

PROYECTO ESPECÍFICO DE TÍTULO LICENCIATURA EN QUÍMICA

**Evaluación de estrategias para la determinación del contenido
de carbono en Gas Oil 50-S mediante analizador elemental
Flash Smart, como contribución al cálculo de la huella de
carbono**

Lucía Inthamoussu De León

Tutora: Dra. Alicia Mollo

Lugar de Realización: Laboratorio Ancap de Medio Ambiente
ANCAP- Planta Capurro

2025-2026

Introducción	3
Refinación de Crudo	4
Impacto ambiental - Cálculo de la huella de carbono	7
Análisis Elemental	10
Análisis Elemental- Relación con la huella de carbono	12
Objetivos	13
Objetivo general:	13
Objetivos específicos:	13
Ensayo 1- Evaluación de pérdida de masa en función del tipo de cápsula y material adsorbente	14
Tipos de cápsulas	14
Tipos de materiales adsorbentes y soportes sólidos inertes	15
Materiales y métodos	16
Procedimiento:	16
Resultados experimentales obtenidos:	17
Análisis de facilidad de manipulación y costos	19
Ensayo 2- Evaluación comparativa de cápsulas y materiales adsorbentes en el desempeño analítico	19
Equipos y Materiales	22
Procedimiento:	22
Resultados experimentales obtenidos:	23
Ensayo 3- Determinación del contenido de carbono en muestras de Gas Oil 50-S mediante las estrategias analizadas	24
Equipos y Materiales	27
Procedimiento:	27
Resultados experimentales obtenidos:	28
Ensayo 4- Determinación del contenido de carbono en muestra de Gas Oil 50-s- Sistematización en armado de cápsulas	31
Equipos y Materiales	32
Procedimiento:	32
Resultados experimentales obtenidos:	33
Estimación de la huella de carbono	34
Conclusiones	35
Bibliografía	36
Anexo- Cálculos	38

Introducción

La creciente preocupación por el cambio climático ha impulsado el desarrollo de metodologías y herramientas analíticas destinadas a cuantificar con mayor precisión las emisiones de gases de efecto invernadero asociadas al uso de combustibles fósiles.

En Uruguay, el Gas Oil 50-S es uno de los combustibles más utilizados en los sectores energético, industrial y de transporte. Por este motivo, la determinación de su composición elemental, particularmente del contenido de carbono, resulta clave para la estimación de las emisiones asociadas a su uso y contribuir a la generación de información para estudios ambientales y de sostenibilidad.

El presente trabajo se desarrolló en el Laboratorio de Medio Ambiente de ANCAP, donde recientemente se incorporó un analizador elemental Flash Smart Thermo Scientific. Este equipo se encuentra equipado con un sistema de muestreo diseñado para matrices sólidas, lo que plantea un desafío metodológico aplicarlo al análisis de muestras líquidas volátiles, como es el caso del Gas Oil 50-S.

Los combustibles líquidos de alta volatilidad pueden presentar pérdidas por evaporación durante la manipulación y preparación de la muestra, así como variaciones en la masa efectiva introducida al sistema de combustión. Las condiciones de muestreo y análisis deben optimizarse adecuadamente para que se produzcan combustiones completas y resultados analíticos confiables.

En este contexto, el proyecto surge del interés institucional por fortalecer las capacidades analíticas del laboratorio y generar información de base científica que contribuya a la estimación de la huella de carbono asociada al uso de combustibles en Uruguay.

Refinación de Crudo

La refinación de petróleo en Uruguay se desarrolla en la Refinería de La Teja, ubicada en Montevideo operada por ANCAP, y constituye un proceso industrial clave para el abastecimiento energético del país.

El crudo utilizado como materia prima es importado desde distintos orígenes internacionales. Este llega al país en buques petroleros que arriban a Terminal del Este, en José Ignacio, desde donde es transportado hasta la refinería mediante un oleoducto de aproximadamente 180 kilómetros de longitud.

Una vez en la planta, el crudo, que es una mezcla compleja de hidrocarburos compuesta principalmente por carbono e hidrógeno, junto con pequeñas proporciones de azufre, oxígeno y nitrógeno, es sometido a una serie de procesos físicos y químicos cuyo objetivo es transformarlo en productos con valor comercial y que cumplan con las especificaciones técnicas y ambientales vigentes.

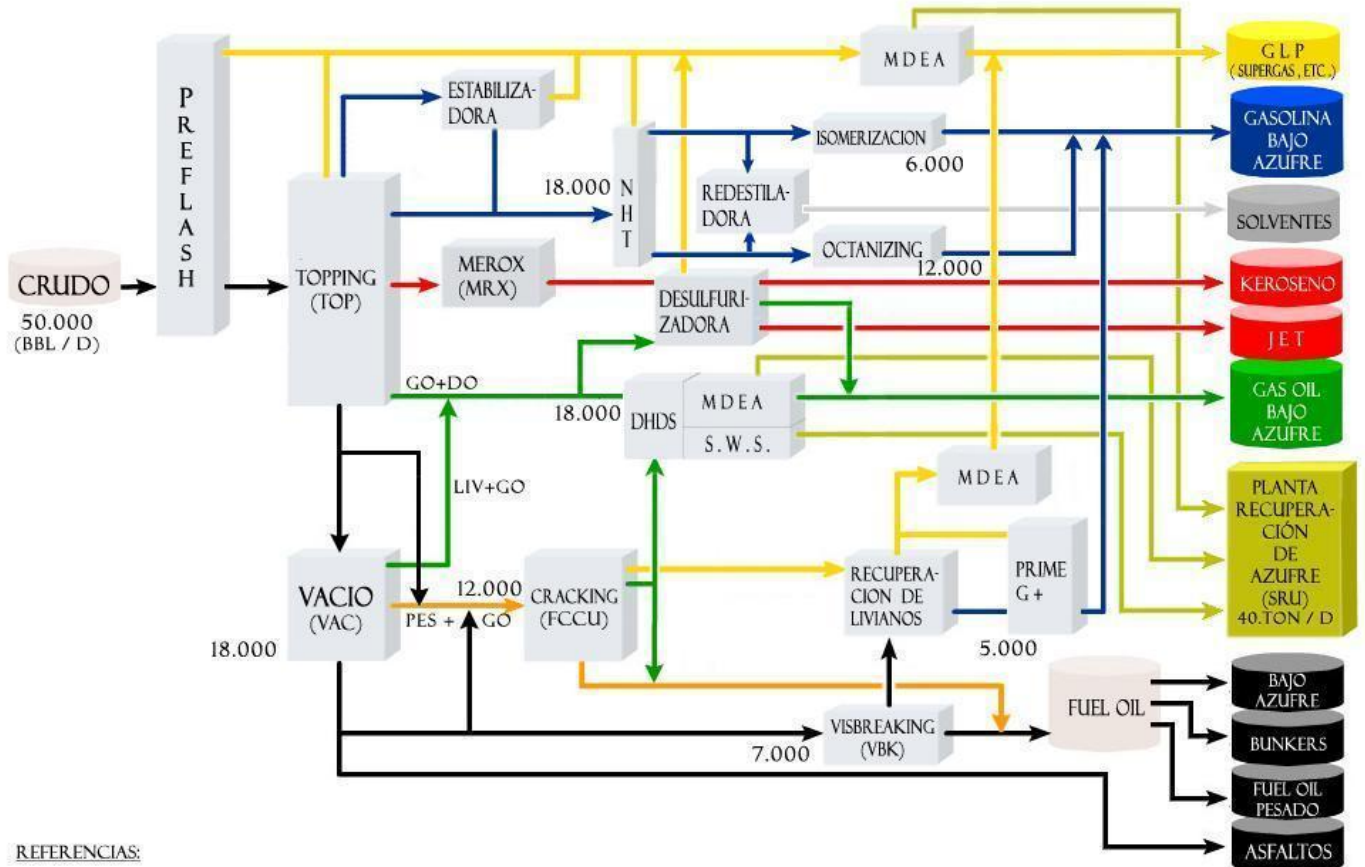
El primer paso del proceso de refinación es la destilación atmosférica o topping, en la cual el crudo es calentado y separado en distintas fracciones según sus puntos de ebullición, obteniéndose gases, naftas, queroseno, gasoil y residuos más pesados.

Posteriormente, las fracciones de mayor peso molecular son tratadas en unidades de conversión, como el cracking catalítico, que permiten romper moléculas grandes para generar productos más livianos y de mayor valor económico.

En paralelo, y en respuesta a las crecientes exigencias ambientales, los destilados medios como el gas oil atraviesan unidades de tratamiento, principalmente de hidrodesulfuración, donde se reduce el contenido de azufre y otros contaminantes siendo posible producir combustibles de bajo contenido de azufre, como el Gas Oil 50-S (50-S hace referencia a la especificación en contenido de Azufre, 50 ppb) [1].

Este producto final se obtiene mediante el adecuado tratamiento y posterior mezcla de distintas corrientes de gas oil, asegurando que cumpla con los límites de azufre y con el resto de las propiedades exigidas por la normativa nacional [2]. *(Figura 2)*

ESQUEMA BÁSICO DE REFINACIÓN



REFERENCIAS:

D H D S = DIESEL HIDRO DESULFURIZADORA
 GLP = GAS LICUADO DE PETRÓLEO
 JET = COMBUSTIBLE DE AVIACIÓN
 M D E A = METIL DIETANOL AMINA
 N H T = HIDROTRATADORA DE GASOLINAS
 S W S = RECUPERACIÓN DE AGUAS AGRIAS (SOUR WATER STRIPPING)

DO = DIESEL OIL
 GO = GAS OIL
 LIV = LIVIANO
 PES = PESADO

BBL/D = BARRILES POR DÍA

Figura 1– Esquema básico de refinación. Extraída de Biblioteca ANCAP Curso Básico Refinación ingreso operadores de refinería, Visión Global

GAS OIL 50-S

DETERMINACIONES	ESPECIFICACIONES		MÉTODO DE ENSAYO
	Mín.	Máx.	
Densidad a 15°C, kg/m ³	820	860	ASTM D 1298 o ASTM D 4052
Punto de Inflamación PM, °C	45		ASTM D 93
Viscosidad Cinemática a 40°C, cSt o	2,0	4,7	ASTM D 445 o ASTM D 7042
Viscosidad Saybolt Universal a 37,8°C, s	34	42	ASTM D 88
Número de Cetano (1)	48		ASTM D 613
Color		2	ASTM D 1500
Estabilidad a la oxidación, g/m ³		25	ASTM D 2274
Corrosión en lámina de Cobre (3 horas a 50°C)		1	ASTM D 130
Agua y sedimentos, % en vol.		0.05	ASTM D 2709
Destilación: 90% Recuperado, °C		360	ASTM D 86
Agua, mg/kg		200	ASTM D 6304
Azufre total, ppm		50	ASTM D 7039 o ASTM D 5453
Residuo Carbonoso Conradson en 10% del residuo de destilación, % en peso		0,15	ASTM D 189 o ASTM D 4530
Cenizas, % en peso		0,005	ISO 6245 o ASTM D 482
Punto de obturación de filtro en frío Abril y Agosto, °C		-1	ASTM D 6371
Punto de obturación de filtro en frío de Mayo a Julio inclusive, °C		-3	ASTM D 6371
Punto de obturación de filtro en frío Setiembre y Octubre, °C		0	ASTM D 6371
Punto de escurrimiento, °C		-5	ASTM D 97
Contaminación por partículas, g/m ³		20,6	ASTM D 6217
Lubricidad, micrones a 60°C		460	ASTM D 6079
Biodiesel (UNIT 1100), % vol.		7	EN 14078
Conductividad, pS/m (2)	25		ASTM D2624

Figura 2 – Ficha técnica gas oil 50s. Extraída de <https://www.ancap.com.uy/1642/1/qasoil--50-s.html>

Impacto ambiental - Cálculo de la huella de carbono

En el marco del análisis ambiental, la cuantificación de los impactos asociados a las actividades humanas se apoya en indicadores que permiten evaluar el uso de recursos naturales y la generación de emisiones. Entre los principales se destacan la huella ecológica, la huella hídrica y la huella de carbono.

