

**Universidad de Costa Rica**

**Sede de Occidente**

**Departamento de Ciencias Naturales**

**Recinto de Grecia**

*Determinación de azufre total, en una mezcla de diésel con queroseno, usada en vehículos de motor diésel en el cantón de San Ramón, Costa Rica*

**Tesis sometida a consideración de la Comisión de Trabajos Finales de Graduación del Departamento de Ciencias Naturales, para optar por el grado académico de Licenciatura en Laboratorista Químico**

**Mariana Villalobos Rojas**

**2017**

## **Dedicatoria**

*A Dios todo poderoso, por brindarme la oportunidad, paciencia y fuerzas para cumplir mis metas y por brindarme una familia excepcional y maravillosa.*

*A mi madre, Ma. Cecilia Rojas Vásquez, por su apoyo y amor incondicional para poder alcanzar mis sueños y enseñarme a nunca rendirme, por más difícil que sea la prueba.*

*A mi padre, German I. Villalobos Valverde, por su gran amor y enseñarme a que todo esfuerzo tiene su recompensa, por su arduo trabajo diario de sol a sol, para que nunca me faltara nada y pudiera obtener mi carrera profesional.*

*A mis hermanas, Ma. Daniela y Karina I., quienes, con sus experiencias en su proceso de Licenciatura, me han brindado grandes consejos y me han motivado a seguir adelante.*

*A mi persona favorita, Daniel Eduardo, por su apoyo incondicional, por su paciencia, por formar parte de esta etapa, y no dejarme caer en los momentos más agobiantes de este proceso.*

*A mis demás seres queridos, por sus muestras de cariño y preocupación hacia mí, manifestadas durante el proceso de estudio.*

## **Agradecimientos**

*Al Centro de Electroquímica y Energía Química de la Universidad de Costa Rica, por permitirme desarrollar y concluir esta investigación en sus instalaciones y hacer uso de sus equipos y demás insumos necesarios.*

*A mi directora de tesis, Paola Fuentes S., que aceptó el reto, me guio durante esta etapa educativa y me brindó de su tiempo, conocimiento y paciencia para seguir adelante.*

*A mis dos lectores, Jairol Bustos C. y Warner López V, por sus valiosas opiniones profesionales y orientarme sobre el tema en investigación.*

*A Esteban Pérez L. y Marvin Bogantes J., por formar parte del tribunal y brindarme sus más sinceros comentarios y apoyo en esta investigación.*

*A las profesoras y los profesores de la carrera de Bachillerato y Licenciatura en Laboratorista Químico, por transmitirme todos los conocimientos durante esta segunda etapa académica.*

# Hoja de Aprobación del Trabajo Final de Graduación

Esta tesis fue aceptada por la Comisión del Programa de Trabajos Finales de Graduación del Departamento de Ciencias Naturales, Sede de Occidente, de la Universidad de Costa Rica, como requisito para optar por el grado de Licenciatura en Laboratorista Químico.

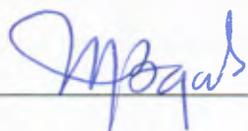
## TRIBUNAL EXAMINADOR

Máster. Esteban Pérez López  
Presidente del Tribunal



---

Lic. Marvin Bogantes Jiménez  
Miembro del Tribunal



---

M.Sc. Paola Fuentes Schweizer  
Directora de tesis



---

Máster. Jairol Bustos Carmona.  
Lector



---

M.Sc. Warner López Vargas  
Lector



---

Mariana Villalobos Rojas  
Postulante



---

*“La vida no es fácil, para ninguno de nosotros. Pero... ¡Qué importa! Hay que perseverar y, sobre todo, tener confianza en uno mismo. Hay que sentirse dotado para realizar alguna cosa y que esa cosa hay que alcanzarla, cueste lo que cueste”.*

*Marie Curie*

## Índice de contenido

Dedicatoria.....	II
Agradecimientos .....	III
Hoja de aprobación del Trabajo Final de Graduación.....	IV
Índice de contenido .....	VI
Índice de figuras.....	IX
Índice de cuadros.....	X
Índice de anexos .....	XI
Resumen ejecutivo.....	XIII
Capítulo 1. Introducción .....	15
1.1 Justificación.....	15
1.2 Planteamiento del problema .....	16
1.3 Antecedentes .....	17
1.4 Objetivos.....	21
1.4.1 Objetivo general.....	21
1.4.2 Objetivos específicos.....	21
Capítulo 2. Marco teórico .....	22
2.1 El diésel y sus propiedades .....	22
2.2 Especificaciones del diésel según el Reglamento Técnico Centroamericano (RTCA) ....	23
2.3 Azufre: características, propiedades e implicaciones en la salud humana y animal.....	24
2.3.1 Características del azufre .....	24
2.3.2 Propiedades del azufre .....	25
2.3.3 Efectos del azufre sobre la salud humana y animal.....	26
2.4 Combustión del azufre en combustibles .....	28
2.5 Queroseno y sus propiedades .....	29
2.5.1 Aplicaciones del queroseno .....	31
2.6 Implicaciones en la salud por el uso del queroseno.....	32
2.7 Mezcla de diésel con queroseno en Costa Rica .....	32
2.8 Espectrometría de fluorescencia de rayos X (XRF) .....	33
Capítulo 3. Marco metodológico .....	36

3.1	Características de la población muestreada .....	36
3.2	Recolección y transporte de muestras .....	37
3.2.1	Procedimiento para la recolección de las muestras de diésel y queroseno. ....	37
3.3	Elaboración de la encuesta para determinar las proporciones de diésel con queroseno	37
3.4	Determinación del azufre total del diésel y del queroseno.....	38
3.5	Análisis de azufre total en las mezclas de diésel con queroseno mediante la técnica de Espectrometría de fluorescencia de rayos X.....	39
3.5.1	ASTM D4294 – 16: Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry / Método de prueba estándar para determinar azufre en petróleo y sus derivados por Espectrometría de fluorescencia de rayos X de Energía Dispersiva. ....	39
3.5.1.1	Preparación de copa para portar la muestra.....	39
3.5.1.2	Procedimiento .....	39
3.5.1.3	Repetibilidad.....	41
3.6	Tratamiento estadístico de los resultados obtenidos .....	41
3.7	Análisis adicionales de comprobación de adulteración del diésel con queroseno .....	42
Capítulo 4. Discusión y Resultados .....		44
4.1	Resultados obtenidos en las encuestas aplicadas .....	44
4.2	Resultados obtenidos de la determinación de azufre total del diesel y del queroseno.	51
4.3	Resultados obtenidos de la determinación de azufre total en las mezclas de diésel con queroseno correspondientes a los tres lotes analizados.....	54
4.4	Resultados obtenidos del Análisis de Varianzas (ANOVA) con el programa Minitab 17®	57
4.5	Comparaciones de medias con el modelo de Tukey.....	60
4.6	Comparación de medias de cada mezcla, contra el valor del Decreto Ejecutivo N ° 36372-MINAET, mediante una prueba t .....	61
4.7	Resultados de análisis adicionales de comprobación de adulteración del diésel con queroseno .....	62
4.7.1	Resultados obtenidos para la temperatura de destilación de las mezclas 1, 2 y 6 de cada lote.....	63

4.7.2 Resultados obtenidos para el punto de inflamación (Flash Point) de las mezclas 1, 2 y 6 de cada lote .....	65
Capítulo 5. Conclusiones y recomendaciones .....	67
5.1 Conclusiones .....	67
5.2 Recomendaciones.....	68
Referencias bibliográficas .....	69
Anexos.....	78

## Índice de figuras

Figura 1. Funcionamiento del motor diésel en su ciclo de cuatro tiempos.....	22
Figura 2. Curva de calibración de la validación del método de azufre de rango bajo .....	40
Figura 3. Tipos de vehículos que usan mezclas de queroseno con diésel.....	44
Figura 4.Principales usos del queroseno.....	45
Figura 5. Frecuencia de compra del queroseno, por dueños de vehículos de motor diésel..	46
Figura 6. Cantidad de litros de queroseno comprado por los dueños de los vehículos de motor diésel.....	47
Figura 7. Conocimiento de la práctica de mezclar diésel con queroseno .....	47
Figura 8. Tipos de mezclas de diésel con queroseno usadas por los dueños de vehículos de motor diésel, en el cantón de San Ramon, Alajuela.....	48
Figura 9. Razones de uso de la mezcla de diésel con queroseno.....	50
Figura 10. Análisis de regresión lineal para los tres meses en estudio a los seis niveles de concentración.....	57
Figura 11. Análisis de varianza de un solo factor para la mezcla 5 % queroseno con 95 % diésel para enero, febrero y marzo.....	59
Figura 12 Temperatura de destilación para las mezclas 1, 2 y 6 del mes de enero.....	65

## Índice de cuadros

Cuadro 1. Límites de los requisitos técnicos del diésel- ASTM D975-17.....	24
Cuadro 2. Resumen de las propiedades fisicoquímicas del azufre .....	26
Cuadro 3. Composición química del diésel .....	28
Cuadro 4. Límites de los requisitos técnicos del queroseno- ASTM D3699-13b.....	31
Cuadro 5. Características del Espectrofotómetro de Fluorescencia de Rayos X, utilizado en la determinación de azufre total, en las mezclas de diésel con queroseno. ....	35
Cuadro 6. Proporciones de queroseno con diésel de mayor uso en el cantón de San Ramón .....	49
Cuadro 7. Determinación de azufre total de la muestra de diésel utilizada, para la preparación de todas las mezclas (Estudio de repetibilidad) .....	52
Cuadro 8. Determinación de azufre total de la muestra de queroseno utilizada, para la preparación de las mezclas del lote de enero (Estudio de repetibilidad) .....	53
Cuadro 9. Resumen de los resultados obtenidos para los tres lotes de queroseno, utilizados para la investigación .....	54
Cuadro 10. Resumen de los resultados obtenidos para las seis mezclas durante los tres meses (lotes) analizados.....	55
Cuadro 11. Resumen de los resultados obtenidos de los análisis de varianza de un solo factor para cada mezcla a los tres lotes estudiados .....	60
Cuadro 12. Comparación en parejas para la mezcla de 5 % queroseno con 95 % diésel, según Tukey .....	61
Cuadro 13. Resumen de los resultados de la Prueba t, para las seis mezclas .....	62
Cuadro 14. Resultados obtenidos de la curva de destilación para las mezclas 1, 2 y 6 del mes de enero .....	64
Cuadro 15. Resultados obtenidos del punto de inflamación para las mezclas 1, 2 y 6 .....	66
Cuadro 16. Resumen de los resultados de la Prueba t, para el Flash Point de las mezclas 1, 2 y 6. ....	66

## Índice de anexos

Anexo 1 Formato de la encuesta aplicada en el cantón de San Ramón, en noviembre del 2016 .....	78
Anexo 2. Determinación de azufre total de la muestra de queroseno utilizada, para la preparación de las mezclas del lote de febrero (Estudio de repetibilidad) .....	79
Anexo 3. Determinación de azufre total de la muestra de queroseno utilizada, para la preparación de las mezclas del lote de marzo (Estudio de repetibilidad).....	80
Anexo 4. Estudio de repetibilidad para la mezcla N° 1 del lote de enero .....	81
Anexo 5. Estudio de repetibilidad para la mezcla N° 2 del lote de enero .....	82
Anexo 6. Estudio de repetibilidad para la mezcla N° 3 del lote de enero .....	83
Anexo 7. Estudio de repetibilidad para la mezcla N° 4 del lote de enero .....	84
Anexo 8. Estudio de repetibilidad para la mezcla N° 5 del lote de enero .....	85
Anexo 9. Estudio de repetibilidad para la mezcla N° 6 del lote de enero .....	86
Anexo 10. Estudio de repetibilidad para la mezcla N° 1 del lote de febrero.....	87
Anexo 11. Estudio de repetibilidad para la mezcla N° 2 del lote de febrero.....	88
Anexo 12. Estudio de repetibilidad para la mezcla N° 3 del lote de febrero.....	89
Anexo 13. Estudio de repetibilidad para la mezcla N° 4 del lote de febrero.....	90
Anexo 14. Estudio de repetibilidad para la mezcla N° 5 del lote de febrero.....	91
Anexo 15. Estudio de repetibilidad para la mezcla N° 6 del lote de febrero.....	92
Anexo 16. Estudio de repetibilidad para la mezcla N° 1 del lote de marzo .....	93
Anexo 17. Estudio de repetibilidad para la mezcla N° 2 del lote de marzo .....	94
Anexo 18. Estudio de repetibilidad para la mezcla N° 3 del lote de marzo .....	95
Anexo 19. Estudio de repetibilidad para la mezcla N° 4 del lote de marzo .....	96
Anexo 20. Estudio de repetibilidad para la mezcla N° 5 del lote de marzo .....	97
Anexo 21. Estudio de repetibilidad para la mezcla N° 6 del lote de marzo .....	98
Anexo 22. ANOVA de un factor y prueba Tukey para los tres lotes de queroseno analizados .....	99

Anexo 23. ANOVA de un factor y prueba Tukey para la mezcla 2, de los tres lotes en estudio.....	100
Anexo 24. ANOVA de un factor y prueba Tukey para la mezcla 3, de los tres lotes en estudio.....	101
Anexo 25. ANOVA de un factor y prueba Tukey para la mezcla 4, de los tres lotes en estudio.....	102
Anexo 26. ANOVA de un factor y prueba Tukey para la mezcla 5, de los tres lotes en estudio.....	103
Anexo 27. ANOVA de un factor y prueba Tukey para la mezcla 6, de los tres lotes en estudio.....	104
Anexo 28. Resultados obtenidos de la Curva de destilación para las mezclas 1, 2 y 6 del mes de febrero.....	105
Anexo 29. Temperatura de destilación para las mezclas 1, 2 y 6 del mes de febrero.....	105
Anexo 30. Resultados obtenidos de la Curva de destilación para las mezclas 1, 2 y 6 del mes marzo.....	106
Anexo 31. Temperatura de destilación para las mezclas 1, 2 y 6 del mes de marzo.....	107
Anexo 32. Carta de revisión Filológica.....	108

## Resumen ejecutivo

En Costa Rica, desde hace muchos años, se han preocupado por la contaminación ambiental y cómo evitar o mitigar los daños que esta provoca; con el fin de reducirla, se ha propuesto una meta país de disminuir los precursores de dicha problemática. Así, por ejemplo, el uso excesivo de combustibles fósiles es uno de los principales responsables de la contaminación ambiental, sumado a esto, el contenido de azufre total presente en los hidrocarburos y mediante el proceso de combustión interna en los vehículos, se oxida y genera dióxido de azufre, el cual es uno de los gases mayoritarios, colaboradores de este inconveniente(Nava, Bravo y Gasca, 2003).

Ante la existencia y trascendencia de este problema en los combustibles, se crearon y actualizaron las legislaciones que establecen los límites máximos permitidos de dichas sustancias en los combustibles, como parte de la solución del problema. Relacionado con esta problemática, existe una parte de la población dueña de vehículos con motor diésel, que realiza mezclas no reguladas de diésel con queroseno, las cuales pueden generar incumplimientos en los valores regulados para la concentración de azufre total. En el país, el límite máximo permitido para la concentración de azufre total en diésel es de 50 mg/kg y para el queroseno es de 3000 mg/kg.

Para determinar las proporciones de las diferentes mezclas, se trabajó mediante encuestas aplicadas a la población de interés, con el fin de establecer las mezclas utilizadas con mayor frecuencia. Como principales resultados de la encuesta, se obtuvo que son seis diferentes proporciones de mezclas, que van desde la adición de un 5 % de volumen de queroseno hasta un 50 % de volumen de queroseno.

Partiendo de estos resultados, se muestreó tanto diésel como queroseno y se trasladaron al laboratorio de hidrocarburos del Centro de Electroquímica y Energía Química (CELEQ) de la Universidad de Costa Rica, donde se prepararon cada una de las mezclas y se procedió con la investigación de acuerdo con la metodología de la Asociación Americana de Ensayo y Materiales (ASTM, por sus siglas en inglés) D4294-16. Esta norma estableció el procedimiento, materiales, equipo (Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X), así como los criterios de aceptación de los resultados del análisis.

Dentro de los resultados más importantes de la determinación de azufre total, se encontró que las mezclas mayores o iguales a un 10 % volumen de queroseno adicionado a un 90 % volumen de diésel difieren significativamente del valor regulado, según el Decreto Ejecutivo N° 36372-MINAET, el cual establece un valor máximo permitido de 50 mg/kg de azufre total. Dado las elevadas concentraciones de azufre total presentes en estas mezclas de hidrocarburos, no se recomienda el uso de ellas, debido a que sobrepasa de forma significativa la normativa nacional vigente.

### Palabras clave

Azufre total, hidrocarburos, queroseno, diésel, ASTM D4294-16, CELEQ, rayos X.



## **Capítulo 1. Introducción**

### **1.1 Justificación**

Uno de los principales parámetros que define la calidad de cualquier producto derivado del petróleo está relacionado con la cantidad de azufre presente, es por esto, que existe una normativa nacional para el contenido del mismo en el diésel y una norma centroamericana que establece los valores máximos permitidos para este parámetro.

Según el Decreto Ejecutivo N° 36372-MINAET publicado en el 2011, en el Diario Oficial la Gaceta N° 23, sobre la reducción de azufre en el diésel y el Reglamento Técnico Centroamericano RTCA 75.01.14:04, publicado en el 2005, en el cual se estipulan las especificaciones técnicas para productos de petróleo como el queroseno, la concentración de azufre total es uno de los parámetros regulados por las autoridades competentes del país. En el Decreto Ejecutivo N° 36372-MINAET, se destaca que las elevadas concentraciones de azufre presentes en los combustibles derivados del petróleo, como es el caso de estas mezclas de diésel y queroseno, producen o incentivan a la formación de la lluvia ácida, la cual tiene grandes implicaciones ambientales, como el deterioro de edificios, vehículos, campos agrícolas, entre otros (Decreto Ejecutivo N° 36372-MINAET, 2011).

La práctica de adicionar queroseno al diésel, para vehículos de motor diésel, genera incumplimiento en la normativa nacional vigente, pues la concentración permitida de azufre en el queroseno es aproximadamente 60 veces superior a lo permitido para el diésel. Debido a esta problemática, el estudio se plantea para determinar, mediante la evaluación de las mezclas en distintas proporciones de hidrocarburos, qué tan significativo es y cuál o cuáles proporciones de adición de queroseno producen un aumento significativo en el contenido de azufre total, en comparación con el valor reglamentado.

Las entidades nacionales competentes han realizado esfuerzos para disminuir de forma paulatina el contenido de azufre hasta alcanzar las bajas concentraciones, con las cuales actualmente se rige el comercio nacional de hidrocarburos. La contaminación por exceso de azufre en la mezcla de diésel con queroseno está alterando la meta del país de

utilizar combustibles para el transporte automotriz que sean cada vez menos contaminantes y no solo con concentraciones de azufre, sino también con todos los gases productos de la combustión como el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ), entre otros (Sánchez, 2008).

Cuando un combustible con elevada concentración de azufre se consume en la cámara de combustión de un motor, se forman óxidos de azufre que reaccionan con el vapor de agua para formar el ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) (Martínez, Peñal y Villamil, 2008). Si se producen daños en el vehículo, debido a la presencia de azufre en el combustible, habrá cambios en la potencia del motor, con frecuencia, el desgaste corrosivo traerá consigo un consumo excesivo de aceite y escape de gases, causando la reconstrucción prematura del motor (Motores y más, 2012).

Con esta investigación, se espera que sea base para futuras investigaciones, dado que el tema de la contaminación generada por productos derivados del petróleo es sumamente amplio. Así como la problemática expuesta por el uso inadecuado de mezclas de diésel con queroseno, da pie a temas relacionados con la producción de gases tóxicos por la combustión de estos combustibles o el impacto de los contaminantes en los sistemas de inyección de los vehículos, entre otros temas.

## **1.2 Planteamiento del problema**

En el cantón de San Ramón, Alajuela, mediante información revelada por dependientes de la estación de servicio, se ha evidenciado a través de los últimos años el uso empírico de mezclas de combustibles de proporciones inciertas de diésel con queroseno.

El uso de estas combinaciones de hidrocarburos genera incrementos en la concentración de azufre presente en las mezclas, dado que la concentración inicial de azufre total en muestras de queroseno está establecida como límite máximo de 3000 mg/kg, al crear mezclas con diésel, el cual presenta reglamentado que como límite máximo es 50 mg/kg, produce incrementos en la emisión de gases contaminantes. Por lo que genera el incumpli-

miento de acuerdo con la normativa vigente del diésel, implicando deterioro en la salud pública, producción de lluvia ácida y demás problemas relacionados con dicho fenómeno climático.

El azufre es un componente natural del petróleo crudo y, en consecuencia, se encuentra en todos sus productos derivados. Cuando estos combustibles son quemados, el azufre se emite como dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) o como partículas de sulfatos. Cualquier reducción en el contenido de azufre en los combustibles disminuye las emisiones de estos compuestos y el beneficio aumenta hasta una disminución importante de las emisiones totales de contaminantes (Blumberg, Walsh y Pera, 2003).

### **1.3 Antecedentes**

En Costa Rica, desde el año 1993, con la Ley de Tránsito por Vías Públicas Terrestres, se evidencian los esfuerzos realizados por parte del Estado para disminuir la contaminación por emisiones de gases de combustión de los hidrocarburos, utilizados para el transporte público y privado de la Nación. Como parte de los esfuerzos por disminuir la contaminación, se empezó a trabajar en la creación de decretos que regularan los valores máximos permitidos de los contaminantes, entre ellos la concentración de azufre.

En el Decreto N° 30690-MINAE, publicado en el 2002, se establece que “la concentración de azufre total en el diésel se permite un máximo de 5000 mg/kg, excepto el diésel utilizado para la generación térmica, con un valor permito de 10000 mg/kg, como concentración máxima”. Además, para el 2007, en el Decreto N° 33664-COMEX-MINAE-MEIC, se aprueba el Reglamento Técnico Centroamericano RTCA 75.02.17:06, *Productos de Petróleo, Aceite Combustible diésel*. Especificaciones, según las cuales, el contenido de azufre no puede ser mayor a 500 mg/kg. Sin embargo, para el 2011, con el Decreto Ejecutivo N° 36372-MINAET publicado en el periódico oficial La Gaceta, se decreta: “que el contenido de azufre en el diésel será de 50 mg/kg como límite máximo”. Esta disposición

no aplica al diésel utilizado en la generación térmica, cuyo contenido de azufre se mantiene desde el 2002.

