

**ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL**



**FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICAS**

**PROYECTO DE TITULACIÓN**

**PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE:**

**“MAGÍSTER EN GESTIÓN INTEGRAL DE LABORATORIOS DE  
QUÍMICA”**

**TEMA:**

**IMPLEMENTACIÓN Y VERIFICACIÓN DEL MÉTODO ASTM D4052-  
22 PARA LA DETERMINACIÓN DE DENSIDAD, DENSIDAD  
RELATIVA Y GRAVEDAD API EN ACEITES INDUSTRIALES EN UN  
LABORATORIO DE PLANTA DE LUBRICANTES.**

**AUTOR:**

**ANDY BRYAN ANGULO RUELA**

Guayaquil – Ecuador

2026

## RESUMEN

La determinación precisa de densidad es fundamental en la industria de lubricantes para control de calidad, operaciones logísticas y cumplimiento normativo. Los densímetros digitales de tubo oscilante normalizados por ASTM e ISO proporcionan resultados precisos y trazables. No obstante, la normalización internacional no garantiza automáticamente resultados confiables, ya que las condiciones operativas específicas requieren verificación experimental local. Este trabajo verificó la implementación del método ASTM D4052-22 para determinación de densidad, densidad relativa y gravedad API en aceites industriales, evaluando precisión, exactitud e incertidumbre según ISO/IEC 17025:2017. La metodología incluyó (i) diseño experimental con dos analistas realizando mediciones en diferentes días con réplicas por material siguiendo ISO 5725-2, (ii) evaluación de siete materiales (materiales de referencia certificados, aceites base Grupo II y lubricantes formulados) en el rango 0,859-0,881 g/cm<sup>3</sup>, (iii) análisis estadístico mediante ANOVA de dos factores, (iv) evaluación de exactitud mediante prueba t comparando con valores certificados, y (v) estimación de incertidumbre según metodología GUM. Los resultados demostraron que el método opera 9-28 veces por debajo del límite de repetibilidad ASTM (0,00016 g/cm<sup>3</sup>) y cumple los criterios de precisión intermedia. Los sesgos fueron estadísticamente significativos, pero dentro de límites aceptables ( $\pm 0,0006$  g/cm<sup>3</sup>). El análisis reveló que el sesgo constituye la fuente dominante de incertidumbre, contribuyendo 96% de la varianza combinada, mientras que la precisión intermedia aporta <2%. Se establecieron límites de control y cartas para monitoreo continuo. Este estudio proporciona evidencia de capacidad técnica para generar resultados trazables y confiables, cumpliendo requisitos ISO/IEC 17025:2017.

**Palabras clave:** verificación de métodos, densidad, incertidumbre de medición, ISO/IEC 17025, lubricantes industriales

## ABSTRACT

Accurate density determination is fundamental in the lubricant industry for quality control, logistical operations, and regulatory compliance. Digital oscillating tube densimeters standardized by ASTM and ISO provide accurate and traceable results. However, international standardization does not automatically guarantee reliable results, as specific operational conditions require local experimental verification. This work verified the implementation of the ASTM D4052-22 method for determining density, relative density, and API gravity in industrial oils, evaluating precision, accuracy, and uncertainty according to ISO/IEC 17025:2017. The methodology included (i) experimental design with two analysts performing measurements on different days with replicates per material following ISO 5725-2, (ii) evaluation of seven materials (certified reference materials, Group II base oils, and formulated lubricants) in the range 0.859-0.881 g/cm<sup>3</sup>, (iii) statistical analysis using two-factor ANOVA, (iv) accuracy evaluation using t-test comparing with certified values, and (v) uncertainty estimation according to GUM methodology. The results demonstrated that the method operates 9-28 times below the ASTM repeatability limit (0.00016 g/cm<sup>3</sup>) and meets intermediate precision criteria. Biases were statistically significant but within acceptable limits ( $\pm 0.0006$  g/cm<sup>3</sup>). The analysis revealed that bias constitutes the dominant source of uncertainty, contributing 96% of the combined variance, while intermediate precision contributes <2%. Control limits and charts were established for continuous monitoring. This study provides evidence of technical capability to generate traceable and reliable results, meeting ISO/IEC 17025:2017 requirements.

**Keywords:** method verification, density, measurement uncertainty, ISO/IEC 17025, industrial lubricants.

## **DEDICATORIA**

A mis padres, por ser la raíz que me sostiene y el impulso que me lleva siempre hacia adelante.

## **AGRADECIMIENTO**

A mis padres, por su apoyo y sacrificio constante, por ser mi mayor motivación y el pilar que me sostuvo a lo largo de este proceso.

A mis compañeras Angie y Pamela por hacer que la maestría valga la pena. Gracias por las risas, el apoyo mutuo y por convertir cada momento difícil en un recuerdo que vale la pena guardar.

## Declaración Expresa

---

Yo Andy Bryan Angulo Ruela acuerdo y reconozco que: La titularidad de los derechos patrimoniales de autor (derechos de autor) del proyecto de graduación corresponderá al autor o autores, sin perjuicio de lo cual la ESPOL recibe en este acto una licencia gratuita de plazo indefinido para el uso no comercial y comercial de la obra con facultad de sublicenciar, incluyendo la autorización para su divulgación, así como para la creación y uso de obras derivadas. En el caso de usos comerciales se respetará el porcentaje de participación en beneficios que corresponda a favor del autor o autores. El o los estudiantes deberán procurar en cualquier caso de cesión de sus derechos patrimoniales incluir una cláusula en la cesión que proteja la vigencia de la licencia aquí concedida a la ESPOL.

La titularidad total y exclusiva sobre los derechos patrimoniales de patente de invención, modelo de utilidad, diseño industrial, secreto industrial, secreto empresarial, derechos patrimoniales de autor sobre software o información no divulgada que corresponda o pueda corresponder respecto de cualquier investigación, desarrollo tecnológico o invención realizada por mí/nosotros durante el desarrollo del proyecto de graduación, pertenecerán de forma total, exclusiva e indivisible a la ESPOL, sin perjuicio del porcentaje que me/nos corresponda de los beneficios económicos que la ESPOL reciba por la explotación de mi/nuestra innovación, de ser el caso.

En los casos donde la Oficina de Transferencia de Resultados de Investigación (OTRI) de la ESPOL comunique al/los autores/es que existe una innovación potencialmente patentable sobre los resultados del proyecto de graduación, no se realizará publicación o divulgación alguna, sin la autorización expresa y previa de la ESPOL.

Guayaquil, 23 de marzo del 2026.

Andy Bryan Angulo  
Ruela

## EVALUADORES

---

MS.c. Tyrone Fernando Alcívar Reyna

TUTOR

---

Ph.D. Cesar Augusto Araque Molina

EVALUADOR

---

Ph.D. Joel Vielma Puente

PRESIDENTE

## ABREVIATURAS O SIGLAS

**ASTM:** American Society for Testing and Materials

**ISO:** International Organization for Standardization

**API:** American Petroleum Institute

**GUM:** Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement

**ANOVA:** Análisis de Varianza

**CV:** Coeficiente de variación

**$\rho$ :** densidad a 15°C

**MRC:** Material de referencia certificado

**RD:** Densidad Relativa

**r:** Repetibilidad

**I:** Precisión Intermedia

**GL:** Grado de libertad

**$\sigma_I$  :** desviación estándar de la precisión intermedia

**$\sigma_I^2$ :** varianza de la precisión intermedia

**$\sigma_r$  :** desviación estándar de la repetibilidad

**$\sigma_r^2$ :** varianza de la repetibilidad

**Lr:** Límite de la repetibilidad

**LI:** Límite de la precisión intermedia

**$\bar{\delta}$ :** Sesgo del método de medición

**$\bar{\delta}_{rel}$ :** Sesgo Relativo

**$\bar{x}$ :** Media de las mediciones experimentales

**t<sub>cal</sub>:** Estadístico t calculado

**u<sub>ref</sub>:** Valor verdadero convencional (valor certificado del MRC)

**uc:** Incertidumbre combinada

**U( $\rho$ ):** Incertidumbre expandida de la densidad

**U(RD):** Incertidumbre expandida de la densidad relativa

**U(API):** Incertidumbre expandida de grados API

**r<sub>ASTM</sub>:** Límites ASTM D4052-22 para la repetibilidad

**I<sub>ASTM</sub>:** Límites ASTM D4052-22 para la precisión intermedia

**$r_{\text{interno}}$** : Limite interno

**LCS**: Límite de Control Superior

**LCI**: Límite de Control Inferior

**$\bar{x} \sigma_r$** : Promedio de Desviaciones estándar de repetibilidad

# TABLA DE CONTENIDO

CAPÍTULO 1 .....	1
1 INTRODUCCIÓN .....	1
1.1 Antecedentes .....	2
1.2 Planteamiento del Problema .....	4
1.3 Justificación.....	5
1.3.1 Justificación Técnica.....	5
1.4 Hipótesis .....	6
1.5 Objetivos.....	6
1.5.1 Objetivo General .....	6
1.5.2 Objetivos Específicos .....	6
1.6 Alcance .....	6
CAPÍTULO 2.....	8
2 MARCO TEÓRICO .....	8
2.1 Lubricantes y sus Propiedades Fundamentales .....	8
2.1.1 Clasificación de Lubricantes.....	8
2.2 Densidad, Densidad Relativa y Gravedad API .....	9
2.2.1 Densidad.....	9
2.2.2 Densidad Relativa y Gravedad Específica.....	9
2.2.3 Gravedad API .....	10
2.3 Aplicaciones de la Densidad en la Industria de Lubricantes y Petrolera .	10
2.3.1 Control de Calidad y Especificaciones .....	10
2.3.2 Operaciones de Almacenamiento y Transferencia.....	11
2.4 Método ASTM D4052-22: Principios y Fundamentos .....	11
2.4.1 Densímetro Digital de Tubo Oscilante .....	11

2.4.2	Ventajas del Método .....	12
2.4.3	Limitaciones: .....	12
2.5	Verificación y Validación de Métodos Analíticos bajo ISO/IEC 17025 .....	12
2.5.1	Marco Normativo: ISO/IEC 17025:2017 .....	12
2.5.2	Parámetros de Desempeño en Verificación de Métodos .....	13
2.5.3	Estimación de Incertidumbre según GUM .....	14
2.5.4	Normativas de referencia .....	15
CAPÍTULO 3 .....		16
3	METODOLOGÍA .....	16
3.1	Enfoque de la Investigación .....	16
3.1.1	Tipo de Investigación .....	16
3.2	Metodología Experimental .....	16
3.2.1	Variables del Estudio .....	16
3.2.2	Diseño de Experimental .....	17
3.2.3	Recolección de Datos .....	21
3.2.4	Análisis Estadístico de Datos .....	23
3.3	Evaluación de la Incertidumbre de Medición .....	37
3.3.1	Fundamentos Normativos y Enfoque Metodológico .....	37
3.3.2	Identificación y Cuantificación de las Fuentes de Incertidumbre .....	38
3.3.3	Propagación de Incertidumbre de densidad hacia Densidad Relativa y Grados API .....	39
3.4	Establecimiento de criterios de control para implementación rutinaria para el aseguramiento de resultados .....	43
3.4.1	Límites de Control Internos para Precisión .....	44
3.4.2	Cartas de Control .....	45
3.4.3	Repetibilidad mediante Análisis por Duplicado .....	47

