seco y libre de impurezas.

Límite inferior de inflamabilidad: Es la concentración mínima de vapor o gas en mezcla con el aire, por debajo de la cual no se propaga la llama cuando se pone en contacto con una fuente de ignición.

Odorizante: Sustancia química utilizada para proporcionar olor a una sustancia, en el caso del GLP suele utilizarse el tetrahidrotiofeno o el etilmercaptano.

Panelista entrenado: Aquel panelista que ha sido escogido en el proceso de selección y además ha terminado satisfactoriamente el proceso de entrenamiento.

	Protocolo para la percepción sensorial de odorizante en mezclas aire-GLP	Abril-2017	
		Versión 00	Página 3 de 17

Proceso de entrenamiento: Proceso en que panelistas que han pasado previamente un proceso de selección, se someten a una serie de actividades con el fin de estandarizar, mejorar y estabilizar su actuación; familiarizarse con la metodología sensorial y lograr consistencia entre los juicios (Fermín, Venero, Conchado, García, & Álvarez, 2009).

Proceso de medición: Proceso final donde panelistas (como mínimo tres) que han pasado por los procesos de selección y entrenamiento; realizan una evaluación sensorial de una mezcla aire-GLP.

Proceso de selección: Proceso en el que un grupo de personas se someten a diferentes pruebas sensoriales con el fin de escoger a los más adecuados para los procesos de entrenamiento y medición.


Rotámetro, caudalímetro o flujómetro: Instrumento utilizado para medir el caudal tanto en líquidos como en gases.

Triada: Conjunto de tres elementos vinculados entre sí.


5. Equipo y materiales

5.1. Proceso de selección

- 1 plantilla de calentamiento, un mechero o una cocina.
- 1 "coffeemaker" con filtros.

	Protocolo para la percepción sensorial de odorizante en mezclas aire-GLP	Abril-2017	
		Versión 00	Página 4 de 17

- 4 recipientes con tapa que puedan calentarse a una temperatura aproximada de 100 °C.
- 2 recipientes con tapa.
- 3 probetas de 100 mL.
- 6 buretas o probetas de 50 mL u 8 jeringas de 30 mL.
- 10 jeringas o 10 pipetas de 5 mL.
- 1 balanza analítica.
- Agitador
- 10 botellas plásticas de 250 mL identificadas con etiquetas
- 30 vasos plásticos o 30 recipientes de vidrio idénticos, no transparentes, con tapa, e identificados con etiquetas.
- Marcador permanente.
- Toallas de cocina
- 14,2 g de canela en astilla.
- 7,1 g de clavo de olor.
- 30 g (~50 mL) de alcohol.
- 50 g de café.
- 14,2 g de romero.
- 15 g de miel de abeja.
- 200 mL de vinagre al 4%.
- 11,03 g (~10 mL) de esencia de limón hidrosoluble.
- 22 g de ajo.
- 14,68 g (~11 mL) de vainilla.
- ~ 6 L de agua (preferiblemente destilada).

	Protocolo para la percepción sensorial de odorizante en mezclas aire-GLP	Abril-2017	
		Versión 00	Página 5 de 17

5.2. Procesos de entrenamiento y evaluación organoléptica

Un equipo de odorización provisto con:


- Una entrada de aire.
- Un filtro de carbón.
- Una conexión para un cilindro de muestra (bala) de GLP.
- Un rotámetro para aire y un rotámetro para GLP.
- Un tubo mezclador de gases.
- Cuatro mascarillas.
- Un generador de aire cero, un taque de aire cero o un compresor con aire libre de olor.
- Una bala llena con una capacidad mínima de 0,285 L.
- Manómetros y reguladores de presión necesarios para no dañar el equipo.
- Diez metros de manguera de nylon.
- Filtro de carbón con acople de 1/4 de pulgada, tipo “ice maker”.
- Alcohol y toallas para limpiar las mascarillas.

6. Procedimiento

En caso de contar con un panel ya seleccionado y entrenado omita las secciones de selección y entrenamiento del panel.