De acuerdo con cada uno de los decretos mencionados anteriormente, se pueden evidenciar los esfuerzos de Costa Rica por disminuir la concentración máxima permitida de azufre total en diésel, partiendo de una concentración de 5000 mg/kg en el año 2002, hasta un valor máximo de 50 mg/kg desde el 2011. Paralelamente, el queroseno también ha sido sujeto a legislación costarricense, para cumplir con los estándares de calidad requeridos para su comercialización en el país.

De acuerdo con el Decreto Ejecutivo N ° 25988-MEIC, publicado en 1997, se establece aprobar el reglamento: RTCR 246:1997, *Productos del petróleo, aceite, combustible, canfín (queroseno)* y La Norma Técnica Obligatoria AR-NTO-004: 2002, *Productos del petróleo: Combustible queroseno*, los cuales tienen como objetivo establecer las características de calidad y requisitos técnicos que debe cumplir el combustible queroseno que se utiliza en todo el territorio nacional. La normativa nacional vigente para el queroseno es el Reglamento Técnico Centroamericano RTCA 75.01.14:04, vigente a partir de la publicación del Decreto Ejecutivo N°32812 COMEX-MINAE-MEIC, en La Gaceta N°245 del 20 de diciembre de 2005, estipulan que la concentración máxima de azufre total presente en el queroseno debe ser 3000 mg/kg como límite máximo.

En el marco costarricense, se crea el VII Plan Nacional de Energía 2015-2030 (PNE), el cual busca promover sistemas eficientes de transporte colectivo que sean ambientalmente más limpios y mitiguen los efectos del calentamiento global; así como, promover el uso de combustibles alternativos en el sistema de transporte, para disminuir la dependencia de los hidrocarburos y la emisión de gases contaminantes. Además de mejorar las normas para la importación de vehículos nuevos y usados, con el fin de estimular el rendimiento energético y la reducción de la contaminación.

Los Estados Unidos de América (USA), la Unión Europea (UE), Japón, entre otros, como parte de la tendencia global de los últimos años, hacia el uso de combustibles con bajo contenido en azufre, han emprendido acciones para reducir los límites máximos permisibles de emisiones de vehículos, a través de la introducción de mejores tecnologías de control y de la reducción del contenido de azufre en sus combustibles y otros componentes contaminantes presentes en los derivados de petróleo (Blumberg, Walsh y Pera, 2003). Estos países han logrado disminuir la concentración de azufre en los hidrocarburos, tanto en USA como en la UE, desde el 2009 todos los combustibles diésel contienen como máximo de azufre total de 10 mg/kg (© Unión Europea, 1998-2017). En Japón lograron una disminución de 12 000 mg/kg de azufre total en 1976, a una concentración de 50 mg/kg en la actualidad (Nemoto, 2002).

Además, en países como Suecia desde el 2001, así como Alemania y Suiza a partir del 2003, su límite máximo de azufre en diésel es de 10 mg/kg. Los países cuya legislación establece un máximo de azufre total en diésel de 50 mg/kg, son Bélgica y Holanda, ambos desde el 2001, Australia en el 2006 y Dinamarca desde 1999 (Braun, Pumarino y Tolvett, 2016). A nivel mundial, se enfatiza en el contenido de azufre porque se le considera el parámetro más importante por ser reducido, y eventualmente eliminado, en las nuevas gasolinas y diésel ya que afecta negativamente la calidad del aire. (Ibarra, Leticia, García y Guadalupe, 2009).

En Centroamérica, de igual forma, se han demostrado los esfuerzos por disminuir la concentración de azufre en los combustibles, así, por ejemplo, se creó el RTCA75.02.17:13, el cual involucra a Guatemala, Honduras, El Salvador, Nicaragua y Costa Rica, y en él se indica: “Se establece que cada país debe aplicar para este parámetro (contenido de azufre) lo dispuesto en su legislación nacional. El valor máximo permisible es 50 mg/kg salvo que la legislación nacional vigente de cada país establezca valores inferiores”. Para el caso de Panamá, en el 2015 se estableció el valor máximo de 15 mg/kg de azufre total (Reglamento Técnico DGNTI-COPANIT 73-2016, 2016).

En México, en 1994 se establece la Norma Oficial Mexicana NOM-086-ECOL-1994, *Contaminación atmosférica, especificaciones sobre protección ambiental que deben reunir los combustibles fósiles líquidos y gaseosos que se usan en fuentes fijas y móviles*, en esta se estableció que la concentración de azufre total debía ser de 500 mg/kg, en el diésel utilizado en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM), a partir de 1994 y para las Zonas Metropolitanas de las ciudades de Guadalajara y Monterrey, a partir de 1995. Después de más de una década, fue necesaria la actualización de esta norma, la cual a partir del 2005 entra en vigencia: NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005. Esta norma implementó la venta de combustibles con ultra bajo contenido de azufre (ULSF, por sus siglas en inglés) de 15 mg/kg, en todo el país (González, 2015).

Por su parte, en América del sur, en Colombia la reducción del contenido de azufre en el diésel inició en 1990, con una concentración máxima permitida de 5000 mg/kg de azufre total, para alcanzar una concentración máxima permitida de 50 mg/kg en el 2012 (Arango, 2009). De igual forma, en Perú, de acuerdo con la Norma Técnica Peruana (NTP) 321.003.2005, se estableció la especificación del diésel N° 2, para el contenido de azufre, en 50 mg/kg(Alfaro y Lombardi, 2007).

## **1.4 Objetivos**

### **1.4.1 Objetivo general**

Evaluar la concentración de azufre total en seis mezclas de diésel con queroseno, utilizadas por dueños de vehículos de motor diésel, en el cantón de San Ramón.

### **1.4.2 Objetivos específicos**

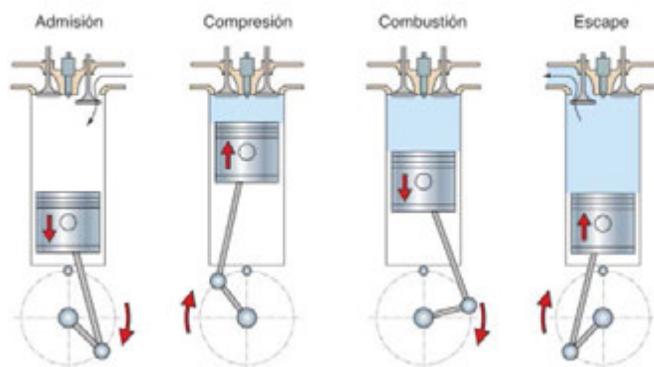
1. Desarrollar una encuesta para determinar las proporciones de mezcla de diésel con queroseno utilizadas por los dueños de vehículos de motor diésel, en el cantón de San Ramón.
2. Identificar las distintas proporciones de mezclas de diésel con queroseno utilizadas por los dueños de vehículos de motor diésel en el distrito de San Juan, del cantón de San Ramón.
3. Determinar la concentración de azufre total presente en las seis mezclas de diésel con queroseno, mediante el uso del Método de prueba estándar para determinar azufre en petróleo y sus derivados, por Espectrometría de fluorescencia de rayos X de Energía Dispersiva (ASTM D4294-16).

## Capítulo 2. Marco teórico

### 2.1 El diésel y sus propiedades

El diésel es formado por una mezcla compleja de distintos tipos de hidrocarburos (parafínicos, nafténicos, olefínicos, aromáticos y poli aromáticos), cuyo rango de destilación (ebullición) varía entre  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  (RTCA 75.02.17:13, 2014). Es un combustible utilizado en motores de vehículos de combustión interna, los cuales funcionan bajo el principio del autoencendido del combustible, que se da gracias a temperaturas elevadas, derivadas de la compresión del aire en el interior del cilindro, según el principio del ciclo del diésel.

El ciclo del diésel consiste en un proceso de cuatro tiempos, donde primero se da el tiempo de admisión, seguido de la compresión; como tercer tiempo se realiza el trabajo y se concluye con el tiempo de escape, durante este cuarto tiempo la válvula de escape se abre instantáneamente. El pistón, durante su recorrido ascendente, expulsa al ambiente los gases remanentes que no han salido, efectuando el barrido de gases quemados y enviándolos al exterior (Ver figura 1).



**Figura 1. Funcionamiento del motor diésel en su ciclo de cuatro tiempos**

Fuente: Pérez (2014). Sistemas auxiliares del motor. Ediciones Paraninfo, S.A.

## 2.2 Especificaciones del diésel según el Reglamento Técnico Centroamericano (RTCA)

En Costa Rica se distribuye diésel de categoría 2D-S15, el cual posee una concentración máxima de 15 mg/kg de azufre total, pero la normativa vigente permite un valor máximo de 50 mg/kg (RTCA 75.02.17:13, 2014). De acuerdo con las especificaciones de calidad para el diésel, el Reglamento Técnico Centroamericano define los límites permitidos para las principales pruebas que permiten caracterizar una muestra de diésel, estas son:

El contenido de azufre total en la muestra de diésel, en el Decreto Ejecutivo N° 36372-MINAET indica que, el contenido de azufre en el diésel será de 50mg/kg, dicho análisis es realizado por cuantificación espectrofotométrica de rayos X.

El punto de inflamación (*flash point*), la importancia está relacionada con los requisitos legales y las precauciones de seguridad que intervienen en la manipulación y almacenamiento de combustibles, (ASTM D975 – 17). Su valor mínimo permitido definido es de 52 °C en el RTCA. (RTCA 75.02.17:13 Productos de petróleo. Aceite combustible diésel. Especificaciones, 2014).

La temperatura de destilación (curva de destilación), de acuerdo con la ASTM D86-17, los requerimientos de volatilidad del combustible dependen del diseño y tamaño del motor, así como de la naturaleza de velocidad y carga, de las condiciones atmosféricas y del arranque. La economía en el consumo de combustible se obtiene al utilizar combustibles más pesados (valores de temperaturas de destilación más elevados) a causa de su mayor poder calorífico. De acuerdo con el RTCA 75.02.17:13, se establece como único punto de control la temperatura de destilación al 90% de evaporado, definida en 360 °C máximo.

**Cuadro 1. Límites de los requisitos técnicos del diésel- ASTM D975-17**

<b>Propiedad del diesel No. 2-D S15</b>	<b>Método ASTM</b>	<b>Límite</b>
Punto de inflamación (Flash Point) (°C)	D-93	52 °C mín.
Contenido de azufre total (mg/kg)	D-129 o D4294	50 máx. <sup>1</sup>
Temperatura de destilación (°C)		
10		Reportar
50	D-86	Reportar
90		360 °C máx.
Punto Final		Reportar

Fuente: ASTM D975-06, 2017

## **2.3 Azufre: características, propiedades e implicaciones en la salud humana y animal**

### **2.3.1 Características del azufre**

El azufre es un elemento no metálico, de número atómico 16, con una masa molar de 32.064g/mol y símbolo S, es insoluble en agua y soluble en sulfuro de carbono (CS<sub>2</sub>). Se trata de una sustancia combustible que puede incendiarse por calor, fricción, chispas o llamas. Quema con llama azul pálido produciendo dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>). Su temperatura de inflamación varía entre 168 a 180 °C, dependiendo del tamaño de las partículas (Katz, 2012).

Es el decimoquinto elemento más abundante en la tierra, ya que está presente en la corteza terrestre en una proporción de mezcla alrededor de 400 a 500 mg/kg y en la atmósfera en una proporción de mezcla total menor que un μmol/mol (Cornelis, Caruso, Crews y Heumann, 2005). El azufre es de color amarillo pálido y olor desagradable, se encuentra en la naturaleza tanto en forma elemental como constituyente de compuestos

---

<sup>1</sup> De acuerdo con el Reglamento Técnico Centroamericano (RTCA 75.02.17:13), el valor máximo permisible para azufre total será establecido según la legislación nacional vigente de cada país.

inorgánicos y orgánicos(Cornelis, Caruso, Crews y Heumann, 2005); más del 80 % del azufre producido se usa para la obtención de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), además, es utilizado para fabricar tintes, pólvora, fungicidas y en medicina, para la elaboración de sulfamidas y pomadas tópicas (Pérez, Navarro y Sánchez, 2008).

El dióxido de azufre se libera a la atmósfera en la combustión de combustibles fósiles como el gas, el petróleo y el carbón, siendo un importante contaminante del aire y la causa de la lluvia ácida (Giraldo y Ángel, 2004).

### **2.3.2 Propiedades del azufre**

El azufre líquido posee la propiedad notable de aumentar su viscosidad si sube la temperatura. Su color cambia a negro rojizo oscuro cuando su viscosidad aumenta y el oscurecimiento del color y la viscosidad logran su máximo a 200 °C. Por encima de esta temperatura, el color se aclara y la viscosidad disminuye (Realpe, 2014).

Las principales características físico químicas del azufre se resumen en el cuadro 2.

**Cuadro 2. Resumen de las propiedades fisicoquímicas del azufre**

<b>Propiedad del azufre</b>	<b>Valor</b>
<b>Símbolo químico</b>	S
<b>Número atómico</b>	16
<b>Serie química</b>	No metales
<b>Masa atómica</b>	32,065 uma
<b>Configuración electrónica</b>	[Ne] 3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>
<b>Estados de oxidación</b>	±2, +4 y +6
<b>Punto fusión</b>	115 ° C
<b>Punto de ebullición</b>	445 ° C

Fuente: Elaboración propia, 2017

La solubilidad en agua de los compuestos del azufre aumenta con el estado de oxidación; las especies de azufre reducido se producen principalmente en la fase gaseosa, mientras que los compuestos azufrados con un estado de oxidación de +6 a menudo tienden a encontrarse en partículas o gotas. El azufre no reacciona con el agua en condiciones normales, pero es soluble en disulfuro de carbono. Reacciona con el oxígeno para formar SO<sub>2</sub> gaseoso, también se produce cuando los sulfuros metálicos se oxidan (Cornelis, Caruso, Crews y Heumann, 2005).

### **2.3.3 Efectos del azufre sobre la salud humana y animal**

Durante diversos procesos, se añaden al medio ambiente enlaces de azufre dañinos para los animales y los seres humanos. Estos enlaces también se forman en la naturaleza

durante diversas reacciones, presentando un olor desagradable y a menudo son altamente tóxicos (Oviedo, 2010).

El azufre elemental es relativamente inofensivo para los seres humanos, pero es muy tóxico para muchos hongos y bacterias. Sin embargo, diversos compuestos azufrados pueden generar graves implicaciones en la vida humana, así, por ejemplo, el sulfato de hidrogeno ( $H_2S$ ) se puede metabolizar en concentraciones muy pequeñas, pero en concentraciones más altas puede causar la muerte por parálisis respiratorias, la Concentración Máxima permisible (MAC) del  $H_2S$  es de  $15 \text{ mg/m}^3$ .

Por su parte, el dióxido de azufre ( $SO_2$ ) es un gas tóxico, altamente soluble y consecuentemente se absorbe en los conductos del sistema respiratorio, dependiendo de los niveles y el período de exposición el  $SO_2$ , puede ser el origen de varios efectos en la salud que van desde un aumento de la morbilidad cardiovascular hasta una mayor resistencia de las vías respiratorias. La exposición a niveles de  $3 \text{ mg/m}^3$  conduce a la constricción de las vías respiratorias. En niveles más bajos (hasta  $0,7 \text{ mg/m}^3$ ), causa constricción bronquial significativa en personas asmáticas, MAC [ $SO_2$ ] es de  $5 \text{ mg/m}^3$  (Cornelis, Caruso, Crews y Heumann, 2005).

El dióxido de azufre ( $SO_2$ ) es un contaminante atmosférico que se encuentra tanto en ambientes internos como en exteriores y tienen efectos irritantes en las vías respiratorias (Schachter et al., 1984). En el diésel, como producto de la combustión, genera graves implicaciones en la salud de las personas, por ejemplo, obstrucción bronquial e hipersecreción bronquial, ambos a una exposición a corto plazo y bronquitis crónica como consecuencia de una exposición a largo plazo (Oyarzún, 2010).

“Los efectos dañinos del azufre en los animales son principalmente daños cerebrales, a través de un malfuncionamiento del hipotálamo, y perjudicar el sistema nervioso” (Guerrero, 2012, p.6). Estudios también han indicado que algunas formas del azufre pueden causar daños en los fetos y defectos congénitos. Las madres pueden incluso

transmitirles envenenamiento por azufre a sus hijos a través de la leche materna, el azufre puede dañar los sistemas enzimáticos internos de los animales (Katz, 2012).

## 2.4 Combustión del azufre en combustibles

En el proceso de la combustión del diésel, se genera una serie de compuestos azufrados, los cuales tienen un alto impacto negativo en el medio ambiente. La mayoría del azufre en las muestras de diésel, antes de la combustión, se encuentra orgánicamente enlazada (como benzotiofeno y dibenzotiofenos, principalmente) y muy poco se halla como sulfuro de hidrógeno y azufre elemental (Rodríguez, s.f.). Además, el diésel posee una composición química proporcionada, tal como se muestra en el cuadro 3.

**Cuadro 3. Composición química del diésel**

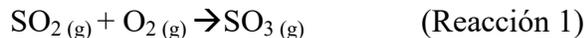
Compuesto del diésel	(% en masa)
Carbono	86.55
Hidrógeno	12.95
Oxígeno	0.45
<i>Azufre</i>	<i>0.05</i>
Total	100

Fuente: Forero, Arango & Sierra, 2014.

Las aplicaciones desarrolladas de los compuestos azufrados se enfocan al gas primordial, el  $\text{SO}_2$  el cuales el más perjudicial para la vegetación. La combustión de combustibles fósiles, la descomposición de materia orgánica, las actividades volcánicas y los productos en aerosol, son las fuentes emisoras destacadas hasta la actualidad (Granados, López & Hernández, 2010).

El  $\text{SO}_2$  en la atmósfera se convierte en trióxido de azufre( $\text{SO}_3$ )(Ver Reacción 1), siendo esta transformación muy reactiva, a su vez el  $\text{SO}_3$  quien reacciona con el agua y da ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), (Ver Reacción 2) uno de los principales responsables de la lluvia

ácida, fenómeno que ha causado importantes daños en los ecosistemas (Granados, López &Hernández, 2010).



De acuerdo con el Manual de productos de La Refinadora Costarricense de Petróleo (RECOPE), publicado en el 2015, al reducir el contenido de azufre en los combustibles se logra una disminución significativa en las emisiones de los compuestos azufrados al ambiente, además tiene un efecto positivo en las diferentes partes del motor, pues se tiene menor cantidad de ácidos corrosivos.

Cabe destacar que el cambio realizado del diésel, de 500 mg/kg de azufre, por el diésel de 50 mg/kg, transición dada entre del 2006 al 2011, en Costa Rica, contribuyen a una disminución en las emisiones de SO<sub>2</sub> por consumo de diésel vehicular del 90% aproximadamente (Manual de productos de RECOPE, 2015).

Un beneficio de utilizar combustibles con bajo contenido de azufre es que permiten la importación y uso de autobuses, camiones y automóviles con tecnologías más avanzadas; las cuales son más eficientes y con normas de emisión más estrictas que ayudan a bajar aún más los niveles de otros contaminantes que se emiten (Manual de productos de RECOPE, 2015).

## **2.5 Queroseno y sus propiedades**

En el RTCA 75.01.14:04, se define el queroseno como: “un destilado de petróleo refinado que consiste de una mezcla homogénea de hidrocarburos esencialmente libres de agua, los compuestos ácidos o básicos inorgánicos, y excesiva cantidad de partículas contaminantes” (RTCA 75.01.14:04, p. 2).

Según el American Petroleum Institute (API), el queroseno consiste en cadenas de hidrocarburos de entre 9 y 16 átomos de carbono, con un rango de puntos de evaporación de entre 145 a300°C. En él están presentes, normalmente en un 70%, cadenas de

hidrocarburos parafínicos y naftas. La presencia de estas cadenas de hidrocarburos lo convierte en un combustible con poco retardo en la ignición. El queroseno, además, es un buen disolvente, insoluble en agua, pero sí en una mayoría de derivados del petróleo (Carezis y Navarro, 2012).

En Costa Rica, el queroseno es denominado popularmente como canfín, esto según Vargas (2005), quien enfatiza en la etimología de la palabra *canfín*, mismo que explica que se debe a una mala pronunciación de *camphene*[kámfiin] (terpenos relacionados con el alcanfor), el cual fue un producto vendido en el siglo XIX y de origen estadounidense. Vargas (2005) menciona que:

No es de extrañar que el nombre de "canfín" se llegara a extender y finalmente a transferir al queroseno, sustancia que, aunque no fuera igual al *camphene* (pues el queroseno no es un terpeno, sino un destilado del petróleo), era al menos una sustancia afín (un hidrocarburo) y con un uso doméstico similar.

Algunas de las propiedades fisicoquímicas más destacadas del queroseno, descritas en el ASTM D3699 – 13b, denominada: *Standard Specification for Kerosene*, son: a) La temperatura de destilación o la curva de destilación: corresponde a la indicación de la volatilidad del combustible; b) Punto de inflamación o *flash point*: al igual que el diésel, en el queroseno se utiliza principalmente como un índice de riesgo de incendio, cada país, de acuerdo con su legislación, establece el mínimo permisible para el punto de inflamación; c) Contenido de azufre: la concentración de azufre en el queroseno puede ser requerida para usos especiales o para cumplir con los requisitos legales para las emisiones de dióxido de azufre. En el siguiente cuadro, se pueden observar los valores límites permitidos según la ASTM D3699-13b, para una muestra de queroseno (Ver cuadro 4).

