



**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**

Guanotasig Calero, Edwin Mesias

Departamento de Ciencias de la Energía y Mecánica

Carrera de Ingeniería en Petroquímica

Trabajo de titulación, previo a la obtención del título de Ingeniero en Petroquímica

MSc. Luna Ortiz, Eduardo David

27 de agosto del 2020



ESPE
UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE ENERGÍA Y MECÁNICA

CARRERA DE INGENIERÍA EN PETROQUÍMICA

CERTIFICACIÓN

Certifico que el trabajo de titulación, “**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**” fue realizado por **Guanotasig Calero, Edwin Mesias** el mismo que ha sido revisado en su totalidad, analizado por la herramienta de verificación de similitud de contenido; por lo tanto cumple con los requisitos teóricos, científicos, técnicos, metodológicos y legales establecidos por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, razón por la cual me permito acreditar y autorizar para que lo sustente públicamente.

Latacunga, agosto de 2020

Una firma manuscrita en tinta azul que parece ser 'Eduardo David Luna Ortiz'.

MSc. Eduardo David Luna Ortiz

C.C.: 1802724912

DIRECTOR



ESPE
UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE ENERGÍA Y MECÁNICA

CARRERA DE INGENIERÍA EN PETROQUÍMICA

AUTORÍA DE RESPONSABILIDAD

Yo, **Guanotasig Calero, Edwin Mesias** con C.I. 0503068140, declaro que el contenido, ideas y criterios del trabajo de titulación: **“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”** es de mi autoría y responsabilidad, cumpliendo con los requisitos teóricos, científicos, técnicos, metodológicos y legales establecidos por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, respetando los derechos intelectuales de terceros y referenciando las citas bibliográficas. Consecuentemente el contenido de la investigación mencionada es veraz.

Latacunga, agosto de 2020

Una firma manuscrita en tinta azul que parece decir 'Edwin Mesias' con un número de identificación '6.0' a la derecha.

Guanotasig Calero Edwin Mesias

C.C. 0503068140

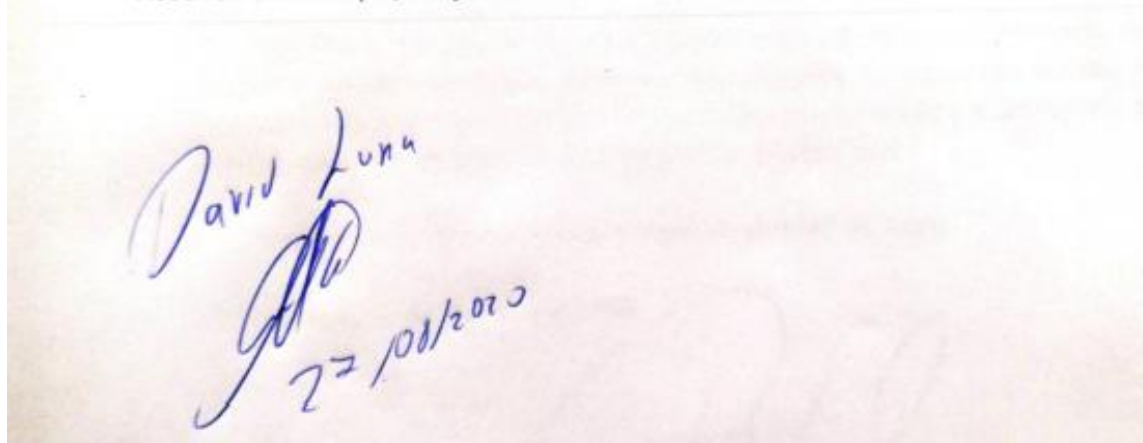
URKUND

Document Information

Analyzed document	Tesis_Guanotasig_Edwin_Final.docx (D78244065)
Submitted	8/27/2020 5:28:00 PM
Submitted by	Luna Ortiz Eduardo David
Submitter email	edluna@espe.edu.ec
Similarity	4%
Analysis address	edluna.espe@analysis.arkund.com

Sources included in the report

SA	Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE / Tesis_Guanotasig_Edwin_Validaci3n.pdf Document Tesis_Guanotasig_Edwin_Validaci3n.pdf (D78242357) Submitted by: edluna@espe.edu.ec Receiver: edluna.espe@analysis.arkund.com
-----------	---





ESPE
UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE ENERGÍA Y MECÁNICA

CARRERA DE INGENIERÍA EN PETROQUÍMICA

AUTORIZACIÓN DE PUBLICACIÓN

Yo, **Guanotasig Calero, Edwin Mesias** autorizo a la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE publicar el trabajo de titulación: **“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”** en el Repositorio Institucional, cuyo contenido, ideas y criterios son de mi responsabilidad.

Latacunga, agosto de 2020

Una firma manuscrita en tinta azul que parece decir 'Edwin Mesias'.

Guanotasig Calero Edwin Mesias

C.C. 0503068140

DEDICATORIA

A mis padres Manuel y Carmen, esto es el inicio de mi retribución por todo el esfuerzo y la confianza que han puesto en mí.

A mis hermanas Paola y Mishel, por estar conmigo y motivarme durante todo el tiempo que hemos compartido.

A mis sobrinos Belén, Daniel y Sara a quienes siempre brindaré mi apoyo incondicional y quienes alegran cada uno de mis días.

AGRADECIMIENTOS

A mis padres quienes siempre lucharon para que yo pudiera conseguir este logro, a mis hermanas que con su apoyo siempre me impulsaron a ser mejor cada día y a demás familiares que han sido parte de este proceso.

Un agradecimiento especial al Centro Nacional de Control y Calidad de Hidrocarburos que me abrieron las puertas y me dieron la oportunidad de realizar el proyecto, en especial a las ingenieras Jessica Freire, Jessenia Rojas, Adriana Pino y a la Lic. Melissa Albuja que me guiaron para poder concluir el proyecto.

A mis amigos quienes fueron parte de mi vida universitaria brindándome su apoyo compartiendo buenos momentos que siempre recordaré.

A Karen por brindarme su apoyo y sus consejos demostrándome que siempre existe oportunidad de mejorar.

A mi tutor, Ing. David Luna quien con su apoyo, conocimiento y tiempo brindado permitió que se realice este proyecto.

ÍNDICE DE CONTENIDO

CARÁTULA.....	1
CERTIFICACIÓN.....	2
AUTORÍA DE RESPONSABILIDAD	3
ANÁLISIS URKUND.....	4
AUTORIZACIÓN DE PUBLICACIÓN	5
DEDICATORIA.....	6
AGRADECIMIENTOS	7
ÍNDICE DE CONTENIDO	8
ÍNDICE DE TABLAS	12
ÍNDICE DE FIGURAS.....	13
ÍNDICE DE ECUACIONES	14
RESUMEN.....	16
ABSTRACT	17
CAPÍTULO I	18
1. INTRODUCCIÓN	18
1.1 Antecedentes	18
1.2 Planteamiento del problema	18
1.3 Justificación e importancia	19
1.4 Objetivos	20

1.4.1	Objetivo General	20
1.4.2	Objetivos Específicos	20
CAPÍTULO II		21
2.	FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA	21
2.1	Combustibles de avión	21
2.1.1	Jet A-1	21
2.1.2	Composición del Jet A-1	21
2.1.3	Propiedades del Jet A-1	22
2.1.4	Requisitos fisicoquímicos del Jet A-1.....	23
2.2	Norma ASTM D-3948 “Método de ensayo para la determinación de la separación de agua característica principal de los combustibles de turbina de avión por un separador portátil”	25
2.3	Microseparómetro Mark X.....	25
2.4	Validación	27
2.5	Parámetros de validación.....	27
2.6	Intervalo de trabajo.....	28
2.7	Precisión	28
2.7.1	Repetibilidad	28
2.7.2	Precisión intermedia.....	28
2.7.3	Reproducibilidad	28
2.8	Veracidad.....	28

	10
2.9 Incertidumbre	29
2.10 Material de referencia	29
CAPÍTULO III	30
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y CÁLCULOS	30
3.1 Plan de validación	30
3.1.1 Objeto de la validación	30
3.1.2 Parámetros de desempeño	31
3.1.3 Estructura del diseño experimental	31
3.2 Materiales y reactivos	33
3.2.1 Materiales	33
3.2.2 Reactivos	33
3.3 Datos técnicos y especificaciones	33
3.3.1 Microseparómetro Mark X.....	34
3.3.2 Pipeta.....	34
3.3.3 Material de referencia.....	35
3.4 Verificaciones antes de realizar el ensayo	35
3.5 Procedimiento técnico de ensayo	36
3.6 Datos experimentales	38
3.6.1 Datos experimentales para la veracidad.....	38
3.6.2 Datos experimentales para la precisión.....	39
3.7 Cálculos	40