6.1. Selección del panel

- a) Elija al menos ocho miembros del laboratorio con disponibilidad y motivación para asistir a las pruebas y entrenamientos; que gocen de buena salud, no padezcan alergias ni incapacidades olfativas, ni consuman algún medicamento que pueda deteriorar su capacidad sensorial. Procure

	Protocolo para la percepción sensorial de odorizante en mezclas aire-GLP	Abril-2017	
		Versión 00	Página 6 de 17

que al menos una hora antes y durante las pruebas no utilicen cosméticos, ni jabones de manos perfumados; además de evitar el contacto con tabaco o cualquier otro olor fuerte.

- b) Prepare una solución de trabajo con los siguientes materiales: canela, clavo de olor, alcohol, café, romero, miel, vinagre, limón, ajo y vainilla; y según lo descrito en el Tabla 1.

Tabla 1. Descripción del proceso de preparación de las diez sustancias a utilizar en el proceso de selección de panelistas.

Sustancia	Concentración	Preparación de solución concentrada	Solución de trabajo
Canela	14,2 g de canela en astilla en 150 mL de agua.	Colocar la canela y el agua en un recipiente apto para calentarse, llevar a ebullición, disminuir la temperatura y esperar 3 minutos más; mantener siempre tapado.	Tomar 30 mL de la solución de canela concentrada y aforar a 200 mL, colocar en una botella identificada como "Sustancia 1. Solución de trabajo"
Clavo de olor	7,1 g de clavo de olor en 150 mL de agua	Colocar el clavo de olor y el agua en un recipiente apto para calentarse, llevar a ebullición, disminuir la temperatura y esperar 3 minutos más; mantener siempre tapado	Tomar 50 mL de la solución de clavo de olor concentrada y aforar a 200 mL, colocar en una botella identificada como "Sustancia 2. Solución de trabajo"

RECOPE	Protocolo para la percepción sensorial de odorizante en mezclas aire-GLP	Abril-2017	
		Versión 00	Página 7 de 17

Tabla 1 (continuación). Descripción del proceso de preparación de las diez sustancias a utilizar en el proceso de selección de panelistas.

Sustancia	Concentración	Preparación de solución concentrada	Solución de trabajo
Alcohol	-----	-----	Tomar 30 g (~50 mL) de alcohol desnaturalizado y aforar a 200 mL, colocar en una botella identificada como "Sustancia 3. Solución de trabajo"
Café	50 g de café en 500 mL de agua.	Colocar en el "coffeemaker" y esperar a que esté listo.	Tomar 50 mL de la solución de café concentrada y aforar a 200 mL, colocar en una botella identificada como "Sustancia 4. Solución de trabajo"
Romero	14,2 g de romero seco en 150 mL de agua	Colocar el romero y el agua en un recipiente apto para calentarse, llevar a ebullición, disminuir la temperatura y esperar 3 minutos más; mantener siempre tapado.	Tomar 30 mL de la solución de romero concentrada y aforar a 200 mL, colocar en una botella identificada como "Sustancia 5. Solución de trabajo"

RECOPE	Protocolo para la percepción sensorial de odorizante en mezclas aire-GLP	Abril-2017	
		Versión 00	Página 8 de 17

Tabla 1 (continuación). Descripción del proceso de preparación de las diez sustancias a utilizar en el proceso de selección de panelistas.

Sustancia	Concentración	Preparación de solución concentrada	Solución de trabajo
Miel de abeja	15 g de miel de abeja en 150 mL de agua.	Agitar constantemente hasta formar una mezcla homogénea.	Tomar 150 mL de la solución de miel concentrada y aforar a 200 mL, colocar en una botella identificada como "Sustancia 6. Solución de trabajo"
Vinagre	-----	-----	Tomar 200 mL de vinagre al 4% y colocarlos en una botella identificada como "Sustancia 7. Solución de trabajo"
Limón	-----	-----	Tomar 11,03 g (~10 mL) de esencia de limón hidrosoluble y aforar a 200 mL, colocar en una botella identificada como "Sustancia 8. Solución de trabajo"

RECOPE	Protocolo para la percepción sensorial de odorizante en mezclas aire-GLP	Abril-2017	
		Versión 00	Página 9 de 17

Tabla 1 (continuación). Descripción del proceso de preparación de las diez sustancias a utilizar en el proceso de selección de panelistas.