**Cuadro 4. Límites de los requisitos técnicos del queroseno- ASTM D3699-13b**

<b>Propiedad</b>	<b>Método ASTM</b>	<b>Límite</b>
Punto de inflamación ( <i>Flash Point</i> ) (°C)	D56	38 mín.
Azufre total (mg/kg)	D3227 o D4952	3000 máx.
Temperatura de destilación (°C)		
10% de volumen recuperado	D86	205 máx.
Punto final de ebullición		300 máx.

Fuente: ASTM D3699-13b, 2013

### 2.5.1 Aplicaciones del queroseno

Desde hace varias décadas, la principal aplicación del queroseno es como combustible en motores utilizados en aviación. Sin embargo, existen otras aplicaciones por las cuales el queroseno ha sido un aliado en la industria agrícola y en el uso doméstico, por ejemplo, se mencionan: a) como combustible en maquinaria pesada utilizada en la industria agrícola, b) como material dieléctrico, c) como combustible en sistemas de refrigeración, d) material base para la producción de polímeros, e) producción de insecticidas, f) limpiador en mecánica, g) en sistemas de calefacción, entre otros (Díaz, Martínez, Loredó, Mestizo y Ríos, 2011).

Algunas de las ventajas más importantes de la utilización del queroseno son: a) posee una lubricidad eficaz, b) reduce ampliamente el desgaste en las partes críticas del motor y la bomba de inyección, c) es uno de los combustibles más económicos. De igual forma, el queroseno cuenta con una serie de desventajas, mencionadas por Díaz-Martínez et

al.(2011), las cuales son: a) requiere bombeo y precalentamiento, b) se produce a partir de petróleo, c) no es tan limpio como la gasolina y otros combustibles.

## **2.6 Implicaciones en la salud por el uso del queroseno**

El hecho de que al menos 1200 millones de personas no tengan acceso a la electricidad y de que muchas de ellas utilicen lámparas de queroseno para alumbrarse, expone a los hogares a niveles muy altos de partículas finas y crea otros riesgos para la salud, tales como quemaduras e intoxicaciones por ingesta de combustible. También se desaconseja el uso del queroseno como combustible doméstico, por la preocupación que suscitan sus efectos negativos en la calidad del aire y la seguridad (Organización Mundial de la Salud, 2016). El contacto repetido o prolongado con el queroseno puede causar irritación de la piel, eritema (enrojecimiento de la piel), ampollas, hinchazón y quemazón e incluso dermatitis (Díaz-Martínez et al, 2011).

## **2.7 Mezcla de diésel con queroseno en Costa Rica**

Dentro de la realidad nacional, se ha observado que algunos dueños de vehículos de motor diésel practican, sin ningún criterio aparente, una mezcla empírica de diésel con queroseno. Esta mezcla consiste en agregar hasta cierta cantidad (volumen) de queroseno y ajustar hasta su capacidad máxima el tanque del vehículo con diésel, la proporción de esta mezcla está sujeta únicamente al criterio del dueño del vehículo y depende de la capacidad máxima del tanque de combustible de cada vehículo.

De acuerdo con el manual de instrucciones de manejo de un motor de diésel de la empresa Deutz-Fahr<sup>®</sup>, en el 2015, hace una breve recomendación de realizar una mezcla diésel con queroseno, en una relación de 40:60 % volumen, respectivamente, para cuando se trate de temporada climática de invierno, donde la temperatura puede alcanzar varios

grados bajo cero, para evitar el congelamiento del combustible. Sin embargo, en Costa Rica estas temperaturas no se alcanzan en época lluviosa, por lo que esta recomendación realizada por la empresa Deutz-Fahr® es para países con cuatro estaciones, donde el invierno alcance temperaturas bajo cero.

Dado que esta combinación de productos es realizada empíricamente, las implicaciones ambientales son desconocidas u omitidas por los usuarios, sin embargo, es importante mencionar que, de acuerdo con el RTCA 75.01.14:04, publicado en el 2005, el contenido de azufre total en las muestras de queroseno tiene un valor máximo permitido de 3000 mg/kg y de acuerdo con el Decreto Ejecutivo N° 36372-MINAET publicado en febrero del 2011, en su artículo primero, estipula que: “el contenido de azufre en el diésel será de 50 mg/kg como límite máximo”.

Dada la anterior información, se puede extraer que, al realizar adulteraciones al diésel con queroseno y este último al tener elevadas concentraciones de azufre, la mezcla resultante poseerá un elevado contenido de azufre, y a su vez, el proceso de combustión producirá una mayor cantidad de gases tóxicos, como el  $\text{SO}_2$  (g) y  $\text{SO}_3$  (g).

## **2.8 Espectrometría de fluorescencia de rayos X (XRF)**

La técnica se basa en la emisión de radiación X característica, con energías típicas en el rango de 1 a 60 keV. Esta emisión es resultado de la excitación, y posterior reordenamiento, de los electrones ubicados en los niveles de energía internos del átomo por una fuente de energía externa. Estas fuentes de energía externa pueden corresponder a electrones acelerados, partículas cargadas, haz de rayos X o luz sincrotrón (Litter, Armienta, y Farías, 2009).

Por ejemplo, el fotón de rayos x emitido tendrá una energía específica igual a la diferencia entre las dos energías de enlace de un electrón de las capas interna y adyacente, esta energía es única para cada elemento. La intensidad de radiación es directamente proporcional a la concentración del elemento en la muestra. Por lo que, cuanta más intensidad, en mayor cantidad se encuentra el elemento (Meléndez y Camacho, 2009).

El espectro de EDX se obtiene tras recoger los fotones emitidos por la muestra durante un determinado periodo (minutos) y permite identificar y cuantificar los diferentes elementos presentes en el material.

La fluorescencia de rayos x brinda algunas ventajas, como análisis no destructivo (es decir, la muestra no sufre daños al analizarla), determinación rápida, interpretación de resultados simple, permite determinaciones multielementales simultáneamente, la preparación de la muestra es mínima o bien no la hay, se pueden analizar muestras en estado líquido y sólido; abarca determinaciones elementales desde el berilio hasta uranio; posee un amplio rango dinámico de trabajo, es decir, que se pueden medir concentraciones desde cero mg/kg hasta 100% masa (Valentinuzzi, 2008).

Para la detección de la energía dispersiva de los rayos x de la muestra, se utilizó un detector de deriva de silicio (SDD). El SDD consiste en un chip de silicio de alta resistividad donde los electrones son conducidos a un pequeño ánodo de recogida. La ventaja reside en la capacitancia extremadamente baja de este ánodo, con lo cual se pueden utilizar tiempos de procesamiento más cortos y permite un rendimiento muy alto (Bruker AXS GmbH, 2014). En el cuadro 5, se puede encontrar mayor detalle de las especificaciones o características del equipo de rayos x, utilizados en esta investigación.

**Cuadro 5. Características del Espectrofotómetro de Fluorescencia de Rayos X, utilizado en la determinación de azufre total, en las mezclas de diésel con queroseno.**

<b>Equipo</b>	S2 Ranger, BRUKER
<b>Detector</b>	XFlash, Deriva de silicio (SDD)
<b>Potencia</b>	50 W
<b>Tubo de rayos x</b>	Ánodo de plata (Ag)
<b>Rango elemental</b>	Sodio (Na) hasta el Uranio(U)
<b>Rango de concentraciones</b>	Desde mg/kg hasta 100 % masa/masa
<b>Duración del análisis</b>	4 a 5 min
<b>Estado de la muestra</b>	Líquido
<b>Medio de análisis</b>	Helio (He) para líquidos
<b>Preparación de la muestra</b>	Sin preparación (medición directa)
<b>Películas usadas (<i>Film</i>)</b>	Poly-C (policarbonato), para muestras de Combustibles Destilados Medios (diésel, queroseno) Mylar (poliéster), protector del detector

Fuente: Elaboración propia, 2017.

## **Capítulo 3. Marco metodológico**

### **3.1 Características de la población muestreada**

Se eligió el distrito de San Juan de San Ramón, junto con sus poblados: El Lllamarón, Los jardines, Barrio Don Bosco y el Invu, porque en el distrito de San Juan se encuentra ubicada la única estación de servicio de Occidente, que distribuye el queroseno como combustible para uso vehicular (del mismo modo como se encuentra a la venta en cualquier estación de servicio, el diésel). Además, se ha observado una mayor circulación de los vehículos de motor diésel, los cuales son posibles usuarios de las mezclas por investigar. La aplicación de las encuestas se realizó en el mes de noviembre del 2016, fecha en la que se recolectaron 24 resultados de las mismas.

La estación donde se recolectaron las muestras fue el Servicentro Moligas, ubicado en San Juan de San Ramón, la estación de servicio mencionada previamente fue muestreada una vez al mes, durante tres meses (Enero, febrero y marzo del 2017), de los cuales, solo el primer mes (Enero, 2017) se muestreó tanto diésel como queroseno y los dos meses posteriores se muestreó solamente queroseno. Esto con la finalidad de mantener una única variable, la cual era la diferencia entre la concentración de azufre total en el combustible queroseno en cada uno de los tres meses en estudio. Por lo tanto, los tres lotes de mezclas se prepararon con la misma muestra de diésel.

Los combustibles de interés fueron muestreados por la estudiante, con ayuda del dependiente de la estación de servicio y siguiendo el procedimiento que se describe en el apartado 3.2.1, en recipientes de plástico, de forma independiente y debidamente identificados.

## **3.2 Recolección y transporte de muestras**

### **3.2.1 Procedimiento para la recolección de las muestras de diésel y queroseno.**

1. Se verificó que los recipientes de plástico traslúcido, para la recolección de la muestra, se encontraran limpios, secos y debidamente identificados. Cada muestra se identificó según el mes en que se realizó el muestreo. Así, por ejemplo, la muestra de diésel tomada en el mes de enero se identificó como “diésel, Enero”.
2. Se revisó que la manguera dispensadora del combustible se encontrara limpia.
3. Se realizó, previamente, un pequeño enjuague con el combustible por llenar y se procedió a llenar el recipiente dispuesto para tal fin.
4. Posterior a su llenado, las muestras fueron transportadas a temperatura ambiente, hasta el Centro de Electroquímica y Energía Química (CELEQ, UCR), donde fueron sometidas a investigación.

### **3.3 Elaboración de la encuesta para determinar las proporciones de diésel con queroseno**

Para determinar las proporciones de mezcla de diésel con queroseno, se aplicó una encuesta, en noviembre del 2016, a los dueños de vehículos de motor diésel en San Juan de San Ramón y poblados aledaños. Se desarrolló una encuesta de opinión, de acuerdo con los criterios establecidos con el profesor asesor, el señor M.Sc. Ricardo Alvarado Barrantes, de la Escuela de Estadística de la Universidad de Costa Rica, quien dio el visto bueno para aplicar la encuesta (Ver anexo 1).

La cantidad de encuestas que se debía aplicar fue definida después de desarrollar, aplicaran primer grupo y de contar con información estadística correspondiente. Se estableció que, con 14 encuestas aplicadas era suficiente estadísticamente, para contar con la información requerida.

Dicho valor se obtuvo de aplicar la siguiente fórmula:

$$\text{Número de encuestas} = \left( \frac{1.96 * \text{Desviación Estándar}}{\text{Delta}} \right)^2$$

Donde:

Desviación estándar es 18,6

Delta es el % de error máximo aceptado = 10%

Por lo tanto;

$$\text{Número de encuestas} = \left( \frac{1.96 * 18.6}{10} \right)^2 = 13.29$$

Al obtener este valor se consideró aceptable el número de encuestas aplicadas en noviembre del 2016, con lo cual no fue necesario aplicar más, ya que en el primer muestreo se obtuvo un total de 24.

Para el trabajo de laboratorio, se procedió de acuerdo con los resultados de las encuestas aplicadas y según las proporciones de las mezclas de mayor uso en estas regiones del cantón de San Ramón, las cuales se establecieron en el cuadro 7.

### **3.4 Determinación del azufre total del diésel y del queroseno**

Para la determinación del azufre total en los dos combustibles, con los que se desarrollaron las mezclas en las proporciones establecidas (Ver cuadro 6), siguiendo la metodología ASTM descrita en el apartado 3.5.1, se determinó el contenido de azufre total presente en cada uno de los combustibles, esto con el objetivo de conocer la concentración de azufre total en cada uno, para determinar el aporte de la concentración del elemento en las muestras de queroseno de cada uno de los meses muestreados.

Para determinar la concentración de azufre total presente en las muestras de diésel y queroseno, se midieron 20 veces cada una de ellas, contando así con los datos suficientes

para la realización del estudio de repetibilidad, como se indica en el apartado 3.5.1.3. (Ver cuadro 7) y de esta forma establecer los resultados estadística y normativamente confiables.

### **3.5 Análisis de azufre total en las mezclas de diésel con queroseno mediante la técnica de Espectrometría de fluorescencia de rayos X**

Para la determinación de azufre total en la mezcla de diésel con queroseno, se procedió a aplicar la metodología internacional descrita a continuación.

#### **3.5.1 ASTM D4294 – 16: Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry / Método de prueba estándar para determinar azufre en petróleo y sus derivados por Espectrometría de fluorescencia de rayos X de Energía Dispersiva.**

##### ***3.5.1.1 Preparación de copa para portar la muestra***

Se empleó una copa reutilizable, por lo tanto, se debió limpiar y secar cuidadosamente antes de ser utilizada. Se colocó una película de policarbonato (Poly-C), de alta transmisividad de rayos X del azufre.

Se evitó tocar directamente el interior de la copa de muestra y la porción de la película de la copa de rayos X, debido a que la grasa de las huellas dactilares puede afectar la lectura en el análisis de los bajos niveles de azufre.

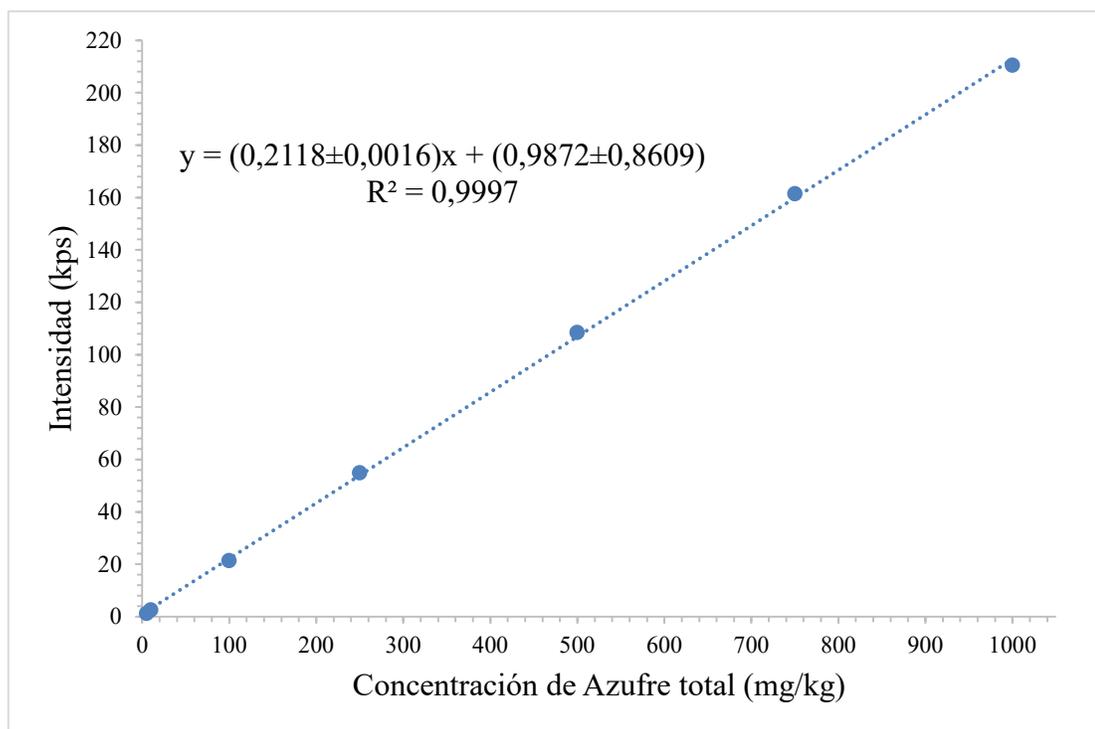
##### ***3.5.1.2 Procedimiento***

Antes de iniciar con la medición de las muestras, se debió medir los estándares sólidos que incluye el paquete de soporte del equipo, con las aplicaciones correspondientes en el *software* del equipo *Copper Disk* y el de *Quality Check*, obteniéndose resultados satisfactorios, para proceder con las determinaciones correspondientes.

Para el análisis de muestras desconocidas, se debió llenar la copa con la muestra alrededor de 75% de la capacidad, lo cual correspondió cerca de siete gramos de muestra (7

g). Se evitó la presencia de burbujas de aire entre la muestra, llenando despacio y con cuidado la copa con la muestra.

Posterior al llenado de cada copa, se procedió a introducir la misma con la muestra, en el espectrómetro de fluorescencia de rayos X de energía dispersiva, en dicho equipo se programó la medición de cada una de las mezclas con la curva de calibración correspondiente, misma que fue desarrollada según la Norma ASTM D4294-16 y validada por el personal del Laboratorio de Hidrocarburos del CELEQ.



**Figura 2. Curva de calibración de la validación del método de azufre de rango bajo**

Fuente: CELEQ-UCR, 2016

El espectrómetro de fluorescencia de rayos X, realizó el cálculo automáticamente de la concentración de azufre total presente en cada mezcla, a partir de la curva de calibración de ajuste lineal.

### 3.5.1.3 Repetibilidad

La repetibilidad se definió como la diferencia en los resultados entre sucesivas mediciones, obtenidos por el mismo operador, con el mismo equipo, en condiciones de funcionamiento constantes, en materiales de prueba idénticos, en un tiempo establecido, en el normal y correcto funcionamiento del método de ensayo, que exceda los siguientes valores solo en un caso de 20 (95 % de confianza).

La repetibilidad ( $r$ ) se puede calcular como se muestra en la ecuación 1, para todos los materiales que cubren todo el ámbito del método.

$$\text{Repetibilidad } (r) = 0.4347 \times X^{0.6446} \frac{\text{mg}}{\text{kg}} \quad (\text{Ecuación 1})$$

Donde:

$X$  = concentración de azufre en mg/kg de azufre total.

## 3.6 Tratamiento estadístico de los resultados obtenidos

A los resultados obtenidos, se les aplicaron diferentes análisis estadísticos, con el objetivo de determinar de forma confiable cada parámetro. Inicialmente, a cada una de las mezclas analizadas se les determinó: el promedio, la desviación estándar, el coeficiente de variación y el cálculo de  $r_{\text{ASTM}}$ , el cual se explica en la ecuación 1.

Para demostrar la linealidad obtenida en las mezclas analizadas, se realizó un estudio de regresión lineal, donde se evaluó el coeficiente de determinación ( $R^2$ ). Además, se realizaron análisis de varianza (ANOVA), con un nivel de significancia de  $\alpha$  igual a 0.005, lo correspondiente a un 95 % de confianza, a cada mezcla para los tres lotes de estudio, esto con la finalidad de encontrar o no, diferencias significativas en las medias de cada lote analizado, para una misma proporción de la mezcla.

Además de los análisis de ANOVA, se realizó una prueba de Tukey para cada mezcla, a los tres lotes de análisis, de igual forma, buscando posibles diferencias significativas entre las medias de la población. Por último, se evaluaron las medias de cada

una de las seis mezclas para cada lote analizado, realizando una prueba t de una muestra, suponiendo una distribución normal, la cual se comparó contra la especificación de azufre total del Decreto Ejecutivo N° 36372-MINAET.

### **3.7 Análisis adicionales de comprobación de adulteración del diésel con queroseno**

Se realizaron dos análisis adicionales a los propuestos en los objetivos de la presente investigación, esto con la finalidad de demostrar, mediante otros ensayos, la presencia de adulteración, los métodos seleccionados fueron: la curva de destilación, conocida también como temperatura de destilación y el punto de inflamación. Los cuales pueden revelar información importante.

Los diferentes intervalos de la curva permitieron interpretar aspectos importantes del comportamiento del combustible, por lo que, las fracciones evaporadas a temperaturas bajas influyen en el arranque en frío del vehículo. La parte intermedia influye en el consumo de combustible en viajes cortos, mientras que los puntos superiores de la curva influyen en posibles formaciones de depósitos (hollín). Además, los altos puntos finales indican elevados tiempos de combustión, generando consigo altas emisiones de gases contaminantes y por lo general, disminuye la potencia y aumenta el consumo del combustible.

El punto de inflamación es la temperatura a la cual existe una tendencia a formar una mezcla de combustible con el aire. Esta propiedad es de mucha importancia en el diésel y es deseable que esta no sea muy baja por razones de prevención y seguridad. Además, sirve para caracterizar derivados del petróleo y otros líquidos inflamables. Este valor correlaciona bastante bien con su composición química y propiedades; así, sabiendo el resultado de este análisis, puede tenerse una idea de las características, origen y composición de un determinado corte de petróleo o una adulteración entre fracciones.