CAPÍTULO 4 .....	50
4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	50
4.1 Datos Experimentales y Análisis Estadístico Preliminar.....	50
4.1.1 Datos Primarios Experimentales .....	50
4.1.2 Prueba de Valores Atípicos (Test de Grubbs).....	54
4.1.3 Prueba de Normalidad (Test de Shapiro-Wilk) .....	56
4.1.4 Prueba de Homogeneidad de Varianzas .....	57
4.1.5 Análisis de Varianza de Dos Factores.....	60
4.1.6 Test No Paramétrico de Kruskal-Wallis.....	66
4.1.7 Contradicción entre ANOVA y Kruskal-Wallis.....	67
4.1.8 Estimación de Varianzas y Desviaciones Estándar de Precisión .....	67
4.1.9 Comparación con Requisitos de ASTM D4052-2.....	69
4.1.10 Evaluación de Exactitud.....	72
4.2 Estimación de incertidumbre .....	77
4.2.1 Estimaciones de Incertidumbre para Materiales con Referencia Certificada .....	77
4.2.2 Estimaciones de Incertidumbre para Materiales sin Referencia Certificada .....	78
4.2.3 Análisis de Contribuciones Relativas.....	79
4.2.4 Síntesis e interpretación de resultados de incertidumbre.....	82
4.2.5 Propagación de Incertidumbre de densidad hacia Incertidumbre de Densidad Relativa .....	83
4.2.6 Propagación de incertidumbre hacia Grados API.....	87
4.2.7 Tabla Resumen de Propagación de Incertidumbres.....	87
4.2.8 Interpretación de Resultados .....	88
4.2.9 Síntesis de cumplimiento de requisitos normativos internacionales	89

4.3	Establecimiento de criterios de control para implementación rutinaria para el aseguramiento de resultados.....	93
4.3.1	Límites de Control Internos para Precisión.....	93
4.3.2	Límite de Control para Precisión Intermedia ( $S_i$ ).....	95
4.3.3	Límites de Control para Exactitud (Sesgo).....	97
4.3.4	Carta de Control para Precisión.....	98
4.3.5	Carta de Control para Exactitud.....	100
4.3.6	Verificación de Repetibilidad mediante Análisis por Duplicado.....	101
CAPÍTULO 5.....		103
5	CONCLUSIONES.....	103
6	RECOMENDACIONES.....	105
7	BIBLIOGRAFÍA.....	107
8	ANEXOS.....	111
8.1	Anexo 1.....	111
8.2	Anexo 2.....	113
8.3	Anexo 3.....	115
8.4	Anexo 4.....	116
8.5	Anexo 5.....	117
8.6	Anexo 6.....	118
8.7	Anexos 7.....	119
8.8	Anexo 8.....	119
8.9	Anexo 9.....	120
8.10	Anexo 10.....	120
8.11	Anexo 11.....	120
8.12	Anexo 12.....	121
8.13	Anexos 13.....	121

8.14	Anexo 14 .....	122
8.15	Anexo 15 .....	122
	.....	122
8.16	Anexo 16 .....	122
8.17	Anexo 17 .....	122
8.18	Anexo 18 .....	123
8.19	Anexo 19 .....	123
8.20	Anexo 20.....	124
8.21	Anexo 21.....	125
8.22	Anexo 22.....	126

## LISTADO DE TABLAS

Tabla 2.1 Comparación entre los procesos de validación y verificación de métodos analíticos (Magnusson & Örnemark, 2014).....	13
Tabla 3.1 Estructura del diseño experimental factorial de dos factores para la verificación del método ASTM D4052-22.....	18
Tabla 3.2 Matriz de distribución de mediciones por combinación material, analista y días en el diseño experimental.....	18
Tabla 3.3 Materiales de Referencia Certificados (MRC) utilizados para la evaluación de exactitud y trazabilidad metrológica .....	20
Tabla 3.4 Aceites base industriales Grupo II utilizados como materiales de verificación complementarios .....	20
Tabla 3.5 Lubricantes formulados comerciales seleccionados para evaluar la aplicabilidad del método en matrices complejas .....	21
Tabla 3.6 Especificaciones de equipos, reactivos, materiales y herramientas estadísticas empleadas en la verificación del método ASTM D4052-22.....	23
Tabla 3.7 Resumen de pruebas estadísticas empleadas en el análisis de la verificación .....	24
Tabla 3.8 Especificaciones estadísticas del test de Grubbs para la identificación de valores atípicos en un conjunto de datos .....	25
Tabla 3.9 Prueba de Shapiro-Wilk para verificación de normalidad en conjuntos de datos .....	26
Tabla 3.10 Tests complementarios de homogeneidad de varianza (D. C. Montgomery, 2017; Gorbunova & Lemeshko, 2013).....	27
Tabla 3.11 Estructura de la tabla ANOVA de dos factores con interacción para descomposición de componentes de varianza .....	29
Tabla 3.12 Identificación, clasificación y cuantificación de las fuentes de incertidumbre .....	38
Tabla 4.1 Datos experimentales individuales de densidad a 15°C para el Material de Referencia Certificado MRC-CVCO5W30 (rango bajo de densidad).....	51
Tabla 4.2 Estadística descriptiva de los datos primarios de densidad a 15°C para los siete materiales evaluados .....	54

Tabla 4.3 Resultados de la prueba de Grubbs para detección de valores atípicos .....	55
Tabla 4.4 Verificación del supuesto de normalidad mediante el test de Shapiro-Wilk para cada material .....	56
Tabla 4.5 Evaluación de la homogeneidad de varianzas entre grupos mediante el test de Levene.....	58
Tabla 4.6 Resultados del test de Cochran para verificación de homogeneidad de varianzas entre los siete materiales evaluados.....	59
Tabla 4.7 Análisis de varianza (ANOVA) de dos factores para el Material de Referencia Certificado MRC-CVCO5W30, evaluando los efectos de Analista, Día e Interacción sobre la medición de densidad a 15°C .....	61
Tabla 4.8 Resumen de resultados ANOVA de dos factores para todos los materiales .....	63
Tabla 4.9 comparación entre análisis paramétrico (ANOVA) y no paramétrico (Kruskal-Wallis) para evaluar el efecto del factor Analista .....	67
Tabla 4.10 Varianzas y desviaciones estándar de repetibilidad y precisión intermedia .....	68
Tabla 4.11 Evaluación del cumplimiento normativo: comparación de los parámetros de precisión obtenidos versus límites establecidos en ASTM D4052-22.....	70
Tabla 4.12 Evaluación del sesgo mediante prueba t: comparación de medias experimentales con valores certificados de los MRC.....	75
Tabla 4.13 Estimación de incertidumbre para materiales de referencia certificados .....	77
Tabla 4.14 Estimación de incertidumbre para productos formulados.....	78
Tabla 4.15 Análisis comparativo de las contribuciones relativas de las fuentes de incertidumbre entre los siete materiales.....	80
Tabla 4.16 Análisis cuantitativo de las contribuciones de $u(\rho_{muestra})$ y $u(\rho_{agua})$ en la incertidumbre total de $u(RD)$ .....	84
Tabla 4.17 Propagación matemática de la incertidumbre desde densidad a 15°C hacia densidad relativa 60/60°F y gravedad API.....	87
Tabla 4.18 Cumplimiento de requisitos normativos internacionales (Metodo de ensayo -Evaluación de Precisión).....	89

Tabla 4.19 Evaluación del cumplimiento de los requisitos metodológicos y estadísticos de ISO 5725-2:2019 para estudios de precisión .....	90
Tabla 4.20 Cumplimiento de requisitos normativos internacionales Evaluacion de exactitud.....	91
Tabla 4.21 Evaluación comprehensiva del cumplimiento de requisitos técnicos de ISO/IEC 17025:2017 para validación de métodos .....	91
Tabla 4.22 Verificación del cumplimiento de la metodología de estimación de incertidumbre según ISO GUM 98-3:2008.....	92
Tabla 4.23 Desviaciones estándar de repetibilidad.....	93
Tabla 4.24 Parámetros de las cartas de control para monitoreo rutinario de la precisión del método por material .....	95
Tabla 4.25 Desviaciones estándar de precisión Intermedia.....	95
Tabla 4.26 Límites de control propuestos para precisión intermedia .....	96
Tabla 4.27 Sesgo obtenido de los tres materiales de referencia .....	97
Tabla 4.28 Cálculo del promedio del valor absoluto del sesgo .....	97
Tabla 4.29 Especificaciones de la carta de control para monitoreo continuo de la precisión del método mediante MRC-CRMU-DELU.....	100
Tabla 4.30 : Especificaciones de las cartas de control para monitoreo de exactitud del método mediante análisis periódico de tres Materiales de Referencia Certificados .....	101

## LISTADO DE FIGURAS

Figura 2.1 Densímetro digital Anton Paar DMA 4500 M empleado para la determinación de densidad de lubricantes conforme a ASTM D4052-22. ....	11
Figura 3.2 Esquema metodológico del proceso de verificación del método ASTM D4052-22 .....	22
Figura 3.1 Diagrama de Ishikawa de fuentes de incertidumbre del método ASTM D4052-22 .....	39

# CAPÍTULO 1

## 1 INTRODUCCIÓN

La determinación precisa de densidad, densidad relativa y gravedad API en lubricantes industriales representa un componente crítico en los procesos de control de calidad, operaciones logísticas y cumplimiento regulatorio de la industria (American Petroleum Institute, 2018). El método ASTM D4052-22, basado en el principio del densímetro digital de tubo oscilante, es el estándar internacional más empleado para este propósito; sin embargo, la existencia de una norma reconocida no garantiza por sí sola resultados confiables en un laboratorio específico. La norma ISO/IEC 17025:2017 exige que cada laboratorio demuestre experimentalmente su competencia técnica para aplicar métodos normalizados bajo sus propias condiciones operativas, evaluando precisión, exactitud e incertidumbre de medición (INACAL, 2021).

A pesar de que existen estudios de verificación y validación del método ASTM D4052 en Ecuador aplicados a combustibles y derivados del petróleo, no se identifica documentación que aborde de manera exclusiva y sistemática su desempeño en matrices de lubricantes industriales formulados. Estos lubricantes presentan características fisicoquímicas particulares tales como amplio rango de viscosidades y densidades, paquetes complejos de aditivos y diversidad de composiciones que los distinguen de las matrices más estudiadas, lo que representa una brecha técnica y un riesgo para la confiabilidad de los resultados analíticos en laboratorios de planta que operan o buscan operar bajo los requisitos de ISO/IEC 17025:2017 (Speight, 2014). Por tanto, contar con un método verificado y documentado para estas matrices específicas permite garantizar la trazabilidad de los resultados, reducir errores sistemáticos en la cadena logística y cumplir con los requisitos de acreditación exigidos por organismos nacionales e internacionales

El presente trabajo tuvo como propósito implementar y verificar el método ASTM D4052-22 para la determinación de densidad, densidad relativa y gravedad API en aceites industriales en un laboratorio de planta de lubricantes, aportando evidencia técnica documentada sobre el desempeño del método en estas matrices específicas. Para ello

se diseñó un estudio experimental balanceado conforme a ISO 5725-2, con dos analistas realizando mediciones en diferentes días sobre siete materiales representativos ue incluyeron tres materiales de referencia certificados, dos aceites base Grupo II y dos lubricantes formulados en un rango de densidad de 0,859 a 0,881 g/cm<sup>3</sup> aproximadamente. Se evaluaron repetibilidad, precisión intermedia y exactitud mediante ANOVA de dos factores y prueba t, se cuantificó la incertidumbre de medición según la metodología GUM y se establecieron criterios de control estadístico para el monitoreo continuo del método en análisis de rutina.