La huella ecológica mide la superficie biológicamente productiva de tierra y agua necesaria para generar los recursos consumidos por una población y absorber los residuos producidos, considerando las tecnologías disponibles, expresándose en hectáreas globales. Por su parte, la huella hídrica cuantifica el volumen total de agua dulce utilizada, directa e indirectamente, para la producción de bienes y servicios, y se expresa en metros cúbicos.

La huella de carbono, en cambio, representa la cantidad total de gases de efecto invernadero (GEI) emitidos directa o indirectamente por un individuo, organización, producto o país, expresada en toneladas de dióxido de carbono equivalente (tCO_2e). Se encuentra estrechamente vinculada al ciclo del carbono y al fenómeno del efecto invernadero. El carbono circula de forma natural entre la atmósfera, los organismos vivos, los suelos y los sistemas acuáticos mediante procesos como la fotosíntesis, la respiración, la descomposición y la combustión. Sin embargo, las actividades humanas, en particular el uso de combustibles fósiles y los procesos industriales, han incrementado significativamente la concentración de dióxido de carbono atmosférico, alterando este equilibrio natural. Este aumento potencia el efecto invernadero, mecanismo por el cual ciertos gases retienen parte de la radiación infrarroja emitida por la superficie terrestre, contribuyendo al aumento de la temperatura media del planeta [3].

La huella de carbono se define como el indicador que cuantifica la totalidad de las emisiones de GEI liberadas a la atmósfera de forma directa o indirecta a lo largo del ciclo de vida de un producto, servicio u organización, expresadas en dióxido de carbono equivalente y calculadas conforme a normas internacionales. Su estimación permite identificar las principales fuentes de emisión, evaluar oportunidades de reducción y fundamentar estrategias de gestión ambiental basadas en criterios técnicos.

Desde el punto de vista metodológico, el Panel Intergubernamental sobre Cambio Climático (IPCC) elabora guías para la cuantificación de inventarios nacionales de emisiones de GEI, constituyendo una referencia científica y técnica a nivel global [4]. Complementariamente, la norma ISO 14067 *Huella de carbono de productos: requisitos y directrices para el cálculo y comunicación* establece los lineamientos para cuantificar y reportar la huella de carbono de productos [5]. El Greenhouse Gas Protocol es una guía que proporciona un marco para la medición y gestión de emisiones organizacionales que surge de la alianza multipartita de empresas, organizaciones no gubernamentales, gobiernos y otras entidades [6]. Permite clasificar las emisiones en directas, emisiones indirectas asociadas al consumo energético y otras emisiones indirectas a lo largo de la cadena de valor.

La recolección de datos para el cálculo de la huella de carbono puede realizarse

mediante mediciones directas o a través de estimaciones basadas en factores de emisión y modelos, en función del objetivo del estudio, la viabilidad técnica, el costo y el tiempo disponible.

En Uruguay, su cálculo se enmarca dentro de las políticas nacionales de cambio climático impulsadas por el Ministerio de Ambiente, particularmente a través de los Inventarios Nacionales de Gases de Efecto Invernadero y de las herramientas oficiales de cálculo de huella de carbono [7] .

Si bien Uruguay, siendo un país en vías de desarrollo, no tiene una participación significativa en las emisiones globales de GEI (0,05% de las emisiones mundiales), sí tiene el compromiso de ser sostenible en su desarrollo, convirtiéndose en un país resiliente al cambio climático.

ANCAP cuenta con una Política Ambiental desde 1996, que tiene como objetivo establecer compromisos de mitigación de daños y restauración ambiental, así como de cumplimiento de la legislación ambiental y otros requisitos que la empresa adopte.

Dentro de las acciones que ANCAP toma en cuenta con el fin de preservar el medio ambiente se encuentra el Plan de mitigación de emisiones de Gases de Efecto Invernadero.

Este plan comprende la elaboración de inventarios de emisiones GEI para actividades industriales y comerciales del grupo ANCAP. Además, se busca coordinar el desarrollo de proyectos para la mitigación de estas emisiones en conjunto con el Ministerio de Industria, Energía y Minería y el Ministerio de Ambiente, atendiendo a los compromisos de Uruguay en el marco del acuerdo de París (el acuerdo incluye compromisos para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero y colaborar para adaptarse a los impactos del cambio climático) [8].

En el caso del gas oil, su huella de carbono se asocia principalmente a las emisiones generadas durante su combustión, al ser utilizado en motores, calderas u otros equipos, libera dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4) y óxido nitroso (N_2O), contribuyendo al calentamiento global.

En Uruguay para el cálculo de la huella de carbono de gas oil en primer lugar, se definen los límites y alcances, que generalmente incluyen las emisiones directas asociadas a la combustión del combustible pudiendo considerarse otras etapas del ciclo de vida, como el transporte o la refinación.

Luego, se recopilan los datos de actividad, que corresponden al consumo de gas oil expresado en litros o metros cúbicos durante un período determinado

A continuación, se aplican los factores de emisión correspondientes al gas oil. El dato del factor de emisión se obtiene de fuentes bibliográficas como las Directrices del IPCC, como valores por defecto, o como factores de emisión específicos obtenidos mediante determinación analítica.

La fórmula general utilizada es:

$$\text{Emisiones de GEI} = \text{Consumo de gas oil} \times \text{Factor de emisión}$$

El resultado obtenido representa la huella de carbono del gas oil, expresada en kilogramos o toneladas de CO₂ equivalente.

Los factores de emisión pueden considerar distintos gases de efecto invernadero (CO₂, CH₄, N₂O, entre otros). Para expresar el resultado en una única unidad comparable, las emisiones se convierten a CO₂ equivalente (CO₂e) mediante el uso del Potencial de Calentamiento Global (PCG) de cada gas que es establecido por el IPCC para un horizonte de tiempo de 100 años (*Tabla 1*).

Este procedimiento permite integrar el efecto climático relativo de cada compuesto en un solo indicador.

IPCC Global Warming Potential (GWP) values relative to CO₂

Common chemical name or industrial designation	Chemical formula	GWP values for 100-year time horizon		
		Fourth Assessment Report (AR4)	Fifth Assessment Report (AR5)	Sixth Assessment Report (AR6)
Major Greenhouse Gases				
Carbon dioxide	CO ₂	1	1	1
Methane – non-fossil	CH ₄	25	28	27.0
Methane – fossil	CH ₄	N/A	30	29.8
Nitrous oxide	N ₂ O	298	265	273
Nitrogen trifluoride	NF ₃	17,200	16,100	17,400
Sulfur hexafluoride	SF ₆	22,800	23,500	24,300
Hydrofluorocarbons (includes unsaturated hydrofluorocarbons)*				
HFC-23	CHF ₃	14,800	12,400	14,600
HFC-32	CH ₂ F ₂	675	677	771
HFC-41	CH ₃ F	92	116	135
HFC-125	CHF ₂ CF ₃	3,500	3,170	3,740
HFC-134	CHF ₂ CHF ₂	1,100	1,120	1,260
HFC-134a	CH ₂ FCF ₃	1,430	1,300	1,530

Tabla 1. Potencial de calentamiento global según el 6to Reporte del IPCC (AR6) año 2021 y los valores definidos para reportes anteriores con su año de publicación (AR4 y AR5). Extraída de Curso Desarrollo Sostenible y Energía Facultad de Química

Análisis Elemental

El análisis elemental se basa en la combustión completa de una muestra en un horno a alta temperatura bajo condiciones controladas, con el fin de convertir cuantitativamente los elementos carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre (CHNS) en sus correspondientes productos gaseosos: dióxido de carbono (CO_2), vapor de agua (H_2O), nitrógeno molecular (N_2) y dióxido de azufre (SO_2).

Los gases generados son transportados mediante un gas portador y separados en una columna cromatográfica de acuerdo con sus propiedades fisicoquímicas.

La detección se realiza mediante un detector de conductividad térmica (TCD), cuya señal es proporcional a la concentración de cada componente.

La determinación de carbono en productos de petróleo y lubricantes por análisis elemental se realiza por el *Método ASTM D5291- Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Petroleum Products and Lubricants* [9] que describe un procedimiento para la determinación simultánea del contenido total de carbono, hidrógeno y nitrógeno en muestras de petróleo, combustibles, y otros líquidos orgánicos, expresando los resultados como porcentaje en masa. Fue validado para concentraciones de carbono comprendidas aproximadamente entre 75 % y 87 % en masa.

En el marco de este trabajo, el método ASTM D5291 Método D se utiliza como bibliografía de referencia para la determinación experimental del contenido de carbono en Gas Oil 50-S.

El equipo que se dispone para los análisis es un Analizador Elemental marca Thermo Fisher Scientific modelo FlashSMART N° de serie: 2023.FLS0206 [10]

Está equipado con el Muestreador Automático MAS Plus, muestreador automático estándar para muestras sólidas. (Figura 3)



Figura 3 – Analizador Elemental FlashSMART Thermo Scientific. Extraída de Guía de usuario Flash Smart EA Thermo Fisher Scientific

Este analizador elemental utiliza los siguientes gases de alta pureza ($\geq 99.995\%$):

- Helio (He) como gas portador y gas de purga (presión nominal para el equipo 2,5 bar)
- Oxígeno (O_2) como gas para la oxidación de la muestra (presión nominal para el equipo 2,5-3 bar según la configuración del instrumento)

El sistema de detección de conductividad térmica (TCD), sensible a cualquier sustancia con conductividad térmica distinta a la del gas portador utilizado, consiste en un bloque de acero inoxidable con dos pares de filamentos (generalmente de tungsteno/renio) con la misma resistencia eléctrica. El primer par de filamentos se alimenta con gas portador puro (canal de referencia), el segundo par se alimenta con el gas que fluye desde el reactor (canal analítico). Los dos pares de filamentos están conectados eléctricamente mediante un circuito de puente a tensión constante. Cuando el puente recibe alimentación, los filamentos se calientan a una temperatura (resistencia) que depende de la conductividad térmica del gas que los alimenta [11,12,13]

El equipo utilizado posee configuración del tipo CHNS.