Sustancia	Concentración	Preparación de solución concentrada	Solución de trabajo
Ajo	22 g de ajo, en 150 mL de agua.	Triturar los ajos, colocarlos junto con el agua en un recipiente apto para calentarse, llevar a ebullición, disminuir la temperatura y esperar 3 minutos más; mantener siempre tapado.	Tomar 30 mL de la solución de ajo concentrada y aforar a 200 mL, colocar en una botella identificada como “Sustancia 9. Solución de trabajo”
Vainilla	-----	-----	Tomar 14,68 g (~11 mL) de vainilla y aforar a 200 mL, colocar en una botella identificada como “Sustancia 10. Solución de trabajo”

- c) Disponga la habitación en la que se realizarán las pruebas, controle de ser posible, la temperatura, humedad e iluminación para que sean agradables para el evaluador. Evite cualquier ruido molesto dentro de la habitación y asegúrese de que no existe ninguna clase de olor en la misma.
- d) Tome las cinco primeras sustancias de trabajo preparadas en el punto “b)” y dispóngalas para evaluación, de acuerdo con los volúmenes presentados en la siguiente tabla.



	Protocolo para la percepción sensorial de odorizante en mezclas aire-GLP	Abril-2017	
		Versión 00	Página 10 de 17

Tabla 2. Volúmenes establecidos para la presentación de las sustancias a cada panelista.

Sustancia	Presentación para las pruebas
Canela	1,6 mL de la ST/100 mL de agua
Clavo de olor	1,2 mL de la ST/100 mL de agua
Alcohol	0,4 mL de la ST/100 mL de agua
Café	2,8 mL de la ST/100 mL de agua
Romero	1,2 mL de la ST/100 mL de agua
Miel	3,2 mL de la ST/100 mL de agua
Vinagre	8,0 mL de la ST/100 mL de agua
Limón	0,1 mL de la ST/100 mL de agua
Ajo	2,0 mL de la ST/100 mL de agua
Vainilla	0,8 mL de la ST/100 mL de agua

- e) Dirija al primer grupo de personas (cuatro como máximo) a la habitación, entréguele la hoja para registro de resultados y pídale que completen la información personal como: nombre, edad, sexo, cargo y antigüedad en el puesto, experiencia en análisis sensorial, si es o no fumador, enfermedades y problemas respiratorios.
- f) Una vez completada esta información proceda a explicar con detalle en qué consisten las pruebas, debe hacerles saber que en cada triada de muestras existe sólo una diferente a las demás, ya sea dos muestras solo con agua y una con olor, o dos muestras con olor y una solamente con agua; en caso de que reconozcan el olor pueden anotarlo como una observación. Debe advertirles que no pueden comunicarse entre ellos durante la realización de la prueba. Además, debe enseñarles a aspirar en periodos cortos y pocas veces para evitar que se fatiguen.
- g) Cuando los evaluadores se han acostumbrado a la habitación y han comprendido las instrucciones dadas se procede a presentarles una triada. Es importante que a cada uno se le presenten las tres muestras en el

	Protocolo para la percepción sensorial de odorizante en mezclas aire-GLP	Abril-2017	
		Versión 00	Página 11 de 17

mismo momento y que todos realicen la evaluación de la misma manera, por ejemplo, de izquierda a derecha.