Para la determinación de la curva de destilación se utilizó el método ASTM D7345-16 *Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products and Liquid Fuels at*

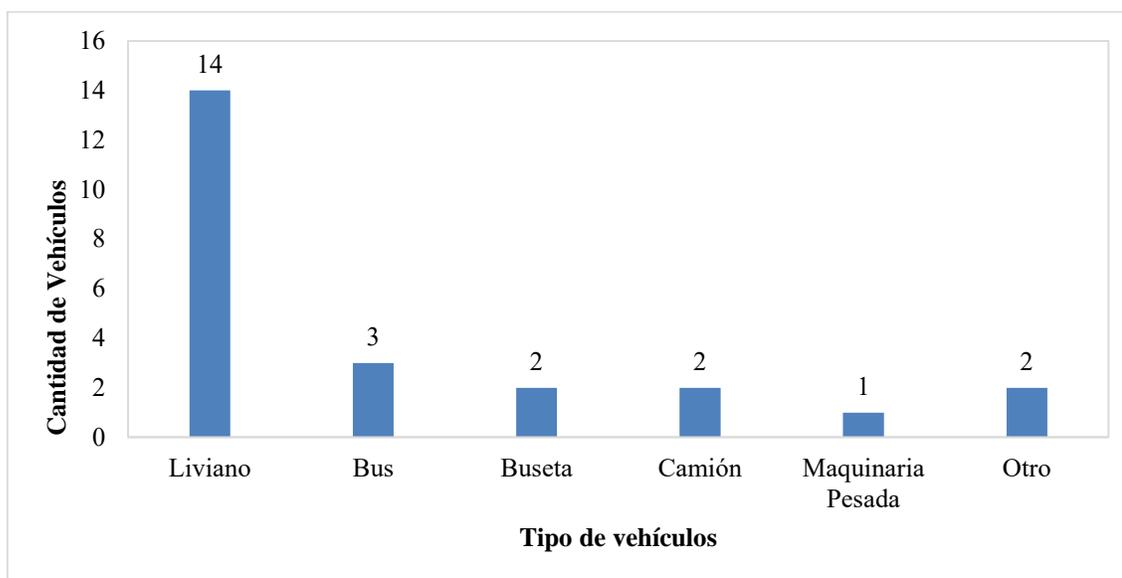
*Atmospheric Pressure (Micro Distillation Method)* /  
Método de prueba estándar para la destilación de productos de petróleo y combustibles líquidos a presión atmosférica (Método de Micro Destilación).

Para determinar el punto de inflamación, se siguió el método internacional ASTM D-93: *Standard Test Method for Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester*. Método de Prueba Estándar para Punto de Inflamación por el Probador Pensky-Martens de Copa Cerrada. Ambos métodos se pueden encontrar en la página web de la ASTM, ingresando a la siguiente dirección: <https://www.astm.org>.

## Capítulo 4. Discusión y Resultados

### 4.1 Resultados obtenidos en las encuestas aplicadas

Se realizó una clasificación por tipo de vehículo, de la cual se obtuvo que, 14 correspondieron a vehículos livianos, tres buses, dos busetas, dos camiones, una maquinaria pesada (vagoneta) y dos clasificados como “otros”, correspondientes a dueños de talleres de servicios mecánicos (Ver figura 3). De acuerdo con estos resultados, se pudo demostrar que esta práctica de adicionar queroseno al diésel es un hábito común entre los dueños de vehículos de diferentes tipos, todos con motor diésel y no se limita a una única área de la población.

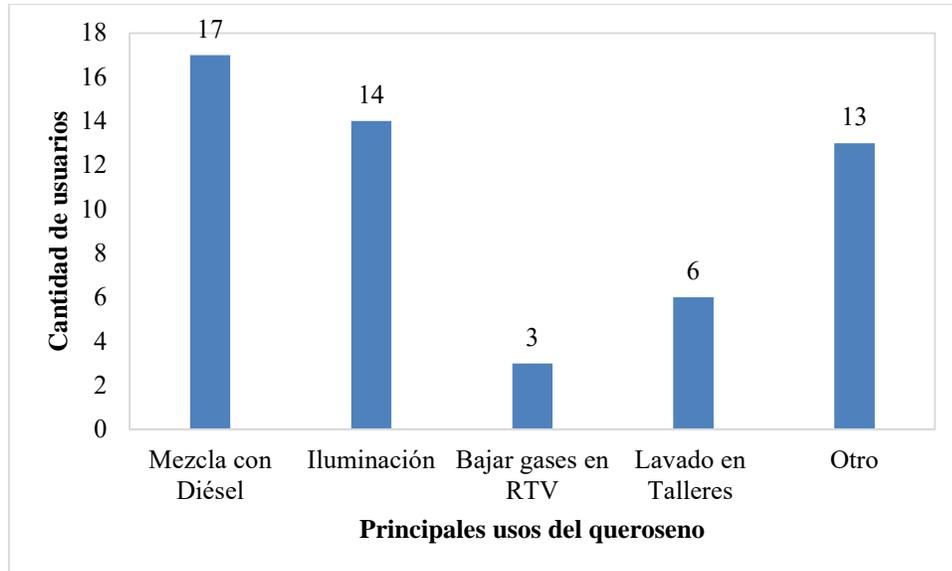


**Figura 3. Tipos de vehículos que usan mezclas de queroseno con diésel**

Fuente: Elaboración propia, 2017

Respecto a los principales usos que se le da al queroseno, señalaron varios, no solo como combustible vehicular. Del total de encuestados, 17 consumidores coincidieron en que lo utilizan en mezcla con el diésel como carburante en sus respectivos vehículos. Dentro de los otros usos de este derivado de petróleo, se encuentran: la iluminación, la supuesta (dado que no se demostró en esta investigación) funcionalidad que brinda para disminuir

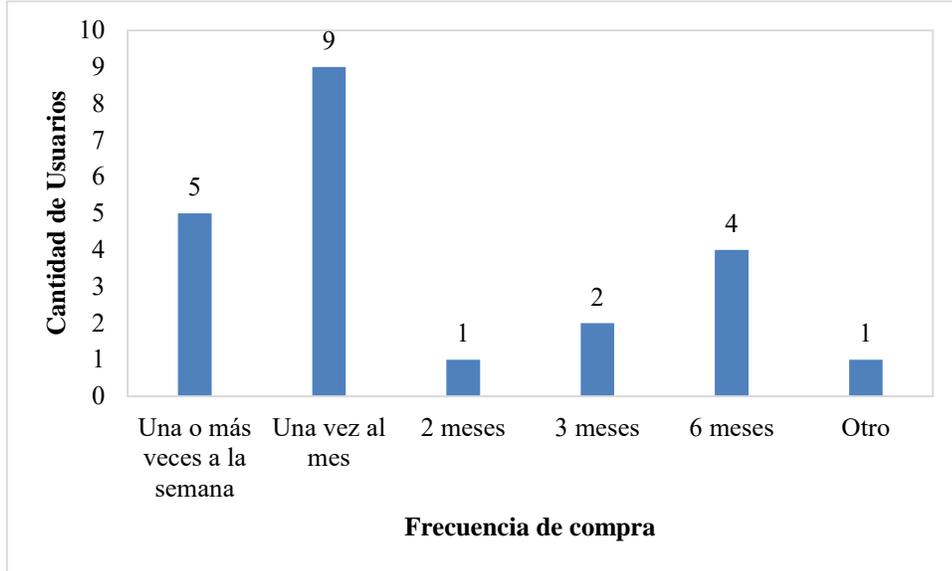
gases en la prueba de Revisión Técnica Vehicular (RTV), así como el uso en talleres de servicios mecánicos (Ver figura 4).



**Figura 4. Principales usos del queroseno**

Fuente: Elaboración propia, 2017

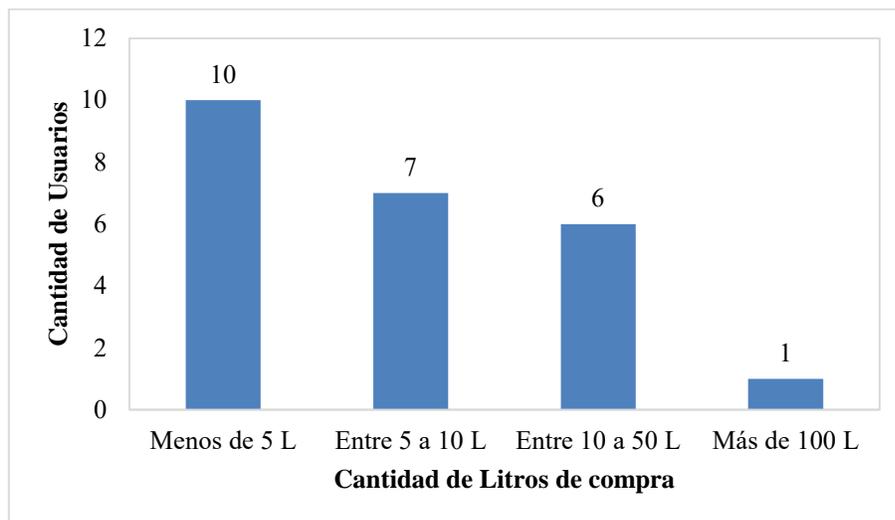
Se determinó la frecuencia de compra del queroseno, cinco usuarios indicaron comprar dicho producto una o más veces a la semana, mientras que nueve propietarios indicaron usarlo una vez al mes; por otra parte, hubo quienes extendieron su periodo por varios meses, inclusive hasta cada seis meses (Ver figura 5).



**Figura 5. Frecuencia de compra del queroseno, por dueños de vehículos de motor diésel**

Fuente: Elaboración propia, 2017

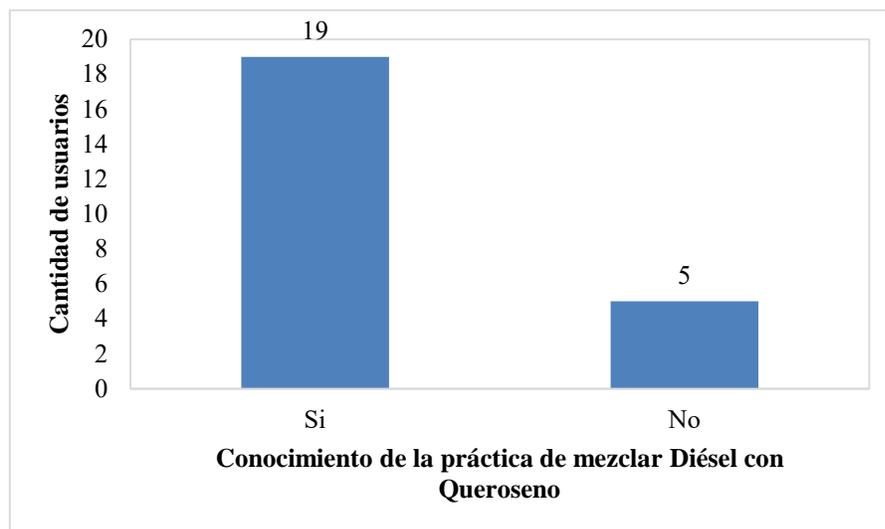
Se indagó sobre la cantidad de queroseno que compraban los usuarios, cada vez que se acercaban a la estación de servicio; se obtuvo que diez usuarios normalmente compraban menos de cinco litros de queroseno, siete usuarios indicaron comprar entre cinco a diez litros del hidrocarburo; mientras que tres propietarios de vehículos respondieron que su compra superaba los diez litros, pero que no superaban los 50 litros. Sin embargo, se encontró que el propietario de uno de los vehículos de mayor capacidad indicó comprar alrededor de los 100 litros de queroseno; considerando que este vehículo posee una mayor capacidad de almacenamiento y, por ende, un mayor uso (Ver figura 6).



**Figura 6. Cantidad de litros de queroseno comprado por los dueños de los vehículos de motor diésel**

Fuente: Elaboración propia, 2017

Se les consultó a los dueños de vehículos de motor diésel acerca del conocimiento de la práctica de combinar estos dos combustibles, de los 24 encuestados, se obtuvo un total de 19 respuestas afirmativas, versus cinco respuestas negativas (Ver figura 7).

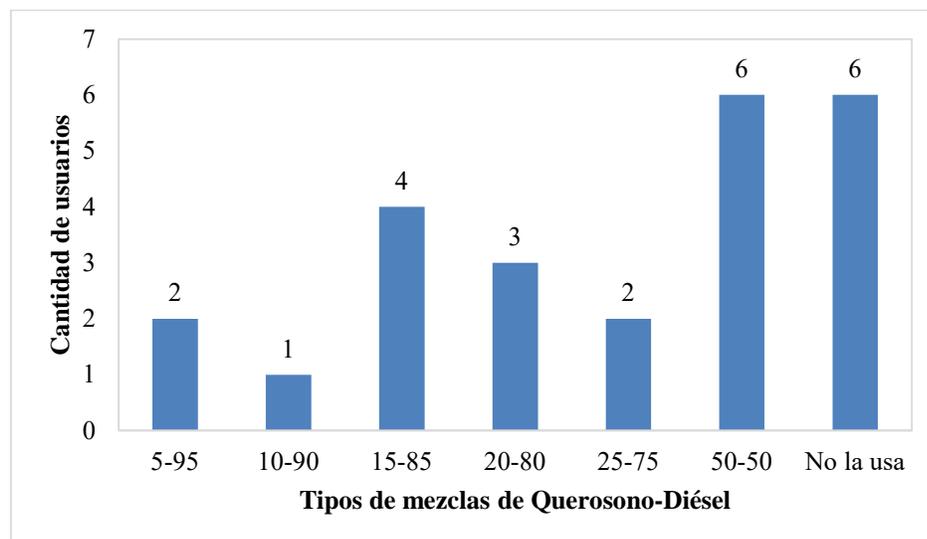


**Figura 7. Conocimiento de la práctica de mezclar diésel con queroseno**

Fuente: Elaboración propia, 2017

Como objetivo principal, se determinó cuáles eran las proporciones de diésel y las de queroseno de mayor uso por la población dueña de vehículos de motor diésel. Los datos obtenidos permitieron recrear en el laboratorio las seis principales mezclas, partiendo de esto, se realizó la medición de azufre total presente en cada una de ellas.

Las seis principales mezclas reportadas por la población se desarrollaron en porcentaje volumen / volumen, de las cuales se obtuvieron los siguientes datos: dos personas indicaron realizar mezclas de 5 % queroseno con 95 % diésel, un usuario reportó el uso de una proporción de 10 % queroseno con 90 % diésel, cuatro consumidores utilizan mezclas de 15 % queroseno con 85 % diésel; además, tres propietarios de vehículos utilizan mezclas de 20 % queroseno con 80 % diésel, dos usuarios mezclan un 25 % queroseno con 75 % diésel, mientras que seis de los encuestados indicaron que utilizan mezclas en rangos más amplios, de 50 % queroseno y 50 % diésel. Sin embargo, hubo seis respuestas en donde se indicó que no hacen uso de estas mezclas, debido a razones de criterio personal de cada encuestado (Ver figura 8).



**Figura 8. Tipos de mezclas de diésel con queroseno usadas por los dueños de vehículos de motor diésel, en el cantón de San Ramón, Alajuela.**

Fuente: Elaboración propia, 2017

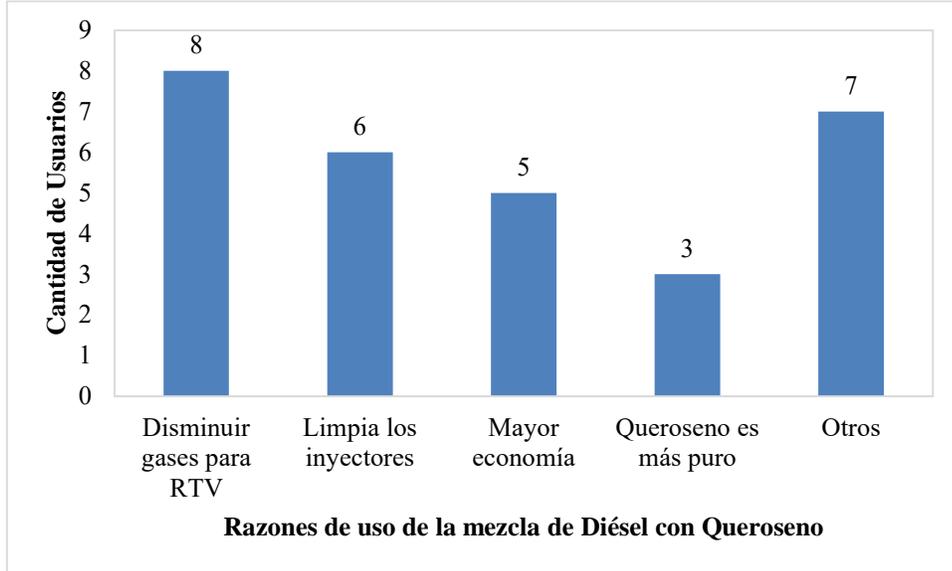
En el cuadro 6, se resumen los resultados de las seis mezclas más utilizadas por los dueños de vehículos encuestados.

**Cuadro 6. Proporciones de queroseno con diésel de mayor uso en el cantón de San Ramón**

N ° de Mezcla	Queroseno (% volumen)	Diésel (% volumen)
1	5	95
2	10	90
3	15	85
4	20	80
5	25	75
6	50	50

Fuente: Elaboración propia, 2017

Como última interrogante de la encuesta, se cuestionó sobre las razones que tienen para discernir sobre el uso de mezclas de diésel con queroseno en sus vehículos. De este punto, se logró extraer información interesante: ocho encuestados indicaron utilizar la combinación, ya que les permite disminuir gases cuando realizan la prueba en Riteve. Seis usuarios indicaron que les favorecía en la limpieza de los inyectores, ninguno de estos dos criterios de uso pudieron ser demostrados en esta investigación. Se encontró un total de cinco propietarios que respondieron que su principal razón es obtener una mayor economía, dado que el precio del queroseno es levemente inferior al diésel. Tres personas indicaron que consideraban el queroseno como un combustible de más pureza, respecto a los demás derivados de petróleo de mayor uso en la industria automovilística (Gasolina superior, Bio Plus y el diésel). Por su parte, siete individuos contestaron con otros criterios, desde “no utilizan queroseno en sus vehículos” hasta que “no es conveniente hacer mezclas desconocidas de combustibles que no se recomiendan para el tipo de vehículo que poseen” (Ver figura 9).



**Figura 9. Razones de uso de la mezcla de diésel con queroseno**

Fuente: Elaboración propia, 2017

#### 4.2 Resultados obtenidos de la determinación de azufre total del diesel y del queroseno.

Para el mes de enero del 2017, se realizó la primera toma de muestras, por lo que se compró un primer y único lote de diésel (se utilizó para la preparación de todas las mezclas, de los tres meses) y un primer lote de queroseno.

Se inició determinando la concentración de azufre total en la muestra de diésel, para lo que se aplicó el criterio de aceptación para un estudio de repetibilidad, establecido en la *Norma ASTM D4294* (Ver apartado 3.5.1.3 Repetibilidad), obteniéndose resultados satisfactorios, dado que la diferencia entre sucesivas mediciones no supera valor de  $r_{ASTM}(1.2181)$  en ningún caso en las 20 repeticiones, lo anterior se demuestra en el cuadro de resultados (Ver cuadro 7). Además, se calculó el promedio de la concentración obtenida para las 20 mediciones, obteniéndose un valor de  $(< 10 \pm 10)$ mg/kg.

Se obtuvo una desviación estándar de 1.3 mg/kg y un 20 %, lo cual indica que la variabilidad entre las 20 lecturas es alta, sin embargo, esto se explica debido a que el equipo de fluorescencia de rayos x, con un sistema de ajuste lineal, presenta heterocedasticidad, la cual se presenta cuando la varianza de las mediciones no se mantiene constante a lo largo de las lecturas realizadas (de Arce y Mahía, 2001).

Además, la curva de calibración utilizada tiene un límite de detección de tres veces la desviación estándar y para el límite de cuantificación es seis veces la desviación estándar (Eurachem, 2016).

**Cuadro 7. Determinación de azufre total de la muestra de diésel utilizada, para la preparación de todas las mezclas (Estudio de repetibilidad)**

<b>Lote</b>	<b>ENERO</b>		
<b>Combustible</b>	<b>Diésel</b>		
<b>Fecha de análisis</b>	<b>21/3/2017</b>		
<b>N° de Réplica</b>	<b>Concentración de azufre Total (mg/kg)</b>	<b>Diferencias entre sucesivas mediciones</b>	
1	3	1	
2	4	1	
3	5	1	
4	4	1	
5	3	0	
6	3	0	
7	3	1	
8	4	1	
9	5	1	
10	6	1	
11	5	1	
12	6	0	
13	6	0	
14	6	0	
15	6	1	
16	5	1	
17	6	0	
18	6	1	
19	7	1	
20	6		
<b>Promedio (mg/kg)</b>		5	
<b>Desviación Estándar</b>		1	
<b>Coefficiente de variación (%)</b>		20	
<b>r ASTM</b>		1,2	

Fuente: Elaboración propia, 2017

Seguidamente, se realizó la determinación del azufre total de la muestra de queroseno del lote de enero, para la cual se aplicó el mismo criterio de aceptación aplicado para la

muestra de diésel, dicho criterio consistió en un estudio de repetibilidad, donde se obtuvieron los siguientes resultados (Ver cuadro 8).

**Cuadro 8. Determinación de azufre total de la muestra de queroseno utilizada, para la preparación de las mezclas del lote de enero (Estudio de repetibilidad)**

<b>Lote</b>	<b>ENERO</b>	
<b>Combustible</b>	<b>Queroseno</b>	
<b>Fecha de análisis</b>	<b>22/3/2017</b>	
<b>N° de Réplica</b>	<b>Concentración de azufre Total (mg/kg)</b>	<b>Diferencias entre sucesivas mediciones</b>
1	555	8
2	563	2
3	561	15
4	546	13
5	559	6
6	565	7
7	558	16
8	542	6
9	548	2
10	550	4
11	554	10
12	564	5
13	569	14
14	555	6
15	561	2
16	563	10
17	553	14
18	539	14
19	553	9
20	544	
<b>Promedio (mg/kg)</b>	555	
<b>Desviación estándar</b>	8	
<b>Coefficiente de variación (%)</b>	2	
<b>r ASTM</b>	25,5	

Fuente: Elaboración propia, 2017

Con los resultados obtenidos e indicados en el cuadro anterior, se demostró que la muestra de queroseno, al igual que el diésel, cumple con el criterio de aceptación, para el cual se estableció un valor de  $r_{ASTM}$  de 25.5 y, como se pudo observar, las diferencias entre sucesivas mediciones no superó en ningún caso en las 20 lecturas, lo cual significa que con un 95 % de confianza, se definió una concentración de azufre total para la muestra de queroseno de enero de  $(555 \pm 10)$ mg/kg (Ver cuadro 8). Se reportó el coeficiente de variación en un 2 %, lo cual demuestra que la variabilidad de los resultados obtenidos es aceptable, dado que es inferior al 5 %.

Para la estandarización de las muestras de queroseno, utilizadas en los dos lotes restantes, se procedió a realizar el mismo procedimiento, así como el mismo criterio de aceptación, mediante un estudio de repetibilidad (Ver cuadro 9), para mayor y mejor detalle de los resultados obtenidos de estos dos lotes, refiérase a los anexos 2 y 3.

