

UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS ESPE-L

CARRERA DE INGENIERÍA EN PETROQUÍMICA

DESARROLLO Y VALIDACIÓN DE MÉTODO DE ÍNDICE DE SEPARACIÓN DE AGUA BAJO LA NORMA ASTM D3948 EN EL CENTRO NACIONAL DE CONTROL Y CALIDAD DE HIDROCARBUROS DE LA AGENCIA DE REGULACIÓN Y CONTROL HIDROCARBURÍFERO

AUTOR: GUANOTASIG CALERO, EDWIN MESIAS

DIRECTOR: MSc. LUNA ORTIZ, EDUARDO DAVID



CONTENIDO

INTRODUCCIÓN

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

ANÁLISIS DE RESULTADOS

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES



CENTRO NACIONAL DE CONTROL Y CALIDAD DE HIDROCARBUROS (CNCCH)





CENTRO NACIONAL DE CONTROL Y CALIDAD DE HIDROCARBUROS (CNCCH)



OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

- Validar el método de índice de separación de agua de Jet A-1 bajo la norma ASTM D3948 mediante el uso de material de referencia certificado y muestras de Jet A-1.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desarrollar el procedimiento técnico a seguir para la realización del ensayo experimental que permita la optimización del proceso de medición de índice de separación de agua (MSEP) y disminuya errores.
- Determinar la precisión del equipo MicroSep MARK X mediante el uso de muestras de Jet A-1 obtenidas en el Terminal Beaterio de Combustibles Quito aplicando un diseño de bloques al azar.
- Comprobar la veracidad del equipo MicroSep MARK X utilizando el material de referencia certificado MRI/JF/02/P para calcular el porcentaje de recuperación.
- Determinar la incertidumbre del método de índice de separación de agua (MSEP) mediante el método de la Guía de Estimación de Incertidumbre de Medición (GUM).
- Crear cartas de control y curvas de calibración del método de índice de separación de agua (MSEP) para su uso en el aseguramiento de la validez de resultados del Centro Nacional de Control y Calidad de Hidrocarburos (CNCCH).

INTRODUCCIÓN

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

ANÁLISIS DE RESULTADOS

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Obtención de muestras de combustible Jet A-1