Principio analítico para la configuración CHNS (Figura 4):

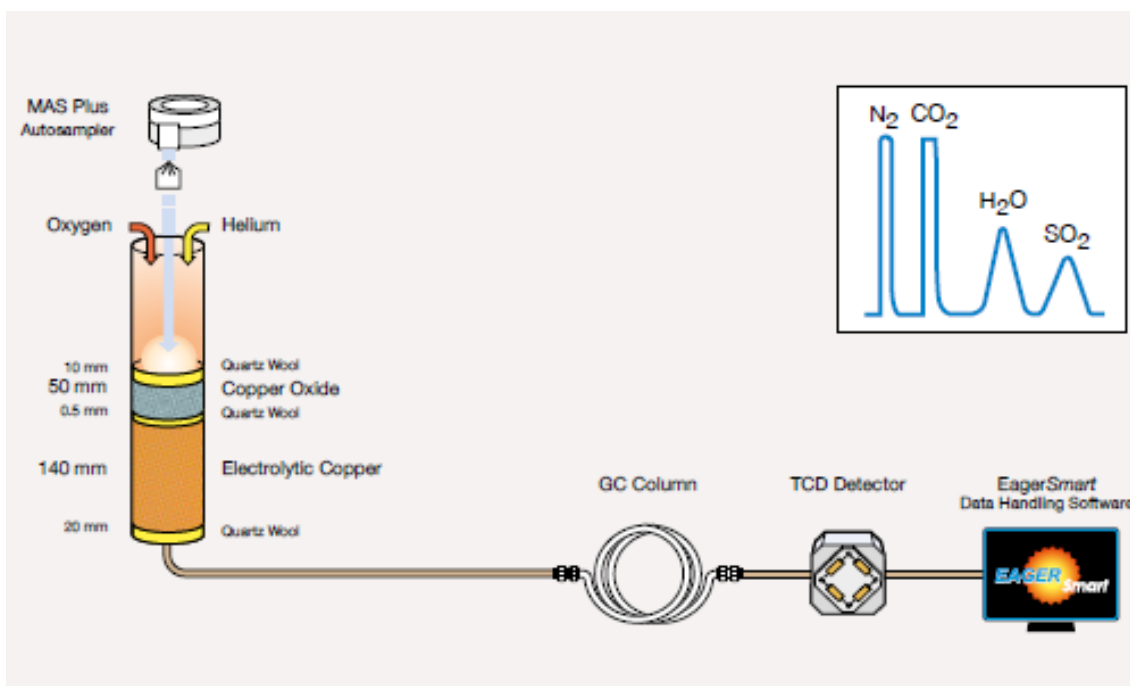


Figura 4 – Configuración CHNS-FlashSmart elemental analyzer. Extraída del Manual de operación Flash Smart EA Thermo Fisher Scientific.

El muestreador está conectado a un reactor de cuarzo ubicado en un horno a una temperatura de 950 °C. Este reactor está conectado a la columna analítica, que a su vez está conectada a un canal del detector de conductividad térmica TCD.

Al iniciar el análisis, ingresa un flujo de oxígeno hasta el reactor de combustión durante un tiempo preestablecido.

La muestra se pesa en una cápsula de estaño y se coloca en el muestreador desde donde se introduce al reactor de combustión. Tras unos segundos, el estaño al entrar en contacto con un entorno extremadamente oxidante, desencadena una fuerte reacción exotérmica. La temperatura asciende a aproximadamente 1800 °C, provocando instantáneamente la combustión de la muestra.

Al finalizar el tiempo establecido para la introducción de oxígeno, se restablece el flujo de helio. Los productos de la combustión se transportan a través del reactor, donde se completa la oxidación: los óxidos de nitrógeno y el trióxido de azufre, posiblemente formados, se reducen a nitrógeno elemental y dióxido de azufre, reteniendo el exceso de oxígeno. A continuación, la mezcla de gases (N₂, CO₂, H₂O y SO₂) fluye hacia la columna cromatográfica, donde se lleva a cabo la separación. Los gases eluidos se envían al detector de conductividad térmica. Las señales eléctricas generadas por el detector son procesadas por el software EagerSmart, que proporciona directamente los porcentajes de nitrógeno, carbono, hidrógeno y azufre presentes en la muestra.

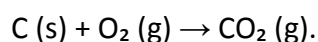
Cada configuración de instrumento requiere sus propias columnas analíticas y reactores (los cuales salvo algunos listos para usar, fueron preparados específicamente para este estudio). En CHNS el reactor debe ser de cuarzo y estar relleno con lana de cuarzo, óxido de cobre y cobre electrolítico.

La Columna cromatográfica de gases es de material PTFE con una Longitud: 2 m y Diámetro: 6 × 5 mm.

Análisis Elemental- Relación con la huella de carbono

La determinación experimental del contenido de carbono del Gas Oil 50-S mediante análisis elemental permite establecer una relación con el cálculo de las emisiones de dióxido de carbono asociadas a la combustión del mismo.

Asumiendo una combustión completa, el carbono presente en el combustible se oxida cuantitativamente a CO₂ de acuerdo con la reacción estequiométrica:



Considerando las masas molares del carbono (12 g/mol) y del dióxido de carbono (44 g/mol), se obtiene un factor de conversión de 3,67 kg de CO₂ por cada kilogramo de carbono oxidado [4,6]. De este modo, la masa de CO₂ potencialmente emitida puede estimarse a partir de la masa de combustible consumida y su fracción másica de carbono, según la expresión:

$$m_{\text{CO}_2} = m_{\text{combustible}} \times \frac{\%C}{100} \times \frac{44}{12}$$

De esta forma se logra vincular un dato experimental con la estimación de emisiones directas de CO₂. (Este resultado representa únicamente las emisiones directas por oxidación del carbono y no contempla otros gases de efecto invernadero ni las emisiones indirectas asociadas al ciclo de vida del producto).

Objetivos

Objetivo general:

Investigar y evaluar distintas estrategias para la determinación del contenido de carbono en gasoil 50S mediante un analizador elemental Flash Smart con muestreador de sólidos, con el fin de contribuir al cálculo de la huella de carbono.

Objetivos específicos:

- Realizar una revisión bibliográfica de metodologías para el análisis elemental de combustibles líquidos.
- Capacitarse en el uso, calibración y mantenimiento del analizador elemental Flash Smart.
- Identificar y evaluar: diferentes cápsulas, soportes sólidos inertes (inertes en aporte del elemento analizado, Carbono), ajustes en los parámetros del equipo.
- Analizar la viabilidad, precisión y repetibilidad de las distintas metodologías ensayadas para la adaptación del equipo con muestreador de muestras sólidas existente a la determinación de carbono en muestras líquidas.
- Determinar el contenido de carbono en muestras de Gasoil 50-S mediante la estrategia seleccionada.
- Contribuir, a partir de los resultados experimentales, al cálculo del factor de emisión y de la huella de carbono del gasoil 50-S.
- Elaborar un instructivo de trabajo que documente el procedimiento, con el fin de incorporarlo al Sistema de Gestión de Calidad del Laboratorio de Medio Ambiente de ANCAP.

Para llevar a cabo los objetivos pautados, primero se evalúa la pérdida de masa de gas oil en función del tipo de cápsula y material adsorbente, luego el desempeño analítico de las diferentes combinaciones gas oil-cápsula-material adsorbente, y para en última instancia, medir el contenido de carbono en gas oil 50-S.

Ensayo 1- Evaluación de pérdida de masa en función del tipo de cápsula y material adsorbente

Con el objetivo de identificar y evaluar el desempeño de diferentes materiales adsorbentes o soportes sólidos inertes, así como distintos tipos de cápsulas, se realizaron ensayos comparativos utilizando muestras de Gas Oil 50-S. Se detallan a continuación los materiales empleados en el ensayo:

Tipos de cápsulas

Se muestra un dibujo de los distintos tipos de cápsulas en la *Figura 5*:

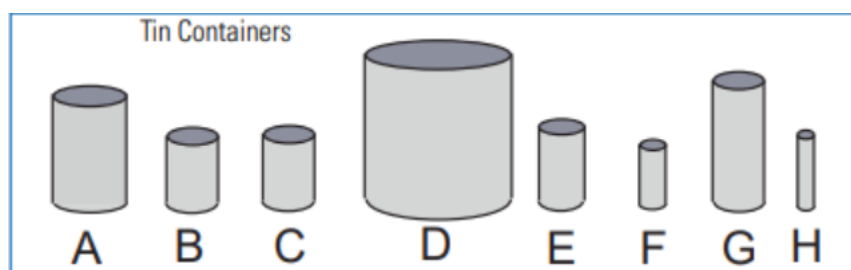


Figura 5 – Tipos de Cápsulas. Extraída de Manual Flash Smart EA Thermo Fisher Scientific

- Cápsulas universales de estaño suaves (A): para muestras sólidas
- Cápsulas pequeñas de estaño (B): para muestras sólidas
- Cápsulas de estaño ligero suaves (C): muestras con niveles traza de C y H.
- Cápsulas grandes de estaño (D): para determinaciones de N/proteína y N-Brew
- Cápsulas de estaño duras (E): para muestras viscosas
- Cápsulas pequeñas de estaño duras (F): para muestras líquidas
- Cápsulas altas de estaño duras (G): para muestras líquidas con niveles traza de N, C y S
- Cápsulas capilares de estaño duras (H): para muestras líquidas en cantidades pequeñas y muestras volátiles

Para el presente trabajo se dispone de las cápsulas tipo A y tipo F.

Tipos de materiales adsorbentes y soportes sólidos inertes

El fenómeno de adsorción corresponde a la retención de moléculas de una fase fluida (líquido o gas) en la superficie de un sólido, en función de la energía superficial y de la disponibilidad de sitios activos en la interfase sólido-fluido.

Un material adsorbente se define como un sólido con elevada área superficial específica que puede retener moléculas por mecanismos de adsorción física o química sobre su superficie [14].

Los materiales evaluados fueron considerados por su composición, estructura y mecanismos de interacción con líquidos orgánicos, y por su posibilidad de influir en la retención, distribución o pérdida aparente de masa de muestras de Gas Oil 50-S durante la manipulación y el análisis.

En función de la disponibilidad y antecedentes de uso se decidió analizar tierra de diatomea calcinada y lana de cuarzo. ASTM 5291 D indica el uso de Chromosorb W como soporte sólido inerte, pero no se tuvo disponible para realizar los ensayos.

- Tierra diatomea: Es un material de origen natural formado a partir de residuos de algas microscópicas y materia vegetal acumulada. Posee una estructura altamente porosa y área superficial específica elevada. La calcinación a una temperatura de 550-900 °C permite eliminar materia orgánica residual, compuestos volátiles y carbono, además de aumentar la porosidad permitiendo mejorar su capacidad de adsorción.
- Lana de cuarzo: está constituida por fibras de dióxido de silicio de alta pureza, con elevada resistencia térmica, inercia química muy baja y ausencia de impurezas orgánicas o metálicas significativas.
- Chromosorb W: Soporte granular usado típicamente en Cromatografía Gaseosa para mantener fases estacionarias y asegurar distribución homogénea de adsorbentes/analitos. Su estructura y tratamiento hacen que tenga baja actividad superficial, lo cual minimiza interacciones químicas con moléculas orgánicas volátiles, haciendo un soporte relativamente estable e inerte.

Para cada combinación ensayada (cápsula universal (tipo A), doble cápsula universal (A), cápsula dura (tipo F), cápsula universal(A) con tierra de diatomea calcinada y cápsula universal (A) con lana de cuarzo), se efectuó la determinación de la masa inicial del sistema cápsula–muestra y, posteriormente, la masa final luego de 1 hora y 24 horas de exposición al ambiente a 25°C en la sala de uso del Analizador Elemental (sala de balanza, ubicada en el laboratorio 1). Los intervalos de tiempo de 1 hora y 24 horas fueron seleccionados con el objetivo de representar condiciones reales de operación y evaluar la estabilidad de las muestras. El intervalo de 1 hora considera que cada corrida analítica tiene una duración aproximada de 10 minutos, simulando el tiempo habitual entre la preparación y el análisis dentro de una secuencia rutinaria.

