

Determinación de azufre volátil total

**Validación de método de ensayo por comparación de
dos técnicas de análisis.**

Mariana Álvarez Pereira.

Facultad de Química, Udelar.

Tesis para la obtención del título de Licenciatura en Química.

Tutores: I.Q. Gabriela Ceballe (ANCAP) y Lic. Mónica Rosadilla (FQ).

Montevideo, Setiembre de 2025.



INDICE

RESUMEN	3
TABLA DE ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS.....	4
AGRADECIMIENTOS	5
1. INTRODUCCIÓN	6
1.1 Antecedentes.....	7
1.2 Objetivos.....	7
1.3 Alcance	8
1.4 Metodología de trabajo	8
1.5 Resultados esperados del trabajo	9
2. FUNDAMENTO TEÓRICO	11
2.1 Estudio y aplicación de las normas	11
2.2 Los combustibles	11
2.3 Impactos ambientales y en la salud por causa del azufre	13
2.4 Corrosión atmosférica en una refinería de petróleo.....	15
2.5 Aminas en la remoción de sulfuro de hidrógeno.....	15
2.6 Determinación de azufre mediante fluorescencia ultravioleta.....	16
2.7 Determinación de azufre mediante cromatografía de gases y detección por quimioluminiscencia.....	19
2.8 Validación/verificación del método	21



3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	23
3.1 Plan de validación.....	25
3.2 Costo de la validación.....	38
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	42
5. CONCLUSIONES.....	58
6. AUTOEVALUACIÓN	60
7. BIBLIOGRAFÍA	61
8. ANEXOS	66
A.1. Refinería La Teja.....	66
A.2. Principales procesos de la refinería La Teja	67
A.3. Lluvia ácida y porque se produce	69
A.4. Concentración anual de SO ₂ en Uruguay	70
A.5. Obtención de azufre a partir de gases ácidos residuales.....	71
A.6. Tratamiento de compuestos de azufre: entrevista técnica y operativa industrial a I.Q. Marcel Sabag (ANCAP)	73

RESUMEN

El presente trabajo tuvo como objetivo determinar el contenido de azufre volátil total en muestras de propano y Supergas mediante dos metodologías analíticas: fluorescencia ultravioleta (UV), empleada como método de referencia según la norma ASTM D6667-21, y cromatografía de gases con detección por quimioluminiscencia (GC-SCD), como técnica alternativa, conforme a la norma ASTM D5504-20.

Para la implementación del método de referencia se adaptó un sistema de inyección de gases al analizador elemental Antek MultiTek, originalmente diseñado para muestras líquidas. Posteriormente, se llevó a cabo la validación del método de acuerdo con la Guía Eurachem (3.^a edición), evaluando las principales cifras de mérito (linealidad, precisión, límites de detección y cuantificación, robustez y veracidad). Finalmente, se comparó el desempeño de ambas técnicas a muestras de propano, butano y Supergas, con el fin de establecer su aplicabilidad en el control de calidad de los combustibles gaseosos.

Los resultados demostraron que el método de fluorescencia UV presentó una excelente linealidad en el rango de trabajo y una precisión de repetibilidad adecuada. Sin embargo, no cumplió con los criterios de veracidad, por lo que los resultados obtenidos no fueron comparables con los de la técnica GC-SCD. A pesar de esta limitación, el estudio permitió identificar fortalezas y restricciones del método de fluorescencia UV y sentó las bases para futuros ajustes en su implementación.

TABLA DE ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

ANCAP: Administración Nacional de Combustibles, Alcohol y Portland

ASTM: *American Society for Testing and Materials* (Sociedad Americana de Pruebas y Materiales)

DEA: Dietanolamina

GC: *Gas Chromatography* (Cromatografía de gases)

LOD: *Limit of Detection* (Límite de detección)

LOQ: *Limit of Quantification* (Límite de cuantificación)

MDEA: Metildietanolamina

RSD: *Relative Standard Deviation* (Desviación estándar relativa)

SCD: *Sulfur Chemiluminescence Detector* (Detector de quimioluminiscencia de azufre)

SF: Sin fecha publicada en la bibliografía

VIM: Vocabulario Internacional de Metrología



AGRADECIMIENTOS

A mi familia y amigos, por entender que muchas veces debí sacarles tiempo para dedicarlo al estudio, por tolerar mi estrés en los días previos a parciales y exámenes, y por incentivar me a continuar a pesar de las complicaciones de horarios, teniendo una casa a cargo y trabajo.

A mis compañeros del laboratorio, a los operarios por enseñarme e involucrarme directamente con los productos gaseosos, siempre dispuestos a realizar las extracciones de muestras de planta necesarias para mis tareas. A los jefes de turno por estar atentos a las muestras que precisaba y por enseñarme a utilizar cámaras de goma, bolsas Tedlar, cilindros y equipos analíticos como cromatografía de gases y fluorescencia UV. Les agradezco también la paciencia y la disposición para responder todas mis preguntas.

A mis tutoras por estar siempre pendiente y por orientarme. Finalmente, a la jefa de laboratorio, por brindarme la oportunidad de llevar adelante esta tesis y confiar en mí.

1. INTRODUCCIÓN

Los hidrocarburos gaseosos, como el propano y el Supergas, son fuentes esenciales de energía en aplicaciones industriales, comerciales y residenciales. Sin embargo, la presencia de compuestos sulfurados afecta la calidad del combustible, genera emisiones contaminantes y contribuye a la corrosión de equipos e infraestructuras. La combustión de azufre produce dióxido de azufre (SO_2), un contaminante atmosférico que provoca efectos adversos en la salud humana y el deterioro ambiental.

El control del contenido de azufre volátil total en propano y Supergas es muy importante en la refinación y comercialización de combustibles. La norma ASTM D1835 (*“Standard Specification for Liquefied Petroleum Gases”*) establece que dicho contenido debe determinarse de acuerdo con la norma ASTM D6667 (*“Standard Test Method for Determination of Total Volatile Sulfur in Gaseous Hydrocarbons and Liquefied Petroleum Gases by Ultraviolet Fluorescence”*). Sin embargo, hasta el momento, el laboratorio ha utilizado un método alternativo basado en la norma ASTM D5504 (*“Standard Test Method for Determination of Sulfur Compounds in Natural Gas and Gaseous Fuels by Gas Chromatography and Chemiluminescence”*), debido a limitaciones instrumentales.

Recientemente, se incorporó el equipamiento necesario para aplicar el método de referencia ASTM D6667, y realizar su implementación conforme a los requisitos normativos. Como parte de este proceso, surge la necesidad de validar/verificar dicho método de acuerdo con la Guía Eurachem (3.^a edición), y de compararlo con la técnica GC-SCD, actualmente en uso.

Esta tesis, realizada en el Laboratorio de Combustibles de la Refinería La Teja (ANCAP) busca evaluar la determinación del azufre volátil total en propano y Supergas mediante dos técnicas instrumentales (fluorescencia UV y GC-SCD), y validar/verificar el método de referencia de acuerdo a los criterios de calidad analítica.

1.1 Antecedentes

En el Laboratorio de Combustibles de ANCAP se lleva a cabo el análisis y control de calidad de diversos productos, entre ellos los combustibles gaseosos como el propano y el Supergas. La norma ASTM D1835 establece las especificaciones técnicas que deben cumplir estos gases para su comercialización.

La presencia de compuestos sulfurados en los combustibles gaseosos representa un riesgo a nivel técnico y ambiental. Durante el almacenamiento y la combustión, el azufre puede generar corrosión en equipos e instalaciones (Castañeda Valdés et al., 2020). Además, su combustión produce SO_2 (*Thermo Fisher Scientific*, 2020), un contaminante que contribuye a la formación de lluvia ácida (*National Geographic*, 2023), con efectos negativos en la biodiversidad, los suelos, los ecosistemas acuáticos y forestales. También provoca impactos en la salud humana, especialmente a nivel respiratorio (*Environmental Protection Agency [EPA]*, 2025; Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico, s.f.).

1.2 Objetivos

Objetivo 1: Estudiar la viabilidad de incorporar el método de ensayo de referencia ASTM D6667-21 para la determinación de azufre volátil total en hidrocarburos gaseosos y gases licuados de petróleo mediante fluorescencia ultravioleta, y evaluar su adecuación al equipamiento disponible en el laboratorio.



Objetivo 2: Validar/verificar el método ASTM D6667-21 mediante el estudio de las cifras de mérito correspondientes conforme a la Guía Eurachem (3.^a edición).

Objetivo 3: Comparar el desempeño del método de referencia ASTM D6667-21 (fluorescencia UV) con el método alternativo ASTM D5504-20 (cromatografía de gases con detección por quimioluminiscencia), actualmente en uso.

1.3 Alcance

Este trabajo se aplica al análisis de gases licuados de petróleo comercializados por ANCAP, específicamente propano y Supergas. El método a validar/verificar, basado en fluorescencia ultravioleta según la norma ASTM D6667-21, cubre un rango de aplicación de 1 a 196 mg/kg de azufre volátil total.

Nota: Un mg/kg es equivalente a una ppm. De ahora en adelante, en este informe, se utilizará la unidad ppm.

El alcance del estudio se limita a la validación/verificación del método de referencia y a la comparación de su desempeño con el método alternativo ASTM D5504-20. No se tiene en cuenta la evaluación de la precisión intermedia ni de la reproducibilidad entre laboratorios, aspectos que podrán ser considerados a futuro.

1.4 Metodología de trabajo

El desarrollo del trabajo se organiza en tres etapas, relacionadas con los objetivos propuestos.



Objetivo 1:

- Estudiar el software y el principio de funcionamiento del equipo de fluorescencia UV.
- Estudiar el software y el principio de funcionamiento del equipo de cromatografía de gases (actualmente en uso en el laboratorio).
- Realizar la calibración del equipo de fluorescencia UV.
- Ejecutar la calificación operacional del equipo.
- Estudiar los requisitos adicionales indicados en la norma ASTM D6667-21.

Objetivo 2:

- Diseñar un plan de validación para el método ASTM D6667-21, ejecutarlo y redactar el informe correspondiente.

Objetivo 3:

- Comparar los resultados obtenidos mediante el método validado (ASTM D6667-21) con el método alternativo (ASTM D5504-20), actualmente utilizado en el análisis de muestras producidas en ANCAP.

1.5 Resultados esperados del trabajo

En relación con el objetivo 1:

- Familiarizarse con el uso de nuevos equipos y sus respectivos software.
- Manipular muestras en distintos estados físicos y formas de contención.
- Incorporar conocimientos técnicos y de seguridad vinculados a la manipulación de muestras gaseosas.
- Evaluar la adecuación del método ASTM D6667 para el análisis de muestras reales comercializadas por ANCAP.



Con respecto al objetivo 2:

- Incorporar el método ASTM D6667, basado en fluorescencia UV, como ensayo de rutina en el Laboratorio de Combustibles.

En relación con el objetivo 3:

- Comparar el desempeño del método de cromatografía de gases con el método validado, en función de los resultados obtenidos.
- Elaborar el informe final.

2. FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1 Estudio y aplicación de las normas

ANCAP establece las especificaciones técnicas de los gases licuados de petróleo que comercializa, tomando como referencia la norma ASTM D1835-22. Con respecto al contenido de azufre, esta norma señala al método ASTM D6667 como técnica de referencia. Sin embargo, en el Laboratorio de Combustibles de ANCAP se emplea de forma habitual la cromatografía de gases con detección por quimioluminiscencia, de acuerdo con la ASTM D5504-20, debido a limitaciones de equipamiento. Esta situación motivó la necesidad de estudiar, implementar y validar/verificar el método de referencia ASTM D6667 para alinear los procedimientos con los requisitos normativos vigentes.

En cuanto a los estándares de calibración, la ASTM D6667-21 establece que deben prepararse en matrices como n-butano, isobutano, propileno o propano, mientras que la norma ASTM 5504-20 utiliza patrones certificados con balances en matrices inertes como nitrógeno o helio.

2.2 Los combustibles

Los combustibles constituyen una fuente de energía fundamental para múltiples usos, tales como el acondicionamiento térmico, el transporte y diversos procesos industriales. “Entre ellos se encuentran los derivados del petróleo, como las gasolinas, el gasoil y el gas licuado de petróleo, así como los agrocombustibles, como el alcohol carburante y el biodiesel” (Unidad Reguladora de Servicios de Energía y Agua [URSEA], s.f.).

En Uruguay, ANCAP posee el monopolio de la importación y refinación de crudo y sus derivados, otorgado por la Ley N° 8764 de octubre de 1931. Esta legislación le da a ANCAP el “monopolio de importación, exportación, fabricación, rectificación, desnaturalización y venta de alcoholes, así como de los carburantes nacionales en todo el territorio de la República” (URSEA, s.f.).

En cuanto al marco regulatorio, la URSEA aprobó en noviembre de 2008 dos reglamentos importantes: el Reglamento de especificaciones técnicas de calidad de combustibles líquidos y el Reglamento de control de calidad de combustibles líquidos. El primero define las especificaciones técnicas mínimas que deben cumplir los combustibles líquidos comercializados en el país, mientras que el segundo establece las responsabilidades y procedimientos de control de calidad, incluyendo sus mezclas con agrocombustibles (URSEA, s.f.).

“El petróleo crudo está compuesto principalmente por carbono e hidrógeno, además de pequeñas cantidades de azufre, oxígeno y nitrógeno” (ANCAP, s.f.). “El petróleo crudo se clasifica según sus propiedades físicas y químicas, que afectan su refinación y aplicaciones finales” (Inspenet, 2024). El contenido de azufre varía según su origen geográfico, lo cual determina su clasificación como crudo dulce o ácido. Esta clasificación es muy importante ya que el azufre afecta en la facilidad de procesamiento, el costo de refinación y el cumplimiento de las normas ambientales relativas a su concentración en los combustibles (Inspenet, 2024).

El crudo dulce es aquel que presenta un “bajo contenido de azufre, menos de 0,5 %” (Inspenet, 2024). Su baja concentración de azufre facilita su refinación, permite una menor emisión de contaminantes y reduce el riesgo de corrosión en los equipos. Cuando, además, este tipo de crudo presenta baja densidad, se lo denomina crudo ligero dulce, siendo muy

valorado en el mercado por su buen desempeño en la destilación, transporte y bajo nivel de residuos en su producción. En cambio, “el crudo ácido contiene más de 0,5 % de azufre”, requiere procesos de refinación más complejos y costosos, es más corrosivo y con menor eficiencia energética (Inspenet, 2024).