	11
3.7.1 Cálculo de precisión.....	40
3.7.2 Estimación de la incertidumbre	46
3.7.3 Cuantificación de las fuentes de incertidumbre	48
CAPÍTULO IV	55
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	55
4.1 Diseño de bloques al azar para rango bajo.....	55
4.2 Diseño de bloques al azar para rango alto.....	55
4.3 Parámetros de desempeño calculados rango bajo.....	56
4.4 Parámetros de desempeño calculados rango alto.....	56
4.5 Declaración de validación del método	57
4.6 Análisis e interpretación de resultados	58
CAPÍTULO V	61
5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	61
5.1 Conclusiones.....	61
5.2 Recomendaciones.....	64
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	65
ANEXOS	68

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. <i>Requisitos fisicoquímicos del JET A-1</i>	24
Tabla 2. <i>Objeto de la validación</i>	30
Tabla 3. <i>Parámetros de desempeño</i>	31
Tabla 4. <i>Estructura del diseño experimental</i>	31
Tabla 5. <i>Especificaciones del Microseparómetro Mark X</i>	34
Tabla 6. <i>Especificaciones de la pipeta</i>	34
Tabla 7. <i>Especificaciones del material de referencia</i>	35
Tabla 8. <i>Datos experimentales para la veracidad</i>	38
Tabla 9. <i>Datos experimentales rango bajo</i>	39
Tabla 10. <i>Datos experimentales rango alto</i>	39
Tabla 11. <i>Porcentaje de recuperación para veracidad</i>	45
Tabla 12. <i>Diseño de bloques al azar para rango bajo</i>	55
Tabla 13. <i>Diseño de bloques al azar para rango alto</i>	55
Tabla 14. <i>Parámetros de desempeño rango bajo</i>	56
Tabla 15. <i>Parámetros de desempeño rango alto</i>	56
Tabla 16. <i>Declaración de validación del método</i>	57

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. <i>Microseparómetro Mark X</i>	26
Figura 2. <i>Kit de ensayo de índice de separación de agua (MSEP)</i>	26
Figura 3. <i>Diseño experimental para la precisión</i>	33
Figura 4. <i>Diagrama de Ishikawa</i>	46
Figura 5. <i>Diagrama de aportes de incertidumbre</i>	57

ÍNDICE DE ECUACIONES

Ecuación 1. <i>Sumatoria de datos del tratamiento 1</i>	40
Ecuación 2. <i>Sumatoria de datos del tratamiento 2</i>	40
Ecuación 3. <i>Sumatoria de todos los datos</i>	41
Ecuación 4. <i>Suma de cuadrados de todos los datos</i>	41
Ecuación 5. <i>Media total</i>	41
Ecuación 6. <i>Suma de cuadrados de tratamientos</i>	42
Ecuación 7. <i>Suma de cuadrados dentro de grupos</i>	42
Ecuación 8. <i>Cuadrado medio de los tratamientos</i>	42
Ecuación 9. <i>Cuadrado medio dentro de grupos</i>	43
Ecuación 10. <i>Prueba estadística F</i>	43
Ecuación 11. <i>Desviación estándar por repetibilidad</i>	43
Ecuación 12. <i>Desviación estándar por precisión intermedia</i>	44
Ecuación 13. <i>Coeficiente de variación por repetibilidad</i>	44
Ecuación 14. <i>Coeficiente de variación por precisión intermedia</i>	44
Ecuación 15. <i>Porcentaje de recuperación</i>	45
Ecuación 16. <i>Incertidumbre estándar por certificación</i>	46
Ecuación 17. <i>Incertidumbre estándar por resolución</i>	47
Ecuación 18. <i>Incertidumbre estándar por repetibilidad</i>	47
Ecuación 19. <i>Incertidumbre estándar por precisión intermedia</i>	47
Ecuación 20. <i>Ley de propagación de errores</i>	47
Ecuación 21. <i>Incertidumbre expandida</i>	48
Ecuación 22. <i>Incertidumbre expandida relativa</i>	48
Ecuación 23. <i>Incertidumbre expandida de certificación de MRC</i>	48
Ecuación 24. <i>Incertidumbre estándar relativa de certificación del MRC</i>	49
Ecuación 25. <i>Incertidumbre expandida por recuperación de MRC</i>	49

Ecuación 26. <i>Incertidumbre estándar por recuperación de MRC</i>	49
Ecuación 27. <i>Incertidumbre relativa por recuperación de MRC</i>	50
Ecuación 28. <i>Incertidumbre estándar combinada del MRC</i>	50
Ecuación 29. <i>Incertidumbre expandida por calibración del equipo</i>	50
Ecuación 30. <i>Incertidumbre estándar relativa de certificación del equipo</i>	51
Ecuación 31. <i>Incertidumbre estándar relativa de resolución</i>	52
Ecuación 32. <i>Incertidumbre estándar combinada del equipo</i>	52
Ecuación 33. <i>Incertidumbre estándar relativa por precisión intermedia</i>	52
Ecuación 34. <i>Incertidumbre estándar combinada para el MSEP</i>	53
Ecuación 35. <i>Incertidumbre estándar combinada para el MSEP</i>	53

RESUMEN

En este trabajo se aplica el procedimiento detallado en la Norma ASTM D3948-14 para la determinación del índice de separación de agua (MSEP) en Jet Fuel utilizando el equipo MicroSep MARK X. Se utiliza un diseño de bloques al azar donde los tratamientos corresponden a los analistas y los bloques al número de repeticiones realizadas en cada tratamiento, esto permite evaluar los parámetros de desempeño de muestras en dos niveles: alto y bajo, las mismas que se toman en el Terminal Beaterio de combustibles aplicando el proceso de muestreo adecuado. Para determinar los parámetros estadísticos de repetibilidad y precisión intermedia se utilizan muestras certificadas con 10 repeticiones y 2 analistas para los dos niveles, mientras que la veracidad se determina usando material de referencia certificado dentro del intervalo de trabajo con 5 repeticiones y 2 analistas. Con base a estos resultados se determina la incertidumbre de medida utilizando el Guía para la Estimación de Incertidumbre de Medición (GUM) y el diagrama de Ishikawa. Los resultados demuestran que el método cumple con los objetivos de la validación los mismos que se encuentran dentro de las condiciones establecidas en la Norma ASTM D3948-14, por lo tanto, la validación del método de índice de separación de agua (MSEP) posee los requisitos de desempeño necesarios para entrar al proceso de acreditación del método, así también esto demuestra la competencia técnica que tiene el laboratorio para realizar este ensayo.

– PALABRAS CLAVE

- **VALIDACIÓN**
- **ÍNDICE DE SEPARACIÓN DE AGUA (MSEP)**
- **NORMA ASTM D3948-14**
- **JET FUEL**
- **JET A-1**

ABSTRACT

In this work, the detailed procedure in the ASTM D3948-14 Standard is applied for the determination of the water separation index (MSEP) in Jet Fuel using the MicroSep MARK X equipment. A random block design is used where the treatments correspond to the analysts and the blocks to the number of repetitions carried out in each treatment, this allows evaluating the performance parameters of samples at two levels: high and low, the same ones that are taken in the Beaterio Fuel Terminal applying the appropriate process. To determine the statistical parameters of repeatability and intermediate precision, certified samples with 10 repetitions and 2 analysts are used for the two levels, while the veracity is determined using certified reference material within the working range with 5 repetitions and 2 analysts. Based on these results, the measurement uncertainty is determined using the Guide of Uncertainty of Measurement (GUM) and the Ishikawa diagram. The results show that the method meets the objectives of the validation, which are within the conditions established in ASTM D3948-14 Standard, therefore, the validation of the water separation index method (MSEP) has the following: Performance requirements necessary to enter the method for accreditation process, as well, this shows the technical competence that the laboratory has to perform this test.

– KEY WORDS

- **VALIDATION**
- **WATER SEPARATION INDEX (MSEP)**
- **STANDARD ASTM D3948-14**
- **JET FUEL**
- **JET A-1**

CAPÍTULO I

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Antecedentes

La Agencia de Regulación y Control Hidrocarburífero - ARCH, se encarga de regular y controlar las actividades y operaciones del sector hidrocarburífero en el Ecuador aplicando su política institucional para garantizar la calidad de los productos derivados de hidrocarburos que se comercializan (Agencia de Regulación y Control Hidrocarburífero, 2017).

Con el propósito de garantizar la calidad de los combustibles en el país la ARCH en el 2014 inaugura el Centro Nacional de Control y Calidad de Hidrocarburos (CNCCH), que presta servicios de análisis físico-químicos y cuenta con equipamiento de instrumentación analítica de alta tecnología, para mejorar el servicio que presta, el 7 de octubre del 2015 el CNCCH se acredita ante el Servicio de Acreditación Ecuatoriano - SAE bajo la Norma ISO/IEC 17025:2017 “Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración”, en los ensayos de viscosidad cinemática a 40 °C y punto de inflamación a copa cerrada para diésel y determinación de contenido de azufre para gasolinas, diésel y Jet A-1 ofreciendo así una mayor confiabilidad en los resultados de dichos ensayos (Agencia de Regulación y Control Hidrocarburífero, 2019).