El intervalo de 24 horas permite evaluar escenarios en los que las muestras deben ser preparadas con antelación y analizadas al día siguiente, contemplando posibles efectos de almacenamiento sobre el resultado.

En todos los casos, se trabajó con una masa de muestra comprendida entre 2-3 mg de Gas Oil 50-S según procedimiento de ASTM 5291 D [9].

Materiales y métodos

- Cápsulas:
 - Universal (tipo A) para muestras sólidas marca Thermo Scientific PN 240 06410.
 - Doble cápsula universal (tipo A) para muestras sólidas marca Thermo Scientific PN 240 06410.
 - Cápsula dura (tipo F) para muestras líquidas marca Elementar PN 03 951 619.
- Materiales adsorbentes:
 - Tierra de Diatomacea J.T. Baker Lote No. N44C59 (calcinada a 550 °C por 4 horas)
 - Lana de Cuarzo Thermo Scientific PN 338 2220
- Equipamiento:
 - Balanza semi micro analítica marca Ohaus modelo EX225D sensibilidad 0,01 mg.
 - Pinzas metálicas
 - Portaobjetos de soporte de muestras
 - Espátulas
 - Jeringa Hewlett Packard 5 uL
- Muestra: Gas Oil 50-S ANCAP con N° de elaboración de tanque final

Procedimiento:

1. Tomar una cápsula de estaño y colocarla en el platillo de la balanza. Realizar la tara. Para el análisis con materiales adsorbentes, colocar el material dentro de la cápsula antes de colocarla en el platillo de la balanza (pesar entre 10-30mg).
2. Retirar la cápsula de la balanza, colocarla en el portaobjetos limpio y agregar la muestra.
3. Pesar la cápsula con la muestra, la cantidad necesaria es de entre 2-3mg.
4. Retirar la cápsula del platillo, colocarla en una superficie limpia y cerrarla con dos pinzas.
5. Para el ensayo de doble cápsula, introducir una cápsula dentro de la otra y cerrarla de la misma forma.
6. Poner la cápsula obtenida en el platillo de la balanza, pesarla y anotar el valor como masa inicial cápsula y gasoil.
7. Colocar la cápsula en el portaobjetos y poner el timer en 60' y 24h
8. Pasado el tiempo volver a pesar la cápsula, anotar el valor como masa final cápsula y gasoil

Se realizaron 7 réplicas de cada ensayo. Sobre los resultados obtenidos se calcularon el promedio de la diferencia porcentual de masa, la desviación estándar y el coeficiente de variación RSD.

Resultados experimentales obtenidos:

TIPO	masa inicial cápsula y gas oil (g)	masa final cápsula y gas oil (g) (1h)	Diferencia (g)	Diferencia %	Promedio diferencia %	Desv estandar, s	RSD %	masa final capsula y gas oil (g) (24h)	Diferencia %	Promedio diferencia %	Desv estandar, s	RSD %
cápsula A	0,02328	0,02277	0,00051	2,19072	2,03668	0,15199	0,07463	0,02195	5,71306	4,99038	0,40089	0,08033
	0,02315	0,02264	0,00051	2,20302				0,02193	5,26998			
	0,02318	0,02272	0,00046	1,98447				0,02206	4,83175			
	0,02358	0,02312	0,00046	1,95081				0,02247	4,70738			
	0,02343	0,02293	0,00050	2,13402				0,02223	5,12164			
	0,02331	0,02284	0,00047	2,01630				0,02222	4,67610			
	0,02363	0,02321	0,00042	1,77740				0,02254	4,61278			
doble cápsula A	0,04479	0,04451	0,00028	0,62514	0,51472	0,15385	0,29890	0,04386	2,07636	2,08147	0,16457	0,07906
	0,04458	0,04437	0,00021	0,47106				0,04366	2,06371			
	0,0448	0,04462	0,00018	0,40179				0,04388	2,05357			
	0,0447	0,04441	0,00029	0,64877				0,04379	2,03579			
	0,04458	0,04447	0,00011	0,24675				0,04377	1,81696			
	0,04461	0,04431	0,00030	0,67249				0,04365	2,15198			
	0,04469	0,04445	0,00024	0,53703				0,04363	2,37190			
cápsula F	0,09062	0,09055	0,00007	0,07725	0,14886	0,12298	0,82614	0,09023	0,43037	0,60733	0,32580	0,53646
	0,09006	0,08986	0,00020	0,22207				0,08957	0,54408			
	0,09091	0,09084	0,00007	0,07700				0,0905	0,45100			
	0,0905	0,0904	0,00010	0,11050				0,08978	0,79558			
	0,08994	0,08958	0,00036	0,40027				0,08881	1,25639			
	0,09095	0,09087	0,00008	0,08796				0,0905	0,49478			
	0,08958	0,08952	0,00006	0,06698				0,08933	0,27908			
cápsula A y lana de cuarzo	0,02452	0,02433	0,00019	0,77488	0,69350	0,61862	0,89203	0,02361	3,71126	3,30723	1,07344	0,32457
	0,02372	0,02331	0,00041	1,72850				0,02251	5,10118			
	0,02378	0,02357	0,00021	0,88310				0,02312	2,77544			
	0,02435	0,02408	0,00027	1,10883				0,02344	3,73717			
	0,02515	0,0251	0,00005	0,19881				0,02475	1,59046			
	0,02494	0,0249	0,00004	0,16038				0,0242	2,96712			
	0,02448	0,02448	0,00000	0,00000				0,02368	3,26797			
cápsula A y tierra de diatomea calcinada	0,02742	0,02706	0,00036	1,31291	0,95137	0,35072	0,36865	0,02636	3,86579	3,24123	0,58164	0,17945
	0,02636	0,02622	0,00014	0,53111				0,02557	2,99697			
	0,02714	0,02677	0,00037	1,36330				0,02621	3,42668			
	0,02664	0,02649	0,00015	0,56306				0,02596	2,55255			
	0,02599	0,02581	0,00018	0,69257				0,02531	2,61639			
	0,02747	0,02717	0,00030	1,09210				0,02660	3,16709			
	0,02535	0,02507	0,00028	1,10454				0,02432	4,06312			

Evaluación a 1 hora:

La cápsula dura tipo F presentó la menor pérdida promedio de masa (0,1489 %), evidenciando una mínima evaporación.

Cápsula tipo A simple mostró la mayor pérdida promedio (2,0367 %), lo que evidencia una baja capacidad de contención para muestras líquidas volátiles.

La Doble cápsula tipo A mostró una pérdida promedio intermedia entre las evaluadas (0,5147 %), con una repetibilidad de $RSD = 0,2989 \%$.

La cápsula tipo A con tierra de diatomea calcinada registró una pérdida promedio de 0,9514 %

Cápsula tipo A con lana de cuarzo presentó una pérdida promedio de 0,6935 %, pero con la mayor variabilidad relativa ($RSD = 0,8920 \%$), lo que podría indicar que la muestra se distribuye de manera que la evaporación está menos controlada.

Conclusión: La cápsula tipo F se identifica como la de mejor desempeño, al presentar la menor pérdida de masa y la mejor repetibilidad lo que la convierte en la alternativa más adecuada para el uso en líquidos volátiles en el rango de masas evaluado.

La doble cápsula tipo A y la cápsula A con agregado de tierra de diatomea, si bien presentan una pérdida de masa ligeramente superior a la cápsula F, la mayor versatilidad en su uso y disponibilidad comercial la hacen una buena alternativa para profundizar en su evaluación.

Evaluación a 24 horas:

La Cápsula tipo F mantuvo el mejor desempeño, con una pérdida promedio de 0,6073 %, confirmando su elevada estabilidad frente al almacenamiento.

La Doble cápsula tipo A registró una pérdida promedio de 2,0815 %, y una repetibilidad de $RSD = 0,0791 \%$.

La cápsula tipo A con tierra de diatomea calcinada mostró una pérdida promedio de 3,2412 %, con incremento de la dispersión ($RSD = 0,1795 \%$).

La cápsula tipo A con lana de cuarzo presentó pérdidas más elevadas (3,3072 %) y la mayor variabilidad ($RSD = 0,3246 \%$), lo que limita su confiabilidad para almacenamiento prolongado.

La Cápsula tipo A simple alcanzó la mayor pérdida promedio (4,9904 %), evidenciando una baja capacidad de retención de la muestra y descartándose para este tipo de aplicación.

Conclusión: luego de 24h la cápsula dura tipo F sigue siendo la opción técnicamente más favorable y de elección en caso de no poder realizarse el ensayo en el momento de preparar la muestra. La doble cápsula tipo A y tipo A con tierra de diatomea se presentan como alternativas para operación rutinaria.

Análisis de facilidad de manipulación y costos

Cápsulas

En términos de manipulación y costos operativos, no se evidenciaron diferencias significativas entre el uso de cápsulas tipo A simple, doble, y tipo F, ya que presentan un manejo similar y requerimientos equivalentes de tiempo. En cuanto a insumos, las cápsulas tipo F destinadas a muestras líquidas no se incluyen con el equipo y deben comprarse como un consumible aparte.

Ni manipulación ni costo son factores determinantes para su selección.

Tierra Diatomea

Presenta una estructura granular y porosa que facilita la dosificación de pequeñas masas. Su capacidad de absorber líquidos permite una distribución homogénea de la muestra. Debido a su origen natural puede conservar trazas de carbono residual. Si bien requiere un tratamiento previo de calcinación, el mismo puede realizarse en el laboratorio sin insumir demasiado tiempo ni alto consumo eléctrico.

Está clasificada como sustancia de baja peligrosidad, su principal riesgo de exposición está asociado a la inhalación de polvo fino.

Posee un bajo costo unitario (500 usd/kg aprox.) y amplia disponibilidad comercial.

Lana de Cuarzo

La lana de cuarzo es un material fibroso compuesto principalmente por dióxido de silicio de alta pureza, su estructura favorece un manejo limpio y ordenado aunque el corte y colocación en la cápsula requiere mayor tiempo operativo y destreza. Está clasificada como sustancia de baja peligrosidad, su principal riesgo es en la manipulación ya que puede liberar fibras finas de sílice que pueden provocar irritación en piel, ojos y vías respiratorias.

El costo unitario es significativamente mayor (35 usd/5 gr).

Conclusión: la Tierra de Diatomea presenta una ventaja económica clara para análisis rutinarios, debiéndose controlar su aporte de carbono con blancos.

Ensayo 2- Evaluación comparativa de cápsulas y materiales adsorbentes en el desempeño analítico

Se procedió a la ejecución del análisis elemental de cada una de las combinaciones evaluadas con el objetivo de caracterizar el comportamiento analítico de cada sistema en términos de estabilidad, respuesta instrumental y potencial contribución al blanco. Se preparó un nuevo reactor para la configuración CHNS.

Se creó un nuevo método, “Método Gas Oil” usado únicamente para el presente trabajo.