En la refinería, se generan gases que contienen compuestos de azufre volátiles, los cuales están sujetos a requisitos de especificación. En el caso del Supergas, se le adicionan pequeñas cantidades de compuestos sulfurados como odorantes, con el objetivo de detectar posibles fugas a través de su olor, como medida de seguridad para el usuario. Algunos de estos compuestos son inestables y pueden degradarse en compuestos con umbrales de olor aún más bajos (ANCAP, 2023). Ver Anexos A.1. y A.2.

2.3 Impactos ambientales y en la salud por causa del azufre

El azufre, especialmente en forma de dióxido de azufre (SO_2) representa un contaminante atmosférico importante que proviene principalmente de la combustión de combustibles fósiles y de otros procesos industriales (Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico, s.f.). Una vez liberado a la atmósfera, el SO_2 puede reaccionar con la humedad y formar lluvia ácida, generando efectos perjudiciales tanto para el ambiente como para la salud humana (EPA, 2025; *National Geographic*, 2023). Ver Anexo A.3 y A.4.

En el ámbito de la salud, la exposición al SO_2 puede tener efectos graves sobre el sistema respiratorio, especialmente en personas asmáticas o con enfermedades pulmonares crónicas, y también puede causar dolores de cabeza o ansiedad. Además, este gas puede convertirse en otros compuestos de azufre que, al interactuar con sustancias presentes en la atmósfera, producen partículas muy pequeñas capaces de contaminar el aire (*Thermo Fisher Scientific*,

2020). Estas partículas tienen la capacidad de “penetrar profundamente en los pulmones” y llegar al torrente sanguíneo, generando efectos adversos para la salud (EPA, 2025).

Desde el punto de vista ambiental, los óxidos de azufre (SO_x) afectan la biodiversidad, los suelos y los ecosistemas acuáticos. El SO₂ daña el follaje, reduce el crecimiento de las plantas, altera funciones esenciales como el metabolismo de las proteínas e interfiere en la fotosíntesis, ocasionando la pérdida de especies. Además, al reaccionar con el vapor de agua en la atmósfera, forma ácido sulfúrico (H₂SO₄), que contribuye a la acidificación del suelo y del agua, deteriorando estructuras y monumentos, y afectando gravemente a la vegetación y a la biodiversidad (EPA, 2025; Ministerio para la Transición Ecológica, s.f.; *National Geographic*, 2023).

La regulación de las emisiones de SO₂ es esencial para mitigar estos impactos. En muchos países se han establecido normas estrictas, como la EPA, que buscan proteger la salud de las personas y los recursos naturales frente a la exposición de los SO_x en el aire (EPA, 2025). Para cumplir con estas exigencias, muchas industrias han implementado políticas ambientales y tecnologías de desulfuración que permiten reducir significativamente sus emisiones (Ministerio para la Transición Ecológica, s.f.). A pesar de estos avances, el sector industrial sigue siendo el mayor generador de este tipo de contaminante. La implementación de normas ambientales más estrictas y tecnologías más limpias continúa siendo clave para disminuir el impacto del azufre en el ambiente y la salud pública (Ministerio para la Transición Ecológica, s.f.).

2.4 Corrosión atmosférica en una refinería de petróleo

“La corrosión es la degradación de un metal debido a una reacción con su entorno, es el deterioro de las propiedades físicas del material” (Administración Nacional de Aeronáutica y del Espacio [NASA], 2022). Es uno de los procesos más comunes y perjudiciales que afectan a los materiales metálicos expuestos al medio ambiente (Castañeda Valdés et al., 2020).

Este tipo de corrosión se produce por la interacción entre la superficie metálica y los agentes presentes en la atmósfera como el oxígeno, la humedad, los contaminantes industriales, (principalmente SO_2 y dióxido de nitrógeno (NO_2)) y las partículas salinas. Cuando la humedad relativa es alta, el acero al carbono se corroe más rápido porque se forma una capa de agua que dura más tiempo en la superficie del metal, sobre todo si no hay viento ni sol. En esa capa se disuelven contaminantes como sulfatos y gases ácidos (H_2S , SO_2 , SO_3), lo que baja el pH y acelera la corrosión (Castañeda Valdés et al., 2020).

En las refinerías, donde existe una alta concentración de compuestos azufrados en forma gaseosa, se debe aplicar recubrimientos protectores (películas pasivadas) en sus superficies, lo que previene o enlentece su proceso de corrosión (NASA, 2022).

2.5 Aminas en la remoción de sulfuro de hidrógeno

El sulfuro de hidrógeno (H_2S) es un gas tóxico, corrosivo y de olor desagradable, presente en diversas corrientes gaseosas en refinerías. Su remoción es esencial para reducir las emisiones de compuestos azufrados a la atmósfera y la formación de SO_x , evitar riesgos operativos, proteger los equipos ante procesos de corrosión y recuperar H_2S para su disposición final (Reyes et al., 2011).

Una de las tecnologías más utilizadas para eliminar H_2S es el tratamiento con aminas, que permite remover eficazmente gases ácidos como H_2S y CO_2 . Las aminas son compuestos nitrogenados que actúan como bases débiles y que reaccionan con H_2S en fase líquida, favoreciendo su absorción. Se emplean comúnmente aminas secundarias (DEA) y terciarias (MDEA), según los requisitos del proceso (Reyes et al., 2011). La DEA presenta buena capacidad de absorción, pero tiende a degradarse a altas temperaturas, y la exposición al oxígeno forma ácidos corrosivos. Además, no puede ser recuperada a presión atmosférica ya que se descompone antes de alcanzar su punto de ebullición (ver Anexo A.5.). Por otra parte, la MDEA es más estable, presenta menor riesgo de corrosión y tiene mayor resistencia a la degradación. Ofrece alta selectividad para la absorción de H_2S , lo que permite optimizar la recuperación de azufre. Además, requiere menor energía para su regeneración (Reyes et al., 2011).

Uno de los principales desafíos en este tipo de tratamiento es la corrosión debido al uso prolongado de aminas, esto puede causar paradas de planta no programadas, reducción en la vida útil de los equipos y altos costos de operación. Los factores que favorecen la corrosión son las altas concentraciones de amina, cargas ácidas muy altas, condiciones de operación inadecuadas, degradación de la amina y presencia de cloruros. El diseño y mantenimiento adecuado del sistema, así como la selección correcta de la amina y el control de las condiciones de operación son clave para garantizar la eficiencia y sostenibilidad del proceso (ver Anexo A.6.).

2.6 Determinación de azufre mediante fluorescencia ultravioleta

El método de fluorescencia ultravioleta, descrito en la norma ASTM D6667-21, permite la determinación del contenido de azufre volátil total en muestras de planta como propano, butano

y Supergas. Es una técnica analítica con alta sensibilidad y selectividad para el azufre, mínima interferencia de matriz y fácil implementación en el laboratorio (*Antek Instruments*, 2011).

El principio del método consiste en la combustión del azufre presente en la muestra, lo que genera SO_2 . Este gas es excitado (SO_2^*) al absorber luz UV y retorna rápidamente a su estado fundamental, emitiendo fluorescencia a una longitud de onda mayor. La señal emitida es detectada por un fotomultiplicador, y su intensidad es proporcional a la concentración de azufre en la muestra. La cuantificación se realiza mediante interpolación en una curva de calibración construida con estándares de azufre de concentraciones conocidas (ASTM, 2021; Bajia et al., 2017; Li et al., 2018).

El equipo utilizado es el analizador elemental Antek MultiTek, que emplea fluorescencia UV para la detección de azufre (*Antek Instruments*, 2011). Se debe considerar que “los compuestos de azufre pueden ser fácilmente absorbidos por el contenedor de muestreo, lo que puede afectar la autenticidad del resultado” (Li et al., 2018) y que “las muestras deben analizarse lo antes posible después de tomarlas de suministros a granel para evitar la pérdida de azufre debido a la exposición o el contacto con los recipientes de muestra” (ASTM, 2021).

El procedimiento comienza con el muestreo en recipientes inertes, como bombas metálicas, y una adecuada homogeneización para garantizar la representatividad. Todo el equipo de laboratorio debe ser pasivado para evitar pérdidas o contaminación. Durante el análisis, el gas se introduce en un horno de combustión a $1075\text{ }^{\circ}\text{C}$ en presencia de oxígeno, donde los compuestos orgánicos de azufre (R-S) se oxidan completamente a SO_2 y agua. Una corriente de gas inerte (helio) transporta los productos de reacción, donde el agua generada se elimina mediante un sistema de secado por membrana, y permite que solo el SO_2 ingrese a la celda de

reacción. Allí, se produce la excitación y detección de la fluorescencia (Antek Instruments, 2011; ASTM, 2021; Bajia et al., 2017; Li et al., 2018).

Las reacciones principales son las siguientes (Li et al., 2018):

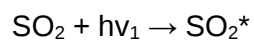
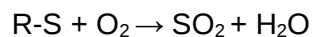
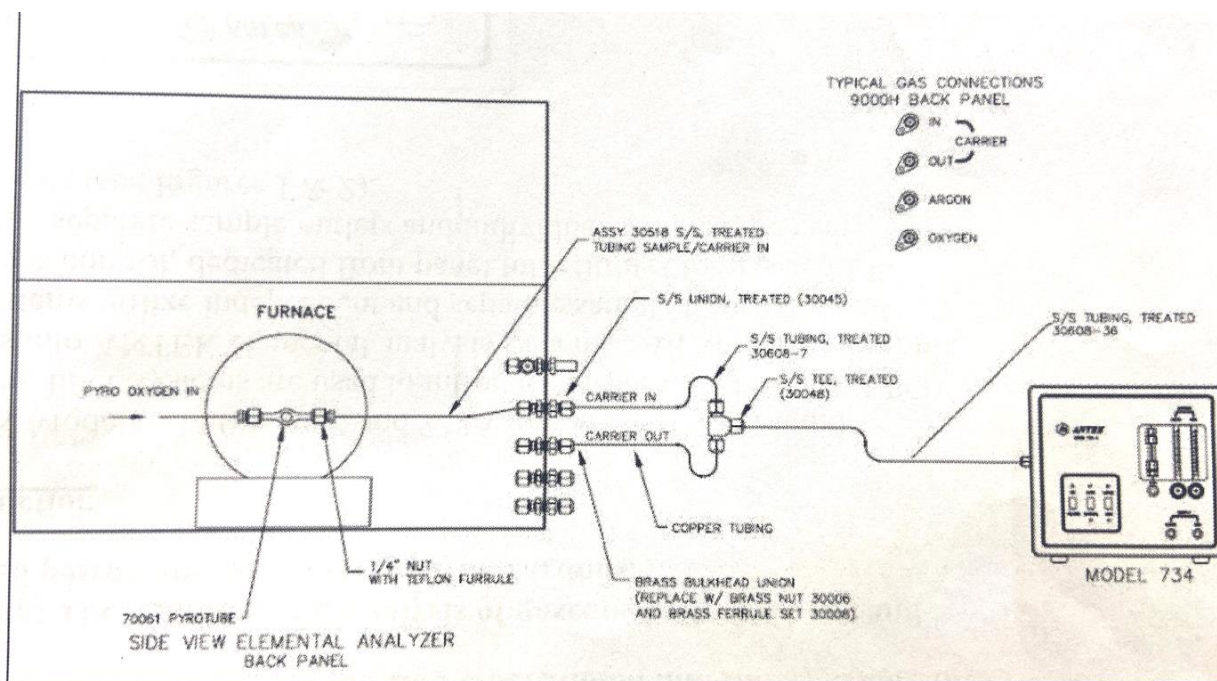


Figura 1

Diagrama del equipo de fluorescencia UV MultiTek junto con el muestreador de gases Antek.



Nota. La imagen es extraída del manual de Antek Instruments.

2.7 Determinación de azufre mediante cromatografía de gases y detección por quimioluminiscencia

La cromatografía de gases acoplada a un detector de quimioluminiscencia específica de azufre, conforme a la norma ASTM D5504-20, es una técnica altamente sensible y selectiva para identificar y cuantificar compuestos sulfurados volátiles en matrices gaseosas como Supergas y propano. El detector SCD tiene una sensibilidad menor a 0,5 pg de S/segundo y una respuesta equimolar en varios órdenes de magnitud (ASTM, 2020).

El principio de la GC-SCD se basa en la separación de los compuestos sulfurados en una columna capilar recubierta con una fase estacionaria ligeramente polar, que discrimina los analitos según su punto de ebullición y polaridad. El gas portador (helio de alta pureza, con bajo contenido de oxígeno y humedad) transporta la muestra a través de la columna hacia el SCD. Allí, los compuestos de azufre se oxidan a monóxido de azufre (SO) en un quemador de doble plasma, y luego reacciona con ozono (O_3) en una celda de reacción, generando una especie excitada de dióxido de azufre (SO_2^*). Este SO_2^* es el que emite luz al regresar a su estado fundamental y forma SO_2 . La intensidad de la luz emitida es proporcional a la concentración de azufre presente en la muestra y es detectada mediante un fotomultiplicador que la convierte en una señal eléctrica cuantificable (Agilent Technologies, 2018; ASTM, 2020; Bajia et al., 2017). De acuerdo con la descripción en el manual del detector SCD (Agilent Technologies, 2018) y con el artículo publicado por Bajia et al. (2017), puede observarse que, a diferencia de la fluorescencia UV, la quimioluminiscencia no requiere una fuente de excitación externa, sino que genera la señal a partir de reacciones químicas específicas.

El equipo utilizado incluye un cromatógrafo de gases Agilent acoplado a un detector SCD. Este detector está compuesto por un quemador (donde los compuestos sulfurados se convierten en SO a 800 °C), un generador de O₃ (a partir de oxígeno o aire para reaccionar con SO), una celda de reacción (donde ocurre la quimioluminiscencia), un fotomultiplicador, una bomba de vacío (facilita la transferencia de las especies del quemador a la celda de reacción y la eliminación del SO a la atmósfera) y controladores de flujo que regulan los suministros de hidrógeno, aire, calor y vacío (*Agilent Technologies*, 2018).

El análisis comienza con la inyección de una muestra gaseosa, que se separa en una columna capilar de 60 m de longitud y 0,53 mm de diámetro interno. Se obtiene una reacción de quimioluminiscencia que produce una emisión a una longitud de onda característica, generando picos cromatográficos específicos para cada compuesto de azufre. Finalmente, los valores de cada compuesto de azufre individual se suman para obtener el resultado total (ASTM, 2020). El tiempo de análisis es de aproximadamente 45 minutos.