Muestreo de Jet A-1 para rango alto



Muestreo de Jet A-1 para rango bajo



MicroSep MARK X y kit de ensayo



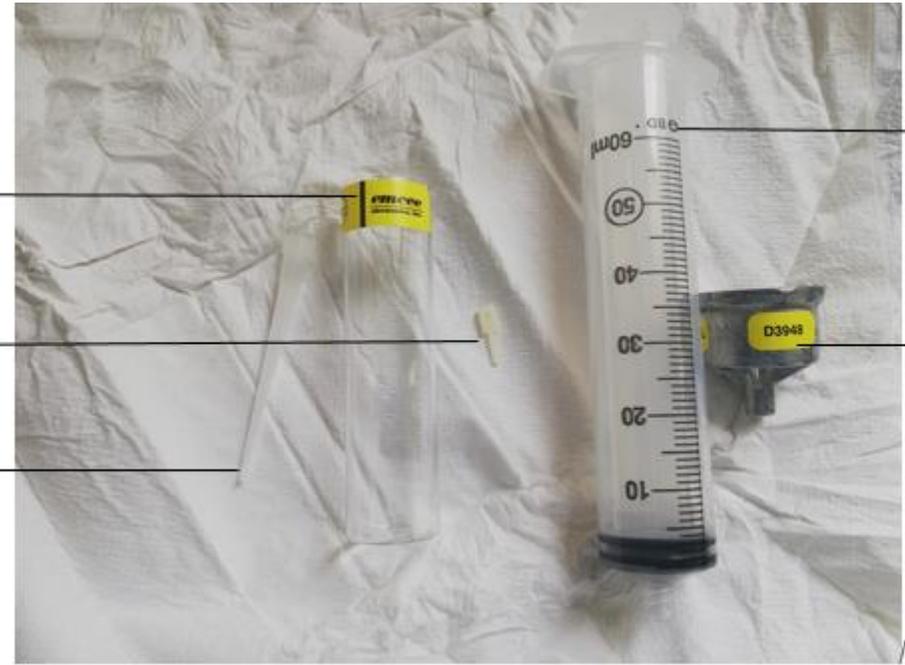
Mecanismo expulsor

Eje y propulsor

Pantalla

Panel de control

Turbidímetro



Vial

Tapón

Punta de pipeta

Jeringa

Filtro Alomicel

Plan de validación

Objeto de la validación

Objeto	Descripción
Método de referencia	ASTM D-3948
Matriz	Jet A-1
Alcance del método	Determinar el índice de separación de agua en muestras de Jet A-1 utilizando el equipo MicroSep Mark X en las instalaciones del CNCCH.
Analito de interés	Valor numérico que indica la facilidad de separar agua emulsionada del combustible por coalescencia en el intervalo de 85 a 99 por el método de transmisión de luz para la determinación de agua no fusionada en los combustibles de turbinas de aviación.
Unidades	-

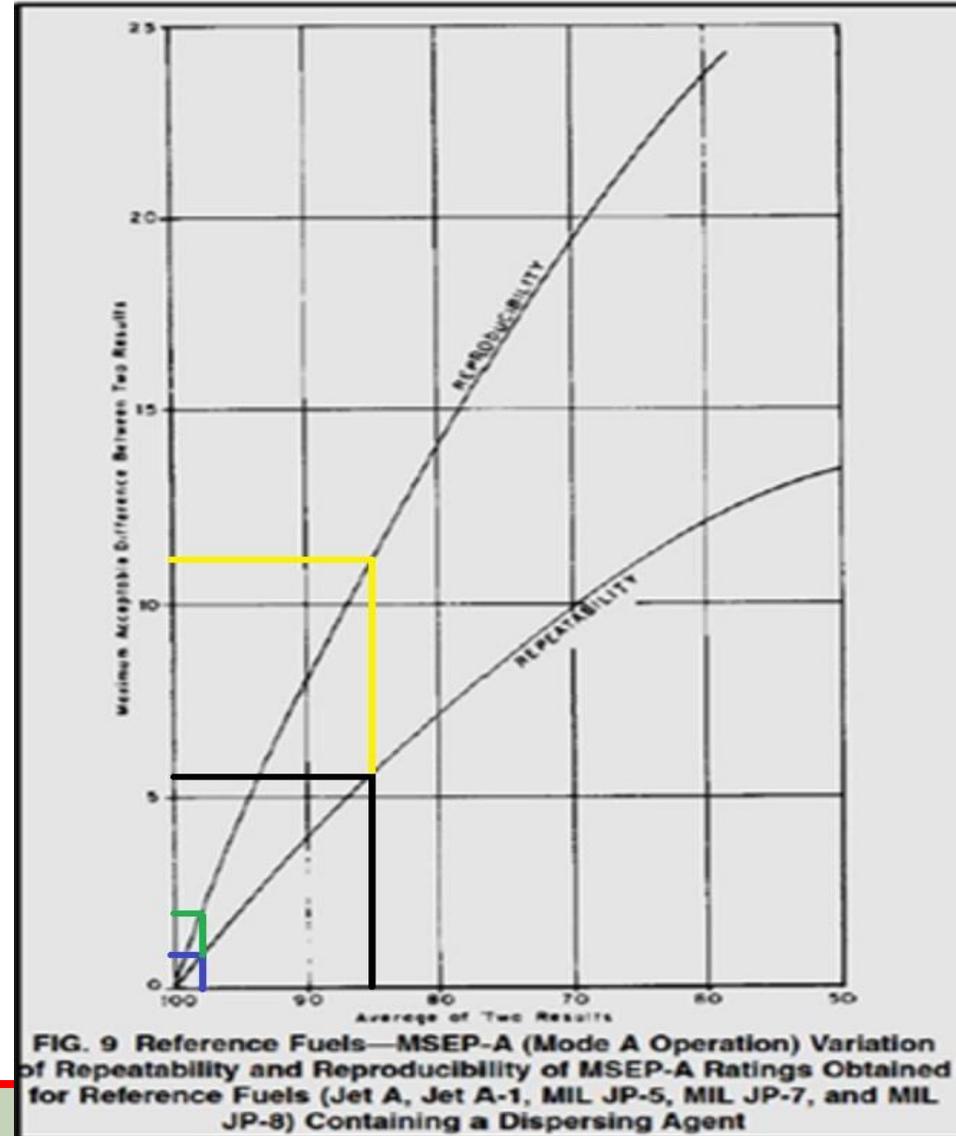
Nota: Obtenido de la Unidad del Centro Nacional de Control y Calidad de Hidrocarburos (UCNCCH) – Agencia de Regulación y Control de Energía y Recursos Naturales no Renovables (ARCERNR), 2019.

