

UNIVERSIDAD DE COSTA RICA
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

Validación de un método para la determinación de la temperatura de destilación de productos de petróleo y biocombustibles en el Laboratorio de Investigación de la empresa Refinadora Costarricense de Petróleo, RECOPE

Proyecto de graduación sometido a la consideración de la Escuela de Ingeniería Química como un requisito final para lograr el grado de Licenciatura en Ingeniería Química

Eliana María Víquez Castro

Sede Rodrigo Facio
San José, Costa Rica

2019

APROBACIÓN

Sustentante



Eliana María Víquez Castro

Miembros del tribunal



Ph.D. Esteban Durán Herrera
Presidente del tribunal



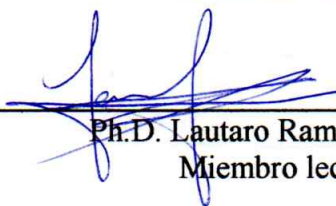
Mag. Roy Vargas Carranza
Director del proyecto



M.Sc. Paula Solano Sánchez
Miembro lector



M.Sc. Paola Orozco Ballester
Miembro lector



Ph.D. Lautaro Ramírez Varas
Miembro lector

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo no hubiera sido posible sin el apoyo y colaboración de múltiples personas. Quiero brindarles las gracias a Rodrigo González y Ricardo Palacios del Departamento de Investigación, Esteban Castillo y Luis Hernández del Departamento de Metrología, mi comité del proyecto y a los profesores de la Escuela de Ingeniería Química, de ustedes he aprendido y he crecido.

A mi familia:

Han sido y seguirán siendo un camino de inspiración en mi vida, porque de ustedes brotan luces que guían mis pasos. Después de todo, el inicio fue gracias a ustedes. Son y serán siempre el capítulo más importante.

RESUMEN

Mediante un convenio de práctica con la empresa Refinadora Costarricense de Petróleo (RECOPE) que dató del 21 de agosto de 2017 al 20 de agosto de 2018, en el Departamento de Investigación del plantel del Alto de Ochomogo, se realizó un proceso cuyo objetivo principal consistió en la validación de un método adecuado para la determinación de la temperatura de destilación de productos de petróleo y biocombustibles a presiones de 74 mmHg y 84 mmHg. Basándose en la normativa ASTM D1160-15, empleando los equipos y reactivos disponibles dentro de las instalaciones, se inició con la puesta en marcha del proyecto y la elaboración de los procedimientos necesarios para el método de ensayo; tomando en cuenta: tiempo, costo, materiales y precisión deseada.

Las corridas se efectuaron con un lote de biodiesel, producido por el laboratorio, el cual fue sujeto a evaluación. Los resultados para esta sustancia, se declararon conformes en repetibilidad y reproducibilidad para cada fracción destilada ajustada; como también, se evidenció que las medias de los dos tratamientos, de presión reducida, presentaban condiciones de igualdad para las fracciones de: (4.63, 9.61, 19.58, 29.55, 39.52, 49.98, 59.95, 69.91, 79.88, 89.85, 94.83 y FBP) % a un 95 % de confianza. Se concluyó que el método es apto para su uso en el laboratorio de la empresa y bajo las condiciones efectuadas en este estudio; realizando el informe respectivo de validación según las especificaciones del Ente Costarricense de Acreditación (ECA). Se recomendó a los encargados de esta sección su participación en una ronda interlaboratorial para la cuantificación del sesgo de los resultados, pues esta es la opción fija a seguir para la comprobación de la prueba de veracidad.

ÍNDICE

	<i>Página</i>
RESUMEN	VII
ÍNDICE DE CUADROS	XI
ÍNDICE DE FIGURAS.....	XIII
1 INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 JUSTIFICACIÓN	1
2 MARCO TEÓRICO	3
2.1 NORMA INTERNACIONAL ISO/IEC 17025	3
2.2 VALIDACIÓN DE MÉTODOS.....	3
2.3 NORMATIVA DE VALIDACIÓN DE MÉTODOS A NIVEL NACIONAL	3
2.4 MÉTODOS ESTANDARIZADOS PARA LA TEMPERATURA DE DESTILACIÓN DE PRODUCTOS DE PETRÓLEO	5
2.5 REQUERIMIENTOS BÁSICOS PARA SU USO Y SEGURIDAD	5
2.6 CASO ESPECÍFICO PARA BIOCOMBUSTIBLES	6
2.7 TEMPERATURA ATMOSFÉRICA EQUIVALENTE.....	6
2.8 PUNTO FINAL DE EBULLICIÓN (FBP).....	8
2.9 PUNTO INICIAL DE EBULLICIÓN (IBP)	8
2.10 PUNTO DE DESBORDAMIENTO	8
3 METODOLOGÍA	9
3.1 MATERIALES Y EQUIPO	9
3.2 FACTORES Y VARIABLES EXPERIMENTALES	13
4 PROCEDIMIENTO PARA EL MÉTODO DE ENSAYO	15
5 PUESTA EN MARCHA DE LOS EQUIPOS PARA LA DESTILACIÓN A PRESIÓN REDUCIDA	21
6 RESULTADOS DE LA VALIDACIÓN DEL MÉTODO	25

6.1	COMPARACIÓN ENTRE OPERADORES.....	26
6.2	COMPARACIÓN A DOS NIVELES DE PRESIÓN	32
6.3	ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE	35
6.3.1	<i>Simulación de Monte Carlo</i>	36
7	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	39
7.1	CONCLUSIONES	39
7.2	RECOMENDACIONES	39
8	NOMENCLATURA	41
9	BIBLIOGRAFÍA.....	43
	APÉNDICES	45
A.	DATOS EXPERIMENTALES	46
B.	RESULTADOS INTERMEDIOS	52
C.	MUESTRA DE CÁLCULO	60
D.	LENGUAJE EN R PARA LA SIMULACIÓN DE MONTECARLO	66
E.	CÓDIGO DE COCALC PARA COMPARACIÓN DE INCERTIDUMBRES ...	68
F.	INFORME DE VALIDACIÓN	73
	ANEXOS	79
	ANEXO 1. CERTIFICADO DE CALIBRACIÓN PARA EL CRONÓMETRO CR001LI	80
	ANEXO 2. CERTIFICADO DE CALIBRACIÓN PARA LA BALANZA ANALÍTICA BA002LI	82
	ANEXO 3. CERTIFICADO DE CALIBRACIÓN PARA EL SENSOR RTD001LI	85
	ANEXO 4. CERTIFICADO DE CALIBRACIÓN PARA EL SENSOR RTD002LI	87
	ANEXO 5. CERTIFICADO DE CALIBRACIÓN PARA EL DENSÍMETRO DE001LI.....	89
	ANEXO 6. CERTIFICADO DE CALIBRACIÓN DE LA PROBETA RECIBIDORA PB001LI	91
	ANEXO 7. CERTIFICADO DE CALIBRACIÓN PARA EL INDICADOR DE PRESIÓN ABSOLUTA. ...	95

ÍNDICE DE CUADROS

	<i>Página</i>
Cuadro 2.1 Precisión para el biodiesel (FAME) a 10 mmHg (ASTM, 2015).....	6
Cuadro 3.1 Propiedades de las sustancias utilizadas	9
Cuadro 3.2 Equipo destinado para el experimento.....	10
Cuadro 3.3 Análisis del biodiesel empleado	10
Cuadro 6.1 Ámbito de trabajo para las corridas con operadores diferentes.....	26
Cuadro 6.2 Valores estimados de desviación estándar para repetibilidad y reproducibilidad según ISO 5725-2:1994	29
Cuadro 6.3 Prueba de Cochran para el supuesto de igualdad de varianzas entre operadores del estudio	31
Cuadro 6.4 Prueba robusta para la comparación de las medias de los dos tratamientos de presión reducida a 74.7 mmHg y 83.7 mmHg	34
Cuadro 6.5 Comparación de la incertidumbre expandida para el método de determinación de la temperatura atmosférica equivalente por medio de simulación con Monte Carlo y GUM.	36
Cuadro 6.6 Estadístico de la prueba de normalidad de Jarque-Bera obtenido en RStudio para cada fracción ajustada	38
Cuadro A. 1 Datos recabados de densidad a diferentes temperaturas para el biodiesel LIQ021	46
Cuadro A. 2 Temperaturas de vapor registradas por triplicado, para las fracciones ajustadas, por la operadora EVa un nivel alto de presión	46
Cuadro A. 3 Temperaturas de vapor registradas por triplicado, para las fracciones ajustadas, por la operadora EVa un nivel bajo de presión	47
Cuadro A. 4 Temperaturas de vapor registradas por triplicado, para las fracciones ajustadas, por el operador RG a un nivel bajo de presión.....	48
Cuadro A. 5 Temperaturas de vapor registradas por triplicado, para las fracciones ajustadas, por el operador RP a un nivel bajo de presión	49

Cuadro A. 6 Calor aplicado por el operador durante la ejecución de las corridas a baja presión.....	50
Cuadro A. 7 Calor aplicado por EV durante la ejecución de las corridas a los dos niveles de presión.....	50
Cuadro A. 8 Tasa de destilación alcanzadas entre 18 mL (9.61 %) y 189 mL (94.83 %) para los operadores a baja presión.....	51
Cuadro A. 9 Tasa de destilación alcanzadas entre 18 mL (9.61 %) y 189 mL (94.83 %), para EV, a los dos niveles de presión.....	51
Cuadro B. 1 Temperaturas de vapor corregidas, para las fracciones ajustadas, por la operadora EV a un nivel alto de presión.....	52
Cuadro B. 2 Temperaturas de vapor corregidas, para las fracciones ajustadas, por la operadora EV a un nivel bajo de presión.....	53
Cuadro B. 3 Temperaturas de vapor corregidas, para las fracciones ajustadas, por el operador RG a un nivel bajo de presión.....	54
Cuadro B. 4 Temperaturas de vapor corregidas, para las fracciones ajustadas, por el operador RP a un nivel bajo de presión.....	55
Cuadro B. 5 Información relevante para las correcciones a aplicar.....	55
Cuadro B. 6 Temperatura atmosférica equivalente de los operadores a baja presión.....	56
Cuadro B. 7 Temperatura atmosférica equivalente para EV a alta y baja presión.....	57
Cuadro B. 8 Promedio y desviaciones estándar para la temperatura equivalente atmosférica para los operadores a baja presión.....	58
Cuadro B. 9 Promedio y desviaciones estándar para la temperatura equivalente atmosférica de EV a alta y baja presión.....	58
Cuadro B. 10 Tratamiento estadístico utilizado de los datos atmosféricos equivalente para cada nivel de fracción ajustada según ISO 5725-2:1994.....	59
Cuadro B. 11 Desviación estándar común para las muestras a diferentes niveles de presión.....	59

ÍNDICE DE FIGURAS

	<i>Página</i>
Figura 2.1 Punto de desbordamiento (ASTM, 2015).....	8
Figura 3.1 Destilador a presión reducida (Elaboración propia, 2018).....	11
Figura 3.2 Bomba para el refrigerante (Elaboración propia, 2018).....	11
Figura 3.3 Balanza granataria (Elaboración propia, 2018)	12
Figura 3.4 Máquina de hielo seco (Elaboración propia, 2018)	12
Figura 3.5 Bomba de vacío (Elaboración propia, 2018).....	12
Figura 3.6 Densímetro digital (Elaboración propia, 2018)	13
Figura 3.7 Plantilla de calentamiento (Elaboración propia, 2018).....	13
Figura 4.1 Configuración del equipo principal dentro del laboratorio (Propia, 2018).....	15
Figura 5.1 Ajuste lineal para el volumen en la probeta con su incertidumbre expandida ...	21
Figura 5.2 Ajustes lineales para las temperaturas de ambos sensores RTD en conjunto con sus incertidumbres expandidas	22
Figura 5.3 Ajuste lineal para la variable presión acompañada de su incertidumbre expandida	23
Figura 5.4 Ajuste lineal para la densidad del biodiesel con su incertidumbre expandida ...	23
Figura 6.1 Curva de destilación atmosférica equivalente, para los tres operadores, con el biodiesel LIQ021a baja presión.....	27
Figura 6.2 Orden de los residuos	29
Figura 6.3 Probabilidad normal de los residuos	30
Figura 6.4 Curva de destilación atmosférica equivalente para EV, con el biodiesel LIQ021, a los niveles de presión establecidos.....	32
Figura 6.5 Intervalos de confianza de cada fracción ajustadas para EV a las dos presiones reducidas corregidas empleadas (74.7 mmHg y 83.7 mmHg)	33
Figura 6.6 Diagrama causa-efecto para las fuentes de incertidumbre del AET	35
Figura 6.7 Histogramas para cada fracción ajustada de AET	37

1 INTRODUCCIÓN

1.1 Justificación

Como se indica en la Ley N° 8412 (2004), una de las competencias del ingeniero químico es el desarrollo, optimización e implementación de sistemas de control operativo en industrias de procesos. Dentro de estas industrias se encuentran algunas como la petrolera y la de energías alternativas como los biocombustibles, ambas son áreas de interés para la empresa Refinadora Costarricense de Petróleo, RECOPE.

Es de vital importancia, para esta organización estatal, el reconocimiento de sus competencias técnicas en el tema de los hidrocarburos. A esto se le pueden sumar los esfuerzos de la misma para mantener acreditados sus laboratorios de metrología y de control de calidad. Por ello y anuentes a continuar con el cumplimiento de los requisitos, relativos a sus productos, es como surge la iniciativa para la acreditación del laboratorio del departamento de investigación.

Asimismo; de acuerdo con el artículo 34 de la ley N° 8279 que como institución pública y para el cumplimiento de sus funciones, quienes requieran servicios de laboratorios de ensayo o calibración, entes de inspección y de certificación, ocupan buscar el reconocimiento del Ente Costarricense de Acreditación, ECA, y las entidades internacionales equivalentes. Para el caso correspondiente, como laboratorio estatal, deberá acreditarse ante el ECA en conformidad con el reglamento respectivo.

Bajo los lineamientos de la norma ISO/IEC 17025 (2017), “Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y de calibración”, se especifica que el laboratorio debe usar métodos y procedimientos apropiados para todas sus actividades. Lo anterior también aplica cuando le corresponda evaluar las incertidumbres de medición y las técnicas estadísticas para el análisis de datos. Por este motivo, se le responsabiliza de verificar que puede llevar a cabo los métodos antes de usarlos y de aquí surge el interés del proyecto como de la empresa; para la validación de un método adecuado de su equipo de destilación a presión reducida, el cual busca ser empleado en la caracterización de biodiesel elaborado por ellos, así como por terceros.

La confirmación de una correcta aplicación del método requerirá de los siguientes cuatro pasos: determinar los parámetros de desempeño, establecer los criterios de aceptación para evaluar los parámetros establecidos, evaluar los resultados y realizar una declaración de la conformidad del método. Los parámetros de desempeño dependerán directamente del método de ensayo (normalizado, normalizado modificado o no normalizado - desarrollado por el laboratorio) y requiere conocimientos en el tema de aplicación de pruebas estadísticas (Profesional de la Acreditación de Laboratorios, 2014a).

Dentro de los beneficios adicionales que se adquieren está el conocimiento y la experiencia en los detalles prácticos para llevar a cabo el método, el cual incluye los momentos críticos del proceso. Brindando, al laboratorio y sus empleados, una mayor confianza en sus resultados (Morillas, 2016).

2 MARCO TEÓRICO

2.1 Norma Internacional ISO/IEC 17025

El objeto y campo de aplicación, para la Norma Internacional, establece los requisitos generales para la competencia, imparcialidad y operación coherente de los laboratorios. En ella se contemplan requisitos relativos a los recursos, procesos y al sistema de gestión (International Standardization Organization, 2017). El apartado 7.2 es el de mayor importancia para este trabajo, el cual se subdivide en dos partes: la selección y verificación de métodos, el primero, y la validación de los métodos, el segundo.

Los laboratorios deben contar con métodos y procedimientos apropiados como actualizados para los ensayos o las calibraciones, tener instrucciones de uso y funcionamiento de todo el equipamiento pertinente, y para la manipulación y preparación de los ítems a ensayar o calibrar. Se ha de escoger el método el cual satisfaga mejor las necesidades y sea el más apropiado, prefiriéndose así los métodos publicados como normas internacionales, regionales o nacionales (International Standardization Organization, 2017).

Para la validación del método, se establece que el laboratorio debe conservar registros de: el procedimiento empleado, especificación de los requisitos, determinación de las características de desempeño, los resultados y la declaración para la aptitud de estos. Esta deberá ser tan amplia como se ocupe para satisfacer las necesidades referentes a su aplicación (International Standardization Organization, 2017).

2.2 Validación de métodos

El objetivo de una validación es servir como una herramienta con características específicas para cubrir una determinada función vinculada a ciertos requisitos. Estas características y requisitos terminan comparándose para así decidir si la herramienta es apropiada o no para dicha función. El resultado de este proceso culmina con una declaración sobre el cumplimiento o incumplimiento sustentada en evidencias objetivas (Lazos & Hernández, 2004).

2.3 Normativa de validación de métodos a nivel nacional

La política de validación de métodos, ECA-MC-PO01, (2014) detalla los lineamientos a cumplir en las diferentes categorías para los métodos no normalizados o normalizados fuera del alcance provisto y las verificaciones requeridas para confirmar que un laboratorio puede aplicar correctamente los métodos normalizados antes ser empleados. Su alcance se encuentra dirigido a la norma INTE-ISO/IEC 17025:2005, entre otras y este documento se complementa con la Guía de Validación de Métodos, ECA-MC-PO01-G01. En cualquiera

de los diferentes tipos de método, el laboratorio debe usar un procedimiento de validación y elaborar un informe de acuerdo con la guía.

Según ECA-MC-PO01 (2014), los laboratorios que trabajan con métodos normalizados de ensayo deben:

- Aplicar el procedimiento normalizado sin la realización de ningún cambio.
- Verificar el método, garantizando de esta manera que se controlan todas las variables de influencia al nivel requerido por la norma.
- Evaluar los parámetros de desempeño declarados y demostrar bajo herramientas estadísticas el alcance de los niveles establecidos e inclusive mejores.

La política también establece las siguientes condiciones para los métodos normalizados modificados:

- Se debe validar el equipo, personal, y sitios cubiertos en el alcance de acreditación y demostrar cómo estas no tienen repercusión sobre la calidad de los resultados.
- Entre más cambios, aumenta el nivel de la validación. Los cambios menores pueden ser desde la modificación del tamaño de la muestra y la sustitución de reactivos, mientras que los cambios mayores implican cambios en el procedimiento, equipo y del alcance.
- De igual manera, debe evaluar los parámetros mínimos aplicables a los métodos normalizados y los parámetros de desempeño descritos en la guía.

El principio de validación inicia con la determinación de los parámetros de desempeño, luego establece los criterios de aceptación para evaluar el primer punto, después verifica los resultados de la validación por comparación directa o con la aplicación de pruebas estadísticas y termina con la declaración de la conformidad del método. Los equipos críticos necesitan calibrarse, realizarles controles y evaluar su desempeño dentro de la validación de los métodos (Profesional de la Acreditación de Laboratorios, 2014b).

Para la situación normalizada se debe verificar como mínimo precisión (repetibilidad y reproducibilidad) y veracidad; también, y cuando estos correspondan, se debe considerar la estimación de la incertidumbre, el límite de detección, el límite de cuantificación, los puntos de corte, el ámbito de trabajo, la linealidad, recuperación, el efecto matriz, la selectividad y especificidad. En el caso de trabajar con un método normalizado modificado se debe indicar cuál fue la modificación para la revalidación, por ejemplo: para una variación de un método de extracción se requerirá evaluar la selectividad y recuperación, en el caso de variar la extensión del ámbito se ocupará probar la linealidad, los cambios en las condiciones experimentales implicarán la realización de pruebas de robustez y en los sistemas de detección los parámetros de interés serían la selectividad, linealidad y ámbito de trabajo (Profesional de la Acreditación de Laboratorios, 2014b).

Por último, el informe de validación a presentar debe incluir, como mínimo, el objetivo que es el propósito de la validación, el alcance del método, las personas participantes en la validación del método, los equipos, patrones y reactivos, metodología, resultados y conclusiones. Además, se debe incluir el tratamiento estadístico de los resultados obtenidos y anexar los datos originales o la referencia en donde se encuentren estos (Profesional de la Acreditación de Laboratorios, 2014b).

2.4 Métodos estandarizados para la temperatura de destilación de productos de petróleo

El método de prueba estándar para la destilación de productos petrolíferos a presión reducida, ASTM D1160-15, cubre la determinación de puntos de ebullición para productos petrolíferos y de biodiesel, el cual puede ser vaporizado parcial o total a una temperatura máxima de 400 °C. Este se puede llevar a cabo tanto de una manera manual como automática (ASTM, 2015).

Otros métodos, pero a presión ambiente corresponden al: ASTM D7345-16 y el ASTM D86-16a. El primero de estos se aplica para la determinación de características de productos petrolíferos y combustibles líquidos con un intervalo de ebullición entre 20 °C y 400 °C haciendo uso de un aparato automático de microdestilación. También se puede emplear en hidrocarburos con intervalo de ebullición estrecho, como disolventes orgánicos o compuestos oxigenados (ASTM, 2016a). El segundo cubre los productos de petróleo y combustibles líquidos utilizando una unidad de destilación discontinua de laboratorio para determinar cuantitativamente las características del intervalo de ebullición para productos tales como destilados ligeros y medios, combustibles para motores de encendido por chispa con o sin oxígeno, gasolinas de aviación, combustibles de turbinas de aviación, combustibles diésel, mezclas de biodiesel hasta 20 %, combustibles marinos, alcoholes de petróleo especiales, naftas, licores blancos, querosenos y combustibles de quemadores de grados 1 y 2 (ASTM, 2016b). Sin embargo, se le brindará mayor énfasis al primero debido al tipo de equipo que posee la empresa y a sus requerimientos de análisis.

2.5 Requerimientos básicos para su uso y seguridad

Varios productos a base de petróleo se ubican en el rango de líquidos inflamables y su almacenamiento, manipulación y transporte debe manejarse según lo definido por las leyes y reglamentos. En ausencia de estos, se debe seguir las normas y prácticas seguras recomendadas por las organizaciones reconocidas a nivel nacional, de los códigos más empleados el más usado es el de líquidos inflamables que incluye almacenamiento de tanques, de contenedores cerrados, tuberías, válvulas, accesorios, plantas a granel,

estaciones de servicio, establecimientos comerciales e industriales, plantas de procesamiento, refinerías y otros (Guthrie, 1960).

Los líquidos inflamables son más peligrosos que los combustibles líquidos principalmente porque liberan vapores inflamables a temperaturas más bajas. Cualquier líquido con un punto de inflamación por debajo de 37.8 °C cae dentro de la anterior categoría, un ejemplo de este tipo corresponde a la gasolina. Por ende, un combustible líquido tiene un punto de inflamación mayor a 37.8 °C y para los productos de petróleo va desde keroseno hasta aceite de motores (Davletshina, 1998).

2.6 Caso específico para biocombustibles

La destilación al vacío para los biocombustibles surge como una medida para complementar los estudios de estos en temas como: compatibilidad con motores diésel, nuevas formulaciones y sus propiedades. Dentro de las propiedades que cuentan con límites de aceptabilidad está la volatilidad, la cual tiene implicaciones directas con las emisiones en la combustión y se encuentra limitada en el estándar estadounidense de biodiesel ASTM D6751-15c. Además; la curva de destilación proporciona información útil para estimar otras propiedades de los combustibles difíciles de medir como el peso molecular o el comportamiento de autoignición, establecer las condiciones de destilación y el fraccionamiento teórico de placas necesarias para el diseño a nivel industrial (Lapuerta, Canoira & Ráez, 2011).

El punto de ebullición atmosférico del biodiesel generalmente oscila entre 330 °C y 357 °C, por lo que el valor de la especificación es de 360 °C para el 90 % recuperado. La razón de esta incorporación fue promovida como una precaución adicional para así garantizar un combustible no adulterado con contaminantes de alto punto de ebullición (Rand, 2010). Además; en lo concerniente a la precisión de biodiesel tipo FAME (ácidos grasos de ésteres metílicos), la norma D1160-15 establece su repetibilidad (rt) y reproducibilidad (Rd), a 10 mmHg, la cual debe cumplirse para ciertos rangos como se detalla en el Cuadro 2.1.

Cuadro 2.1 Precisión para el biodiesel (FAME) a 10 mmHg (ASTM, 2015)

Precisión Biodiesel/ (°C)	IBP	5 % a 50 % recuperado	60 % a 95 % recuperado	FBP
Repetibilidad, rt	39	2.1	2.1	24
Reproducibilidad, Rd	89	5.55	4.64	68

2.7 Temperatura atmosférica equivalente

Es la temperatura esperada del destilado si la destilación se realizara bajo presión atmosférica y sin descomposición térmica. Se puede obtener haciendo uso de la temperatura observada del vapor mediante la siguiente ecuación (ASTM, 2015):

$$AET = \frac{748.1 \cdot A}{\left(\frac{1}{T_v + 273.1}\right) + 0.3861 \cdot A - 0.00051606} - 273.1 \quad (1)$$

Donde,

AET: Temperatura atmosférica equivalente, °C.

T_v: Temperatura de vapor, °C.

“A” corresponde a una constante que depende directamente de la presión de operación. Este cálculo considera dos situaciones, detalladas a continuación, para cuando se emplea como unidad los milímetros de mercurio.

Para datos obtenidos a una presión de trabajo ≥ 2 mmHg:

$$A = \frac{5.994295 - 0.972546 \log_{10} P_{red}}{2663.129 - 95.76 \log_{10} P_{red}} \quad (2)$$

Para datos obtenidos a una presión de trabajo < 2 mmHg:

$$A = \frac{6.761559 - 0.987672 \log_{10} P_{red}}{3000.538 - 43.00 \log_{10} P_{red}} \quad (3)$$

Donde,

P_{red}: Presión reducida (corregida), mmHg.