- h) De igual manera que en el punto anterior, se procede ahora a presentarles las triadas con un segundo material, el arreglo que obtuvo el último participante es ahora el que tendrá el primero y así sucesivamente para los demás. Debe realizarse este mismo procedimiento para los cuatro materiales restantes.
- i) Repita los puntos del d) al g) para el segundo grupo de personas.
- j) Después de transcurridas al menos cuatro horas prepare las cinco sustancias restantes de la Tabla 1 de acuerdo con la Tabla 2 y repita los pasos desde e) hasta i).
- k) Ahora que todos los candidatos han entregado sus resultados se procede a elegir los que participarán del entrenamiento.

6.2. Entrenamiento del panel

- a) Para iniciar el proceso de entrenamiento se sugiere realizar una charla con los panelistas elegidos para explicar los objetivos del entrenamiento, medidas de seguridad y funcionamiento del equipo.
- b) Siguiendo lo enumerado en la sección de “Funcionamiento del equipo”, se procede a probar el equipo únicamente con aire; una vez realizado esto se llevan a cabo tres sesiones de entrenamiento más con un solo lote de GLP, en una sola concentración y dos repeticiones.

6.3. Evaluación organoléptica

- a) De los miembros que entrenó, elija al menos tres, de nuevo asegúrese que no utilicen perfumes o cosméticos que puedan afectar la medición, además


	Protocolo para la percepción sensorial de odorizante en mezclas aire-GLP	Abril-2017	
		Versión 00	Página 12 de 17

no deben fumar, comer o beber (excepto agua) durante la medición y desde 30 minutos antes; no deben participar de la determinación si se encuentran resfriados.

- b) Disponga la habitación en la que se realizarán las pruebas, controle de ser posible, la temperatura, humedad e iluminación para que sean agradables para el evaluador. Evite cualquier ruido molesto dentro de la habitación y asegúrese de que no existe ninguna clase de olor en la misma.
- c) Dirija el panel a la habitación, entréguele la hoja para registro de resultados.
- d) Proceda a explicar con detalle el objetivo de esta evaluación y el procedimiento mediante el cual se detectará la presencia de etil mercaptano en la mezcla aire-GLP. Debe advertírseles que no pueden comunicarse entre ellos durante la realización de la prueba.
- e) Siga los pasos enumerados en la sección de “Funcionamiento del equipo”.
- f) Realice esta medición por triplicado. En cada repetición, cierre por completo la llave de la bala de GLP y deje que el sistema se limpie con el aire cero por espacio de uno a dos minutos.
- g) Pida a los panelistas registrar todas sus respuestas.

6.4. Funcionamiento del equipo

- a) Conecte el equipo de medición a tierra.
- b) Asegúrese que el regulador de presión esté cerrado.
- c) Abra por completo la llave del rotámetro de aire y las salidas conectadas a las mascarillas y a la manguera dispuesta para desechos.
- d) Conecte la manguera dispuesta para desechos al filtro de carbón con acople de $\frac{1}{4}$ de pulgada y dirija la salida a la capilla o adonde se lo indique el encargado del laboratorio para la correcta eliminación de desechos.

	Protocolo para la percepción sensorial de odorizante en mezclas aire-GLP	Abril-2017	
		Versión 00	Página 13 de 17

- e) Asegúrese que la llave de paso de aire cero esté cerrada.
- f) Conecte la manguera de entrada de aire al generador de aire cero.
- g) Abra la llave de paso del aire cero, asegúrese que el indicador de presión marque 80 psi.
- h) Regule la presión hasta que el rotámetro de aire llegue a un flujo a 800 L/h (aproximadamente a 3,5 psi).
- i) Asegure el regulador de presión presionándolo hacia abajo. De esta manera evita cambios de presión indeseados.
- j) Regule el rotámetro de aire al flujo deseado.
- k) Cierre las salidas de aire que no vaya a utilizar y revise que el rotámetro se mantenga en el flujo deseado.
- l) Cierre la llave de paso de aire para permitir que el sistema recupere presión.
- m) Coloque la bala en posición vertical, conecte la salida superior de la bala al sistema.
- n) Asegúrese que la bala está completamente cerrada y no existan fugas.
- o) Abra completamente el rotámetro de gas.
- p) Abra la entrada de aire y asegúrese que el rotámetro marca el valor deseado, de no ser así regúlelo
- q) Abra la llave de la bala hasta que el flotador del rotámetro llegue a aproximadamente 4 L/h.
- r) Regule en el rotámetro de GLP al flujo deseado.
- s) Cuando ambos flujos se encuentran en el valor deseado, espere 30 s para que la mezcla de gases llegue a las mascarillas, pida a los panelistas que se las coloquen y abran la llave de paso correspondiente.