## **1.1 Antecedentes**

La industria de lubricantes ha experimentado una transformación significativa en las últimas décadas. Los lubricantes modernos ya no son simplemente aceites minerales; constituyen sistemas complejos que combinan aceites base sintéticos y minerales con paquetes sofisticados de aditivos diseñados para cumplir especificaciones técnicas cada vez más exigentes (Mang & Dresel, 2017). En este contexto, la medición precisa de propiedades físicas como la densidad se ha vuelto crítica para el control de calidad, operaciones logísticas y cumplimiento regulatorio (Speight, 2014). Paralelamente, los métodos de determinación de densidad evolucionaron desde técnicas tradicionales manuales hacia tecnologías instrumentales automatizadas. Los densímetros digitales basados en el principio del tubo oscilante ganaron amplia aceptación y fueron normalizados por ASTM (American Society for Testing and Materials) e ISO (International Organization for Standardization), permitiendo la comparabilidad de resultados entre laboratorios a nivel global (ASTM International, 2022).

En Ecuador se han desarrollado trabajos de investigación relevantes sobre verificación y validación de métodos de densidad en productos petrolíferos bajo el marco de ISO/IEC 17025. Núñez (2019) implementó el método ASTM D4052-18 para determinación de densidad a 15°C y gravedad API (American Petroleum Institute) a 60°F en combustibles derivados del petróleo en el laboratorio del Terminal El Beaterio de EP PETROECUADOR, aplicando diseño experimental basado en ISO 17025 e ISO 5725 con material de referencia certificado en un intervalo de 0,71779 g/mL a 0,86787 g/mL, realizando análisis estadístico ANOVA (Análisis de Varianza) y estimación de incertidumbre con 95% de confianza, demostrando competencia técnica para

acreditación ante el SAE. Torres. A. (2017) validó métodos de ensayo para densidad relativa en asfaltos siguiendo ASTM D70 en el Laboratorio de la refinería Esmeraldas, utilizando material de referencia secundario en rango de 1,007 a 1,025 kg/L, aplicando diseño experimental en condiciones de repetibilidad y reproducibilidad con tratamiento estadístico ANOVA y cálculo de incertidumbre al 95% de confianza.

Proaño Xavier (2018) desarrolló la validación del método ASTM D4052-16 en el Centro Nacional de Control de Calidad de Hidrocarburos de la ARCH, analizando parámetros de repetibilidad, precisión, reproducibilidad, veracidad e incertidumbre en 21 muestras incluyendo gasolinas, jet fuel, diésel y específicamente 8 muestras de aceites lubricantes, utilizando análisis ANOVA y porcentaje de recuperación, concluyendo que el método cumple los parámetros para validación bajo criterios de ISO/IEC 17025:2006, destacando la inclusión de matrices de lubricantes aunque el estudio no se enfocó exclusivamente en esta categoría. Complementariamente, Alvarado & González (2024) realizaron la validación analítica del método de determinación de gravedad API en derivados del petróleo (diésel, jet A1, av gas) aplicando la norma ASTM D287-92 basada en el principio del hidrómetro, ejecutando repeticiones por dos operadores para determinar precisión y exactitud mediante estudios estadísticos de repetibilidad y reproducibilidad utilizando ANOVA, obteniendo porcentajes debajo del 5% y demostrando cumplimiento con requisitos y estándares de calidad. Estos antecedentes demuestran la aplicabilidad práctica de las metodologías de verificación y validación en laboratorios petroleros ecuatorianos, evidenciando el uso consistente de análisis ANOVA, evaluación de incertidumbre según GUM y aplicación de criterios de ISO/IEC 17025 en diferentes matrices petrolíferas.

Estos antecedentes demuestran la aplicabilidad práctica de las metodologías de verificación y validación en laboratorios petroleros ecuatorianos, evidenciando el uso consistente de análisis ANOVA, evaluación de incertidumbre según GUM y aplicación de criterios de ISO/IEC 17025 en diferentes matrices petrolíferas. No obstante, persiste una brecha identificable en estudios que aborden específicamente la verificación del método ASTM D4052 para matrices complejas de lubricantes industriales bajo el marco completo de ISO/IEC 17025:2017. Si bien algunos trabajos como el de Proaño Xavier (2018) incluyeron parcialmente muestras de aceites lubricantes; estos no constituyeron estudios

enfocados exclusivamente en caracterizar el desempeño del método en estas matrices ni en abordar sus particularidades analíticas, dejando sin documentar aspectos como las fuentes dominantes de incertidumbre y los criterios de control estadístico adaptados a la alta precisión de los densímetros digitales modernos. Este vacío evidencia la necesidad de desarrollar estudios de verificación específicos para lubricantes industriales formulados que aporten evidencia técnica sólida y aplicable en el contexto de laboratorios de planta.

## **1.2 Planteamiento del Problema**

La determinación precisa de las densidades de los lubricantes, las densidades relativas y los grados API es un aspecto importante del control de calidad y los procesos logísticos en la industria petrolera y derivados. En el almacenamiento y transporte de lubricantes, la gravedad API es un parámetro fundamental para el llenado de tanques, el diseño de sistemas de bombeo y el control del transporte del producto (Speight, 2014). Simultáneamente, la densidad relativa también es un factor de conversión importante durante el envasado y la distribución.

La metodología ASTM D4052-22 establece protocolos estandarizados para determinar estos parámetros; sin embargo, su aplicación debe estar ligada a los lineamientos de la norma ISO 17025, la cual demanda un exhaustivo examen estadístico y una valoración integral de la incertidumbre asociada a las mediciones. Las desviaciones no detectadas en estos parámetros pueden generar errores significativos a lo largo de la cadena de abastecimiento: desde sobrecargas en tanques de almacenamiento, ineficiencias en sistemas de bombeo, hasta discrepancias en el volumen envasado que afectan directamente los márgenes comerciales y la conformidad regulatoria.

La validación eficaz del método ASTM D4052-22 bajo el marco de la ISO 17025 requiere criterios de aceptación específicos para las diferentes matrices de lubricantes, aplicación de controles estadísticos sólidos para garantizar la precisión en un rango de densidades y la cuantificación sistemática de las fuentes de incertidumbre que afectan a los resultados. Esta problemática se vuelve más crítica por la gran variedad de lubricantes

que existen en el mercado actualmente y los estrechos márgenes de tolerancia exigidos por la industria moderna.

En consecuencia, surge la necesidad de responder a la siguiente pregunta de investigación: ¿Cómo se desempeña el método ASTM D4052-22 en términos de precisión, exactitud e incertidumbre para la determinación de densidad, densidad relativa y gravedad API en lubricantes industriales bajo los requisitos de ISO/IEC 17025:2017?

### **1.3 Justificación**

#### **1.3.1 Justificación Técnica**

La validación del método ASTM D4052-22 para medir densidad, densidad relativa y gravedad API en lubricantes es clave para mejorar el control de calidad en la industria. Al establecer una metodología validada y bien documentada, podremos cuantificar con precisión el margen de error en estas mediciones. Este trabajo aportará conocimiento práctico sobre cómo aplicar herramientas estadísticas efectivas para validar métodos analíticos cuando se trabaja con lubricantes, que son matrices complejas por su variada composición.

Este proyecto permite establecer parámetros de validación específicos bajo los lineamientos de la norma ISO 17025:2017, contribuyendo al desarrollo de conocimiento técnico especializado en metrología química. La generación de datos estadísticamente confiables permitirá cuantificar con precisión la incertidumbre de medición, garantizando la trazabilidad y comparabilidad de resultados entre laboratorios nacionales e internacionales, aspecto fundamental en un mercado globalizado donde la estandarización es clave para las transacciones comerciales.

La determinación exacta de la densidad, densidad relativa y Gravedad API tiene un impacto directo en las operaciones comerciales, donde pequeñas desviaciones pueden representar pérdidas significativas. Pequeñas variaciones en estos parámetros pueden generar discrepancias volumétricas que proyectadas a gran escala afectan directamente la rentabilidad. La validación del método permitirá reducir pérdidas económicas asociadas a errores de medición en transacciones comerciales, optimizar el llenado de tanques de almacenamiento evitando sobrecargas, mejorar la eficiencia de sistemas de

bombeo y transporte con el consiguiente ahorro energético, y garantizar la correcta dosificación en procesos de envasado.

## **1.4 Hipótesis**

La verificación del método ASTM D4052-22 en el laboratorio de planta de lubricantes demostrará que el método cumple con los parámetros de precisión, exactitud e incertidumbre establecidos por la norma para la determinación de densidad, densidad relativa y gravedad API en aceites industriales, permitiendo su implementación confiable en análisis de rutina bajo los requisitos de ISO/IEC 17025:2017.

## **1.5 Objetivos**

### **1.5.1 Objetivo General**

Implementar y verificar el método ASTM D4052-22 en un laboratorio de lubricantes para determinar densidad, densidad relativa y gravedad API en aceites industriales, evaluando el desempeño del método en su aplicación.

### **1.5.2 Objetivos Específicos**

- Verificar los parámetros de desempeño del método de ensayo mediante análisis experimental y estadístico de los resultados obtenidos en diferentes tipos de lubricantes industriales.
- Determinar la incertidumbre de medición del método evaluando las contribuciones de cada fuente de error para la densidad, densidad relativa y grados API en aceites industriales.
- Establecer criterios de control para la implementación del método en análisis de rutina en aceites industriales bajo condiciones de laboratorio.

## **1.6 Alcance**

El presente proyecto se desarrollará en el Laboratorio de Control de Calidad de una industria de lubricantes, abarcando diferentes tipos de lubricantes automotrices e industriales, tanto bases como productos terminados. Específicamente se trabajará con aceites base Grupo II, así como con productos terminados incluyendo aceite hidráulico, aceite multigrado automotriz y aceite para engranajes.

La verificación del método se ejecutará durante un período de cuatro meses, de septiembre a diciembre de 2025. Los resultados y procedimientos verificados serán implementados en los procesos de control de calidad rutinarios.

# CAPÍTULO 2

## 2 MARCO TEÓRICO

### 2.1 Lubricantes y sus Propiedades Fundamentales

Los lubricantes son sustancias que se interponen entre dos superficies en movimiento relativo con el propósito de reducir la fricción y el desgaste, disipar el calor generado, prevenir la corrosión de los componentes mecánicos y actúa como medio de transmisión de energía (Maqsood-ul-Haque & Veny, 2023). En la industria moderna, los lubricantes constituyen elementos esenciales para el funcionamiento óptimo de maquinaria y equipos, siendo su correcta caracterización y control de calidad aspectos fundamentales para garantizar el desempeño esperado y la vida útil de los sistemas mecánicos (Gupta, 2008).

#### 2.1.1 Clasificación de Lubricantes

Los lubricantes industriales pueden clasificarse según diversos criterios, siendo uno de los más relevantes su origen y composición base. Los aceites minerales, derivados del refinamiento del petróleo crudo, constituyen históricamente la base más común para formulaciones lubricantes, obteniéndose mediante procesos de destilación al vacío y tratamientos posteriores que permiten extraer diferentes fracciones con características específicas (Baan, 2012).