Estas ecuaciones son correctas para especímenes con el K-factor de Watson de (12.0 ± 0.2) . Suele trabajarse asumiendo un valor de 12, obviando su efecto, pero si se requiriera realizar la corrección entonces se calcula tomando en cuenta la densidad relativa y el punto promedio de ebullición, este segundo dato se consideró como la temperatura de vapor en el punto medio de la muestra; mientras que la otra opción para B requería de una destilación cromatográfica de gases (ASTM, 2015).

$$K = K(T_0) = \frac{\sqrt[3]{1.8(B + 273.1)}}{D} \quad (4)$$

$$t = -1.4(K - 12) \left(\log_{10} \left(\frac{P_a}{P_{red}} \right) \right) \quad (5)$$

Donde,

B: Punto promedio de ebullición, °C.

D: Densidad relativa a 15 °C, adimensional.

K: Factor de Watson, °C.

P_a: Presión atmosférica, mmHg.

P_{red} : Presión reducida (corregida), mmHg.
 t : Corrección a aplicar, °C.

2.8 Punto final de ebullición (FBP)

Es el valor máximo de temperatura de vapor alcanzado durante la prueba (ASTM, 2015).

2.9 Punto inicial de ebullición (IBP)

La temperatura del vapor medida al primer instante en que la primera gota de condensado cae del extremo inferior de la punta de goteo para el condensador (ASTM, 2015).

2.10 Punto de desbordamiento

El punto más alto de la unión interna de la columna de destilación con la sección que desvía el fluido hacia la camisa de condensación (ASTM, 2015). En el caso del equipo en cuestión, del manual se sabe que, este punto se indica con una línea roja en el exterior de la columna y la punta del sensor debe distanciarse la cantidad estipulada desde esta señal.

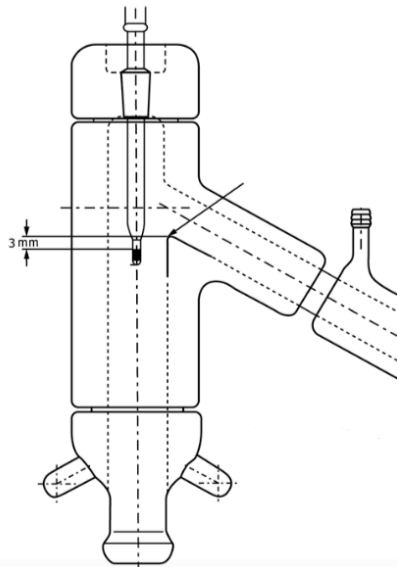


Figura 2.1 Punto de desbordamiento (ASTM, 2015)

3 METODOLOGÍA

El propósito de este proyecto, fue la validación de un método que permitiera la determinación de la temperatura de destilación de productos de petróleo y biodiesel para su posterior implementación en el Laboratorio de Investigación de la empresa RECOPE S.A. El método se seleccionó de acuerdo con las instalaciones donde se encontraba el equipo y acorde a sus necesidades. Dentro de los requerimientos a atender estaba el establecimiento de parámetros de desempeño y los criterios de aceptación con sus respectivos límites de aceptación. El diseño experimental se definió eligiendo las variables de respuesta, verificando la medición confiable de estas y tomando en cuenta las medidas para que fueran estadísticamente válidos los resultados; considerando también: tiempo, costo, materiales y precisión deseada, para el cumplimiento de las especificaciones de ECA en lo concerniente a una validación. Con la posterior verificación de los parámetros de desempeño se declaró un criterio de conformidad y se preparó un informe de acuerdo a las especificaciones de la “Política de validación de métodos” y la “Guía de validación” de ECA. Por último, la elaboración de este trabajo permitió ahondar en todo el proceso indispensable para el cumplimiento de los objetivos.

3.1 Materiales y equipo

Las sustancias empleadas se detallan en el Cuadro 3.1 y en el 3.2 los equipos. El material de estudio consistió de muestras del lote de biodiesel LIQ021, cuya matriz fue aceite de palma y elaborado en febrero del 2018 por el laboratorio, un análisis de este se muestra en el Cuadro 3.3. Los desechos de biodiesel se depositaron en un recipiente de vidrio color ámbar, ubicado en la capilla, destinado para estos y solventes.

Cuadro 3.1 Propiedades de las sustancias utilizadas

Sustancia	Fórmula	Punto de Fusión / (°C)	Punto de ebullición / (°C)	Toxicidad	Disposición
Cloruro de Calcio Anh.	CaCl ₂	772	1670	Irritante ocular.	Disolver o mezclar con solvente combustible e incinere con equipo adecuado.
Dióxido de Carbono	CO ₂	-	-78.5	Asfixiante simple.	Atmósfera.
Tetradecano	C ₁₄ H ₃₀	5.5	252 – 254	Agente tumorigénico equívoco según RTECS.	Reutilizar de ser posible, sino depositar en recipiente especial.

Cuadro 3.2 Equipo destinado para el experimento

Equipo	Fabricante	Código interno	Rango de trabajo
Balanza granataria	Adam Equipment	BA002LI	(0.01 – 4500) g
Bomba refrigerante	Koehler	BN002LI	(-20 – 200) °C
Bomba de vacío	EDWARDS	OT003LI	110-115/120 V, 50/60 Hz Máx. salida: 0.2 bar
Controlador y display del destilador	Koehler	DP001LI	T.Ambiente a 425 °C 0.1 mmHg a P.Atm.
Cronómetro	Thomas Scientific	CR001LI	-
Destilador a presión reducida	Koehler	DT001LI	-
Densímetro digital	Antón Paar	DE001LI	(0 – 3) g/cm ³ (15 – 40) °C
Máquina de hielo seco	Tegrant Corporation	OT009LI	-
Plantilla de calentamiento	Labnet	OT005LI	(5 – 550) °C (60 – 1150) rpm
Probeta recibidora del destilador	Koehler	PB001LI	(2 – 200) mL

Cuadro 3.3 Análisis del biodiesel empleado

Muestra	Flash Point / (°C)	Cloud Point / (°C)	Acidez / (mg KOH/g muestra)	Agua y sedimentos / (% v/v)	Contenido metanol / (%m/m)	Viscosidad cinemática a 40 °C / (mm²/s)
LIQ021	118.0	13.0	0.156	0.0	0.0	4.4

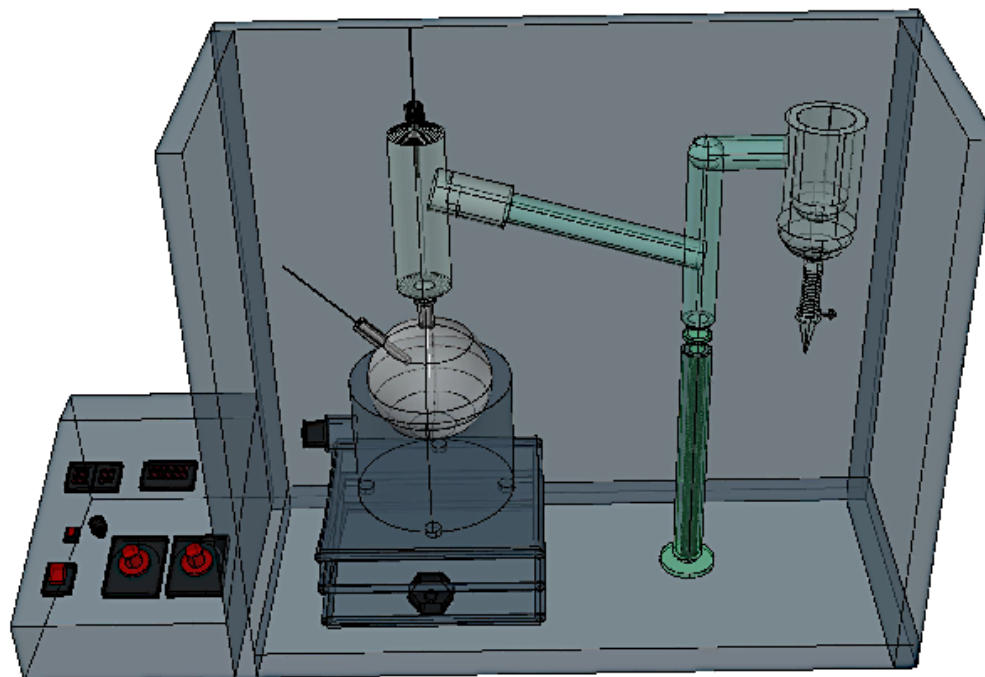


Figura 3.1 Destilador a presión reducida (Elaboración propia, 2018)

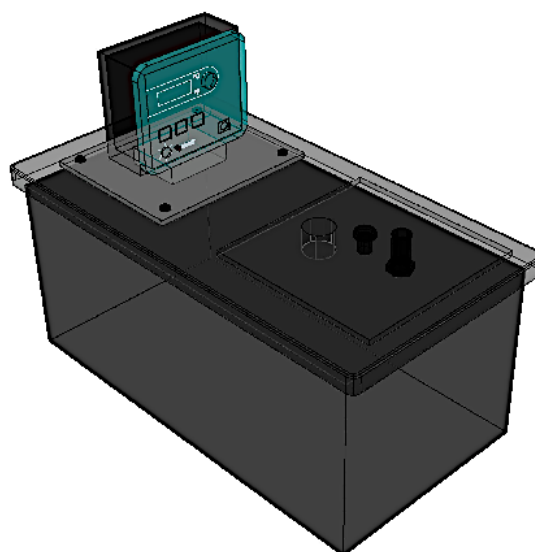


Figura 3.2 Bomba para el refrigerante (Elaboración propia, 2018)

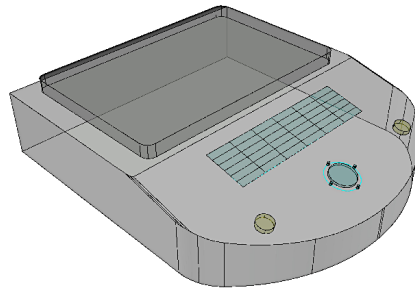


Figura 3.3 Balanza granataria (Elaboración propia, 2018)

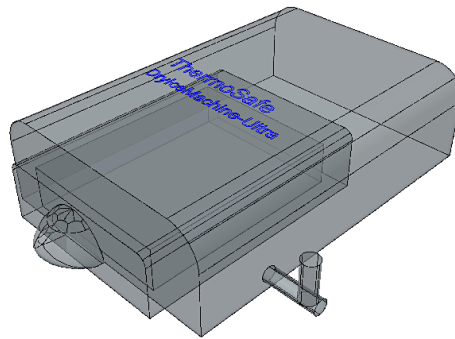


Figura 3.4 Máquina de hielo seco (Elaboración propia, 2018)

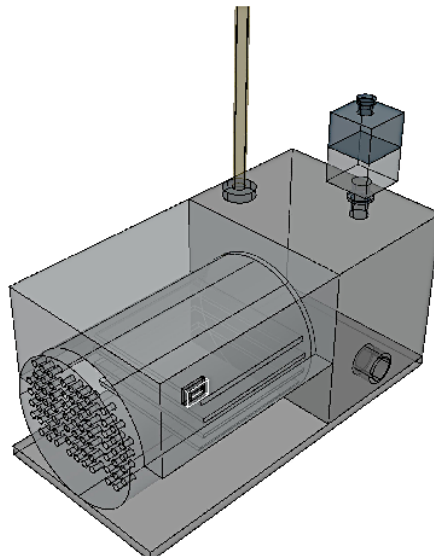


Figura 3.5 Bomba de vacío (Elaboración propia, 2018)

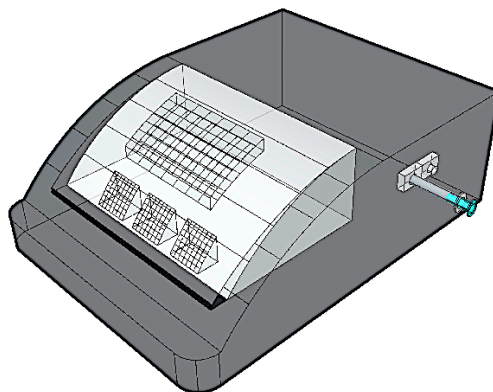


Figura 3.6 Densímetro digital (Elaboración propia, 2018)

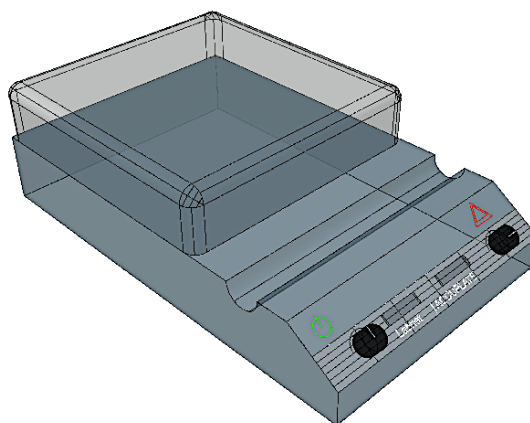


Figura 3.7 Plantilla de calentamiento (Elaboración propia, 2018)

3.2 Factores y variables experimentales

Variables independientes

De estímulo: Calor.

Fija controlable: Volumen de fracciones recuperadas, Porcentaje de recuperados, Presión de vacío.

Variables dependientes

De respuesta: Temperatura de vapor observada, Volumen de condensados volátiles.

De estudio: Temperatura atmosférica equivalente.

Controlable: Tasa de destilación.

Parámetros

Densidad

Factores

Operadores

4 PROCEDIMIENTO PARA EL MÉTODO DE ENSAYO

El propósito del procedimiento fue explicar adecuadamente el método para la determinación de la temperatura de destilación de productos de petróleo, haciendo uso del destilador a presión reducida Koehler VDS3000 (código interno DT001LI) en el laboratorio de investigación del plantel El Alto en Ochomogo. De esta manera se cubrió la determinación manual de los rangos de punto de ebullición de los diferentes productos trabajados por la empresa y los biocombustibles, a presiones reducidas; información acompañada de los respectivos manuales del fabricante y la norma ASTM D1160-15, pero tomando en consideración que es un método modificado.

Las partes que conformaron el equipo principal son: los botones de encendido y apagado del destilador, un abanico, la manta térmica, la pieza de columna-chaqueta, el balón de cuarzo, dos visualizadores de temperatura (uno para los datos dentro del balón y el otro en la parte superior de la columna), el control de calor para la manta térmica, una perilla analógica para la regulación de la presión, el visualizador de la presión, un conjunto de puertas de seguridad, los dos detectores de temperatura resistivos para el balón y la columna (RTD por sus siglas en inglés), una plataforma, una probeta, piezas de acople y la trampa de volátiles (dedo frío); detalles apreciados en la Figura 4.1. Además, requirió del servicio externo de la bomba de vacío y la bomba del refrigerante.

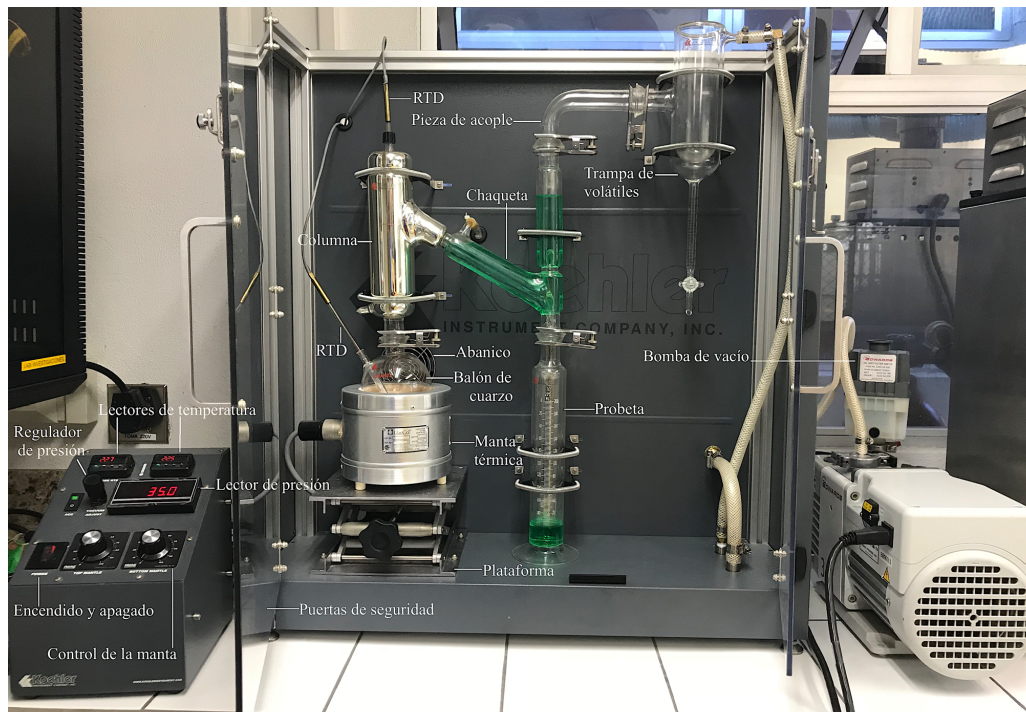


Figura 4.1 Configuración del equipo principal dentro del laboratorio (Propia, 2018)

El n-Tetradecano fue utilizado durante las corridas de limpieza, aprovechando su capacidad de remoción del biodiesel en especial para la sección complicada de la columna-chaqueta debido a su configuración. El aceite de silicona fue empleado para humedecer la ubicación del sensor RTD donde se midieron las temperaturas dentro del balón y la grasa para alto vacío sirvió como un sello en las partes donde se desacoplaban el balón y la probeta. Se usó dióxido de carbono sólido cuyo único propósito se ubicaba en la trampa fría y otros reactivos, como el cloruro de calcio anhídrido, empleado únicamente durante la preparación previa de las corridas con biodiesel (se escogió CaCl_2 por su función como desencante).

Para el cumplimiento del control metrológico se tenían dos enfoques principales a cubrir: los sensores de temperatura y el de vacío. En el primero, el sistema debía producir lecturas con una precisión de $0.5\text{ }^\circ\text{C}$ en el rango de $0\text{ }^\circ\text{C}$ a $400\text{ }^\circ\text{C}$ y para el segundo, la medición de presiones absolutas con una precisión de 0.01 kPa en el rango por debajo de 1 kPa absoluto o con una precisión del 1% de la medida empleada en los casos por encima de 1 kPa absoluto.

A continuación, se citan las instrucciones a verificar previo al uso del equipo:

- 4.1. Verificar que toda la cristalería del equipo de destilación se encuentre limpia antes de montar.
- 4.2. Colocar de primero la pieza integrada por la columna y el condensador, una vez asegurada (haciendo uso de los resortes) prosiga con la ubicación de la cadena en la punta del condensador. La cadena también requiere estar limpia.
- 4.3. Empezar con la probeta y luego el acople de la trampa fría. Utilizar la grasa especial para alto vacío en la parte superior de la conexión con la probeta. En el momento de realizar la primera unión la cadena no se puede ensuciar, caso contrario hay que limpiar y repetir la acción. Logrado esto, se procede a hacer pequeñas rotaciones para esparcir mejor la sustancia en la zona conectada y así evitar al máximo las fugas. Tanto la probeta como el lugar para los condensados livianos requieren del uso de resortes y prensas. Después de esto puede engrasar la sección en donde se conectará con el balón de cuarzo; sin embargo, no debe realizar el acople hasta en el preciso momento en que el balón contenga el líquido para dar inicio a una destilación.
Nota: Un exceso de grasa de silicona de alto vacío en la junta del matraz (balón) puede hacer que la muestra genere espuma durante la destilación.
- 4.4. Colocar las mangueras provenientes del equipo de enfriamiento y asegurarlas tanto en la parte del condensador como en la probeta.
- 4.5. Ubicar uno de los sensores RTD en la parte superior de la columna, verificando que cumpla con una distancia de $(3 \pm 1)\text{ mm}$ por debajo de la línea roja; de lo contrario corre el riesgo a que las temperaturas reportadas no sean de confianza.
- 4.6. Los enchufes de la bomba del refrigerante y el panel de control requieren de una fuente de electricidad de 110 V , estas se pueden ubicar para una mayor comodidad en el mismo sector (a la izquierda del equipo). Una vez conectado se prefiere

encender solamente el sistema de enfriamiento, el cual debe contar con el refrigerante en su interior y una temperatura programada de 50 °C (122 °F).

- 4.7. Se considera importante hacer uso de otro tomacorriente, de 110 V, para la bomba de vacío y de encenderla durante la preparación previa de la muestra para que alcance su equilibrio antes de la corrida. En el momento en que la muestra esté preparada se apaga la bomba para hacer el trasvase respectivo del líquido al balón de cuarzo.

Los pasos previos al desarrollo de la corrida experimental constaron de cuatro partes: la recolección de la muestra (correspondiente al instructivo AS-17-03-014 de la empresa), la determinación de la densidad (que también es un procedimiento establecido por el departamento, AS-17-03-040), el acondicionamiento de la muestra (en el caso del biodiesel) y la preparación de hielo seco.

Para el acondicionamiento de la muestra se realizaron los siguientes pasos:

- 4.8. Colocar 250 mL de sustancia en un beaker.
- 4.9. Añadir una pastilla de agitación y ubicarla en una manta de calentamiento con instrumentación adecuada para determinar cuando alcanza los 80 °C.
- 4.10. Una vez lograda esta temperatura, agregar de 10 g a 15 g de Cloruro de Calcio, previamente mortarizado, y agitar por 10 min.
- 4.11. Transcurrido este tiempo, remover del calor y dejar enfriar a temperatura ambiente. En este punto se puede emplear un baño de agua para agilizar el proceso.
- 4.12. Filtrar al vacío.

En la preparación de hielo seco, lo que se hizo fue:

- 4.13. Colocar la cámara para moldeo de hielo seco en una superficie plana cercana al cilindro de dióxido de carbono (CO₂).
- 4.14. Unir la línea de suministro de la unidad respectiva a la válvula del cilindro de CO₂ líquido, asegurándose de que la arandela se incluya en medio del acople CGA 320 y el cilindro. Realizar el ajuste con una llave inglesa.
- 4.15. Asegurarse que la bandeja para el hielo seco se encuentre posicionada en la cámara.
- 4.16. Girar la palanca en sentido horario hasta que se mueva justo después de su posición vertical y se detenga, esta acción bloquea la bandeja en su lugar. Nunca haga hielo seco sin que la bandeja esté bloqueada.
- 4.17. Abrir la válvula del cilindro, permitiendo así el flujo hacia la bandeja.
- 4.18. Mientras la bandeja se llena de hielo seco, el vapor de CO₂ se ventilará en la cámara de intercambio de calor y saldrá por la parte inferior de la máquina.
- 4.19. Luego de unos 50 s a 60 s, el alivio de la presión empezará a funcionar; emitiendo así un sonido de chisporroteo notable, liberando vapor y trozos de hielo

seco. Cuando este sonido se mantenga por 2 s, cierre la válvula del cilindro para detener el flujo.

- 4.20. Girar la palanca en sentido anti-horario para desbloquear la bandeja de hielo seco y sacar de esta un bloque de 15.24 cm x 10.16 cm x 3.81 cm (6 in x 4 in x 1.5 in) que puede pesar aproximadamente 0.45 kg (1 lb). Utilizar guantes aislantes en este punto.
- 4.21. Repetir los pasos 4.14 a 4.19 para la obtención de bloques adicionales. Es posible que estos requieran de un menor tiempo de formación ya que el aislamiento térmico seco ya está frío. El almacenamiento debe ser en un recipiente rígido termo-seguro aislado. Nunca almacene hielo seco en recipientes herméticos, la sublimación del material se llevará a cabo y el vapor aumentará la presión que podría conllevar a reventar el contenedor.
- 4.22. Una vez finalizado, dejar a la máquina alcanzar temperatura ambiente antes de desacoplar y devolver a su lugar.
Nota: Un sólo bloque de hielo es suficiente para la duración de una corrida.

El desarrollo de la medición se hizo bajo el siguiente procedimiento:

- 4.23. Ajustar y anotar la temperatura del refrigerante, para la chaqueta, por lo menos 30 °C por debajo de la temperatura de vapor más bajo que se observe en el ensayo.
Nota: el baño se encuentra con una temperatura ya establecida, verifique que este valor sea menor o igual a 140 °F (60 °C).
- 4.24. Del resultado obtenido con la densidad, determinar el peso más próximo a los 200 mL de la muestra a la temperatura con la cual se empleará el refrigerante en la probeta y pesar esta cantidad en el balón de cuarzo.
- 4.25. Añadir una cantidad considerable de cerámica al contenido del balón; con cuidado para evitar que el líquido salpique o realice esta acción previa a la introducción del líquido.
- 4.26. Colocar el matraz de fondo esférico en la manta de calefacción, la plataforma debe estar en su nivel más bajo y se inicia su levantamiento hasta acoplarlo con la junta esférica inferior del cabezal de destilación, también se pueden realizar rotaciones para esparcir mejor la grasa una vez tenga la altura adecuada.
- 4.27. Agregar unas gotas de aceite a la punta del sensor RTD destinado para el balón de cuarzo, así como en la parte inferior del termopozo del matraz, e inserte hasta el fondo. El sensor se puede asegurar con un trozo de lana de vidrio en la parte superior.
- 4.28. Arrancar la bomba de vacío, se puede realizar con la válvula de la trampa de vacío ya cerrada. A su vez, observe el contenido del balón para detectar signos de espuma; si la muestra presenta espuma permita que la presión sobre el aparato aumente ligeramente hasta que esta desaparezca.
- 4.29. Permitir un tiempo considerable para que el aparato alcance el nivel prescrito de presión para la destilación (la estabilización de este tarda aproximadamente unos

30 min si no encendió en 4.7). El fallo en no alcanzarlo o la presencia de aumentos constantes de presión es evidencia de fugas significativas en el sistema.

Nota: La presión más comúnmente prescrita es de 1.3 kPa (10 mmHg).

- 4.30. Aplicar calor lo más rápidamente posible al matraz, después de alcanzar el nivel de presión deseado (puede subir la perilla a 50) siempre pendientes de no causar espuma excesiva. Cuando el vapor o líquido de reflujo aparezca en el cuello del balón, la trampa fría ya debe de estar lista para entonces.
- 4.31. Registrar la temperatura de vapor, tiempo y la presión en cada uno de las siguientes fracciones de porcentaje de volumen de la carga recogida en el receptor (tener en cuenta las correcciones pertinentes con anticipación): IBP, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 95 y en el punto final (FBP). Si la temperatura del líquido alcanza los 400 °C o si el vapor alcanza una temperatura máxima antes de que se observe el punto final, registre la lectura del vapor y el volumen recuperado en el momento previo a interrumpir la destilación. Cuando se comprueba que la sustancia cumple con una especificación dada, se registra todas las observaciones solicitadas, estén o no enumeradas anteriormente.