RECOPE	Protocolo para la percepción sensorial de odorizante en mezclas aire-GLP	Abril-2017	
		Versión 00	Página 14 de 17

- t) Una vez terminadas todas las mediciones, cierre las llaves de paso abiertas con excepción de la que dirige la mezcla de gases para desecho.
- u) Cierre por completo la llave de la bala.
- v) Cierre por completo la llave de paso de aire cero.
- w) Desacople la bala del sistema y deje el regulador de presión de la entrada de aire completamente cerrado.
- x) Retire la conexión a tierra del equipo.
- y) Limpie las mascarillas con alcohol antes de guardarlas.

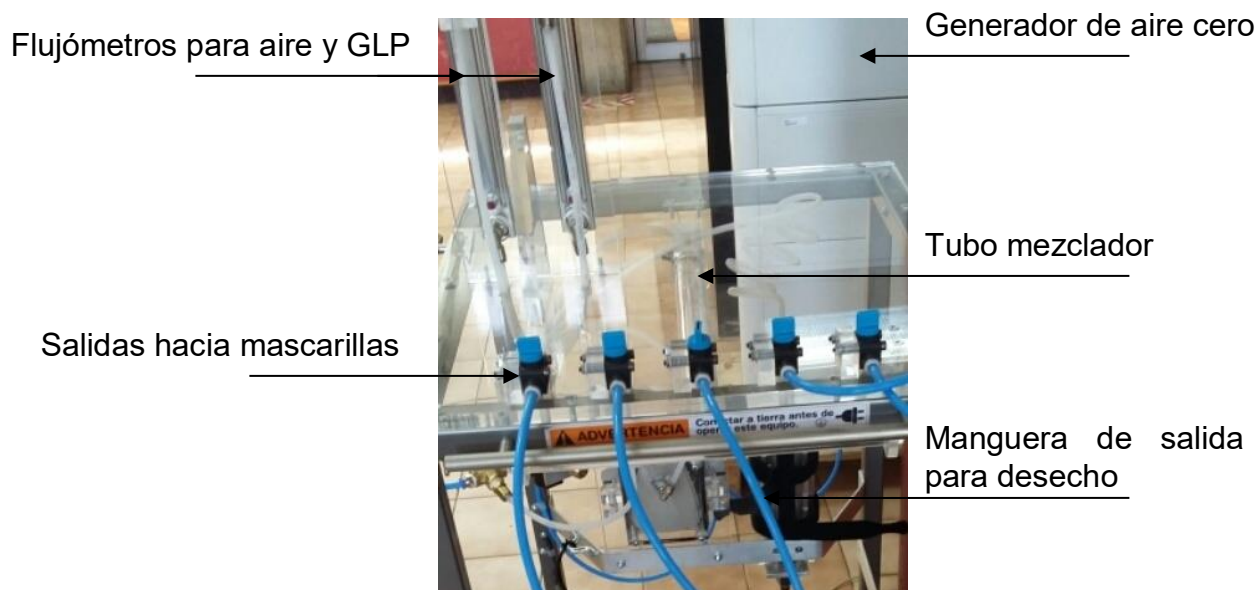


Figura 1. Equipo dimensionado y algunas de sus partes, vista trasera

RECOPE	Protocolo para la percepción sensorial de odorizante en mezclas aire-GLP	Abril-2017	
		Versión 00	Página 15 de 17



Figura 2. Equipo dimensionado y algunas de sus partes, vista frontal.