Los lubricantes sintéticos se obtienen mediante síntesis química a partir de compuestos específicos, lo que resulta en productos con propiedades controladas y predecibles. Compuestos como las polialfaolefinas (PAO), ésteres sintéticos y poliglicoles ofrecen ventajas significativas en términos de estabilidad térmica, resistencia a la oxidación, menor volatilidad y mejor comportamiento a bajas temperaturas (Husien et al., 2025). Los lubricantes semisintéticos representan una solución intermedia que combina aceites minerales con sintéticos en proporciones variables, optimizando el balance entre desempeño técnico y viabilidad económica (Osama et al., 2017).

## **2.2 Densidad, Densidad Relativa y Gravedad API**

### **2.2.1 Densidad**

La densidad se define como una propiedad física intensiva que expresa la relación entre la masa de un cuerpo y el volumen que ocupa (Schön, 2015). El Vocabulario Internacional de Metrología (VIM 3.0, JCGM 200:2012) indica que esta magnitud se representa matemáticamente mediante la ecuación 1, mostrada a continuación:

$$\rho = m/V \quad (1)$$

donde:

- $\rho$  representa la densidad, expresada típicamente en g/mL o kg/m<sup>3</sup>
- $m$  corresponde a la masa del material en g o kg
- $V$  indica el volumen ocupado en mL o m<sup>3</sup>

Esta relación fundamental establece que la densidad es una medida de cuánta masa contiene un material por unidad de volumen. Para hidrocarburos líquidos, la densidad típicamente se expresa en g/cm<sup>3</sup> o g/mL a una temperatura de referencia de 15°C según normas internacionales como ASTM D4052-22. La densidad como propiedad intensiva, la densidad mantiene su valor independientemente de la cantidad de sustancia presente, siendo característica de cada material bajo condiciones específicas de temperatura y presión.

### **2.2.2 Densidad Relativa y Gravedad Específica**

La densidad relativa, también conocida históricamente como gravedad específica, se define como la relación adimensional entre la densidad de una sustancia y la densidad de un material de referencia bajo condiciones específicas de temperatura. Para líquidos, el material de referencia estándar es el agua. La norma ASTM D4052-22 especifica la temperatura de referencia de 15°C tanto para la muestra como para el agua, estableciendo así las condiciones de comparabilidad internacional. (ASTM International, 2022)

### 2.2.3 Gravedad API

La gravedad API (American Petroleum Institute) es una escala hidrométrica específica de la industria petrolera para caracterizar la densidad relativa de productos derivados del petróleo. (ASTM International, 2022)

El equipo calcula los grados API mediante la ecuación 2, donde 141.5 y 131.5 son constantes adimensionales establecidas por el American Petroleum Institute, sin incertidumbre asociada. Esta relación establece que los grados API son una función no lineal inversamente proporcional a la densidad relativa:

$$\text{°API} = (141,5 / \text{densidad relativa } 60/60^{\circ}\text{F}) - 131,5 \quad (2)$$

La escala API es ampliamente utilizada en la industria petrolera para clasificar crudos y productos refinados. Valores más altos de °API indican hidrocarburos más livianos (menor densidad): °API > 31 se considera crudo liviano, 22-31 crudo mediano, y < 22 crudo pesado. Esta escala inversa significa que un aumento en densidad resulta en una disminución de °API. (ASTM International, 2022)

## 2.3 Aplicaciones de la Densidad en la Industria de Lubricantes y Petrolera

### 2.3.1 Control de Calidad y Especificaciones

La densidad es una propiedad física esencial que se utiliza en conjunto con otras propiedades para caracterizar las fracciones ligeras y pesadas del petróleo y productos derivados. En el control de calidad de lubricantes, la densidad sirve como:

- **Parámetro de identificación:** Cada producto tiene un rango de densidad característico establecido en sus especificaciones técnicas (ASTM International, 2022).
- **Indicador de pureza:** Desviaciones en densidad pueden señalar contaminación o adulteración. En su estudio, (Lin & Kedzierski, 2020) indica que la pureza del lubricante influye en sus propiedades físicas como la densidad.
- **Control de formulación:** Verificar la correcta dosificación de componentes en la mezcla.
- **Criterio de aceptación/rechazo:** Producto fuera del rango de densidad especificado es no conforme.

### 2.3.2 Operaciones de Almacenamiento y Transferencia

En operaciones de almacenamiento, la densidad es fundamental para:

- **Cálculo de capacidades:** Determinar la masa máxima admisible en un tanque de volumen conocido
- **Prevención de sobrecargas:** Evitar exceder límites estructurales de tanques y contenedores
- **Dimensionamiento de bombas:** Seleccionar equipos apropiados según la densidad del fluido

## 2.4 Método ASTM D4052-22: Principios y Fundamentos

### 2.4.1 Densímetro Digital de Tubo Oscilante

El método ASTM D4052-22 establece el procedimiento estandarizado para la determinación de densidad, densidad relativa y gravedad API de líquidos mediante un densímetro digital de tubo oscilante, basándose en el principio de que un tubo en U hueco puesto a oscilar tiene un período de oscilación característico que depende de su masa total, la cual incluye la masa del tubo vacío más la masa del líquido contenido en su interior. La Figura 2-1 muestra el densímetro digital Anton Paar modelo DMA 4500M empleado en este estudio de validación, equipo que incorpora un sistema de control de temperatura mediante tecnología Peltier que mantiene la muestra a  $15.00 \pm 0.01^\circ\text{C}$  durante la medición, garantizando la reproducibilidad de los resultados.



**Figura 2.1 Densímetro digital Anton Paar DMA 4500 M empleado para la determinación de densidad de lubricantes conforme a ASTM D4052-22.**

La pantalla táctil del instrumento permite visualizar en tiempo real los tres parámetros reportados por el método (densidad a 15°C, densidad relativa 60/60°F y gravedad API) así como monitorear la estabilidad térmica del sistema antes del registro definitivo de cada determinación, cumpliendo con las especificaciones técnicas requeridas por ASTM D4052-22.(ASTM International, 2022).

#### **2.4.2 Ventajas del Método**

El método ASTM D4052-22 presenta ventajas significativas sobre los métodos tradicionales de determinación de densidad:

- Volumen de muestra muy reducido (típicamente 1-2 mL)
- Rapidez en la medición (resultados en 1-3 minutos)
- Alta precisión (repetibilidad típicamente  $\pm 0,0001$  g/mL)
- Control preciso de temperatura
- Automatización y eliminación de errores de lectura visual
- Capacidad de medición en un amplio rango de temperaturas

#### **2.4.3 Limitaciones:**

- No aplicable a petróleo crudo (usar ASTM D5002 específico para crudos)
- Problemas con muestras opacas sin detector automático de burbujas
- Materiales de alta presión de vapor pueden formar burbujas en el tubo
- Productos muy viscosos dificultan el llenado completo del tubo
- Presencia de agua o sólidos en suspensión interfiere con la medición

### **2.5 Verificación y Validación de Métodos Analíticos bajo ISO/IEC 17025**

#### **2.5.1 Marco Normativo: ISO/IEC 17025:2017**

La norma ISO/IEC 17025:2017 establece los requisitos que deben cumplir los laboratorios para demostrar que operan de manera competente y generan resultados válidos. El apartado 7.2 de ISO/IEC 17025:2017 establece que el laboratorio debe:

- Validar métodos no normalizados (desarrollados por el laboratorio)
- Verificar métodos normalizados (publicados por organismos de normalización como ASTM, ISO, etc.) antes de su implementación.
- Confirmar que se puede alcanzar el desempeño requerido por el método normalizado.

Para comprender la diferencia entre validación y verificación de métodos analíticos, se presenta en la **Tabla 2-1** una comparación que contrasta la aplicación, alcance, parámetros evaluados y diseño experimental de cada proceso. Esta comparación permite identificar cuándo es necesario realizar una validación completa del método versus cuándo es suficiente una verificación periódica de su desempeño.

**Tabla 2.1 Comparación entre los procesos de validación y verificación de métodos analíticos (Magnusson & Örnemark, 2014)**

Aspecto	Validación	Verificación
Aplicación	Métodos no normalizados, desarrollados en laboratorio, modificaciones de métodos normalizados	Métodos normalizados (ASTM, ISO, etc.) antes de implementación
Alcance	Completo: linealidad, rango, precisión, exactitud, robustez, incertidumbre, etc.	Confirmatorio: verificar que se pueden alcanzar los requisitos del método
Parámetros evaluados	Todos los parámetros de desempeño relevantes	Típicamente: precisión (repetibilidad, reproducibilidad intermedia), exactitud, rango de trabajo
Diseño experimental	Extenso, puede requerir estudios interlaboratorios	Más limitado, enfocado en confirmar desempeño

En el caso del método ASTM D4052-22, al ser un método normalizado y ampliamente reconocido, corresponde realizar una verificación del método, confirmando que el laboratorio puede alcanzar la precisión y exactitud establecidas en la norma cuando se aplica a los tipos de muestra de interés (lubricantes industriales).

## 2.5.2 Parámetros de Desempeño en Verificación de Métodos

### 2.5.2.1 Precisión

Grado de concordancia entre resultados de ensayos independientes obtenidos bajo condiciones estipuladas. Se evalúa en diferentes niveles:

- **Repetibilidad (r):** Precisión bajo condiciones de repetibilidad (mismo operador, mismo equipo, mismo día, corto intervalo de tiempo). Cuantifica la variabilidad aleatoria mínima del sistema de medición.(INACAL, 2021)
- **Precisión intermedia(I):** Precisión obtenida cuando se introducen cambios en condiciones de medición dentro del mismo laboratorio (diferentes operadores,

diferentes días, diferentes lotes de reactivos). Es más realista para evaluación de desempeño en condiciones rutinarias (ISO, 2023).

### **2.5.2.2 Exactitud**

Grado de concordancia entre el valor medio obtenido de una serie de resultados de ensayo y un valor de referencia aceptado. Se evalúa típicamente mediante análisis de y materiales de referencia certificados (MRC).(ISO, 2020)

### **2.5.3 Estimación de Incertidumbre según GUM**

La Guía para la Expresión de la Incertidumbre de Medición, publicada como JCGM 100:2008 establece el enfoque estandarizado internacionalmente para evaluar y expresar incertidumbre. La guía reconoce que toda medición es inherentemente imperfecta y que el resultado es una estimación del valor verdadero del mensurando, proporcionando un marco para cuantificar la duda sobre esta estimación mediante un intervalo de valores con nivel de confianza especificado.

El proceso incluye establecer un modelo matemático que relacione el mensurando con las magnitudes de entrada de las cuales depende, evaluar incertidumbres estándar para cada magnitud (Tipo A o Tipo B según corresponda), calcular la incertidumbre estándar combinada mediante la ley de propagación de incertidumbres, y obtener la incertidumbre expandida multiplicando por un factor de cobertura apropiado (Joint Committee for Guides in Metrology, 2008). La aplicación de la GUM es reconocida por ISO/IEC 17025 como el método apropiado para evaluación de incertidumbre en laboratorios acreditados.

#### **Conceptos fundamentales:**

##### **Tipos de evaluación de incertidumbre:**

- **Tipo A:** Evaluación mediante análisis estadístico de series de observaciones (por ejemplo, desviación estándar de repeticiones).(Joint Committee for Guides in Metrology, 2008)
- **Tipo B:** Evaluación por medios diferentes al análisis estadístico de series de observaciones (por ejemplo, incertidumbre de certificados de calibración, especificaciones de fabricante, juicio basado en experiencia) (Joint Committee for Guides in Metrology, 2008).