**Cuadro 9. Resumen de los resultados obtenidos para los tres lotes de queroseno, utilizados para la investigación**

ENERO		Lote de queroseno FEBRERO		MARZO	
Promedio de S total (mg/kg)	CV (%)	Promedio de S total (mg/kg)	CV (%)	Promedio de S total (mg/kg)	CV (%)
555	2	396	2	327	2

Fuente: Elaboración propia, 2017

#### 4.3 Resultados obtenidos de la determinación de azufre total en las mezclas de diésel con queroseno correspondientes a los tres lotes analizados

Con las muestras previamente analizadas, se prepararon las seis mezclas de acuerdo con los resultados obtenidos en las encuestas aplicadas (Ver cuadro 6) y se procedió a medir las con el equipo de fluorescencia de rayos X, obteniéndose los resultados que se detallan a profundidad en los anexos (Ver del anexo 4 al 21).

De igual forma, se procedió a analizar la concentración de azufre total presente en las seis mezclas de los dos meses restantes (lote de febrero y lote de marzo), mediante la técnica analítica propuesta. Como resumen de los resultados de los tres lotes en estudio, se puede observar el cuadro 10; el cual presenta los promedios obtenidos al medir 20 veces cada mezcla, para cada lote de análisis; así como el coeficiente de variación correspondiente a cada una de ellas. Cada uno de estos promedios obtenidos fueron sometidos al mismo criterio de aceptación utilizado para el diésel y para el queroseno descrito en el punto 3.5.1.3.

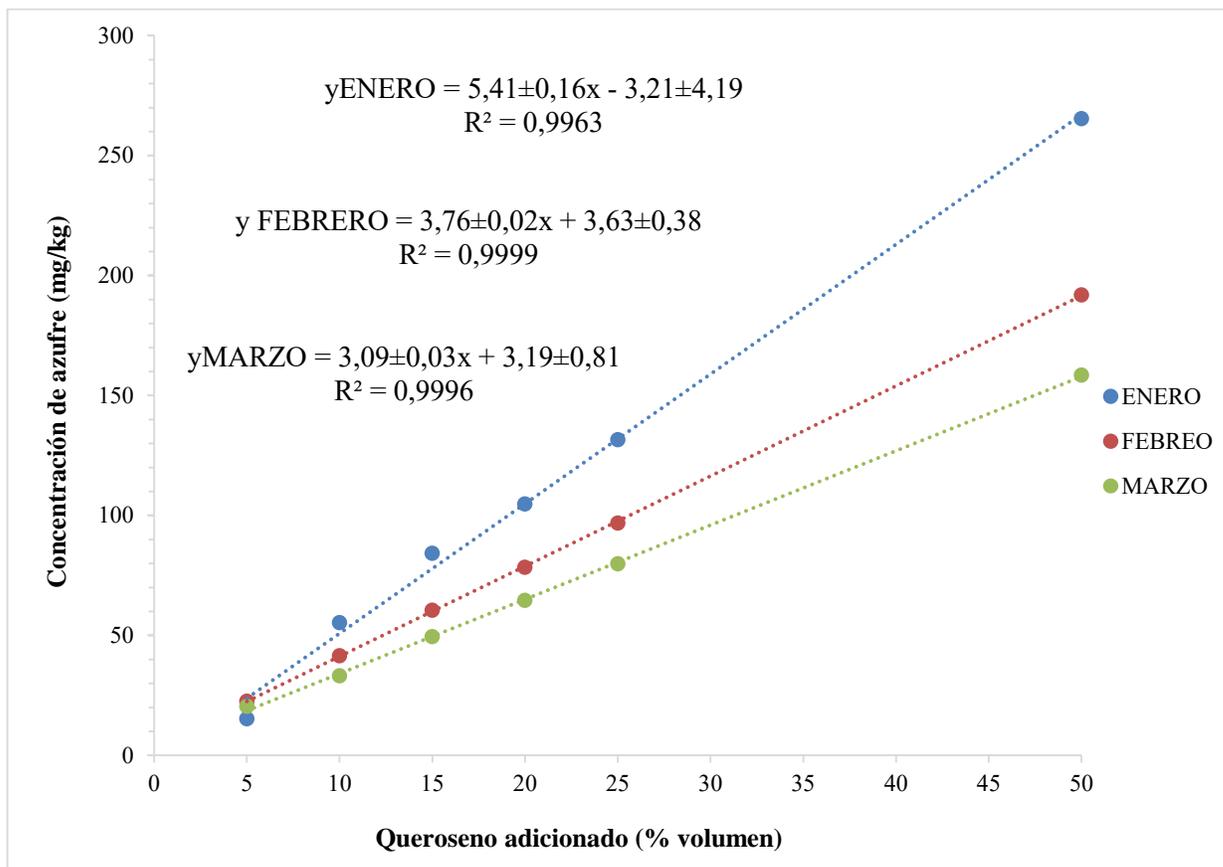
**Cuadro 10. Resumen de los resultados obtenidos para las seis mezclas durante los tres meses (lotes) analizados**

N°	Mezclas		Lote de análisis					
	Proporción		ENERO		FEBRERO		MARZO	
	diésel	queroseno	Promedio de S total (mg/kg)	CV (%)	Promedio de S total (mg/kg)	CV (%)	Promedio de S total (mg/kg)	CV (%)
1	95	5	15	6	22	1	20	6
2	90	10	55	3	41	3	33	4
3	85	15	84	2	60	2	49	4
4	80	20	105	2	78	1	65	2
5	75	25	132	2	97	1	80	2
6	50	50	265	3	192	2	158	1

Fuente: Elaboración propia, 2017

Con el resumen de los resultados, se elaboró un análisis de regresión, para el cual se obtuvo la línea de mejor ajuste, la ecuación de la recta y el coeficiente de determinación ( $R^2$ ), en la figura 10 se pueden observar dichos resultados. Es notable que, para los tres meses analizados, las muestras presentan un ajuste lineal casi perfecto (considerando como perfecto un valor de  $R^2 = 1$ ), demostrándose con  $R^2$  superiores a 0,995.

Además, se pueden observar las pendientes de cada mes, al inicio (enero) las concentraciones para los seis niveles de mezclas presentaron valores de concentración más elevados; para los siguientes meses, la pendiente disminuyó según cómo iban aumentando cronológicamente los meses. Esto tiene una explicación, que la muestra tomada de queroseno contenía una menor concentración de azufre total, por ende, las mezclas presentarán una menor concentración de azufre total. Es importante recordar que los tres lotes de mezclas analizadas fueron preparados con una única muestra de diésel, esto con la finalidad de mantener una única variable.



**Figura 10. Análisis de regresión lineal para los tres meses en estudio a los seis niveles de concentración**

Fuente: Elaboración propia, 2017.

#### 4.4 Resultados obtenidos del Análisis de Varianzas (ANOVA) con el programa Minitab 17<sup>®</sup>

Para el tratamiento estadístico, se realizó un análisis de varianzas de un solo factor, con el programa Minitab 17. El ANOVA se determinó a cada una de las mezclas de hidrocarburos, correspondientes a cada lote en estudio.

Se consideró un nivel de confianza del 95 %, lo que corresponde a un nivel de significancia de  $\alpha = 0.05$ ; además, se presupuso una igualdad de varianzas para el análisis. En la figura 11, se encuentran los resultados obtenidos del ANOVA de un solo factor para la mezcla número uno, correspondiente a un 5 % de queroseno con un 95 % diésel. Como detalle

de la figura, los valores: 1; 2; 3, corresponden respectivamente a los tres meses: enero, febrero y marzo.

Bajo la regla de que si el valor  $p$  ( $p$ = probabilidad) es menor que, o igual que el nivel  $\alpha$ : una o más medias son significativamente diferentes. Y si el valor  $p$  es mayor que el nivel  $\alpha$ : las medias no son significativamente diferentes.

Como se puede observar en la figura 11, el valor  $p$  es igual a 0.000, por lo tanto, es menor que el nivel de significancia, por lo que se interpreta que, existe diferencia significativa entre las medias de los tres lotes, para la mezcla 1 (Las mezclas del número dos al seis se pueden observar con mayor detalle en los anexos del 23 al 27).

ANOVA unidireccional: Conc. de S (mg/kg) vs. Mezcla 5-95						
Método						
Hipótesis nula	Todas las medias son iguales					
Hipótesis alterna	Por lo menos una media es diferente					
Nivel de significancia	$\alpha = 0,05$					
Se presupuso igualdad de varianzas para el análisis.						
Información del factor						
Factor	Niveles	Valores				
Mezcla 5-95	3	1; 2; 3				
Análisis de Varianza						
Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p	
Mezcla 5-95	2	564,93	282,467	282,47	0,000	
Error	57	57,00	1,000			
Total	59	621,93				
Resumen del modelo						
S	R-cuad.	R-cuad. (ajustado)	R-cuad. (pred)			
1	90,84%	90,51%	89,84%			
Medias						
Mezcla						
5-95	N	Media	Desv.Est.	IC de 95%		
1	20	15,200	0,894	(14,752; 15,648)		
2	20	22,500	0,889	(22,052; 22,948)		
3	20	20,400	1,188	(19,952; 20,848)		
Desv.Est. agrupada = 1						

**Figura 11. Análisis de varianza de un solo factor para la mezcla 5 % queroseno con 95 % diésel para enero, febrero y marzo.**

Fuente: Elaboración propia con el programa Minitab 17<sup>®</sup>

Para las cinco mezclas restantes, se procedió a realizar análisis de varianzas unifactoriales, con los cuales se demuestra con un 95 % de confianza que existe diferencia significativa entre las medias de cada lote analizado (Ver cuadro 11).

**Cuadro 11. Resumen de los resultados obtenidos de los análisis de varianza de un solo factor para cada mezcla a los tres lotes estudiados**

Mezcla	Proporción (% volumen)		Niveles*	Nivel de significa	Valor p obtenido	¿Existe diferencia significativa en las medias de cada lote?
	Diésel	Queroseno				
1	95	5	1;2;3	$\alpha = 0.05$	0.000	Sí
2	90	10	1;2;3		0.000	Sí
3	85	15	1;2;3		0.000	Sí
4	80	20	1;2;3		0.000	Sí
5	75	25	1;2;3		0.000	Sí
6	50	50	1;2;3		0.000	Sí

\*1;2;3, corresponden a los lotes de enero, febrero y marzo, respectivamente.

Fuente: Elaboración propia, a partir de los resultados obtenidos con el programa Minitab, 2017.

#### 4.5 Comparaciones de medias con el modelo de Tukey

El método de Tukey compara las medias para cada par de niveles de factor utilizando un nivel de significancia por familia (frecuentemente mencionado como nivel de significancia por familia), para controlar la tasa de errores de tipo I. El nivel de significancia por familia es la probabilidad de cometer uno o más errores de tipo I para todo el conjunto de comparaciones. El método de Tukey ajusta el nivel de confianza individual, de acuerdo con el nivel de significancia por familia que se elija.

Se realizó la comparación en parejas con el modelo de Tukey, el cual establece que, las medias que comparten una letra no son significativamente diferentes, por lo que las que no comparten letras son significativamente diferentes.

Con este criterio, se precedió a evaluar con este método las seis mezclas analizadas para cada lote en estudio, comparándose la mezcla número uno de cada uno de los meses y así sucesivamente. Se obtuvo, de forma concurrente a los ANOVA, con un 95 % de con-

fianza, que existe diferencia significativa en sus medias, dado que en todas las mezclas no se comparten letras (Ver cuadro 12). Para apreciar los demás resultados, ver anexos del 23 al 27.

**Cuadro 12. Comparación en parejas para la mezcla de 5 % queroseno con 95 % diésel, según Tukey**

Mezcla 5:95*	Número de datos	Media	Agrupación
2	20	22.50	A
3	20	20.40	B
1	20	15.20	C

Fuente: Elaboración propia con los resultados del programa Minitab 17®

\*La mezcla 5:95, equivale al porcentaje volumen de queroseno y al porcentaje en volumen del diésel.

#### **4.6 Comparación de medias de cada mezcla, contra el valor del Decreto Ejecutivo N° 36372-MINAET, mediante una prueba t**

Se realizó una prueba t, para comparar las medias de cada mezcla de los tres lotes analizados, contra el valor del Decreto Ejecutivo N° 36372-MINAET, el cual establece un máximo permitido de azufre total en diésel de 50 mg/kg.

Con esta información, se creó, en el programa Minitab, la prueba de hipótesis, considerando que el valor máximo permitido para azufre en el diésel es la media hipotética (50 mg/kg). Por lo que la hipótesis alterna es que la media de cada mezcla es “menor que” la media hipotética. Se trabajó con un nivel de significancia de  $\alpha = 0.005$ , lo equivalente a un 95 % de confianza. Con la información anterior, se obtuvo el siguiente resumen de los resultados (Ver cuadro13).

**Cuadro 13. Resumen de los resultados de la Prueba t, para las seis mezclas**

<b>Prueba de <math>\mu = 50</math> vs. <math>&lt; 50</math></b>							
<b>Mezclas (% Volumen)</b>	<b>n</b>	<b>Media</b>	<b>Desviación Estándar</b>	<b>Error estándar de la media</b>	<b>Límite superior</b>	<b>t</b>	<b>p</b>
<b>5-95</b>	3	19.3	4.0	2.3	26.2	-13.14	0.003
<b>10-90</b>	3	43.0	11.1	6.4	61.8	-1.04	0.195
<b>15-85</b>	3	64.7	17.8	10.3	94.7	1.43	0.855
<b>20-80</b>	3	82.7	20.4	11.8	117.1	2.77	0.945
<b>25-75</b>	3	103.0	26.5	15.8	147.7	3.46	0.963
<b>50-50</b>	3	205.0	54.7	31.6	297.2	4.91	0.980

Fuente: Elaboración propia, con los resultados del programa Minitab 17<sup>®</sup>

La única mezcla que cumple con el Decreto Ejecutivo N° 36372-MINAET, ya que contiene una concentración de azufre total menor a la legislación, es la mezcla 1 (5 % queroseno y 95 % diésel).

A partir de la mezcla 2, en proporción 10 % queroseno con 90 % diésel, genera un incremento significativo en la concentración media de azufre total presente, por lo que, a partir de dicha proporción, se genera incumplimiento en la normativa nacional vigente.

#### **4.7 Resultados de análisis adicionales de comprobación de adulteración del diésel con queroseno**

Adicionalmente, se realizó la prueba de temperatura de destilación para tres proporciones de cada lote en estudio, se eligió la mezcla número uno (95 % diésel con 5 % queroseno), dado que esta es la única que no presentó diferencia significativa respecto al valor reglamentado para azufre total. Además, se comparó con la mezcla número dos y la mezcla número seis (Ver cuadro 4), estas últimas con el objetivo de comparar la mezcla más cercana a los volúmenes de diésel y queroseno (Mezcla 2) y establecer la diferencia

con la mezcla seis, que representa al porcentaje de volumen más elevado de queroseno, empleado por los dueños de vehículos de motor diésel.

#### **4.7.1 Resultados obtenidos para la temperatura de destilación de las mezclas 1, 2 y 6 de cada lote**

Los resultados obtenidos (Ver cuadro 14) se graficaron para demostrar de forma cualitativa la diferencia entre una mezcla y otra (Ver figura 12). En la determinación de la temperatura de destilación (curva de destilación), se demuestra que, al incrementar el volumen adicionado de queroseno en la mezcla, las temperaturas de destilación iban disminuyendo.

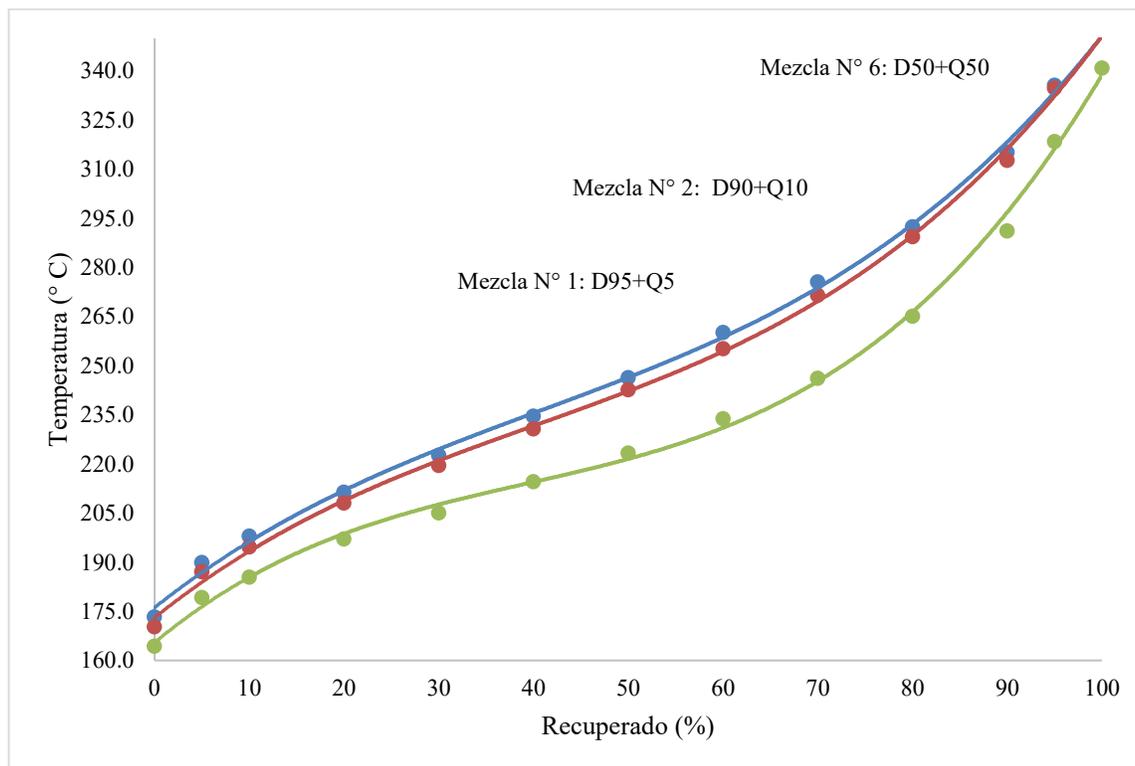
A pesar del aumento de porcentaje de queroseno adicionado y la evidente disminución de las temperaturas en cada uno de los puntos de las curvas, estos resultados no indican una verdadera comprobación de la adulteración del diésel con queroseno, dado que el punto regulado, del 90 % de recuperado para cada mezcla, en cada uno de los lotes, cumple con la especificación para muestras de diésel, el cual como máximo debe ser de 360 ° C.

**Cuadro 14. Resultados obtenidos de la curva de destilación para las mezclas 1, 2 y 6 del mes de enero**

% Recuperado	Temperatura (° C)				
	Especificación RTCA 75.02.17:13	diésel	Mezcla D95+Q5	Mezcla D90+Q10	Mezcla D50+Q50
<b>Punto Inicial</b>		173,3	173,3	170,3	164,4
<b>5</b>		189,8	189,9	187,1	179,2
<b>10</b>		197,9	198,0	194,7	185,4
<b>20</b>		211,4	211,4	208,1	197,1
<b>30</b>		224,6	222,7	219,5	205,1
<b>40</b>		236,7	234,6	230,7	214,6
<b>50</b>	Reportar	249,0	246,4	242,7	223,3
<b>60</b>		262,5	260,2	255,2	233,8
<b>70</b>		277,0	275,6	271,5	246,2
<b>80</b>		294,6	292,4	289,4	265,1
<b>90*</b>	<b>360 °C máximo</b>	<b>316,6</b>	<b>315,1</b>	<b>312,7</b>	<b>291,1</b>
<b>95</b>		335,6	335,6	334,8	318,4
<b>Punto Final</b>	Reportar	343,7	350,9	350,8	340,9

Fuente: Elaboración propia, con los resultados obtenidos de los análisis, 2017

\*Punto regulado según Decreto Ejecutivo N ° 36372-MINAET (RTCA 75.02.17:13)



**Figura 12 Temperatura de destilación para las mezclas 1, 2 y 6 del mes de enero**

Fuente: Elaboración propia, con los resultados obtenidos de los análisis, 2017

Para apreciar los resultados obtenidos para los lotes de febrero y marzo, refiérase a los anexos del 31 al 34.

#### 4.7.2 Resultados obtenidos para el punto de inflamación (Flash Point) de las mezclas 1, 2 y 6 de cada lote

Se observó que el *flash point* de cada mezcla tendió a disminuir al agregar mayor volumen de queroseno, para los tres lotes en estudio, y la mezcla número seis (50 % diésel con 50 % queroseno) fue la que formó una mezcla flamable a menor temperatura (Ver cuadro 15), sin embargo, todas las mezclas de diésel con queroseno presentan un *flash point* superior al límite de control establecido por la legislación (52 °C mínimo), por lo que no se logra discriminar con este análisis la presencia de alguna adulteración al mezclar estos hidrocarburos (Ver cuadro 16).

**Cuadro 15. Resultados obtenidos del punto de inflamación para las mezclas 1, 2 y 6**

N°	Mezclas Proporción (% volumen /% volumen)	Punto de inflamación (°C)		
		Enero	Febrero	Marzo
1	95 % diésel + 5 % queroseno	63	62	62
2	90 % diésel + 10 % queroseno	61	61	60
6	50 % diésel + 50 % queroseno	57	56	55

Fuente: Elaboración propia, con los resultados obtenidos de los análisis, 2017

**Cuadro 16. Resumen de los resultados de la Prueba t, para el Flash Point de las mezclas 1, 2 y 6.**

Prueba de $\mu = 52$ vs. $>52$							
Mezclas (% Volu- men)	n	Media	Desviación Estándar	Error estándar de la media	Límite Inferior de 95 %	t	p
5-95	3	62.33	0.58	0.33	61.36	31.00	0.001
10-90	3	60.67	0.58	0.33	59.69	26.00	0.001
50-50	3	56.00	1.00	0.58	54.31	6.93	0.010

Fuente: Elaboración propia, con los resultados del programa Minitab 17<sup>®</sup>

De acuerdo con los resultados obtenidos para los dos análisis de comprobación de adulteración, se puede concluir que, a pesar de no presentar diferencia significativa, por el cumplimiento de ambos parámetros respecto a la normativa vigente para el diésel, no se puede establecer que los datos obtenidos tanto para la curva de destilación como para el *flash point*, corresponden a una adulteración con queroseno; sumándole importancia a la determinación de azufre total, objetivo principal de la presente investigación, con la cual se puede demostrar que las elevadas concentraciones de azufre total, en las mezclas realizadas por los dueños de vehículos de motor diésel, proceden de adicionar queroseno al diésel.