Las principales reacciones que ocurren en el detector son las siguientes (*Agilent Technologies*, 2018; ASTM, 2020):

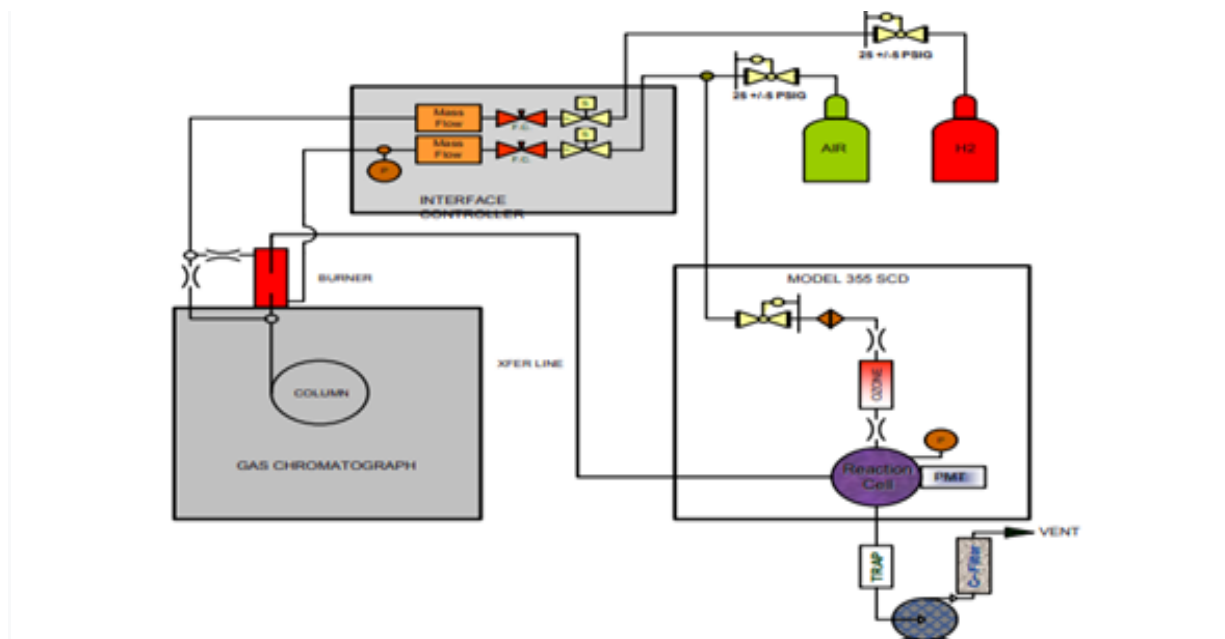
Compuestos de azufre + H₂ / O₂ (a 800 °C, 300-400 Torr) → SO + H₂O + otros productos.

SO + O₃ (4-12 Torr) → SO₂* + O₂

SO₂* → SO₂ + hν (300-400 nm)

Figura 2

Diagrama del detector de quimioluminiscencia de azufre



Nota. Imagen extraída del manual de Agilent Technologies.

2.8 Validación / verificación del método

Según el VIM (2012), la verificación es la “aportación de evidencia objetiva de que un elemento dado satisface los requisitos especificados”. Por ejemplo, la confirmación de que se cumplen las propiedades de desempeño declaradas en la norma técnica, en este caso ASTM.

Antes de utilizar un método, el laboratorio debe verificar su correcta ejecución y registrar dicha verificación. Los equipos e instrumentos deben ser confirmados metrologicamente (calibrados, verificados, calificados o chequeados según corresponda) así como los métodos normalizados deben ser verificados, con el fin de asegurar su desempeño en condiciones reales de uso. La verificación debe realizarse antes de su uso rutinario, garantizando que el laboratorio puede alcanzar las características de desempeño establecidas, especialmente cuando ocurren cambios significativos, como la incorporación de un nuevo instrumento o la



modificación de condiciones de operación (Instituto Uruguayo de Normas Técnicas UNIT-ISO/IEC 17025:2017).

La validación, según el VIM (2012), es “la verificación de que los requisitos especificados son adecuados para un uso previsto”. Se requiere validación cuando se desarrollan nuevos métodos analíticos, se adoptan métodos sin ensayos colaborativos previos, se utilizan fuera del alcance previsto, se aplican a nuevas matrices, o se incorporan métodos normalizados que no han sido validados previamente. También es necesaria cuando se utiliza un kit comercial, un procedimiento proporcionado por el fabricante o el proveedor del equipo, o cuando hay cambios significativos en el personal, equipamiento o entorno de trabajo. Mientras los métodos normalizados se verifican, aquellos desarrollados o modificados deben validarse (UNIT-ISO/IEC 17025:2017).

Los principales objetivos de la validación o verificación son demostrar que el método es adecuado para su uso previsto, comprobar que el método desarrollado por el laboratorio es aplicable a su propósito, evaluar los riesgos asociados, establecer parámetros de desempeño y garantizar resultados confiables. Para ello, se analizan las características de desempeño (o cifras de mérito) tales como precisión, límites de detección y cuantificación, linealidad, selectividad, sensibilidad analítica, robustez y veracidad (UNIT-ISO/IEC, 2023).

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En el punto 2.1 se describieron las normas de referencia que se aplican al análisis de gases licuados de petróleo, sin embargo en el Laboratorio de Combustibles de ANCAP se observan ciertas desviaciones respecto a lo indicado en dicha normativa.

La ASTM D5504-20 establece que el muestreo “debe realizarse en recipientes no reactivos, como recipientes pasivados, bolsas Tedlar con accesorios de polipropileno o equivalentes”. Además, “el equipo de laboratorio debe ser inerte o pasivado para garantizar resultados fiables”. Sin embargo, en ANCAP se utilizan bombas metálicas para la recolección de muestras directamente desde las esferas de almacenamiento de propano y Supergas. La muestra líquida se transfiere a cámaras de goma, donde se produce la expansión y volatilización, se homogeneiza y se inyecta en los instrumentos analíticos en estado gaseoso.

Las cámaras de goma, fabricadas con materiales como caucho o silicona, presentan la ventaja de ser flexibles y expandirse o contraerse según el volumen del gas recolectado (Industrias del Caucho Palsa S.L., s.f.). Son resistentes a perforaciones y daños mecánicos, y son reutilizables tras una adecuada limpieza, lo que las hace ser económicas. Sin embargo, pueden presentar riesgos de adsorción o reacción con ciertos compuestos, lo que puede comprometer la representatividad de la muestra. Además, su uso puede requerir adaptaciones específicas para el muestreo o la inyección en algunos equipos de análisis.

Por otro lado, las bolsas Tedlar están elaboradas con polivinilfluoruro, presentan mayor estabilidad química y baja permeabilidad, lo que reduce la pérdida de compuestos volátiles y la contaminación externa. Algunas son transparentes y permiten observar el contenido del gas,

pero son menos resistentes ya que pueden romperse fácilmente y su reutilización es limitada. La desventaja más importante es que requieren manipulación manual para comprimir el gas durante la inyección, lo que puede afectar la precisión del volumen de muestra inyectado (*Enthalpy Analytical*, 2022).

Otra diferencia se encuentra en la matriz de los estándares certificados utilizados en el laboratorio, los cuales presentan balances de nitrógeno o helio, en lugar de estar preparados en matrices con hidrocarburos, tal como especifica la norma ASTM D6667-21.

Con respecto a la curva de calibración, ésta se construye empleando un blanco y estándares de 32 y 180 ppm, abarcando un rango de 0 a 180 ppm de azufre volátil total, en lugar de 0 a 196 ppm como lo indica la ASTM. Además, la calibración se verifica mediante un estándar intermedio de 92 ppm.

Cabe destacar que la calibración se realiza con dichos patrones y que el método determina azufre volátil total, por lo que no se cuantifica cada compuesto individualmente sino la suma del azufre aportado por todos ellos.

Los patrones utilizados para la medición de azufre volátil total son los siguientes:

- 32 ppm: sulfuro de carbonilo con balance en nitrógeno.
- 92 ppm: mezcla de sulfuro de carbonilo, sulfuro de hidrógeno y metil mercaptano (aproximadamente 30 ppm de cada uno), con balance en helio.
- 180 ppm: misma mezcla de compuestos que el estándar de 92 ppm, pero con concentraciones de aproximadamente 60 ppm de cada uno, con balance en helio.

3.1 Plan de validación

La validación/verificación de esta tesis se llevará a cabo siguiendo el ciclo PDCA (Planificar, Hacer, Verificar y Actuar). Este ciclo implica que se debe planificar en función de los riesgos, realizar los ensayos correspondientes, chequear comparando los resultados con los criterios de aceptación, para finalmente actuar y tomar decisiones sobre la adecuación del método y/o aplicando ajustes necesarios (Eurachem, 2025).

El presente plan de validación se aplicará al método de determinación de azufre volátil total en gases combustibles mediante fluorescencia ultravioleta, de acuerdo con la norma ASTM D6667. El objetivo será evaluar las características de desempeño del método con el fin de confirmar que cumple con los requisitos especificados y es adecuado para el uso previsto.

La validación/verificación se llevará a cabo en el mismo laboratorio, bajo las condiciones operativas habituales, considerando el equipamiento disponible, la infraestructura y los factores ambientales que pueden influir en los resultados. Para realizar este plan se seguirá la Guía Eurachem (3ª edición, 2025), junto con definiciones del VIM (2012) y los requisitos de la norma UNIT-ISO/IEC 17025:2017.

Alcance del método: El método validado abarcará la determinación cuantitativa de azufre volátil total en concentraciones traza, en muestras de gases de propano y Supergas comercializados por ANCAP. El rango de trabajo comprenderá valores entre 1 y 180 ppm.

Las cifras de mérito que se evaluarán serán las siguientes: precisión (repetibilidad), límites de detección (LOD) y cuantificación (LOQ), linealidad, selectividad, sensibilidad analítica, robustez y veracidad (sesgo, recuperación).

Reactivos e instrumentos: Para llevar a cabo la validación del método, se emplearán gases estándar certificados y gases puros como reactivos, así como instrumental específico.

Los materiales que se utilizarán son:

Estándar de 32 ppm de sulfuro de carbonilo, en balance de nitrógeno.

Estándar de 92 ppm compuesto por 31,43 ppm de sulfuro de carbonilo, 29,30 ppm de sulfuro de hidrógeno y 31,50 ppm de metil mercaptano, en balance de helio.

Estándar de 180 ppm formado por 59,39 ppm de sulfuro de carbonilo, 60,13 ppm de sulfuro de hidrógeno y 60,27 ppm de metil mercaptano, en balance de helio.

Helio: pureza de 99,998%, humedad máxima de 5 ppm, con certificado de análisis.

Oxígeno: pureza de 99,75%, humedad máxima de 5 ppm, con certificado de análisis.

Nitrógeno: pureza de 99,999%, humedad máxima de 2 ppm, con certificado de análisis.

El equipo principal será el analizador elemental Antek MultiTek que emplea fluorescencia UV para la detección de azufre, junto con un muestreador manual de gases modelo 734, para la introducción controlada de las muestras gaseosas al sistema MultiTek. Además, se utilizará un cromatógrafo de gases Agilent 7890A acoplado a un detector de quimioluminiscencia para azufre Agilent SCD modelo 355, con un quemador de plasma doble y controlador electrónico. Este instrumental será empleado en función del objetivo analítico de cada etapa de la validación, en particular para la veracidad entre métodos.

Muestreo: Las muestras gaseosas se obtendrán directamente de las esferas de almacenamiento de propano y Supergas ubicadas en la planta. Antes del muestreo, dichas

esferas serán purgadas para asegurar la representatividad de las muestras y minimizar posibles contaminaciones residuales.

El muestreo se llevará a cabo mediante bombas metálicas para luego transferir las muestras a cámaras de goma o bolsas Tedlar. Se espera que estas bombas conserven la integridad de la muestra hasta el momento del análisis. Las condiciones de manipulación se enfocarán en evitar pérdidas del analito por adsorción o permeación, y en las buenas prácticas recomendadas para matrices gaseosas.

Observación sobre condiciones de análisis: Actualmente, el laboratorio enfrenta ciertas restricciones operativas derivadas de condiciones ambientales, las cuales han llevado a una reducción de la jornada laboral de 40 a 30 horas semanales. En consecuencia, se adoptará una estrategia de optimización de tiempos de análisis que preserve la calidad de los resultados.

En el caso del equipo SCD, se reducirá la duración de las corridas cromatográficas de 45 a 15 minutos ya que los picos importantes finalizan a los 13,5 minutos. Como medida previa, se evaluará la robustez comparando ambos tiempos de duración para verificar que los resultados sean equivalentes. Si los valores obtenidos resultan comparables, se adoptará la corrida corta como procedimiento operativo para la evaluación de la veracidad.

Por otro lado, el equipo Antek MultiTek, que opera mediante fluorescencia UV, mantiene un tiempo estándar de análisis de aproximadamente 4 minutos por muestra. Según lo estipulado por la norma ASTM D6667-21, cada muestra deberá analizarse por triplicado. Esto permitirá equilibrar los tiempos de análisis entre ambos equipos, facilitando los recursos técnicos y humanos disponibles.

Características de desempeño:

Linealidad es la capacidad del método para generar resultados directamente proporcionales a la concentración del analito en el rango de trabajo. Esta cifra de mérito se evaluará mediante una curva de calibración, verificando la existencia de una relación lineal entre la señal medida y la concentración de azufre volátil total. Según el VIM (2012), la curva de calibración es “la expresión de la relación entre una indicación instrumental y el valor medido correspondiente”.

De acuerdo con la Guía Eurachem (2025), existen dos enfoques para evaluar la linealidad. En este estudio se aplicará el enfoque b), adaptado a las restricciones de disponibilidad de materiales de referencias certificados (MRC). Se emplearán tres niveles dentro del rango de trabajo (0 a 180 ppm) y para cada uno se realizarán cinco réplicas:

- Blanco de nitrógeno (0 ppm)
- MRC de 32 ppm en balance de nitrógeno
- MRC de 180 ppm en balance de helio

Se graficará la respuesta del equipo MultiTek (fluorescencia UV) en función de la concentración de azufre volátil total. A continuación, se realizará una inspección visual de la curva de calibración, se estudiará el modelo lineal de mejor ajuste y se evaluarán los siguientes parámetros: pendiente de la curva (sensibilidad), ordenada en el origen (intersección con el eje y) y coeficiente de determinación (R^2). Como criterio de aceptación se establecerá en la inspección visual la alineación de puntos respecto a la recta ajustada y la ausencia de curvatura, una pendiente significativamente distinta de cero y un $R^2 \geq 0,99$.