7. Evaluación de los resultados

7.1. Proceso de selección

Deben elegirse solo aquellos que hayan contestado el 80% de las pruebas correctamente, estimando este porcentaje una vez que se haya probado estadísticamente que cada triada presenta al menos una muestra diferente, y descartando las sustancias que no cumplan con esto. Para la evaluación de cada sustancia se utiliza la tabla de distribución binomial que aparece en el Anexo E.

7.2. Proceso de entrenamiento

Si todos los panelistas califican el olor como "característico y desagradable" en cada una de las sesiones, en cada repetición y no presentan dudas, se da por concluido el entrenamiento; si no, se considera importante realizar algunas sesiones más.


	Protocolo para la percepción sensorial de odorizante en mezclas aire-GLP	Abril-2017	
		Versión 00	Página 16 de 17

7.3. Proceso de evaluación organoléptica

Si todos los panelistas califican el olor como "característico y desagradable" en al menos dos de las tres repeticiones, se considera que ese lote tiene olor y cumple con lo dispuesto en este protocolo.

8. Precauciones

- Asegúrese de tener el equipo de medición de olor conectado a tierra siempre que lo esté utilizando.
- Antes de introducir cualquiera de los gases al equipo, revise que no haya ninguna manguera suelta.
- De ser posible realice una prueba de caída de presión antes de utilizar el equipo con GLP.
- No abra la entrada de aire o de GLP sin haber abierto previamente todas las salidas y las llaves de los rotámetros, para no generar un exceso de presión que pueda dañar el equipo.
- No permita el paso de GLP hacia las mascarillas sin tener abierta la llave que regula la entrada de aire.
- Nunca realice la prueba de detección de olor con una muestra de GLP que no haya pasado previamente las demás pruebas estipuladas en el Reglamento Técnico Centroamericano (COMIECO, 2005).
- Ningún panelista debe realizar más de dos ensayos por hora y en cada ensayo no debe realizar más de tres inhalaciones de 10 segundos (AENOR, 2012).

	Protocolo para la percepción sensorial de odorizante en mezclas aire-GLP	Abril-2017	
		Versión 00	Página 17 de 17

9. Anexos

Anexo A. Ficha de información general de los posibles panelistas.

Anexo B. Hoja para la anotación de datos durante la prueba de identificación de olores.

Anexo C. Ficha de información importante para los panelistas en periodo de entrenamiento.

Anexo D. Hoja para la anotación de datos durante las pruebas de entrenamiento.

Anexo E. Hoja para la anotación de datos durante la pruebas de evaluación de lotes de GLP.

Anexo F. Cuadro de distribución binomial de 8 a 12 participantes con una probabilidad de éxito de 1/3.

10. Referencias

AENOR. (2012). *Combustibles para automoción, GLP. Requisitos y métodos de ensayo*. Madrid.

COMIECO. (2005). *Reglamento Técnico Centroamericano. RTCA 75.01.21:05. Productos de petróleo. Gases licuados de petróleo: Propano comercial, Butano comercial y sus mezclas. Especificaciones*.

ICONTEC. (1997). *NTC 4129. Análisis sensorial. Guía general para la selección, entrenamiento y seguimiento de evaluadores. Parte 1. Evaluadores seleccionados*. Bogotá: ICONTEC.

Indian Standards Institution. (1969). *IS 1448-75: Methods of test for petroleum and its products, part 75: Odour of liquefied petroleum gases*. New Delhi.

Anexo 2. Ficha de información general de los posibles panelistas.

RECOPE	Anexo A. Información general	Abril-2017	
		Versión 00	Página 1 de 1

Fecha		
DD	MM	AAAA

Nombre: _____.

Cargo: _____.

Antigüedad: _____.

Rango de edad:

Sexo: F M

- De 20 años a 30 años.
- De 30 años a 40 años.
- De 40 años a 50 años.
- Más de 50 años.