## **2.5.4 Normativas de referencia**

### **2.5.4.1 Serie ISO 5725**

La serie de normas ISO 5725 proporciona la base metodológica para evaluación de precisión de métodos analíticos. La ISO 5725-1:2023 establece las definiciones fundamentales y el marco conceptual, describiendo la exactitud mediante dos componentes: veracidad (proximidad entre la media de resultados y el valor de referencia) y precisión (proximidad entre resultados independientes). ISO 5725-2:2019 describe el método básico para estimar repetibilidad y reproducibilidad mediante experimentos interlaboratorios, donde múltiples laboratorios analizan muestras idénticas y los datos se analizan mediante ANOVA para estimar componentes de varianza. ISO 5725-4:2020 proporciona métodos básicos para determinación de veracidad, siendo el enfoque fundamental el uso de materiales de referencia certificados donde el sesgo se determina como la diferencia entre la media de resultados obtenidos y el valor certificado del material de referencia.

# CAPÍTULO 3

## 3 METODOLOGÍA

### 3.1 Enfoque de la Investigación

#### 3.1.1 Tipo de Investigación

La validación del método ASTM D4052-22 corresponde a una investigación aplicada de carácter experimental y cuantitativo. La naturaleza aplicada del estudio se fundamenta en la necesidad de verificar la idoneidad técnica de un método normalizado específico para su implementación en el análisis rutinario de lubricantes industriales bajo las condiciones operativas particulares del laboratorio.

El componente experimental se establece mediante la generación sistemática de datos empíricos bajo condiciones controladas, empleando materiales de referencia certificados y muestras representativas de productos lubricantes. El carácter cuantitativo se evidencia en la naturaleza numérica de los resultados de densidad, permitiendo la aplicación de herramientas estadísticas objetivas para la evaluación de parámetros de desempeño del método.

El enfoque descriptivo del trabajo permite caracterizar el comportamiento del método analítico sin introducir modificaciones a los procedimientos establecidos por la norma internacional ASTM D4052-22, manteniendo la integridad y trazabilidad del método normalizado.

### 3.2 Metodología Experimental

#### 3.2.1 Variables del Estudio

##### 3.2.1.1 Variable Dependiente

- **Densidad a 15°C:** Masa por unidad de volumen de la muestra líquida medida a la temperatura de referencia de 15,0°C, expresada en gramos por mililitro (g/mL). Esta variable representa la respuesta del sistema de medición y constituye el parámetro crítico de calidad que se evalúa durante la validación del método.

### 3.2.1.2 Variables Independientes

- **Nivel de densidad:** Variable categórica que representa tres niveles de concentración correspondientes a diferentes tipos de lubricantes industriales (Bajo, Medio y Alto)
- **Analista:** Variable categórica que identifica al analista responsable de ejecutar las mediciones (analista 1 y analista2). Esta variable permite evaluar la reproducibilidad intermedia del método considerando la variabilidad entre operadores calificados.
- **Día de análisis:** Variable temporal que registra el momento en que se realizan las mediciones (Día 1 y Día 2), permitiendo evaluar la estabilidad temporal del sistema de medición y la reproducibilidad Inter día del método.

### 3.2.2 Diseño de Experimental

El estudio corresponde a una verificación de método analítico normalizado bajo el marco de la norma ISO/IEC 17025:2017, cláusula 7.2.1.5, que establece que el laboratorio debe verificar que puede ejecutar apropiadamente los métodos antes de introducirlos. La verificación evalúa si el laboratorio puede alcanzar los parámetros de desempeño del método ASTM D4052-22 bajo sus condiciones operativas específicas, sin realizar modificaciones a los procedimientos establecidos en la norma.

Siguiendo los principios de ISO 5725-2:2019 para estudios de precisión, se implementó un experimento balanceado de nivel uniforme donde se obtiene el mismo número de resultados de ensayo para cada nivel de muestra analizado. Esta norma establece los requisitos para experimentos de precisión que permitan estimar de manera estadísticamente válida los parámetros de desempeño de métodos analíticos normalizados. El diseño contempla tres niveles de densidad (bajo, medio, alto correspondientes a materiales de referencia certificados), dos analistas y dos días consecutivos de análisis.

#### 3.2.2.1 Factores y Niveles

El diseño experimental contempla tres factores principales que pueden influir en la variabilidad de las mediciones de densidad como el operador que realiza la medición, el día en que se ejecuta el análisis, y el nivel de densidad de la muestra evaluada. La **Tabla**

**3.1** presenta la clasificación completa de estos factores experimentales, especificando para cada uno su tipo (categórico fijo o aleatorio) y los niveles considerados. Esta clasificación es fundamental para estructurar correctamente el análisis estadístico posterior mediante ANOVA de factores cruzados

**Tabla 3.1 Estructura del diseño experimental factorial de dos factores para la verificación del método ASTM D4052-22**

<b>Factor</b>	<b>Tipo</b>	<b>Niveles</b>
<b>Operador</b>	Categórico fijo	2(Analista 1 y Analista 2)
<b>Día de análisis</b>	Categórico aleatorio	2(consecutivos)
<b>Nivel de densidad</b>	Categórico fijo	3(Bajo, Medio,Alto)

### **3.2.2.2 Tamaño Muestral y Réplicas**

El tamaño muestral se estableció considerando los requisitos mínimos de ASTM D4052-22 para estudios de precisión y los principios estadísticos para análisis de varianza con potencia adecuada. La **Tabla 3.2** presenta la distribución completa de las determinaciones en el diseño experimental:

**Tabla 3.2 Matriz de distribución de mediciones por combinación material, analista y días en el diseño experimental**

<b>Unidad de análisis</b>	<b>N° mediciones</b>
Por combinación (Analista× día × nivel)	6
Por material por analista (2 días)	12
Por material (2 analista x 2 días)	24
Materiales evaluados(3MRC+4Comerciales)	7
TOTAL	168

Para minimizar efectos sistemáticos, el orden de análisis de las muestras dentro de cada día se aleatorizó mediante una tabla de números aleatorios. Los dos operadores realizaron su medición en bloques temporales separados dentro del mismo día, manteniendo condiciones instrumentales equivalentes. El diseño es completamente balanceado con igual número de réplicas por cada combinación de factores.

### **3.2.2.3 Selección de Muestras**

#### **Población de Estudio**

La población objetivo comprende los lubricantes industriales producidos y analizados en la planta industrial, incluyendo aceites base refinados y productos formulados terminados. La selección de muestras se orientó hacia la representatividad de las matrices habitualmente procesadas en el laboratorio, considerando la variabilidad de propiedades físicas presentes en la producción rutinaria.

#### **Criterios de Inclusión**

Las muestras seleccionadas debían cumplir con características específicas de homogeneidad, estabilidad temporal y ausencia de contaminación visible. Los aceites base incluidos correspondieron a productos refinados sin formulación adicional, mientras que los lubricantes formulados representaron productos comerciales con aditivos específicos según su aplicación industrial.

#### **Muestras de Verificación**

La matriz experimental se diseñó para incluir tres categorías de materiales que cubren el espectro completo de lubricantes industriales procesados en el laboratorio, desde materiales de referencia certificados hasta productos comerciales formulados. Esta estrategia permite evaluar el desempeño del método tanto en condiciones ideales (materiales de referencia) como en matrices reales de producción (aceites base y lubricantes formulados).

#### **Materiales de Referencia Certificados**

Los materiales de referencia certificados se emplearon para la evaluación de exactitud del método, proporcionando trazabilidad metrológica a organismos internacionales de referencia. Todos los materiales seleccionados cuentan con certificados de análisis vigentes que especifican valores de densidad a 15°C con incertidumbres expandidas declaradas. **La Tabla 3.3** detalla las características de los tres materiales de referencia certificados utilizados (CVCO5W30, CRMU-DELU y CVCO15W40), incluyendo su código de lote, densidad certificada a 15°C, rango aceptable de medición y nivel de densidad que representan (bajo, medio y alto). Los MRC fueron seleccionados estratégicamente

para cubrir el rango de densidades de interés (desde aceites ligeros hasta lubricantes pesados).

**Tabla 3.3 Materiales de Referencia Certificados (MRC) utilizados para la evaluación de exactitud y trazabilidad metrológica**

Identificación	Código/Lote	Densidad Certificada (g/ cm <sup>3</sup> a 15°C)	Rango Aceptable (g/ cm <sup>3</sup> )	Nivel
CVCO5W30	1132808	0,8594	0,8591 - 0,8597	Bajo
CRMU-DELU	1233006	0,86498	0,8649 - 0,8650	Medio
CVCO15W40	1132908	0,8822	0,8819 - 0,8825	Alto

### Aceites Base Industriales

Los aceites base se emplearon para la evaluación de precisión del método en matrices refinadas homogéneas, libres de aditivos que pudieran introducir complejidad adicional en la medición. Estos materiales representan productos intermedios del proceso de refinación previos a la formulación final. La **Tabla 3.4** presenta los dos aceites base industriales del Grupo II seleccionados (220 N y 600 N), especificando sus densidades típicas a 15°C, que representan diferentes grados de viscosidad dentro de esta familia de aceites base refinados.

**Tabla 3.4 Aceites base industriales Grupo II utilizados como materiales de verificación complementarios**

Identificación	Tipo	Densidad típica (g/cm <sup>3</sup> a 15°C)
GRUPO II 220 N	Aceites base refinado	~0,8643
GRUPO II 600 N	Aceite base refinado	~0,8738

### Productos Lubricantes Formulados

Los lubricantes formulados representan el punto final de la cadena productiva de hidrocarburos y contienen paquetes complejos de aditivos (dispersantes, modificadores de viscosidad, etc.) que pueden presentar desafíos para la medición precisa de densidad. la **Tabla 3.5** los dos productos formulados (Aceites lubricantes procesados) seleccionados para completar el panel de verificación.