Limitaciones: La Guía Eurachem (2025) recomienda emplear entre seis y diez niveles de concentración distribuidos uniformemente. Sin embargo, no será posible en este trabajo debido a la limitada disponibilidad de estándares gaseosos certificados y a las dificultades logísticas

para la importación de gases peligrosos, que requieren tiempos prolongados y condiciones especiales de transporte. Esta verificación permite confirmar que el sistema responde en forma coherente dentro del intervalo de interés. A futuro, se prevé ampliar el estudio incorporando nuevos estándares, para una validación más completa.

Tabla 1

Evaluación de la linealidad del método

Muestras	Réplicas	Parámetro calculado	Criterio de aceptación
Nitrógeno (0 ppm)	5	Inspección visual de la curva de calibración	Alineación de puntos respecto a la recta ajustada y ausencia de curvatura Pendiente significativamente distinta de 0 $R^2 \geq 0,99$
MRC de 32 ppm (en nitrógeno)	5	Modelo lineal de mejor ajuste	
MRC de 180 ppm (en helio)	5	Pendiente, ordenada en el origen y R^2	

La sensibilidad, según el VIM (2012), es “el cociente entre la variación de una indicación de una señal de medida y la variación correspondiente del valor de la magnitud medida”. Desde el punto de vista analítico, la sensibilidad del método es el cambio en la señal instrumental por unidad de concentración del analito, y se calcula a partir de la pendiente de la curva de calibración. La sensibilidad refleja la capacidad del método para detectar pequeñas variaciones en la concentración del compuesto de interés, en este caso, azufre volátil total. La pendiente de la linealidad es el valor numérico de la sensibilidad, expresada en unidades de señal (cuentas) por ppm de azufre.

Precisión de repetibilidad: según el VIM (2012), la precisión es “la proximidad entre los valores medidos obtenidos en mediciones repetidas de un mismo objeto, o de objetos similares, bajo condiciones especificadas”. “Se expresa numéricamente mediante medidas de dispersión tales como la desviación típica, la varianza o el coeficiente de variación bajo las condiciones de repetibilidad, de precisión intermedia, o de reproducibilidad”.

La precisión de repetibilidad se evalúa cuando se mantienen constantes el procedimiento, el analista, el sistema de medida, las condiciones de operación, el equipo y el lugar, durante un periodo corto de tiempo (VIM, 2012; Eurachem, 2025).

En este estudio, la precisión de repetibilidad se evaluará en los límites del rango de trabajo de concentración, mediante las siguientes muestras:

- Blanco de nitrógeno (0 ppm)
- MRC de 180 ppm en helio
- Muestras reales de propano y Supergas, tomadas de esferas de almacenamiento.

De acuerdo con la norma ASTM D6667-21, cada muestra se analizará por triplicado, realizando 10 réplicas por cada tipo de muestra. Se calcularán la media de cada réplica y la media global de la concentración, la varianza y la desviación estándar relativa. En el caso de la varianza, solamente se informará el resultado mientras que, para el RSD, el criterio de aceptación será menor al 10%, según las recomendaciones de la Guía Eurachem (2025).

En esta etapa no se evaluará la precisión intermedia ni la reproducibilidad. La precisión intermedia requiere la intervención de varios analistas y condiciones variables a lo largo del tiempo, lo cual no es viable actualmente debido a la falta de personal capacitado. Con respecto a la reproducibilidad, implica análisis interlaboratorios, lo cual tampoco es posible ya que los

programas existentes se limitan a muestras líquidas, excluyendo matrices gaseosas como las estudiadas aquí. Por lo tanto, este estudio queda planteado como una posibilidad a futuro, en función de que la organización decida participar.

Tabla 2

Diseño experimental para la precisión de repetibilidad

Muestras	Réplicas	Parámetro calculado	Criterio de aceptación
Nitrógeno (0 ppm)	10	Media por réplica y media global	RSD < 10%
MRC de 180 ppm (en helio)	10	Varianza	
Propano (esfera de planta)	10	% RSD	
Supergas (esfera de planta)	10		

Límite de detección y límite de cuantificación: El LOD es “el valor medido, obtenido mediante un procedimiento de medida dado, con una probabilidad β de declarar erróneamente la ausencia de un constituyente en un material, dada una probabilidad α de declarar erróneamente su presencia. La IUPAC recomienda por defecto los valores de α y β iguales a 0,05”. Es decir, es la concentración de analito más baja que puede ser detectada por el método, a un nivel de confianza específico (VIM, 2012).

El LOQ representa la concentración de analito más baja que puede ser cuantificada con un nivel aceptable de exactitud y precisión. A diferencia del LOD, el LOQ requiere que el método sea capaz de proporcionar resultados numéricos fiables en ese nivel de concentración.

De acuerdo con la Guía Eurachem (2025), existen diversos enfoques para la estimación de estos parámetros. El enfoque a) se aplicará cuando la concentración del blanco sea cero. En este caso se realizarán 10 mediciones de muestras blanco, es decir, matrices que no contengan cantidades detectables de analito, bajo condiciones de repetibilidad. A partir de los resultados obtenidos se calculará la desviación estándar (S_o) y, a partir de este valor, se determinará un estimador corregido S'_o , en función de que se aplique o no la corrección de blanco. Los cálculos serán los siguientes:

$$LOD = k \times S'_o, \text{ donde } k = 3$$

$$LOQ = k \times S'_o, \text{ siendo } k = 10$$

El enfoque b) se utilizará cuando la señal del blanco tenga una concentración diferente de cero. El procedimiento será el mismo pero cambiarán los cálculos:

$$LOD = \text{media del blanco} + (k \times S_o), \text{ con } k = 3$$

$$LOQ = \text{media del blanco} + (k \times S_o), \text{ siendo } k = 10.$$

Las muestras serán:

- Nitrógeno (blanco), que también se utilizará en el estudio de repetibilidad.
- Gas 104B de la refinería.

El criterio de aceptación será que los límites obtenidos permitan la detección y cuantificación de concentraciones trazas acordes con los objetivos analíticos del estudio, sin importar el valor de RSD.

Tabla 3*Cálculo de los límites de detección y cuantificación*

Muestras	Réplicas	Parámetro calculado	Comentarios
Nitrógeno (0 ppm)	10	Media, So, S'o, LOD y LOQ	El mismo blanco utilizado en la precisión de repetibilidad
Gas 104B (planta)	10	Media, So, S'o, LOD y LOQ	

Nota. So: Desviación estándar. S'o: Desviación estándar corregida.

La robustez: es la capacidad del método analítico para mantener un desempeño estable frente a pequeñas variaciones intencionales en los parámetros experimentales, sin afectar significativamente los resultados obtenidos. Su evaluación permitirá identificar las variables críticas y establecer los criterios de idoneidad del sistema (Eurachem, 2025).

Se diseñará un conjunto de experimentos que introduzcan variaciones en determinadas condiciones, para evaluar su impacto sobre la respuesta analítica. Las variables serán:

- Condiciones de almacenamiento de la muestra: se compararán resultados obtenidos empleando cámaras de goma y bolsas Tedlar.
- Tiempo de almacenamiento en cámaras de goma: se analizarán muestras inmediatamente luego del muestreo, a los 10 y 20 minutos.
- Estabilidad entre cámaras de goma: se realizarán análisis de muestras provenientes de diferentes cámaras, cargadas a partir de la misma bomba de muestreo.
- Tipo de gas de balances en los estándares: se evaluará la respuesta del equipo frente a estándares con balances diferentes (nitrógeno y helio).

- Duración de las corridas cromatográficas en el equipo SCD: se compararán resultados obtenidos con corridas completas (45 minutos) y reducidas (15 minutos).

El diseño experimental consistirá en:

- condiciones normales (sin cambios): cinco réplicas por muestra.
- condiciones modificadas: cinco réplicas por cada variación.

Se calculará la desviación estándar relativa para cada conjunto de condiciones. El criterio de aceptación será un RSD $<10\%$, lo que indicará que el método es robusto frente a la variable evaluada. En caso de superar este valor, la variable será considerada crítica y se deberá controlar durante la operación rutinaria (Eurachem, 2025). En el caso específico del equipo SCD, para la comparación entre corridas de 45 y 15 minutos, se incorporará un segundo criterio: el contenido de azufre volátil total deberá ser inferior a 130 ppm, considerando que el límite de especificación del producto es de 150 ppm.

Esta condición permitirá adoptar una corrida más breve cuando los resultados se encuentran significativamente por debajo del límite máximo permitido, sin comprometer la calidad del análisis. Reducir el tiempo de corrida favorece el uso más eficiente de los recursos disponibles ya que se pueden analizar más muestras en menos tiempo, disminuye el desgaste del equipo y reduce el consumo de insumos.

Tabla 4

Diseño experimental para la evaluación de la robustez del método

Variable evaluada	Muestras	Parámetro calculado	Criterio de aceptación
Condiciones de almacenamiento de la muestra	Propano y Supergas	% RSD	RSD < 10%
Tiempo de almacenamiento en cámaras de goma	Propano y Supergas		
Estabilidad entre cámaras de goma	Propano y Supergas		
Tipo de gas de balances	Nitrógeno y helio		
Duración de corridas (45 y 15 minutos) en equipo SCD	Propano, Butano y Supergas	% RSD y contenido de azufre total	RSD < 10% Contenido de azufre total < 130 ppm

Nota. Se analizarán cinco réplicas por condición para cada muestra. Si $RSD < 10\%$, el método será robusto frente a esa variable evaluada. Si $RSD \geq 10\%$, la variable se considerará crítica.

Veracidad de medida: se define como “la proximidad entre la media de un número infinito de valores medidos repetidos y un valor de referencia. La veracidad de medida no es una magnitud y no puede expresarse numéricamente” (VIM, 2012). Como en la práctica no es posible obtener un número infinito de mediciones, la veracidad se evalúa de forma indirecta a través del sesgo, es decir, el error sistemático entre la media de los resultados obtenidos y un valor de referencia conocido (Eurachem, 2025).

La exactitud de medida es “la proximidad entre un valor medido y el valor verdadero del mensurando. Se dice que una medición es más exacta cuanto más pequeño es el error de

medida. El término exactitud de medida incluye los conceptos de veracidad y precisión de medida” (VIM, 2012).

Según la Guía Eurachem (2025), la veracidad puede evaluarse mediante diferentes estrategias. Aquí se aplicarán dos enfoques:

a) Uso de material de referencia certificado: se analizará un MRC de 92 ppm en balance de nitrógeno mediante el método de fluorescencia UV, realizando 10 réplicas, bajo condiciones de repetibilidad. Es importante que el MRC utilizado para evaluar el sesgo no sea el mismo empleado en la calibración. Se calculará la media y la desviación estándar de los resultados, y se comparará la media obtenida ($\bar{x}$) con el valor de referencia (x_{ref}). El sesgo se expresará como: $\% \text{ Recuperación} = (\bar{x} / x_{ref}) \times 100$. El criterio de aceptación será una recuperación entre 90 y 110 %.

En enfoque c) será la comparación con un método alternativo: se analizarán muestras reales de propano, butano y Supergas en paralelo, utilizando dos métodos independientes: fluorescencia UV (MultiTek) y cromatografía de gases con detector de quimioluminiscencia (Agilent SCD). Se realizarán 10 réplicas por muestra y por equipo, se compararán los resultados obtenidos para calcular el % RSD y el Test estadístico de valores medios. Como criterio de aceptación se aceptará un RSD menor de 10 % y cuando la hipótesis nula (H_0) sea $|t \text{ calculado}| < t(\alpha, n - 1)$.

Tabla 5

Evaluación de la veracidad del método

Muestras	Réplicas	Parámetro calculado	Criterio aceptación
MRC de 92 ppm (en nitrógeno)	10	Media, desviación estándar, % recuperación.	90 a 110 % de recuperación
Propano, Butano y Supergas	10 por muestra en cada equipo	% RSD entre métodos y Test estadístico de valores medios.	RSD < 10% $H_0: t \text{ calculado} < t$ (α , $n - 1$).

Selectividad: según el VIM (2012), es “la propiedad de un sistema de medida, empleando un procedimiento de medida especificado, por la que el sistema proporciona valores medidos para uno o varios mensurandos, que son independientes de otros mensurandos o de otras magnitudes existentes en el fenómeno, cuerpo o sustancia en estudio”. La selectividad describe la capacidad del método para diferenciar el analito de interés (azufre volátil total) de otros compuestos presentes en la muestra, sin verse afectado por interferencias.

En este trabajo, la selectividad del método no se evaluará de manera experimental ya que se utilizará un método normalizado (ASTM D6667), técnica que ha sido previamente validada en cuanto a su selectividad durante el proceso de estandarización internacional. Además, el método será aplicado dentro del alcance de la norma, en matrices gaseosas como propano y Supergas, donde no se esperan interferencias significativas que comprometan la especificidad del sistema de medida.

3.2 Costo de la validación

De acuerdo con la norma UNIT-ISO/IEC 17025:2017, los laboratorios deben asegurar la disponibilidad y trazabilidad de los recursos utilizados en los procesos de validación. Es por eso que se realizará una estimación del volumen total de muestra requerido para cada ensayo. Para el método de fluorescencia UV se utilizarán 50 mL por réplica (incluyendo purga e inyección), mientras que para el detector GC-SCD serán 40 mL por réplica.

Consumo de muestra por cifra de mérito:

Linealidad

Nitrógeno (0 ppm): 5 muestras por triplicado = 15 réplicas → 750 mL

MRC de 32 ppm: 5 muestras por triplicado = 15 réplicas → 750 mL

MRC de 180 ppm: 5 muestras por triplicado = 15 réplicas → 750 mL

Precisión de repetibilidad

Nitrógeno (0 ppm): 10 muestras por triplicado = 30 réplicas → 1500 mL

MRC de 180 ppm: 10 muestras por triplicado = 30 réplicas → 1500 mL

Propano: 10 muestras por triplicado = 30 réplicas → 1500 mL

Supergas: 10 muestras por triplicado = 30 réplicas → 1500 mL

Límites de detección y cuantificación

Nitrógeno (0 ppm): ya está incluido en la precisión de repetibilidad.