Parámetros de desempeño

Parámetro	Objetivo de validación
Intervalo de trabajo	[85 – 99]
Repetibilidad	Repetibilidad (85) \leq 8.3% Repetibilidad (99) \leq 1.4%
Precisión intermedia	Reproducibilidad (85) \leq 17.3% Reproducibilidad (99) \leq 2.9%
Veracidad	(95-105) % Recuperación
Incertidumbre	U% \leq 5%

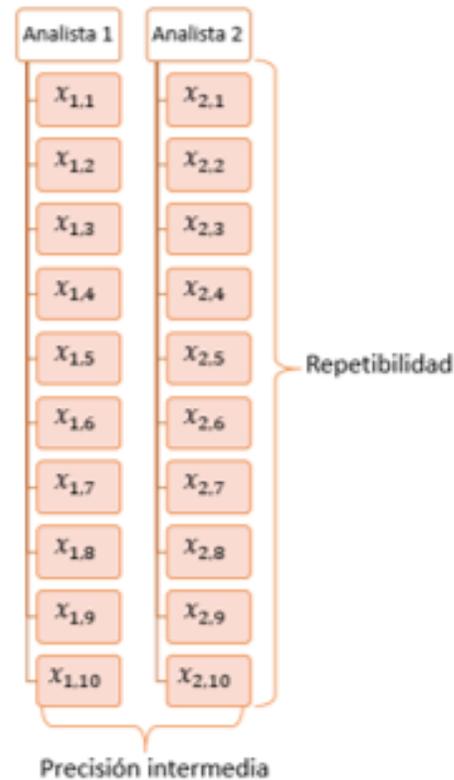
Nota: Obtenido de la Unidad del Centro Nacional de Control y Calidad de Hidrocarburos (UCNCCH) – Agencia de Regulación y Control de Energía y Recursos Naturales no Renovables (ARCERNR), 2019.

Plan de validación



Diseño experimental

Diseño experimental para la precisión



Diseño experimental para la veracidad

Para la validación del método de índice de separación de agua (MSEP) se realizaron 10 medidas del material de referencia MRI/JF/02/P con un valor de referencia de 97 ± 2 , las medidas son realizadas por un solo analista y se determina la veracidad del equipo mediante el cálculo del porcentaje de recuperación el mismo que debe encontrarse dentro del intervalo propuesto en el plan de validación (98 – 102 %)

Datos experimentales

Datos experimentales rango bajo

Repeticiones	Analista 1	Analista 2
1	91	89
2	89	80
3	93	89
4	86	80
5	85	88
6	93	84
7	85	90
8	86	86
9	86	82
10	80	87

Datos experimentales rango alto

Repeticiones	Analista 1	Analista 2
1	93	95
2	97	94
3	97	93
4	95	93
5	95	95
6	94	93
7	94	94
8	95	96
9	94	93
10	94	95

Datos experimentales

Porcentaje de recuperación para veracidad

Repeticiones	Valor medido	% Recuperación
1	99	102,06
2	97	100
3	98	101,03
4	99	102,06
5	98	101,03
6	98	101,03
7	98	101,03
8	97	100
9	99	102,06
10	97	100
Promedio	98	101,03
Desviación estándar	0,8165	

Estimación de la incertidumbre

Diagrama de Ishikawa



$$\mu_{cMSEP} = \sqrt{\mu_{MRC}^2 + \mu_{Equipo}^2 + \mu_{Analista}^2}$$

Promedio:

$$\bar{y}_{ij} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^{n_{ij}} y_{ijk}$$

Desviación estándar:

$$s_{ij} = \sqrt{\frac{1}{n_{ij} - 1} \sum_{k=1}^{n_{ij}} (y_{ijk} - \bar{y}_{ij})^2}$$