**Tabla 3.5 Lubricantes formulados comerciales seleccionados para evaluar la aplicabilidad del método en matrices complejas**

Identificación	Tipo	Densidad típica (g/mL a 15°C)	Nivel	Descripción
AW32	Aceite hidráulico	~0,8595	Bajo	Sistemas hidráulicos industriales
80W-90 GL-4	Aceite de engranajes	~0,8812	Alto	Transmisiones manuales y diferenciales

### 3.2.3 Recolección de Datos

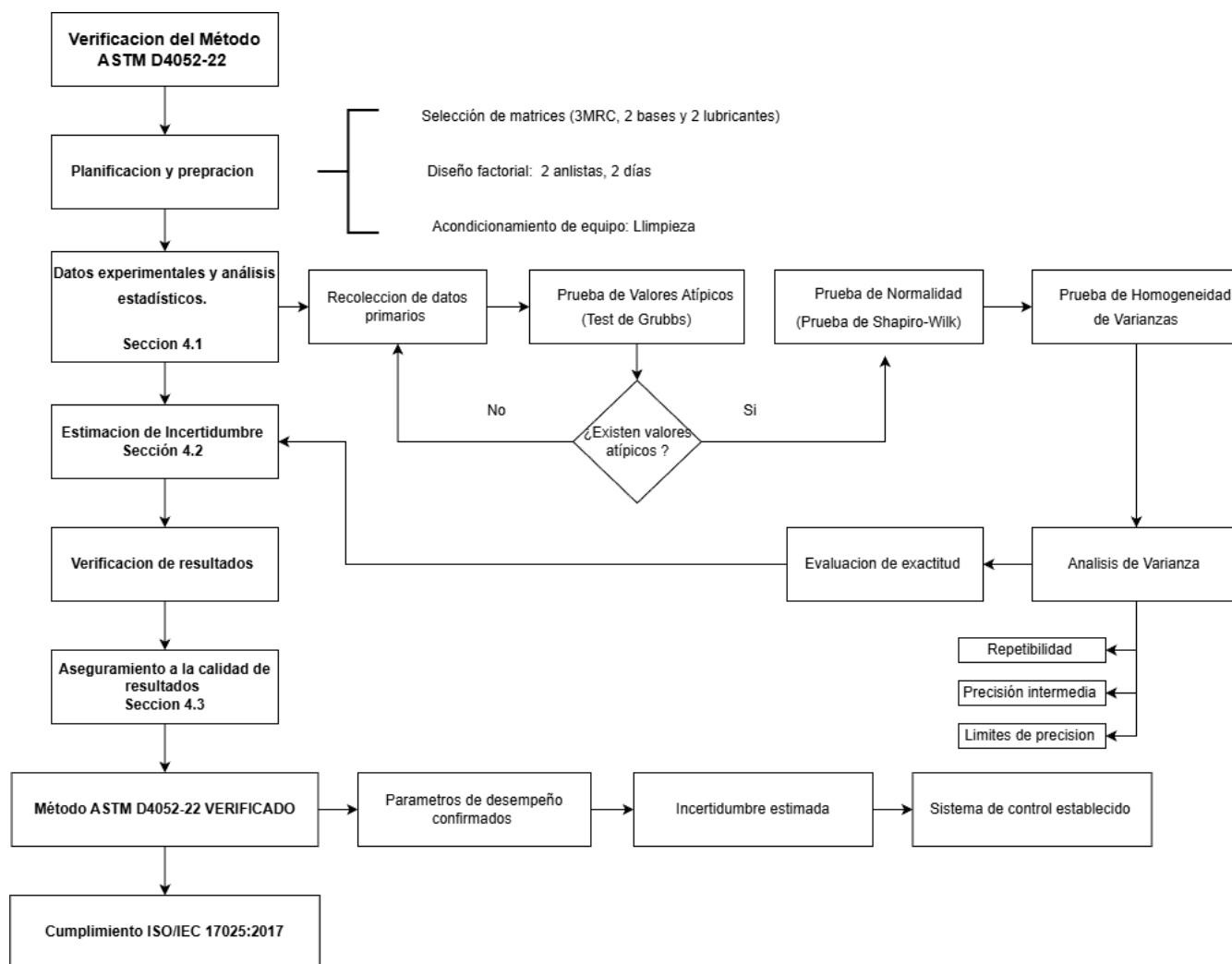
#### 3.2.3.1 Procedimiento de Medición

1. Homogeneización de la muestra: Se realizó agitación suave del frasco de muestra para garantizar homogeneidad.
2. Inyección del espécimen: Se introdujeron aproximadamente 1-2 mL de muestra mediante jeringa de 5 mL en el puerto de entrada del tubo en U del densímetro.
3. Verificación de ausencia de burbujas: Se efectuó inspección visual del tubo en U con luz de celda encendida, confirmando ausencia de burbujas de aire que pudieran interferir con la medición.
4. Estabilización térmica: Se permitió la estabilización térmica del sistema hasta alcanzar  $15.00 \pm 0.01^\circ\text{C}$ , momento en el cual el equipo muestra en pantalla cuatro cifras significativas constantes.
5. Registro de lectura: El equipo registró automáticamente la densidad a  $15^\circ\text{C}$  (g/mL), densidad relativa (60/60°F) y gravedad API ( $^\circ\text{API}$ ).
6. Limpieza entre muestras: Se realizó enjuague del tubo en U con solvente apropiado según naturaleza de la muestra (típicamente tolueno o heptano), seguido de acetona y secado con aire comprimido filtrado.

#### 3.2.3.2 Esquema General de la Metodología de Verificación método ASTM D4052-22

La **Figura 3.2** presenta el diagrama de flujo de la metodología de validación del método ASTM D4052-22. Este esquema integra todas las etapas descritas en las secciones

previas del presente capítulo, desde el diseño experimental hasta el establecimiento de criterios de control, mostrando la secuencia lógica y las interrelaciones entre las diferentes actividades que conforman el proceso completo de validación del método analítico.



**Figura 3.1 Esquema metodológico del proceso de verificación del método ASTM D4052-22**

### 3.2.3.3 Recursos

#### 3.2.3.3.1 Equipos e Instrumentos

La determinación precisa de densidad requiere instrumentación especializada capaz de ofrecer alta exactitud, repetibilidad y control estricto de temperatura. Para este estudio se utilizó un densímetro digital de tubo oscilante marca Anton Paar modelo DMA 4500M, equipo que cumple con los requisitos técnicos establecidos en el método ASTM D4052-

22. La **Tabla 3.6** detalla las especificaciones técnicas de este equipo junto con los reactivos, materiales y software empleados durante la ejecución del diseño experimental de verificación. Los reactivos y materiales de limpieza garantizan la correcta preparación y mantenimiento del sistema de medición, aspecto crítico para asegurar la ausencia de contaminación cruzada entre muestras. Las herramientas estadísticas Microsoft Excel y Minitab permiten el análisis de los datos y la evaluación de los parámetros de desempeño del método según los criterios establecidos.

**Tabla 3.6 Especificaciones de equipos, reactivos, materiales y herramientas estadísticas empleadas en la verificación del método ASTM D4052-22**

Ítem	Especificaciones/Descripción
EQUIPO/ Densímetro digital	Anton Paar DMA 4500M Repetibilidad: $\pm 0.00001\text{g/cm}^3$ Control de temperatura: $\pm 0,01^\circ\text{C}$ Volumen de muestra: aprox. 1ml Tiempo medido: aprox. 30 sec Rango de medición: 0 a $3\text{ g/cm}^3$
Agua grado reactivo	Especificación D1193 Tipo II, recién hervida y enfriada a temperatura ambiente antes de uso
Nafta de petróleo	Solvente de limpieza grado técnico
Acetona	Grado reactivo ACS, para enjuague final y secado
Aire comprimido	Libre de aceite y humedad, filtrado a $0.01\ \mu\text{m}$ , presión 3-5 bar
Microsoft Excel	Registro de datos primarios y cálculos preliminares
Minitab	Análisis estadístico

### 3.2.4 Análisis Estadístico de Datos

#### 3.2.4.1 Métodos estadísticos seleccionados:

En la **Tabla 3.7** se resumen los métodos estadísticos empleados a lo largo del proceso de validación, organizados según su función en el flujo metodológico: pruebas preliminares de calidad de datos (Grubbs para datos atípicos), verificación de supuestos (Shapiro-Wilk para normalidad, Levene y Cochran para homocedasticidad), análisis

inferencial, y estimación de parámetros. Esta tabla sirve como guía metodológica que facilita la replicabilidad del estudio.

**Tabla 3.7 Resumen de pruebas estadísticas empleadas en el análisis de la verificación**

Método Estadístico	Objetivo	Justificación de Selección
Prueba de Grubbs	Detección de datos atípicos	Método estándar recomendado por ISO 5725 para identificación de valores atípicos en muestras pequeñas ( $n \leq 25$ ) con distribución normal.
Prueba de Shapiro-Wilk	Verificación de normalidad	Prueba de normalidad más potente para muestras pequeñas ( $n < 50$ ). Requisito previo para validar el uso de pruebas paramétricas (ANOVA, t-test).
Prueba de Cochran / Levene	Homogeneidad de varianzas	Cochran: apropiada para diseños balanceados (mismo n en todos los grupos). Levene: robusta ante desviaciones de normalidad. Ambas verifican el supuesto de homocedasticidad requerido por ANOVA. (INACAL, 2021)
ANOVA de dos factores con interacción	Análisis de precisión intermedia	Permite descomponer la variabilidad total en componentes atribuibles a operador, día, interacción analista×día y error aleatorio (repetibilidad).
Prueba t de Student (una muestra)	Evaluación de exactitud (sesgo)	Permite comparar la media experimental con el valor certificado del CRM para determinar si existe sesgo estadísticamente significativo. Método estándar para validación de exactitud en química analítica.

### 3.2.4.2 Verificación de supuestos estadísticos del ANOVA

Antes de proceder con el cálculo de los parámetros de precisión según ISO 5725-2:2019, es necesario verificar que los datos experimentales cumplen con los supuestos estadísticos fundamentales del análisis de varianza (ANOVA). Estos supuestos son:

- 1. Ausencia de valores atípicos:** Los datos no deben contener datos atípicos que puedan distorsionar el análisis estadístico.
- 2. Normalidad:** Los datos de cada grupo (analista) deben seguir una distribución aproximadamente normal.
- 3. Homogeneidad de varianzas:** Las varianzas entre grupos deben ser homogéneas (homocedasticidad) (INACAL, 2021).
- 4. Independencia:** Las observaciones deben ser independientes entre sí.

El cumplimiento de estos supuestos es crítico porque el ANOVA es un procedimiento paramétrico que asume distribuciones normales con varianzas iguales (D. C. Montgomery, 2017). Violaciones severas de estos supuestos pueden conducir a conclusiones erróneas sobre la significancia estadística de las diferencias entre grupos y al cálculo incorrecto de los componentes de varianza. En esta sección se presentan primero los datos primarios completos obtenidos para cada material, seguido de las pruebas estadísticas que verifican cada uno de los supuestos mencionados.

### 3.2.4.3 Detección de Datos Atípicos

La identificación de observaciones anómalas es un paso crítico en el análisis estadístico, ya que los datos atípicos pueden distorsionar las estimaciones de parámetros de desempeño y llevar a conclusiones erróneas sobre la capacidad del método. Se emplearon dos criterios complementarios para la detección de datos atípicos, ambos ampliamente reconocidos en la literatura estadística y en normas internacionales de validación analítica.

#### 3.2.4.3.1 Prueba de Grubbs

Se presenta en la **Tabla 3.8** la tabla de valores críticos del estadístico de Grubbs en función del tamaño de muestra y para nivel de significancia  $\alpha = 0.05$ . El test de Grubbs es utilizado para la detección de valores atípicos en cada conjunto de repeticiones correspondiente a una combinación específica de material y analista además particularmente apropiada para muestras pequeñas a medianas y se aplica de forma iterativa hasta que no se detecten más valores atípicos (Adikaram et al., 2015).