1.2 Planteamiento del problema

Desde la creación del CNCCH el Jet A1 es uno de los productos derivados de hidrocarburos al que más controles de calidad se realizan debido a su principal uso como combustible de avión para actividades aéreas dentro y fuera del país, uno de los procedimientos técnicos más importantes que permite asegurar la calidad del Jet A1 es el método de índice de separación de agua usando la norma ASTM D3948, sin embargo,

este método no se encuentra dentro de los ensayos acreditados por el Servicio de Acreditación Ecuatoriano – SAE.

Es por esto que, con el afán de garantizar un adecuado servicio y mantener el compromiso de calidad se procura ampliar el alcance de la acreditación con especial énfasis para los ensayos correspondientes a la matriz de Jet A1 siendo el método de índice de separación de agua uno de ellos, lo que permitirá asegurar la confianza de los resultados en dicho ensayo y evitar posibles inconformidades con clientes internos y externos acerca de las muestras analizadas que no cumplen las especificaciones que exige la norma ASTM D3948.

Para efectos de la acreditación planificada se debe contar con una validación previa del método detallado que es el especial enfoque que se dará a este proyecto de investigación.

1.3 Justificación e importancia

El laboratorio del CNCCH debe asegurar la calidad de los combustibles que se utilizan en el país, haciendo especial énfasis en el combustible de avión que debe cumplir requisitos establecidos tanto en normas nacionales como internacionales, es por esto que se debe contar con métodos validados que permitan asegurar la confiabilidad de los resultados obtenidos (Guachamín Cazares, 2019).

En el presente proyecto se tiene la finalidad de validar el método de índice de separación de agua bajo la norma ASTM D3948 que es de especial importancia para comprobar y asegurar la calidad del Jet A1 que se utiliza en el país, así mismo, esto demostrará que el laboratorio del CNCCH tiene la capacidad de realizar este tipo de ensayos para cumplir con lo establecido en la política institucional de la ARCH.

Esto demostrará la competencia técnica del laboratorio y garantizará la confiabilidad de los resultados para brindar un servicio eficaz y oportuno en el control de la calidad de este combustible (Mencías Bustamante, 2018).

1.4 Objetivos

1.4.1 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.

1.4.2 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).

CAPÍTULO II

2. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

2.1 Combustibles de avión

Son hidrocarburos del C12 al C16, con temperaturas de ebullición entre 150 – 300 °C que es superior a la de las gasolinas pero inferior a los gasóleos de automoción y se utiliza para la propulsión de aeronaves. Se clasifican en: (Muñoz Camacho & Grau Ríos, 2013, pág. 485)

- Gasolinas de aviación (AVGAS), se usa en motores de combustión interna de cuatro tiempos (Pupiales Angamarca, 2019).
- Combustibles de turbina de aviación (JET FUELS), se usa en turbohélices y reactores (Pupiales Angamarca, 2019).

2.1.1 Jet A-1

Es un combustible que se obtiene de la destilación del crudo de petróleo, es incoloro, tiene una temperatura de inflamación superior a los 38 °C y un punto de congelación de -47 °C, este tipo de combustibles se utiliza en los motores de turbina (turbohélices).

2.1.2 Composición del Jet A-1

El queroseno o Jet A-1 es una mezcla de hidrocarburos constituidos por carbonos desde C9 hasta C17 (REPSOL, 2018)

En la fabricación del Jet A-1 se utilizan fracciones primarias de la destilación de crudo (Straight-run), fracciones primarias hidratadas (eliminación de azufre) y fracciones de conversión (FCC, Visbreaking, etc.) (REPSOL, 2018).

2.1.3 Propiedades del Jet A-1

El Jet A-1 se encarga de brindar potencia al motor de turbina para que pueda funcionar, es por esto, que el combustible debe cumplir ciertas propiedades para que pueda operar de manera óptima y no existan daños en el funcionamiento del motor.

2.1.3.1 Contenido energético

Se genera potencia en la turbina mediante la conversión de la energía química almacenada en el combustible (REPSOL, 2018).

2.1.3.2 Características de combustión

En los procesos de combustión se produce pequeñas partículas carbonosas que se van quemándose cada vez que pasan por la llama, si no se consumen completamente generan impactos en la turbina y en los estatores causando erosión de los materiales (REPSOL, 2018).

2.1.3.3 Estabilidad

El combustible se deteriora por el tiempo (estabilidad al almacenaje) y por las temperaturas (estabilidad térmica) (REPSOL, 2018).

2.1.3.4 Viscosidad

Es la propiedad de los fluidos en donde se indica la resistencia al flujo, definida por la relación entre el esfuerzo cortante y la velocidad de corte (Schlumberger, 2019).

2.1.3.5 Lubricidad

Para tener una buena lubricidad hidrodinámica el Jet A-1 debe trabajar en los rangos de viscosidad establecidos para la turbinas (REPSOL, 2018).

2.1.3.6 Punto de congelación

Corresponde a la temperatura más baja en la que el combustible permanece libre de cristales sólidos que puedan restringir el flujo de combustible en el sistema de combustible de la turbina (ASTM Internacional, 2018).

2.1.3.7 Volatilidad

Es la tendencia del combustible a vaporizar y se determina por la presión de vapor y la curva de destilación (REPSOL, 2018).

2.1.3.8 Corrosión

Es la reacción que tiene un metal con su entorno, siendo la velocidad de reacción por unidad de área, la extensión de corrosión por espesor y la forma de corrosión (uniforme, localizado, intergranular, etc.) los aspectos más importantes a considerar dentro del control de la corrosión (Shreir, 1994).

El combustible no debe corroer los materiales con los que se encuentra en contacto, es por eso que los fabricantes toman precauciones para evitarlo (REPSOL, 2000-2019).

2.1.3.9 Limpieza

El combustible no debe contener partículas sólidas o de agua para no obstruir filtros y evitar el desgaste de la bomba de combustible, además el agua puede corroer algunos metales y a elevadas altitudes puede congelarse bloqueando el sistema de flujo de combustible (REPSOL, 2018).

2.1.4 Requisitos fisicoquímicos del Jet A-1

En la Tabla 1 se especifican los requisitos fisicoquímicos que se necesitan para controlar la calidad del Jet A-1.

Tabla 1*Requisitos fisicoquímicos del JET A-1*

Requisitos	Unidad	Mínimo	Máximo	Método de ensayo
Color Saybolt		+21	-	NTE INEN 1048
Densidad relativa a 15,6 °C/15,6 °C	g/cm^3	0,775	0,840	ASTM D-1298
Densidad API	API	37	51	ASTM D-1298
Acidez Total	Mg KOH/g	-	0,1	ASTM D-3242
Aromáticos	%V*	-	22	ASTM D-1319
Olefinas	%V	-	5	ASTM D-1319
Azufre mercaptano	%P	-	0,003	ASTM D-3227
Azufre total	%P	-	0,3	NTE INEN 929
Corrosión a la lámina de cobre 2h a 100 °C		-	1	NTE INEN 927
Destilación				
10%	°C	-	205	NTE INEN 926
20%	°C	Reporte	-	NTE INEN 926
50%	°C	Reporte	-	NTE INEN 926
90%	°C	Reporte	-	NTE INEN 926
Punto final de ebullición	°C	-	300	NTE INEN 926
Residuo	%V	-	1,5	NTE INEN 926
Pérdidas	%V	-	1,5	NTE INEN 926
Punto de inflamación	°C	38	-	NTE INEN 1047
Punto de congelación	°C	-	-47	ASTM D-2386
Punto de humo, y	Mm	20	-	ASTM D-1322
Contenido de naftaleno	%V	-	3	ASTM D-1840
Viscosidad a -20 °C	cSt	-	8	NTE INEN 810
Índice de separación de agua modificada (WSIM)		85	-	ASTM D-3948
Goma existente	$mg/100\text{ cm}^3$	-	7	ASTM D-3948
Estabilidad térmica				ASTM D-381
Caída de presión, en 5h	kPa**	-	3,33	ASTM D-3241
Agua en emulsión	Ppm	-	30	ASTM D-3240

*Combustibles con un contenido de aromáticos superiores al 20%V, pero menores al 25%V, están permitidos.

**1 mmHg = 133 Pa

***Para combustible aditivado. 1 pS/m = 1×10^{-12}

****Equivale aproximadamente a 18400 Btu/lb

Nota: Recuperado de (INEN, 2006)

2.2 Norma ASTM D-3948 “Método de ensayo para la determinación de la separación de agua característica principal de los combustibles de turbina de avión por un separador portátil”

Este método da una descripción del procedimiento a seguir para realizar el ensayo de separación de agua del combustible de avión al pasar por un material coalescente de vidrio. En esta norma se detallan dos formas de operar el equipo. (ASTM, 2018)

El método mide la presencia de surfactantes en los combustibles de aviación, que pueden estar inmersos debido a los tratamientos de refinería o en el traslado del combustible desde el punto de producción hacia el lugar de uso, algunos de estos surfactantes afectan la capacidad de filtrar el agua libre del combustible por medio de los filtros separadores (ASTM, 2018).