Nota: Alcanzar la tasa deseada al principio de la destilación puede ser difícil, pero esta debe de poder lograrse después de que se haya recuperado el primer 10 % del destilado. Tome en consideración que la graduación de la probeta es cada 2 mL entonces para que se encuentre dentro de lo establecido debe contarse tres marcas durante un rango de 45 s a 60 s, tiempo fuera de este intervalo no cumple con la tasa.
- 4.32. Suspender la destilación inmediatamente si se observa un aumento repentino de la presión en conjunto con la formación de vapores blancos y una caída de la temperatura del vapor, ya que el material que se está destilando muestra un agrietamiento significativo y anote este hecho en la hoja de control. Si es necesario, vuelva a realizar la destilación con una muestra fresca a una presión de funcionamiento más baja.
- 4.33. Apagar el calentamiento y bajar la plataforma que sostiene la manta para que el balón se enfríe más rápidamente, en este punto puede encender el abanico del equipo. Liberar la presión poco a poco hasta que la perilla de regulación así lo permita y luego apagar la bomba de vacío.
- 4.34. Anotar la cantidad de condensados en la trampa de frío y permitir que su temperatura vuelva a ambientarse.

Por último, la limpieza del equipo requirió seguir las siguientes indicaciones:

- 4.35. Realizar una corrida con solvente, a presión atmosférica con los cuidados pertinentes antes mencionados
- 4.36. Usar naranja de metilo con una toalla para desengrasar la probeta y el matraz de destilación. Aplicar otra toalla limpia y seca antes de concretar el trasvase. De ser necesario, limpiar también la cadena.

5 PUESTA EN MARCHA DE LOS EQUIPOS PARA LA DESTILACIÓN A PRESIÓN REDUCIDA

Las pruebas con el equipo iniciaron el 10 de octubre del 2017 y por medio de estos ensayos se evidenciaron los primeros desafíos de trabajar a presiones reducidas. En un principio, cuando se contrastaban las medidas del aparato bajo presión atmosférica contra las reportadas, por el departamento de metrología para el laboratorio de investigación, había una diferencia de al menos 20 mmHg; en ese momento, se desconocía si debía realizarse corrección alguna. También se observó que la condición mínima obtenida para la presión no era la reportada por el fabricante del equipo y esto conllevó a todo un proceso para adecuar, lo mejor posible, la bomba de vacío; incluyendo el cambio de su empaque.

Paralelamente, se estableció cuales dispositivos debían ser sujetos a calibraciones y así obtener algunos datos importantes para su corrección e incertidumbre. Se pueden listar los siguientes: cronómetro (Anexo 1), balanza granataria (Anexo 2), los sensores RTD (Anexos 3 y 4), el densímetro (Anexo 5), la probeta recibidora (Anexo 6) y el indicador de presión absoluta (Anexo 7).

Las correcciones para los sensores se realizaron posterior a cada corrida experimental; sin embargo, para las mediciones de las fracciones de los volúmenes establecidos se necesitó conocer con anticipación los cambios pertinentes. De los datos recabados del Anexo 6, se realizó el gráfico mostrado en la Figura 5.1 y de esta manera se obtuvo la recta de mejor ajuste, la cual se comportó con un excelente coeficiente de correlación.

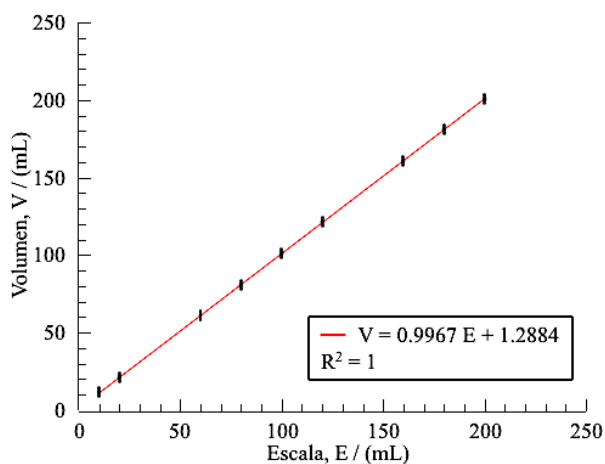


Figura 5.1 Ajuste lineal para el volumen en la probeta con su incertidumbre expandida

Como los valores de las corridas experimentales requerían tomarse justamente en 10 mL, 20 mL, 40 mL, 60 mL, 80 mL, 100 mL, 120 mL, 140 mL, 160 mL, 180 mL y 190 mL, fue necesario hacer los despejes correspondientes de la ecuación adquirida en la Figura 5.1 para

saber el valor a realizar la medida. Teniendo en cuenta estos resultados, las marcas de la escala se ajustaron de la siguiente manera: 8 mL, 18 mL, 38 mL, 58 mL, 78 mL, 99 mL, 119 mL, 139 mL, 159 mL, 179 mL y 189 mL; en los casos particulares donde la unidad correspondió a un número primo el observador tomó de referencia la mitad entre dos rayas consecutivas. En consecuencia, las fracciones se ajustaron a: 4.63 %, 9.61 %, 19.58 %, 29.55 %, 39.52%, 49.98 %, 59.95 %, 69.91%, 79.88 %, 89.85 % y 94.83 %.

Con un comportamiento que también se ajustó a una línea recta, se obtuvieron las ecuaciones para modificar los datos originales de los cuadros A.2 al A.5 y de esta forma, se generaron los resultados intermedios (los cuales se discuten a fondo en el siguiente capítulo). La Figura 5.2 muestra la situación tanto para el sensor del balón como para el ubicado en la parte superior de la columna, siendo este último el primordial para las temperaturas de vapor.

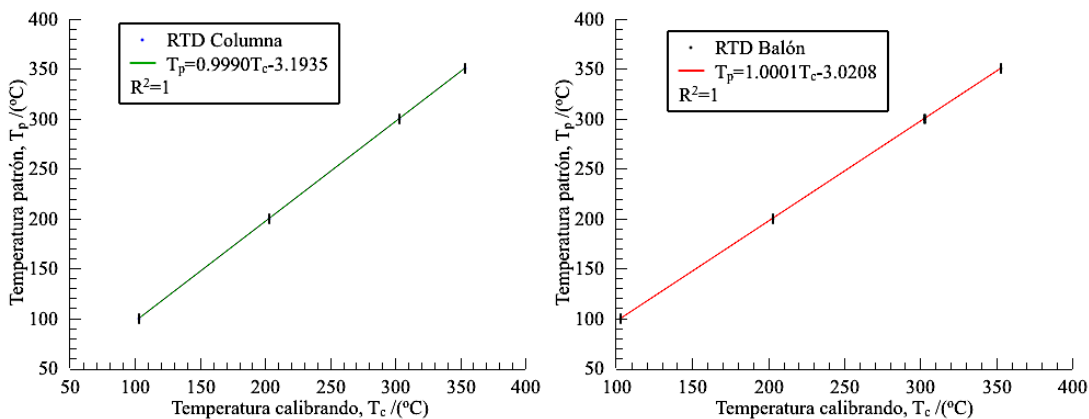


Figura 5.2 Ajustes lineales para las temperaturas de ambos sensores RTD en conjunto con sus incertidumbres expandidas

En el caso de la presión, con el anexo 7, se obtuvo un comportamiento lineal (con un $R^2 = 0.9999$) en el rango de 30 mmHg a 60 mmHg para el calibrando. Como se ve reflejado en la Figura 5.3, la variación respecto al patrón más pequeño fue de 40.3 mmHg. Lo anterior implicó un cambio significativo en la manera que se tenía en mente trabajar la norma, esto porque usualmente se usa 10 mmHg. Con esto presente y el interés de la empresa por conocer el rendimiento del destilador a presión reducida DT001LI, en el estado descrito, fue como se determinó una validación del tipo normalizado modificado para el método.

Por este motivo y como se detalló en el marco teórico, fue necesaria la realización de una prueba robusta a diferentes presiones. Cabe mencionar que la adquisición de otra bomba, la que reuniera las características necesarias para trabajar estas presiones absolutas, requería de un presupuesto importante y tiempo para establecer el contacto con el proveedor adecuado. Tal situación no se tenía contemplada, la regulación del vacío era un tema clave y la opción más viable resultó ser trabajar con la bomba de vacío OT003LI.

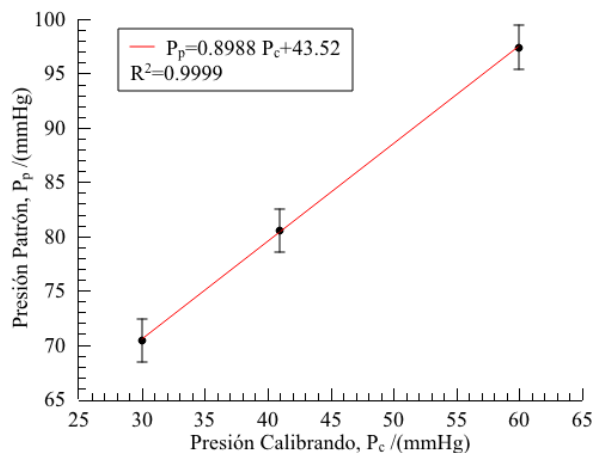


Figura 5.3 Ajuste lineal para la variable presión acompañada de su incertidumbre expandida

Por último; la determinación de la masa para cada muestra estaba ligada al dato de densidad, a la temperatura fijada para el refrigerante, el cual en esta práctica correspondió a 50 °C. Del manual del fabricante, para el densímetro del laboratorio, se especificó que este no podía exceder los 40 °C. Esta fue la principal razón para optar por la extrapolación del dato. Con tres puntos (a 15 °C , 30 °C y 35 °C), se obtuvo un comportamiento lineal decreciente conforme la temperatura aumentaba (ver Figura 5.4). El valor de la densidad se estimó en 0.8508 g/mL, producto de la ecuación obtenida, y para disponer de líquido suficiente para cada una de las fracciones se requirió un mínimo de 170.16 g de muestra. Empero, este cálculo implicó una pérdida de la trazabilidad al salirse de los límites del aparato.

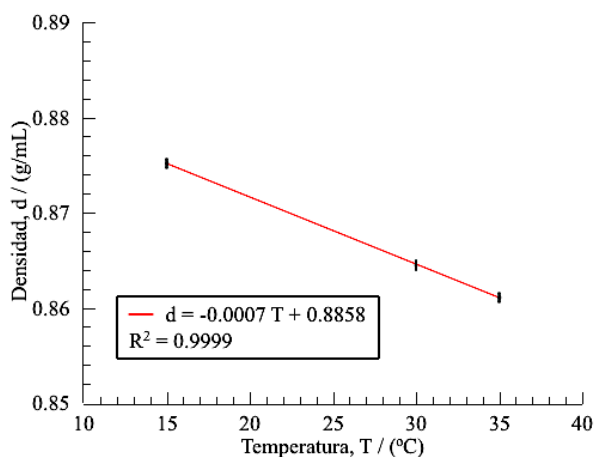


Figura 5.4 Ajuste lineal para la densidad del biodiesel con su incertidumbre expandida

6 RESULTADOS DE LA VALIDACIÓN DEL MÉTODO

En el alcance de esta validación los parámetros seleccionados fueron repetibilidad, reproducibilidad, veracidad, robustez y estimación de la incertidumbre. Como el método desempeñado no consistió en uno químico, no correspondían las determinaciones de: límite de detección, límite de cuantificación, puntos de corte, linealidad, recuperación, selectividad y especificidad. En esta oportunidad el efecto matriz no se hizo debido al estudio de un único tipo de biodiesel proveniente de palma aceitera, también estaba ligado a que era el primer acercamiento con el equipo y se desconocía el comportamiento que tendría.

Respecto a la prueba de veracidad, se aclara que la misma se intentó programar durante el tiempo dispuesto para la pasantía en la empresa; sin embargo, esto no fue posible. Por el tipo de materiales a trabajar, muestras de biodiesel, se contempló realizar una comparación para abordar este punto y esto conllevó a determinar si se podía realizar dentro o fuera del país. Como el Centro de Investigación de Electroquímica y Energía Química (CELEQ) cuenta con basta competencia en el área de combustibles se contactó como primera opción a nivel nacional, pero por medio de un comunicado detallaron que no disponían del equipo necesario para efectuar la prueba. Además, se requería que el laboratorio contara con el método validado y esto tampoco se cumplía, por lo que no bastaba con conseguir el equipo para la verificación de los resultados; se sabía que en el plantel de Limón se contaba con otro destilador del tipo automático que se encontraba en desuso.

De lo expuesto para el territorio costarricense, se decidió que la participación del laboratorio en una ronda interlaboratorial internacional era lo más adecuado para la realización de esta prueba. En consecuencia, esta situación ya implicaba más tiempo y presupuesto que RECOPE debía organizar y solicitar, con el debido proceso que como institución pública le compete. Por eso, este punto se planteó como una recomendación a realizarse luego de lo recopilado en este trabajo y no como parte del diseño experimental.

Si bien es cierto, en las secciones 6.1 y 6.2 se realizaron las declaraciones de conformidad del método, verificando los criterios de aceptación, no se puede realizar aseveración alguna del sesgo obtenido de los resultados. Por lo que la veracidad es una prueba cuyo resultado no se puede deducir del cumplimiento o el no cumplimiento de los parámetros que sí fueron cuantificados.

Dentro de las limitaciones del experimento estaba el control de la temperatura en el dedo frío; ya que esta hubiera requerido, de al menos, un aparato que no se contaba para hacer la medición a temperaturas bajo cero grados Celsius. De igual manera, bajo las condiciones de trabajo, no fue posible afirmar que la manta proporcionaba un calentamiento constante u homogéneo al balón de cuarzo y es probable que, en el inicio de la ebullición, se contara con puntos de concentración de calor condicionando la obtención de los datos en las

primeras fracciones. El burbujeo irregular o violento del líquido bien pudo haber estado ligado a esta última circunstancia.

El último producto de la validación consistió en la redacción de un informe acorde a los lineamientos establecidos en ECA-MC-PO01-G01 “Guía de validación” y ECA-MC-PO01 “Política de validación de métodos”. El desglose de esta información se ubicó en el Apéndice F de este trabajo.

6.1 Comparación entre operadores

El Cuadro 6.1 muestra el ámbito de trabajo establecido. Nótese que todas las corridas iniciaron con una preparación previa cuya finalidad fue quitar la mayor cantidad de agua y desgasificar las muestras iniciales, esto como una manera de evitar un descontrol en la ebullición. Como se detalló en la sección anterior: primero se realizó un calentamiento hasta 80 °C para luego añadir el desecante, propiciando así su actuar durante un mínimo de 10 min con el calor todavía suministrándose y después se le permitió enfriar a temperatura ambiente, dejando sedimentar el cloruro de calcio.

Cuadro 6.1 Ámbito de trabajo para las corridas con operadores diferentes.

Condición experimental	Valor establecido
Pretratamiento:	
Cloruro de Calcio Anhidro	10 g
Calentamiento	80 °C
Agitación con desecante	10 min
Enfriamiento muestra	Temperatura ambiente
Filtración	Al vacío
Temperatura a medir la densidad	50 °C
Presión	74.7 mmHg
Operadores	3
Número de réplicas por operador, n	3

En cada caso, el operador hizo pruebas por triplicado, con líquido nuevo proveniente del mismo lote de biodiesel; lo cual se decidió así por disponibilidad de recursos, presupuesto y tiempo tanto de la empresa como por la duración de la pasantía. Se trabajó de las siguientes dos maneras: manteniendo la presión en un nivel bajo para los tres analistas y el otro fue con dos niveles de presión para una sola persona, logrando de esta manera obtener los datos para los resultados de repetibilidad, reproducibilidad y prueba robusta. También, ha de mencionarse que en todos los casos el lote LIQ021 cumplió satisfactoriamente con la especificación de ser menor a 360 °C para la fracción de 90 % de recuperado. Además, en todas las corridas se consiguieron menos de 1 mL de volátiles.

La Figura 6.1 muestra las curvas de destilación con los datos recabados y ya tratados por los tres operadores (Cuadro B.6). En general, este es un comportamiento esperado para esta operación unitaria y para una mejor comprensión de lo visualizado en el gráfico se analizó por secciones: el IBP, de 4.63 % a 49.98 %, de 59.95 % a 94.83 % y el FBP.

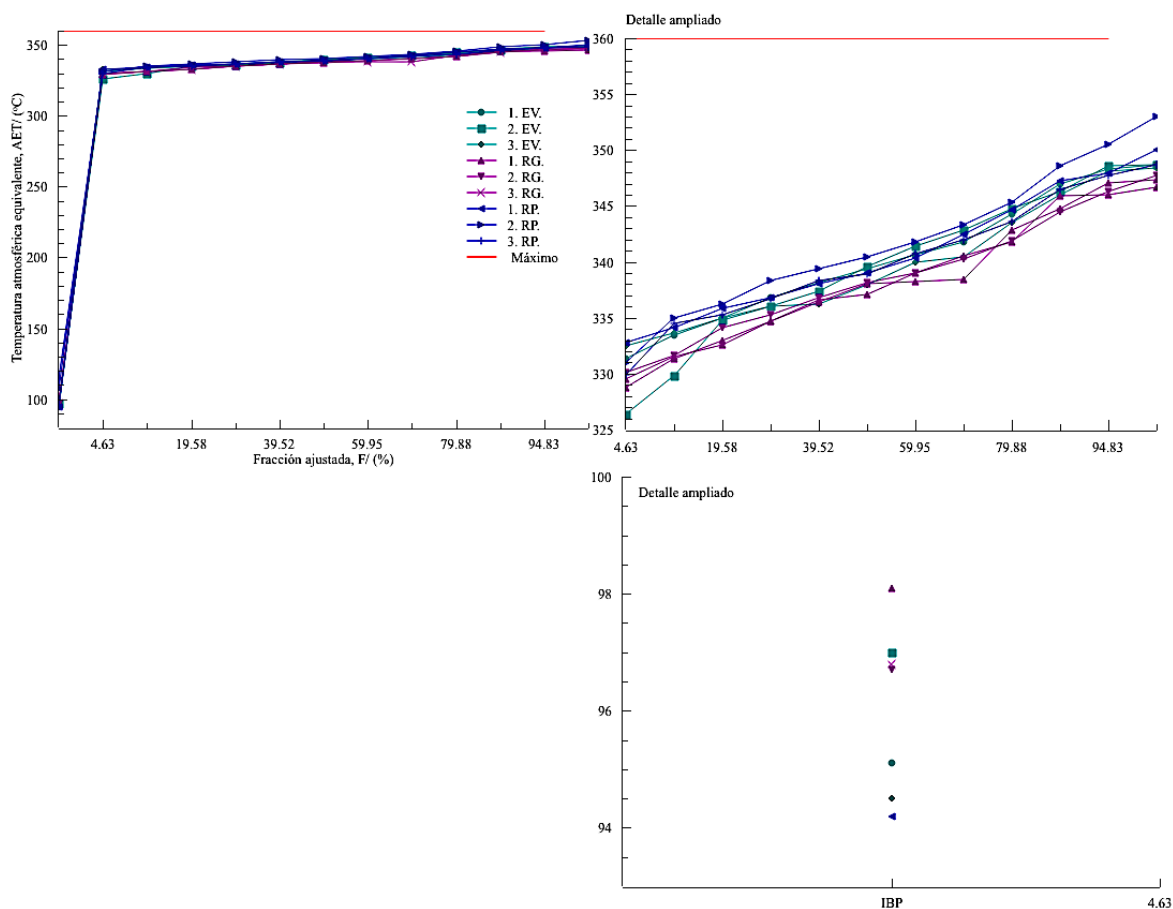


Figura 6.1 Curva de destilación atmosférica equivalente, para los tres operadores, con el biodiesel LIQ021a baja presión

En la primera sección, la desviación más alta la obtuvo RP mientras que el valor más bajo fue de RG. El menor de los datos fue el de EV, seguido después por RG y RP con el mayor de los tres. Acá, lo más significativo, fue que a pesar de haber empezado con un calor inicial muy similar (donde la segunda de RP fue la única con 53 %) el inicio de la ebullición entre las muestras fue muy distinto entre sí y también existió una dificultad inherente al observar la primera gota de condensado del extremo inferior de la punta de goteo. Dentro de las complicaciones para visualizarlo estuvieron: la limpieza del equipo debido a posibles rastros de n-tetradecano o líquido presente en la cadena, la cantidad de grasa ubicada en el sector del acople, la estabilidad de la ebullición y la geometría de la zona.

Para la segunda y tercera sección, se obtuvo la misma tendencia. En estos casos, tanto la mayor como la menor desviación fue para EV. En general, RG era el que obtenía los menores valores de AET en las fracciones ajustadas, seguido por EV y RP los mayores.

El último dato tuvo el mismo comportamiento entre operadores que el de las secciones anteriores (siendo RP el de los valores más altos). Para este punto final, la desviación conseguida por RP fue la más alta de los tres y la más baja la consiguió EV.

Según lo sugerido en la norma, la tasa de destilación (v) debía mantenerse entre 6 mL/min y 8 mL/min luego de la fracción ajustada (F) de 4.63 % y antes de la lectura del FBP; sin embargo, ninguno de los tres operadores logró estar siempre dentro del rango para los destilados mencionados y por eso no se cuenta con una cantidad equitativa de datos en el Cuadro A.8. Cada uno se salió de la tasa de destilación recomendada un total de 13 veces para EV, 25 para RG y 11 para RP. Como v estaba ligada directamente al manejo de Q , cada desvío requería de una pronta acción para estabilizarlo y evitar que la destilación se saliera de control. Entre las fracciones ajustadas de 9.61 % y 49.98 % fue RP quien manejó un Q máximo de 61 % para todas sus corridas, mientras RG consiguió 62 % en las tres réplicas y EV (con las tres diferentes) llegó a 64 % como máximo en su segunda corrida, siendo este el valor el cual ninguno sobrepasó cuando estaban entre las fracciones de 59.95 % y 94.83 %. Fue de la experiencia adquirida durante las corridas de prueba y durante la capacitación brindada tanto para RG como RP que se recomendó no exceder el 64 % del calor brindado por la manta, previo a la obtención del FBP.

Con la información recopilada se estimó el desempeño para la repetibilidad y reproducibilidad. Se trabajó con la norma ISO 5725-2:1994 para el análisis estadístico de la precisión del método, considerando todos los valores obtenidos (con la misma cantidad de datos en cada nivel del estudio). Con los estimados de la desviación estándar para estos dos parámetros se determinó que cada uno de ellos cumplía con la condición establecida para el biodiesel (FAME) a 10 mmHg, por lo tanto y a pesar de haber realizado la modificación de la presión, se obtuvo un resultado positivo (Cuadro 6.2) respaldando las condiciones del procedimiento de ensayo (Cuadro 6.1) como válidas.

Si bien estos parámetros se lograron cuantificar, fue necesario verificar las condiciones del estudio de repetibilidad y reproducibilidad (R&R). La principal limitante correspondió a la cantidad limitada de volumen con el cual se contaba del lote para las corridas, esto permitió pocas réplicas por operador aunado al tiempo dispuesto por cada uno para la realización de estas. Entonces, a pesar de la gran recopilación de datos por corrida, sólo se podían comparar una misma fracción para no incurrir en error. De hecho, estadísticamente las respuestas son aceptables, habiendo sido tres el menor número válido para las repeticiones empero no necesariamente este fue el óptimo.

Lo expuesto en el párrafo anterior repercutió en el orden en el cual se llevaron a cabo las corridas, el cual fue de la siguiente manera: EV, las tres de RG, la segunda de EV, las tres de RP y la tercera de EV. La aleatoriedad de las muestras deberá contemplarse para las próximas corridas, coordinando con el personal con anticipación y así respetar el supuesto de independencia de los residuos, visto de lo obtenido en la Figura 6.2 se nota un comportamiento donde la mayoría de puntos están bajo la línea central con un máximo ubicado en el cuadrante derecho positivo.

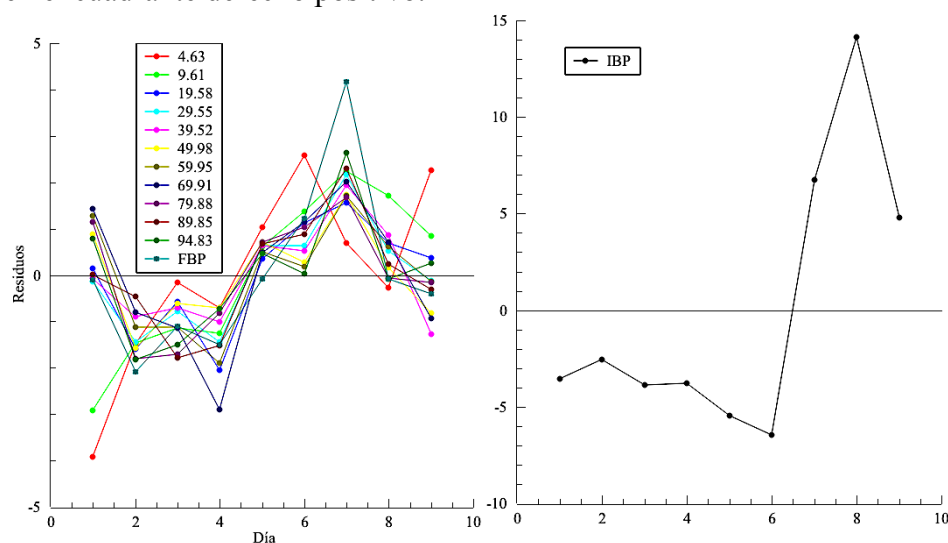


Figura 6.2 Orden de los residuos

Cuadro 6.2 Valores estimados de desviación estándar para repetibilidad y reproducibilidad según ISO 5725-2:1994

Fracción ajustada, F/ (%)	s_r	s_R	Condición
IBP	6.1	7.3	Cumple
4.63	2.1	1.9	Cumple
9.61	1.2	1.9	Cumple
19.58	0.5	1.4	Cumple
29.55	0.6	1.3	Cumple
39.52	0.7	1.2	Cumple
49.98	0.8	1.1	Cumple
59.95	0.7	1.3	Cumple
69.91	1.0	1.7	Cumple
79.88	0.7	1.4	Cumple
89.85	0.8	1.4	Cumple
94.83	1.0	1.4	Cumple
FBP	1.3	2.0	Cumple

Para el supuesto de normalidad se realizó otra determinación gráfica, presentada en la Figura 6.3. Con los residuos ordenados de cada fracción en conjunto con la calificación normal se hicieron los ajustes lineales correspondientes y en todos los casos se obtuvieron coeficientes de correlación bastante satisfactorios, siendo el IBP el más alejado de la unidad y la fracción de 49.98 % la mejor de estas. A primera vista, con este gráfico, se sospechaba de la presencia de puntos atípicos; esto fue una duda que se abarcó en la verificación del siguiente supuesto.