Los parámetros utilizados fueron:

Temperatura de análisis: 950°C
 Temperatura del horno: 65°C
 Presión de Helio: 2,5 bar
 Presión de oxígeno: 3,0 bar
 Caudal de Helio como gas Carrier: 140 ml/min
 Caudal de Helio como referencia: 100 ml/min
 Caudal de Oxígeno 250 ml/min
 Tiempo de análisis. 600 s por muestra
 Tiempo de inyección de oxígeno: 5 segundos
 Tiempo de retraso de muestra: 15 segundos

Las condiciones analíticas utilizadas se basaron en las indicadas en el cookbook del equipo para la configuración CHNS en matrices sólidas, adaptadas a recomendaciones del fabricante en el uso de líquidos volátiles (para equipos con muestreador de líquidos) [11,12,13]. (Figura 6)

Analytical conditions		
Pressure (kPa)	He	250
	Oxygen	300
Flow (ml/min)	He measurement	140
	He reference	100
	Oxygen	250
Temperature (°C)	Left	950
	Right	0
	Oven	65
Cycle (Run Time)	600 sec	
Oxygen Injection Time	5 sec	
Sample Delay Time	12 sec	

Figura 6. Parámetros cook book para configuración CHNS. Extraída del cookbook Flash Smart EA Thermo Fisher Scientific

Se realizó una curva de calibración utilizando BBOT (2,5-Bis (5-ter-butyl-benzoxazol-2-yl) tyophene) como estándar sólido y K-Factor como método de calibración.

La secuencia de calibración y los criterios de aceptación utilizados son los del typical test proporcionada por el equipo adaptada a los estándares BBOT como patrón de calibración y Acetanilida como patrón de verificación debido al contenido esperado de carbono en gas oil (más de 80%). (Figuras 7 y 8)

Sample	Type	Weight
Blank	Blank	
Methionine	Bypass	
Methionine	STD	2-3 mg
Methionine	STD	2-3 mg
Methionine	STD	2-3 mg
Sulphanilamide	Unk	2-3 mg
Sulphanilamide	Unk	2-3 mg
Sulphanilamide	Unk	2-3 mg
Calibration Method		
Choose the k Factor		

Figura 7. Secuencia Typical test. Extraída de Manual Flash Smart EA Thermo Fisher Scientific

Table 5. Theoretical values and accepted range of pure organic standards.

Standard	Nitrogen		Carbon		Hydrogen		Oxygen	
	%	Range (±)	%	Range (±)	%	Range (±)	%	Range (±)
Acetanilide	10.36	0.10	71.09	0.30	6.71	0.10	11.84	0.12
Aspartic Acid	10.52	0.10	36.09	0.28	5.30	0.08	48.08	0.30
Atropine	4.84	0.07	70.56	0.30	8.01	0.10	16.59	0.18
BBOT*	6.51	0.10	72.53	0.30	6.09	0.10	7.43	0.10
Benzoic Acid	N/A	N/A	68.85	0.30	4.95	0.08	26.20	0.25
CEDFNI**	20.14	0.20	51.79	0.30	5.07	0.08	23.00	0.22
Methionine	9.39	0.10	40.25	0.30	7.43	0.10	21.45	0.20
L-Cystine	11.66	0.12	29.99	0.28	5.03	0.08	26.63	0.25
Nicotinamide	22.94	0.22	59.01	0.30	4.95	0.08	13.10	0.14
Sulfanilamide	16.27	0.16	41.84	0.30	4.68	0.07	18.58	0.20

* BBOT: 2,5-Bis (5-tert-butyl-benzoxazol-2-yl) thiophene

**CEDFNI: cyclohexanone 2,4-dinitrophenylhydrazine

Figura 8. Valores teóricos y rangos aceptados de estándar orgánicos puros. Extraída de Manual Flash Smart EA Thermo Fisher Scientific

El método de calibración K- factor relaciona el área de señal medida por el detector (TCD) con la masa real del elemento presente en un estándar de composición conocido. Una vez determinado, el mismo factor se utiliza para calcular la cantidad de

elementos en muestras desconocidas, siempre que se mantengan las mismas condiciones instrumentales [11,12,13]. El método de calibración k factor es el más adecuado para el tipo de determinaciones que se realizaron en el presente trabajo. El método de calibración lineal se recomienda cuando se analizan muestras muy diferentes entre sí dentro de una misma secuencia analítica, lo cual no corresponde al caso del uso previsto.

Se crea una tabla de componentes con nuevos tiempos de retención fijados por el Bypass BBOT

Luego se analizaron una cápsula tipo A, una cápsula tipo F, una cápsula tipo A con tierra de diatomea calcinada y una cápsula tipo A con lana de cuarzo.

Equipos y Materiales

- Cápsulas:
 - Universal (tipo A) para muestras sólidas marca Thermo Scientific PN 240 06410.
 - Cápsula dura (tipo F) para muestras líquidas marca Elementar PN 03 951 619.
- Equipamiento:
 - Analizador elemental Flash Smart
 - Balanza semi micro analítica marca Ohaus modelo EX225D sensibilidad 0,01 mg.
 - Pinzas metálicas
 - Portaobjetos de soporte de muestras
 - Espátulas
- Materiales adsorbentes:
 - Tierra de Diatomacea J.T. Baker Lote No. N44C59 (calcinada a 550 °C por 4 horas)
 - Lana de Cuarzo Thermo Scientific PN 338 22200
- Reactivos:
 - BBOT Thermo Scientific certificado Nro. 414626 BN 416764 como estándar para la curva
 - Acetanilida marca Aldrich 112933 Lot.Nro STBD0480V como estándar de verificación

Procedimiento:

1. Encender el analizador Elemental y cargar Método Gas Oil
2. Realizar una prueba de fugas antes de que llegue a la temperatura establecida
3. Una vez haya llegado a temperatura, realizar nuevamente prueba de fugas y ajustar la señal del TCD a 1000 μ V.
4. Tomar una cápsula de estaño y colocarla en el platillo de la balanza. Realizar la tara.
5. Para el análisis con materiales adsorbentes, retirar la cápsula de la balanza, colocarla en el portaobjetos limpio, colocar el material dentro de la cápsula y

- pesar entre 10-30mg. Realizar la tara
6. Retirar la cápsula de la balanza, colocarla en el portaobjetos limpio y agregar la muestra.
 7. Pesar la cápsula con la muestra, la cantidad necesaria es de entre 2-3 mg.
 8. Retirar la cápsula del platillo, colocarla en una superficie limpia y cerrarla con dos pinzas.
 9. Poner la cápsula obtenida en el platillo de la balanza, pesarla y anotar el valor como masa inicial cápsula y gasoil.
 10. Editar Tabla de muestras indicando Nombre, Tipo (Sample, Blank, Std), Peso (mg)
 11. Cargar la muestra en el muestreador automático siguiendo el orden de la Tabla de muestras
 12. Iniciar secuencia de análisis
 13. Observar cromatogramas y registrar los resultados obtenidos

Resultados experimentales obtenidos:

MUESTRA	TIPO	C%
Blanco	Blank	0
bypass bbot	By-Pass	0
BBOT 1	STD	72,52999878
BBOT 2	STD	72,52999878
BBOT 3	STD	72,52999878
Acetanil. 1	UNK	71,02961731
Acetanil. 2	UNK	71,02923584
Acetanil. 3	UNK	70,15567017
Cápsula A vacía	UNK	0
Cápsula F vacía	UNK	0
Cápsula A y lana de cuarzo	UNK	0,198405638
Cápsula A y tierra de diatom calcinada	UNK	0
Cápsula A y lana de cuarzo (B)	UNK	0,151120171

Evaluación del desempeño analítico

El análisis de cápsulas vacías no mostró contribuciones detectables de CHN indicando que el diferente tipo de cápsulas usadas no interfiere en la determinación elemental.

En el caso de la combinación cápsula A con lana de cuarzo, se observaron señales bajas pero detectables de carbono, hidrógeno y nitrógeno.

La combinación cápsula A con tierra de diatomea calcinada no presenta señal

detectable de carbono indicando que el tratamiento térmico previo eliminó eficazmente restos orgánicos y humedad, resultando en un material con comportamiento analíticamente inerte bajo las condiciones de combustión aplicadas.

A partir de los resultados obtenidos, el uso de doble cápsula tipo A, cápsula A con tierra de diatomea calcinada y cápsula tipo F se confirmaron como las opciones más adecuadas.

La lana de cuarzo evidenció valores detectables de CHN, además no es fácil su manipulación, por lo que se decide descartar su uso en futuras determinaciones.

Ensayo 3- Determinación del contenido de carbono en muestras de Gas Oil 50-S mediante las estrategias analizadas

Con el fin de analizar la adecuación al uso del “Método Gas Oil” se procedió al análisis de una muestra interlaboratorio ASTM usada como material de referencia.

ASTM es una organización internacional dedicada al desarrollo de normas técnicas. Establece estándares para materiales, productos, sistemas y servicios, con el objetivo de garantizar la seguridad, la calidad y la competitividad.

Los Ensayos de Aptitud consisten en la determinación del desempeño de un laboratorio en la realización de ensayos por medio de comparaciones interlaboratorios, donde se realizan y evalúan ensayos sobre el mismo ítem por dos o más laboratorios, de acuerdo con condiciones predeterminadas.

ASTM es un proveedor de ensayos de aptitud acreditado de acuerdo con los requisitos de la norma *ISO/IEC 17043 Evaluación de la conformidad - Requisitos generales para la competencia de los proveedores de ensayos de aptitud* [15,16].

Los análisis se efectuaron bajo condiciones de repetibilidad y precisión intermedia. Se midieron tres réplicas por cada combinación, utilizando doble cápsula A, cápsula F y cápsula A con tierra de diatomea, durante tres días.

Se tomaron las condiciones indicadas en la norma *ASTM D6299-22 Standard Practice for Applying Statistical Quality Assurance and control charting techniques to evaluate analytical measurement system performance* y la *Guía Eurachem* [17,18].

Las condiciones de repetibilidad son en las que se obtienen resultados de ensayos independientes con el mismo método, con elementos de ensayo idénticos, en el mismo laboratorio, por el mismo operador y utilizando el mismo equipo en intervalos cortos de tiempo. Esta condición se evaluó en las 3 réplicas analizadas cada día de cada combinación por la misma analista.

Fórmula Repetibilidad de la Guía Eurachem¹

$$R = 2,77 * \sigma$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

σ es la desviación estándar de Repetibilidad

Precisión intermedia o reproducibilidad interna: ofrece una estimación de la variación en los resultados cuando las mediciones se realizan en un solo laboratorio, pero en condiciones que son más variables que las condiciones de repetibilidad. Se evaluó la variación entre las 9 medidas obtenidas a lo largo de 3 días por la misma analista.

Fórmula Reproducibilidad interna de la Norma ASTM D 6299²:

$$R' = 2,77 * \sigma_{R'}$$

$$\sigma_{R'} = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

$\sigma_{R'}$ es la desviación estándar de R'

Se analizaron los resultados de repetibilidad y de precisión intermedia (como reproducibilidad interna) comparándolos con los indicados en norma ASTM 5291 D (Figura 9), los mismos son resultado del análisis de 11 muestras aceites lubricantes y aditivos analizadas por 16 laboratorios.

	Concentration Range (mass%)	Repeatability	Reproducibility
Carbon	77 to 85	0.5644 %	1.4671 %
Hydrogen	12 to 14	0.5905 %	1.9089 %
Nitrogen	0.10 to 1.59	0.006897(X + 3)	0.02967 (X + 3)

where X is the average of two determinations.

Figura 9. Tabla de valores de repetibilidad y reproducibilidad Cap.14.1.1 ASTM 5291D

¹ Capítulo 6.6.3 límites de precisión Eurachem

² Capítulo 3.2.19 ASTM D6299-22

Para el estudio de precisión se calculó también el RSD%

Fórmula RSD:

$$RSD = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$

s = desviación estándar

$\bar{x}$ = promedio de los datos

Este valor fue comparado con el informado en el cookbook del equipo para el análisis de diesel (gasoil), querosén y aceites para la configuración CHNS (Figura 10).