Gas 104B: 10 muestras por triplicado = 30 réplicas → 1500 mL



Robustez

- Fluorescencia UV:

Condiciones normales (propano y Supergas): 5 muestras por triplicado = 15 réplicas por gas → 750 mL por gas

Condiciones modificadas (propano y Supergas) en 3 variables:

5 muestras por triplicado × 3 variables = 45 réplicas → 2250 mL por gas

Nitrógeno: 5 muestras por triplicado = 15 réplicas → 750 mL

Helio: 5 muestras por triplicado = 15 réplicas → 750 mL

- GC-SCD:

Condiciones normales (propano, butano y Supergas): 5 muestras por duplicado = 10 réplicas por gas → 400 mL por gas

Condiciones modificadas (propano, butano y Supergas): 5 muestras por duplicado = 10 réplicas por gas → 400 mL por gas

Veracidad

- Fluorescencia UV:

MRC de 32 ppm: una muestra durante siete días ya que se utilizará como estándar de referencia: 7 muestras por triplicado = 21 réplicas → 1050 mL

MRC de 92 ppm: 10 muestras por triplicado = 30 réplicas → 1500 mL

- GC-SCD:

MRC de 32 ppm: una muestra durante cuatro días como patrón de referencia: 4 muestras por duplicado = 8 réplicas → 320 mL

- Comparación de equipos (propano, butano y Supergas):

Fluorescencia UV: 10 muestras por triplicado = 30 réplicas por gas → 1500 mL por gas

GC-SCD: 10 muestras por duplicado = 20 réplicas por gas → 800 mL por gas

Sensibilidad y selectividad

No se requieren muestras adicionales.

Tabla 6

Número total estimado de consumo por gas

Muestra	Nº de réplicas (F-UV / GC-SCD)	Volumen de inyección por método (mL)	Volumen (mL) (F-UV / GC-SCD)
Nitrógeno (0 ppm)	60 / —	50	3000
MRC de 32 ppm	36 / 8	50 / 40	1800 / 320
MRC de 92 ppm	30 / —	50	1500
MRC de 180 ppm	45 / —	50	2250
Gas 104B	30 / —	50	1500
Helio	15 / —	50	750
Propano	120 / 40	50 / 40	6000 / 1600
Butano	30 / 40	50 / 40	1500 / 1600
Supergas	120 / 40	50 / 40	6000 / 1600

Nota. F-UV: Fluorescencia ultravioleta. GC-SCD: Cromatografía de gases con detección por quimioluminiscencia.

Organización del trabajo: La ejecución de los ensayos establecidos en el plan de validación se distribuirá en siete jornadas de trabajo de seis horas cada una, a cargo de un único analista capacitado. Durante la primera y segunda jornada se llevarán a cabo las cifras de mérito de linealidad, precisión de repetibilidad y límites de detección y cuantificación. La robustez se llevará a cabo en dos días mientras que la veracidad se efectuará en tres jornadas más, completando las siete jornadas.

Consumo de recursos: El volumen estimado de muestra por réplica, tanto para el método de fluorescencia UV como para el GC-SCD, incluye el gas necesario para la purga y la inyección de la muestra. Además, el consumo de los materiales de referencia certificados se calcula a partir del número total de réplicas por concentración, de acuerdo a las tablas de planificación de cada cifra de mérito.

Los costos de los cilindros de los estándares son los siguientes:

- MRC de 32 ppm: U\$S 1.000 por cilindro de 810 L. Un volumen de 2120 mL equivale (ver Tabla 6) a **U\$S 2,62**.
- MRC de 92 ppm: U\$S 4.000 por cilindro de 3758 L. La cantidad utilizada de 1500 mL corresponde a **U\$S 1,60**.
- MRC de 180 ppm: U\$S 5.000 por cilindro de 3758 L. El volumen de 2250 mL tiene un precio de **U\$S 2,99**.
- El nitrógeno (0 ppm), utilizado como gas de inyección y enjuague, se estima en 4500 mL, distribuidos en 60 inyecciones analíticas de 50 mL y 30 enjuagues de 50 mL. El costo del cilindro conteniendo 10000 L es de U\$S 1425, por lo tanto los 4500 mL utilizados corresponden a **U\$S 0,64**.
- Los gases industriales de planta (propano, butano, Supergas y 104B) no tienen costo económico ya que están disponibles de forma continua en la refinería.
- Con respecto a las horas hombre, se utilizarán siete jornadas laborales de 6 horas, es decir 42 horas. Se estima un costo nominal total de \$38500, lo que equivale a **U\$S 917**, sabiendo que 1 USD = 42 pesos, valor aproximado al momento del estudio.

Por lo tanto, el costo total de la verificación es de aproximadamente **U\$S 925**.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Linealidad

Para comenzar la validación analítica se construye la curva de calibración, ya que el equipo MultiTek la requiere para luego interpolar las concentraciones de las muestras. Los datos obtenidos de las diferentes etapas de la validación se presentan en las siguientes tablas.

Tabla 7

Linealidad

Muestra	Réplicas de azufre total (cuentas)	Media de azufre total (cuentas)
Nitrógeno (0 ppm)	-721619	130464,6
	580353	
	264949	
	55754	
	472886	
MRC de 32 ppm	95746346	97132512,8
	97621905	
	95848866	
	99046869	
	97398578	
MRC de 180 ppm	537971622	541611712,0
	537733155	
	543588696	
	543027017	
	545738070	

Estudio del modelo lineal de mejor ajuste: se evalúan dos posibles modelos.

Figura 3

Linealidad sin ordenada en el origen

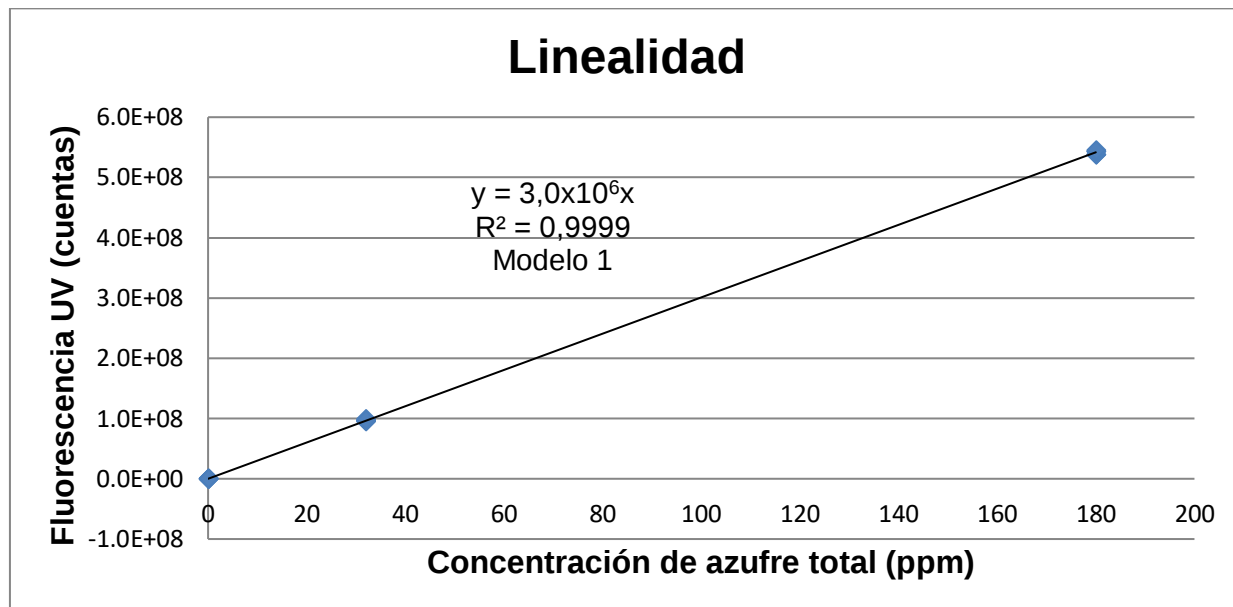
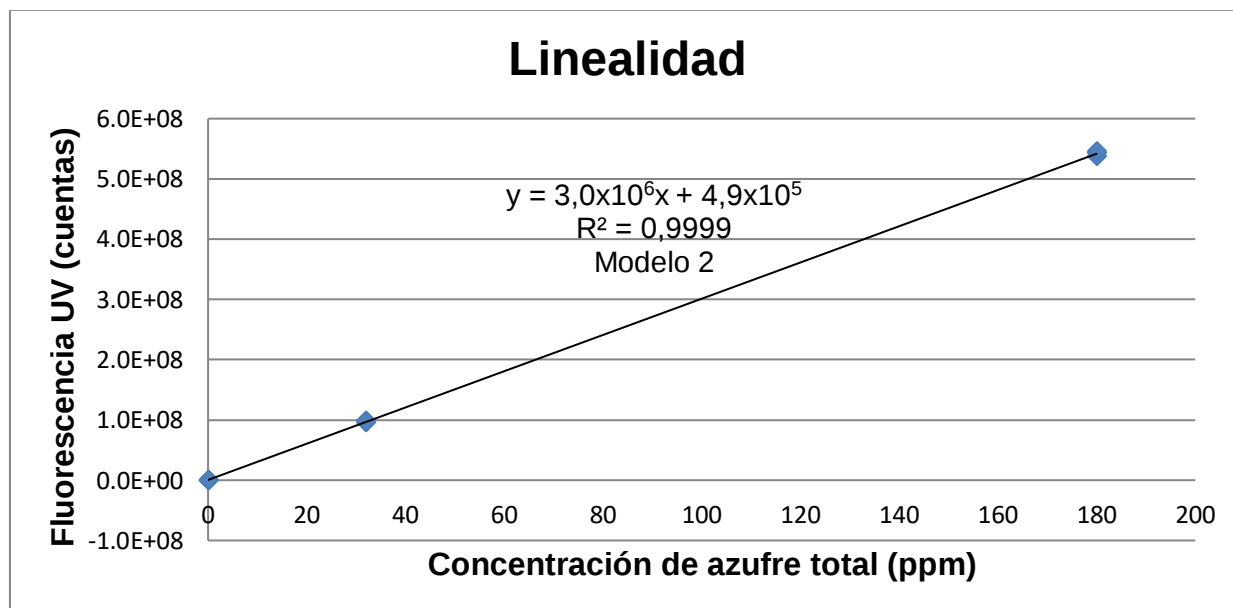


Figura 4

Linealidad con ordenada en el origen



Nota. Elaboración con datos experimentales para ambas gráficas.

- Modelo 1 (sin ordenada en el origen)

$y = \text{Concentración} \times \text{pendiente}$

Residuos = valor medido - valor estimado = media - modelo 1

Pendiente = $3,0 \times 10^6$ cuentas/ppm de azufre

Tabla 8

Modelo 1

Concentración de MRC (ppm)	Modelo 1 (cuentas)	Residuo	Suma de cuadrados
0	0	130464,6	$7,1 \times 10^{11}$
32	96312444,8	820068,0	
180	541757501,9	-145789,9	

- Modelo 2 (con ordenada en el origen)

$y = (\text{Concentración} \times \text{pendiente}) + \text{ordenada en el origen}$

Residuos = valor medido - valor estimado = media - modelo 2

Pendiente = $3,0 \times 10^6$ cuentas/ppm de azufre y ordenada en el origen = $4,9 \times 10^5$ cuentas

Tabla 9

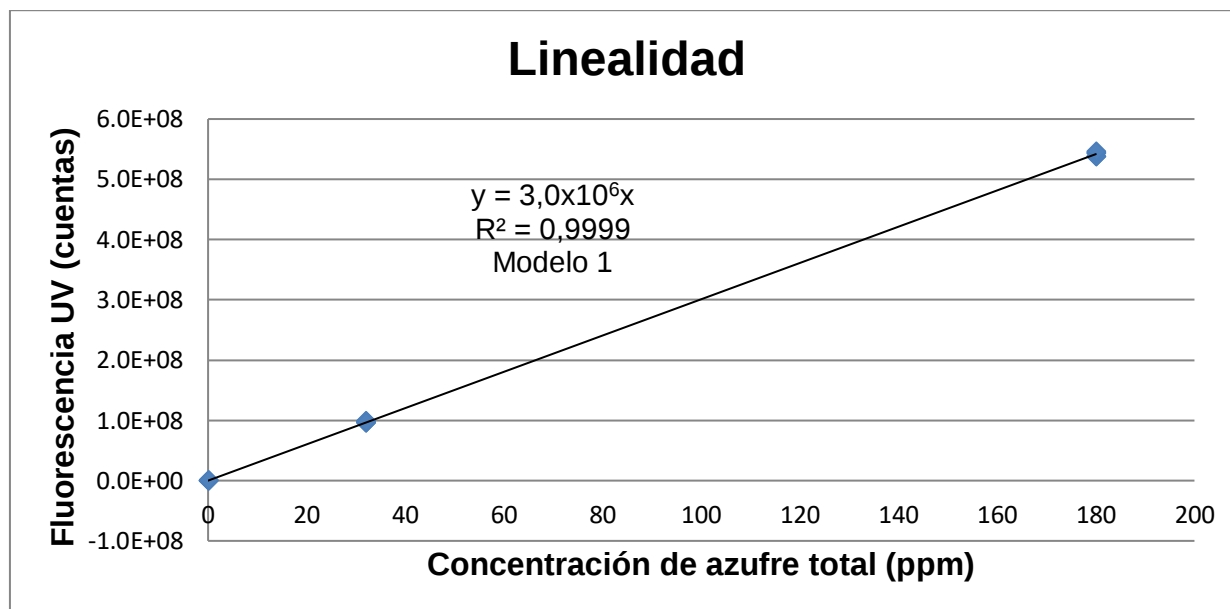
Modelo 2

Concentración de MRC (ppm)	Modelo 2 (cuentas)	Residuo	Suma de cuadrados
0	$4,9 \times 10^5$	-359535,4	$3,2 \times 10^{11}$
32	96699922,1	432590,7	
180	541688617,0	-76905,0	

Ambos modelos presentan residuos del mismo orden, por lo tanto el modelo elegido es el uno ya que no requiere ordenada en el origen y resulta más adecuado para describir un sistema donde la señal debería ser cero cuando la concentración es cero. Además es más fácil trabajar sin la ordenada, sin comprometer el ajuste.

Figura 5

Linealidad del modelo de mejor ajuste



Nota. Gráfico con datos experimentales del modelo de mejor ajuste.

Como se observa en la figura 5:

pendiente = $3,0 \times 10^6$ cuentas/ppm de azufre.

$R^2 = 0,9999$

La sensibilidad del método es la pendiente de la linealidad.

Precisión de repetibilidad

A continuación se presentan los resultados obtenidos para cada tipo de muestra.