## Capítulo 5. Conclusiones y recomendaciones

### 5.1 Conclusiones

1. Se determinó, mediante la elaboración y aplicación de una encuesta a los dueños de los vehículos de motor diésel del cantón de San Ramón, las proporciones de mezclas de diésel con queroseno de mayor uso, las cuales fueron: 5:95, 10:90, 15:85, 20:80, 25:75 y 50:50. (%volumen queroseno:% volumen diésel).
2. La mezcla de 5 % queroseno con 95 % diésel analizada, es la única que no presenta diferencia significativamente respecto al valor máximo permitido según el Decreto Ejecutivo N° 36372-MINAET, tanto en el contenido de azufre como en la temperatura de destilación y en la temperatura de inflamación.
3. El 92 % de la población encuestada utiliza proporciones de mezclas, las cuales difieren significativamente de la media de la concentración de azufre total, respecto al valor establecido en el Decreto Ejecutivo N° 36372-MINAET.
4. De acuerdo con los valores obtenidos para los ensayos de curva de destilación y temperatura de inflamación, para todas las mezclas, no puede utilizarse estos ensayos para probar adulteración de queroseno con diésel, lo que da mucha importancia a la determinación de azufre total por fluorescencia de rayos x, debido a que si es posible, con el resultado de este análisis detectar este tipo de mezclas.

## 5.2 Recomendaciones

1. Se recomienda a los dueños de vehículos de motor diésel no hacer uso de mezclas de diésel con queroseno, ya que con estas se vería afectada la salud de las personas, animales y vegetación, debido a los gases contaminantes generados con la combustión de los hidrocarburos con elevadas concentraciones de azufre total.
2. Realizar futuras investigaciones que indaguen, de forma más específica, la afectación a las propiedades fisicoquímicas de diésel, como combustible mayoritario, en el empleo de mezclas no autorizadas.
3. A la entidad competente (ARESEP o MINAE), hacer campañas para concientizar a la población sobre el uso correcto de los combustibles y por qué las mezclas de estos generan graves problemas ambientales y al correcto funcionamiento de los vehículos. Y a la vez, educar sobre la calidad del combustible en venta y las implicaciones en los motores y ambiente.

## Referencias bibliográficas

- Alfaro, A. y Lombardi, G. (2007). *El azufre en los combustibles del Perú*. Recuperado de <http://unicesar.ambientalex.info/infoCT/AzufreCombustibles.pdf> <http://unicesar.ambientalex.info/infoCT/AzufreCombustibles.pdf> [Consultado el 18 de junio del 2016]
- Alpizar, G. (2004). *Manual de Productos*. Recuperado de <http://www.dse.go.cr/es/03Publicaciones/04Tecnicas/ManualProductos.pdf> <http://www.dse.go.cr/es/03Publicaciones/04Tecnicas/ManualProductos.pdf> [Consultado el 18 de junio del 2016]
- American Petroleum Institute. Recuperado de [api.org/](http://api.org/) [Consultado el 28 de marzo del 2016].
- Arango, J. (2009). *Calidad de los combustibles en Colombia*. Bogotá, D.C., Colombia. Recuperado de <http://www.scielo.org.co/pdf/ring/n29/n29a13.pdf> [Consultado el 24 de agosto del 2017]
- ASTM D3699-13b. (2015). *Standard Specification for Kerosine*. Recuperado de [astm.org/Standard/](http://astm.org/Standard/) [Consultado el 20 de marzo del 2016].
- ASTM D4294 – 16. (2016). *Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry*. Recuperado de [astm.org/Standard/](http://astm.org/Standard/) [Consultado el 20 de marzo del 2016]

- ASTM D975–15c. (2015). *Standard Specification for diésel Fuel Oils*<sup>1</sup>. Recuperado de [astm.org/Standard/.org/Standard/](http://astm.org/Standard/.org/Standard/) [Consultado el 20 de marzo del 2016]
- Blumberg, K., Walsh, M. y Pera, C. (2003). *Gasolina y diésel de bajo azufre: la clave para disminuir las emisiones vehiculares*. Recuperado de [http://www.theicct.org/sites/default/files/Bajo\\_Azufre\\_ICCT\\_2003.pdf](http://www.theicct.org/sites/default/files/Bajo_Azufre_ICCT_2003.pdf) [http://www.theicct.org/sites/default/files/Bajo\\_Azufre\\_ICCT\\_2003.pdf](http://www.theicct.org/sites/default/files/Bajo_Azufre_ICCT_2003.pdf) [Consultado el 18 de junio del 2016]
- Blumberg, K., Walsh, P. y Pera, C. (2003). *Low-sulfur gasoline & diesel: the key to lower vehicle emissions. The International Council on Clean Transportation (ICCT)*. Recuperado de [http://www.theicct.org/sites/default/files/publications/Low-Sulfur\\_ICCT\\_2003.pdf](http://www.theicct.org/sites/default/files/publications/Low-Sulfur_ICCT_2003.pdf) [Consultado el 05 de octubre del 2017]
- Braun, R., Pumarino, M. y Tolvett, S. (2016). *Motores diésel: Tecnologías para su futuro*. Recuperado de [https://www.researchgate.net/profile/Sebastian\\_Tolvett2/publication/228595149\\_MOTORES\\_DIESEL\\_TECNOLOGIAS\\_PARA\\_SU\\_FUTURO/links/57c3821408aeda1ec39196e0/MOTORES-DIESEL-TECNOLOGIAS-PARA-SU-FUTURO.pdf](https://www.researchgate.net/profile/Sebastian_Tolvett2/publication/228595149_MOTORES_DIESEL_TECNOLOGIAS_PARA_SU_FUTURO/links/57c3821408aeda1ec39196e0/MOTORES-DIESEL-TECNOLOGIAS-PARA-SU-FUTURO.pdf) [Consultado el 19 de octubre del 2017]
- Bruker AXS GmbH. (2014). *Manual de usuario XRF*. Karlsruhe, Alemania: Bruker AXS.
- Bruker Corporation. (2016). *Fluorescencia de rayos X (XRF): Análisis elemental, control de procesos y control de calidad*. Recuperado de <https://www.bruker.com/es/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/x-ray-fluorescence.html> [Consultado el 15 de junio del 2016].
- Carezis, P. y Navarro, E. (2012). *Evaluación del poder calorífico en mezclas de carbón con carburantes líquidos*. Recuperado de

<http://200.35.84.131/portal/bases/marc/texto/2101-12-05653.pdf>

[Consultado el 05 de mayo del 2016].

Cornelis, R., Caruso, J. A., Crews, H. y Heumann, K. G. (2005). *Handbook of elemental speciation II: species in the environment, food, medicine and occupational health*. John Wiley & Sons

De Arce, R., y Mahía, R. (2001). Conceptos básicos sobre la heterocedasticidad en el modelo básico de regresión lineal tratamiento con e-views. Universidad Autónoma de Madrid. Recuperado de <http://tabarefernandez.tripod.com/dearce.pdf> [Consultado el 15 de mayo del 2017].

*Decreto Ejecutivo N ° 25988-MEIC. Aprobación del RTCR 246:1997 La Gaceta No. 84.* (1997). Recuperado de <http://www.dse.go.cr/es/02ServiciosInfo/Legislacion/PDF/Hidrocarburos/Combustibles/DE-25988ReglTec%20RTCR.pdf> [Consultado el 11 de abril del 2016]

*Decreto Ejecutivo N ° 36372-MINAET. Reducción de azufre en el diésel. La Gaceta N° 23.* (2011). Recuperado de [DECRETOS/DE-36372](#) [Consultado el 11 de abril del 2016]

*Decreto N° 30690-MINAE.* (2002). Recuperado de <http://faolex.fao.org/docs/pdf/cos83437.pdf> [Consultado el 11 de abril del 2016]

*Decreto N° 33664-COMEX-MINAE-MEIC.* (2007). Recuperado de [https://www.recope.go.cr/wp-content/uploads/2014/10/38669-COMEX-MINAE-MEIC\\_Productos-de-Petrleo-Aceite-Combustible-Disel\\_Especificaciones.pdf](https://www.recope.go.cr/wp-content/uploads/2014/10/38669-COMEX-MINAE-MEIC_Productos-de-Petrleo-Aceite-Combustible-Disel_Especificaciones.pdf) [Consultado el 11 de abril del 2016]

- Deutz-Fahr®. (2015). *Manual de instrucciones*. Recuperado de <http://www.grupo-loma.com/wp-content/uploads/2015/12/03120384-MANUAL-USO-GAMA-914.pdf> [Consultado el: 20 de abril del 2016].
- Díaz, E., Martínez, C., Loredó, A., Mestizo, C. y Ríos. (2011). *Importancia del queroseno*. Recuperado de [https://lopezva.files.wordpress.com/2011/09/cartel\\_queroseno.pdf](https://lopezva.files.wordpress.com/2011/09/cartel_queroseno.pdf) [Consultado el 15 de junio del 2016].
- Eur-Lex. (1998-2017). *Contenido de azufre de algunos combustibles líquidos*. Unión Europea. Recuperado de <http://eur-lex.europa.eu/content/legal-notice/legal-notice>., <http://eur-lex.europa.eu/> [Consultado el 24 de agosto del 2017].
- Forero, C., Arango, J. y Sierra, F. (2014). *Evaluación energética de un sistema de generación de 400 kWe en modo diesel-gas licuado de petróleo*. 17 (3). Recuperado de [http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1815-59442014000300002](http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1815-59442014000300002) [Consultado el 27 de junio del 2016]
- Giraldo, L. y Ángel, M. (2004). La lluvia ácida: un fenómeno fisicoquímico de ocurrencia local. *Revista Lasallista de Investigación*, 1(2), 67-72.
- González, L. (2015). *Gasolina bajó en azufre en el 2016*. Recuperado de <http://economista.com.mx/industrias/2015/10/21/gasolina-baja-azufre-2016> [Consultado el 18 de junio del 2016]
- Granados, D., López, G. y Hernández, M. (2010). La lluvia ácida y los ecosistemas forestales. *Revista Chapingo Serie Ciencias Forestales y del Ambiente*. 16(2): 187-206. Recuperado de <http://www.scielo.org.mx/pdf/rcscfa/v16n2/v16n2a9.pdf> [Consultado el 05 de mayo del 2016].
- Guerrero, R. (2012). *Control estadístico de calidad en el nivel de azufre de la gasolina magna resto del país*. (Doctoral dissertation). p.6. Recuperado de

<http://repositoriodigital.ipn.mx/handle/123456789/5896> [Consultado el 05 de octubre del 2017].

- Ibarra, T., Leticia, E., García, O. y Guadalupe, S. (2009). El diesel para autotransporte en México. Situación actual y prospectiva. *El Cotidiano*, septiembre-octubre, 65-74. [Consultado el 05 de octubre del 2017].
- Katz, M. (2012). *Materiales y materias primas: Azufre*. Recuperado de <http://www.inet.edu.ar/wp-content/uploads/2012/11/azufre.pdf> [Consultado el 15 de junio del 2016].
- Ley de Tránsito por Vías Públicas Terrestres N° 7331*. (1993). Recuperado de [http://www.transito.go.cr/legislacion/Ley%20de%20Transito%20por%20Vias%20Publicas%20Terrestres%20\(actualizada%20marzo%202010\).pdf](http://www.transito.go.cr/legislacion/Ley%20de%20Transito%20por%20Vias%20Publicas%20Terrestres%20(actualizada%20marzo%202010).pdf) [Consultado el 13 de abril del 2016]
- Litter, M., Armienta, M. y Farías, S. (2009). *Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos*. IBEROARSEN, CYTED, Buenos Aires, Spanish [Consultado el 06 de octubre del 2017]
- Loaiza, M., Rodríguez, G., Valverde, Y., Gurdíán, R. y Chaves, C. (2015). *Manual de productos de RECOPE*. Recuperado de [https://www.recope.go.cr/wpcontent/uploads/2015/08/Manual\\_Productos\\_RECOPE\\_2015.pdf](https://www.recope.go.cr/wpcontent/uploads/2015/08/Manual_Productos_RECOPE_2015.pdf) [Consultado el 25 de marzo del 2016]
- Martínez, L., Peñal, D. y Villamil, Y. (2008). Relaciones ciencia, tecnología, sociedad y ambiente a partir de casos simulados: una experiencia en la enseñanza de la química. *Ciência & Ensino* (ISSN 1980-8631), 1 [Consultado el 05 de octubre del 2017]
- Meléndez, C. y Camacho, A. (2009). *Espectrometría de fluorescencia de rayos x*. Recuperado de [http://www.uach.mx/extension\\_y\\_difusion/synthesis/2009/08/20/espectrometria\\_de\\_flouescencia\\_de\\_rayos\\_X.pdf](http://www.uach.mx/extension_y_difusion/synthesis/2009/08/20/espectrometria_de_flouescencia_de_rayos_X.pdf) [Consultado el 15 de junio del 2016].

- MINAE. (2015). *VII Plan Nacional de Energía*. Recuperado de <http://www.minae.go.cr/recursos/2015/pdf/VII-PNE.pdf> [Consultado el 11 de abril del 2016].
- Morillas, P., *et al.* (2016). *Guía Eurachem: La adecuación al uso de los métodos analíticos – Una Guía de laboratorio para la validación de métodos y temas relacionados*. Eurolab, España. Recuperado de [www.eurachem.org](http://www.eurachem.org) [Consultado el 15 de mayo del 2017].
- Motores y más. (2012). *Diésel de bajo contenido de azufre en Guatemala*. Recuperado de <http://motoresymas.com/sitio/edicion-no-45/diesel-de-bajo-contenido-de-azufre-en-guatemala/> [Consultado el 10 de agosto del 2017].
- Nava, M., Bravo, J. y Gasca, J. (2003). Los métodos multivariados para evaluar el efecto de la reducción de azufre en petrolíferos sobre los niveles de bióxido de azufre atmosférico. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, . 25-36 [Consultado el 04 de octubre del 2017]
- Nemoto, S. (2002). *Status of fuels and lubricants for diesel engines in Japan. Presentation at Motor Fuels: Energy Efficiency & Emissions in Transportation*. Washington, D.C., October 9–10 [Consultado el 04 de octubre del 2017]
- Norma Oficial Mexicana NOM-086-ECOL-1994. Contaminación atmosférica-Especificaciones sobre protección ambiental que deben reunir los combustibles fósiles líquidos y gaseosos que se usan en fuentes fijas y móviles*. Diario Oficial, Estados Unidos Mexicanos, 02 de diciembre de 1994. Recuperado de [http://dof.gob.mx/nota\\_detalle.php?codigo=4769989&fecha=02/12/1994](http://dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=4769989&fecha=02/12/1994) [Consultado el 16 de octubre del 2017]
- Norma Oficial Mexicana NOM-086-SEMAR-SENER-SCFI-2005, Especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental*. Diario Oficial, Estados Unidos Mexicanos, 30 de enero de 2006. Recuperado de <http://www.profepa.gob.mx/innovaportal/file/1278/1/nom-086-semarnat-sener-scfi-2005.pdf> [Consultado el 16 de octubre del 2017]

- Norma Técnica Obligatoria AR-NTO -004: 2002. (2002). *Productos del petróleo: Combustible queroseno (canfín)*. Recuperado de [http://aresep.go.cr/images/documentos/NORMAS\\_TECNICAS\\_COMBUSTIBLES.pdf](http://aresep.go.cr/images/documentos/NORMAS_TECNICAS_COMBUSTIBLES.pdf) [Consultado el 11 de abril del 2016]
- Organización Mundial de la Salud. (2016a). *Contaminación del aire de interiores y salud*. Recuperado de <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs292/es/> [Consultado el 15 de junio del 2016].
- Organización Mundial de la Salud. (2016b). *La OMS establece parámetros para reducir los daños para la salud debidos a la contaminación del aire de interiores*. Recuperado de <http://www.who.int/mediacentre/news/releases/2014/indoor-air-pollution/es/> [Consultado el 15 de junio del 2016].
- Orozco, C. A. R., & Báez, M. D. R. R. (2006). Uso de la ecuación de Horwitz en laboratorios de ensayos NMX-EC-17025-IMNC-2006. Recuperado de <http://cenam.mx/sm2010/info/pviernes/sm2010-vp03c.pdf>. [Consultado el 05 de octubre del 2017].
- Oviedo, J. (2010). *Contaminación ambiental por lluvia ácida y su incidencia sobre las obras civiles y arquitectónicas*. (Doctoral dissertation). Recuperado de <http://unisucre-repositorio.metabiblioteca.org/bitstream/001/290/2/620.11223O91.pdf> [Consultado el 05 de octubre del 2017].
- Oyarzún, M. (2010). Contaminación aérea y sus efectos en la salud. *Revista chilena de enfermedades respiratorias* (26). Recuperado de <http://www.scielo.cl/pdf/rcher/v26n1/art04.pdf> [Consultado el 05 de mayo del 2016].
- Pérez, J. (2014). *Sistemas auxiliares del motor*. Ediciones Paraninfo, SA.
- Pérez, P., Navarro, V. y Sánchez, A. (2008). *Incidencia del empleo de morteros de azufre en edificios del siglo XIX: daños producidos en la valla perimetral de*

- la Biblioteca Nacional y del Museo Arqueológico Nacional*. Recuperado de [http://ccfib.mcu.es/patrimonio/docs/MC/IPHE/BienesCulturales/N8/17-Incidencia\\_empleo\\_morteros\\_azufre.pdf](http://ccfib.mcu.es/patrimonio/docs/MC/IPHE/BienesCulturales/N8/17-Incidencia_empleo_morteros_azufre.pdf) [Consultado el 31 de julio del 2017]
- Realpe, K. (2014). *Evaluación de la eficiencia de la planta productora de azufre de Refinería Estatal Esmeradas*. (Doctoral dissertation, Universidad de Guayaquil. Facultad de Ingeniería Química).
- Reglamento Técnico Centroamericano RTCA 75.01.14:04. (2005). *Productos de petróleo. Kerosene de iluminación. Especificaciones*. Recuperado de [Consultado el 13 de abril del 2016]
- Reglamento Técnico Centroamericano RTCA 75.02.17:13. (2014). *Productos de petróleo. Aceite combustible diésel. Especificaciones*. Recuperado de [http://www.pgrweb.go.cr/scij/Busqueda/Normativa/Normas/nrm\\_texto\\_completo.aspx?param1=NRTC&nValor1=1&nValor2=78245&nValor3=98545&strTipM=TC](http://www.pgrweb.go.cr/scij/Busqueda/Normativa/Normas/nrm_texto_completo.aspx?param1=NRTC&nValor1=1&nValor2=78245&nValor3=98545&strTipM=TC) [Consultado el 13 de abril del 2016]
- Reglamento Técnico DGNTI-COPANIT 73-2016 (2016). *Industrias del Petróleo y Tecnología Relacionada, diésel Grado 2D*. Ministerio de Comercio e Industrias, Panamá. Recuperado de <http://www.energia.gob.pa/tmp/file/304/Reglamento%20T%C3%A9cnico%20del%20Diesel%2073-2016.pdf> [Consultado el 19 de octubre del 2017]
- Rodríguez, J. (s.f.). *Revisión bibliográfica: El Petróleo*. Recuperado de [http://catarina.udlap.mx/u\\_dl\\_a/tales/documentos/leip/rodriguez\\_m\\_ja/capitulo4.pdf](http://catarina.udlap.mx/u_dl_a/tales/documentos/leip/rodriguez_m_ja/capitulo4.pdf) [Consultado el 26 de marzo del 2016]
- Sánchez, R. (2008). *Inventario nacional de emisiones de gases de efecto invernadero. (Informe Nacional)*. Santiago, Chile. POCH Ambiental S.A. Recuperado

de [http://www.sinia.cl/1292/articles-50188\\_recurso\\_1.pdf](http://www.sinia.cl/1292/articles-50188_recurso_1.pdf) [Consultado el 18 de abril del 2016].

Schachter, E., Witek, T., Beck, G., Hosein, H., Colice, G., Leaderer, B. y Cain, W. (1984). *Airway Effects of Low Concentrations of Sulfur Dioxide: Dose-Response Characteristics. Archives Of Environmental Health*, 39(1). Recuperado de <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00039896.1984.10545831> [Consultado el 17 de octubre del 2017].

Valentinuzzi, M. (2008). *Análisis por fluorescencia de Rayos X: Implementación de guías de haces en reflexión total*. Recuperado de [http://www2.famaf.unc.edu.ar/publicaciones/documents/serie\\_d/DFis130.pdf](http://www2.famaf.unc.edu.ar/publicaciones/documents/serie_d/DFis130.pdf). [Consultado el 15 de junio del 2016].

Vargas, C. (2005). La etimología de "canfin". *Grupo Nación*. Recuperado de [http://www.nacion.com/ln\\_ee/2005/septiembre/13/opinion2.html](http://www.nacion.com/ln_ee/2005/septiembre/13/opinion2.html) [Consultado el 28 de marzo del 2016]

## Anexos

### Anexo 1 Formato de la encuesta aplicada en el cantón de San Ramón, en noviembre del 2016

#### Encuesta sobre el uso del queroseno (Canfín)

Fecha de aplicación \_\_\_\_\_

Estación de servicio \_\_\_\_\_

Tipo: ( ) Vehículo liviano ( ) Bus ( ) Buseta ( ) Camión ( ) Chapulín

( ) Maquinaria pesada ( ) Otro: \_\_\_\_\_

#### Presentación

Buenos días/tardes, mi nombre es Mariana Villalobos Rojas, soy estudiante de la Licenciatura en Laboratorista Químico de la Universidad de Costa Rica, del Reciento de Grecia. Y estoy investigando sobre los usos que se le da al queroseno en la región de San Ramón y alrededores. Me complacería mucho que me pueda ayudar con mi trabajo.