La norma establece que el valor mínimo que debe tener una muestra es 85, en el caso de que una muestra obtenga un valor menor significa que el Jet A-1 no es apto para usar como combustible, el valor máximo se establece en 100, en caso de obtener un valor mayor se considera un error debido al muestreo o desviación del equipo. (ASTM, 2018)

2.3 Microseparómetro Mark X

Es un equipo portátil que permite medir la capacidad de separar agua emulsionada del combustible de aviación cuando pasa a través de un filtro coalescente de aluminio. Puede funcionar cuando está conectada a una fuente de alimentación aunque también posee una batería recargable que dura hasta 6 horas lo que facilita transportar el equipo y realizar pruebas de campo. Tiene un espacio donde se puede transportar el paquete de 6 unidades de kits de ensayo (jeringa, filtro coalescente de aluminio, punta de pipeta, tapón y vial) necesarios para realizar el ensayo.

Figura 1

Microseparómetro Mark X



Nota: Equipo utilizado para medir el índice de separación de agua del Jet A-1.

Figura 2

Kit de ensayo de índice de separación de agua (MSEP)



Nota: Desde izquierda a derecha se puede observar la punta de pipeta, vial, tapón, jeringa y filtro coalescente de aluminio.

2.4 Validación

La validación es el aporte de evidencia objetiva que demuestra que un ítem dado cumple los requisitos especificados. (ISO/IEC, 2017)

Actualmente una mayor cantidad de laboratorios cumplen con lo establecido en la Norma ISO/IEC 17025 que contiene los requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y de calibración, haciéndolos más competentes técnicamente por tener un sistema de gestión de calidad y estar en la capacidad de generar resultados totalmente confiables. Para la determinación del desempeño de un método se utilizan técnicas como las siguientes:

- Calibración utilizando patrones de referencia o materiales de referencia.
- Comparación con resultados obtenidos con otros métodos.
- Comparaciones interlaboratorios.
- Evaluación sistemática de los factores que influyen en el resultado.
- Evaluación de la incertidumbre en base a principios teóricos y conocimiento práctico del método. (ISO/IEC, 2017)

Según (ISO/IEC, 2017) un laboratorio debe validar:

- Métodos no normalizados
- Métodos diseñados o desarrollados por el laboratorio
- Métodos normalizados usados fuera del ámbito de aplicación
- Ampliaciones o modificaciones de métodos normalizados.

2.5 Parámetros de validación

Son los criterios que se evalúan mediante pruebas de aseguramiento de la calidad las mismas que son definidas en el laboratorio donde se va a realizar la validación. (Pupiales Angamarca, 2019)

En el presente trabajo el principal parámetro a validar es el índice de separación de agua de Jet A-1 que no debe ser un valor inferior a 85, para esto se realiza un diseño de bloques al azar con repetibilidad y precisión intermedia, veracidad e incertidumbre.

2.6 Intervalo de trabajo

De acuerdo a (Eurolab, 2016) es el intervalo en donde el método proporciona resultados que son aceptables dentro de la incertidumbre establecida.

2.7 Precisión

Es el grado de coincidencia existente entre los resultados independientes de una medición, obtenidos en condiciones estipuladas, ya sea de repetibilidad, de reproducibilidad o intermedia. (Mide Bien, 2019) La precisión se puede subdividir en 3 categorías:

2.7.1 Repetibilidad

También denominada precisión intraensayo es la precisión bajo las mismas condiciones de operación durante un corto intervalo de tiempo. (Mencías Bustamante, 2018)

2.7.2 Precisión intermedia

Representa las variaciones dentro del laboratorio: diferentes días, diferentes analistas, diferentes equipos, etc. (Mencías Bustamante, 2018)

2.7.3 Reproducibilidad

Expresa la precisión entre los laboratorios (estudios colaborativos, generalmente aplicados a la estandarización de la metodología). (Mencías Bustamante, 2018)

2.8 Veracidad

La veracidad permite determinar el grado de coincidencia existente entre el valor medio obtenido de una serie de resultados y un valor de referencia aceptado. La

veracidad puede ser determinada por sesgo o mediante el porcentaje de variación. (Instituto de Salud Pública, 2010)

2.9 Incertidumbre

La incertidumbre es un intervalo asociado con un resultado de medida que expresa el intervalo de valores que razonablemente pueden atribuirse a la cantidad que se está midiendo. Es una propiedad metrológica de un resultado cuantitativo y es expresado como el rango de concentración donde se espera que se encuentre el resultado. (Leiva, 2006)

2.10 Material de referencia

Según (Servicio de Acreditación Ecuatoriano, 2017) son muestras altamente homogéneas y estables para unas propiedades específicas que se acompañan de un certificado que declara los valores. Además, tienen una incertidumbre asociada y se relacionan con patrones de medida.

CAPÍTULO III

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y CÁLCULOS

3.1 Plan de validación

3.1.1 Objeto de la validación

El Centro Nacional de Control y Calidad de Hidrocarburos (CNCCH) podrá tener la capacidad de brindar resultados veraces para evaluar la calidad de los combustibles de turbinas de aviones comercializados en el país sobre la capacidad para liberar agua incorporada o emulsionada cuando se pasa a través de material separador coalescente de fibra de vidrio.

Tabla 2

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.

3.1.2 Parámetros de desempeño

Tabla 3

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.

3.1.3 Estructura del diseño experimental

Tabla 4

Estructura del diseño experimental

Estructura	Descripción
Tratamiento estadístico	Diseño de bloques al azar de los datos obtenidos para cada nivel con el fin de obtener la veracidad, precisión e incertidumbre.
Procesamiento	Análisis de los datos obtenidos para cada nivel. Determinación del porcentaje de variación para la veracidad y condiciones de repetibilidad y precisión intermedia.
Muestras	Para veracidad se utiliza material de referencia certificado y para la precisión se trabaja con muestras obtenidas del terminal Beaterio

Nota: Estructura con el que se realiza el diseño experimental para la validación del índice de separación de agua (MSEP) en Jet A-1.

3.1.3.1 Diseño experimental para veracidad

Según (Eurolab, 2016) se deben realizar 10 ensayos repetidos de MRC para una medida del sesgo del intervalo de trabajo, por lo tanto, 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 %), el valor del porcentaje de recuperación promedio se usa más adelante para la estimación de la incertidumbre del método.

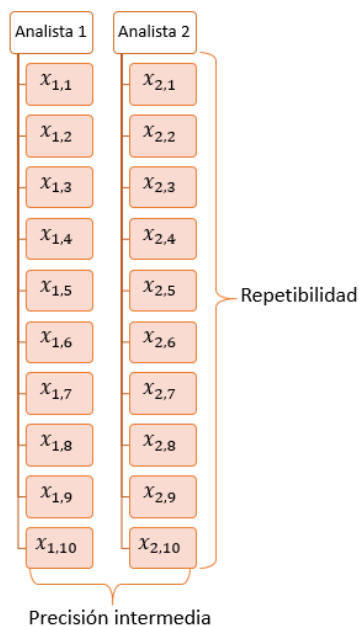
3.1.3.2 Diseño experimental para precisión

El diseño experimental de bloques al azar consta de 2 tratamientos que son los analistas que realizan el ensayo y 10 bloques que son el número de veces que se ejecuta el ensayo por cada analista. El análisis de varianza para este proceso se basa en comprobar si existe diferente significativa entre grupos (tratamientos) y dentro de los grupos (bloques), por lo que se utiliza el análisis de varianza (ANOVA) y la prueba F para realizar la comprobación mencionada, una vez demostrado que no existe diferencia significativa se calculan las desviaciones estándar de repetibilidad y precisión intermedia que corresponden a las desviaciones estándar de bloques y tratamientos respectivamente. Finalmente el cálculo de los coeficientes de variación de repetibilidad y precisión intermedia nos permite conocer si el método cumple los requisitos detallados inicialmente en los parámetros de desempeño del plan de validación que fueron obtenidos de la Norma ASTM D-3948, asegurando así la validación del método.

La figura 3 muestra el diagrama de la repetibilidad y precisión intermedia utilizado en el presente trabajo de titulación.

Figura 3

Diseño experimental para la precisión



3.2 Materiales y reactivos

3.2.1 Materiales

- Microseparómetro Mark X
- Kit de ensayo (jeringa, tapón, punta de pipeta, filtro coalescente, vial)
- Pipeta 50 μl

3.2.2 Reactivos

- Material de referencia certificado
- Muestra de Jet A-1 proveniente del Terminal Beaterio de Combustibles
- Agua destilada

3.3 Datos técnicos y especificaciones

Debido al acuerdo de confidencialidad firmado con la Agencia de Regulación y Control de Hidrocarburos (ARCH) se limita el uso de información detallada en cuanto a

calibraciones de equipos, certificados de referencia y especificaciones técnicas, sin embargo, a continuación se detallan a groso modo los datos técnicos y las especificaciones de los equipos y materiales utilizados en el presente trabajo de titulación proporcionados por el Centro Nacional de Control y Calidad de Hidrocarburos.