En el reporte se indica que en muestras volátiles usaron capsulas duras para líquidos y un dispositivo de sellado para líquidos (p/n 205 03002), donde se coloca la cápsula y se purga con oxígeno o helio antes de cerrarla herméticamente y la constancia del peso se controla mediante una balanza electrónica. Accesorio con el que no se cuenta para este trabajo.

Diesel - Kerosene - Oil

CHNS determination

DIESEL, KEROSENE and OIL

Sample	N%	RSD%	C%	RSD%	H%	RSD%	S%	RSD%
1	0.1404		87.5877		12.0730		0.0661	
	0.1338	2.4795	87.5066	0.0812	12.1801	2.7392	0.0665	4.7521
	0.1386		87.6483		12.7036		0.0719	
2	0.0696		86.9961		12.8777		0.0518	
	0.0670	2.8710	87.1259	0.1251	12.9090	0.2349	0.0557	4.5999
	0.0709		86.9097		12.8485		0.0565	

Sample information

Standard: BBOT*

Standard weight: 2.0 - 3.0 mg

Sample weight: 2.0 - 3.0 mg

6.51 N%, 72.53 C%, 6.09 H%, 7.44 S%

Sample information

Standard:

Standard weight:

Sample weight:

BBOT*

2.0 - 3.0 mg

2.0 - 3.0 mg

6.51 N%, 72.53 C%, 6.09 H%, 7.44 S%

Figura 10. Valores de RSD% informados en cookbook- Flash Smart EA Thermo Fisher Scientific

El sesgo se evaluó calculando el porcentaje de recuperación.

Fórmula de (%) Recuperación:

$$R(\%) = \frac{x_{ref}}{\bar{x}} \times 100$$

x_{ref} es el valor promedio de los interlaboratorios

$\bar{x}$ = promedio de los datos

El desempeño de cada combinación se estudió calculando el z-score que permite comparar resultados indicando cuántas desviaciones estándar por encima o por debajo del valor promedio de una población se encuentra el valor obtenido. El criterio para

aceptar o descartar un resultado es que el valor absoluto de z sea mayor a 2.

Fórmula de z-score:³

$$z\ score = \frac{x - x_{prom}}{s}$$

x valor medido

x_{prom} es el valor promedio de los interlaboratorios

s es la desviación estándar del ensayo generada por todos los laboratorios participantes del interlaboratorio.

Equipos y Materiales

- Cápsulas:
 - Universal (tipo A) para muestras sólidas marca Thermo Scientific PN 240 06410.
 - Cápsula dura (tipo F) para muestras líquidas marca Elementar PN 03 951 619.
- Equipamiento:
 - Analizador elemental Flash Smart
 - Balanza semi micro analítica marca Ohaus modelo EX225D sensibilidad 0,01 mg.
 - Pinzas metálicas
 - Portaobjetos de soporte de muestras
 - Jeringa Hewlett Packard 5 uL
- Reactivos:
 - Gas Oil Interlaboratorio ASTM
 - Tierra de Diatomacea J.T. Baker Lote No. N44C59 (calcinada a 550 °C por 4 horas) como material adsorbente
 - BBOT Thermo Scientific certificado Nro. 414626 BN 416764 como estándar para la curva
 - Acetanilida marca Aldrich 112933 Lot.Nro STBD0480V como estándar de verificación

Procedimiento:

Pasos 1 al 13 del apartado *Procedimiento del Ensayo 2*

En todas las cápsulas se agregaron entre 10-30 mg de tierra de diatomea.

Cada día se midió una cápsula con Acetanilida como patrón de verificación.

³ Extraída del reporte ASTM Proficiency Test

Resultados experimentales obtenidos:

Cápsula A con tierra			
	Día 1	Día 2	Día 3
%C	89,5303726	86,8813858	82,8253403
	90,0185471	85,4573441	86,0786591
	87,2549133	86,4592209	86,8003311

Cápsula A doble			
	Día 1	Día 2	Día 3
%C	88,5559311	86,4732971	89,5275116
	80,5515060	82,6861420	88,4952164
	82,2575531	79,4492569	85,7812500

Cápsula F			
	Día 1	Día 2	Día 3
%C	87,8722687	88,6364899	86,8883896
	86,1773224	78,6496429	86,3225098
	87,9006729	80,8103561	82,3025131

Estándar de verificación	Día 1	Día 2	Día
Acetanilida	71,0618820	71,0086975	71,3660431
%Recuperación	99,96	99,89	100,4

A los 9 datos obtenidos para cada una de las 3 combinaciones analizadas se les realizó el test estadístico de Dixon para detectar si el mínimo y el máximo valor obtenidos eran resultados atípicos, debido a que $Q_{exp} < Q_{critico}$ en todos los casos, se decidió complementar el análisis con un test de Grubbs [19], en los 3 casos se obtuvo que el $G_{exp} < G_{critico}$, por lo que para los cálculos de repetibilidad y precisión intermedia se usaron todos los datos obtenidos.

Se compararon los valores experimentales de repetibilidad, reproducibilidad y RSD con los valores de referencia establecidos en la norma ASTM D5291 y en la documentación del equipo. El valor de reproducibilidad también se comparó con These data $R=1,59\%$ ⁴ reportado en el informe del ensayo interlaboratorio.

⁴ Extraído del reporte ASTM Proficiency Test. Corresponde al cálculo de $2,77 * S_{Repro}$, siendo S_{Repro} la desviación estándar de reproducibilidad usando los datos reportados por todos los laboratorios en el ensayo de aptitud, $S_{Repro}=0,57$

Se evaluó el sesgo mediante el cálculo del z-score y la exactitud a través del porcentaje de recuperación.

Los resultados obtenidos indican que no se cumplen los criterios de aceptación para la repetibilidad ni la reproducibilidad, mientras que el z-score para la combinación cápsula A con tierra de diatomea demuestra un desempeño satisfactorio. Los porcentajes de recuperación se encuentran dentro del rango (95–103)%

Cápsula A con tierra de diatomea						
	Día 1	Día 2	Día 3	Valor de referencia	Fuente	Cumple
%C	89,5303726	86,8813858	82,8253403			
	90,0185471	85,4573441	86,0786591			
	87,2549133	86,4592209	86,8003311			
%RSD	1,65851877	0,84786923	2,48443503	0,1251	Cookbook equipo	No
Repetibilidad	4,08574228	2,02604097	5,86575935	0,5644	ASTM D 5291	No
Reproducibilidad	5,89751529			1,4671	ASTM D 5291	No
Reproducibilidad	5,89751529			1,59	Ensayo interlaboratorio	No
z-score	0,1259			-2<z<2	Ensayo interlaboratorio	Si
% Recuperación	102,5	99,45	98,26			

Cápsula A doble						
	Día 1	Día 2	Día 3	Valor de referencia	Fuente	Cumple
%C	88,5559311	86,4732971	89,5275116			
	80,5515060	82,6861420	88,4952164			
	82,2575531	79,4492569	85,7812500			
%RSD	5,03179883	4,24234235	2,20051578	0,1251	Cookbook equipo	No
Repetibilidad	11,6784868	9,73824155	5,35999448	0,5644	ASTM D 5291	No
Reproducibilidad	2,40019533			1,4671	ASTM D 5291	No

Reproducibilidad	2,40019533			1,59	Ensayo interlaboratorio	No
z-score	-3,2909			-2<z<2	Ensayo interlaboratorio	No
% Recuperación	96,6	95,54	101,4			

Cápsula F						
	Día 1	Día 2	Día 3	Valor de referencia	Fuente	Cumple
%C	87,8722687	88,6364899	86,8883896			
	86,1773224	78,6496429	86,3225098			
	87,9006729	80,8103561	82,3025131			
%RSD	1,13022924	6,35369243	2,93569149	0,1251	Cookbook equipo	No
Repetibilidad	2,73365618	14,5547691	6,92600229	0,5644	ASTM D 5291	No
Reproducibilidad	9,87684400			1,4671	ASTM D 5291	No
Reproducibilidad	9,87684400			1,59	Ensayo interlaboratorio	No
z-score	-2,9434			-2<z<2	Ensayo interlaboratorio	No
% Recuperación	100,7	95,34	98,19			

El tratamiento de datos se encuentra en el Anexo Cálculos.

Evaluación del desempeño analítico

De las combinaciones analizadas, la que obtiene mejor desempeño en repetibilidad y exactitud es la cápsula tipo A con agregado de tierra de diatomea. En ninguna de las combinaciones se cumple con el criterio de repetibilidad y reproducibilidad informados en la norma ASTM 5291 D, ni tampoco con el del cookbook del equipo.

En cuanto al criterio tomado de la norma ASTM 5291 D se cree que las posibles causas son que el cálculo se realiza en base a muestras de lubricantes y aceites, las mismas no son volátiles como el gas oil, y en ellas no es recomendado el agregado de material adsorbente como el chromosorb, parámetro que se evalúa en el presente trabajo con

el uso de la tierra de diatomea.

Por otro lado, ASTM 5291D es para determinación de CHN, lo que involucra diferentes parámetros de temperatura, flujos y tiempos de inyección a la configuración usada (CHNS). El reactor en CHN también tiene composición diferente al de CHNS, posee además de los componentes del reactor CHNS, óxido de cobalto-cobaltoso argentado el cual sirve de reactivo oxidante y retenedor de halógenos y azufre.

En cuanto al RSD% publicado en el cookbook del equipo, el mismo es informado para muestras de diesel (gasoil), querosen y lubricantes, en el caso del diésel utilizan un accesorio de sellado de cápsula, sealing device, el cual permite que la misma se selle de forma uniforme sin afectar la distribución del líquido.

En paralelo, se presencié el análisis elemental de Carbono en Gas Oil en Facultad de Química, que no usa material adsorbente sino que posee una sistematización en la operación de pesada.

En base a esto y a los resultados previamente obtenidos se decidió:

- Continuar los ensayos únicamente con la combinación cápsula tipo A con agregado de tierra de diatomea
- Colocar en todas las cápsulas la misma cantidad de tierra de diatomea y sistematizar la medición de masa de muestra a los 10 segundos de cerrar la cápsula en todos los casos, a modo de igualar las condiciones de posible evaporación del gas oil.
- En el entendido de que la variabilidad pudiera surgir de la falta de uniformidad en el proceso de combustión de la muestra se ensaya el agregado de pentóxido de vanadio como aditivo para mejorar la eficiencia de la combustión. En ese caso no se agrega adsorbente sino que se lo adsorbe directamente al aditivo. El pentóxido de vanadio se reduce con la liberación de oxígeno lo que mejora la eficiencia de la combustión.

Ensayo 4- Determinación del contenido de carbono en muestra de Gas Oil 50-s- Sistematización en armado de cápsulas

Se procedió a la ejecución del análisis elemental con el Método Gas Oil a la cápsula tipo A con el agregado de tierra de diatomea con el objetivo de mejorar el desempeño analítico.

Se realizaron 3 réplicas colocando la misma cantidad de tierra de diatomea, la masa de tierra se definió como la necesaria para cubrir completamente la parte inferior de la cápsula, entre 4,2 y 4,5 mg, correspondientes a dos micro espátulas completas y al ras. Y tomando como masa de muestra la registrada en la balanza luego de 10 segundos del

cierre de la cápsula. Esto se repitió 2 días.

También se hicieron dos determinaciones con el agregado de 10 mg de pentóxido de vanadio como mejorador de la combustión.