Incertidumbre Tipo A (reproducibilidad):

$$\mu_{REC} = s_{REP}$$

Incertidumbre Tipo B (veracidad):

$$\mu_{REC} = \frac{s_{REC}}{n}$$

Incertidumbre Tipo B (certificado):

$$\mu_{CERT} = \frac{U}{k}$$

Incertidumbre Tipo B (resolución):

$$\mu_{RES} = \frac{RES}{\sqrt{12}}$$

Incertidumbre combinada:

$$\mu_c = \sqrt{\mu_1^2 + \mu_2^2 + \mu_3^2 + \mu_4^2}$$

Incertidumbre expandida

$$U = \mu_c * k$$

Incertidumbre expandida relativa:

$$U(\%) = \frac{U}{\bar{x}} * 100$$

INTRODUCCIÓN

METODOLOGÍA

ANÁLISIS DE RESULTADOS

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Diseño ANOVA y Prueba F

Diseño de bloques al azar para rango bajo

Origen de variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrados medios	Fo	Valor crítico F
Entre grupos	18,05	1	18,05	1,1649	4,413
Dentro de grupos	278,9	18	15,4944		
Total	296,95	19			

Diseño de bloques al azar para rango alto

Origen de variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrados medios	Fo	Valor crítico F
Entre grupos	2,45	1	2,45	1,6641	4,413
Dentro de grupos	26,5	18	1,47222		
Total	28,95	19			

Parámetros de desempeño

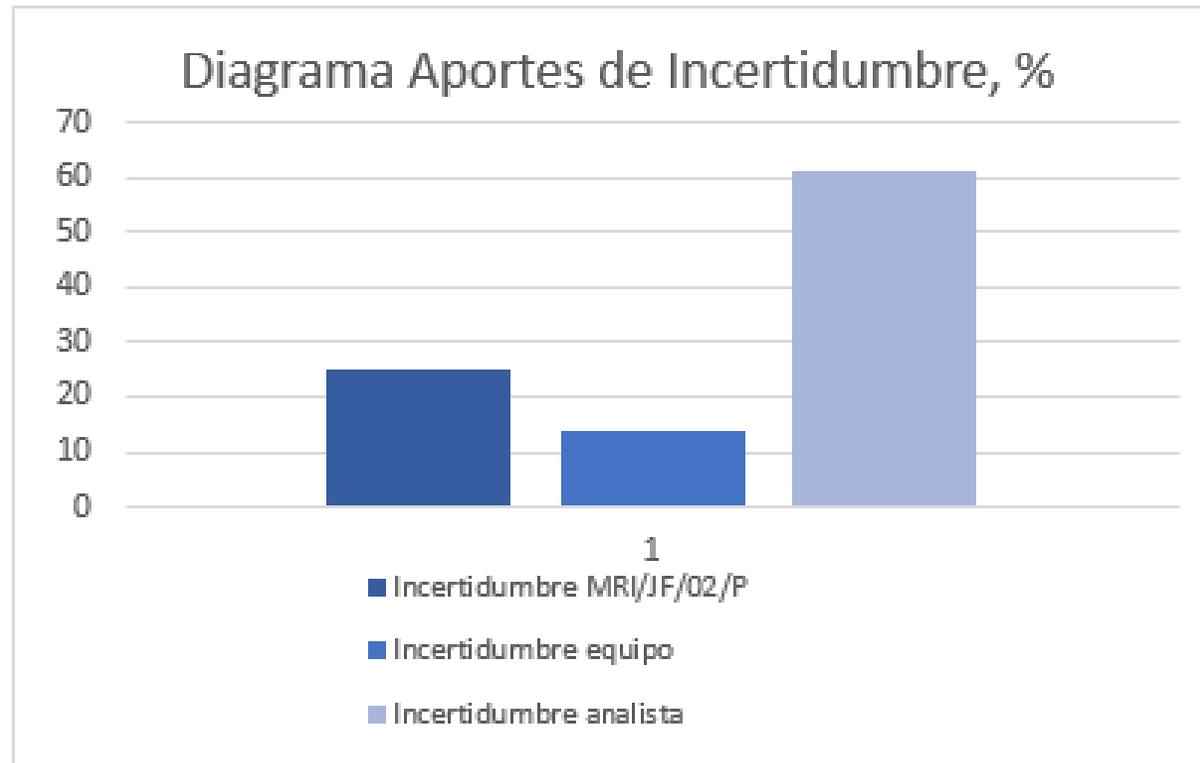
Parámetros de desempeño rango bajo

Parámetro	Símbolo	Magnitud
Varianza por repetibilidad	S_r^2	15,492
Varianza por precisión intermedia	S_R^2	18,054
Desviación estándar por repetibilidad	S_r	3,936
Desviación estándar por precisión intermedia	S_R	4,249
Coefficiente de variación por repetibilidad	$\%CV_r$	4,553
Coefficiente de variación por precisión intermedia	$\%CV_R$	4,914