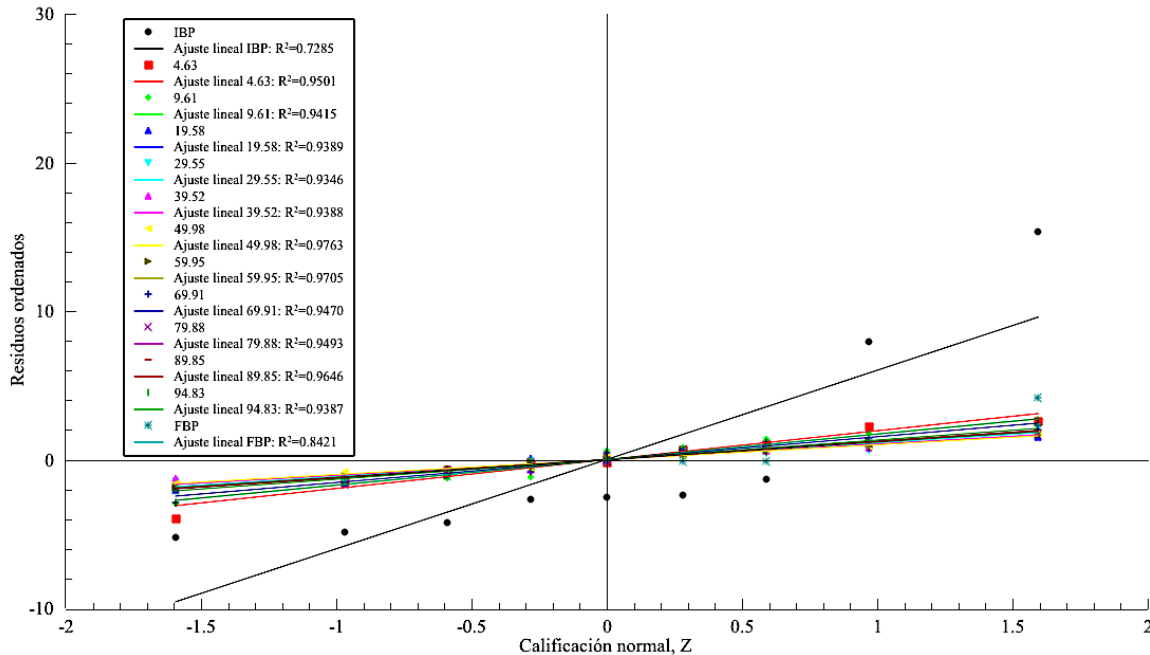


Figura 6.3 Probabilidad normal de los residuos

Con la hipótesis de la igualdad de las varianzas, entre los operadores, se terminó la revisión de los supuestos para el estudio de repetibilidad y reproducibilidad. Esta se logró determinar por medio de la prueba de Cochran, contrastando el dato estadístico calculado y los valores críticos establecidos en 5 % y 1 %. Los resultados alcanzados se tabularon en el Cuadro 6.3 y en su gran mayoría fueron aceptados, salvo en tres fracciones ajustadas: el primer punto inicial (IBP), a 9.61 % y en el último punto (FBP). Esto quiere decir que existía por lo menos un valor atípico, en esos tres casos, en donde la homogeneidad de las varianzas era estadísticamente diferente.

De la información recopilada, llama la atención como tanto el IBP y el FBP tenían los dos R² más altos del ajuste realizado en la Figura 6.3 (0.7285 y 0.8421 respectivamente) pero no fue así con la otra fracción cuya condición no fue aceptada (con 0.9415). Entonces, lo que tienen en común estos datos y la explicación para las condiciones obtenidas con respecto a las demás fracciones, puede deberse a que estos fueron momentos claves en donde se daba un manejo del calor suministrado por la manta.

Al inicio se estaba bajo el estricto cuidado de proporcionar una ebullición constante y estable, facilitando la determinación de la primera gota en la punta baja del condensador. En 9.61 % ya se debía alcanzar la tasa de destilación recomendada por la norma, acá fueron clave los aumentos de Q para lograr dicho objetivo y el control llevado a cabo con ayuda del cronómetro; los ajustes realizados dependían en parte del tiempo de reacción de cada operador, como de las circunstancias en las que se había logrado pasar los dos primeros puntos (una destilación lenta, rápida, violenta o constante). Por eso, no es de extrañar que, en un entorno más estabilizado, como normalmente se alcanzaba luego de 9.61 %, tanto la varianza como la dispersión de los datos fueron mejores. Esto, como se hace constatar, hacia el final del experimento; el último instante cuando se volvía a manipular la manta térmica.

Cuadro 6.3 Prueba de Cochran para el supuesto de igualdad de varianzas entre operadores del estudio

Fracción ajustada, F/ (%)	Valor de Cochran, C/ (adimensional)	Condición
IBP	0.979	Valor atípico
4.63	0.808	Valor aceptado
9.61	0.953	Valor atípico
19.58	0.735	Valor aceptado
29.55	0.712	Valor aceptado
39.52	0.617	Valor aceptado
49.98	0.453	Valor aceptado
59.95	0.469	Valor aceptado
69.91	0.452	Valor aceptado
79.88	0.515	Valor aceptado
89.85	0.602	Valor aceptado
94.83	0.861	Valor aceptado
FBP	0.945	Valor atípico

Es probable que la obtención de los puntos aberrantes estuviera ligada al corto tiempo de aprendizaje con el equipo y el biodiesel, por ello, se piensa que estos se pueden evitar con una mayor preparación. Siendo la variable de estímulo tan importante a la hora de la ejecución de las destilaciones a presión reducida, se debe prestarle un mayor enfoque didáctico durante las capacitaciones y desarrollando sus habilidades mediante la ejecución repetida de ensayos con muestras que sean lo suficientemente similares a las que se deban estudiar, con la finalidad de que cada participante se familiarice de una manera práctica con los dispositivos y el procedimiento. Además; cabe mencionar que la presencia de estos puntos aberrantes no condiciona el cumplimiento del supuesto de las varianzas iguales, pero si requiere de una investigación del porqué se obtuvo esta medida.

Nuevamente, de estas aseveraciones se desconoce cuál de los operadores obtuvo la mejor concordancia entre su valor promedio y el valor de referencia aceptado. Por la naturaleza del biodiesel, como una mezcla homogénea y no una sustancia pura la cual pudiera servir de patrón, la participación del departamento en una ronda interlaboratorial resulta imprescindible. Con esta prueba también se podría cuantificar el sesgo del aparato.

6.2 Comparación a dos niveles de presión

Dado la validación realizada a niveles de presión mayores, a los acostumbrados por la norma, fue requerido contrastar los resultados de un mismo operador con dos tratamientos diferentes; en este caso a 74.7 mmHg y 83.7 mmHg. El comportamiento obtenido en ambas situaciones se muestra en la Figura 6.4 y al igual que en 6.1, cumplió con lo reglamentado para la temperatura máxima en la fracción de recuperado al 90 %.

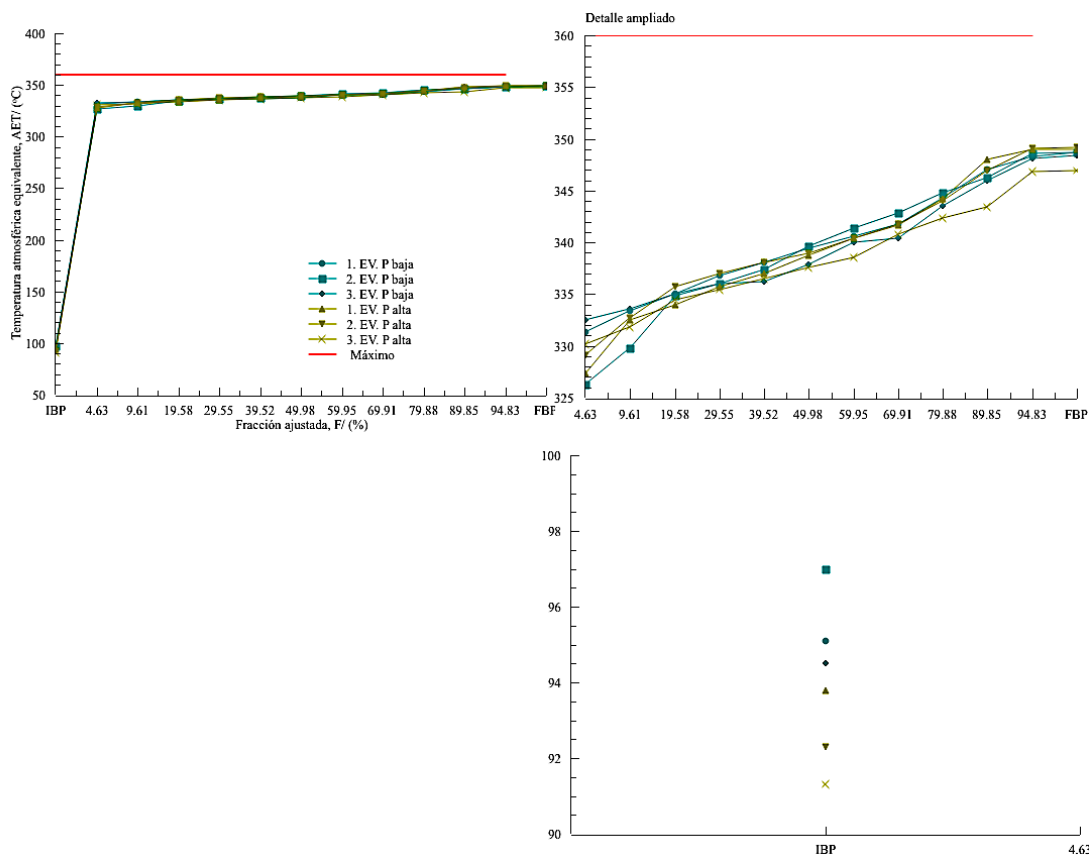


Figura 6.4 Curva de destilación atmosférica equivalente para EV, con el biodiesel LIQ021, a los niveles de presión establecidos

En esta ocasión el interés radicaba en saber si las medias de la presión alta y baja se podían considerar como estadísticamente iguales. Con la información suministrada, por el Cuadro

B.9, se graficaron los intervalos de confianza para cada fracción ajustada (Figura 6.5) como una manera preliminar para comparar los centros y las dispersiones de los casos.

De esta manera, se aprecia como los centros y las dispersiones más alejadas entre sí fue para el IBP. Para 4.63 %, 9.61 %, 39.52 %, 49.98 % y 69.91 %, las mayores dispersiones se localizaron a 74.7 mmHg; mientras que para los recuperados restantes de 19.58 %, 29.55 %, 59.95 %, 79.88 %, 89.85 %, 94.83 % y FBP se ubicó a 83.7 mmHg. Exceptuando lo visto para el primer punto, las distancias apreciadas entre los demás centros requirieron de un criterio estadístico para asegurar la diferencia o no de sus valores promedios. Debido a esto se optó por la realización de una comparación de dos medias con varianzas desconocidas, pero suponiéndolas iguales, y con 4 grados de libertad para la prueba de significancia. Lo alcanzado de la prueba robusta se puede observar en el Cuadro 6.4.

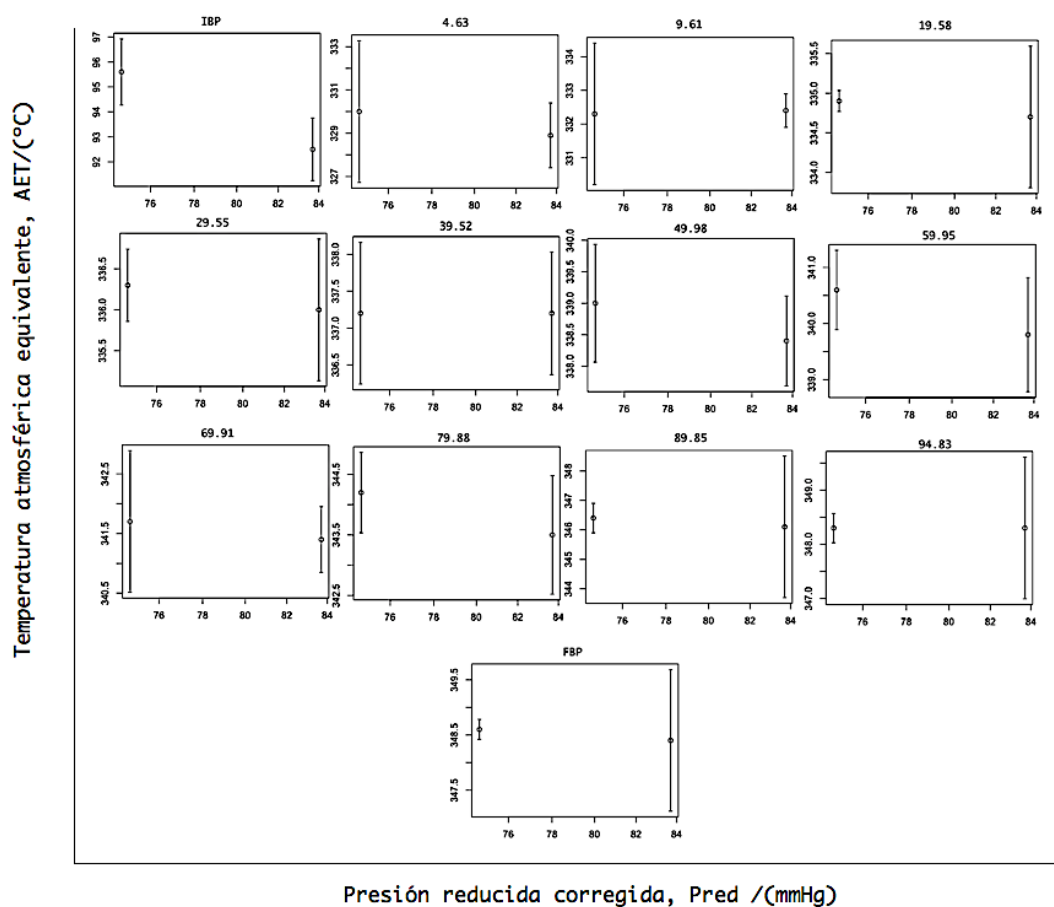


Figura 6.5 Intervalos de confianza de cada fracción ajustadas para EV a las dos presiones reducidas corregidas empleadas (74.7 mmHg y 83.7 mmHg)

Así se confirmó la condición de rechazo para el IBP y se concluyó que este correspondió al único caso en donde no se aceptó la hipótesis inicial. Como se ha expuesto en el desarrollo

de este trabajo, las dificultades en la obtención de este primer dato merecen de una mayor atención. Asimismo, la realización de la prueba de veracidad y una mejor preparación del personal se vuelven necesarios para combatir las diferencias en las mediciones.

Cuadro 6.4 Prueba robusta para la comparación de las medias de los dos tratamientos de presión reducida a 74.7 mmHg y 83.7 mmHg

Fracción ajustada, F/ (%)	$ t_0 $	Condición a 95 % confianza
IBP	2.959	Se rechaza
4.63	0.554	No se rechaza
9.61	0.075	No se rechaza
19.58	0.383	No se rechaza
29.55	0.436	No se rechaza
39.52	0.001	No se rechaza
49.98	0.802	No se rechaza
59.95	1.167	No se rechaza
69.91	0.302	No se rechaza
79.88	0.992	No se rechaza
89.85	0.245	No se rechaza
94.83	0.070	No se rechaza
FBP	0.351	No se rechaza

El tratamiento que se completó primero fue para la presión de 83.7 mmHg y durante estas mediciones aún no se tenía muy en claro cuáles debían ser los incrementos adecuados para mantener una tasa de ebullición como recomendaba la norma; con el Cuadro A.7 estas diferencias dada la experiencia se vuelven notorias en el calor aplicado. Esto se aprecia mejor cuando se contrasta el total de apuntes del nivel alto y bajo del Cuadro A.9; si la destilación procedía muy rápidamente no daba tiempo para realizar las dos medidas de control en cada destilado, aplicable luego de la fracción de 4.63 %. Fue este adiestramiento la razón del porqué se hizo más sencillo manejar el nivel bajo de presión, permitiéndole un rato mayor a ciertos valores de Q y empleando incrementos de 2 % o menos para retardar la llegada al 64 % de calor entregado previo a la determinación del FBP.

En general, hubo un mayor número de datos para 74.7 mmHg que cumplían con los límites propuestos de la tasa de destilación para trabajar las destilaciones y esto gracias al conocimiento práctico adquirido. De haber sido posible, las corridas a alta presión se hubieran repetido considerando estos cuidados; sin embargo, la cantidad de lote para ello ya no era suficiente.

También cabe mencionar que, al término de todas las corridas, el desempeño de la bomba mejoró conforme se fue utilizando y durante su estabilización llegaba a presiones mucho más bajas de las cuales se tenía conocimiento. Estas presiones al estar fuera del rango de

trabajo de la calibración no eran aptas para emplearlas; no se conocía el error de la medida y por ende la corrección a aplicar. Por lo tanto, el laboratorio deberá solicitar nuevamente, al departamento encargado, una calibración donde se contemplen estos puntos y analizar si el método se puede cambiar por uno normalizado sin modificar.

6.3 Estimación de la incertidumbre

Primero, se consideraron las fuentes de incertidumbre para la determinación de la temperatura atmosférica equivalente (AET) y la distribución asignada para cada una. En esta situación, las variables consideradas fueron tres: la temperatura observada para la RTD superior (encargada de la medición del vapor) denotada por T_o , la presión observada P_o y el punto promedio de ebullición B (correspondiente a la temperatura observada a la mitad de la destilación, para F de 49.98 %); estas tres fueron adquiridas de la experimentación por medición directa. La Figura 6.6 detalla el diagrama causa-efecto correspondiente.

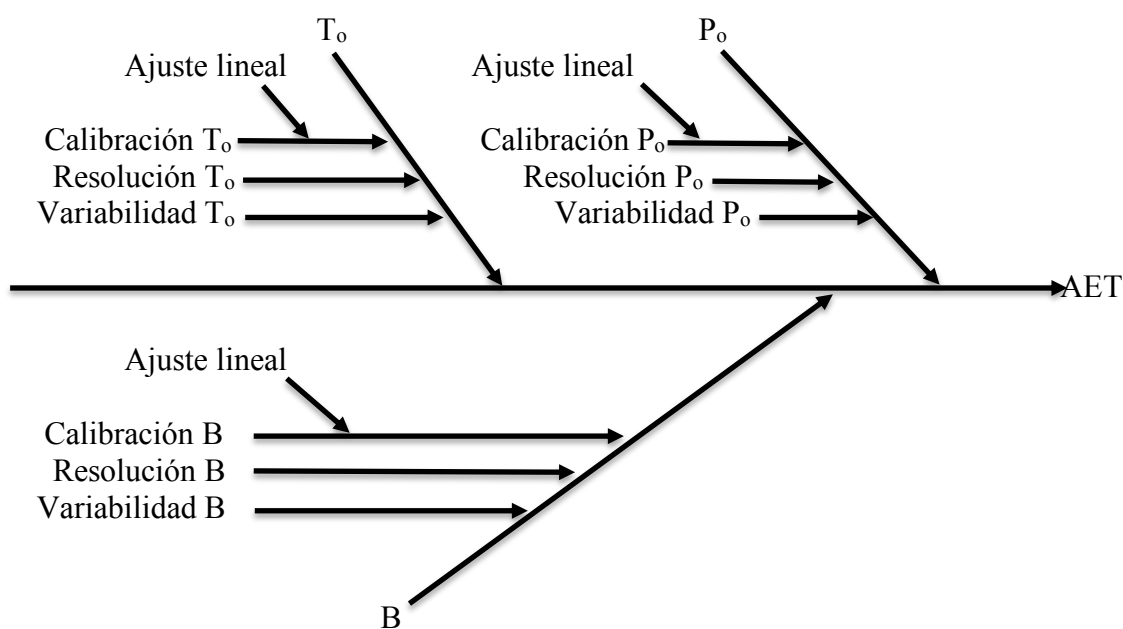


Figura 6.6 Diagrama causa-efecto para las fuentes de incertidumbre del AET

Tanto las calibraciones como la variabilidad se consideran como distribuciones normales, mientras que las resoluciones se les asigna una distribución rectangular. Para las variables T_o y B el ajuste lineal que se aplica es el mismo dado a que B es un caso especial de T_o , las dos provienen del mismo instrumento. Nótese también que cada calibración tomó en consideración los ajustes lineales, lo cual se hizo para no perder la trazabilidad en los errores de indicación y sus respectivas incertidumbres.

El método adecuado para esta estimación requirió del uso de Monte Carlo; ya que, la metodología tradicional con la Guía para la expresión de la incertidumbre de medida

(GUM) no debería aplicarse dado a los logaritmos presentes en las ecuaciones relacionadas lo cual lo convierte en un modelo no lineal. Además, las derivadas parciales son expresiones bastante largas y es factible incurrir en errores de cálculo; en la comparación presentada en el Cuadro 6.5 para los datos de GUM se hizo su programación por medio de “CoCalc” (en el Apéndice E se muestra cómo se logró esta comparación usando de ejemplo la fracción ajustada inicial).

Cuadro 6.5 Comparación de la incertidumbre expandida para el método de determinación de la temperatura atmosférica equivalente por medio de simulación con Monte Carlo y GUM.

Fracción ajustada, F/ (%)	Incertidumbre del método, U(AET) / ± (°C)	
	Monte Carlo	GUM
IBP	1.60	2.40
4.63	3.93	4.55
9.61	2.52	3.52
19.58	0.12	2.56
29.55	0.51	2.61
39.52	1.12	2.78
49.98	1.13	2.79
59.95	0.84	2.69
69.91	1.45	2.93
79.88	0.79	2.69
89.85	0.58	2.64
94.83	0.30	2.60
FBP	0.19	2.59

La mayor de todas las incertidumbres se consiguió en la fracción ajustada de 4.63 %; empero, en todas las fracciones, el método de GUM generó incertidumbres mayores que no deben de tomarse como el valor verdadero. Esto implicó que para el reporte de validación la única columna relevante fuera la de Monte Carlo.

6.3.1 Simulación de Monte Carlo

La simulación se llevó a cabo empleando “RStudio”, haciendo uso de un millón de iteraciones para la evaluación de las variables. Con este software se obtuvieron los histogramas referentes a cada fracción ajustada con la media de cada valor de AET, cada uno de estos se visualiza en la Figura 6.7. En la determinación de la incertidumbre expandida se escogió un factor de cobertura (k) de 2, el cual se consideró adecuado luego de su comprobación por medio de la evaluación de una prueba de normalidad de Jarque-Bera para cada F. Un ejemplo del código usado se presenta en el Apéndice D.