Tabla 10

- *Nitrógeno (0 ppm)*

Concentración de azufre total (ppm)	Concentración media (ppm)
0,000 0,034 0,000	0,011
0,000 0,046 0,004	0,017
0,000 0,000 0,049	0,016
0,000 0,000 0,000	0,000
0,000 0,027 0,018	0,015
0,000 0,000 0,000	0,000
0,000 0,044 0,000	0,015
0,079 0,000 0,000	0,026
0,045 0,000 0,000	0,015
0,000 0,000 0,000	0,000

Media global = 0,012 ppm

Desviación estándar = 0,0088 ppm

Varianza = $7,7 \times 10^{-5}$ ppm²

RSD = 76 %

En este caso, la concentración obtenida se encuentra por debajo del límite de detección del método (ver más adelante, LOD = 0,038 ppm), por eso el RSD es alto. Esto no significa que haya un problema con el método, sino que se están midiendo señales tan bajas que cualquier mínima variación tiene un efecto mucho mayor, por ejemplo debido a la relación señal/ruido.

Tabla 11

- *MRC de 180 ppm*

Concentración de azufre total (ppm)	Concentración media (ppm)
174,523 174,987 176,920	175,477
177,845 179,032 180,011	178,963
180,837 181,265 181,326	181,143
178,304 179,339 179,407	179,016
179,259 178,613 180,044	179,305
181,340 180,901 181,217	181,153
180,771 180,629 178,996	180,132
184,622 185,731 185,430	185,261
182,734 182,029 184,757	183,173
185,148 183,332 186,419	184,967

Media global = 180,859 ppm

Desviación estándar = 3,0 ppm

Varianza = 9,0 ppm²

RSD = 1,7 %

Cumple con el criterio de aceptación (RSD < 10%)

La repetibilidad del método según ASTM D6667-21 es $0,2707 \times X^{0,7} = 10,295$ ppm, por lo tanto, los resultados también cumplen con dicho parámetro.

Tabla 12

- *Propano*

Concentración de azufre total (ppm)	Concentración media (ppm)
5,746 5,809 6,222	5,926
5,671 5,790 6,027	5,829
6,714 5,619 5,408	5,914
6,100 7,000 5,166	6,089
5,657 6,372 6,600	6,210
7,000 6,153 6,276	6,476
7,057 5,363 5,132	5,851
6,303 5,573 6,021	5,966
7,163 5,086 5,991	6,080
4,999 6,201 6,028	5,743

Media global = 6,008 ppm

Desviación estándar = 0,21 ppm

Varianza = 0,046 ppm²

RSD = 3,6 %

Cumple con el criterio de aceptación (RSD < 10%)

Repetibilidad del método = $0,2707 \times X^{0,7} = 0,950$ ppm, cumple.

Tabla 13

- *Supergas*

Concentración de azufre total (ppm)	Concentración media (ppm)
32,685 31,833 31,043	31,854
32,428 31,012 30,106	31,182
31,564 29,569 27,942	29,692
33,031 28,095 26,069	29,065
32,368 28,498 27,588	29,485
30,932 29,039 28,536	29,502
33,015 30,910 28,572	30,832
31,521 30,662 29,828	30,671
33,449 30,948 29,886	31,428
32,312 31,101 30,015	31,143

Media global = 30,304 ppm

Desviación estándar = 0,93 ppm

Varianza = 0,87 ppm²

RSD = 3,1 %

Cumple con el criterio de aceptación (RSD < 10%)

Repetibilidad del método = $0,2707 \times X^{0,7} = 2,948$ ppm, cumple.

Límite de detección y límite de cuantificación

- Nitrógeno (blanco) evaluado en la repetibilidad (ver Tabla 10)

Media global = 0,012 ppm

Desviación estándar = 0,0088 ppm

Según la Guía Eurachem (2025), los límites de detección y cuantificación se definen a partir de la variabilidad observada en los blancos. El criterio habitual es multiplicar la desviación estándar por 3 (LOD) y por 10 (LOQ). Sin embargo, cuando la señal del blanco presenta un valor medio distinto de cero (como en este caso 0,012 ppm), se adopta el enfoque b) de la siguiente manera:

LOD y LOQ = media blanco + (k x desviación estándar), donde k = 3 (LOD) y k = 10 (LOQ).

LOD = 0,012 ppm + (3 x 0,0088 ppm) = 0,038 ppm

LOQ = 0,012 ppm + (10 x 0,0088 ppm) = 0,10 ppm

Tabla 14

Límite de detección y de cuantificación

Concentración de azufre total (ppm) de 104B	Concentración media (ppm)
0,357 0,241 0,170	0,256
0,366 0,260 0,124	0,250
0,134 0,172 0,360	0,222
0,464 0,203 0,079	0,249
0,068 0,100 0,443	0,204
0,213 0,119 0,200	0,177
0,100 0,428 0,279	0,269
0,285 0,311 0,097	0,231
0,272 0,153 0,103	0,176
0,147 0,293 0,200	0,213

- Gas 104B

Media global = 0,225 ppm

Desviación estándar = 0,032 ppm

RSD = 14 %

Para comprobar la validez de los límites obtenidos a partir del blanco (nitrógeno), se analiza una muestra con bajo contenido de azufre (Gas 104B). La concentración media medida de 0,225 ppm supera el LOQ calculado (0,10 ppm), lo que confirma que el método responde correctamente en niveles bajos de analito.

Robustez

Tabla 15*Duración de corrida cromatográfica en equipo SCD*

Muestra	Concentración de azufre total (ppm). 45 minutos / 15 minutos	RSD (%)
Butano (Esfera 4)	68,4 / 61,8	7,7
Supergas (Esfera 21)	73,0 / 75,3	2,2
Propano (Esfera 11)	13,9 / 15,3	6,8
Supergas (Esfera 20)	27,2 / 30,4	7,9
Propano (Esfera 14)	17,2 / 18,0	3,2

Nota. Condiciones normales: corrida de 45 minutos.

La norma ASTM D5504-20 establece un rango de detección para compuestos de azufre entre 0,01 y 1000 pg, esto equivale a 0,01 a 1000 mg/m³ basado en el análisis de una muestra de 1 cm³ de gas. Sin embargo, los resultados se informan en ppm. Para la conversión a unidades de mg/kg de producto se toma en cuenta el peso molecular del gas, obtenido a partir del análisis componencial por cromatografía gaseosa.

Con respecto a la robustez, los valores de RSD se mantuvieron por debajo del 10 % en todas las muestras, como se observa en la tabla 15. Además, las concentraciones de azufre total fueron menores al límite de 130 ppm. Por lo tanto, el método cumple con ambos criterios de aceptación demostrando que la reducción del tiempo de corrida no afecta de manera significativa los resultados y que es robusto frente a los 15 minutos de corrida cromatográfica.

Tabla 16*Condiciones de almacenamiento de la muestra*

Muestra	Concentración de azufre total (ppm). Cámaras de goma / Bolsas Tedlar	RSD (%)
Propano (Esfera 13)	4,501 / 4,133	6,0
Propano (Esfera 13)	5,493 / 5,084	5,5
Propano (Esfera 11)	8,716 / 8,962	2,0
Supergas (Esfera 3)	27,948 / 28,226	5,0
Supergas (Esfera 3)	29,681 / 29,948	0,16

Nota. Condiciones normales: cámaras de goma.

Todos los resultados de la robustez (Tablas 16 a 19) se obtuvieron por triplicado y su concentración se expresa mediante su promedio, como lo describe la norma ASTM D6667-21. En la tabla 16, todas las muestras analizadas cumplen con el criterio de aceptación de RSD < 10%. Esto significa que el método es robusto frente a la utilización de cámaras de goma o bolsas Tedlar durante el análisis, para una corrida de cuatro minutos.

Tabla 17

Tiempo de almacenamiento de la muestra en cámaras de goma

Muestra	Concentración de azufre total (ppm). 0 minuto / 10 minutos / 20 minutos	RSD (%)
Propano (Esfera 13)	4,501 / 4,380 / 3,951	6,8
Propano (Esfera 13)	5,493 / 4,789 / 4,762	8,3
Propano (Esfera 11)	8,716 / 8,287 / 7,611	6,8
Supergas (Esfera 3)	27,948 / 24,367 / 20,814	14,6
Supergas (Esfera 3)	29,681 / 25,411 / 23,374	12,3

Nota. Condiciones normales: inmediatamente luego del muestreo (0 minutos).

Las muestras de propano cumplen con el criterio de aceptación ($RSD < 10\%$), mientras que las de Supergas no lo hacen. Esto puede deberse a que la cámara de goma es permeable o que ocurre una reacción entre la muestra y el material de la cámara, lo que genera pérdida de compuestos de azufre. Para comprobarlo, se analizó una muestra de butano en iguales condiciones (0, 10 y 20 minutos), obteniéndose un RSD todavía mayor (20 %). Como el Supergas es una mezcla de propano y butano, es esperable que su comportamiento frente a la goma sea parecido al del butano, obteniéndose mayor variabilidad. También se puede observar esta diferencia en la repetibilidad de Supergas (Tabla 13) que fue disminuyendo a lo largo del tiempo, mientras que en el propano (Tabla 12) no se vio reflejado.

Tabla 18

Estabilidad entre cámaras de goma a partir de la misma bomba de muestreo

Muestra	Concentración de azufre total (ppm). Cámara 1 / Cámara 2 / Cámara 3	RSD (%)
Propano (Esfera 13)	4,501 / 3,904 / 4,205	7,1
Propano (Esfera 13)	5,493 / 5,814 / 4,979	7,8
Propano (Esfera 11)	8,716 / 9,357 / 8,691	4,2
Supergas (Esfera 3)	27,948 / 28,398 / 29,372	2,6
Supergas (Esfera 3)	29,681 / 32,796 / 31,551	5,0

Nota. Condiciones normales: cámara 1.

En todos los casos evaluados, el RSD fue inferior al límite de aceptación establecido (<10 %), demostrando que la variación entre cámaras de goma no afecta significativamente los resultados del análisis. El método es robusto con las diferentes cámaras utilizadas para dichas muestras.

Tabla 19

Tipo de gas de balances en los estándares

Concentración de azufre total (ppm). Nitrógeno / Helio	RSD (%)
0,095 / 0,084	8,7
0,157 / 0,149	3,7
0,270 / 0,282	3,1
0,172 / 0,160	5,1
0,212 / 0,233	6,7

Nota. Condiciones normales: balance de nitrógeno.

Como se indica en la tabla 19, el cambio de gas de balance no afecta de forma significativa los resultados en el rango de trabajo. La condición normal de nitrógeno es robusta frente a la sustitución por helio.

Veracidad

Tabla 20

MRC de 92 ppm

Concentración de azufre total (ppm)	Concentración media (ppm)
92,694 90,165 87,309	90,056
91,255 93,360 91,516	92,043
90,553 90,999 90,993	90,848
89,924 90,171 90,148	90,081
87,629 93,998 95,171	92,266
91,923 92,392 92,074	92,130
91,126 90,225 91,491	90,947
90,688 91,557 91,576	91,274
91,795 89,171 92,696	91,221
93,426 91,804 90,923	92,051

Media global = 91,292 ppm

Desviación estándar = 0,82 ppm

Varianza = 0,68 ppm²

RSD = 0,90 %

Concentración del estándar de 92 ppm = 92,23 ppm

Recuperación = 98,98 %

Este valor de recuperación se encuentra dentro del criterio de aceptación establecido de 90 a 110 %, por lo que se confirma la veracidad del método en el rango estudiado.

Tabla 21

Comparación entre métodos

Concentración de azufre total (ppm)			RSD (%) (Propano / Butano / Supergas)
Propano (F-UV / GC-SCD)	Butano (F-UV / GC-SCD)	Supergas (F-UV / GC-SCD)	
5,926 / 10,1	8,220 / 42,1	32,854 / 76,6	36,83 / 95,21 / 56,52
5,829 / 13,8	8,377 / 48,2	33,182 / 69,5	57,43 / 99,54 / 50,02
5,247 / 12,5	8,550 / 51,0	29,692 / 63,1	57,80 / 100,81 / 50,92
6,089 / 13,1	7,872 / 49,8	29,065 / —	51,67 / 102,81 / —
6,210 / 10,8	8,108 / 50,7	28,151 / —	38,16 / 102,42 / —
6,476 / 11,2	8,618 / 46,0	28,502 / —	37,80 / 96,79 / —
5,851 / 12,4	7,953 / 47,1	30,832 / —	50,75 / 100,56 / —
5,966 / 11,7	9,040 / 50,3	30,671 / —	45,90 / 98,33 / —
6,080 / 13,1	8,104 / 49,5	31,428 / —	51,76 / 101,63 / —
5,743 / 12,8	8,202 / 48,4	31,476 / —	53,82 / 100,44 / —

Nota. F-UV: Fluorescencia ultravioleta. GC-SCD: Cromatografía de gases con detección por quimioluminiscencia.

En el caso del Supergas, se realizan los tres primeros análisis en el GC-SCD y se discontinúa al obtenerse resultados con % de RSD muy altos.

En las muestras de propano, butano y Supergas, las diferencias entre los métodos analíticos F-UV y GC-SCD son significativas, con un RSD mucho mayor al 10 %. Por lo tanto, ambos métodos no son comparables para este tipo de muestras en estas condiciones de trabajo. No se realizan cálculos estadísticos ya que los resultados no lo ameritan debido a las grandes diferencias entre los métodos.

Tabla 22

Resumen de cumplimiento de cifras de mérito en la validación/verificación del método

Parámetro evaluado	Cumple / No cumple	Observaciones
Precisión de repetibilidad	Cumple	
Límite de detección y de cuantificación	Cumple	
Robustez	Cumple en todos los casos excepto en el tiempo de almacenamiento de Supergas en cámaras de goma	Ver Tabla 17
Veracidad	Cumple para el MRC pero no en la comparación entre métodos para propano, butano y Supergas	Ver Tabla 21

5. CONCLUSIONES

Bajo la ASTM D6667-21, utilizando el analizador elemental Antek MultiTek junto al sistema de introducción manual de gases y los recipientes de muestra, las conclusiones aplican solamente para determinadas cifras de mérito, condiciones de almacenamiento, balances de gases y muestras.