Parámetros de desempeño rango alto

Parámetro	Símbolo	Magnitud
Varianza por repetibilidad	S_r^2	1,471
Varianza por precisión intermedia	S_R^2	2,450
Desviación estándar por repetibilidad	S_r	1,213
Desviación estándar por precisión intermedia	S_R	1,565
Coefficiente de variación por repetibilidad	$\%CV_r$	1,284
Coefficiente de variación por precisión intermedia	$\%CV_R$	1,657
Porcentaje de recuperación	$\% Rec$	101,03
Incertidumbre expandida	U	4,0047
% de Incertidumbre	$\%U$	4,24

Diagrama de aportes de incertidumbre



Declaración de validación del método

Declaración de validación del método

Parámetro	Objetivo de validación	Resultados de validación	Evaluación cumplimiento
Intervalo de Trabajo	85 - 99	85 - 99	CUMPLE
Veracidad	98 - 102 %R	101,031%	CUMPLE
Repetibilidad	Repetibilidad (85) \leq 8.3%	Repetibilidad (85) \leq 4.55%	CUMPLE
	Repetibilidad (99) \leq 1.4%	Repetibilidad (99) \leq 1.28%	
Precisión Intermedia	Reproducibilidad (85) \leq 17.3%	Reproducibilidad (85) \leq 4.91%	CUMPLE
	Reproducibilidad (99) \leq 2.9%	Reproducibilidad (99) \leq 1.65%	
Incertidumbre	U% \leq 5 %	4,23%	CUMPLE

INTRODUCCIÓN

METODOLOGÍA

ANÁLISIS DE RESULTADOS

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Conclusiones

- El procedimiento técnico de Índice de Separación de Agua (MSEP) para muestras de Jet A-1 se desarrolló con base a lo que establece la Norma ASTM D3948, dentro del procedimiento consta lo siguiente: las verificaciones a considerar previo a la realización del ensayo, los pasos a seguir para analizar cada muestra y los registros técnicos que se deben utilizar para guardar los datos y garantizar la calidad, también se establece que cada 8 muestras se debe realizar una repetición y al menos una vez al año se debe participar en una comparación interlaboratorios para el aseguramiento de la validez, dicho procedimiento fue diseñado para disminuir errores y consta en el sistema de gestión de calidad del Centro Nacional de Control y Calidad de Hidrocarburos para su adecuado manejo en los ensayos.

Conclusiones

- Los coeficientes de variación de repetibilidad son de 4,55% y 1,28% para rango bajo y alto respectivamente, mientras que para precisión intermedia se tienen valores de 4,91% en rango bajo y 1,65% en rango alto, estos valores son inferiores a los reportados en el plan de validación del método. Siguiendo los parámetros de acreditación del Servicio de Acreditación Ecuatoriano (SAE) se demuestra que la repetibilidad y precisión intermedia del método de índice de separación de agua (MSEP) cumplen satisfactoriamente los requisitos de validación en los rangos previamente establecidos.

Conclusiones

- Los valores de coeficientes de variación de repetibilidad y precisión intermedia son mayores en el límite inferior de 85, y menores en el límite superior de 99 para el método de índice de separación de agua (MSEP). Esto debido a que en la Norma ASTM D-3948, se establece que para un valor de 85 se permite una amplia variación de datos entre repeticiones por la presencia de surfactantes o impurezas en el combustible. Para un valor de 99 al tratarse de un combustible considerado limpio, con poca o casi nula presencia de impurezas, la variación permitida por la Norma ASTM D-3948 es mínima. Así pues, mediante los valores de coeficiente de variación calculados se comprueba que en el rango bajo (85) existe mayor variación que en el rango alto (99), tal como se encuentra estipulado en la Norma ASTM D-3948.

Conclusiones

- Para la validación de veracidad se realizan ensayos con el material de referencia MRI/JF/02/P con un valor de 97 ± 2 , se obtienen datos con un valor mínimo de 97 y máximo de 99, verificando así que el intervalo de trabajo detallado en el material de referencia es correcto. Inicialmente en el plan de validación, según lo requerido por el Servicio de Acreditación Ecuatoriano (SAE), se había estipulado que para veracidad el intervalo permitido para el porcentaje de recuperación era entre 98 – 102%. Al calcular el porcentaje de recuperación promedio con las mediciones efectuadas del material de referencia se obtiene un valor de 101,03%, el mismo que se encuentra dentro del intervalo permitido reportado inicialmente. Es por eso que el método de índice de separación de agua (MSEP) cumple satisfactoriamente con el parámetro de veracidad, asegurando que tanto el equipo MicroSep MARK X como el material de referencia MRI/JF/02/P satisfacen los requerimientos de validación.