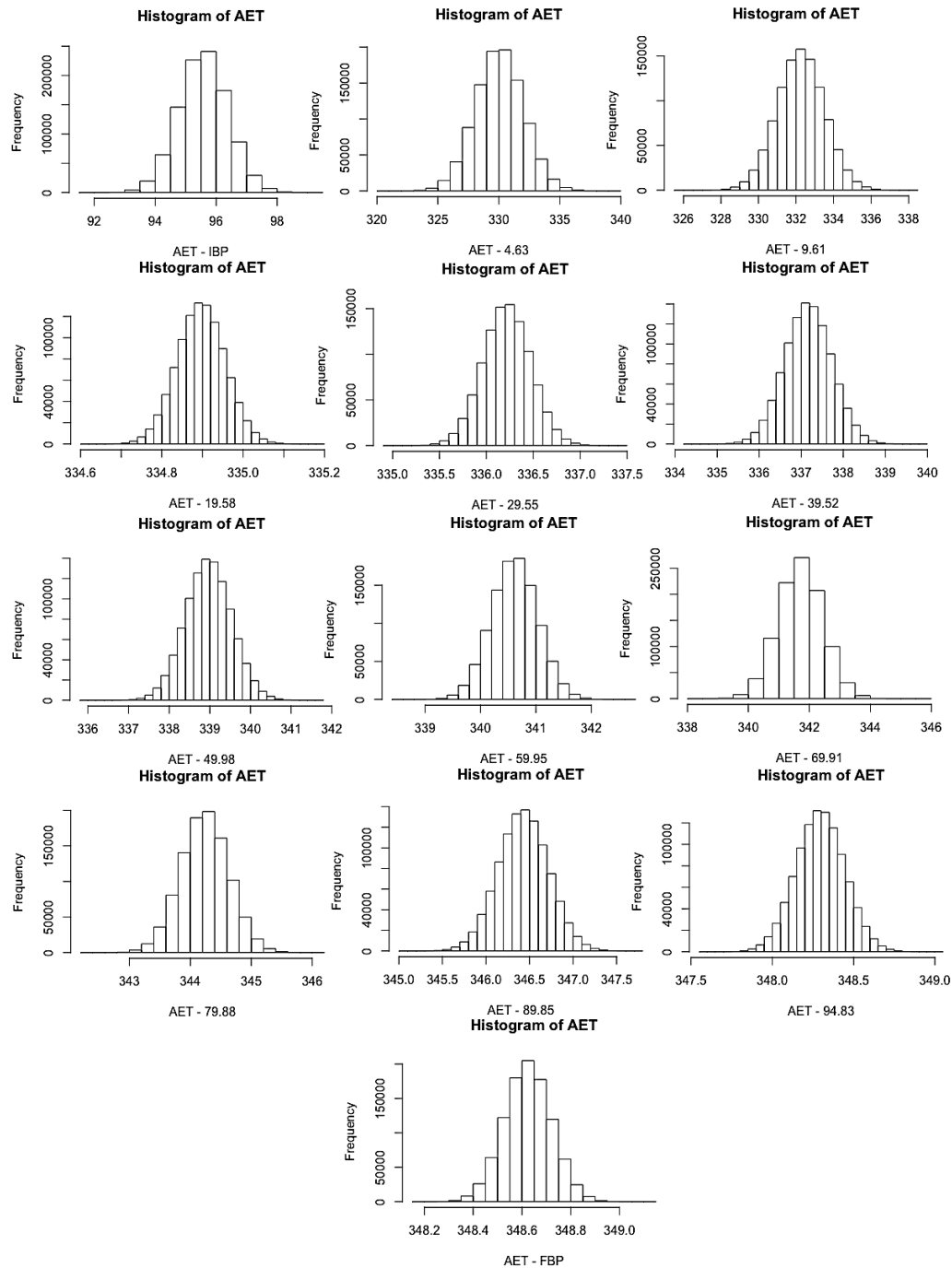


Figura 6.7 Histogramas para cada fracción ajustada de AET

Cuadro 6.6 Estadístico de la prueba de normalidad de Jarque-Bera obtenido en RStudio para cada fracción ajustada

Fracción ajustada, F/ (%)	Valor - p
IBP	0.4326
4.63	0.5403
9.61	0.1006
19.58	0.1769
29.55	0.8423
39.52	0.8019
49.98	0.6397
59.95	0.8596
69.91	0.8703
79.88	0.1965
89.85	0.3581
94.83	0.1285
FBP	0.9741

7 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

7.1 Conclusiones

- Se realizó un proceso de validación de un método adecuado para la determinación de la temperatura de destilación de productos de petróleo y biocombustibles a presiones de 74.7 mmHg y 83.7 mmHg, apto para su implementación en el Laboratorio de Investigación de la empresa Refinadora Costarricense de Petróleo (RECOPE) bajo las condiciones efectuadas en este estudio y siguiendo lo solicitado a nivel nacional.
- Se documentó el tipo de método para la determinación de la temperatura de destilación de productos de petróleo y biocombustibles basado en la normativa ASTM D1160-15 con una modificación debido a la presión de trabajo alcanzada por el activo del plantel.
- Se escogieron los parámetros de desempeño que se podían trabajar durante el período de la pasantía en la empresa y el criterio de aceptación de estos para ligarlos al desempeño del sistema de destilación. Fueron desarrollados en este trabajo la repetibilidad, reproducibilidad, robustez y la estimación de la incertidumbre, el criterio de la veracidad se mostró la importancia de abordarlo más adelante por la empresa como un parámetro que no se puede prescindir.
- Se declararon conformes los datos evaluados para repetibilidad de las fracciones ajustadas (IBP, 4.63, 9.61, 19.58, 29.55, 39.52, 49.98, 59.95, 69.91, 79.88, 89.85, 94.83 y FBP) %, los cuales se encontraban dentro del rango permitido y dieron: (6.1, 2.1, 1.2, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 1.0 y 1.3) °C respectivamente.
- Los datos de reproducibilidad de las fracciones ajustadas (IBP, 4.63, 9.61, 19.58, 29.55, 39.52, 49.98, 59.95, 69.91, 79.88, 89.85, 94.83 y FBP) % también cumplieron con: (7.3, 1.9, 1.9, 1.4, 1.3, 1.2, 1.1, 1.3, 1.7, 1.4, 1.4, 1.4 y 2.0) °C en forma respectiva.
- Se evidenció que las medias de los dos tratamientos de presión reducida a 74.7 mmHg y 83.7 mmHg presentan igualdad para las fracciones ajustadas de (4.63, 9.61, 19.58, 29.55, 39.52, 49.98, 59.95, 69.91, 79.88, 89.85, 94.83 y FBP) % a un 95 % de confianza.
- Se efectuó una estimación adecuada de la incertidumbre expandida del modelo mediante una simulación de Monte Carlo por medio de RStudio, aplicable a funciones de medición no lineales y modelos complejos como el presentado para la temperatura atmosférica equivalente.

7.2 Recomendaciones

- Se recomienda realizar una calibración para cuantificar la contención de líquido en la trampa fría y considerar otra forma de realizar la lectura para casos en que se ubiquen más bajo de la marca mínima de 1 mL.

- Se recomienda la adquisición de un densímetro, calibrado, con la capacidad de alcanzar la temperatura de por lo menos 60 °C (usualmente empleada en la norma para el refrigerante), esto en lugar de la extrapolación que se hizo de este valor y de esta manera se asegura la trazabilidad del dato obtenido.
- Se recomienda mejorar la forma en que se miden los volúmenes de las fracciones buscando la adquisición de un sistema óptico que permita diferenciar en detalle para 1 mL o menos en la probeta recibidora.
- Se recomienda acoplar mangueras más largas al sistema actual de aire comprimido para su uso en el secado del equipo, luego de la corrida de limpieza.
- Se recomienda repetir la calibración para el indicador de presión absoluta; ya que, luego de un uso más frecuente del sistema, se lograron alcanzar presiones menores a las que se tenía como mínimo durante las corridas de pruebas y si una vez corregido este fuera menor a 50 mmHg el laboratorio podría presentar una nueva validación que califique como normalizado en lugar del modificado (lo que implicó la prueba robusta).
- Se le recomienda al Departamento de Investigación y Desarrollo, del plantel El Alto, participar de una ronda interlaboratorial para la cuantificación del sesgo en sus resultados, siendo esta la única opción que hay en la actualidad para la realización de esta prueba de veracidad en este caso.

8 Nomenclatura

A	Constante dependiente de la presión, adimensional
AET	Temperatura atmosférica equivalente, °C
$\overline{\text{AET}}$	Promedio de la temperatura atmosférica equivalente, °C
B	Punto promedio de ebullición, °C
C	Estadístico para la prueba de Cochran, adimensional
D	Densidad relativa, adimensional
E	Escala de la probeta recibidora, mL
EV	Operadora Eliana Víquez
F	Fracción ajustada, %
FBP	Punto final de ebullición, °C
IBP	Punto inicial de ebullición, °C
K	Factor de Watson, °C
\bar{K}	Promedio del Factor de Watson, °C
P	Presión, mmHg
Q	Calor de calentamiento de la manta, %
R	Coefficiente de correlación lineal
RG	Operador Rodrigo González
RP	Operador Ricardo Palacios
Rd	Límite de reproducibilidad, °C
T	Temperatura, °C
U	Incertidumbre expandida, °C
W	Matriz peso
X	Total o suma de expresiones
Z	Calificación normal
a	Vector de los coeficientes
d	Densidad, g/mL
i	Operador
k	Factor de cobertura
n	Número de réplicas realizadas por un operador
p	Número de operadores
rt	Límite de repetibilidad, °C
s	Desviación estándar, °C
t	Corrección a aplicar, °C
t ₀	Estadístico de la distribución t-student
u	Incertidumbre estándar, °C
v	Tasa de destilación, mL/min
x	Eje de abscisas
y	Eje de ordenadas

Superíndice

T Se refiere a traspuesta

Subíndices

1 Se refiere a primera/o
2 Se refiere a segunda/o
3 Se refiere a tercera/o
4 Se refiere a cuarta/o
5 Se refiere a quinta/o
L Se refiere entre operadores
R Se refiere a reproducibilidad
a Se refiere a atmosférica/o
c Se refiere a calibrando
cm Se refiere a común de las muestras
i Se refiere a un identificador numérico entero
max Se refiere a máximo
o Se refiere a observado
p Se refiere a patrón
r Se refiere a repetibilidad
red Se refiere a reducida
v Se refiere a vapor

9 BIBLIOGRAFÍA

- ASTM. (2016a). Designation: D7345-16. Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products and Liquid Fuels at Atmospheric Pressure (Micro Distillation Method).
- ASTM (2016b). Designation: D86-16a. Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products and Liquid Fuels at Atmospheric Pressure.
- ASTM. (2015). Designation: D1160-15 Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Reduced Pressure.
- Davletshina, T. A. (1998). *Industrial Fire Safety Guidebook*. USA: Noyes Publications.
- Guthrie, V. B. (1960). *Petroleum Products Handbook* (First Edition). USA: McGraw-Hill Book Company.
- International Standardization Organization. Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y de calibración. ISO/IEC 17025 (2017).
- Lapuerta, M., Canoira, L.m & Ráez, J. (2011). Improved Method for Determining the Atmospheric Distillation Curve of Biodiesel Fuels from Reduced Pressure. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, (50), 7041–7048.
- Lazos, R. J., & Hernández, I. (2004). LA VALIDACIÓN DE MÉTODOS: UN ENFOQUE PRÁCTICO. México: Simposio de Metrología.
- Morillas, P. P. (2016). *Guía Eurachem: La adecuación al uso de los métodos analíticos – Una Guía de laboratorio para la validación de métodos y temas relacionado* (1ª ed). España: Eurolab.
- Poder Legislativo. Sistema Nacional para la Calidad, Ley No. 8279, 12 (2002).
- Poder Legislativo. Ley Orgánica del Colegio de Ingenieros Químicos y Profesionales Afines y Ley Orgánica del Colegio de Químicos de Costa Rica, Ley No. 8412, 25 (2004).
- Profesional de la Acreditación de Laboratorios. (2014a). Guía para la validación de métodos ECA-MC-PO01-G01. Ente Costarricense de Acreditación.

Profesional de la Acreditación de Laboratorios. (2014b). Política de validación de métodos ECA-MC-PO01. Ente Costarricense de Acreditación.

Rand, S.J. (2010). *Significance of Tests for Petroleum Products* (8th Edition). USA: ASTM International.

APÉNDICES

A. DATOS EXPERIMENTALES

Cuadro A. 1 Datos recabados de densidad a diferentes temperaturas para el biodiesel LIQ021

Temperatura, T /(°C)	Densidad, d /(g/mL)
15	0.8752
30	0.8645
35	0.8611

Cuadro A. 2 Temperaturas de vapor registradas por triplicado, para las fracciones ajustadas, por la operadora EVa un nivel alto de presión

Fracción ajustada F /(%)	Presión reducida observada, P _o /(mmHg)			Temperatura vapor observada, T _o /(°C)		
	P _{o,1}	P _{o,2}	P _{o,3}	T _{o,1}	T _{o,2}	T _{o,3}
IBP	44.6	44.8	44.5	35.4	34.2	33.2
4.63	44.7	44.6	44.7	243.1	244.7	245.8
9.61	44.7	44.5	44.7	247.9	248.0	247.2
19.58	44.7	44.7	44.7	249.2	250.8	249.7
29.55	44.8	44.8	44.8	250.8	252.0	250.5
39.52	44.7	44.7	44.7	252.0	253.0	251.5
49.98	44.8	44.7	44.7	253.6	253.7	252.5
59.95	44.7	44.8	44.8	255.1	255.1	253.5
69.91	44.8	44.8	44.6	256.3	256.4	255.4
79.88	44.8	44.6	44.7	258.6	258.3	256.9
89.85	44.6	44.7	44.7	262.0	261.0	257.8
94.83	44.8	44.7	44.7	263.0	263.0	260.9
FBP	45.0	44.7	44.7	263.1	263.1	261.0

Cuadro A. 3 Temperaturas de vapor registradas por triplicado, para las fracciones ajustadas, por la operadora EVa un nivel bajo de presión

Fracción ajustada F /(%)	Presión reducida observada, P _o /(mmHg)			Temperatura vapor observada, T _o /(°C)		
	P _{o,1}	P _{o,2}	P _{o,3}	T _{o,1}	T _{o,2}	T _{o,3}
IBP	34.5	34.7	34.7	34.0	35.7	33.5
4.63	34.7	34.7	34.7	243.0	238.5	244.1
9.61	34.7	34.7	34.7	244.9	241.7	245.1
19.58	34.7	34.7	34.7	246.4	246.2	246.4
29.55	34.7	34.7	34.7	248.0	247.3	247.3
39.52	34.7	34.8	34.8	249.2	248.6	247.5
49.98	34.7	34.8	34.7	250.4	250.6	249.0
59.95	34.7	34.7	34.7	251.5	252.2	250.9
69.91	34.7	34.8	34.7	252.6	253.5	251.3
79.88	34.7	34.7	34.7	254.9	255.3	254.1
89.85	34.7	34.7	34.7	257.3	256.7	256.4
94.83	34.7	34.7	34.7	258.5	258.8	258.3
FBP	34.7	34.7	34.7	258.9	258.9	258.6

Cuadro A. 4 Temperaturas de vapor registradas por triplicado, para las fracciones ajustadas, por el operador RG a un nivel bajo de presión

Fracción ajustada F /(%)	Presión reducida observada, P _o /(mmHg)			Temperatura vapor observada, T _o /(°C)		
	P _{o,1}	P _{o,2}	P _{o,3}	T _{o,1}	T _{o,2}	T _{o,3}
IBP	34.1	34.3	34.3	36.4	35.3	35.4
4.63	34.7	34.7	34.7	240.7	241.9	241.4
9.61	34.7	34.7	34.7	243.0	243.3	243.2
19.58	34.7	34.6	34.7	244.6	245.5	244.2
29.55	34.7	34.7	34.7	246.1	246.7	246.1
39.52	34.7	34.5	34.7	247.8	247.9	247.7
49.98	34.7	34.7	34.7	248.3	249.2	249.1
59.95	34.7	34.7	34.7	250.0	250.0	249.3
69.91	34.7	34.7	34.7	251.4	251.1	249.5
79.88	34.7	34.7	34.7	252.6	252.7	253.5
89.85	34.8	34.8	34.7	256.3	255.1	255.3
94.83	34.7	34.7	34.7	256.4	256.7	254.7
FBP	34.8	34.8	34.7	257.1	258.0	257.6

Cuadro A. 5 Temperaturas de vapor registradas por triplicado, para las fracciones ajustadas, por el operador RP a un nivel bajo de presión

Fracción ajustada F /(%)	Presión reducida observada, P _o /(mmHg)			Temperatura vapor observada, T _o /(°C)		
	P _{o,1}	P _{o,2}	P _{o,3}	T _{o,1}	T _{o,2}	T _{o,3}
IBP	34.7	34.7	34.7	33.2	44.6	51.0
4.63	34.7	34.7	34.7	244.4	242.7	241.8
9.61	34.7	34.7	34.7	245.6	246.4	245.9
19.58	34.7	34.7	34.7	247.1	247.5	246.7
29.55	34.7	34.7	34.7	248.0	249.4	247.9
39.52	34.7	34.7	34.7	249.1	250.4	249.4
49.98	34.7	34.6	34.7	250.0	251.3	249.9
59.95	34.7	34.7	34.7	251.2	252.6	251.6
69.91	34.7	34.7	34.7	253.2	254.0	252.8
79.88	34.7	34.7	34.7	255.2	255.8	254.2
89.85	34.7	34.7	34.7	257.5	258.8	256.9
94.83	34.7	34.7	34.7	258.1	260.5	258.0
FBP	34.7	34.7	34.7	260.1	262.8	258.9

Cuadro A. 6 Calor aplicado por el operador durante la ejecución de las corridas a baja presión.

Fracción ajustada, F/ (%)	Calor, Q/ (%)								
	EV			RG			RP		
	Q ₁	Q ₂	Q ₃	Q ₁	Q ₂	Q ₃	Q ₁	Q ₂	Q ₃
IBP	52	52	52	52	52	52	52	53	52
4.63	60	58	60	60	60	60	60	60	60
9.61	61	60	60	60	60	60	61	60	60
19.58	61	62	60	62	62	60	61	60	60
29.55	61	62	60	62	62	62	61	61	61
39.52	62	64	60	62	62	62	61	61	61
49.98	62	64	61	62	62	62	61	61	61
59.95	62	64	61	62	62	62	63	61	61
69.91	62	64	62	62	62	61	63	63	61
79.88	63	64	64	64	62	62	63	63	62
89.85	64	64	64	64	62	62	63	63	64
94.83	64	64	64	64	64	62	63	63	64
FBP	75	74	74	80	80	74	74	75	74

Cuadro A. 7 Calor aplicado por EV durante la ejecución de las corridas a los dos niveles de presión

Fracción ajustada, F/ (%)	Calor, Q / (%)					
	Alta			Baja		
	Q ₁	Q ₂	Q ₃	Q ₁	Q ₂	Q ₃
IBP	52	52	52	52	52	52
4.63	60	60	60	60	58	60
9.61	62	62	62	61	60	60
19.58	62	64	62	61	62	60
29.55	63	63	62	61	62	60
39.52	63	63	62	62	64	60
49.98	64	63	62	62	64	61
59.95	64	63	63	62	64	61
69.91	63	63	63	62	64	62
79.88	66	63	63	63	64	64
89.85	66	64	63	64	64	64
94.83	66	64	63	64	64	64
FBP	70	72	70	75	74	74

Cuadro A. 8 Tasa de destilación alcanzadas entre 18 mL (9.61 %) y 189 mL (94.83 %) para los operadores a baja presión.

Tasa de destilación, v/(mL/min)								
EV			RG			RP		
V ₁	V ₂	V ₃	V ₁	V ₂	V ₃	V ₁	V ₂	V ₃
7.06	4.62*	6.32	6.44	8.46*	5.95*	6.32	5.14*	7.20
6.21	5.63*	7.20	12.27*	6.92	6.39	7.06	5.07*	7.20
7.06	7.06	6.79	8.59*	7.69	6.39	7.20	6.00	7.20
7.35	7.35	7.35	9.63*	9.50*	6.73	7.66	6.92	7.20
6.55	7.20	6.67	8.76*	9.47*	8.90*	7.66	7.35	8.18*
7.83	7.50	7.20	8.59*	7.67	9.57*	8.00	7.50	9.00*
12.00*	9.00*	7.83	8.58*	9.04*	9.66*	7.66	7.50	8.37*
8.57*	10.29*	6.67	7.39	8.79*	8.10*	7.66	7.20	8.37*
8.78*	9.73*	6.92	6.64	9.11*	9.75*	6.79	6.79	8.37*
8.18*	9.47*	7.06	7.82	8.35*	9.06*	6.79	6.55	7.66
7.66	8.18*	7.20	8.31*	8.51*	9.13*	7.50	6.10	7.83
7.35	9.00*	6.55		7.54	9.32*	8.00	6.43	7.66
7.06	7.50	5.63*		7.73	8.99*	8.37*	7.35	7.35
7.06		6.79		7.64	7.77	8.57*	7.20	6.79
6.67		6.79		6.39	7.74	10.59*	6.55	6.79
6.92		6.32			7.28	6.55		6.55
7.06		6.92				5.45*		6.79

*: valor fuera del rango establecido en la norma para la tasa de destilación

Cuadro A. 9 Tasa de destilación alcanzadas entre 18 mL (9.61 %) y 189 mL (94.83 %), para EV, a los dos niveles de presión.

Tasa de destilación, v/(mL/min)					
Alta			Baja		
V ₁	V ₂	V ₃	V ₁	V ₂	V ₃
5.07*	5.71*	6.79	7.06	4.62*	6.32
5.45*	8.00	8.00	6.21	5.63*	7.20
5.54*	9.73*	8.37*	7.06	7.06	6.79
5.81*	9.73*	8.57*	7.35	7.35	7.35
6.67	8.78*	8.57*	6.55	7.20	6.67
6.55	8.78*	8.18*	7.83	7.50	7.20
6.67	8.18*	7.83	12.00*	9.00*	7.83
7.20	8.57*	8.00	8.57*	10.29*	6.67
7.66	7.83	8.57*	8.78*	9.73*	6.92
6.79	8.00	7.83	8.18*	9.47*	7.06
6.55	7.06	8.37*	7.66	8.18*	7.20
6.32	6.79	7.50	7.35	9.00*	6.55
6.92		6.55	7.06	7.50	5.63*
			7.06		6.79
			6.67		6.79
			6.92		6.32
			7.06		6.92

*: valor fuera del rango establecido en la norma para la tasa de destilación

B. RESULTADOS INTERMEDIOS

Cuadro B. 1 Temperaturas de vapor corregidas, para las fracciones ajustadas, por la operadora EV a un nivel alto de presión

Fracción ajustada F /(%)	Presión reducida corregida, P _{red} /(mmHg)			Temperatura vapor, T _v /(°C)			Corrección, t /(°C)		
	P _{red,1}	P _{red,2}	P _{red,3}	T _{v,1}	T _{v,2}	T _{v,3}	t ₁	t ₂	t ₃
IBP	83.6	83.8	83.5	32.2	31.0	30.0	1.0	1.0	1.0
4.63	83.7	83.6	83.7	239.7	241.3	242.4	1.0	1.0	1.0
9.61	83.7	83.5	83.7	244.5	244.6	243.8	1.0	1.0	1.0
19.58	83.7	83.7	83.7	245.8	247.4	246.3	1.0	1.0	1.0
29.55	83.8	83.8	83.8	247.4	248.6	247.1	1.0	1.0	1.0
39.52	83.7	83.7	83.7	248.6	249.6	248.1	1.0	1.0	1.0
49.98	83.8	83.7	83.7	250.2	250.3	249.1	1.0	1.0	1.0
59.95	83.7	83.8	83.8	251.7	251.7	250.1	1.0	1.0	1.0
69.91	83.8	83.8	83.6	252.9	253.0	252.0	1.0	1.0	1.0
79.88	83.8	83.6	83.7	255.1	254.8	253.4	1.0	1.0	1.0
89.85	83.6	83.7	83.7	258.5	257.5	254.3	1.0	1.0	1.0
94.83	83.8	83.7	83.7	259.5	259.5	257.4	1.0	1.0	1.0
FBP	84.0	83.7	83.7	259.6	259.6	257.5	1.0	1.0	1.0

Cuadro B. 2 Temperaturas de vapor corregidas, para las fracciones ajustadas, por la operadora EV a un nivel bajo de presión

Fracción ajustada F /(%)	Presión reducida corregida, P _{red} /(mmHg)			Temperatura vapor, T _v /(°C)			Corrección, t /(°C)		
	P _{red,1}	P _{red,2}	P _{red,3}	T _{v,1}	T _{v,2}	T _{v,3}	t ₁	t ₂	t ₃
	IBP	74.5	74.7	74.7	30.8	32.5	30.3	1.1	1.1
4.63	74.7	74.7	74.7	239.6	235.1	240.7	1.1	1.1	1.1
9.61	74.7	74.7	74.7	241.5	238.3	241.7	1.1	1.1	1.1
19.58	74.7	74.7	74.7	243.0	242.8	243.0	1.1	1.1	1.1
29.55	74.7	74.7	74.7	244.6	243.9	243.9	1.1	1.1	1.1
39.52	74.7	74.8	74.8	245.8	245.2	244.1	1.1	1.1	1.1
49.98	74.7	74.8	74.7	247.0	247.2	245.6	1.1	1.1	1.1
59.95	74.7	74.7	74.7	248.1	248.8	247.5	1.1	1.1	1.1
69.91	74.7	74.8	74.7	249.2	250.1	247.9	1.1	1.1	1.1
79.88	74.7	74.7	74.7	251.5	251.9	250.7	1.1	1.1	1.1
89.85	74.7	74.7	74.7	253.8	253.2	253.0	1.1	1.1	1.1
94.83	74.7	74.7	74.7	255.0	255.3	254.8	1.1	1.1	1.1
FBP	74.7	74.7	74.7	255.4	255.4	255.1	1.1	1.1	1.1

Cuadro B. 3 Temperaturas de vapor corregidas, para las fracciones ajustadas, por el operador RG a un nivel bajo de presión

Fracción ajustada F /(%)	Presión reducida corregida, P _{red} /(mmHg)			Temperatura vapor, T _v /(°C)			Corrección, t /(°C)		
	P _{red,1}	P _{red,2}	P _{red,3}	T _{v,1}	T _{v,2}	T _{v,3}	t ₁	t ₂	t ₃
IBP	74.2	74.3	74.3	33.2	32.1	32.2	1.1	1.1	1.1
4.63	74.7	74.7	74.7	237.3	238.5	238.0	1.1	1.1	1.1
9.61	74.7	74.7	74.7	239.6	239.9	239.8	1.1	1.1	1.1
19.58	74.7	74.6	74.7	241.2	242.1	240.8	1.1	1.1	1.1
29.55	74.7	74.7	74.7	242.7	243.3	242.7	1.1	1.1	1.1
39.52	74.7	74.5	74.7	244.4	244.5	244.3	1.1	1.1	1.1
49.98	74.7	74.7	74.7	244.9	245.8	245.7	1.1	1.1	1.1
59.95	74.7	74.7	74.7	246.6	246.6	245.9	1.1	1.1	1.1
69.91	74.7	74.7	74.7	248.0	247.7	246.1	1.1	1.1	1.1
79.88	74.7	74.7	74.7	249.2	249.3	250.1	1.1	1.1	1.1
89.85	74.8	74.8	74.7	252.9	251.7	251.9	1.1	1.1	1.1
94.83	74.7	74.7	74.7	253.0	253.2	253.9	1.1	1.1	1.1
FBP	74.8	74.8	74.7	253.6	254.5	254.1	1.1	1.1	1.1

Cuadro B. 4 Temperaturas de vapor corregidas, para las fracciones ajustadas, por el operador RP a un nivel bajo de presión

Fracción ajustada F /(%)	Presión reducida corregida, P _{red} /(mmHg)			Temperatura vapor, T _v /(°C)			Corrección, t /(°C)		
	P _{red,1}	P _{red,2}	P _{red,3}	T _{v,1}	T _{v,2}	T _{v,3}	t ₁	t ₂	t ₃
	IBP	74.7	74.7	74.7	30.0	41.4	47.8	1.1	1.1
4.63	74.7	74.7	74.7	241.0	239.3	238.4	1.1	1.1	1.1
9.61	74.7	74.7	74.7	242.2	243.0	242.5	1.1	1.1	1.1
19.58	74.7	74.7	74.7	243.7	244.1	243.3	1.1	1.1	1.1
29.55	74.7	74.7	74.7	244.6	246.0	244.5	1.1	1.1	1.1
39.52	74.7	74.7	74.7	245.7	247.0	246.0	1.1	1.1	1.1
49.98	74.7	74.6	74.7	246.6	247.9	246.5	1.1	1.1	1.1
59.95	74.7	74.7	74.7	247.8	249.2	248.2	1.1	1.1	1.1
69.91	74.7	74.7	74.7	249.8	250.6	249.4	1.1	1.1	1.1
79.88	74.7	74.7	74.7	251.8	252.4	250.8	1.1	1.1	1.1
89.85	74.7	74.7	74.7	254.0	255.3	253.4	1.1	1.1	1.1
94.83	74.7	74.7	74.7	254.6	257.0	254.5	1.1	1.1	1.1
FBP	74.7	74.7	74.7	256.6	259.3	255.4	1.1	1.1	1.1