El método presenta una excelente linealidad en el rango trabajado ($R^2 = 0,9999$) y bajos límites de detección y de cuantificación. La precisión de las diferentes muestras cumple con el RSD y con la repetibilidad del método según la norma ASTM D6667. En la robustez, como se muestra en las tablas 15 a 19, cumple todos los experimentos excepto en las cámaras de goma que contienen Supergas, donde se evidencian pérdidas o interacciones. Por otro lado, en la comparación con GC-SCD (ASTM D5504) no se alcanzan los criterios de aceptación de veracidad en las matrices, de acuerdo a las condiciones de trabajo evaluadas. Estas diferencias pueden ser debido a las desviaciones respecto con la norma ASTM D6667-21, tales como materiales de muestreo no inertes, los balances de los estándares y la escasa cantidad de patrones de calibración. Por estas razones, no se puede demostrar la aptitud del método para su uso rutinario.

Posible continuación de trabajo: Hay que seguir estudiando e incorporar nuevo equipamiento para lograr la validación/verificación del método. Para ello se podría evaluar la inyección de muestras gaseosas en forma líquida utilizando directamente bombas metálicas. También sustituir las cámaras de goma para el Supergas por bolsas tipo Tedlar, incorporar recipientes pasivados para el almacenamiento de las muestras y ampliar el número de niveles



LABORATORIO REFINACIÓN
GERENCIA DE REFINACIÓN - ANCAP



UNIVERSIDAD
DE LA REPÚBLICA
URUGUAY

de calibración para cubrir el rango de trabajo. Hay muchas cosas para realizar, este es el comienzo de la puesta a punto del equipo de fluorescencia UV MultiTek.

6. AUTOEVALUACIÓN

En el laboratorio me sentí cómoda realizando los ensayos, preparando el material y haciendo pruebas. A pesar que es mi zona de confort, sentí una responsabilidad diferente a la que sucede en los análisis de rutina que realizo: tener que manejar yo misma los tiempos, resolver situaciones en el momento, cumplir con un cronograma, y asumir la responsabilidad con buenas y malas decisiones. Durante los análisis de propano, butano y Supergas surgieron problemas que tuve que resolver aplicando los conocimientos adquiridos durante mi carrera, por ejemplo, evaluar los resultados obtenidos en la veracidad y confirmar que no eran errores míos. Como analista, muchas veces se deriva o participa a los superiores en estas situaciones, esta experiencia me permitió desarrollar mayor independencia y capacidad de resolución.

En general, fue un desafío que afronté con responsabilidad y compromiso. Haber participado en cada etapa de la validación/verificación, la manipulación de gases y el uso de instrumental analítico complejo mejoró mis competencias como analista, dejándome ver que siempre hay más para aprender, para crecer y para dar. Fue una experiencia diferente y demostró ser un desafío mayor al esperado.

Pocos días antes de la entrega de esta tesis, la jefatura del laboratorio de ANCAP me ofreció ser parte de su equipo como Jefe de Turno interino de Laboratorio de Refinación, cargo que acepté. Allí, entre otras cosas, voy a aplicar todos los conocimientos adquiridos en el análisis de gases, en el cromatógrafo de gases y en el GC-SCD. En general, este proceso no solo representó la validación/verificación de un método analítico, sino también un espacio de crecimiento personal y profesional.

7. BIBLIOGRAFÍA

Normas técnicas

- *ASTM International. (2020). ASTM D5504-20: Standard test method for determination of sulfur compounds in natural gas and gaseous fuels by gas chromatography and sulfur chemiluminescence detection.*
- *ASTM International. (2021). ASTM D6667-21: Standard test method for determination of total volatile sulfur in gaseous hydrocarbons and liquefied petroleum gases by ultraviolet fluorescence.*
- *ASTM International. (2022). ASTM D1835-22: Standard specification for liquefied petroleum (LP) gases.*
- *ASTM International. (2022). ASTM D6299-22: Standard practice for applying statistical quality assurance techniques to evaluate analytical measurement system performance.*
- *Instituto Uruguayo de Normas Técnicas. (2017), UNIT-ISO/IEC 17025:2017. Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración.*

Manuales técnicos

- *Administración Nacional de Combustibles, Alcohol y Portland. (2025, 18 de junio). Manual de control de los equipos de medición y métodos de ensayo de Laboratorio de Refinación La Teja.*
- *Agilent Technologies. (2018, 4 de diciembre). Manual del cromatógrafo de gases Agilent 7890A.*
- *Agilent Technologies (2018, 4 de diciembre). Manual del detector de azufre por quimioluminiscencia.*



- *Antek Instruments.* (2011, agosto). *Manual de operación del equipo MultiTek* (fluorescencia UV).

Sitios web y páginas institucionales

- Administración Nacional de Aeronáutica y del Espacio. (2022, 17 de noviembre). *Corrosion fundamentals.* <https://public.ksc.nasa.gov/corrosion/corrosion-fundamentals/>
- Administración Nacional de Combustibles, Alcohol y Portland. (s.f.). *Procesos de la refinería La Teja.* Fecha de última consulta 2025, 15 de setiembre. <https://www.ancap.com.uy/1855/1/procesos-de-la-refineria.html>
- Administración Nacional de Combustibles, Alcohol y Portland. (2023, 22 de setiembre). *El supergas tendrá un olor diferente al habitual.* <https://www.ancap.com.uy/18208/1/comunicado-a-la-poblacion.html>
- *Enthalpy Analytical.* (2022, 20 de octubre). *Tedlar bags: What are they good for?* <https://enthalpy.com/blog/tedlar-bags-what-are-they-good-for/>
- *Environmental Protection Agency.* (2025, 08 de julio). *Sulfur Dioxide Pollution.* <https://www.epa.gov/so2-pollution>
- Industrias del Caucho Palsa S.L. (s.f.). *Bolas de caucho y silicona.* Fecha de última consulta 2025, 15 de setiembre. <https://cauchospalsa.com/catalogo/bolas-de-caucho-y-silicona/>
- Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales. (s.f.). *Agentes precursores de la lluvia ácida.* Fecha de última consulta 2025, 15 de setiembre. <http://archivo.ideam.gov.co/web/tiempo-y-clima/los-agentes-precursores-de-la-lluvia-acida>
- Inspenet, Zavarce A. (2024, 31 de julio). *Clasificación del petróleo crudo: Tipos y propiedades clave.* <https://inspenet.com/articulo/tipos-de-petroleo-crudo-y-clasificacion/>

- Ministerio de Ambiente. (2023, 25 de mayo). *Concentración promedio anual de dióxido de azufre en Uruguay*. https://www.ambiente.gub.uy/indicadores_ambientales/ficha/oan-dioxido-de-azufre-so2/
- Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico. (s.f.). *Dióxido de azufre*. Fecha de última consulta 2025, 15 de setiembre. <https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/glosario-de-terminos/glosario-contaminantes/dioxido-azufre.html>
- National Geographic España (2023, 28 de abril). *¿Qué es la lluvia ácida y por qué se produce?* <https://www.nationalgeographic.es/medio-ambiente/lluvia-acida>
- Unidad Reguladora de Servicios de Energía y Agua. (s.f.). *Combustibles líquidos*. Fecha de última consulta 2025, 15 de setiembre. <https://www.gub.uy/unidad-reguladora-servicios-energia-agua/combustible-liquido>
- Thermo Fisher Scientific, Merriman D. (2020, 28 de julio). *The danger of sulfur in a gas turbine*. <https://www.thermofisher.com/blog/identifying-threats/the-danger-of-sulfur-in-a-gas-turbine/>

Artículos científicos

- Bajia, S.C., Singh, R. J., Bajia, B. y Kumar, S., (2017, agosto). *Determination of sulfur content in petroleum products – an overview*. *Journal of Sulfur Chemistry*. <https://research-ebsco-com.proxy.timbo.org.uy/c/wrhwqo/viewer/html/x34idmvmvn>
- Castañeda Valdés A., Valdés Clemente C., Corvo Pérez F. y Marrero Águila R. (2020, 26 de agosto). *Estudio de la corrosión atmosférica del acero al carbono en la refinería de petróleo de La Habana, Cuba*. <https://research-ebsco-com.proxy.timbo.org.uy/c/wrhwqo/search/details/jibdeovrjz?limiters=None&q=Estudio%20de%20>

[0la%20corrosi%C3%B3n%20atmosf%C3%A9rica%20del%20acero%20al%20carbono%20en%20la%20refiner%C3%ADa%20de%20petr%C3%B3leo&searchMode=all](#)

- Li X., Shen L., Luo Q., Zhou L., Yang F., He Z. y Yang W. (2018, marzo). *Standard methods and related techniques for on-line detection of the total sulfur content in natural gas.* Journal of Natural Gas Industry. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352854018300020#bib1>

- Peralta, L., O'Farril, M., Arteaga, L., Díaz, J. y Varela, S. (2011, octubre). *Obtención de azufre a partir de los gases residuales del proceso de refinación de crudo.* Universidad Central de Las Villas, Cuba. <https://research-ebsco-com.proxy.timbo.org.uy/c/wrhwqo/search/details/zblnc4o2af?limiters=None&q=Obtenci%C3%B3n%20de%20azufre%20a%20partir%20de%20los%20gases%20residuales%20del%20proceso%20de%20refinaci%C3%B3n%20de%20crudo&searchMode=all>

- Reyes R., Alba Y., Arteaga L., Peralta L. y Casas Y. (2011, marzo). *Evaluación tecnológica del uso de mezclas de aminas en la remoción de H₂S de corrientes gaseosas.* Universidad Central de Las Villas, Cuba. <https://research-ebsco-com.proxy.timbo.org.uy/c/wrhwqo/search/details/dpfh45sybb?limiters=&q=Evaluaci%C3%B3n%20tecnol%C3%B3gica%20del%20uso%20de%20mezclas%20de%20aminas%20en%20la%20remoci%C3%B3n%20de%20H2S%20de%20corrientes%20gaseosas>

Otros documentos

- American Psychological Association. (2020). *Manual de publicaciones de la American Psychological Association (7.^a ed.). Formato del papel.* <https://apastyle.apa.org/style-grammar-guidelines/paper-format>
- Cantwell, H. (ed.) (2025). *Guía Eurachem: La idoneidad de los métodos analíticos para su propósito (3.^a edición).* <http://www.eurachem.org>



- Instituto Uruguayo de Normas Técnicas (2023, octubre). *Validación y control de la calidad de métodos de análisis y ensayos*. Curso dictado por Quim. Alejandro Camaño.
- Vocabulario Internacional de Metrología. (2012). *Conceptos fundamentales y generales, y términos asociados* (3.^a edición en español). <https://www.cem.es/sites/default/files/vim-cem-2012web.pdf>

8. ANEXOS

A.1. Refinería La Teja

La Refinería La Teja, ubicada en Montevideo, es el principal complejo industrial de procesamiento de petróleo crudo en Uruguay. Opera de manera continua durante las 24 horas, todo el año, y realiza paradas programadas cada cinco años para tareas de mantenimiento integral. A pesar del avance de las energías renovables, los combustibles fósiles siguen siendo esenciales para ciertos usos finales (ANCAP, s.f.).

El petróleo crudo es una mezcla de compuestos orgánicos formados a partir de la descomposición de materia orgánica vegetal y animal, almacenadas en reservorios subterráneos. “Es un líquido oleoso, de color oscuro, con una densidad que varía entre 0,75 y 0,95 g/mL. Está compuesto principalmente por hidrocarburos (carbono e hidrógeno), además de pequeñas cantidades de azufre, oxígeno y nitrógeno”. La capacidad de la refinería se expresa en barriles de crudo procesado por día, siendo un barril equivalente a 0,159 m³, es decir, 159 litros (ANCAP, s.f.).

El crudo es recibido en Terminal del Este, José Ignacio, y transportado por un oleoducto hasta la refinería La Teja. Una vez allí, es sometido a distintos procesos físicos y químicos que permiten obtener productos de alto valor comercial (ANCAP, s.f.).

A.2. Principales procesos de la refinería La Teja

Destilación atmosférica y a vacío: La primera etapa del proceso consiste en la separación física mediante destilación. En la torre de destilación atmosférica se recuperan las fracciones más livianas como gases, gasolinas, queroseno y gasoil. “El residuo que corresponde a la fracción no vaporizada, se somete a la segunda destilación, llamada a vacío”, donde se obtiene aceite pesado y residuo. Este último puede destinarse a la producción de fuel oil o asfaltos, mientras que el aceite pesado es utilizado como carga para la unidad de cracking catalítico (ANCAP, s.f.).

Procesos de conversión: “implican un cambio en la estructura de los hidrocarburos involucrando reacciones químicas asistidas por catalizadores”. Transforman fracciones menos valiosas en productos de mayor calidad (ANCAP, s.f.).

La isomerización convierte hidrocarburos livianos de cadena lineal en ramificados, mejorando el octanaje de la carga inicial. Reforming produce hidrocarburos aromáticos a partir de fracciones intermedias, también elevando el octanaje (ANCAP, s.f.).

El cracking catalítico rompe las moléculas grandes de hidrocarburos pesados, provenientes de la destilación a vacío, para producir gasolina, Supergas y gasoil. Este craqueo utiliza un catalizador sólido y se lleva a cabo a temperaturas elevadas (ANCAP, s.f.).