Marque con una "X" si ha sufrido alguna de estas enfermedades:

- Rinitis
- Sinusitis
- Gripes frecuentes

Fuma, ¿cuántos al día?: SI__ NO__ _____.


Padece o ha padecido de algún problema respiratorio. ¿Cuál (es)? SI__ NO__

_____.

Ha participado alguna vez en un panel de análisis sensorial. ¿Dónde? SI__ NO__

_____.

Anexo 3. Hoja para la anotación de datos durante la prueba de identificación de olores.

	Anexo B. Prueba de identificación de olores	Abril-2017	
		Versión 00	Página 1 de 1

Fecha		
DD	MM	AAAA

Nombre del evaluador: _____.

Por favor huela el contenido de los tres recipientes que tiene frente a usted, siempre de izquierda a derecha. Todos contienen agua, uno o dos además contienen una sustancia con olor; en el siguiente cuadro marque con una "X" el recipiente con un contenido distinto a los otros dos, y si logra identificar cuál es la sustancia con olor en cualquiera de los tres recipientes por favor anótelos. Diríjase a la siguiente estación y repita el procedimiento.

Estación	Recipiente con olor distinto			Identificación del olor
1	11A	11B	11C	
2	21A	21B	21C	
3	31A	31B	31C	
4	41A	41B	41C	
5	51A	51B	51C	
6	61A	61B	61C	
7	71A	71B	71C	
8	81A	81B	81C	
9	91A	91B	91C	
0	01A	01B	01C	

Gracias por su colaboración.

Anexo 4. Ficha de información importante para los panelistas en periodo de entrenamiento.


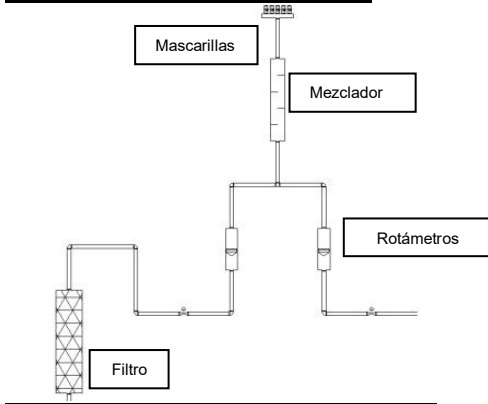
	Anexo C. Información importante	Abril-2017	
		Versión 00	Página 1 de 1

Diagrama y partes del equipo



Objetivos del entrenamiento

- Familiarizar a los miembros del panel con el equipo.
- Mostrar la técnica de medición de olor que se utilizará en las pruebas.
- Estandarizar criterios.

Procedimiento

1. Coloque la mascarilla cerca de su rostro.
2. Cuando se le indique, abra la llave de paso correspondiente a su mascarilla.
3. Inhale de manera rápida y no profunda, el gas que sale de su mascarilla, de ser necesario inhale una segunda vez con la misma técnica.
4. Cuando acabe de inhalar cierre la llave de paso correspondiente a su mascarilla.
5. Llene su hoja de registro como se indica en la misma.

Medidas de seguridad para la inhalación de la mezcla aire-GLP.

Nunca realice pruebas organolépticas con GLP que no haya superado de previo todos los requerimientos del Reglamento Técnico Centroamericano (RTCA 75.01.21:05).

La concentración máxima de GLP que saldrá por la mascarilla es aquella que permita obtener una mezcla en la que la fracción del gas sea el 20% del límite inferior de inflamabilidad en el aire. Es decir, la concentración de gas que se evalúa pretende emular la mezcla de gas y aire en una fuga.

Según la norma europea EN 589, de manera orientativa puede considerarse que un trabajador, no superará los límites de exposición ocupacional para el GLP si realiza 3 mediciones de 10 segundos dos veces por hora en una jornada de 8 horas. En este caso, para el periodo de entrenamiento se realizan únicamente 2 repeticiones de (2-5) segundos dos veces en una jornada de ocho horas; y en el periodo de prueba el procedimiento es el mismo pero en 3 repeticiones. Por lo que los límites de exposición ocupacional para el GLP no se superan en ningún momento durante este procedimiento.