**Tabla 3.8 Especificaciones estadísticas del test de Grubbs para la identificación de valores atípicos en un conjunto de datos**

Prueba de Hipótesis para Detección de Datos Atípicos (Test de Grubbs)	
Hipótesis Nula (H0)	El valor sospechoso NO es un dato atípico, proviene de la misma población normal que el resto de los datos
Hipótesis Alternativa (H1)	El valor sospechoso ES un dato atípico, no proviene de la misma población
Nivel de Significancia	$\alpha = 0,05$ (95% de confianza)

Criterio de Decisión	Si $G_{calculado} > G_{critico} \rightarrow$ Rechazar $H_0$ (el dato ES atípico) Si $G_{calculado} \leq G_{critico} \rightarrow$ No rechazar $H_0$ (el dato NO es atípico)
Valor Crítico	Obtenido de tablas estadísticas según tamaño de muestra $n$ y nivel $\alpha$

### 3.2.4.4 Verificación de Normalidad

Se empleó la prueba de Shapiro-Wilk, considerada una de las pruebas más potentes para detectar desviaciones de la normalidad, especialmente en muestras pequeñas y medianas. Cuando los datos siguen una distribución normal, las estimaciones de los componentes de varianza son óptimas y los tests de significancia tienen las propiedades estadísticas esperada (Le Boedec, 2016). Sin embargo, en mediciones analíticas de alta precisión como la densimetría por tubo oscilante surge ciertos inconvenientes debido a la alta precisión del instrumento generando valores repetidos exactos que violan el supuesto de continuidad de la distribución normal, causando rechazo en pruebas de normalidad. La **Tabla 3.9**, mostrada a continuación, resume las características del test de Shapiro-Wilk empleado en este estudio, especificando las hipótesis evaluadas, el nivel de significancia adoptado, el estadístico de prueba utilizado, el criterio de decisión y la interpretación de los resultados.

**Tabla 3.9 Prueba de Shapiro-Wilk para verificación de normalidad en conjuntos de datos**

Prueba de Hipótesis para Verificación de Normalidad (Shapiro-Wilk)	
<b>Hipótesis Nula (<math>H_0</math>)</b>	Los datos provienen de una población con distribución normal
<b>Hipótesis Alternativa (<math>H_1</math>)</b>	Los datos NO provienen de una población con distribución normal
<b>Nivel de Significancia</b>	$\alpha = 0,05$
<b>Estadístico de Prueba</b>	W de Shapiro-Wilk ( $0 \leq W \leq 1$ ) Valores cercanos a 1 indican normalidad. (Kamath et al., 2025)
<b>Criterio de Decisión</b>	Si $p\text{-valor} > 0,05 \rightarrow$ No rechazar $H_0$ (datos SON normales)

	Si p-valor $\leq 0,05 \rightarrow$ Rechazar $H_0$ (datos NO son normales)
<b>Interpretación</b>	Un p-valor alto ( $>0,05$ ) indica que no hay evidencia suficiente para rechazar la hipótesis de normalidad, por lo que se pueden aplicar pruebas paramétricas

### 3.2.4.5 Evaluación de Homogeneidad de Varianzas

Previo a la aplicación de ANOVA, se verificará la homogeneidad de varianzas entre grupos. El modelo estadístico del ANOVA asume que todos los grupos tienen la misma varianza poblacional.

$$(\sigma^2_1 = \sigma^2_2 = \dots = \sigma^2_k).$$

Se aplicaron dos pruebas complementarias para verificar la homogeneidad de varianzas entre los grupos experimentales. La **Tabla 3.10**, mostrada a continuación, presenta los tests de Levene y Cochran empleados, indicando las características de cada prueba y la justificación para su selección.

**Tabla 3.10 Tests complementarios de homogeneidad de varianza (D. C. Montgomery, 2017; Gorbunova & Lemeshko, 2013)**

Test	Características	Justificación
Test de Levene	Menos sensible a desviaciones de normalidad	Robusto para datos que no son perfectamente normal
Test de Cochran	Específico para diseños balanceados.	Recomendado por ISO 5725-2:2019

#### 3.2.4.5.1 Test de Cochran:

Dado que el diseño experimental es completamente balanceado (igual número de réplicas en todas las combinaciones de operador y día), se empleará la prueba de Cochran como método primario.

El test de Cochran detecta si la varianza máxima observada entre todos los grupos es anormalmente grande en comparación con el resto. El estadístico de Cochran se calcula mediante la ecuación 3 mostrada a continuación:

$$C = \frac{S_{max}^2}{\sum S^2} \quad ( 3 )$$

donde  $s^2_{m\acute{a}x}$  es la mayor varianza entre grupos y  $\sum s^2$  es la suma de todas las varianzas.

**Criterio de decisi3n:**

- Si  $C_{calculado} \leq C_{cr\acute{it}ico}$  (tabla,  $\alpha=0.05$ ): Las varianzas son homog3neas
- Si  $C_{calculado} > C_{cr\acute{it}ico}$ : Se rechaza homogeneidad de varianzas

En caso de que la prueba de Cochran rechace la homogeneidad de varianzas ( $p < 0.05$ ), se aplicar3 la prueba de Levene como m3todo alternativo m3s robusto ante desviaciones de la normalidad (Gorbunova & Lemeshko, 2013).

**Interpretaci3n:**

- Si  $p\text{-valor} \geq 0.05$ : Se acepta homogeneidad de varianzas, proceder con ANOVA cl3sico de dos factores.
- Si  $p\text{-valor} < 0.05$ : Las varianzas no son homog3neas; considerar transformaciones de datos o usar pruebas no param3tricas alternativas.

La homogeneidad de varianzas constituye un supuesto fundamental del an3lisis de varianza, cuyo cumplimiento determina la validez y confiabilidad de las conclusiones derivadas del ANOVA.(Kim & Cribbie, 2018). Cuando este supuesto se cumple, los componentes de varianza pueden estimarse de forma precisa y se satisface el requisito establecido por ISO 5725-2:2019 para calcular adecuadamente la repetibilidad ( $r$ ) y la precisi3n intermedia( $I$ ) (INACAL, 2021).

La robustez del ANOVA ante violaciones de este supuesto depende cr3ticamente del tipo de diseo experimental empleado: los diseos balanceados, donde existe igual n3mero de r3plicas por grupo, presentan mayor robustez y son solo ligeramente afectados por violaciones moderadas de homogeneidad, mientras que los diseos desbalanceados o con diferencias extremas en los tamaos de grupo resultan altamente sensibles a la heterogeneidad de varianzas, ocasionando problemas serios en la tasa de error Tipo I que incrementan la probabilidad de rechazar err3neamente la hip3tesis nula cuando es verdadera, es decir, concluir que existen diferencias entre grupos cuando en realidad no las hay (D. C. Montgomery, 2017; Kim & Cribbie, 2018).

En el presente estudio se utilizó un diseño completamente balanceado con igual número de repeticiones para todas las combinaciones de factores, lo cual confiere al ANOVA especial robustez ante pequeñas desviaciones del supuesto de homogeneidad de varianzas.

### 3.2.4.6 Tabla ANOVA:

La **Tabla 3.11** muestra la estructura general de la tabla ANOVA de dos factores con interacción utilizada para el análisis de los datos experimentales además presenta la descomposición de la variabilidad total en sus componentes: variación del factor Material, variación del factor Analista, variación de la interacción Analista x Día, y variación del error experimental o repetibilidad. Esta estructura es fundamental para calcular las desviaciones estándar de repetibilidad y precisión intermedia según ISO 5725-2.

**Tabla 3.11 Estructura de la tabla ANOVA de dos factores con interacción para descomposición de componentes de varianza**

Fuente de Variación	GL	Sum de cuadrados	Cuadrado Medio	F calculado	p-valor
Analista (Factor A)	1	SC <sub>Analista</sub>	MC <sub>Analista</sub>	F <sub>Analista</sub>	p_A
Día (Factor B)	1	SC <sub>Día</sub>	MC <sub>Día</sub>	F <sub>Día</sub>	p_D
Analista×Día	1	MC <sub>InteracciónAD</sub>	MC <sub>InteracciónAD</sub>	F <sub>AD</sub>	p_AD
Error (repetibilidad)	20	SC <sub>Error</sub>	MC <sub>Error</sub> = $\sigma_r^2$	-	-
Total	23	SC <sub>Total</sub>	-	-	-

#### 3.2.4.6.1 Componentes de Varianza para Diseño Factorial de Dos Factores

En un diseño factorial de dos factores con interacción (analista × día), el anova permite descomponer la variabilidad total en múltiples componentes según iso 5725-2:2019.

$\sigma_r^2$ : Varianza de repetibilidad (dentro de las mismas condiciones) = MC<sub>Error</sub>

$\sigma_A^2$ : Varianza del Factor A (Diferencia entre analista) = MC<sub>Analista</sub>

$\sigma_B^2$ : Varianza del Factor B (Diferencia entre días) = MC<sub>Día</sub>

$\sigma_{AB}^2$ : Varianza de interacción Analista×Día = MC<sub>InteracciónAD</sub>

$\sigma_I^2$ : Varianza de precisión intermedia

La varianza de precisión intermedia combina la variabilidad de repetibilidad (dentro del mismo analista) con la variabilidad adicional introducida por cambios en el operador. Esta componente se calcula mediante la ecuación 4:

$$\sigma_I^2 = \sigma_r^2 + \sigma_A^2 + \sigma_B^2 + \sigma_{AD}^2 \quad ( 4 )$$

#### 3.2.4.6.2 Desviación Estándar de Repetibilidad ( $\sigma_r$ )

La desviación estándar de repetibilidad ( $\sigma_r$ ) cuantifica la variabilidad cuando el mismo analista realiza mediciones repetidas bajo las mismas condiciones (mismo equipo, mismo día, mismo material). Esta se obtiene directamente del ANOVA como la raíz cuadrada del cuadrado medio del error, según la ecuación 5

$$\sigma_r = \sqrt{(MC\_error)} \quad ( 5 )$$

Este parámetro representa la variabilidad inherente del método bajo condiciones de repetibilidad pura. En este estudio, se calculó un  $\sigma_r$  para cada uno de los siete materiales evaluados. El límite de repetibilidad se calcula como  $r = 2.8 \times \sigma_r$  y se compara con el límite establecido en ASTM D4052-22 para evaluar el cumplimiento normativo.

#### Componente de Varianza del Factor A (Analista $\sigma_A^2$ )

El componente de varianza del Factor A cuantifica la variabilidad atribuible a las diferencias sistemáticas entre analistas. Este componente se estima a partir de los cuadrados medios del ANOVA mediante la ecuación 6:

$$\sigma_A^2 = \frac{(MC_{Analista} - MC_{InteracciónAD})}{(bxn)} \quad ( 6 )$$

$MC_{Analista}$  = Cuadrado medio del Factor A (Analista)

$MC_{InteracciónAD}$  = Cuadrado medio de la interacción entre analista y día

**b** = Número de niveles del Factor B (días)

**n** = Número de réplicas por combinación

Un valor de  $\sigma^2_A$  cercano a cero indica que los analistas producen resultados equivalentes sin sesgo sistemático entre ellos, cumpliendo con el requisito de intercambiabilidad de operadores de ISO/IEC 17025:2017. Si  $MC_{Analista} < MC_{InteracciónAD}$ , la ecuación puede producir valores negativos, que por convención se establecen como  $\sigma^2_a = 0$ , indicando ausencia de efecto del factor.

### 3.2.4.6.3 Componente de Varianza del Factor B (Día $\sigma^2_B$ )

El componente de varianza del Factor B cuantifica la variabilidad atribuible a las diferencias sistemáticas entre días de medición, reflejando la estabilidad temporal del método. Este componente se estima mediante la ecuación 7:

$$\sigma^2_B = \frac{(MC_{Día} - MC_{InteracciónAD})}{(axn)} \quad ( 7 )$$

$MC_{Día}$  = Cuadrado medio del Factor B (Día)

$MC_{InteracciónAD}$  = Cuadrado medio de la interacción entre analista y día

$a$  = Número de niveles del Factor A (analistas)

$n$  = Número de réplicas por combinación

Un valor de  $\sigma^2_B$  cercano a cero indica excelente estabilidad temporal del método, sin deriva sistemática entre días de medición. Esto es crucial para la validez a largo plazo del método y su aplicabilidad en rutina diaria. Al igual que con  $\sigma^2_a$ , si  $MC_{Día} < MC_{Interacción}$ , se establece  $\sigma^2_B = 0$ .