3.3.1 Microseparómetro Mark X

Tabla 5

Especificaciones del Microseparómetro Mark X

Tipo	Descripción
Número de serie	120,026
Número de modelo	Srv 10665
Sensibilidad	± 1
Velocidad promedio de jeringa	44,2 s
Velocidad del emulsificador	25000 ± 1000 rpm
Incertidumbre	± 1%
Fecha de calibración	2019-28-03

Nota: Datos obtenidos del certificado de calibración del equipo.

3.3.2 Pipeta

Tabla 6

Especificaciones de la pipeta

Tipo	Descripción
Número de serie	50S-13
Número de modelo	Centaur 50 µl
Fabricante	Labsciencas, Inc.
Lectura real	49,7 µl
Variación	0,6 %
Fecha de calibración	2017-08-14

Nota: Datos obtenidos del certificado de calibración del equipo.

3.3.3 Material de referencia

Tabla 7

Especificaciones del material de referencia

Tipo	Descripción
Código	MRI/JF/02/P
Método	ASTM D-3948
Ensayo	Índice de separación de agua (MSEP)
Estándar que contiene	Jet A-1
Valor	97 ± 2
Certificado por	DPEC

Nota: Datos obtenidos del Centro Nacional de Control y Calidad de Hidrocarburos.

3.4 Verificaciones antes de realizar el ensayo

- Asegurar que las condiciones ambientales de la sala de análisis donde se ejecutará el ensayo de índice de separación de agua se encuentren dentro del rango: temperatura entre 18 a 29°C y no varíe en más de ($\pm 3^\circ\text{C}$) y humedad del 85% máx.
- Asegurar que las muestras se encuentren en un rango de temperatura entre 18 a 29 °C. En caso de que se trate de muestras que han sido almacenadas bajo condiciones de refrigeración, se deberán mantener a temperatura ambiente hasta alcanzar la temperatura antes de realizar el ensayo y que el envase que contiene la muestra exista un espacio que permita su homogenización.
- Abrir un kit de ensayo que debe tener un juego de jeringa, viales, filtros coalescentes (Alumicel), tapones de jeringa y puntas de pipeta; tener también un recipiente limpio con agua destilada por cada ensayo.

3.5 Procedimiento técnico de ensayo

1. Encender el equipo al menos 15 minutos antes de empezar los ensayos, presionando el botón "ON" y controlar el panel principal.
2. Presionar el botón **JET A** del panel "test select" (se ilumina el led del botón **JET A** y el botón **CLEAN 1**).
3. Tomar la jeringa del kit de ensayo y retirar el émbolo, tapar la punta de esta con el tapón incluido en el kit.
4. Añadir 50 ± 1 ml de muestra al cilindro de la jeringa, y colocar en el soporte del emulsionador, girándolo para que quede sujeto adecuadamente, asegurándose que el eje y el propulsor no toquen las paredes de la jeringa.
5. Oprimir el botón **CLEAN 1** para iniciar el primer ciclo de limpieza, el agitador se encenderá. Esperar hasta que finalice la agitación y se detenga. Al finalizar el primer ciclo de limpieza, desechar la muestra completamente.
6. Añadir 50 ± 1 ml de muestra al cilindro de la jeringa, y colocar en el soporte del emulsionador, girándolo para que quede sujeto adecuadamente, asegurándose que el eje y el propulsor no toquen las paredes de la jeringa.
7. Oprimir el botón **CLEAN 2** para iniciar el segundo ciclo de limpieza, el agitador se encenderá. Esperar hasta que finalice la agitación y se detenga. Al finalizar el segundo ciclo de limpieza, desechar la muestra completamente. Se observa que se eleva el mecanismo inyector de la jeringa.
8. Añadir 15 a 20 ml del combustible a ser analizado en un vial limpio e introducir en él porta-vial del turbidímetro y alinear la marca negra del vial con la línea blanca del panel frontal.
9. Añadir 50 ± 1 ml de muestra al cilindro de la jeringa, colocar una punta nueva en la micropipeta calibrada de volumen constante, cargar 50 μ l de agua destilada (tomada del contenedor de agua que viene incluido en cada six pack) y añadir en

el cilindro de la jeringa. Colocar el cilindro de la jeringa en el soporte del emulsionador, girándolo para que quede sujeto adecuadamente, asegurándose que el eje y el propulsor no toquen las paredes de la jeringa.

10. Presionar el botón de inicio RUN, para iniciar el programa automático de la prueba (emulsión agua/combustible). Esperar que el turbidímetro se ajuste automáticamente a 100 y se active el motor del agitador.

11. Realizar las siguientes actividades en 30 segundos o menos

- Cuando el agitador se detiene, retirar el cilindro de la jeringa del emulsionador e inserte parcialmente el émbolo, para sellar el extremo abierto de la jeringa.
- Invertir la jeringa, quitar el tapón y presionar el émbolo para dejar salir el aire atrapado en el cilindro de la jeringa sin que haya pérdida significativa de combustible (usar un paño limpio a la salida de la jeringa para atrapar las pequeñas cantidades de combustible que se expulsan en forma de espuma), insertando cuidadosamente el émbolo hasta la marca de 50 ml.
- Reemplazar el tapón con el filtro Alumicel incluido en el kit de ensayo y colocar todo el conjunto de jeringa en el mecanismo inyector de esta.
- Colocar un recipiente de desechos debajo de la jeringa.
- El mecanismo de la jeringa se activará, forzando la emulsión agua/combustible a través del filtro Alumicel.
- Durante esta operación, retire el vial del porta-vial del turbidímetro y deseche el combustible. (Observar las indicaciones en la pantalla del equipo).
- Cuando se active la alarma emitiendo tonos breves, recoger en el vial 15 ml combustible que está siendo procesado por el filtro coalescente.

12. Retirar el vial justo antes de la exposición de la última cantidad de muestra del filtro Alomicel.
13. Limpiar el vial con el papel sin pelusas que viene en el kit y colocar el vial con la muestra en el porta-vial del turbidímetro alineando la marca negra del vial con la línea blanca del panel frontal.
14. Al terminar el tiempo de decantación (1 min), un tono de 4 segundos avisará al operador que el medidor está próximo a activarse. Al final del tono el medidor automáticamente se activará por aproximadamente 10 segundos mostrando en la pantalla el resultado.

3.6 Datos experimentales

3.6.1 Datos experimentales para la veracidad

Para determinar la veracidad del equipo MicroSep Mark X se realizaron 10 medidas del material de referencia certificado MRI/JF/02/P con valor de 97 ± 2 con un solo analista, los datos se detallan a continuación:

Tabla 8

Datos experimentales para la veracidad

Repeticiones	Valor
1	99
2	97
3	98
4	99
5	98
6	98
7	98
8	97
9	99
10	97

3.6.2 Datos experimentales para la precisión

Tabla 9

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

Tabla 10

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

3.7 Cálculos

3.7.1 Cálculo de precisión

Para el cálculo de precisión se utiliza un diseño de bloques al azar que permite definir para cada rango: la desviación estándar de repetibilidad S_r , desviación estándar de precisión intermedia S_R , así como los coeficientes de repetibilidad CV_r y precisión intermedia CV_R , los mismos que son utilizados para comparar con los objetivos planeados en la validación. Para el cálculo modelo se utilizaron los datos de la Tabla 10. Datos experimentales rango alto.

3.7.1.1 Suma de los datos del tratamiento 1

$$X_1 = \sum_{i=1}^n x_{ij}$$

Ecuación 1. *Sumatoria de datos del tratamiento 1*

$$X_1 = 93 + 97 + 97 + 95 + 95 + 94 + 94 + 95 + 94 + 94$$

$$X_1 = 948$$

3.7.1.2 Suma de los datos del tratamiento 2

$$X_2 = \sum_{i=1}^n x_{ij}$$

Ecuación 2. *Sumatoria de datos del tratamiento 2*

$$X_2 = 95 + 94 + 93 + 93 + 95 + 93 + 94 + 96 + 93 + 95$$

$$X_2 = 941$$

3.7.1.3 Suma de todos los datos

$$X = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m x_{ij}$$

Ecuación 3. *Sumatoria de todos los datos*

$$X = 95 + 94 + 93 + 93 + 95 + 93 + 94 + 96 + 93 + 95 + 93 + 97 + 97 + 95 + 95 + 94 \\ + 94 + 95 + 94 + 94$$

$$X = 1889$$

3.7.1.4 Suma de los cuadrados de todos los datos

$$Y = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m x_{ij}^2$$

Ecuación 4. *Suma de cuadrados de todos los datos*

$$Y = 95^2 + 94^2 + 93^2 + 93^2 + 95^2 + 93^2 + 94^2 + 96^2 + 93^2 + 95^2 + 93^2 + 97^2 + 97^2 \\ + 95^2 + 95^2 + 94^2 + 94^2 + 95^2 + 94^2 + 94^2$$

$$Y = 178445$$

El número de datos de cada tratamiento es $n = 10$ y el número de tratamientos es $m = 2$, por lo tanto, el número de datos totales en $N = 20$.