Normas de referencia

- AENOR. (2012). *Combustibles para automoción, GLP. Requisitos y métodos de ensayo*. Madrid.
- Indian Standards Institution. (1969). *IS 1448-75: Methods of test for petroleum and its products, part 75: Odour of liquefied petroleum gases*. New Delhi.

Anexo 5. Hoja para la anotación de datos durante las pruebas de entrenamiento.

RECOPE	Anexo D. Pruebas para entrenamiento	Abril-2017	
		Versión 00	Página 1 de 1

Fecha		
DD	MM	AAAA

Nombre del evaluador: _____.

Por favor abra completamente la llave correspondiente a su mascarilla en el momento que se le indique, inhale de manera rápida y no muy profunda el gas que sale por su mascarilla y proceda a marcar con una "X" la casilla correspondiente a a lo que usted percibió, siendo:


A: No se detecta ningún olor.

B: Se percibe un olor característico y desagradable.

Muestra	Calificación			
	Repetición 1		Repetición 2	
	A	B	A	B
807				
987				
810				

Gracias por su colaboración.

Anexo 6. Hoja para la anotación de datos durante la pruebas de evaluación de lotes de GLP.

	Anexo E. Pruebas de evaluación del GLP.	Abril-2017	
		Versión 00	Página 1 de 1

Fecha		
DD	MM	AAAA

Nombre del evaluador: _____.

Por favor abra completamente la llave correspondiente a su mascarilla en el momento que se le indique, inhale de manera rápida y no muy profunda el gas que sale por su mascarilla y proceda a marcar con una "X" la casilla correspondiente a lo que usted percibió, siendo:


A: No se detecta ningún olor.

B: Se percibe un olor característico y desagradable.

Muestra	Calificación					
	Repetición 1		Repetición 2		Repetición 3	
	A	B	A	B	A	B
806						
697						
894						
287						
446						
419						

Gracias por su colaboración.

Anexo 7. Cuadro de distribución binomial de 8 a 12 participantes con una probabilidad de éxito de 1/3.

	Anexo E. Cuadro de distribución binomial de 8 a 12 participantes con una probabilidad de éxito de 1/3	Abril-2017	
		Versión 00	Página 1 de 2

Número de participantes (n)	Cantidad de aciertos (X)	Probabilidad de acertar (p) $\frac{1}{3}$
8	0	0,0390
	1	0,1561
	2	0,2731
	3	0,2731
	4	0,1707
	5	0,0683
	6	0,0171
	7	0,0024
9	8	0,0002
	0	0,0260
	1	0,1171
	2	0,2341
	3	0,2731
	4	0,2048
	5	0,1024
	6	0,0341
	7	0,0073
8	0,0009	
10	9	0,0001
	0	0,0173
	1	0,0867
	2	0,1951
	3	0,2601
	4	0,2276
	5	0,1366
	6	0,0569
	7	0,0163
	8	0,0030
	9	0,0003
10	0,0000	

RECOPE	Anexo E. Cuadro de distribución binomial de 8 a 12 participantes con una probabilidad de éxito de 1/3	Abril-2017	
		Versión 00	Página 2 de 2

Número de participantes (n)	Cantidad de aciertos (X)	Probabilidad de acertar (p) $\frac{1}{3}$
11	0	0,0116
	1	0,0636
	2	0,1590
	3	0,2384
	4	0,2384
	5	0,1669
	6	0,0835
	7	0,0298
	8	0,0075
	9	0,0012
	10	0,0001
11	0,0000	
12	0	0,0077
	1	0,0462
	2	0,1272
	3	0,2120
	4	0,2384
	5	0,1908
	6	0,1113
	7	0,0477
	8	0,0149
	9	0,0033
	10	0,0005
	11	0,0000
12	0,0000	