Se realizó una nueva curva de calibración con el agregado de pentóxido de vanadio a los estándares y blanco y se corrió un nuevo blanco de tierra de diatomea para analizar que no haya habido contaminación en todo el proceso del trabajo.

Equipos y Materiales

- Cápsulas:
 - Universal (tipo A) para muestras sólidas marca Thermo Scientific PN 240 06410.
- Equipamiento:
 - Analizador elemental Flash Smart
 - Balanza semi micro analítica marca Ohaus modelo EX225D sensibilidad 0,01 mg.
 - Pinzas metálicas
 - Portaobjetos de soporte de muestras
 - Jeringa Hewlett Packard 5 uL
- Reactivos:
 - Gas Oil Interlaboratorio ASTM
 - Tierra de Diatomacea J.T. Baker Lote No. N44C59 (calcinada a 550 °C por 4 horas) como material adsorbente
 - Pentóxido de Vanadio Thermo Scientific PN 338 37510 BN 423439
 - BBOT Thermo Scientific certificado Nro. 414626 BN 416764 como estándar de calibración
 - Acetanilida marca Aldrich 112933 Lot.Nro STBD0480V como estándar de verificación

Procedimiento:

Pasos 1 al 13 del apartado *Procedimiento del Ensayo 2*

Cada día de medición se midió una cápsula con Acetanilida como patrón de verificación.

Resultados experimentales obtenidos:

Cápsula A con tierra	Día 1	Día 2
	86,45049286	86,22193146
%C	86,41390228	86,32148743
	86,12615967	86,53523254

Cápsula A con pentóxido	
	87,24451447
%C	88,83502197

Estándar de verificación		
	Día 1	Día 2
Acetanilida %C		
	71,16297913	71,06626892

Blanco tierra %C	0,0098757
------------------	-----------

A los 6 datos obtenidos se les realizó el test estadístico de Dixon para detectar valores atípicos, $Q_{exp} < Q_{crítico}$ por lo que se tomaron los 6 datos para los cálculos de repetibilidad y precisión intermedia.

Se calculó la repetibilidad de cada día, obteniéndose una $r=0,4921$ para el día 1 y $r=0,4434$ para el día 2.

El valor de reproducibilidad interna obtenido también es menor que en el Ensayo 3.

Se calcularon los límites de confianza al 95% para la media⁵ según la ecuación:

$$\bar{x} \pm t \frac{s}{\sqrt{n}}$$

$\bar{x}$ es el promedio de las 6 medidas obtenidas

t valor de la distribución t de Student para $n=6$ y 95% de confianza

s desviación estándar de las 6 medidas

n número de medidas

⁵ Miller y Miller 2.7 Límites de confianza de la media para muestras pequeñas

Intervalo de confianza:

$$(86,34 \pm 0,16)\%$$

Todo el tratamiento de datos se encuentra en el Anexo Cálculos.

Evaluación del desempeño analítico

La evaluación con el agregado de pentóxido de vanadio muestra una mayor dispersión respecto a los obtenidos utilizando tierra de diatomea.

Desde el punto de vista operativo, el pentóxido de vanadio es un reactivo de mayor costo y menor disponibilidad en comparación con la tierra de diatomea, lo que puede dificultar su implementación rutinaria en el laboratorio.

Sin embargo, dado que el número de determinaciones realizadas con pentóxido de vanadio fue limitado, no se dispone de evidencia suficiente para establecer conclusiones definitivas sobre su desempeño analítico.

Los resultados obtenidos sistematizando el agregado del material adsorbente y la operación de pesada de la muestra, demuestran una mejora sustancial en la precisión analítica, dado que se observó una disminución en los valores de repetibilidad y reproducibilidad interna siendo menor incluso que los indicados en la norma ASTM 5291 D.

En base a estas consideraciones se elabora el instructivo de trabajo “Determinación de Carbono en Gas Oil 50-S”

Estimación de la huella de carbono

Los resultados obtenidos constituyen un aporte para el cálculo del factor de emisión y la estimación de la huella de carbono asociada al Gas Oil 50-S.

Se estimó la masa de CO₂ liberada a la atmósfera durante la combustión completa del gasoil a partir de la siguiente expresión:

$$m_{CO_2} = m_{combustible} \times \frac{\%C}{100} \times \frac{44}{12}$$

donde $m_{combustible}$ = 2,38 mg (promedio de las masas utilizadas en el Ensayo 4) y $\%C=86,34$ (promedio del contenido de carbono determinado en la muestra en el Ensayo 4).

Esta estimación permite relacionar los resultados analíticos obtenidos con el potencial de emisión de dióxido de carbono asociado al uso del combustible. La masa de CO₂

potencialmente emitida estimada a partir de la masa de combustible consumida

$$m_{CO_2} = 7,53 \text{ mg}$$

Para un contenido de carbono de 86,34 %, la combustión del gas oil genera aproximadamente 3,17 kg CO₂/kg, equivalentes a 2,75 kg CO₂/L (asumiendo una densidad de 0,8679 g/mL⁶).

Conclusiones

El trabajo realizado demuestra la viabilidad de adaptar un analizador elemental con muestreador de sólidos para la determinación del contenido de carbono en combustibles líquidos volátiles. El Método Gas Oil junto con el uso de cápsulas universales tipo A con tierra de diatomea calcinada como material adsorbente demostró ser adecuado al uso presentando resultados satisfactorios en condiciones de precisión intermedia y repetibilidad. Se encontró que para ello es imprescindible sistematizar la cantidad de material adsorbente adicionado en cada cápsula y el tiempo de pesada para la determinación de la masa de muestra.

La nueva metodología desarrollada se incorporó al sistema de gestión del Laboratorio ANCAP de Medio Ambiente mediante un instructivo de trabajo. Esta metodología amplía las capacidades analíticas del Laboratorio y optimiza los recursos económicos de la empresa.

⁶ Valor extraído del reporte ASTM Proficiency Test

Bibliografía

- 1. Administración Nacional de Combustibles, Alcohol y Portland. (s. f.). *Biblioteca ANCAP Curso ingreso operadores de refinería*. ANCAP.
- 2. Administración Nacional de Combustibles, Alcohol y Portland. (s. f.). *Ficha técnica Gas Oil 50-S*. ANCAP.
- 3. Universidad de la República, Facultad de Química. (s. f.). *Huella de carbono*. Material del curso Desarrollo sostenible y energía.
- 4. Intergovernmental Panel on Climate Change. (2006). *Directrices del IPCC para los inventarios nacionales de gases de efecto invernadero*. IPCC.
- 5. UNIT. (2018). *UNIT-ISO 14067:2018 Gases de efecto invernadero — Huella de carbono de productos — Requisitos y directrices para cuantificación*. Instituto Uruguayo de Normas Técnicas.
- 6. Greenhouse Gas Protocol. (2015). *Protocolo de gases de efecto invernadero: Estándar corporativo de contabilidad y reporte*. World Resources Institute & World Business Council for Sustainable Development.
- 7. Ministerio de Ambiente. (2020, agosto 13). *Inventarios nacionales de gases de efecto invernadero (INGEI)*. Gobierno de Uruguay.
- 8. Administración Nacional de Combustibles, Alcohol y Portland (ANCAP). (2023, junio 5). *Acciones y proyectos de ANCAP para la sostenibilidad y mitigación del impacto ambiental*.
- 9. ASTM International. (2016). *ASTM D5291: Métodos de ensayo estándar para la determinación instrumental de carbono, hidrógeno y nitrógeno en productos derivados del petróleo y lubricantes*. ASTM International.
- 10. Administración Nacional de Combustibles, Alcohol y Portland. (s. f.). *Documentación técnica y procedimientos del Laboratorio de Medio Ambiente*. ANCAP.
- 11. Thermo Fisher Scientific. (2017). *FlashSmart elemental analyzer: Manual de operación*. Thermo Fisher Scientific.
- 12. Thermo Fisher Scientific. (2017). *EagerSmart data handling software*:

Manual del usuario. Thermo Fisher Scientific.

- 13. Thermo Fisher Scientific. (2017). *Flash EA elemental analyzer: Guía del usuario.* Thermo Fisher Scientific.
- 14. Atkins, P., & de Paula, J. (2014). *Atkins' Physical Chemistry.*
- 15. International Organization for Standardization. (2017). *ISO/IEC 17025: Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración.* ISO.
- 16. International Organization for Standardization. (2010). *ISO/IEC 17043: Evaluación de la conformidad — Requisitos generales para los ensayos de aptitud.* ISO.
- 17. ASTM International. (2022). *ASTM D6299: Práctica estándar para la aplicación de técnicas estadísticas de aseguramiento de la calidad y gráficos de control para evaluar el desempeño de sistemas de medición analítica.* ASTM International.
- 18. Eurachem. (2014). *La aptitud para el propósito de los métodos analíticos: Guía de laboratorio para la validación de métodos y temas relacionados (2.ª ed.).* Eurachem.
- 19. Miller, J. N., & Miller, J. C. (2010). *Estadística y quimiometría para química analítica (6.ª ed.).* Pearson.

Anexo- Cálculos

1- Cálculos de Resultados experimentales del Ensayo 3

Cápsula A con tierra			
	Día 1	Día 2	Día 3
%C	89,5303726	86,8813858	82,8253403
	90,0185471	85,4573441	86,0786591
	87,2549133	86,4592209	86,8003311

Cápsula A doble			
	Día 1	Día 2	Día 3
%C	88,5559311	86,4732971	89,5275116
	80,5515060	82,6861420	88,4952164
	82,2575531	79,4492569	85,7812501

Cápsula F			
	Día 1	Día 2	Día 3
%C	87,8722687	88,6364899	86,8883896
	86,1773224	78,6496429	86,3225098
	87,9006729	80,8103561	82,3025131

Test de Grubbs:

Grubbs Capsula A tierra:		Grubbs Capsula A doble:		Grubbs Capsula F:	
89,5303726		88,5559311		87,8722687	
90,0185471		80,5515060		86,1773224	
87,2549133		82,2575531		87,9006729	
86,8813858		86,4732971		88,6364899	
85,4573441		82,6861420		78,6496429	
86,4592209		79,4492569		80,8103561	
82,8253403		89,5275116		86,8883896	
86,0786591		88,4952164		86,3225098	
86,8003311		85,7812500		82,3025131	
Promedio	86,8117905	Promedio	84,8641849	Promedio	85,0622406
Desv estándar	2,12906689	Desv estándar	3,73244709	Desv estándar	3,56564765
max	90,0185471	max	89,5275116	max	88,6364899
min	82,8253403	min	79,4492569	min	78,6496429

G exp max	1,50617935	G exp max	1,24940195	G exp max	1,00241236
G exp min	1,87239312	G exp min	1,45077154	G exp min	1,79843840
alfa	0,05	alfa	0,05	alfa	0,05
n	9	n	9	n	9
Tcrit	3,94668387	Tcrit	3,94668387	Tcrit	3,94668387
Gcrit	2,21500422	Gcrit	2,21500422	Gcrit	2,21500422
G exp<G crit	NO SON OUTLIERS	G exp<G crit	NO SON OUTLIERS	G exp<G crit	NO SON OUTLIERS

$$G \text{ exp} = | x_i - x_{\text{prom}} | / s$$

$$G \text{ crítico} = (n-1) t \text{ crítico} / \sqrt{[n (n-2 + t^2 \text{ crítico})]}$$