3.7.1.5 Media total

$$M = \frac{X}{N}$$

Ecuación 5. *Media total*

$$M = \frac{1889}{20}$$

$$M = 94,45$$

3.7.1.6 Suma de cuadrados de los tratamientos

$$SS_b = \sum_{i=1}^n \frac{X_i^2}{n} - \frac{X^2}{N}$$

Ecuación 6. *Suma de cuadrados de tratamientos*

$$SS_b = \frac{948^2 + 941^2}{10} - \frac{1889^2}{20}$$

$$SS_b = 2,45$$

3.7.1.7 Suma de cuadrados dentro de los grupos

$$SS_w = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m x_{ij}^2 - \sum_{i=1}^n \frac{X_i^2}{n}$$

Ecuación 7. *Suma de cuadrados dentro de grupos*

$$SS_w = 178445 - \frac{948^2 + 941^2}{10}$$

$$SS_w = 26,5$$

3.7.1.8 Cuadrado medio de los tratamientos

$$MS_b = \frac{SS_b}{m - 1}$$

Ecuación 8. *Cuadrado medio de los tratamientos*

$$MS_b = \frac{2,45}{2 - 1}$$

$$MS_b = 2,45$$

3.7.1.9 Cuadrado medio dentro de los grupos

$$MS_w = \frac{SS_w}{N - m}$$

Ecuación 9. *Cuadrado medio dentro de grupos*

$$MS_w = \frac{26,5}{20 - 2}$$

$$MS_w = 1,47222$$

3.7.1.10 Estadístico de prueba F

$$F = \frac{MS_b}{MS_w}$$

Ecuación 10. *Prueba estadística F*

$$F = \frac{2,45}{1,47222}$$

$$F = 1,66415$$

3.7.1.11 Criterio de aceptabilidad

Para obtener el valor crítico de F se trabaja con un nivel de confianza del 95%, grados de libertad en el numerador de 1 y grados de libertad en el denominador de 18 obteniendo así un valor F crítico de 4,41, lo que se puede corroborar en el Anexo B.

Comparando F calculado con el valor crítico se observa que F calculada < F crítica por lo que se demuestra que no existen diferencias significativas y se acepta el diseño.

3.7.1.12 Desviación estándar por repetibilidad

$$S_r = \sqrt{MS_w}$$

Ecuación 11. *Desviación estándar por repetibilidad*

$$S_r = \sqrt{1,47222}$$

$$S_r = 1,213$$

3.7.1.13 Desviación estándar por precisión intermedia

$$S_R = \sqrt{MS_w}$$

Ecuación 12. *Desviación estándar por precisión intermedia*

$$S_R = \sqrt{2,45}$$

$$S_R = 1,565$$

3.7.1.14 Coeficiente de variación por repetibilidad

$$CV_r = \frac{S_r}{M} * 100\%$$

Ecuación 13. *Coeficiente de variación por repetibilidad*

$$CV_r = \frac{1,213}{94,45} * 100\%$$

$$CV_r = 1,284 \%$$

3.7.1.15 Coeficiente de variación por precisión intermedia

$$CV_R = \frac{S_R}{M} * 100\%$$

Ecuación 14. *Coeficiente de variación por precisión intermedia*

$$CV_R = \frac{1,565}{94,45} * 100\%$$

$$CV_R = 1,657 \%$$

3.7.1.16 Veracidad

Para el cálculo de la veracidad se toman los valores de la tabla 8, a continuación se detalla la ecuación que describe el cálculo del porcentaje de recuperación:

$$\%Recuperación = \frac{Valor\ medido}{Valor\ MRC} * 100\%$$

Ecuación 15. Porcentaje de recuperación

$$\%Recuperación = \frac{98}{97} * 100\%$$

$$\%Recuperación = 101,03 \%$$

El valor obtenido corresponde al porcentaje de recuperación global de todas las mediciones realizadas, en la tabla siguiente se muestra a detalle cada uno de los porcentajes de recuperación para todos los valores.

Tabla 11

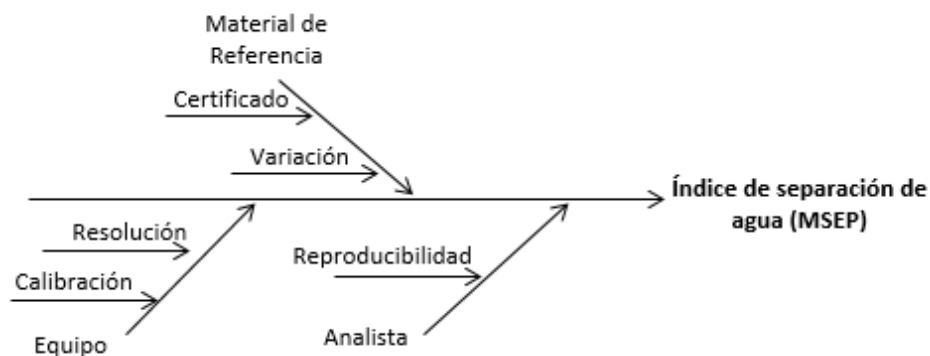
Porcentaje de recuperación para veracidad

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	

3.7.2 Estimación de la incertidumbre

Figura 4

Diagrama de Ishikawa



Nota: Recuperado de Agencia de Regulación y Control de Energía y Recursos Naturales No Renovables (ARCERNNR), 2020.

La figura 4 nos muestra los factores que afectan la estimación de la incertidumbre del método a validar, se evalúan los modelos matemáticos disponibles que permitan obtener valores numéricos de estos factores para combinarlos y obtener la incertidumbre expandida.

3.7.2.1 Incertidumbre estándar

Para poder combinar los valores de cada una de las incertidumbres éstas primero deben estar en un modelo de dispersión si provienen de mediciones repetidas o en incertidumbre estándar si provienen de datos de certificados de calibración, debido a esto se tienen las siguientes ecuaciones:

$$u_i(p) = \frac{U_i(p)}{k}$$

Ecuación 16. *Incertidumbre estándar por certificación*

$$u_i(p) = \frac{R}{\sqrt{a}}$$

Ecuación 17. Incertidumbre estándar por resolución

$$u_i(p) = S_r(p)$$

Ecuación 18. Incertidumbre estándar por repetibilidad

$$u_i(p) = S_R(p)$$

Ecuación 19. Incertidumbre estándar por precisión intermedia

Donde:

$u_i(p)$ = incertidumbre estándar de cada fuente de incertidumbre.

$U_i(p)$ = incertidumbre expandida de una fuente con certificado.

k = factor de cobertura, generalmente igual a 2.

R = resolución del equipo.

$S_r(p)$ = desviación estándar por repetibilidad.

$S_R(p)$ = desviación estándar por precisión intermedia.

3.7.2.2 Incertidumbre estándar combinada

Para poder combinar todas las incertidumbres y obtener una incertidumbre total se puede utilizar la Ley de propagación de errores, a continuación se detalla la ecuación:

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^N \left[\frac{\partial y}{\partial x_i} u(x_i) \right]^2}$$

Ecuación 20. Ley de propagación de errores

Donde $u(x_i)$ es la incertidumbre estándar para cada fuente evaluada.

3.7.2.3 Incertidumbre expandida

Es la incertidumbre que se obtiene al multiplicar la incertidumbre estándar combinada por el factor de cobertura.

$$U(y) = u_c(y) * k$$

Ecuación 21. *Incertidumbre expandida*

La expresión de incertidumbre en porcentaje se conoce como incertidumbre expandida relativa y se obtiene de la siguiente manera:

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

Ecuación 22. *Incertidumbre expandida relativa*

Donde y es el valor promedio del mesurando.

3.7.3 Cuantificación de las fuentes de incertidumbre

3.7.3.1 Incertidumbre aportada por el MRC

3.7.3.1.1 Incertidumbre expandida de certificación

$$U_{cert}(MRC) = X_{MRC} * \frac{\%U_{certificado}}{100}$$

Ecuación 23. *Incertidumbre expandida de certificación de MRC*

$$U_{cert}(MRC) = 97 * \frac{2,06}{100}$$

$$U_{cert}(MRC) = 1,9982$$

Donde X_{MRC} es el valor de medida asociado con el material de referencia.