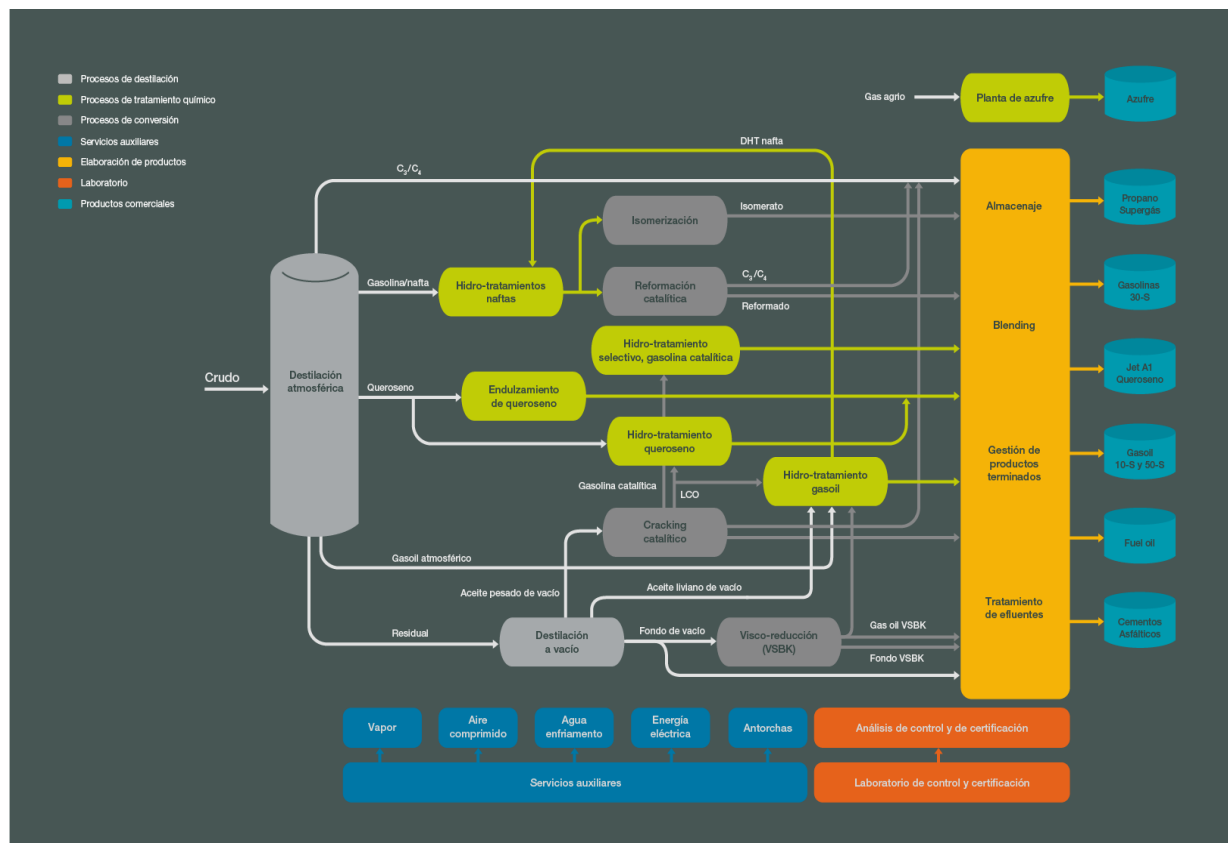
Procesos de tratamiento químico: “La mayor parte de los productos obtenidos anteriormente contienen pequeñas cantidades de compuestos indeseables como sulfurados e hidrocarburos

inestables que deben ser eliminados mediante tratamientos físicos y químicos”, cumpliendo con los requisitos de calidad, seguridad y normas ambientales (ANCAP, s.f.).

Servicios auxiliares: La refinería dispone de sistemas de generación de vapor, aire comprimido, agua de enfriamiento y energía eléctrica. Además, cuenta con sistemas de venteo y antorchas que permiten manejar excedentes de presión de forma segura. Las antorchas minimizan el impacto ambiental mediante la combustión controlada de hidrocarburos residuales, y el estar encendidas forma parte del diseño normal de operación y seguridad de la planta (ANCAP, s.f.).

Figura 6

Procesos de refinería



Nota. Imagen extraída de la página web de ANCAP, <https://www.ancap.com.uy/1855/1/procesos-de-la-refineria.html>

A.3. Lluvia ácida y porque se produce

La lluvia ácida es una forma de precipitación que presenta altas concentraciones de ácidos, principalmente H_2SO_4 y ácido nítrico (HNO_3) disueltos en el agua atmosférica. Ésta puede manifestarse como lluvia, nieve, niebla o incluso partículas secas. Mientras que la lluvia normal tiene un pH cercano a 5,6, la lluvia ácida puede alcanzar valores entre 4,2 y 4,4 (*National Geographic*, 2023).

Esta acidez se debe a la emisión de contaminantes atmosféricos como el SO_2 y los óxidos de nitrógeno (NO_x), generados principalmente por la quema de combustibles fósiles en industrias, vehículos y centrales eléctricas (*National Geographic*, 2023). En el petróleo y sus derivados, los SO_x tienden a liberarse más fácilmente a la atmósfera. Una vez allí, el SO_2 puede oxidarse a trióxido de azufre (SO_3), que reacciona con el vapor de agua para formar H_2SO_4 . De forma similar, los NO_x generan HNO_3 y, ambos ácidos se disuelven en las gotas de agua de las nubes. Cuando las condiciones meteorológicas son adecuadas, éstos ácidos precipitan en forma de lluvia ácida (Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales [IDEAM], s.f.).

Este fenómeno produce importantes consecuencias ambientales, una de ellas es la alteración del pH de ríos, lagos y acuíferos, lo que perjudica a muchas especies acuáticas sensibles como mejillones, peces y crustáceos. A su vez, animales con esqueletos de carbonato o delicados caparazones, como los corales y ostras, se ven debilitados por pequeños cambios en la acidez (*National Geographic*, 2023).

El suelo también se ve comprometido por la lluvia ácida, que reduce su capacidad para retener nutrientes, comprometiendo el crecimiento de las plantas. Las zonas forestales sufren la pérdida de nutrientes esenciales, mientras que la lixiviación de metales libera aluminio tóxico en el suelo, dificultando la absorción de agua por las raíces. Las hojas pueden sufrir abrasión, debilitando las plantas, retrasando su desarrollo e incluso provocando su muerte. En las ciudades, la lluvia ácida contribuye al deterioro de monumentos, edificios y estructuras con hormigón, piedra o metal, acelerando su degradación mediante procesos de corrosión (*National Geographic*, 2023).

La principal estrategia para combatir este problema es la reducción de emisiones de SO_2 y NO_x , lo que implica tecnologías de combustión más limpias en la industria, combustibles bajos en azufre, y el uso de energía renovable como la solar o la eólica. También se puede incentivar el uso de transporte público, vehículos eléctricos y la eficiencia energética en el hogar (IDEAM, s.f.; *National Geographic*, 2023).

A.4. Concentración anual de SO_2 en Uruguay

En Uruguay, el monitoreo de SO_2 se realiza tanto en Montevideo como en distintas ciudades del interior del país. Las mediciones son gestionadas por la Dirección Nacional de Medio Ambiente (Dinama) en el interior del país, y por la Intendencia Municipal de Montevideo (IMM) en la capital. Se utilizan equipos automáticos y discretos, según la disponibilidad local (Ministerio de Ambiente, 2023).

Dado que el país no cuenta con normativa específica para promedios anuales de SO_2 , “se toma como referencia el valor de $125 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en condiciones estándar de 293 K y 1013 hPa para períodos de 24 horas”, establecido por la guía Gesta Aire (2015) y la Organización

Mundial de la Salud. Entre 2012 y 2022, los niveles de SO_2 se mantuvieron bajos en todo el país, dentro de los límites aceptables para la salud y el ambiente (Ministerio de Ambiente, 2023).

El promedio anual se obtiene a partir del cálculo aritmético de las concentraciones diarias registradas, aunque este método no permite identificar picos ni variaciones estacionales. Además, si el punto de monitoreo está cerca de una fuente de emisión, los valores obtenidos pueden no reflejar con precisión la situación ambiental general (Ministerio de Ambiente, 2023).

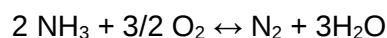
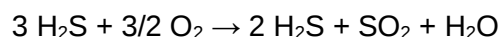
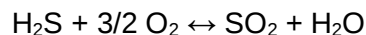
La presencia de SO_2 es relevante por sus efectos sobre la salud respiratoria y los ecosistemas. También puede generar aerosoles que reducen la visibilidad. Por estas razones, es fundamental su control continuo para la gestión de la calidad del aire (Ministerio de Ambiente, 2023).

A.5. Obtención de azufre a partir de gases ácidos residuales

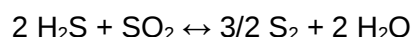
Uno de los procesos más importantes desde el punto de vista ambiental es la recuperación de azufre a partir de gases ácidos residuales ricos en H_2S . Este tratamiento se realiza mediante el proceso Claus, donde su objetivo es transformar el azufre presente en los gases ácidos (H_2S provenientes de otras plantas de proceso) en azufre elemental, minimizando la emisión de SO_2 a la atmósfera, a la vez que se produce un producto con valor agregado (Peralta et al., 2011).

El proceso se lleva a cabo en dos etapas principales. La primera es la conversión térmica, un tercio de los gases que contienen H_2S se queman parcialmente en un horno de combustión a alta temperatura ($1250\text{ }^\circ\text{C}$), donde el H_2S reacciona con O_2 para formar SO_2 . Esta reacción se

da de forma controlada, ya que el objetivo no es quemar todo el H_2S , sino oxidarlo parcialmente a SO_2 . En el horno, también se destruyen compuestos como el amoníaco, produciendo vapor de agua y nitrógeno (I.Q. Sabag M., 2025). Las reacciones principales son:



En la segunda etapa, de conversión catalítica, la mezcla de H_2S y SO_2 se oxida para formar azufre elemental y agua (Peralta et al., 2011). En esta etapa se emplean catalizadores como dióxido de titanio, alúmina y scavenger de oxígeno, cada uno con funciones específicas como maximizar la conversión de azufre y destruir contaminantes, y minimizar la presencia de oxígeno. Esta reacción es exotérmica, lo que significa que libera calor, favoreciendo que la reacción continúe sin necesidad de agregar más energía externa, alcanzando una conversión del 60 a 70% de azufre respecto al ingresado en los gases de carga a la unidad (I.Q. Sabag M., 2025). La reacción principal es:



Según el ingeniero químico Marcel Sabag, de ANCAP (2025), como etapa posterior a Claus, se aplica el proceso Clauspol, diseñado para tratar el gas de cola (el que contiene H_2S no recuperado en la planta Claus) que recupera hasta el 99,5% de azufre de las corrientes de carga. Este proceso también es catalítico, pero el catalizador está disuelto en un solvente líquido que permite la reacción entre el H_2S y el SO_2 de la fase gaseosa en la fase líquida. Luego, la reacción Claus ocurre produciendo azufre líquido que finalmente se separa del solvente por decantación.

El producto final, azufre elemental, se emplea en diversas aplicaciones industriales, como la fabricación de H_2SO_4 y fertilizante. Además, el proceso contribuye en la reducción de la contaminación atmosférica, ya que permite extraer el azufre de gases nocivos antes de que sean liberados al medio ambiente, minimizando las emisiones de gases contaminantes y generando un subproducto valioso (I.Q. Sabag M., 2025; Peralta et al., 2011).

A.6. Tratamiento de compuestos de azufre: entrevista técnica y operativa industrial a I.Q. Marcel Sabag (ANCAP)

El azufre presente en el petróleo crudo se concentra principalmente en las partes más pesadas, es decir que se encuentra en forma heterogénea a lo largo de sus fracciones. Las corrientes más ligeras, como el Supergas y otros gases provenientes de la destilación atmosférica (torre de topping), contienen cantidades mínimas de azufre. En cambio, las fracciones más pesadas, como el gasoil y el fondo atmosférico, retienen mayor proporción de compuestos sulfurados.

El crudo procesado en la Refinería de ANCAP presenta un bajo contenido de azufre (entre 0,15 y 0,30 %), acorde con las capacidades tecnológicas de la planta y con criterios económicos. Sin embargo, cuando se trabaja con crudos que superan el 1 % de azufre, se requieren tratamientos más complejos para su procesamiento eficiente y seguro.

Los métodos de eliminación de azufre dependen del estado físico de la corriente. Las fracciones líquidas, como gasoil, se someten a procesos de hidrodeshulfurización (HDS) o desulfurización de destilados (DSF), donde el azufre se convierte en H_2S mediante reacción con hidrógeno. En el caso de las gasolinas, se utilizan unidades específicas como *Prime G* o HDT para su tratamiento.

En cuanto a los gases licuados (Supergas, propano, butano), se tratan mediante procesos de absorción líquida. Se emplea DEA, una base débil que captura selectivamente el H_2S en torres de contacto (405E y 109E), operando a baja temperatura. La DEA (rica en H_2S) descende por su alta densidad con respecto al gas y se regenera térmicamente en la torre 406E. Se cambian las condiciones, ya que a baja temperatura la DEA absorbe H_2S y a alta temperatura lo libera. En la 406E, el H_2S es liberado y enviado a la unidad de recuperación de azufre (SRU), mientras que la DEA regenerada (pobre) se recircula al proceso.

El gas tratado recibe un pulido final con soda cáustica (NaOH) para eliminar mercaptanes y trazas residuales de H_2S . La NaOH es más densa que el gas por lo tanto el mecanismo es igual que en la DEA, y se usa después de la amina porque no se regenera, se reemplaza cuando se agota y el residuo se gestiona en la planta de tratamiento de efluentes. El gas purificado se estabiliza en un ecualizador, donde se separan restos de agua, y luego se almacena en esferas presurizadas como la esfera 3 para Supergas.

Las unidades de craqueo catalítico generan elevadas cantidades de H_2S , presentes en el gas de combustión, Supergas y gasolina craqueada. Cerca del 45% del azufre, en estas corrientes, se encuentra en forma de H_2S . Estos gases se tratan con DEA, y el H_2S separado se envía a la unidad SRU.

En unidades como topping, parte de Supergas se trata en la torre 109E utilizando DEA. Además, las corrientes de gasoil tratadas en unidades HDS y DSF se envían a una tratadora de gas que emplea MDEA, una amina que presenta mayor capacidad de carga de H_2S y menor degradación térmica.

La unidad SRU recibe todas las corrientes ricas en H_2S generadas en la refinería. Independientemente de su origen y antes de ingresar a SRU, los compuestos sulfurados como mercaptanes, benzoprofeno, etc, son transformados en H_2S .

En SRU se aplican los procesos Claus y Clauspol. El proceso Claus convierte el H_2S en azufre elemental mediante una oxidación parcial controlada logrando una conversión del 96%, mientras que los residuos restantes se tratan mediante incineración. La etapa clauspol es una oxidación controlada con oxígeno que mejora la eficiencia del proceso, recuperando más azufre elemental y reduciendo emisiones.

Desde el punto de vista operativo, existe un balance crítico entre minimizar la concentración de H_2S en los productos finales (para cumplir con normas ambientales) y evitar fenómenos de corrosión interna. La DEA continúa siendo la amina preferida para los gases licuados ya que es más estable en este tipo de corrientes. La operativa de SRU depende críticamente del funcionamiento del sistema de aminas. Si éste se detiene, la unidad pierde su principal fuente de alimentación de H_2S . Como se señaló en la entrevista, “si la amina no camina, el azufre sufre”.

La normativa ambiental ha exigido una progresiva reducción en los límites de azufre en el gasoil, que ha pasando de 500 ppm a 50 ppm, y se espera alcanzar 10 ppm. Sin embargo, la reducción excesiva de azufre genera un problema adicional: la pérdida de lubricidad del gasoil 10S (de bajo azufre), lo cual obliga a incorporar aditivos para cumplir con las especificaciones técnicas de los motores (I.Q. Sabag M., 2025).