Cuadro B. 5 Información relevante para las correcciones a aplicar

Operador	Nivel de Presión	Factor de Watson, K /(°C)		
		K ₁	K ₂	K ₃
		EV	Alta	11.190
	Baja	11.167	11.169	11.157
RG	Baja	11.152	11.159	11.158
RP	Baja	11.164	11.174	11.164

Cuadro B. 6 Temperatura atmosférica equivalente de los operadores a baja presión

Fracción ajustada, F/ (%)	Temperatura atmosférica equivalente, AET/(°C)		
	EV	RG	RP
IBP	95.1	98.1	94.2
	97.0	96.7	107.4
	94.5	96.8	114.8
4.63	331.3	328.7	332.8
	326.3	330.1	330.9
	332.5	329.5	329.9
9.61	333.4	331.3	334.1
	329.8	331.6	335.0
	333.6	331.5	334.5
19.58	335.0	333.0	335.8
	334.8	334.1	336.2
	335.0	332.6	335.3
29.55	336.8	334.7	336.8
	336.0	335.3	338.3
	336.0	334.7	336.7
39.52	338.1	336.6	338.0
	337.4	336.8	339.4
	336.2	336.4	338.3
49.98	339.4	337.1	339.0
	339.6	338.1	340.4
	337.9	338.0	338.9
59.95	340.6	339.0	340.3
	341.4	339.0	341.8
	340.0	338.2	340.7
69.91	341.8	340.5	342.5
	342.8	340.2	343.3
	340.4	338.4	342.0
79.88	344.3	341.8	344.7
	344.8	341.9	345.3
	343.5	342.8	343.6
89.85	347.0	345.9	347.2
	346.3	344.5	348.6
	346.0	344.8	346.5
94.83	348.3	346.0	347.9
	348.6	346.3	350.5
	348.1	347.1	347.7
FBP	348.7	346.7	350.0
	348.7	347.7	353.0
	348.4	347.3	348.7

Cuadro B. 7 Temperatura atmosférica equivalente para EV a alta y baja presión

Fracción ajustada, F/ (%)	Temperatura atmosférica equivalente, AET/(°C)	
	Alta	Baja
IBP	93.8	95.1
	92.3	97.0
	91.3	94.5
4.63	327.3	331.3
	329.1	326.3
	330.2	332.5
9.61	332.5	333.4
	332.7	329.8
	331.8	333.6
19.58	334.0	335.0
	335.7	334.8
	334.5	335.0
29.55	335.7	336.8
	337.0	336.0
	335.4	336.0
39.52	337.0	338.1
	338.1	337.4
	336.5	336.2
49.98	338.7	339.4
	338.9	339.6
	337.6	337.9
59.95	340.4	340.6
	340.4	341.4
	338.6	340.0
69.91	341.7	341.8
	341.8	342.8
	340.8	340.4
79.88	344.2	344.3
	344.0	344.8
	342.4	343.5
89.85	348.0	347.0
	346.9	346.3
	343.4	346.0
94.83	349.0	348.3
	349.1	348.6
	346.8	348.1
FBP	349.0	348.7
	349.2	348.7
	346.9	348.4

Cuadro B. 8 Promedio y desviaciones estándar para la temperatura equivalente atmosférica para los operadores a baja presión

Fracción ajustada, F/ (%)	Temperatura atmosférica equivalente, AET/(°C)					
	EV		RG		RP	
	$\overline{\text{AET}}$	s	$\overline{\text{AET}}$	s	$\overline{\text{AET}}$	s
IBP	95.6	1.321	97.2	0.746	105.4	10.439
4.63	330.0	3.274	329.4	0.659	331.2	1.454
9.61	332.3	2.105	331.5	0.164	334.5	0.438
19.58	334.9	0.132	333.2	0.755	335.8	0.433
29.55	336.3	0.441	334.9	0.378	337.2	0.915
39.52	337.2	0.960	336.6	0.154	338.6	0.741
49.98	339.0	0.935	337.7	0.538	339.4	0.876
59.95	340.0	0.707	338.7	0.446	340.9	0.785
69.91	341.7	1.187	339.7	1.125	342.6	0.664
79.88	344.2	0.663	342.2	0.539	344.5	0.881
89.85	346.4	0.497	345.1	0.701	347.5	1.058
94.83	348.3	0.269	346.5	0.560	348.7	1.545
FBP	348.6	0.182	347.3	0.492	350.6	2.182

Cuadro B. 9 Promedio y desviaciones estándar para la temperatura equivalente atmosférica de EV a alta y baja presión

Fracción ajustada, F/ (%)	Temperatura atmosférica equivalente, AET/(°C)			
	Alta		Baja	
	$\overline{\text{AET}}$	s	$\overline{\text{AET}}$	s
IBP	92.5	1.255	95.6	1.321
4.63	328.9	1.496	330.0	3.274
9.61	332.4	0.500	332.3	2.105
19.58	334.7	0.895	334.9	0.132
29.55	336.0	0.865	336.3	0.441
39.52	337.2	0.831	337.2	0.960
49.98	338.4	0.713	339.0	0.935
59.95	339.8	1.016	340.0	0.707
69.91	341.4	0.551	341.7	1.187
79.88	343.5	0.980	344.2	0.663
89.85	346.1	2.407	346.4	0.497
94.83	348.3	1.307	348.3	0.269
FBP	348.4	1.285	348.6	0.182

Cuadro B. 10 Tratamiento estadístico utilizado de los datos atmosféricos equivalente para cada nivel de fracción ajustada según ISO 5725-2:1994

Fracción ajustada, F/ (%)	p	n	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	s ² _r	s ² _L	s ² _R
IBP	3	3	894.6	89089.4	9	27	222.5	37.1	15.5	52.6
4.63	3	3	2972.0	981457.3	9	27	26.5	4.4	-0.6	3.8
9.61	3	3	2994.7	996501.0	9	27	9.3	1.6	2.0	3.6
19.58	3	3	3011.8	1007906.4	9	27	1.5	0.3	1.6	1.8
29.55	3	3	3025.2	1016875.8	9	27	2.3	0.4	1.2	1.6
39.52	3	3	3037.1	1024871.8	9	27	3.0	0.5	0.8	1.3
49.98	3	3	3048.3	1032450.4	9	27	3.9	0.6	0.5	1.2
59.95	3	3	3060.9	1041031.5	9	27	2.6	0.4	1.3	1.7
69.91	3	3	3072.0	1048565.8	9	27	6.2	1.0	1.9	2.9
79.88	3	3	3092.8	1062807.0	9	27	3.0	0.5	1.4	1.9
89.85	3	3	3116.8	1079403.4	9	27	3.7	0.6	1.2	1.9
94.83	3	3	3130.5	1088904.5	9	27	5.5	0.9	1.1	2.0
FBP	3	3	3139.4	1095115.6	9	27	10.1	1.7	2.3	3.9

Cuadro B. 11 Desviación estándar común para las muestras a diferentes niveles de presión

Fracción ajustada, F/ (%)	s _{cm}
IBP	1.288
4.63	2.545
9.61	1.530
19.58	0.639
29.55	0.686
39.52	0.898
49.98	0.832
59.95	0.875
69.91	0.925
79.88	0.837
89.85	1.738
94.83	0.943
FBP	0.918

C. MUESTRA DE CÁLCULO

C.0. AJUSTE LINEAL E INCERTIDUMBRE

Se determinan los coeficientes del ajuste lineal haciendo uso de los datos de los certificados de calibración y empleando operaciones matriciales. Se muestra como ejemplo el caso de la presión absoluta, para el cual se definen las siguientes matrices:

$$x = \begin{pmatrix} 30^0 & 30^1 \\ 41^0 & 40^1 \\ 60^0 & 60^1 \end{pmatrix} \Rightarrow x^T = \begin{pmatrix} 30^0 & 41^0 & 60^0 \\ 30^1 & 40^1 & 60^1 \end{pmatrix}$$

$$y = \begin{pmatrix} 70.4 \\ 80.5 \\ 97.4 \end{pmatrix}$$

$$W = \begin{pmatrix} \frac{4}{U_1^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{4}{U_2^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{4}{U_3^2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{4}{2^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{4}{2^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{4}{2^2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Los coeficientes de la corrección se obtienen de la columna del vector “a”, siguiendo las operaciones matriciales de la expresión:

$$a = (x^T W x)^{-1} x^T W y \quad (C.0.1)$$

$$a = \begin{pmatrix} a_0 \\ a_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 43.517 \\ 0.8988 \end{pmatrix}$$

Los valores de sus incertidumbres se calculan con la covarianza de “a”, cumpliendo con la expresión matricial:

$$\text{cov}(a) = (x^T W x)^{-1} \quad (C.0.2)$$

$$\text{cov}(a) = \begin{pmatrix} \frac{6181}{1382} & \frac{-131}{1382} \\ \frac{-131}{1382} & \frac{3}{1382} \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{aligned} u_{a0} &= \sqrt{\frac{6181}{1382}} = 2.115 \\ u_{a1} &= \sqrt{\frac{3}{1382}} = 0.04659 \end{aligned}$$

C.1. CORRECCIÓN PARA LA PRESIÓN REDUCIDA TRANSFORMADA P_i :

Se utiliza la ecuación proveniente del ajuste de la curva de la Figura 4.3:

$$P_{red}=0.8988 \cdot P_o+43.517 \quad (C.1)$$

Haciendo uso de los datos del Cuadro A.2, para el primer dato de presión reducida observada en el IBP:

$$P_{red}=0.8988 \cdot 44.6+43.517 = 83.6 \text{ mmHg}$$

Valor que se puede encontrar en el Cuadro B.1. Este mismo procedimiento aplica para los Cuadros B.2 al B.4.

C.2. CORRECCIÓN PARA LA TEMPERATURA DE VAPOR T_v :

Se utiliza la ecuación proveniente del ajuste de la curva de la Figura 4.2:

$$T_v=0.9990 \cdot T_o-3.1935 \quad (C.2)$$

Haciendo uso de los datos del Cuadro A.2, para el primer dato de presión reducida observada en el IBP:

$$T_v=0.9000 \cdot 35.4-3.1935 = 32.2 \text{ }^\circ\text{C}$$

Valor encontrado en el Cuadro B.1. Este mismo procedimiento aplica para los Cuadros B.2 al B.4.

C.3. CÁLCULO DEL FACTOR K DE WATSON:

La manera para determinar el factor es empleando la siguiente ecuación:

$$K=\frac{\sqrt[3]{1.8(B+273.1)}}{D} \quad (C.3)$$

Haciendo uso del dato de densidad a 15 °C del Cuadro A.1 y con el dato de la literatura para el agua a la misma temperatura se obtiene el valor de D:

$$D=\frac{0.8752 \text{ g/mL}}{0.9991 \text{ g/mL}} = 0.8760$$

En este caso, se había hecho la especificación de que B corresponde al dato de T_v para la fracción ajustada en 49.98 %. Entonces haciendo uso del Cuadro B.1, con B= 256.5 °C y del cálculo anterior, se obtiene:

$$K = \frac{\sqrt[3]{1.8(250.2+273.1)}}{0.8760} = 11.190$$

Valor localizado en el Cuadro B.5.

C.4. DETERMINACIÓN DE LA CORRECCIÓN t:

La corrección a aplicar a la temperatura atmosférica equivalente se determina de la siguiente manera:

$$t = -1.4(K-12) \left(\log_{10} \left(\frac{P_a}{P_{red}} \right) \right) \quad (C.4)$$

Haciendo uso de los datos del Cuadro B.5, la presión corregida del Cuadro B.1 para el IBP y con una presión atmosférica de 633 mmHg para la zona del plantel El Alto, se tiene que:

$$t = -1.4(11.190-12) \left(\log_{10} \left(\frac{633}{83.6} \right) \right) = 1.0 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Valor ubicado en el Cuadro B.1.

C.5. TEMPERATURA ATMOSFÉRICA EQUIVALENTE:

Primero se requiere determinar la constante A para proseguir después con la temperatura atmosférica equivalente. En estos casos se usa la ecuación para presiones mayores a 2 mmHg:

$$A = \frac{5.994295 - 0.972546 \log_{10} P_{red}}{2663.129 - 95.76 \log_{10} P_{red}} \quad (C.5.1)$$

Con la presión reducida determinada en C.1:

$$A = \frac{5.994295 - 0.972546 \log_{10}(83.6)}{2663.129 - 95.76 \log_{10}(83.6)} = 0.0017$$

Finalmente, el cálculo de interés se efectúa como:

$$AET = \frac{748.1 \cdot A}{\left(\frac{1}{T_v + 273.1} \right) + 0.3861 \cdot A - 0.00051606} - 273.1 + t \quad (C.5.2)$$

Haciendo uso de los números determinados en las secciones anteriores, para el IBP de Eliana a alta presión el resultado fue:

$$AET = \frac{748.1 \cdot 0.0017}{\left(\frac{1}{32.2 + 273.1} \right) + 0.3861 \cdot 0.0017 - 0.00051606} - 273.1 + 1.0 = 93.8^\circ\text{C}$$

Valor dentro del Cuadro B.7. El procedimiento a seguir es el mismo para el Cuadro B.6 con sus relaciones respectivas.

C.6. PROMEDIO DE UN CONJUNTO DE DATOS Y SU DESVIACIÓN:

El promedio se ejemplifica con las temperaturas atmosféricas equivalente, a alta presión del punto inicial, del Cuadro B.7:

$$\overline{\text{AET}} = \frac{\text{AET}_1 + \text{AET}_2 + \text{AET}_3}{3} \quad (\text{C.6.1})$$

$$\overline{\text{AET}} = \frac{93.8 + 92.3 + 91.3}{3} = 92.5 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Valor que se puede encontrar en el Cuadro B.9. El procedimiento a seguir es el mismo para el Cuadro B.8 con sus relaciones respectivas.

Con lo determinado en la operación anterior se obtiene la desviación estándar de la siguiente manera:

$$s = \sqrt{\frac{(\text{AET}_1 - \overline{\text{AET}})^2 + (\text{AET}_2 - \overline{\text{AET}})^2 + (\text{AET}_3 - \overline{\text{AET}})^2}{3-1}} \quad (\text{C.6.2})$$

$$s = \sqrt{\frac{(93.8 - 92.5)^2 + (92.3 - 92.5)^2 + (91.3 - 92.5)^2}{3-1}} = 1.255 \text{ } ^\circ\text{C}$$

C.7. TRATAMIENTO ESTADÍSTICO SEGÚN ISO 5725-2:1994:

De lo obtenido del Cuadro B.8 para los tres operadores, en el caso del IBP, se obtienen X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 , s_r^2 , s_L^2 y s_R^2 de la siguiente forma:

$$X_1 = \sum_{i=1}^p n_i \cdot \overline{\text{AET}}_i \quad (\text{C.7.1})$$

$$X_1 = (95.567 + 97.209 + 105.422) \cdot 3 = 894.594$$

$$X_2 = \sum_{i=1}^p n_i \cdot \overline{\text{AET}}_i^2 \quad (\text{C.7.2})$$

$$X_2 = (95.567^2 + 97.209^2 + 105.422^2) \cdot 3 = 89089.318$$

$$X_3 = \sum_{i=1}^p n_i \quad (\text{C.7.3})$$

$$X_3 = 3 + 3 + 3 = 9$$

$$X_4 = \sum_{i=1}^p n_i^2 \quad (\text{C.7.4})$$

$$X_4 = 3^2 + 3^2 + 3^2 = 27$$

$$X_5 = \sum_{i=1}^p (n_i - 1) \cdot s_i^2 \quad (\text{C.7.5})$$

$$X_5 = (3-1)(1.321^2 + 0.746^2 + 10.439^2) = 222.549$$

$$s_r^2 = \frac{X_5}{X_3 - p} \quad (\text{C.7.6})$$

$$s_r^2 = \frac{222.549}{9-3} = 37.092$$

$$s_L^2 = \left(\frac{X_2 X_3 - X_1^2}{X_3(p-1)} - s_r^2 \right) \left(\frac{X_3(p-1)}{X_3^2 - X_4} \right) \quad (\text{C.7.7})$$

$$s_L^2 = \left(\frac{89089.318 \cdot 9 - 894.594^2}{9(3-1)} - 37.092 \right) \left(\frac{9(3-1)}{9^2 - 27} \right) = 15.514$$

$$s_R^2 = s_L^2 + s_r^2 \quad (\text{C.7.8})$$

$$s_R^2 = 15.514 + 37.092 = 52.606$$

Estos números los puede encontrar en el Cuadro B.10 y el procedimiento es el mismo a seguir para las otras fracciones ajustadas.

C.8. PRUEBA DE COCHRAN

Con la información proporcionada del Cuadro B.8 se siguió la siguiente ecuación:

$$C = \frac{S_{\max}}{\sum_{i=1}^p s_i^2} \quad (C.8)$$

Para el IBP, a nivel bajo de presión, esto sería:

$$C = \frac{10.439}{10.439^2 + 0.746^2 + 1.321^2} = 0.979$$

El criterio para su aceptación hubiese sido que fuera menor o igual al valor crítico al 5 %, correspondiente a 0.871, pero como esto no ocurrió y más bien superó el valor crítico al 1 % (0.942) se obtuvo un dato atípico como se describió en el Cuadro 6.3.

C.9. TRATAMIENTO ESTADÍSTICO PARA LA PRUEBA ROBUSTA:

Con los datos suministrados del Cuadro B.9, se realizó la estimación de la desviación estándar común de las muestras a diferentes niveles de presión:

$$s_{cm} = \sqrt{\frac{(n_1-1) \cdot s_1^2 + (n_2-1) \cdot s_2^2}{(n_1+n_2-2)}} \quad (C.9.1)$$

En el punto inicial esto vendría siendo:

$$s_{cm} = \sqrt{\frac{(3-1) \cdot 1.321^2 + (3-1) \cdot 1.255^2}{(3+3-2)}} = 1.288$$

Esta información está disponible en el Cuadro B.11 y con este conjunto de datos se vuelve posible la determinación del estadístico para la prueba t-student.

$$|t_0| = \left| \frac{\overline{AET}_1 - \overline{AET}_2}{s_{cm} \cdot \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}} \right| \quad (C.9.2)$$

Siguiendo el ejemplo con la fracción ajustada:

$$|t_0| = \left| \frac{95.567 - 92.455}{1.288 \cdot \sqrt{\frac{1}{3} + \frac{1}{3}}} \right| = 2.959$$

Este es el valor reportado en el Cuadro 6.4, fue contrastado contra 2.78 para un 95 % de confianza y determinar su condición. Estos son los mismos pasos a seguir para los demás números que allí se encuentran.

D. LENGUAJE EN R PARA LA SIMULACIÓN DE MONTECARLO

Se presenta un ejemplo del procesamiento de los datos realizado en “RStudio” para el caso del IBP:

```
> #EXAMPLE FOR THE INITIAL BOILING POINT (IBP)
> #It is first define the number of iterations
> Num_it <- 10^6
> #For P0, the error sources are: resolution (res), variability (var) and the data correction (corr)
> P0_IBP<-34.6 #mmHg, average
> uP0_res <- runif(Num_it,0,0.1) #The limits for the lowest measurement
> uP0_var <- rnorm(Num_it,0,0.115) #The standard deviation
> #The correction was made with a linear adjustment.
> #Here it is also considered the calibration for the working pressure.
> a0<-43.52
> u_a0<-2.115 #uncertainty obtained with the matrix cov(a)
> a1<-0.8988
> u_a1<-0.04659 #uncertainty obtained with the matrix cov(a)
> P0_corrIBP=a0+a1*P0_IBP
> uP0_corr<-sqrt(1^2*u_a0^2+P0_IBP^2*u_a1^2+a1^2*uP0_res^2+a1^2*uP0_var^2)
#uncertainty due the adjust
> #The outcome is:
> sd(uP0_corr)
[1] 0.002865309
> #For T0, the error sources are the same (res, var and cor)
> T0_IBP<-34.4#°C, average
> uT0_res<-runif(Num_it,0,0.1) #the limits of the lowest measurement
> uT0_var<-rnorm(Num_it,0,1.153)#standard deviation
> #For the data correction the adjust was also linear.
> #Here it is also considered the calibration at the working range.
> a2<-(-3.193)
> u_a2<- 0.04603#Uncertainty obtained with the matrix cov(a)
```



```

> a3 <- 0.9990
> u_a3 <-(0.0001861) #Uncertainty obtained with the matrix cov(a)
> T0_corrIBP=a2+a3*T0_IBP
> uT0_corr<-sqrt(1^2*u_a2^2+T0_IBP^2*u_a3^2+a3^2*uT0_res^2+a3^2*uT0_var^2)
#uncertainty due the adjust
> #The outcome is:
> sd(uT0_corr)
[1] 0.6880341
> #B is a special case of T0, so:
> B<-250.0 #°C, B average is T0(F49.98)
> uB_res<-runif(Num_it,0,0.1) #the limits of the lowest measurement
> uB_var<-rnorm(Num_it,0,0.872)#standard deviation
> #For the data correction the adjust is the same as T0
> B_corr=a2+a3*B
> uB_corr<-sqrt(1^2*u_a2^2+B^2*u_a3^2+a3^2*uB_res^2+a3^2*uB_var^2)#uncertainty
due the adjust
> #The outcome is:
> sd(uB_corr)
[1] 0.5156947
> #Variables needed for the AET model
> T0_corr<-rnorm(Num_it,T0_corrIBP,sd(uT0_corr))
> B<-rnorm(Num_it,B_corr,sd(uB_corr))
> P0_corr<-rnorm(Num_it,P0_corrIBP,sd(uP0_corr))
> A <- (5.994295-0.972546*log10(P0_corr))/(2663.129-95.76*log10(P0_corr)) #constant
of the model when P0_corr is >= 2 mmHg
> D <-0.875990406 #relative density
> K <- ((1.8*(B+273.1))^(1/3))/D #Watson factor
> Pa <- 633 #atmospheric pressure
> t <- -1.4*(K-12)*log10(Pa/P0_corr) #A model adjustment due to K
> AET <- (748.1*A/(((T0_corr+273.1)^(-1))+0.3861*A-0.00051606))-273.1+t
#atmospheric equivalent temperature
> #Combined uncertainty
> sd(AET)
[1] 0.7991934
> #Expand uncertainty
> 2*sd(AET)
[1] 1.598387
> #histogram
> hist(AET,ylab='Frequency',xlab='AET - IBP')
> mean(AET)
[1] 95.57779
> #Normality test
> jarque.test(AET)

```

Jarque-Bera Normality Test

data: AET

JB = 1.6758, p-value = 0.4326

alternative hypothesis: greater

E. CÓDIGO DE COCALC PARA COMPARACIÓN DE INCERTIDUMBRES

En esta muestra de cálculo, se calculó por GUM cada incertidumbre individual de las tres variables fuentes de error y así, se determinó una expandida que se contrastó con el valor de Monte Carlo.