3.7.3.1.2 Incertidumbre estándar de certificación

Se aplica la ecuación 16:

$$u_{cert}(MRC) = \frac{U_{cert}(MRC)}{k}$$

$$u_{cert}(MRC) = \frac{1,9982}{2}$$

$$u_{cert}(MRC) = 0,9991$$

3.7.3.1.3 Incertidumbre estándar relativa de certificación

$$u_{r-cert}(MRC) = \frac{u_{cert}(MRC)}{X_{MRC}}$$

Ecuación 24. *Incertidumbre estándar relativa de certificación del MRC*

$$u_{r-cert}(MRC) = \frac{0,9991}{97}$$

$$u_{r-cert}(MRC) = 0,0103$$

3.7.3.1.4 Incertidumbre expandida por recuperación

$$U_{rec}(MRC) = \frac{\%Recuperación * S_{MRC}}{100}$$

Ecuación 25. *Incertidumbre expandida por recuperación de MRC*

$$U_{rec}(MRC) = \frac{101,03 * 0,8165}{100}$$

$$U_{rec}(MRC) = 0,8249$$

3.7.3.1.5 Incertidumbre estándar por recuperación

$$u_{rec}(MRC) = \frac{U_{rec}(MRC)}{\sqrt{n}}$$

Ecuación 26. *Incertidumbre estándar por recuperación de MRC*

En donde n representa el número de repeticiones.

$$u_{rec}(MRC) = \frac{0,8249}{\sqrt{10}}$$

$$u_{rec}(MRC) = 0,2608$$

3.7.3.1.6 Incertidumbre estándar relativa por recuperación

$$u_{r-rec}(MRC) = \frac{u_{rec}(MRC)}{X_{rec}}$$

Ecuación 27. *Incertidumbre relativa por recuperación de MRC*

$$u_{r-rec}(MRC) = \frac{0,2608}{98}$$

$$u_{r-rec}(MRC) = 0,00266$$

3.7.3.1.7 Incertidumbre estándar combinada relativa del MRC

$$u_c(MRC) = \sqrt{u_{r-rec}(MRC)^2 + u_{r-cert}(MRC)^2}$$

Ecuación 28. *Incertidumbre estándar combinada del MRC*

$$u_c(MRC) = \sqrt{0,00266^2 + 0,0103^2}$$

$$u_c(MRC) = 0,01064$$

3.7.3.2 Incertidumbre aportada por el equipo

3.7.3.2.1 Incertidumbre expandida por calibración

$$U_{cali}(MARK X) = X_{Mark X} * \frac{\%U_{certificado}}{100}$$

Ecuación 29. *Incertidumbre expandida por calibración del equipo*

$$U_{cali}(MARK X) = 94,5 * \frac{1}{100}$$

$$U_{cali}(MARK X) = 0,945$$

3.7.3.2.2 Incertidumbre estándar de calibración

Se aplica la ecuación 16:

$$u_{cali}(Mark X) = \frac{U_{cali}(Mark X)}{k}$$

$$u_{cali}(Mark X) = \frac{0,945}{2}$$

$$u_{cali}(Mark X) = 0,4725$$

3.7.3.2.3 Incertidumbre estándar relativa de calibración

$$u_{r-cali}(Mark X) = \frac{u_{cali}(Mark X)}{X_{Mark X}}$$

Ecuación 30. *Incertidumbre estándar relativa de certificación del equipo*

$$u_{r-cali}(Mark X) = \frac{0,4725}{94,5}$$

$$u_{r-cali}(Mark X) = 0,005$$

3.7.3.2.4 Incertidumbre estándar de resolución

Se aplica la ecuación 17, debido a que la resolución es una distribución rectangular el valor a es igual a 3.

$$u_{res}(Mark X) = \frac{R}{\sqrt{a}}$$

$$u_{res}(Mark X) = \frac{1}{\sqrt{3}}$$

$$u_{res}(Mark X) = 0,5773$$

3.7.3.2.5 Incertidumbre estándar relativa de resolución

$$u_{r-res}(Mark X) = \frac{u_{res}(Mark X)}{X_{Mark X}}$$

Ecuación 31. Incertidumbre estándar relativa de resolución

$$u_{r-res}(Mark X) = \frac{0,5773}{94,5}$$

$$u_{r-res}(Mark X) = 0,00611$$

3.7.3.2.6 Incertidumbre estándar combinada relativa del equipo

$$u_c(Mark X) = \sqrt{u_{r-res}(Mark X)^2 + u_{r-cali}(Mark X)^2}$$

Ecuación 32. Incertidumbre estándar combinada del equipo

$$u_c(Mark X) = \sqrt{0,00611^2 + 0,005^2}$$

$$u_c(Mark X) = 0,0079$$

3.7.3.3 Incertidumbre aportada por el analista**3.7.3.3.1 Incertidumbre estándar por precisión intermedia**

Se aplica la ecuación 19:

$$u_{pi}(Analista) = S_R$$

$$u_{pi}(Analista) = 1,565$$

3.7.3.3.2 Incertidumbre estándar relativa por precisión intermedia

$$u_{r-pi}(Analista) = \frac{u_{pi}(Analista)}{X_{precisión\ intermedia}}$$

Ecuación 33. Incertidumbre estándar relativa por precisión intermedia

$$u_{r-pi}(Analista) = \frac{1,565}{94,45}$$

$$u_{r-pi}(Analista) = 0,0166$$

3.7.3.3.3 Incertidumbre estándar combinada relativa por precisión intermedia

$$u_c(Analista) = u_{r-pi}(Analista)$$

$$u_c(\text{Analista}) = 0,0166$$

3.7.3.4 Incertidumbre estándar combinada relativa para el MSEP

$$\frac{u_c(MSEP)}{MSEP} = \sqrt{u_c(MRC)^2 + u_c(\text{Mark X})^2 + u_c(\text{Analista})^2}$$

Ecuación 34. *Incertidumbre estándar combinada para el MSEP*

$$\frac{u_c(MSEP)}{MSEP} = \sqrt{0,01064^2 + 0,0079^2 + 0,0166^2}$$

$$\frac{u_c(MSEP)}{MSEP} = 0,0212$$

3.7.3.5 Incertidumbre estándar combinada para el MSEP

$$u_c(MSEP) = \frac{u_c(MSEP)}{MSEP} * MSEP$$

Ecuación 35. *Incertidumbre estándar combinada para el MSEP*

$$u_c(MSEP) = 0,0212 * 94,45$$

$$u_c(MSEP) = 2,00234$$

3.7.3.6 Incertidumbre expandida para el MSEP

Se utiliza la ecuación 21:

$$U(MSEP) = u_c(MSEP) * k$$

$$U(MSEP) = 2,00234 * 2$$

$$U(MSEP) = 4,0047$$

3.7.3.7 Incertidumbre expandida relativa para el MSEP

Se utiliza la ecuación 22:

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

$$\%U(MSEP) = \frac{4,0047}{94,45} * 100$$

$$\%U(MSEP) = 4,24 \%$$

El valor de 4,24% corresponde a la incertidumbre total del método de índice de separación de agua (MSEP) calculado por el método de la Guía para la Estimación de la Incertidumbre de Medición (GUM).

CAPÍTULO IV

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados del diseño de bloques al azar, los parámetros de validación y la incertidumbre, correspondientes al proceso de validación de índice de separación de agua (MSEP) en el equipo MicroSep Mark X.

4.1 Diseño de bloques al azar para rango bajo

Tabla 12

Diseño de bloques al azar para rango bajo

Origen variaciones	Suma 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			

4.2 Diseño de bloques al azar para rango alto

Tabla 13

Diseño de bloques al azar para rango alto

Origen variaciones	Suma 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			

4.3 Parámetros de desempeño calculados rango bajo

Tabla 14

Parámetros de desempeño rango bajo

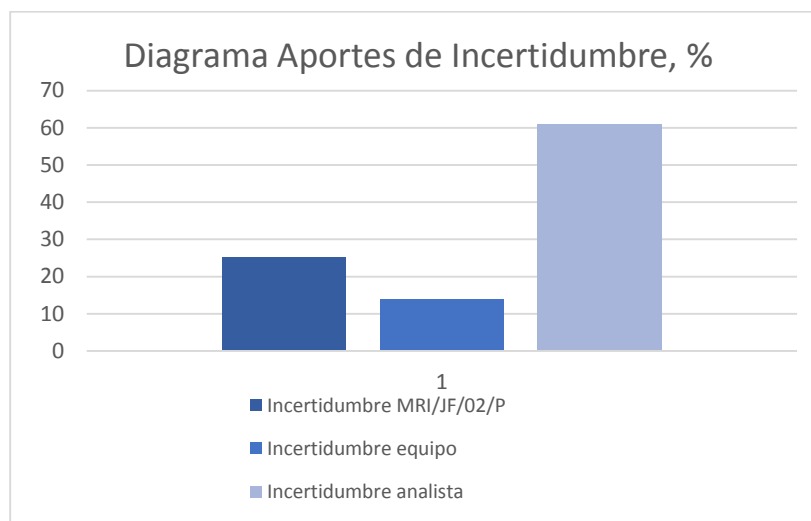
Parámetro	Símbolo	Magnitud
Varianza por repetibilidad	S_r^2	15,492
Varianza por precisión intermedia	S_R^2	18,054
Desviación estándar por repetibilidad	S_r	3,936
Desviación estándar por precisión intermedia	S_R	4,249
Coficiente de variación por repetibilidad	$\%CV_r$	4,553
Coficiente de variación por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

4.4 Parámetros de desempeño calculados rango alto

Tabla 15

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
Coficiente de variación por repetibilidad	$\%CV_r$	1,284
Coficiente 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

Figura 5*Diagrama de aportes de incertidumbre***4.5 Declaración de validación del método****Tabla 16***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

4.6 Análisis e interpretación de resultados

Los resultados del diseño de bloques al azar mediante el análisis de varianza (ANOVA) y la prueba F se muestran en las tablas 12 y 13 correspondientes al diseño de bloques al azar para rango bajo y rango alto respectivamente, en ambos casos se tiene el mismo número de repeticiones y analistas por ende poseen el mismo número de grados de libertad lo que mediante tablas se obtiene un valor F crítico de 4,413. Para rango bajo el valor F calculado corresponde a 1,1649 mientras que el valor F calculado para rango alto es de 1,6641, esto demuestra que en ambos casos el valor calculado es menor al valor crítico comprobando así que no existen diferencias significativas en los datos entre grupos (tratamientos) y dentro de los grupos (bloques)

En la tabla 14 correspondiente a parámetros de desempeño rango bajo se observa las desviaciones estándar de repetibilidad y precisión intermedia cuyos valores son de 3,936 y 4,249 respectivamente lo que indica que existe más variación por datos entre analistas (tratamientos) que por repeticiones realizadas (bloques), esto a su vez se ve reflejado en los coeficientes de variación que poseen valores de 4,553% para repetibilidad y 4,914% para precisión intermedia siguiendo el patrón en donde existe mayor variación por tratamientos que por bloques, la Norma ASTM D-3948 establece que para rango bajo los coeficientes de variación para repetibilidad y precisión intermedia son de 8,3% y 17,3%, se puede apreciar que los valores calculados son menores a los establecidos en la norma para rango bajo asegurando así la validación del método en este rango.