Cálculos de Repetibilidad- Ensayo 3

Cápsula A con tierra			
	Día 1	Día 2	Día 3
%C	89,5303726	86,8813858	82,8253403
	90,0185471	85,4573441	86,0786591
	87,2549133	86,4592209	86,8003311
Promedio %C por día	88,9346110	86,2659836	85,2347768
Desv. Estandar por día	1,47499721	0,73142273	2,11760265
%RSD	1,65851877	0,84786923	2,48443503
Repetibilidad	4,08574228	2,02604097	5,86575935
Criterio ASTM	0,5644		
Criterio %RSD cookbook	0,1251		

Cápsula A doble			
	Día 1	Día 2	Día 3
%C	88,5559311	86,4732971	89,5275116
	80,5515060	82,6861420	88,4952164
	82,2575531	79,4492569	85,7812500
Promedio %C	83,7883301	82,8695653	87,9346593
Desv. Estándar por día	4,21606021	3,51561067	1,93501606

%RSD	5,03179883	4,24234235	2,20051578
Repetibilidad	11,6784868	9,73824155	5,35999448
Criterio ASTM	0,5644		
Criterio %RSD cookbook	0,1251		

Cápsula F			
	Día 1	Día 2	Día 3
%C	87,8722687	88,6364899	86,8883896
	86,1773224	78,6496429	86,3225098
	87,9006729	80,8103561	82,3025131
Promedio %C	87,3167547	82,6988297	85,1711375
Desv. Estándar por día	0,98687949	5,25442928	2,50036184
%RSD	1,13022924	6,35369243	2,93569149
Repetibilidad	2,73365618	14,5547691	6,92600229
Criterio ASTM	0,5644		
Criterio %RSD cookbook	0,1251		

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

$$RSD = \frac{s}{x} \times 100$$

$$R = 2,77 * \sigma$$

Cálculos de reproducibilidad interna- Ensayo 3

Cápsula A con tierra			
	Día 1	Día 2	Día 3
%C	89,5303726	86,8813858	82,8253403
	90,0185471	85,4573441	86,0786591
	87,2549133	86,4592209	86,8003311
Promedio 3 días	86,8117905		
Desv estandar 3 días	2,12906689		
Reproducibilidad	5,89751529		
Criterio ASTM	1,4671		

Cápsula A doble			
	Día 1	Día 2	Día 3
%C	88,5559311	86,4732971	89,5275116
	80,5515060	82,6861420	88,4952164
	82,2575531	79,4492569	85,7812500
Promedio 3 días	84,8641849		
Desv estandar 3 días	3,73244709		
Reproducibilidad	2,40019533		
Criterio ASTM	1,4671		

Cápsula F			
	Día 1	Día 2	Día 3
%C	87,8722687	88,6364899	86,8883896
	86,1773224	78,6496429	86,3225098
	87,9006729	80,8103561	82,3025131
Promedio 3 días	85,0622406		
Desv estandar 3 días	3,56564765		
Reproducibilidad	9,87684400		
Criterio ASTM	1,4671		

$$\sigma_R = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

$$R' = 2,77 * \sigma_R'$$

Cálculos de veracidad- sesgo Ensayo 3

Cápsula A con tierra			
	Día 1	Día 2	Día 3
%C	89,5303726	86,8813858	82,8253403
	90,0185471	85,4573441	86,0786591
	87,2549133	86,4592209	86,8003311
Promedio %C	88,9346110	86,2659836	85,2347768
Promedio %C 3 días	86,8117905		
%Recuperación por día	102,5	99,45	98,26
Z-score	0,1259		

Cápsula A doble			
	Día 1	Día 2	Día 3
%C	88,5559311	86,4732971	89,5275116
	80,5515060	82,6861420	88,4952164
	82,2575531	79,4492569	85,7812500
Promedio %C	83,7883301	82,8695653	87,9346593
Promedio %C 3 días	84,8641849		
%Recuperación por día	96,60	95,54	101,4
Z-score	-3,290		

Cápsula F			
	Día 1	Día 2	Día 3
%C	87,8722687	88,6364899	86,8883896
	86,1773224	78,6496429	86,3225098
	87,9006729	80,8103561	82,3025131
Promedio %C	87,3167547	82,6988297	85,1711375
Promedio %C 3 días	85,0622406		
%Recuperación por día	100,7	95,34	98,19
Z-score	-2,943		

$$R(\%) = \frac{x_{ref}}{x} \times 100$$

$$x_{ref} = 86,74$$

$$z\ score = \frac{x - x_{prom}}{s}$$

x = Promedio de las 9 repeticiones

$$x_{prom} = 86,74$$

$$s = 0,57$$

2- Cálculos de Resultados experimentales del Ensayo 4

Cápsula A con tierra	Día 1	masa gas oil (mg)	Día 2	masa gas oil (mg)
	86,4504928	2,63	86,2219315	2,30
%C	86,4139023	2.09	86,3214874	2,16
	86,1261597	2,42	86,5352325	2,41

Test de Dixon

86,1261597
86,2219315
86,3214874
86,4139023
86,4504929
86,5352325

Rango (max-min)	0,40907287
Qmin (x2-x1)/R	0,23411914
Qmax (xn - xn-1) / R	0,20715057
n	6
alfa	0,05
Q critico	0,625
Qcalc<Qcritico	NO SON OUTLIERS

Cálculos de repetibilidad- reproducibilidad interna Ensayo 4

Cápsula A con tierra	Día 1	masa GO (mg)	Día 2	masa GO (mg)
	86,4504929	2,63	86,2219315	2,30
%C	86,4139023	2.09	86,3214874	2,16
	86,1261597	2,42	86,5352325	2,41
Promedio %C	86,3301849		86,3595505	
Desv. Estandar (sr)	0,17763572		0,16008119	
%RSD	0,20576317		0,18536594	
Criterio ASTM Repetibilidad	0,5644		0,5644	
Repetibilidad (2,77*sr)	0,49205095		0,44342490	
Desv. Estandar (sR)	0,15208838			
Criterio ASTM Reproducibilidad	1,4671			
Reproducibilidad (2,77*sR)	0,42128481			
% Recuperación	100,5		100,4	

Límites de confianza

$$\bar{x} \pm t \frac{s}{\sqrt{n}}$$

$$\bar{x}=86,3448677$$

$$t= 2,57 \text{ (95\%, 5 g.l.)}$$

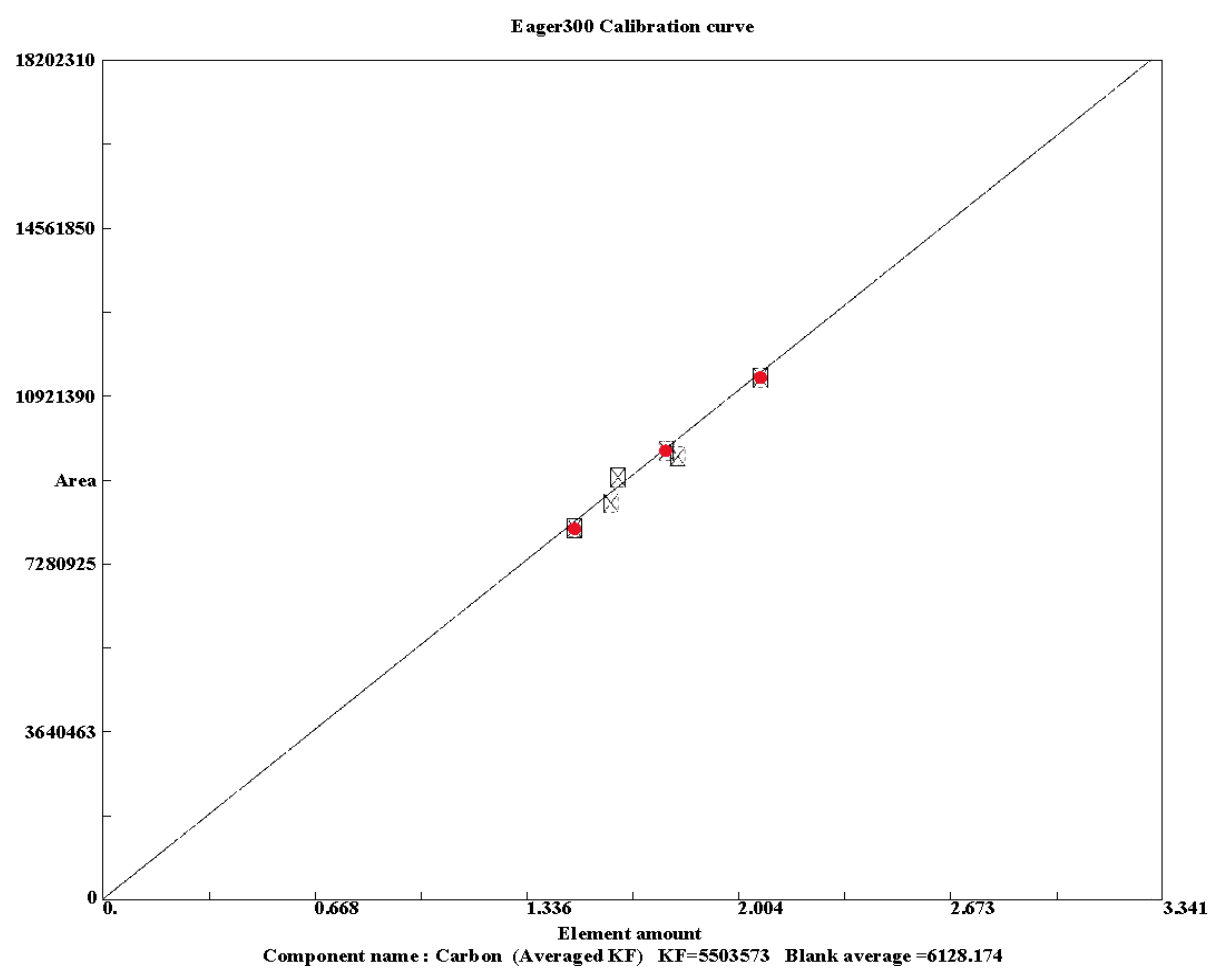
$$s=0,15208838$$

$$n=6$$

Valores de t para intervalos de confianza:

Grados de libertad	Valores de t para intervalos de confianza de	
	95%	99%
2	4.30	9.92
5	2.57	4.03
10	2.23	3.17
20	2.09	2.85
50	2.01	2.68
100	1.98	2.63

Curva de Calibración



Los puntos en rojo son los estándares válidos y utilizados en los cálculos, los otros también son válidos, pero no son utilizados para los cálculos.

Estándar de calibración: BBOT Thermo Scientific certificado Nro. 414626 BN 416764, contenido de carbono certificado de 72,51%.

Criterio aceptación de blancos: Se verifica área de carbono en blancos sea <15000

Results	
Component	Maximum Acceptance Value
MAS 200R Blank	1 000
C Blank	15 000
H Blank	20 000
N Blank	3 000
S Blank	0
O Blank	0

En cada día de medición se corrió una cápsula con Acetanilida como estándar de verificación:

Estandar de verificación	Día 1	Día 2	Día 3	Día 1	Día 2
Acetanilida	71,06188202	71,00869751	71,3660431	71,16297913	71,06626892

Criterio aceptación de verificación:

Standard	Nitrogen		Carbon		Hydrogen		Oxygen	
	%	Range (±)	%	Range (±)	%	Range (±)	%	Range (±)
Acetanilide	10.36	0.10	71.09	0.30	6.71	0.10	11.84	0.12