Conclusiones

- Para el cálculo de la incertidumbre de medida del método de índice de separación de agua (MSEP) se consideran 3 fuentes de incertidumbre: equipo, analistas y material de referencia. El cálculo se realiza con base a la Guía para la Estimación de Incertidumbre de Medición (GUM), y se obtiene un valor de 4,24%. El Servicio de Acreditación Ecuatoriano (SAE) dispone que para la validación de un método su incertidumbre de medida debe tener un valor ≤ 5 , se aprecia que la incertidumbre de medida calculada para el método de índice de separación de agua (MSEP) es menor a lo requerido, por lo que, el método cumple satisfactoriamente este parámetro y se declara como validado para seguir con el procedimiento de acreditación necesario.

Conclusiones

- Analizando cada una de las muestras de incertidumbre se concluye lo siguiente: los analistas aportan el mayor porcentaje a la incertidumbre de medida, esto debido al extenso proceso para el ensayo del índice de separación de agua con muchas manipulaciones por parte del analista, el material de referencia MRI/JF/02/P posee un intervalo de trabajo de ± 2 que se considera alto, esto hace que sea la segunda fuente de incertidumbre con mayor aporte y finalmente el equipo MicroSep MARK X que posee una incertidumbre de calibración de 1% y una resolución de 1 es la fuente de incertidumbre que menor aporta a la incertidumbre de medida, esto gracias a que el equipo mencionado fue calibrado antes de realizar los ensayos para la validación. Todas las fuentes de incertidumbre combinadas generan un valor de incertidumbre de medida de 4,24% como se había mencionado anteriormente, y a pesar de que cumple los parámetros de validación el valor de incertidumbre de medida calculado se considera relativamente alto.

Conclusiones

- Con base a lo que establecen las normas ASTM D-3948 y NTE INEN ISO/IEC 17025:2018 Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y de calibración y criterios de acreditación del Servicio de Acreditación Ecuatoriano (SAE), se crean las cartas de control y curvas de calibración para el material de referencia MRI/JF/02/P con el fin de asegurar la validez de los resultados emitidos. Las curvas de calibración a su vez sirven para la acreditación del método de índice de separación de agua (MSEP) ante el Servicio de Acreditación Ecuatoriano (SAE), y constan en el Sistema de Gestión de Calidad del Centro Nacional de Control y Calidad de Hidrocarburos (CNCCH).

Recomendaciones

- Determinar el índice de separación de agua (MSEP) para muestras de Jet A-1 empleando adecuadamente el procedimiento técnico de ensayo descrito en el Centro Nacional de Control y Calidad de Hidrocarburos (CNCCH) para disminuir errores.
- El analista debe asegurar que se cuente con todos los implementos personales de seguridad para la ejecución del ensayo como: mandil, guantes de nitrilo, mascarilla y otros que pudieran ser necesarios.
- Se debe precautelar la integridad del personal y las instalaciones dentro del Centro Nacional de Control y Calidad de Hidrocarburos, debido a que las muestras y materiales empleados tienen características inflamables y pueden ser una potencial fuente de ignición, evitando así daños físicos y materiales.

Recomendaciones

- Realizar la calibración periódica y el mantenimiento adecuado del equipo y los instrumentos de medición utilizados en el ensayo para garantizar la calidad del método mediante lo estipulado en el Sistema de Gestión de Calidad del Centro Nacional de Control y Calidad de Hidrocarburos
- Implementar sondas de medición dentro de la sala de análisis 2 para asegurar que las condiciones ambientales y de la muestra sean favorables para la realización del ensayo de índice de separación de agua (MSEP).
- Para la estimación de la incertidumbre se recomienda tomar en cuenta fuentes que estén relacionadas con el proceso de muestreo y almacenamiento de muestras de combustible Jet A-1, lo que permitirá mejorar la estimación de incertidumbre de medida.
- Se recomienda la adquisición de un material de referencia para rango bajo, esto permitirá calcular la veracidad y estimar la incertidumbre en el rango mencionado.

GRACIAS