#### Recolección de información

1- ¿Cuál(es) es (son) el(los) principal(es) uso(s) por el cuál compra el queroseno (canfín)?

2- ¿Con qué frecuencia viene usted a comprar canfín?

\_\_\_\_ Una vez al día                      \_\_\_\_ Dos o más al día

\_\_\_\_ Una vez a la semana              \_\_\_\_ Dos veces a la semana

\_\_\_\_ Tres o más veces a la semana    \_\_\_\_ Otro, ¿cuál? \_\_\_\_\_

3- Normalmente, ¿cuánto suele comprar de canfín (cuántos litros, galones)?

\_\_\_\_\_ Litros

\_\_\_\_\_ Galones (1 Galón Estadounidense: 3.7854 Litros)

4- ¿Conoce la práctica de agregar canfín al diésel?

\_\_\_\_ Sí \_\_\_\_ No

5- ¿Usualmente cuántas partes de canfín y cuántas de diésel suele comprar?

6- ¿Usaría esta mezcla? \_\_\_\_ Sí \_\_\_\_ No ¿Por qué?

Le agradezco mucho la ayuda brindada, no sin antes mencionarle que su participación es completamente anónima y se utilizará únicamente con fines académicos, para el desarrollo y defensa de la tesis para optar por el grado de Licenciatura en Laboratorista Químico de la Universidad de Costa Rica.

**Anexo 2. Determinación de azufre total de la muestra de queroseno utilizada, para la preparación de las mezclas del lote de febrero (Estudio de repetibilidad)**

<b>Lote</b>	<b>FEBRERO</b>	
<b>Combustible</b>	<b>queroseno</b>	
<b>Fecha de análisis</b>	<b>22/3/2017</b>	
<b>N ° de Réplica</b>	<b>Concentración de Azufre Total (mg/kg)</b>	<b>Diferencias entre sucesivas mediciones</b>
1	404	1
2	403	13
3	390	16
4	406	12
5	394	0
6	394	3
7	397	7
8	404	13
9	391	3
10	388	4
11	392	0
12	392	4
13	388	4
14	392	1
15	391	4
16	395	13
17	408	4
18	404	12
19	392	10
20	402	
<b>Promedio (mg/kg)</b>	396	
<b>Desviación Estándar</b>	6	
<b>Coefficiente de variación (%)</b>	2	
<b>r ASTM</b>	20,6	

Fuente: Elaboración propia, 2017

**Anexo 3. Determinación de azufre total de la muestra de queroseno utilizada, para la preparación de las mezclas del lote de marzo (Estudio de repetibilidad)**

<b>Lote</b>	<b>MARZO</b>	
<b>Combustible</b>	<b>queroseno</b>	
<b>Fecha de análisis</b>	<b>17/4/2017</b>	
<b>N ° de Réplica</b>	<b>Concentración de Azufre Total (mg/kg)</b>	<b>Diferencias entre sucesivas mediciones</b>
1	325	6
2	319	14
3	333	8
4	325	8
5	333	11
6	322	0
7	322	0
8	322	13
9	335	3
10	332	10
11	342	9
12	333	10
13	323	0
14	323	2
15	321	1
16	320	7
17	327	0
18	327	5
19	322	8
20	330	
<b>Promedio (mg/kg)</b>	327	
<b>Desviación Estándar</b>	6	
<b>Coefficiente de variación (%)</b>	2	
<b>r ASTM</b>	18,2	

Fuente: Elaboración propia, 2017

**Anexo 4. Estudio de repetibilidad para la mezcla N° 1 del lote de enero**

<b>Lote</b>	<b>ENERO</b>	
<b>Mezcla 1 (% volumen)</b>	<b>queroseno</b>	<b>diésel</b>
	<b>5</b>	<b>95</b>
<b>Fecha de análisis</b>	<b>17/3/2017</b>	
<b>N° de Réplica</b>	<b>Concentración de Azufre Total (mg/kg)</b>	<b>Diferencias entre sucesivas mediciones</b>
<b>1</b>	15	1
<b>2</b>	14	2
<b>3</b>	16	1
<b>4</b>	15	1
<b>5</b>	16	1
<b>6</b>	17	2
<b>7</b>	15	1
<b>8</b>	14	2
<b>9</b>	16	1
<b>10</b>	15	1
<b>11</b>	16	0
<b>12</b>	16	0
<b>13</b>	16	0
<b>14</b>	16	1
<b>15</b>	15	1
<b>16</b>	14	1
<b>17</b>	15	1
<b>18</b>	14	0
<b>19</b>	14	1
<b>20</b>	15	
<b>Promedio (mg/kg)</b>	15	
<b>Desviación Estándar</b>	1	
<b>Coefficiente de variación (%)</b>	6	
<b>r ASTM</b>	2,51	

Fuente: Elaboración propia, 2017

**Anexo 5. Estudio de repetibilidad para la mezcla N° 2 del lote de enero**

<b>Lote</b>	<b>ENERO</b>	
<b>Mezcla 2 (% volumen)</b>	<b>queroseno 10</b>	<b>diésel 90</b>
<b>Fecha de análisis</b>	<b>17/3/2017</b>	
<b>N° de Réplica</b>	<b>Concentración de Azufre Total (mg/kg)</b>	<b>Diferencias entre sucesivas mediciones</b>
<b>1</b>	53	2
<b>2</b>	55	1
<b>3</b>	54	2
<b>4</b>	56	1
<b>5</b>	55	2
<b>6</b>	53	1
<b>7</b>	54	4
<b>8</b>	58	1
<b>9</b>	57	3
<b>10</b>	54	2
<b>11</b>	56	2
<b>12</b>	54	2
<b>13</b>	56	1
<b>14</b>	57	1
<b>15</b>	56	1
<b>16</b>	55	1
<b>17</b>	54	3
<b>18</b>	57	0
<b>19</b>	57	1
<b>20</b>	56	
<b>Promedio</b>	55	
<b>Desviación Estándar</b>	2	
<b>Coefficiente de variación (%)</b>	3	
<b>r ASTM</b>	5,8	

Fuente: Elaboración propia, 2017

**Anexo 6. Estudio de repetibilidad para la mezcla N° 3 del lote de enero**

<b>Lote</b>	<b>ENERO</b>	
<b>Mezcla 3 (% volumen)</b>	<b>queroseno</b>	<b>diésel</b>
	<b>15</b>	<b>85</b>
<b>Fecha de análisis</b>	<b>20/3/2017</b>	
<b>N° de Réplica</b>	<b>Concentración de Azufre Total (mg/kg)</b>	<b>Diferencias entre sucesivas mediciones</b>
<b>1</b>	87	2
<b>2</b>	85	1
<b>3</b>	84	1
<b>4</b>	83	1
<b>5</b>	84	1
<b>6</b>	85	1
<b>7</b>	84	1
<b>8</b>	83	1
<b>9</b>	84	0
<b>10</b>	84	1
<b>11</b>	85	0
<b>12</b>	85	3
<b>13</b>	82	1
<b>14</b>	83	1
<b>15</b>	84	3
<b>16</b>	87	3
<b>17</b>	84	0
<b>18</b>	84	1
<b>19</b>	85	2
<b>20</b>	83	
<b>Promedio (mg/kg)</b>	84	
<b>Desviación Estándar</b>	1	
<b>Coefficiente de variación (%)</b>	2	
<b>r ASTM</b>	7,6	

Fuente: Elaboración propia, 2017

**Anexo 7. Estudio de repetibilidad para la mezcla N° 4 del lote de enero**

<b>Lote</b>	<b>ENERO</b>	
	<b>queroseno</b>	<b>diésel</b>
	<b>20</b>	<b>80</b>
	<b>20/3/2017</b>	
<b>Mezcla 4 (% volumen)</b>	<b>Concentración de Azufre</b>	<b>Diferencias entre</b>
<b>Fecha de análisis</b>	<b>Total (mg/kg)</b>	<b>sucesivas mediciones</b>
<b>N° de Réplica</b>		
<b>1</b>	105	2
<b>2</b>	107	1
<b>3</b>	108	2
<b>4</b>	106	2
<b>5</b>	104	2
<b>6</b>	106	2
<b>7</b>	104	1
<b>8</b>	103	3
<b>9</b>	106	2
<b>10</b>	104	1
<b>11</b>	105	1
<b>12</b>	104	2
<b>13</b>	106	3
<b>14</b>	103	3
<b>15</b>	106	1
<b>16</b>	105	3
<b>17</b>	102	3
<b>18</b>	105	3
<b>19</b>	102	2
<b>20</b>	104	
<b>Promedio (mg/kg)</b>	105	
<b>Desviación Estándar</b>	2	
<b>Coefficiente de variación (%)</b>	2	
<b>r ASTM</b>	8,7	

Fuente: Elaboración propia, 2017

**Anexo 8. Estudio de repetibilidad para la mezcla N° 5 del lote de enero**

<b>Lote</b>		<b>ENERO</b>	
<b>Mezcla 5 (% volumen)</b>		<b>queroseno</b>	<b>diésel</b>
		<b>25</b>	<b>75</b>
<b>Fecha de análisis</b>		<b>20/3/2017</b>	
<b>N° de Réplica</b>	<b>Concentración de Azufre</b>	<b>Diferencias entre</b>	
	<b>Total (mg/kg)</b>	<b>sucesivas mediciones</b>	
<b>1</b>	131	0	
<b>2</b>	131	0	
<b>3</b>	131	2	
<b>4</b>	133	3	
<b>5</b>	130	2	
<b>6</b>	132	0	
<b>7</b>	132	1	
<b>8</b>	133	2	
<b>9</b>	135	1	
<b>10</b>	134	2	
<b>11</b>	132	2	
<b>12</b>	130	0	
<b>13</b>	130	0	
<b>14</b>	130	2	
<b>15</b>	132	0	
<b>16</b>	132	2	
<b>17</b>	130	0	
<b>18</b>	130	0	
<b>19</b>	130	2	
<b>20</b>	132		
<b>Promedio (mg/kg)</b>		132	
<b>Desviación Estándar</b>		2	
<b>Coefficiente de variación (%)</b>		1	
<b>r ASTM</b>		10,1	

Fuente: Elaboración propia, 2017

**Anexo 9. Estudio de repetibilidad para la mezcla N° 6 del lote de enero**

<b>Lote</b>	<b>ENERO</b>	
<b>Mezcla 6 (% volumen)</b>	<b>queroseno</b>	<b>diésel</b>
	<b>50</b>	<b>50</b>
<b>Fecha de análisis</b>	<b>21/3/2017</b>	
<b>N° de Réplica</b>	<b>Concentración de Azufre</b>	<b>Diferencias entre</b>
	<b>Total (mg/kg)</b>	<b>sucesivas mediciones</b>
<b>1</b>	264	2
<b>2</b>	266	2
<b>3</b>	268	6
<b>4</b>	274	6
<b>5</b>	268	1
<b>6</b>	267	6
<b>7</b>	261	1
<b>8</b>	262	1
<b>9</b>	263	2
<b>10</b>	265	1
<b>11</b>	264	4
<b>12</b>	268	4
<b>13</b>	264	0
<b>14</b>	264	2
<b>15</b>	266	0
<b>16</b>	266	4
<b>17</b>	262	3
<b>18</b>	265	1
<b>19</b>	264	3
<b>20</b>	267	
<b>Promedio (mg/kg)</b>	265	
<b>Desviación Estándar</b>	3	
<b>Coefficiente de variación (%)</b>	1	
<b>r ASTM</b>	15,9	

Fuente: Elaboración propia, 2017

**Anexo 10. Estudio de repetibilidad para la mezcla N° 1 del lote de febrero**

<b>Lote</b>	<b>FEBRERO</b>	
<b>Mezcla 1 (% volumen)</b>	<b>queroseno</b>	<b>diésel</b>
	<b>5</b>	<b>95</b>
<b>Fecha de análisis</b>	<b>23/3/2017</b>	
<b>N° de Réplica</b>	<b>Concentración de Azufre Total (mg/kg)</b>	<b>Diferencias entre sucesivas mediciones</b>
<b>1</b>	21	1
<b>2</b>	22	1
<b>3</b>	21	2
<b>4</b>	23	2
<b>5</b>	21	0
<b>6</b>	21	2
<b>7</b>	23	0
<b>8</b>	23	1
<b>9</b>	22	2
<b>10</b>	24	1
<b>11</b>	23	0
<b>12</b>	23	0
<b>13</b>	23	0
<b>14</b>	23	0
<b>15</b>	23	0
<b>16</b>	23	0
<b>17</b>	23	0
<b>18</b>	23	1
<b>19</b>	22	1
<b>20</b>	23	
<b>Promedio (mg/kg)</b>	22	
<b>Desviación Estándar</b>	1	
<b>Coefficiente de variación (%)</b>	4	
<b>r ASTM</b>	3,2	

Fuente: Elaboración propia, 2017

**Anexo 11. Estudio de repetibilidad para la mezcla N° 2 del lote de febrero**

<b>Lote</b>	<b>FEBRERO</b>	
<b>Mezcla 2(% volumen)</b>	<b>queroseno</b>	<b>diésel</b>
	<b>10</b>	<b>90</b>
<b>Fecha de análisis</b>	<b>23/3/2017</b>	
<b>N° de Réplica</b>	<b>Concentración de Azufre</b>	<b>Diferencias entre</b>
	<b>Total (mg/kg)</b>	<b>sucesivas mediciones</b>
<b>1</b>	40	3
<b>2</b>	43	0
<b>3</b>	43	3
<b>4</b>	40	0
<b>5</b>	40	2
<b>6</b>	42	2
<b>7</b>	40	1
<b>8</b>	41	0
<b>9</b>	41	0
<b>10</b>	41	1
<b>11</b>	42	0
<b>12</b>	42	2
<b>13</b>	40	2
<b>14</b>	42	0
<b>15</b>	42	1
<b>16</b>	43	1
<b>17</b>	42	2
<b>18</b>	44	3
<b>19</b>	41	1
<b>20</b>	40	
<b>Promedio (mg/kg)</b>	41	
<b>Desviación Estándar</b>	1	
<b>Coefficiente de variación (%)</b>	3	
<b>r ASTM</b>	4,8	

Fuente: Elaboración propia, 2017

**Anexo 12. Estudio de repetibilidad para la mezcla N° 3 del lote de febrero**

<b>Lote</b>	<b>FEBRERO</b>	
<b>Mezcla 3 (% volumen)</b>	<b>queroseno</b>	<b>diésel</b>
	<b>15</b>	<b>85</b>
<b>Fecha de análisis</b>	<b>24/3/2017</b>	
<b>N° de Réplica</b>	<b>Concentración de Azufre</b>	<b>Diferencias entre</b>
	<b>Total (mg/kg)</b>	<b>sucesivas mediciones</b>
<b>1</b>	60	1
<b>2</b>	61	1
<b>3</b>	62	2
<b>4</b>	60	1
<b>5</b>	59	2
<b>6</b>	61	2
<b>7</b>	63	0
<b>8</b>	63	2
<b>9</b>	61	1
<b>10</b>	60	1
<b>11</b>	61	1
<b>12</b>	60	1
<b>13</b>	59	0
<b>14</b>	59	2
<b>15</b>	61	0
<b>16</b>	61	2
<b>17</b>	59	1
<b>18</b>	58	3
<b>19</b>	61	0
<b>20</b>	61	
<b>Promedio (mg/kg)</b>	60	
<b>Desviación Estándar</b>	1	
<b>Coefficiente de variación (%)</b>	2	
<b>r ASTM</b>	6,1	

Fuente: Elaboración propia, 2017

**Anexo 13. Estudio de repetibilidad para la mezcla N° 4 del lote de febrero**

<b>Lote</b>	<b>FEBRERO</b>	
<b>Mezcla 4 (% volumen)</b>	<b>queroseno</b>	<b>diésel</b>
	<b>20</b>	<b>80</b>
<b>Fecha de análisis</b>	<b>24/3/2017</b>	
<b>N° de Réplica</b>	<b>Concentración de Azufre</b>	<b>Diferencias entre</b>
	<b>Total (mg/kg)</b>	<b>sucesivas mediciones</b>
<b>1</b>	78	2
<b>2</b>	80	2
<b>3</b>	78	1
<b>4</b>	79	3
<b>5</b>	76	3
<b>6</b>	79	1
<b>7</b>	78	1
<b>8</b>	79	3
<b>9</b>	76	3
<b>10</b>	79	1
<b>11</b>	78	1
<b>12</b>	79	2
<b>13</b>	77	2
<b>14</b>	79	0
<b>15</b>	79	0
<b>16</b>	79	1
<b>17</b>	80	1
<b>18</b>	79	2
<b>19</b>	77	2
<b>20</b>	79	
<b>Promedio (mg/kg)</b>	78	
<b>Desviación Estándar</b>	1	
<b>Coefficiente de variación (%)</b>	1	
<b>r ASTM</b>	7,2	

Fuente: Elaboración propia, 2017

**Anexo 14. Estudio de repetibilidad para la mezcla N° 5 del lote de febrero**

<b>Lote</b>	<b>FEBRERO</b>	
<b>Mezcla 5 (% volumen)</b>	<b>queroseno</b>	<b>diésel</b>
	<b>25</b>	<b>75</b>
<b>Fecha de análisis</b>	<b>24/3/2017</b>	
<b>N° de Réplica</b>	<b>Concentración de Azufre</b>	<b>Diferencias entre</b>
	<b>Total (mg/kg)</b>	<b>sucesivas mediciones</b>
<b>1</b>	97	1
<b>2</b>	98	0
<b>3</b>	98	2
<b>4</b>	96	1
<b>5</b>	97	1
<b>6</b>	96	3
<b>7</b>	99	1
<b>8</b>	98	1
<b>9</b>	97	1
<b>10</b>	98	1
<b>11</b>	97	0
<b>12</b>	97	2
<b>13</b>	95	1
<b>14</b>	96	2
<b>15</b>	98	3
<b>16</b>	95	2
<b>17</b>	97	0
<b>18</b>	97	2
<b>19</b>	95	0
<b>20</b>	95	
<b>Promedio (mg/kg)</b>	97	
<b>Desviación Estándar</b>	1	
<b>Coefficiente de variación (%)</b>	1	
<b>r ASTM</b>	8,3	

Fuente: Elaboración propia, 2017

**Anexo 15. Estudio de repetibilidad para la mezcla N° 6 del lote de febrero**

<b>Lote</b>	<b>FEBRERO</b>	
<b>Mezcla 6 (% volumen)</b>	<b>queroseno</b>	<b>diésel</b>
	<b>50</b>	<b>50</b>
<b>Fecha de análisis</b>	<b>28/3/2017</b>	
<b>N° de Réplica</b>	<b>Concentración de Azufre</b>	<b>Diferencias entre</b>
	<b>Total (mg/kg)</b>	<b>sucesivas mediciones</b>
<b>1</b>	189	1
<b>2</b>	190	2
<b>3</b>	192	1
<b>4</b>	191	3
<b>5</b>	194	1
<b>6</b>	193	5
<b>7</b>	188	0
<b>8</b>	188	11
<b>9</b>	199	6
<b>10</b>	193	5
<b>11</b>	188	3
<b>12</b>	191	3
<b>13</b>	194	1
<b>14</b>	193	1
<b>15</b>	194	6
<b>16</b>	188	7
<b>17</b>	195	1
<b>18</b>	194	2
<b>19</b>	192	1
<b>20</b>	191	
<b>Promedio (mg/kg)</b>	192	
<b>Desviación Estándar</b>	3	
<b>Coefficiente de variación (%)</b>	2	
<b>r ASTM</b>	12,9	

Fuente: Elaboración propia, 2017

**Anexo 16. Estudio de repetibilidad para la mezcla N° 1 del lote de marzo**

<b>Lote</b>	<b>MARZO</b>	
<b>Mezcla 1 (% volumen)</b>	<b>queroseno</b>	<b>diésel</b>
	<b>5</b>	<b>95</b>
<b>Fecha de análisis</b>	<b>18/4/2017</b>	
<b>N° de Réplica</b>	<b>Concentración de Azufre</b>	<b>Diferencias entre</b>
	<b>Total (mg/kg)</b>	<b>sucesivas mediciones</b>
<b>1</b>	19	0
<b>2</b>	19	1
<b>3</b>	20	0
<b>4</b>	20	1
<b>5</b>	19	0
<b>6</b>	19	2
<b>7</b>	21	1
<b>8</b>	22	2
<b>9</b>	20	1
<b>10</b>	21	1
<b>11</b>	22	1
<b>12</b>	23	2
<b>13</b>	21	1
<b>14</b>	20	0
<b>15</b>	20	0
<b>16</b>	20	1
<b>17</b>	19	2
<b>18</b>	21	1
<b>19</b>	20	2
<b>20</b>	22	
<b>Promedio (mg/kg)</b>	20	
<b>Desviación Estándar</b>	1	
<b>Coefficiente de variación (%)</b>	6	
<b>r ASTM</b>	3,0	

Fuente: Elaboración propia, 2017

**Anexo 17. Estudio de repetibilidad para la mezcla N° 2 del lote de marzo**

<b>Lote</b>	<b>MARZO</b>	
<b>Mezcla 2 (% volumen)</b>	<b>queroseno</b>	<b>diésel</b>
	<b>10</b>	<b>90</b>
<b>Fecha de análisis</b>	<b>19/4/2017</b>	
<b>N° de Réplica</b>	<b>Concentración de Azufre</b>	<b>Diferencias entre</b>
	<b>Total (mg/kg)</b>	<b>sucesivas mediciones</b>
<b>1</b>	33	2
<b>2</b>	35	1
<b>3</b>	34	1
<b>4</b>	33	2
<b>5</b>	35	3
<b>6</b>	32	2
<b>7</b>	30	3
<b>8</b>	33	1
<b>9</b>	34	1
<b>10</b>	35	1
<b>11</b>	34	1
<b>12</b>	35	0
<b>13</b>	35	2
<b>14</b>	33	1
<b>15</b>	32	0
<b>16</b>	32	0
<b>17</b>	32	0
<b>18</b>	32	0
<b>19</b>	32	1
<b>20</b>	31	
<b>Promedio (mg/kg)</b>	<b>33</b>	
<b>Desviación Estándar</b>	<b>2</b>	
<b>Coefficiente de variación (%)</b>	<b>4</b>	
<b>r ASTM</b>	<b>4,1</b>	