Uncertainties for Atmospheric Equivalent Temperature (AET) = f(P,T,B)

Author **Eliana Víquez**
 Date **2019-01-22T04:08:41**
 Project **cef1424b-1e15-4d9d-b6e3-a608ed65dc42**
 Location [Model.sagews](#)
 Original file [Model.sagews](#)

Uncertainties for Atmospheric Equivalent Temperature (AET) = f(P,T,B)

Example

F = IBP

```

1 #Model variables
2 P=var('P')
3 T=var('T')
4 B=var('B')
5 D=0.875990406
6 Pa=633
7
8 A=(5.994295-0.972546*log(P,10))/(2663.129-95.76*log(P,10))
9 K=((1.8*(B+273.1))^(1/3))/D
10 t=-1.4*(K-12)*log((Pa/P),10)
11
12 print "AET function:"
13 AET(P,T,B)=((748.1*A)/(((T+273.1)^(-1))+0.3861*A-0.00051606))-273.1+t
14 show(AET)
15 print "-----"
16
17 #With GUM
18 #Partial derivatives:
19 AETdiffP(P,T,B)=AET.diff(P)
20 print "Partial derivate for P0:"
21 show(AETdiffP)
22 print "Evaluated:",numerical_approx(AETdiffP(74.6,31.2,246.6),digits=6)
23 print "-----"
24
25 AETdiffT(P,T,B)=AET.diff(T)
26 print "Partial derivate for T0:"
27 show(AETdiffT)
28 print "Evaluated:",numerical_approx(AETdiffT(74.6,31.2,246.6),digits=6)
29 print "-----"
30

```

```

31 AETdiffB(P,T,B)=AET.diff(B)
32 print "Partial derivate for B:"
33 show(AETdiffB)
34 print "Evaluated:",numerical_approx(AETdiffB(74.6,31.2,246.6),digits=6)
35 print "-----"
36
37 #The coefficients are:
38 c_P=AETdiffP(74.6,31.2,246.6)
39 c_T=AETdiffT(74.6,31.2,246.6)
40 c_B=AETdiffB(74.6,31.2,246.6)#values are already corrected with the linear adjust
41
42 #Uncertainties for P, T and B
43 uP0_res=0.1/sqrt(3)
44 uP0_var=0.115/sqrt(3)
45 a0=43.52
46 u_a0=2.115 #uncertainty obtained with the matrix cov(a), from linear adjust
47 a1=0.8988
48 u_a1=0.04659 #uncertainty obtained with the matrix cov(a), from linear adjust
49 u_P=sqrt(1^2*u_a0^2+34.6^2*u_a1^2+a1^2*uP0_res^2+a1^2*uP0_var^2)
50
51 uT0_res=0.1/sqrt(3)

52 uT0_var=1.153/sqrt(3)
53 a2=(-3.193)
54 u_a2=0.04603 #Uncertainty obtained with the matrix cov(a)
55 a3=0.9990
56 u_a3=(0.0001861) #Uncertainty obtained with the matrix cov(a)
57 u_T=sqrt(1^2*u_a2^2+34.4^2*u_a3^2+a3^2*uT0_res^2+a3^2*uT0_var^2)
58
59 uB_res=0.1/sqrt(3)
60 uB_var=0.872/sqrt(3)
61 u_B=sqrt(1^2*u_a2^2+250.0^2*u_a3^2+a3^2*uB_res^2+a3^2*uB_var^2)
62
63 #combined uncertainty
64 u_AET_MC= 0.7991934
65 u_AET_GUM=sqrt(c_P^2*u_P^2+c_T^2*u_T^2+c_B^2*u_B^2)
66
67 print "Combined Uncertainties"
68 print "With GUM:", n(u_AET_GUM,digits=6)
69 print "With Monte Carlo:", n(u_AET_MC,digits=6)
70
71 #Expanded uncertainty
72 U_AET_MC= u_AET_MC*2
73 U_AET_GUM=u_AET_GUM*2
74
75 print "Expanded Uncertainties"
76 print "With GUM:", n(U_AET_GUM,digits=6)
77 print "With Monte Carlo:", n(U_AET_MC,digits=6)

AET function:
(P, T, B) → 
$$\frac{(-1.59819101945735 (1.80000000000000 B + 491.580000000000) \frac{1}{2} + 16.8000000000000) \log\left(\frac{633}{P}\right)}{\log(10)}$$

+ 
$$\frac{748.100000000000 \left( -\frac{0.972546000000000 \log(P)}{\log(10)} + 5.99429500000000 \right)}{\left( \frac{0.386100000000000 \left( -\frac{0.972546000000000 \log(P)}{\log(10)} + 5.99429500000000 \right)}{-\frac{95.7600000000000 \log(P)}{\log(10)} + 2663.129000000000} + \frac{1}{T+273.100000000000} - 0.000516060000000000 \right) \left( -\frac{95.7600000000000 \log(P)}{\log(10)} + 2663.129000000000 \right)}$$

- 273.100000000000
-----

```

Partial derivate for P0:

$$\begin{aligned}
 & (P, T, B) \mapsto \\
 & 748.1000000000000 \\
 & \left(\frac{-0.9725460000000000 \log(P)}{\log(10)} + 5.9942950000000000 \right) \left(\frac{36.97293600000000 \left(\frac{-0.9725460000000000 \log(P)}{\log(10)} + 5.9942950000000000 \right)}{P \left(\frac{-95.76000000000000 \log(P)}{\log(10)} + 2663.1290000000000 \right)^2 \log(10)} - \frac{0.3755000106000000}{P \left(\frac{-95.76000000000000 \log(P)}{\log(10)} + 2663.1290000000000 \right)} \right) \\
 & - \left(\frac{0.3861000000000000 \left(\frac{-0.9725460000000000 \log(P)}{\log(10)} + 5.9942950000000000 \right)}{-95.76000000000000 \log(P) + 2663.1290000000000} + \frac{1}{T+273.10000000000000} - 0.0005160600000000000 \right)^2 \left(\frac{-95.76000000000000 \log(P)}{\log(10)} + 2663.1290000000000 \right) \\
 & - \frac{1.59819101945735 \left(1.8000000000000000 B + 491.58000000000000 \right)^{\frac{1}{3}} + 16.800000000000000}{P \log(10)} \\
 & + \frac{71638.056000000000 \left(\frac{-0.9725460000000000 \log(P)}{\log(10)} + 5.9942950000000000 \right)}{P \left(\frac{0.3861000000000000 \left(\frac{-0.9725460000000000 \log(P)}{\log(10)} + 5.9942950000000000 \right)}{-95.76000000000000 \log(P) + 2663.1290000000000} + \frac{1}{T+273.10000000000000} - 0.0005160600000000000 \right) \left(\frac{-95.76000000000000 \log(P)}{\log(10)} + 2663.1290000000000 \right)^2 \log(10)} \\
 & (10) \frac{727.5616626000000}{P \left(\frac{0.3861000000000000 \left(\frac{-0.9725460000000000 \log(P)}{\log(10)} + 5.9942950000000000 \right)}{-95.76000000000000 \log(P) + 2663.1290000000000} + \frac{1}{T+273.10000000000000} - 0.0005160600000000000 \right) \left(\frac{-95.76000000000000 \log(P)}{\log(10)} + 2663.1290000000000 \right) \log(10)} \\
 & (10)
 \end{aligned}$$

Evaluated:

-0.344105

Partial derivate for T0:

$$\begin{aligned}
 & (P, T, B) \\
 & \mapsto \frac{748.1000000000000 \left(\frac{-0.9725460000000000 \log(P)}{\log(10)} + 5.9942950000000000 \right)}{(T + 273.10000000000000)^2 \left(\frac{0.3861000000000000 \left(\frac{-0.9725460000000000 \log(P)}{\log(10)} + 5.9942950000000000 \right)}{-95.76000000000000 \log(P) + 2663.1290000000000} + \frac{1}{T+273.10000000000000} - 0.0005160600000000000 \right)^2 \left(\frac{-95.76000000000000 \log(P)}{\log(10)} + 2663.1290000000000 \right)}
 \end{aligned}$$

Evaluated: 1.16125

Partial derivate for B:

$$(P, T, B) \mapsto - \frac{0.958914611674411 \log\left(\frac{633}{P}\right)}{\left(1.8000000000000000 B + 491.58000000000000 \right)^{\frac{1}{3}} \log(10)}$$

Evaluated: -0.00931012

Combined Uncertainties

With GUM: 1.20079

With Monte Carlo: 0.799193

Expanded Uncertainties

With GUM: 2.40158

With Monte Carlo: 1.59839

F = 4.63 %

Combined Uncertainties

With GUM: 2.27463

With Monte Carlo: 1.96457

Expanded Uncertainties

With GUM: 4.54926

With Monte Carlo: 3.92913

Combined Uncertainties	F = 9.61 %
With GUM: 1.75860	
With Monte Carlo: 1.25904	
Expanded Uncertainties	
With GUM: 3.51720	
With Monte Carlo: 2.51808	
	F = 19.58 %
Combined Uncertainties	
With GUM: 1.27902	
With Monte Carlo: 0.0593879	
Expanded Uncertainties	
With GUM: 2.55805	
With Monte Carlo: 0.118776	
	F = 29.55 %
Combined Uncertainties	
With GUM: 1.30389	
With Monte Carlo: 0.253989	
Expanded Uncertainties	
With GUM: 2.60779	
With Monte Carlo: 0.507978	
	F = 39.52 %
Combined Uncertainties	
With GUM: 1.39147	
With Monte Carlo: 0.561450	
Expanded Uncertainties	
With GUM: 2.78293	
With Monte Carlo: 1.12290	
	F = 49.98 %
Combined Uncertainties	
With GUM: 1.39589	
With Monte Carlo: 0.567380	
Expanded Uncertainties	
With GUM: 2.79178	
With Monte Carlo: 1.13476	

	F = 59.95 %
Combined Uncertainties	
With GUM: 1.34642	
With Monte Carlo: 0.418844	
Expanded Uncertainties	
With GUM: 2.69285	
With Monte Carlo: 0.837689	
	F = 69.91 %
Combined Uncertainties	
With GUM: 1.46347	
With Monte Carlo: 0.722876	
Expanded Uncertainties	
With GUM: 2.92694	
With Monte Carlo: 1.44575	
	F = 79.88 %
Combined Uncertainties	
With GUM: 1.34419	
With Monte Carlo: 0.392848	
Expanded Uncertainties	
With GUM: 2.68838	
With Monte Carlo: 0.785696	
	F = 89.85 %
Combined Uncertainties	
With GUM: 1.32185	
With Monte Carlo: 0.289043	
Expanded Uncertainties	
With GUM: 2.64370	
With Monte Carlo: 0.578086	
	F = 94.83 %
Combined Uncertainties	
With GUM: 1.30159	
With Monte Carlo: 0.149892	
Expanded Uncertainties	
With GUM: 2.60319	
With Monte Carlo: 0.299784	
	F = FBP %
Combined Uncertainties	
With GUM: 1.29665	
With Monte Carlo: 0.0967462	
Expanded Uncertainties	
With GUM: 2.59330	
With Monte Carlo: 0.193492	

F. INFORME DE VALIDACIÓN

	INFORME DE VALIDACIÓN DE MÉTODO DE ENSAYO	FECHA
		Página: 1 de 6

Número de validación	1
Laboratorio	Investigación
Plantel	El Alto
Preparado por	Eliana María Viquez Castro
Con la revisión de	
Aprobado por	

1) IDENTIFICACIÓN DEL MÉTODO DE ENSAYO VALIDADO


Nombre completo del método:
Determinación de la temperatura atmosférica equivalente (AET) de productos de petróleo y biocombustibles a presiones reducidas
Especificaciones del método
El ensayo sujeto a validación se basa en una aplicación ajustada de ASTM D1160-15.

2) ALCANCE

Tipo de método	Normalizado modificado
Objetivo	Explicar el método adecuado para la determinación de la temperatura atmosférica equivalente (AET) de productos de petróleo y biocombustibles, haciendo uso del Destilador a Presión Reducida Koehler VDS3000 código interno DT001LI en el laboratorio de investigación del plantel El Alto en Ochomogo
Mensurando	Temperatura atmosférica equivalente (AET)
Unidades	Grados Celsius, °C
Rango trabajo	0 °C a 400 °C 74 mmHg a 84 mmHg
Analito	Biodiesel LIQ021

3) IDENTIFICACIÓN DEL PERSONAL, MATERIALES Y EQUIPOS EMPLEADOS

Participantes	Eliana Viquez, Ricardo Palacios y Rodrigo González
Reactivos	Cloruro de Calcio Anhídrido Dióxido de Carbono Tetradecano
Patrones	No aplica
Material de referencia	No aplica
Acondicionamiento de la muestra	Agitación con calentamiento, adición desecante, enfriamiento y filtración al vacío
Equipos	Balanza granataria, Adam Equipment, (0.01 – 4500) g Bomba refrigerante, Koehler, (-20 – 200) °C Bomba de vacío, Edwards, 110-115/120 V, Máx. sale: 0.2 bar Destilador a presión reducida, Koehler, 0.1 mmHg a P. Atm. Cronómetro, Thomas Scientific Densímetro digital, Antón Paar Máquina para hielo seco, Tegrant Corporation Plantilla calentamiento, Labnet, (5 – 550) °C, (60 – 1150) rpm
Control metrológico	<u>Sensor de temperatura</u> : el sistema debe producir lecturas con una precisión de 0.5 °C en el rango de 0 °C a 400 °C.

 RECOPE Seguridad energética	INFORME DE VALIDACIÓN DE MÉTODO DE ENSAYO	FECHA
		Página: 2 de 6

	<u>Vacío</u> : Capaz de medir presiones absolutas con una precisión del 1 % de la medida de presión empleada en los casos por encima de 1 kPa absoluto.
Ámbito de trabajo	
Condición experimental	Valor establecido
Pretratamiento:	
Cloruro de Calcio Anhidro	10 g
Calentamiento	80 °C
Agitación con desecante	10 min
Enfriamiento muestra	Temperatura ambiente
Filtración	Al vacío
Temperatura a medir la densidad	50 °C
Presión	74.7 mmHg
Número de réplicas por operador, n	3

4) METODOLOGÍA

Réplicas por operador	3
Operadores	3

Parámetros de desempeño y criterio de aceptación

El método desempeñado corresponde a uno físico y para un único tipo de biodiesel proveniente de palma aceitera. Por ello el límite de detección, límite de cuantificación, punto de corte, linealidad, recuperación, selectividad, especificidad y efecto matriz no aplican.

- **Precisión**
Se realiza una comparación directa que debe ser menor o igual a los números del siguiente cuadro:

Precisión Biodiesel tipo FAME*/ (°C)	IBP	5 % a 50 % recuperado	60 % a 95 % recuperado	FBP
Repetibilidad, r	39	2.1	2.1	24
Reproducibilidad, R	89	5.55	4.64	68

*ácidos grasos de ésteres metílicos

Condiciones de repetibilidad: el analista sigue un único procedimiento, empleando el mismo equipo y muestras nuevas de un mismo lote. Debido a la naturaleza del experimento estas no se vuelven a reutilizar y se trabaja una réplica por día. Con una presión de trabajo de 74.7 mmHg.

Condiciones de reproducibilidad: los tres analistas siguen un único procedimiento, empleando el mismo equipo y muestras nuevas de un mismo lote. Debido a la naturaleza del experimento estas no se vuelven a reutilizar y se trabaja una réplica por día. Con una presión de trabajo de 74.7 mmHg.

- **Veracidad**: Se obtiene por medio de una prueba interlaboratorial
- **Límite de detección**: No aplica

 RECOPE Seguridad energética	INFORME DE VALIDACIÓN DE MÉTODO DE ENSAYO	FECHA
		Página: 3 de 6

- **Límite de cuantificación:** No aplica
- **Puntos de corte:** No aplica
- **Linealidad:** No aplica
- **Recuperación:** No aplica
- **Selectividad:** No aplica
- **Especificidad:** No aplica
- **Efecto matriz:** No aplica
- **Prueba robusta:** Un mismo operador trabaja bajo un mismo procedimiento pero a dos presiones diferentes, 74.7 mmHg y 83.7 mmHg, empleando el mismo equipo y muestras nuevas de un mismo lote. Debido a la naturaleza del experimento estas no se vuelven a reutilizar y se trabaja una réplica por día.

5) RESULTADOS

- **Precisión:** Se determina por medio de ISO 05725-2:1994 considerando todos los datos obtenidos y una misma cantidad de datos en cada nivel del estudio.

Fracción ajustada, F/ (%)	s _r	s _R	Condición
IBP	6.1	7.3	Cumple
4.63	2.1	1.9	Cumple
9.61	1.2	1.9	Cumple
19.58	0.5	1.4	Cumple
29.55	0.6	1.3	Cumple
39.52	0.7	1.2	Cumple
49.98	0.8	1.1	Cumple
59.95	0.7	1.3	Cumple
69.91	1.0	1.7	Cumple
79.88	0.7	1.4	Cumple
89.85	0.8	1.4	Cumple
94.83	1.0	1.4	Cumple
FBP	1.3	2.0	Cumple

Para la primera fila:

$$X_1 = \sum_{i=1}^p n_i \cdot \overline{AET}_i \quad (1)$$

$$X_1 = (95.567 + 97.209 + 105.422) \cdot 3 = 894.594$$

 RECOPE Seguridad energética	INFORME DE VALIDACIÓN DE MÉTODO DE ENSAYO	FECHA
		Página: 4 de 6

$$X_2 = \sum_{i=1}^p n_i \cdot \overline{AET}_i^2 \quad (2)$$

$$X_2 = (95.567^2 + 97.209^2 + 105.422^2) \cdot 3 = 89089.318$$

$$X_3 = \sum_{i=1}^p n_i \quad (3)$$

$$X_3 = 3 + 3 + 3 = 9$$

$$X_4 = \sum_{i=1}^p n_i^2 \quad (4)$$

$$X_4 = 3^2 + 3^2 + 3^2 = 27$$

$$X_5 = \sum_{i=1}^p (n_i - 1) \cdot s_i^2 \quad (5)$$

$$X_5 = (3-1)(1.321^2 + 0.746^2 + 10.439^2) = 222.549$$

$$s_r^2 = \frac{X_5}{X_3 - p} \quad (6)$$

$$s_r^2 = \frac{222.549}{9-3} = 37.092$$

$$s_L^2 = \left(\frac{X_2 X_3 - X_1^2}{X_3(p-1)} - s_r^2 \right) \left(\frac{X_3(p-1)}{X_3^2 - X_4} \right) \quad (7)$$

$$s_L^2 = \left(\frac{89089.4 \cdot 9 - 894.6^2}{9(3-1)} - 37.092 \right) \left(\frac{9(3-1)}{9^2 - 27} \right) = 15.514$$

$$s_R^2 = s_L^2 + s_r^2 \quad (8)$$

$$s_R^2 = 15.514 + 37.092 = 52.606$$

 RECOPE Seguridad energética	INFORME DE VALIDACIÓN DE MÉTODO DE ENSAYO	FECHA
		Página: 5 de 6


- **Veracidad:** ESTADO PENDIENTE.
Se justifica su ausencia debido a que la empresa debe realizar una ronda interlaboratorial y esta debe organizarse conforme los pasos que dicte RECOPE; además, considerar el presupuesto económico para esto y justificarlo en los gastos a ejecutarse.
- **Estimación de la incertidumbre:** Se obtiene por medio de una simulación de Monte Carlo con el software RStudio (ver documento adjunto con la salida del programa). La metodología tradicional con la Guía para la expresión de la incertidumbre de medida (GUM) no es aplicable a modelos no lineales como este, debido a la presencia de logaritmos y por la complejidad de sus derivadas parciales.

Fracción ajustada, F/ (%)	Incertidumbre del método, U(AET) / ± (°C)
IBP	1.60
4.63	3.93
9.61	2.52
19.58	0.12
29.55	0.51
39.52	1.12
49.98	1.13
59.95	0.84
69.91	1.45
79.88	0.79
89.85	0.58
94.83	0.30
FBP	0.19

- **Prueba robusta:** Se efectuó una comparación de medias de las muestras dependientes por medio del estadístico t-student.

Fracción ajustada, F/ (%)	t ₀	Condición a 95 % confianza
IBP	2.959	Se rechaza
4.63	0.554	No se rechaza
9.61	0.075	No se rechaza
19.58	0.383	No se rechaza
29.55	0.436	No se rechaza
39.52	0.001	No se rechaza
49.98	0.802	No se rechaza
59.95	1.167	No se rechaza
69.91	0.302	No se rechaza
79.88	0.992	No se rechaza
89.85	0.245	No se rechaza
94.83	0.070	No se rechaza
FBP	0.351	No se rechaza

El IBP corresponde al único caso en el que no se puede considerar las medias de la presión de 74.7 mmHg y 83.7 mmHg como estadísticamente iguales.

 RECOPE Seguridad energética	INFORME DE VALIDACIÓN DE MÉTODO DE ENSAYO	FECHA
		Página: 6 de 6

Para la primera fila se realizó la estimación de la desviación estándar común de las muestras a diferentes niveles de presión:

$$s_{cm} = \sqrt{\frac{(n_1-1) \cdot s_1^2 + (n_2-1) \cdot s_2^2}{(n_1+n_2-2)}} \quad (1)$$

En el punto inicial esto vendría siendo:

$$s_{cm} = \sqrt{\frac{(3-1) \cdot 1.321^2 + (3-1) \cdot 1.255^2}{(3+3-2)}} = 1.288$$

Se determina el estadístico para la prueba t-student:

$$|t_0| = \frac{\left| \frac{\overline{AET}_1 - \overline{AET}_2}{s_{cm} \cdot \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}} \right|}{\quad} \quad (2)$$

Siguiendo el ejemplo con la fracción ajustada:

$$|t_0| = \frac{\left| \frac{95.567 - 92.455}{1.288 \cdot \sqrt{\frac{1}{3} + \frac{1}{3}}} \right|}{\quad} = 2.959$$

6) DECLARACIÓN DEL PROCESO DE VALIDACIÓN

El método normalizado modificado "Determinación de la temperatura atmosférica equivalente (AET) de productos de petróleo y biocombustibles a presiones reducidas" (código) se declara como apto para su uso en el Laboratorio de Investigación del plantel El Alto, bajo las condiciones efectuadas en este estudio. Haciendo uso del Destilador a Presión Reducida Koehler VDS3000 (código interno: DT001LI) para presiones reducidas de 74 mmHg a 84 mmHg y un rango de trabajo de 0 °C a 400 °C.

ANEXOS

Anexo 1. Certificado de calibración para el cronómetro CR001LI.



CERTIFICADO DE CALIBRACIÓN. RECOPE-LME-714-TQ1790-17

EQUIPO A CALIBRAR: Cronómetro
FECHA DE CALIBRACIÓN: 2017-11-09
MARCA O FABRICANTE: Traceable-Stop Watch
MODELO: No indica
SERIE O IDENTIFICACIÓN: CR001LI / 101929239
RANGO DE MEDICIÓN: desde 0 s hasta 1 800 s
SOLICITANTE: Laboratorio de Investigación El Alto
DIRECCION: Plantel El Alto. Cartago. San Nicolás, Ochomogo. Ruta 2, km 12
MÉTODO DE CALIBRACIÓN: AS-15-03-020 Calibración de indicadores de tiempo por comparación (*)/(**)
RESULTADOS: Ver Anexo
INCERTIDUMBRE: Ver Anexo

CONDICIONES AMBIENTALES			INCERTIDUMBRE EXPANDIDA (k=2)	
Temperatura:	21,9	°C	0,2	°C
Humedad relativa:	72,0	%	1,0	%

INFORMACIÓN DEL (DE LOS) PATRÓN(ES) UTILIZADO(S)

Descripción:	Fabricante	Id	Certificado	Trazabilidad
Cronómetro patrón	Casio	TQ089LME	RECOPE-LME-672-TQ089-17	LME-RECOPE

Dado en Cartago a los 30 días del mes de noviembre del 2017

Encargado de la calibración: Berenice Solís Guzmán Metróloga
Revisión certificado de la calibración: Luis Hernández Sánchez Responsable Técnico
Emisión del certificado de calibración: Luis Alfredo Hernández Sánchez

Firma:

Responsable Técnico

Este Certificado de Calibración no puede reproducirse parcialmente.
El certificado sin firma (s) no es válido

AS 15-06-030 Certificado de Calibración
Versión 7
Rige desde 2016-04-08



1.Resultados de las mediciones realizadas:

i	Tiempo acumulado		$\Delta t_i =$
	Patrón	Calibrando	
1	908,75	908,74	-0,01
2	911,59	911,59	0,00
3	1019,84	1019,86	0,02
4	1167,86	1167,87	0,01
5	975,34	975,35	0,01
		$\bar{\Delta t} =$	0,00

2. Error relativo expresado en %:

$$e_{rel} = 0,001$$

3. Incertidumbre expandida, factor de cobertura (k=2), expresada en %:

$$U_p = 0,023$$

Notas:

(*) Calibración Acreditada/()Calibración No Acreditada**

1. Solo se reporta el conformidad a solicitud del cliente. Se reporta como "Conforme" o "No Conforme" según la exactitud del equipo o la tolerancia indicada por el cliente.
2. Incertidumbre expandida con un factor de cobertura, $k = 2$, que genera un nivel de confianza aproximadamente igual al 95 %.
3. Los resultados indicados en este certificado de calibración aplican únicamente a las condiciones en que se llevó a cabo la calibración condiciones
4. Esta calibración se realizó según el alcance de acreditación LC-053.

ÚLTIMA LÍNEA



Este Certificado de Calibración no puede reproducirse parcialmente.
El certificado sin firma (s) no es válido

Anexo 2. Certificado de calibración para la balanza analítica BA002LI



LABORATORIO METROLÓGICO EMPRESARIAL

Plantel Recope, Cartago, San Nicolás, Ochomogo, Ruta 2, km 12.

LME

Laboratorio Metrológico Empresarial

Número de certificado

RECOPE-LME-743-BA2250-17

CERTIFICADO DE CALIBRACIÓN.
RECOPE-LME-743-BA2250-17

EQUIPO A CALIBRAR: Instrumento de pesaje no automático con indicación digital

FECHA DE CALIBRACIÓN: 2017-12-13

MARCA O FABRICANTE: ADAM

MODELO: PGW4502e

SERIE O IDENTIFICACIÓN: --- / BA002LI

RANGO DE MEDICIÓN: de 0,500 g hasta 4500 g

SOLICITANTE: Laboratorio de Investigación

DIRECCION: Plantel Distribución, RECOPE, Cartago, San Nicolás, Ochomogo, ruta 2, km 12.

MÉTODO DE CALIBRACIÓN: AS-15-03-030. Calibración de instrumentos de pesaje de funcionamiento no automático (*)/(2)

RESULTADOS: Ver Anexo página 2

INCERTIDUMBRE EXPANDIDA: Ver Anexo página 2

CONDICIONES AMBIENTALES:			INCERTIDUMBRE EXPANDIDA (k=2)		
Temperatura:	21,0	°C	0,2		°C
Humedad relativa:	57,9	%	1,0		%


TRAZABILIDAD AL SISTEMA INTERNACIONAL DE UNIDADES POR MEDIO DE:

Descripción	Identificación	Marca	Certificado de Calibración	Trazabilidad
Juego de pesas clase de 1 mg a 5 kg clase E2	MSWS067LME	Troemner	LACOMET11040312	LACOMET, C.R.

Encargado de la calibración: Luis Hernández Sánchez Responsable Técnico

Revisión certificado de la calibración: Patricia Soto Muñoz Responsable Sistema de Gestión

Emisión del certificado de calibración: Luis Alfredo Hernández Sánchez

Firma:  LUIS ALFREDO HERNÁNDEZ SÁNCHEZ
RESPONSABLE TÉCNICO DEL LABORATORIO METROLÓGICO EMPRESARIAL
RECOPE, CARTAGO, SAN NICOLÁS, OCHOMOGO, RUTA 2, KM 12.
TEL: (506) 2250-1700 FAX: (506) 2250-1701
WWW.RECOPE.CR

Responsable Técnico

Este Certificado de Calibración no puede reproducirse parcialmente.
El certificado sin firma (s) no es válido



RESULTADOS DE LA CALIBRACIÓN:

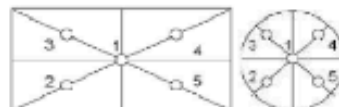
1. Repetibilidad:

Carga (g)	Repetibilidad (g)		Conformidad ⁽²⁾
	Antes del ajuste	Después del ajuste ⁽³⁾	
4000,000 0	0,019		Conforme

2. Excentricidad:

Carga (g)	200
-----------	-----

Posiciones	Excentricidad (g)		Conformidad
	Antes del ajuste	Después del ajuste ⁽³⁾	
Δ lecc 2-1	0,09		No conforme
Δ lecc 3-1	0,04		No conforme
Δ lecc 4-1	0,00		Conforme
Δ lecc 5-1	0,07		No conforme



3. Error de Indicación:

Carga (g)	Antes del ajuste		Después del ajuste	
	Error (g)	Incertidumbre (g)	Error (g)	Incertidumbre (g)
0,500 0	0,00	0,04		
500,000 0	0,01	0,14		
1000,000 0	0,03	0,26		
1500,000 0	0,08	0,39		
2000,000 0	0,09	0,52		
2500,000 0	0,12	0,65		
3000,000 0	0,15	0,78		
3500,000 0	0,13	0,91		
4000,000 0	0,09	1,04		
4500,000 0	0,05	1,17		

Este Certificado de Calibración no puede reproducirse parcialmente.
El certificado sin firma (s) no es válido



Notas:**(*) Calibración Acreditada/(**) Calibración No Acreditada****1. Características Metroológicas del Equipo:**

Capacidad Máxima:	4500 g
Resolución (d):	0,01 g
Escalón de verificación (e):	0,01 g
Exactitud:	0,02 g
Repetibilidad:	0,02 g
Excentricidad:	0,02 g

2. La trazabilidad de las mediciones en la calibración declarados en este certificado se encuentra dentro del alcance de acreditación según consta en la página: http://www.eca.or.cr/acr_lab.php

3. Solo se reporta el conformidad a solicitud del cliente. Se reporta como "Conforme" o "No Conforme" según la exactitud del equipo o la tolerancia indicada por el cliente.