Para asegurar que el método cumpla los requisitos de validación en rango alto se observan los datos de la tabla 15 correspondiente a parámetros de desempeño rango alto, aquí al igual que en los valores para rango bajo se sigue la tendencia que existe mayor diferencia entre tratamientos (analistas) que en bloques (repeticiones), esto se puede comprobar con los valores obtenidos de 1,213 y 1,565 que corresponden a la

desviación estándar de repetibilidad y precisión intermedia para rango alto, mientras que los coeficientes de variación son iguales a 1,284% y 1,657%, para ese rango la Norma ASTM D-3948 establece unos coeficientes de 1,4% y 2,9% para repetibilidad y precisión intermedia, dichos valores son superiores a los calculados mediante datos del laboratorio por lo que la validación del método en rango alto está asegurada.

El intervalo de aceptación establecido en el plan de validación para la veracidad es de 98 – 102 %, para comprobar la veracidad se realizan 10 repeticiones del material de referencia MRI/JF/02/P con un valor de referencia de 97 ± 2 y se calcula el porcentaje de recuperación promedio de los ensayos realizados obteniendo un valor de 101,031% que se encuentra dentro del rango permitido y demuestra la validación del método en veracidad, adicionalmente en los valores obtenidos mediante mediciones del material de referencia se tiene un valor mínimo de 97 y un valor máximo de 99 que verifica el intervalo de trabajo de 97 ± 2 detallado en el material de referencia.

Para la estimación de la incertidumbre de medida se toma en cuenta 3 fuentes de incertidumbre que son: material de referencia certificado (certificado y % de recuperación), analista (precisión intermedia) y equipo (calibración y resolución). Al calcular las incertidumbres estándar de cada fuente y luego combinarlas para calcular la incertidumbre de medida del método se obtiene un valor de 4,24% que se muestra en la tabla 15 correspondiente a parámetros de desempeño rango alto, para demostrar la validación del método se estableció en el plan de validación que el valor de incertidumbre de medida debe ser menor a 5, como se observa el valor calculado es menor al propuesto inicialmente por lo que la validación del método mediante la incertidumbre es satisfactoria, adicional a eso, en la figura 5 correspondiente al diagrama de aportes de incertidumbre se presentan los aportes de cada una de las fuentes de incertidumbre en porcentaje, se observa que el analista (precisión intermedia) aporta el mayor porcentaje de

incertidumbre al método, esto puede ser resultado de un procedimiento extenso con muchas manipulaciones del analista. El MRC también aporta su incertidumbre aunque en menor proporción al analista, el valor de incertidumbre del certificado de 2,06% puede explicar porque el aporte es relativamente grande a la incertidumbre del método, finalmente el equipo es la menor fuente de incertidumbre considerando que su resolución de 1, esto puede deberse a que el equipo fue previamente calibrado antes de realizar la validación.

En la tabla 16 que corresponde a la declaración de validación del método se observa de forma detallada cada uno de los parámetros de desempeño que se utilizan para la validación del método según lo requerido por el Servicio de Acreditación Ecuatoriano (SAE), también se observan los valores propuestos para que se cumpla la validación y los valores calculados con los datos obtenidos en el Centro Nacional de Control y Calidad de Hidrocarburos, como se muestra en dicha tabla cada uno de los parámetros de desempeño cumple con los requisitos necesarios por lo que se declara validado el método de índice de separación de agua (MSEP).

CAPÍTULO V

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 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.

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.

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.

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.

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.

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.

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).

5.2 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.

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.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Agencia de Regulación y Control Hidrocarburífero, A. (2017). *Agencia de Regulación y Control Hidrocarburífero*. Recuperado el 25 de mayo del 2020, de <https://www.controlhidrocarburos.gob.ec/valores-institucionales/>
- Agencia de Regulación y Control Hidrocarburífero, A. (01 de 2019). Recuperado el 02 de junio del 2020, de <https://www.controlhidrocarburos.gob.ec/wp-content/uploads/CNCCH-2019-1.pdf>
- ASTM. (2018). *Standard Test Method for Determining Water Separation Characteristics of Aviation Turbine Fuels by Portable Separometer*. Estados Unidos: ASTM Internacional.
- ASTM Internacional. (2018). *Standards and Publications*. Recuperado el 25 de julio del 2020, de Método de prueba estándar para punto de congelación: <https://www.astm.org>
- E. E. (2016). *Guía Eurachem: La adecuación al uso de los métodos analíticos - Una Guía de laboratorio para la validación de métodos y temas relacionados (1ª ed. 2016)*. Recuperado el 25 de julio del 2020, de <https://www.eurachem.org>
- Guachamín Cazares, E. K. (2019). *VALIDACIÓN DEL MÉTODO DE ENSAYO PARA PUNTO DE CONGELACIÓN DE JET A-1 BAJO LA NORMA ASTM D7153*. [tesis de ingeniería, Universidad Central del Ecuador]. Repositorio Digital UCE. <http://www.dspace.uce.edu.ec/handle/25000/19807>
- INEN. (2006). *Productos derivados del Petróleo. Jet A-1. Requisitos*. Quito: Instituto Ecuatoriano de Normalización.

- Instituto de Salud Pública. (12 de Diciembre de 2010). *Validación de métodos y determinación de la incertidumbre de medición*. Recuperado el 14 de mayo del 2020, de <https://www.ispch.cl>
- ISO/IEC. (2017). *ISO/IEC 17025: Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y. ISO/IEC*.
- Leiva, M. (2006). *Materiales de Referencia y Comparaciones Interlaboratorios: herramientas para el control de la calidad en laboratorios de ensayo*. . Santiago de Chile: Fundación Centro Nacional de Medio Ambiente.
- Mencías Bustamante, J. F. (2018). *VALIDACIÓN DE LA NORMA ASTM D445 PARA LA MATRIZ DE JET A-1, EN EL CENTRO NACIONAL DE CONTROL DE CALIDAD DE HIDROCARBUROS DE LA AGENCIA DE REGULACIÓN Y CONTROL HIDROCARBURÍFERO*. [tesis de ingeniería, Universidad Central del Ecuador]. Repositorio Digital UCE. <http://www.dspace.uce.edu.ec/handle/25000/16486>
- Mide Bien. (2019). *Bagaje Cultural*. Recuperado el 15 de mayo del 2020, de Exactitud y precisión: <https://midebien.com>
- Muñoz Camacho, E., & Grau Ríos, M. (2013). *Ingeniería Química*. Madrid: Universidad Nacional de Educación a Distancia.
- Pupiales Angamarca, S. L. (2019). *Validación del método para determinar el Punto de Inflamación del Jet A-1, en el Centro Nacional de Control de Hidrocarburos de la ARCH*. [tesis de ingeniería, Universidad Central del Ecuador]. Repositorio Digital UCE. <http://www.dspace.uce.edu.ec/handle/25000/19792>

REPSOL. (1 de Enero de 2000-2019). *Repsol Aviación*. Recuperado el 13 de mayo del 2020, de https://www.repsol.com/imagenes/global/es/propiedades-jet-a1_tcm13-160201.pdf

REPSOL. (1 de Enero de 2018). Recuperado el 13 de mayo del 2020, de https://www.repsol.com/imagenes/global/es/composicion-jet-a1_tcm13-160200.pdf

Schlumberger. (2019). *Oilfield Glossary*. Recuperado el 13 de mayo del 2020, de <https://www.glossary.oilfield.slb.com/Terms/v/viscosity.aspx>

Servicio de Acreditación Ecuatoriano. (24 de Febrero de 2017). *Servicio de Acreditación Ecuatoriano*. Recuperado el 25 de julio del 2020, de <https://www.acreditacion.gob.ec/que-son-los-materiales-de-referencia/>

Shreir, L. L. (1994). *Corrosion Control*. Boston: Butterworth (Publishers) Inc.

ANEXOS