Fuente: Elaboración propia, 2017

**Anexo 18. Estudio de repetibilidad para la mezcla N° 3 del lote de marzo**

<b>Lote</b>	<b>MARZO</b>	
<b>Mezcla 3 (% volumen)</b>	<b>queroseno</b>	<b>diésel</b>
	<b>15</b>	<b>85</b>
<b>Fecha de análisis</b>	<b>19/4/2017</b>	
<b>N° de Réplica</b>	<b>Concentración de Azufre</b>	<b>Diferencias entre</b>
	<b>Total (mg/kg)</b>	<b>sucesivas mediciones</b>
<b>1</b>	46	3
<b>2</b>	49	0
<b>3</b>	49	1
<b>4</b>	48	2
<b>5</b>	50	3
<b>6</b>	53	2
<b>7</b>	51	0
<b>8</b>	51	3
<b>9</b>	48	0
<b>10</b>	48	1
<b>11</b>	47	2
<b>12</b>	49	1
<b>13</b>	50	2
<b>14</b>	48	2
<b>15</b>	50	2
<b>16</b>	48	1
<b>17</b>	49	4
<b>18</b>	53	2
<b>19</b>	51	1
<b>20</b>	50	
<b>Promedio (mg/kg)</b>	49	
<b>Desviación Estándar</b>	2	
<b>Coefficiente de variación (%)</b>	4	
<b>r ASTM</b>	5,4	

Fuente: Elaboración propia, 2017

**Anexo 19. Estudio de repetibilidad para la mezcla N° 4 del lote de marzo**

<b>Lote</b>	<b>MARZO</b>	
<b>Mezcla 4 (% volumen)</b>	<b>queroseno</b>	<b>diésel</b>
	<b>20</b>	<b>80</b>
<b>Fecha de análisis</b>	<b>3/5/2017</b>	
<b>N° de Réplica</b>	<b>Concentración de Azufre</b>	<b>Diferencias entre</b>
	<b>Total (mg/kg)</b>	<b>sucesivas mediciones</b>
<b>1</b>	64	0
<b>2</b>	64	0
<b>3</b>	64	1
<b>4</b>	63	3
<b>5</b>	66	1
<b>6</b>	65	2
<b>7</b>	63	4
<b>8</b>	67	0
<b>9</b>	67	0
<b>10</b>	67	3
<b>11</b>	64	0
<b>12</b>	64	2
<b>13</b>	66	3
<b>14</b>	63	2
<b>15</b>	65	1
<b>16</b>	66	3
<b>17</b>	63	0
<b>18</b>	63	0
<b>19</b>	63	1
<b>20</b>	64	
<b>Promedio (mg/kg)</b>	65	
<b>Desviación Estándar</b>	2	
<b>Coefficiente de variación (%)</b>	2	
<b>r ASTM</b>	6,4	

Fuente: Elaboración propia, 2017

**Anexo 20. Estudio de repetibilidad para la mezcla N° 5 del lote de marzo**

<b>Lote</b>	<b>MARZO</b>	
<b>Mezcla 5 (% volumen)</b>	<b>queroseno</b>	<b>diésel</b>
	<b>25</b>	<b>75</b>
<b>Fecha de análisis</b>	<b>8/5/2017</b>	
<b>N° de Réplica</b>	<b>Concentración de Azufre</b>	<b>Diferencias entre</b>
	<b>Total (mg/kg)</b>	<b>sucesivas mediciones</b>
<b>1</b>	78	4
<b>2</b>	82	3
<b>3</b>	79	2
<b>4</b>	81	2
<b>5</b>	79	0
<b>6</b>	79	0
<b>7</b>	79	0
<b>8</b>	79	0
<b>9</b>	79	1
<b>10</b>	80	0
<b>11</b>	80	5
<b>12</b>	85	5
<b>13</b>	80	0
<b>14</b>	80	1
<b>15</b>	81	1
<b>16</b>	80	1
<b>17</b>	79	0
<b>18</b>	79	0
<b>19</b>	79	0
<b>20</b>	79	
<b>Promedio (mg/kg)</b>	80	
<b>Desviación Estándar</b>	2	
<b>Coefficiente de variación (%)</b>	2	
<b>r ASTM</b>	7,3	

Fuente: Elaboración propia, 2017

**Anexo 21. Estudio de repetibilidad para la mezcla N° 6 del lote de marzo**

<b>Lote</b>	<b>MARZO</b>	
<b>Mezcla 6 (% volumen)</b>	<b>queroseno</b>	<b>diésel</b>
	<b>50</b>	<b>50</b>
<b>Fecha de análisis</b>	<b>8/5/2017</b>	
<b>N° de Réplica</b>	<b>Concentración de Azufre</b>	<b>Diferencias entre</b>
	<b>Total (mg/kg)</b>	<b>sucesivas mediciones</b>
<b>1</b>	156	1
<b>2</b>	155	4
<b>3</b>	159	2
<b>4</b>	161	5
<b>5</b>	156	2
<b>6</b>	158	2
<b>7</b>	160	3
<b>8</b>	157	3
<b>9</b>	160	3
<b>10</b>	157	1
<b>11</b>	158	0
<b>12</b>	158	1
<b>13</b>	159	2
<b>14</b>	161	2
<b>15</b>	159	1
<b>16</b>	158	2
<b>17</b>	160	2
<b>18</b>	158	2
<b>19</b>	160	1
<b>20</b>	159	
<b>Promedio (mg/kg)</b>	158	
<b>Desviación Estándar</b>	2	
<b>Coefficiente de variación (%)</b>	1	
<b>r ASTM</b>	11,4	

Fuente: Elaboración propia, 2017

## Anexo 22. ANOVA de un factor y prueba Tukey para los tres lotes de queroseno analizados

### ANOVA unidireccional: Conc. de S (mg/kg) vs. Queroseno

#### Método

Hipótesis nula            Todas las medias son iguales  
 Hipótesis alterna        Por lo menos una media es diferente  
 Nivel de significancia    $\alpha = 0,05$

Se presupuso igualdad de varianzas para el análisis.

#### Información del factor

Factor	Niveles	Valores
Queroseno	3	1; 2; 3

#### Análisis de Varianza

Fuente	GL	SC	Sec.	Contribución	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Queroseno	2	547731		99,48%	547731	273866	5501,34	0,000
Error	57	2838		0,52%	2838	50		
Total	59	550569		100,00%				

#### Resumen del modelo

S	R-cuad.	R-cuad. (ajustado)	PRESS	R-cuad. (pred)
7,05561	99,48%	99,47%	3144,10	99,43%

#### Medias

Queroseno	N	Media	Desv.Est.	IC de 95%
1	20	555,10	8,31	(551,94; 558,26)
2	20	396,35	6,52	(393,19; 399,51)
3	20	326,80	6,15	(323,64; 329,96)

Desv.Est. agrupada = 7,05561

### Comparaciones en parejas de Tukey

Agrupar información utilizando el método de Tukey y una confianza de 95%

Queroseno	N	Media	Agrupación
1	20	555,10	A
2	20	396,35	B
3	20	326,80	C

Las medias que no comparten una letra son significativamente diferentes.

## Anexo 23. ANOVA de un factor y prueba Tukey para la mezcla 2, de los tres lotes en estudio

### ANOVA unidireccional: Conc. de S (mg/kg) vs. Mezcla 10-90

#### Método

Hipótesis nula                    Todas las medias son iguales  
 Hipótesis alterna                Por lo menos una media es diferente  
 Nivel de significancia  $\alpha = 0,05$

Se presupuso igualdad de varianzas para el análisis.

#### Información del factor

Factor	Niveles	Valores
Mezcla 10-90	3	1; 2; 3

#### Análisis de Varianza

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Mezcla 10-90	2	5053,3	2526,65	1293,97	0,000
Error	57	111,3	1,95		
Total	59	5164,6			

#### Resumen del modelo

S	R-cuad.	R-cuad. (ajustado)	R-cuad. (pred)
1,39737	97,84%	97,77%	97,61%

#### Medias

Mezcla	N	Media	Desv.Est.	IC de 95%
10-90				
1	20	55,350	1,461	(54,724; 55,976)
2	20	41,450	1,234	(40,824; 42,076)
3	20	33,100	1,483	(32,474; 33,726)

Desv.Est. agrupada = 1,39737

### Comparaciones en parejas de Tukey

Agrupar información utilizando el método de Tukey y una confianza de 95%

Mezcla	N	Media	Agrupación
10-90			
1	20	55,350	A
2	20	41,450	B
3	20	33,100	C

Las medias que no comparten una letra son significativamente diferentes.

## Anexo 24. ANOVA de un factor y prueba Tukey para la mezcla 3, de los tres lotes en estudio

### ANOVA unidireccional: Conc. de S (mg/kg) vs. Mezcla 15-85

Método

Hipótesis nula            Todas las medias son iguales  
 Hipótesis alterna        Por lo menos una media es diferente  
 Nivel de significancia  $\alpha = 0,05$

Se presupuso igualdad de varianzas para el análisis.

Información del factor

Factor	Niveles	Valores
Mezcla 15-85	3	1; 2; 3

Análisis de Varianza

Fuente	GL	SC Sec.	Contribución	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Mezcla 15-85	2	12678,6	99,02%	12678,6	6339,32	2878,06	0,000
Error	57	125,6	0,98%	125,6	2,20		
Total	59	12804,2	100,00%				

Resumen del modelo

S	R-cuad.	R-cuad. (ajustado)	PRESS	R-cuad. (pred)
1,48413	99,02%	98,99%	139,114	98,91%

Medias

Mezcla	N	Media	Desv.Est.	IC de 95%
15-85				
1	20	84,250	1,251	(83,585; 84,915)
2	20	60,500	1,318	(59,835; 61,165)
3	20	49,400	1,818	(48,735; 50,065)

Desv.Est. agrupada = 1,48413

### Comparaciones en parejas de Tukey

Agrupar información utilizando el método de Tukey y una confianza de 95%

Mezcla	N	Media	Agrupación
15-85			
1	20	84,250	A
2	20	60,500	B
3	20	49,400	C

Las medias que no comparten una letra son significativamente diferentes.

## Anexo 25. ANOVA de un factor y prueba Tukey para la mezcla 4, de los tres lotes en estudio

### ANOVA unidireccional: Conc. de S (mg/kg) vs. Mezcla 20-80

Método

Hipótesis nula                    Todas las medias son iguales  
 Hipótesis alterna                Por lo menos una media es diferente  
 Nivel de significancia         $\alpha = 0,05$

Se presupuso igualdad de varianzas para el análisis.

Información del factor

Factor	Niveles	Valores
Mezcla 20-80	3	1; 2; 3

Análisis de Varianza

Fuente	GL	SC Sec.	Contribución	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Mezcla 20-80	2	16681,2	99,32%	16681,2	8340,62	4188,68	0,000
Error	57	113,5	0,68%	113,5	1,99		
Total	59	16794,7	100,00%				

Resumen del modelo

S	R-cuad.	R-cuad. (ajustado)	PRESS	R-cuad. (pred)
1,41111	99,32%	99,30%	125,762	99,25%

Medias

Mezcla	N	Media	Desv.Est.	IC de 95%
20-80				
1	20	104,750	1,585	(104,118; 105,382)
2	20	78,400	1,142	( 77,768; 79,032)
3	20	64,550	1,468	( 63,918; 65,182)

Desv.Est. agrupada = 1,41111

### Comparaciones en parejas de Tukey

Agrupar información utilizando el método de Tukey y una confianza de 95%

Mezcla	N	Media	Agrupación
20-80			
1	20	104,750	A
2	20	78,400	B
3	20	64,550	C

Las medias que no comparten una letra son significativamente diferentes.

## Anexo 26. ANOVA de un factor y prueba Tukey para la mezcla 5, de los tres lotes en estudio

### ANOVA unidireccional: Conc. de S (mg/kg) vs. Mezcla 25-75

#### Método

Hipótesis nula                    Todas las medias son iguales  
 Hipótesis alterna                Por lo menos una media es diferente  
 Nivel de significancia         $\alpha = 0,05$

Se presupuso igualdad de varianzas para el análisis.

#### Información del factor

Factor	Niveles	Valores
Mezcla 25-75	3	1; 2; 3

#### Análisis de Varianza

Fuente	GL	SC Sec.	Contribución	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Mezcla 25-75	2	27727,4	99,60%	27727,4	13863,7	7008,71	0,000
Error	57	112,8	0,40%	112,8	2,0		
Total	59	27840,2	100,00%				

#### Resumen del modelo

S	R-cuad. (ajustado)	R-cuad. (pred)	PRESS
1,40644	99,60%	99,58%	124,931

#### Medias

Mezcla	N	Media	Desv.Est.	IC de 95%
25-75				
1	20	131,500	1,469	(130,870; 132,130)
2	20	96,800	1,196	( 96,170; 97,430)
3	20	79,850	1,531	( 79,220; 80,480)

Desv.Est. agrupada = 1,40644

### Comparaciones en parejas de Tukey

Agrupar información utilizando el método de Tukey y una confianza de 95%

Mezcla	N	Media	Agrupación
25-75			
1	20	131,500	A
2	20	96,800	B
3	20	79,850	C

Las medias que no comparten una letra son significativamente diferentes.

## Anexo 27. ANOVA de un factor y prueba Tukey para la mezcla 6, de los tres lotes en estudio

### ANOVA unidireccional: Conc. de S (mg/kg) vs. Mezcla 50-50

Método

Hipótesis nula            Todas las medias son iguales  
 Hipótesis alterna        Por lo menos una media es diferente  
 Nivel de significancia    $\alpha = 0,05$

Se presupuso igualdad de varianzas para el análisis.

Información del factor

Factor	Niveles	Valores
Mezcla 50-50	3	1; 2; 3

Análisis de Varianza

Fuente	GL	SC Sec.	Contribución	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Mezcla 50-50	2	119756	99,69%	119756	59878,2	9267,06	0,000
Error	57	368	0,31%	368	6,5		
Total	59	120125	100,00%				

Resumen del modelo

S	R-cuad.	R-cuad. (ajustado)	PRESS	R-cuad. (pred)
2,54193	99,69%	99,68%	408,089	99,66%

Medias

Mezcla	N	Media	Desv.Est.	IC de 95%
50-50				
1	20	265,400	2,891	(264,262; 266,538)
2	20	191,850	2,870	(190,712; 192,988)
3	20	158,450	1,669	(157,312; 159,588)

Desv.Est. agrupada = 2,54193

### Comparaciones en parejas de Tukey

Agrupar información utilizando el método de Tukey y una confianza de 95%

Mezcla	N	Media	Agrupación
50-50			
1	20	265,400	A
2	20	191,850	B
3	20	158,450	C

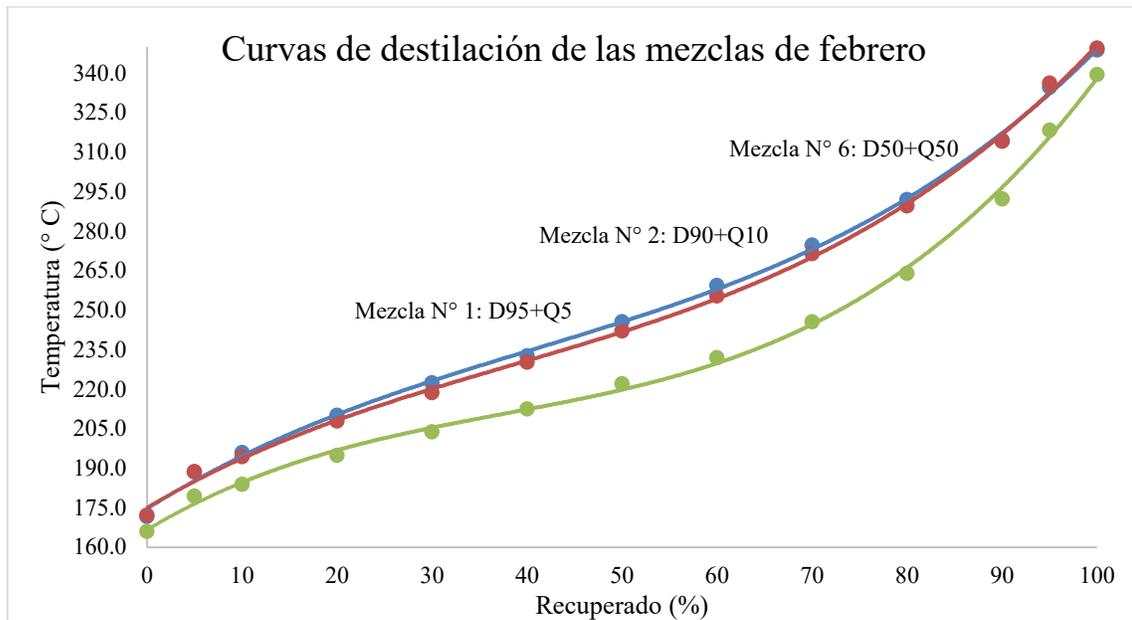
Las medias que no comparten una letra son significativamente diferentes.

**Anexo 28. Resultados obtenidos de la Curva de destilación para las mezclas 1, 2 y 6 del mes de febrero**

Recuperado (%)	Temperatura (° C)		
	Mezcla D95+Q5	Mezcla D90+Q10	Mezcla D50+Q50
0	171,6	172,1	165,9
5	188,5	188,7	179,3
10	195,9	194,3	183,8
20	210,0	207,8	194,8
30	222,3	218,6	203,8
40	232,6	230,2	212,4
50	245,5	242,0	222,0
60	259,3	255,3	231,9
70	274,7	271,4	245,5
80	291,9	289,5	263,9
90	<b>314,4</b>	<b>314,0</b>	<b>292,2</b>
95	334,6	336,2	318,3
100	348,7	349,5	339,4

Fuente: Elaboración propia, 2017

**Anexo 29. Temperatura de destilación para las mezclas 1, 2 y 6 del mes de febrero**



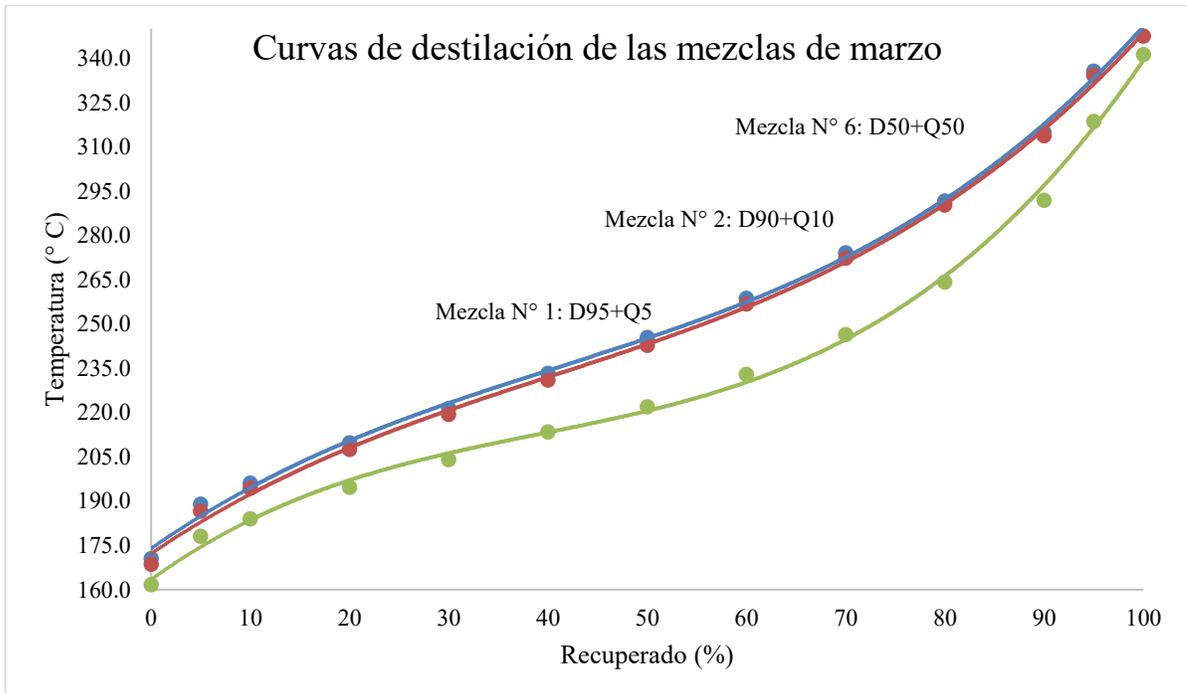
Fuente: Elaboración propia, 2017

**Anexo 30. Resultados obtenidos de la Curva de destilación para las mezclas 1, 2 y 6 del mes marzo**

<b>% Recuperado</b>	<b>Temperatura (° C)</b>		
	<b>Mezcla D95+Q5</b>	<b>Mezcla D90+Q10</b>	<b>Mezcla D50+Q50</b>
<b>0</b>	170,5	168,6	161,7
<b>5</b>	189,0	186,6	178,1
<b>10</b>	196,1	194,4	184,0
<b>20</b>	209,8	207,5	194,7
<b>30</b>	221,4	219,4	204,1
<b>40</b>	233,3	231,0	213,4
<b>50</b>	245,4	242,8	222,0
<b>60</b>	258,7	256,8	233,0
<b>70</b>	274,1	272,3	246,4
<b>80</b>	291,7	290,3	264,2
<b>90</b>	<b>314,8</b>	<b>313,8</b>	<b>291,9</b>
<b>95</b>	335,6	334,2	318,6
<b>100</b>	350,6	347,5	341,3

Fuente: Elaboración propia, 2017

**Anexo 31. Temperatura de destilación para las mezclas 1, 2 y 6 del mes de marzo**



**Fuente: Elaboración propia, 2017**