4. Si se reportan valores "después del ajuste", es porque ítem fue ajustado antes de la calibración, previa aprobación del cliente.

5. Incertidumbre expandida con un factor de cobertura, $k = 2$, que genera un nivel de confianza aproximadamente igual al 95 %.

6. Valor verdadero = Indicación del instrumento - Error

7. Abreviaturas:

Δecc: Excentricidad entre la j-ésima posición del instrumento y la posición 1, Donde j puede tomar valores entre 2 y 5.

8. Los resultados indicados en este certificado de calibración aplican únicamente a las condiciones en que se llevó a cabo la calibración condiciones

9. Esta calibración se realizó según el alcance de acreditación LC-053.

10. Problemas detectados

Excentricidad

11. Lugar de calibración: Laboratorio de Investigación Plantel Distribución, RECOPE, Cartago, San Nicolás, Ochomogo, ruta 2, km 12.

ÚLTIMA LÍNEA



Este Certificado de Calibración no puede reproducirse parcialmente.

El certificado sin firma (s) no es válido

Anexo 3. Certificado de calibración para el sensor RTD001LI



LABORATORIO METROLÓGICO EMPRESARIAL

Plantel Recope, Cartago. San Nicolás, Ochomogo. Ruta 2, km 12.



Laboratorio Metrológico Empresarial

Número de certificado
RECOPE-LME-740-PRT2248-17

CERTIFICADO DE CALIBRACIÓN.

RECOPE-LME-740-PRT2248-17

EQUIPO A CALIBRAR:	Sensor temperatura Tipo RTD
FECHA DE CALIBRACIÓN:	13 de diciembre de 2017
MARCA O FABRICANTE:	No indica
MODELO:	PT 100
SERIE O IDENTIFICACIÓN:	RTD001LI- Reactor
RANGO DE MEDICIÓN:	desde 100 °C hasta 350 °C
SOLICITANTE:	Laboratorio Investigación
DIRECCION:	Plantel El Alto. Cartago. San Nicolás, Ochomogo. Ruta 2, km 12
MÉTODO DE CALIBRACIÓN:	AS-15-03-011: Calibración de termómetros de resistencia eléctrica y de expansión mecánica. (*) (**)
RESULTADOS:	Ver Anexo
INCERTIDUMBRE :	Ver Anexo

CONDICIONES AMBIENTALES:			INCERTIDUMBRE EXPANDIDA (k=2)	
Temperatura:	22,0	°C	0,2	°C
Humedad relativa:	56,3	%	1,0	%

INFORMACIÓN DEL (DE LOS) PATRÓN(ES) UTILIZADO(S)

PROPIETARIO	DESCRIPCIÓN	MARCA	MODELO	Nº DE SERIE	TRAZABILIDAD AL SISTEMA INTERNACIONAL DE UNIDADES POR MEDIO DE:	
RECOPE	Termómetro de resistencia patrón	Hart Scientific	5028	490	RECOPE-LME-209-PRT005-17	RECOPE-LME
RECOPE	Indicador patrón digital	Hart Scientific	1502A	A15461	ICE-LMVE-4-0977-378	ICE-LMVE

Dado en Cartago a los 22 días del mes de diciembre del 2017

Encargado de la calibración:	Luis Alfredo Hernández Sánchez	Responsable Técnico
Revisión certificado de la calibración:	Patricia Soto Muñoz	Responsable del Sistema de Gestión
Emisión del certificado de calibración:	Luis Alfredo Hernández Sánchez	

Firma:

LUIS ALFREDO HERNÁNDEZ SÁNCHEZ (FIRMA)
RESPONSABLE TÉCNICO DEL SISTEMA DE GESTIÓN
SÁNCHEZ, GUERRERO Y SÁNCHEZ S. DE R.L.
CALLE 100 N. OFICINA 100, CALLE 100 N. OFICINA 100
ALFREDO HERNÁNDEZ SÁNCHEZ (FIRMA)

Responsable Técnico

Este Certificado de Calibración no puede reproducirse parcialmente.
El certificado sin firma (s) no es válido

AS 15-06-030 Certificado de Calibración
Versión 7
Rige desde 2016-04-08



RESULTADOS DE LA CALIBRACIÓN ⁽¹⁾:

	Indicación del termómetro		Corrección del termómetro	Incertidumbre Expandida (k = 2)	
	Patrón °C	Canal Termómetro °C			
(*)	100,001	1	103,0	-2,999	0,066
(**)	199,990	1	203,0	-3,009	0,070
(**)	299,988	1	303,0	-3,012	0,076
(**)	350,239	1	353,2	-2,961	0,079

Notas:

(*) Calibración Acreditada/(**)Calibración No Acreditada

✓ (1) Método de comparación, de la lectura del termómetro sujeto a calibración, con la lectura del patrón

✓ Los resultados de las mediciones de temperatura están referidos a la Escala Internacional de Temperatura de 1990 (ITS-90)

✓ Temperatura real (ITS-90) = Lectura del instrumento + corrección

✓ La incertidumbre utilizada está expandida empleando una probabilidad de cobertura de k=2 de aproximadamente 95%

✓ (2) La trazabilidad de las mediciones en la calibración declarados en este certificado se encuentra dentro del alcance de acreditación según consta en la página: http://www.eca.or.cr/aer_lab.php

✓ Este certificado sólo ampara las mediciones reportadas en este momento y en las condiciones en que se realizó esta calibración.

✓ Calibración realizada en las instalaciones del Laboratorio Metroológico Empresarial, Plantel RECOPE, Cartago. San Nicolás, Ochomogo, Ruta 2, km 12.

ÚLTIMA LÍNEA

Este Certificado de Calibración no puede reproducirse parcialmente.

El certificado sin firma (s) no es válido



Anexo 4. Certificado de calibración para el sensor RTD002LI



LABORATORIO METROLÓGICO EMPRESARIAL

Plantel Recope, Cartago. San Nicolás, Ochomogo. Ruta 2, km 12.



Laboratorio Metrológico Empresarial

Número de certificado
RECOPE-LME-741-PRT2249-17

CERTIFICADO DE CALIBRACIÓN.

RECOPE-LME-741-PRT2249-17

EQUIPO A CALIBRAR:	Sensor temperatura Tipo RTD		
FECHA DE CALIBRACIÓN:	13 de diciembre de 2017		
MARCA O FABRICANTE:	No indica		
MODELO:	PT 100		
SERIE O IDENTIFICACIÓN:	RTD002LI- Condensador		
RANGO DE MEDICIÓN:	desde	100 °C	hasta 350 °C
SOLICITANTE:	Laboratorio Investigación		
DIRECCIÓN:	Plantel El Alto. Cartago. San Nicolás, Ochomogo. Ruta 2, km 12		
MÉTODO DE CALIBRACIÓN:	AS-15-03-011: Calibración de termómetros de resistencia eléctrica y de expansión mecánica.		(*)
RESULTADOS:	Ver Anexo		
INCERTIDUMBRE :	Ver Anexo		

CONDICIONES AMBIENTALES:			INCERTIDUMBRE EXPANDIDA (k=2)	
Temperatura:	22,0	°C	0,2	°C
Humedad relativa:	56,3	%	1,0	%

INFORMACIÓN DEL (DE LOS) PATRÓN(ES) UTILIZADO(S)

PROPIETARIO	DESCRIPCIÓN	MARCA	MODELO	Nº DE SERIE	TRAZABILIDAD AL SISTEMA INTERNACIONAL DE UNIDADES POR MEDIO DE:	
RECOPE	Termómetro de resistencia patrón	Hart Científico	5626	490	RECOPE-LME-299-PRT005-17	RECOPE-LME
RECOPE	Indicador patrón digital	Hart Científico	1502A	A15461	ICE-LMVE-I-4977-378	ICE-LMVE

Dado en Cartago a los 22 días del mes de diciembre del 2017

Encargado de la calibración:	Luis Alfredo Hernández Sánchez	Responsable Técnico
Revisión certificado de la calibración:	Patricia Soto Muñoz	Responsable del Sistema de Gestión
Emisión del certificado de calibración:	Luis Alfredo Hernández Sánchez	

Firma:

LUIS ALFREDO HERNÁNDEZ SÁNCHEZ
 IDENTIFICACIÓN: 017-10-000-0000-00000000
 DIRECCIÓN: GUATEMALA, CALLE 10-00-0000
 NÚMERO NACIONAL DE IDENTIFICACIÓN: 00000000000000000000
 NÚMERO HERNÁNDEZ SÁNCHEZ 00000000000000000000

Responsable Técnico

Este Certificado de Calibración no puede reproducirse parcialmente.
El certificado sin firma (s) no es válidoAS 15-06-030 - Certificado de Calibración
Version 7
Rige desde 2016-04-08

RESULTADOS DE LA CALIBRACIÓN ^(*):

	Indicación del termómetro		Corrección del termómetro	Incertidumbre Expandida (k = 2)	
	Patrón °C	Canal Termómetro °C			
(*)	100,001	1	103,3	-3,299	0,066
(**)	199,990	1	203,4	-3,410	0,070
(**)	299,988	1	303,5	-3,512	0,076
(**)	350,239	1	353,8	-3,561	0,079

Notas:**(*) Calibración Acreditada(**) Calibración No Acreditada**

- √ (1) Método de comparación, de la lectura del termómetro sujeto a calibración, con la lectura del patrón
 - √ Los resultados de las mediciones de temperatura están referidos a la Escala Internacional de Temperatura de 1990 (ITS-90)
 - √ Temperatura real (ITS-90) = Lectura del instrumento + corrección
 - √ La incertidumbre utilizada esta expandida empleando una probabilidad de cobertura de k=2 de aproximadamente 95%
 - √ (2) La trazabilidad de las mediciones en la calibración declarados en este certificado se encuentra dentro del alcance de acreditación según consta en la página: http://www.eca.or.cr/acr_lab.php
 - √ Este certificado sólo ampara las mediciones reportadas en este momento y en las condiciones en que se realizó esta calibración.
- √ Calibración realizada en las instalaciones del Laboratorio Metrológico Empresarial, Plantel RECOPE, Cartago. San Nicolás, Ochomogo. Ruta 2, km 12.

ÚLTIMA LÍNEA

Este Certificado de Calibración no puede reproducirse parcialmente.

El certificado sin firma (s) no es válido



Anexo 5. Certificado de calibración para el densímetro DE001LI

RECOPE
LABORATORIO METROLÓGICO EMPRESARIAL

Plantel Recope, Cartago, San Nicolás, Ochomogo, Ruta 2, km 12.

LME
 Laboratorio Metrológico Empresarial

 Número de certificado
 RECOPE-LME-017-MR1082-18

CERTIFICADO DE CALIBRACIÓN RECOPE-LME-017-MR1082-18

EQUIPO A CALIBRAR: Material de Referencia Agua Ultrapura
FECHA DE CALIBRACIÓN: 15 de enero de 2018
MARCA O FABRICANTE: MR1082
MODELO: No aplica
SERIE O IDENTIFICACIÓN: MR1082
VALOR NOMINAL: de 999 kg/m³
SOLICITANTE: Laboratorio Investigación
 Plantel RECOPE, Cartago, San Nicolás, Ochomogo, ruta 12, km 12.
MÉTODO DE CALIBRACIÓN: AS-15-03-025 Calibración de densímetros digitales y
 materiales de referencia certificados
RESULTADOS: Ver Anexo
INCERTIDUMBRE : Ver Anexo


CONDICIONES AMBIENTALES			INCERTIDUMBRE EXPANDIDA (k=2)	
Temperatura:	22,2	°C	0,1	°C
Humedad relativa:	58,8	%	1,0	%

INFORMACIÓN DEL (DE LOS) PATRÓN(ES) UTILIZADO(S)

Descripción	Marca	Modelo o pureza	serie o lote	Certificado	Trazabilidad
Termohigrómetro	Vaisala	PTU303	D2620069	LACOMET 00801015	LACOMET
Densímetro digital	Anton Paar	DMA 4500	80365631	RECOPE-LME-677-DI094-17	RECOPE-LME

Dado en Cartago a los 29 días del mes de enero del 2018

Encargado de la calibración: Luis Hernández Sánchez Responsable Técnico
Revisión certificado de la calibración: Patricia Soto Muñoz Responsable del Sistema de Gestión
Emisión del certificado de calibración: Luis Alfredo Hernández Sánchez

Firma: 
 Responsable Técnico

Este Certificado de Calibración no puede reproducirse parcialmente.
 El certificado sin firma (s) no es válido

AS 15-06-030 Certificado de Calibración
 Versión 7
 Rige desde 2016-04-08



RESULTADOS DE LA CALIBRACIÓN ⁽¹⁾:**1. Indicaciones de densidad**

Temperatura de Calibración ⁽²⁾	Presión de Calibración ⁽³⁾	Densidad obtenida en calibración	± Incertidumbre Expandida (k = 2)
°C	hPa	kg/m ³	kg/m ³
15,000	844,40	999,128	0,004
20,000	844,40	998,224	0,004

Notas:

- √ (1) Incertidumbre expandida con un factor de cobertura k = 2, que genera un nivel de confianza aproximadamente igual al 95 %.
- √ (2) Incertidumbre expandida = 0,025 °C, con un factor de cobertura k = 2, que genera un nivel de confianza aproximadamente igual al 95 %.
- √ (3) Incertidumbre expandida = 0,10 hPa, con un factor de cobertura k = 2, que genera un nivel de confianza aproximadamente igual al 95 %.
- √ La incertidumbre expandida reportada en este certificado ampara las componentes relacionadas con la estabilidad y la homogeneidad del material de referencia certificado.
- √ Método de lectura directa con el densímetro digital patrón, para obtener el valor de densidad del líquido usado como material de referencia.
- √ Se reporta el promedio de las mediciones repetidas de densidad como el valor de densidad leído.
- √ Este certificado sólo ampara las mediciones reportadas en este momento y en las condiciones en que se realizó esta medición.
- √ La fecha de caducidad del material de referencia máxima es 6 meses a partir de la fecha de calibración, contemplando la homogeneidad y la estabilidad en el tiempo.
- √ El material de referencia debe ser transportado y almacenado, en un lugar fresco, en el recipiente suministrado por el Laboratorio Metrológico Empresarial y debe ser debidamente cerrado después de su uso.
- √ Calibración realizada en las instalaciones del Laboratorio Metrológico Empresarial, Cartago, Ochomogo, San Nicolás, ruta 2 km 12.

ÚLTIMA LÍNEA

Este Certificado de Calibración no puede reproducirse parcialmente.

El certificado sin firma (s) no es válido

Anexo 6. Certificado de calibración de la probeta recibidora PB001LI


**LABORATORIO NACIONAL DE METROLOGIA,
MASA Y VOLUMEN**
CERTIFICADO DE CALIBRACIÓN
RCP-LMV-RVV-101-18

Objeto a Calibrar:	Cilindro Graduado (Probeta). Calibrado para contener.		
Volumen Nominal:	200 cm ³ (mL)		
Rango de Indicación:	desde 5	cm ³ (mL)	hasta 200 cm ³ (mL)
División de escala:	20	cm ³ (mL)	Subdivisión de escala: 2,0 cm ³ (mL)
Coefficiente de Expansión Térmica:	9,90E-06 °C ⁻¹		
Tiempo de escurrido:	No aplica	Tiempo de drenado:	No aplica
Temperatura de referencia:	20 °C		
Fabricante:	Koehler Instrument Company, Inc.		
Modelo:	No indica	Serie:	No indica
Otra Id:	PB001LI		
Instructivo de Calibración:	AS-15-03-006. Calibración de gravimétrica de recipientes volumétricos ⁽⁸⁾		
Proforma:	LMV-032-2018		
Propietario:	Laboratorio de Investigación		
Dirección	Ruta 2, km 12, Ochomogo, San Nicolás, Cartago, Costa Rica.		
Lugar de Calibración:	Laboratorio Nacional de Metrología, Masa y Volumen. Plantel El Alto, Recope. Ruta 2, km 12, Ochomogo, San Nicolás, Cartago, Costa Rica.		

Fecha de Calibración:

2 de mayo de 2018

Responsable Técnico

 LUIS ESTEBAN CASTILLO
VALVERDE (FIRMA)

 Firmado digitalmente por LUIS
ESTEBAN CASTILLO VALVERDE
(FIRMA)
Fecha: 2018.05.07 10:07:33 -0600'

Emisión:

Cartago, 7 de mayo de 2018



Este Certificado de Calibración consta de 4 páginas y no puede ser reproducido parcialmente.
El Certificado, en su versión impresa, no es válido sin sello blanco. El Certificado sin firma no es válido.

Tel: (506) 2550 3717 y 2550 3769

Apdo. Postal: 4351-1000 San José Costa Rica

labmetrologia@recope.gg.cr

AS-15-06-017

Certificado de Calibración de Recipientes Volumétricos por Método Gravimétrico

Fecha de vigencia: 2016-03-22

Página 1 de 4

Versión: 6

INFORMACIÓN DE LOS PATRONES UTILIZADOS

Descripción	Marca / Modelo	Id	Certificado	Trazabilidad
Juego de pesas de 1 mg a 5 kg OIML R111 clase E1	Mettler Toledo / No reporta	MSWS-102-LNM	PTB-11018 15	PTB, Alemania

INFORMACIÓN DE LOS EQUIPOS AUXILIARES

Descripción	Marca / Modelo	Id	Certificado	Trazabilidad
Balanza comparadora	Mettler Toledo / XP 5003S	MCS-078-LNM	N.A.	N.A.
Temperatura ambiente	VAISALA / PTU 300	PHTT-114-LNM	LACOMET 17771017	LACOMET, CR.
Humedad relativa	VAISALA / PTU 300	PHTT-114-LNM	LACOMET 17771017	LACOMET, CR.
Presión atmosférica	VAISALA / PTU 300	PHTT-114-LNM	LACOMET 17780717	LACOMET, CR.
Temperatura del agua	Hart Scientific/ 1529	TI-018-LNM / TET- 019-LNM	LACOMET 01680218	LACOMET, CR
Conductividad del agua	YSI	OT-116-LMV	LACOMET 13021117	LACOMET, CR.

Este Certificado de Calibración consta de 4 páginas y no puede ser reproducido parcialmente. El Certificado, en su versión impresa, no es válido sin sello blanco. El Certificado sin firma no es válido.



RESULTADOS DE LA CALIBRACION

 Volumen a la temperatura de referencia⁽⁴⁾

Valor en la escala cm ³ (mL)	V _{ref} cm ³ (mL)	Incertidumbre expandida				Limite de error: ⁽⁹⁾ cm ³ (mL)	Estado ⁽¹⁰⁾
		cm ³ (mL)	%	k ⁽²⁾	γ ⁽³⁾		
• 200	200,41	0,23	0,12	2,01	50		
• 180	180,68	0,23	0,13	2,01	50		
• 160	161,01	0,02	0,14	2,01	50		
• 120	121,13	0,23	0,19	2,01	50		
• 100	101,17	0,23	0,23	2,01	50		
• 80	80,69	0,23	0,29	2,01	50		
• 60	60,86	0,23	0,4	2,01	50		
• 20	21,16	0,23	1,1	2,01	52		
• 10	11,44	0,23	2,0	2,01	50		

Notas:

(1) Condiciones durante la calibración

	Valor	± U
Temperatura del aire, en °C	19,74	0,16
Humedad relativa, en %	50,2	1,2
Presión atmosférica en hPa	846,99	0,12
Temperatura del agua, en °C	19,89	0,01
Conductividad del agua, en µS/cm	3,00	

(2) Probabilidad de cobertura que genera un intervalo de confianza aproximadamente igual al 95 %.

(3) Grados efectivos de libertad asociados a la probabilidad de cobertura

(4) El volumen base reportado, es el volumen que contiene el recipiente volumétrico a una temperatura de referencia igual a 20 °C, cuando está lleno y ajustado a la marca de aforo (leyendo en la parte más baja del menisco).

 Este Certificado de Calibración consta de 4 páginas y no puede ser reproducido parcialmente.
 El Certificado, en su versión impresa, no es válido sin sello blanco. El Certificado sin firma no es válido.

AS-15-06-017 Certificado de Calibración de Recipientes Volumétricos por Método Gravimétrico

Página 3 de 4



- (5) Los resultados indicados aplican para las condiciones de instalación del recipiente volumétrico en el Laboratorio de Metrología, Masas y Volumen, referido en el presente certificado de calibración.
- (6) El período de validez de este Certificado de Calibración dependerá del uso y cuidado que se le dé a este instrumento así como de su funcionamiento.
- (7) El líquido utilizado para esta calibración fue agua ultrapura.
- (8) Esta calibración se realizó dentro del alcance de acreditación.
- (9) Valor extremo del error de medida, con respecto a un valor de referencia conocido, que es permitido por las especificaciones o reglamentos para una medición, un instrumento para medir o un sistema de medida dado.
- (10) Solo se reporta el estado, a solicitud del cliente. Se reporta como "Conforme" o "No Conforme" según límite de error.

(*) Calibración Acreditada/() Calibración No Acreditada**

-U.L.-

LUIS ESTEBAN CASTILLO VALVERDE (FIRMA)
 Firmado digitalmente por LUIS ESTEBAN CASTILLO VALVERDE (FIRMA)
 Fecha: 2018.05.07 10:07:50 -0600'

ENCARGADOS DE LA CALIBRACIÓN.

Este Certificado de Calibración consta de 4 páginas y no puede ser reproducido parcialmente. El Certificado, en su versión impresa, no es válido sin sello blanco. El Certificado sin firma no es válido.

AS-15-06-017 Certificado de Calibración de Recipientes Volumétricos por Método Gravimétrico

Página 4 de 4



Anexo 7. Certificado de calibración para el indicador de presión absoluta.



LABORATORIO METROLÓGICO
EMPRESARIAL



Laboratorio Metrológico Empresarial

Plantel Recope, Cartago, San Nicolás, Ochomogo, Ruta 2, km 12.

Número de certificado
RECOPE-LME-296-PIA2304-18

CERTIFICADO DE CALIBRACIÓN. RECOPE-LME-296-PIA2304-18

EQUIPO A CALIBRAR: Indicador de presión absoluta
FECHA DE CALIBRACIÓN: 2018-04-17
MARCA O FABRICANTE: Koehler
MODELO: No indica
SERIE O IDENTIFICACIÓN: DP001LI / R29053016-A
RANGO DE MEDICIÓN: desde 0 mmHg hasta 760 mmHg
SOLICITANTE: Laboratorio Investigación
DIRECCIÓN: Plantel de Distribución El Alto, Cartago, San Nicolás, Ochomogo, Ruta 2, km 12
MÉTODO DE CALIBRACIÓN: AS-15-03-018 Calibración de instrumentos o equipos de medición de presión mm

RESULTADOS: Ver Anexo

INCERTIDUMBRE: Ver Anexo

CONDICIONES AMBIENTALES			INCERTIDUMBRE EXPANDIDA (k=2)	
Temperatura:	19,30	°C	0,27	°C
Humedad relativa:	65,8	%	1,6	%

INFORMACIÓN DEL (DE LOS) PATRÓN(ES) UTILIZADO(S)

DESCRIPCIÓN	CODIGO	MARCA/MODELO	N° DE SERIE	N° CERTIFICADO	TRAZABILIDAD
Control de Procesos	PC084LME	Fluke 718-300G	2491005	LACOMET 11060717	FLUKE
Modulo de Presion	PM081LME	Fluke 700P04	21046402	11740718	LACOMET

Dado en Cartago a los 30 días del mes de abril del 2018

Encargado de la calibración: Luis Hernández Sánchez Responsable Técnico

Revisión certificado de la calibración: Patricia Soto Muñoz Responsable Sistema de Gestión

Emisión del certificado de calibración: Luis Alfredo Hernández Sánchez

Firma: 
LUIS ALFREDO HERNANDEZ SANCHEZ (FIRMA)
 20180430 09:01:30 AM, 20180430 09:01:30 AM, 20180430 09:01:30 AM, 20180430 09:01:30 AM, 20180430 09:01:30 AM, 20180430 09:01:30 AM, 20180430 09:01:30 AM, 20180430 09:01:30 AM, 20180430 09:01:30 AM, 20180430 09:01:30 AM
 Responsable Técnico

Este Certificado de Calibración no puede reproducirse parcialmente.
El certificado sin firma (s) no es válido



ANEXOS

RESULTADOS DE LA CALIBRACIÓN:

Presión Patron	Presión Calibrando	Corrección del Calibrando	\pm Incertidumbre Expandida
kPa	kPa	kPa	kPa
9,38	4,0	5,38	0,27
10,73	5,5	5,26	0,27
12,98	8,0	4,98	0,27
84,35	81,8	2,53	0,27

Presión Patron	Presión Calibrando	Corrección del Calibrando	\pm Incertidumbre Expandida
mmHg	mmHg	mmHg	mmHg
70,4	30	40,3	2,0
80,5	41	39,5	2,0
97,4	60	37,3	2,0
632,7	614	19,0	2,0

Notas:

(*) Calibración Acreditada/(**) Calibración No Acreditada

√ Incertidumbre expandida con un factor de cobertura, $k = 2$, que genera un nivel de confianza aproximadamente igual al 95 %.

√ Este certificado sólo ampara las mediciones reportadas en este momento y en las condiciones en que se realizó esta calibración.

√ (1) La trazabilidad de las mediciones en la calibración declarados en este certificado se encuentra dentro del alcance de acreditación según consta en la página: http://www.eca.or.cr/acr_lab.php

√ Calibración realizada en las instalaciones del Laboratorio de Investigación

Plantel de Distribución El Alto, Cartago, San Nicolás, Ochoingo, Ruta 2, km 12

ÚLTIMA LÍNEA



Este Certificado de Calibración no puede reproducirse parcialmente.
El certificado sin firma (s) no es válido