### 3.2.4.6.4 Componente de Varianza de Interacción ( $\sigma^2_{AB}$ )

El componente de varianza de interacción captura cómo la combinación específica de analista y día afecta a las mediciones. Una interacción significativa indica que el efecto del analista depende del día (o viceversa). Este componente se calcula mediante la ecuación 8:

$$\sigma^2_{AB} = \frac{(MC_{InteracciónAD} - MC_{error})}{(n)} \quad ( 8 )$$

La presencia de interacción significativa ( $\sigma^2_{AB} > 0$ ) indica que el desempeño relativo de los analistas cambia según el día, o que el efecto del día difiere entre analistas. Sin embargo, desde una perspectiva práctica, lo crucial es que la magnitud absoluta de  $\sigma^2_{AB}$  sea pequeña en comparación con los límites normativos de precisión.

#### 3.2.4.6.5 Desviación Estándar de Precisión Intermedia ( $\sigma_I$ )

$$\sigma_I^2 = \sigma_r^2 + \sigma_A^2 + \sigma_B^2 + \sigma_{AD}^2 \quad (9)$$

Una vez calculada la varianza de precisión intermedia (ecuación 4), la desviación estándar correspondiente se obtiene aplicando la raíz cuadrada, según la ecuación 9:

$$\sigma_I = \sqrt{\sigma_I^2} \quad (9)$$

La desviación estándar  $\sigma_I$  expresa la variabilidad de precisión intermedia en las mismas unidades que la medición original ( $\text{g/cm}^3$ ), facilitando su interpretación y comparación con límites normativos. Este parámetro cuantifica la dispersión esperada cuando se modifican las condiciones operacionales dentro del laboratorio (diferentes analistas, diferentes días).

#### 3.2.4.7 Varianzas y Desviaciones Estándar de Precisión

Una vez establecida la ausencia de efectos sistemáticos significativos mediante el análisis de varianza, resulta fundamental cuantificar numéricamente la magnitud de la variabilidad observada en el método. Los componentes de varianza estimados a partir del ANOVA, si bien proporcionan información sobre la contribución relativa de cada factor a la variabilidad total. Por esta razón, se calcularon las varianzas y desviaciones estándar asociadas a cada material evaluado, tanto para condiciones de repetibilidad como para precisión intermedia, permitiendo así expresar la variabilidad del método en términos físicamente significativos y comparables con los límites establecidos en ASTM D4052-22.

### 3.2.4.8 Análisis de Precisión

#### 3.2.4.8.1 Repetibilidad

La repetibilidad se evaluará como la variabilidad de mediciones realizadas bajo condiciones de repetibilidad, mismo analista, mismo equipo, mismo día, en intervalo corto de tiempo. Para cada combinación analista-día, se calculará la desviación estándar de las dos réplicas.

#### 3.2.4.8.2 Reproducibilidad Intermedia

La reproducibilidad intermedia se evaluará mediante ANOVA de dos factores (analista día) con interacción, aplicado a cada nivel de densidad independientemente. El modelo estadístico considera los efectos de operador, día y su interacción sobre la densidad medida. Si la interacción analista x día no es significativa ( $p \geq 0,05$ ), se simplifica el modelo a efectos principales solamente.

#### 3.2.4.9 Límites de Precisión según ISO 5725-2

El límite de repetibilidad ( $L_r$ ) representa la máxima diferencia aceptable entre dos determinaciones independientes obtenidas por el mismo operador bajo las mismas condiciones (INACAL, 2021). Este límite se calcula a partir de la desviación estándar de repetibilidad mediante la ecuación 10:

$$L_r = 2,8 \times \sigma_r \quad (10)$$

Donde:

- $L_r$  = límite de repetibilidad ( $\text{g/cm}^3$ )
- $2,8$  = factor de cobertura para 95% de probabilidad (adimensional)
- $\sigma_r$  = desviación estándar de repetibilidad ( $\text{g/cm}^3$ )

El factor 2.8 corresponde a un intervalo de confianza del 95%, el cual significa que las diferencias entre duplicados bajo condiciones de repetibilidad deberían ser menores que  $r_{ASTM}$  (límite de repetibilidad según la norma ASTM D4052-22) (INACAL, 2021). La norma ASTM D4052-22 establece un límite máximo  $r_{ASTM} = 0.00016 \text{ g/cm}^3$ . En este estudio, cada material se evaluó calculando  $L_r = 2.8 \times \sigma_r$  y verificando que  $L_r \leq r_{ASTM}$  para confirmar el cumplimiento del requisito de repetibilidad.

El límite de precisión intermedia (LI) representa la máxima diferencia aceptable entre dos determinaciones obtenidas bajo condiciones de precisión intermedia (diferentes analistas y/o diferentes días en el mismo laboratorio). Este límite se calcula mediante la ecuación 11:

$$LI=2,8x \sigma_I \quad ( 11 )$$

Donde:

- **LI** = límite de precisión intermedia (g/cm<sup>3</sup>)
- **2.8** = factor de cobertura para 95% de probabilidad (adimensional)
- **$\sigma_I$**  = desviación estándar de precisión intermedia (g/cm<sup>3</sup>)

Al igual que en el límite de repetibilidad, el factor 2.8 proporciona un nivel de confianza del 95%. Dado que ASTM D4052-22 no especifica un límite explícito para precisión intermedia, se utilizó el límite de reproducibilidad ( $R = 0.00052 \text{ g/cm}^3$ ) como criterio de aceptación conservador, basándose en la jerarquía: Repetibilidad < Precisión Intermedia < Reproducibilidad.

#### **3.2.4.10 Análisis de Sesgo con Estadístico t**

La exactitud de un método analítico se evalúa mediante el análisis de sesgo, definido como la diferencia sistemática entre el valor medido promedio y el valor verdadero convencional. Según ISO 5725-4, la evaluación rigurosa del sesgo requiere no solo calcular su magnitud, sino también demostrar su significancia estadística mediante el test t de Student.

El sesgo observado se define como la diferencia entre la media experimental de las mediciones y el valor certificado del material de referencia. Este parámetro cuantifica la magnitud y dirección de la discrepancia sistemática entre el valor medido por el método y el valor verdadero aceptado. Esta diferencia, expresada en la ecuación 12, indica si el método presenta un error sistemático:

$$\bar{\delta} = \bar{x} - u_{ref} \quad ( 12 )$$

$\bar{\delta}$ : Sesgo del método de medición

$\bar{x}$ : Media de las mediciones experimentales

$u_{ref}$ : Valor verdadero convencional (valor certificado del MRC)

Un sesgo positivo indica que el método sobreestima la densidad, mientras que un sesgo negativo indica subestimación. Este sesgo se evalúa estadísticamente mediante un test t (ecuación 32) para determinar si es significativamente diferente de cero. Según ASTM D4052-22, el promedio del valor absoluto del sesgo de los tres MRC debe ser menor a  $0.0006 \text{ g/cm}^3$  para considerar el método exacto. Adicionalmente, cada sesgo individual debe evaluarse para confirmar que no excede los límites aceptables establecidos en la sección 15 de la norma.

El sesgo relativo permite comparar la magnitud del error sistemático entre materiales de diferentes densidades, facilitando la interpretación práctica del impacto del sesgo en la exactitud del método. Expresado en forma relativa, el sesgo corresponde a la ecuación 13:

$$\overline{\delta}_{rel} = \left( \frac{\overline{\delta}}{u_{ref}} \right) \times 100\% \quad (13)$$

$\overline{\delta}_{rel}$ : sesgo relativo porcentual (%)

$u_{ref}$ : valor de densidad certificado del MRC ( $\text{g/cm}^3$ )

$\overline{\delta}$ : Sesgo del método de medición ( $\text{g/cm}^3$ )

El cálculo del sesgo es insuficiente para una validación completa según ISO 5725-4, ya que este parámetro por sí solo no permite distinguir entre un sesgo real, que representa una diferencia sistemática genuina del método, y una variación aleatoria, que podría ser simplemente una desviación producto del azar debido a la variabilidad inherente del proceso de medición.

El estadístico t de Student resuelve esta limitación al comparar la magnitud del sesgo observado con la variabilidad de las mediciones. Mediante esta prueba estadística, solo si el sesgo es significativamente mayor que la dispersión aleatoria de los datos se puede concluir con confianza que existe un sesgo real del método de medición.

### 3.2.4.10.1 Fundamento Estadístico de la Prueba t de Student para Evaluación del sesgo

La evaluación de la significancia estadística del sesgo se realizó mediante la prueba t de Student conforme al procedimiento establecido en la norma ISO 5725-4:2020, sección 5.5.3.3, la cual prescribe el cálculo de un intervalo de confianza del 95% para el sesgo estimado y la verificación de si dicho intervalo contiene el valor cero. La norma establece que un intervalo de confianza aproximado de 0,95 para el sesgo del método de medición puede calcularse como  $[\bar{\delta} - A\sigma_{\delta}, \bar{\delta} + A\sigma_{\delta}]$ . Si este intervalo de confianza contiene el valor cero, el sesgo del método de medición es insignificante; de lo contrario, es significativo." Este procedimiento de intervalos de confianza es matemáticamente equivalente a realizar una prueba t de Student para una muestra, donde se contrasta la hipótesis nula  $H_0: \bar{\delta} = 0$  (el sesgo del método es cero) contra la hipótesis alternativa  $H_a: \bar{\delta} \neq 0$  (el sesgo del método es diferente de cero). La equivalencia se fundamenta en el principio estadístico de que cuando se construye un intervalo de confianza para una media poblacional con varianza desconocida y tamaño de muestra limitado, debe utilizarse la distribución t de Student en lugar de la distribución normal estándar.

Específicamente, el intervalo de confianza del 95% para el sesgo se expresa mediante:

$$IC_{95\%} = \bar{\delta} \pm t_{0.975, n-1} \times (\sigma_1 / \sqrt{n}) \quad ( 14 )$$

donde  $t_{0.975, n-1}$  representa el valor crítico de la distribución t de Student con  $(n-1)$  grados de libertad. La verificación de si este intervalo contiene el valor cero es estadísticamente equivalente a calcular el estadístico  $t = \bar{\delta} / (\sigma_1 / \sqrt{n})$  y compararlo con el valor crítico  $t_{crítico}$ . Si  $|t| > t_{crítico}$ , el intervalo no contendrá el cero y el sesgo será estadísticamente significativo al nivel de confianza establecido.

Por consiguiente, aunque la norma ISO 5725-4 presenta el procedimiento en términos de intervalos de confianza, la distribución t de Student constituye el fundamento matemático subyacente que permite construir dichos intervalos cuando se trabaja con muestras de tamaño finito ( $n=24$  en el presente estudio) y varianza poblacional desconocida, condiciones universales en química analítica. La utilización de la prueba t

de Student para la evaluación del sesgo representa, por tanto, la aplicación correcta del procedimiento normativo establecido en ISO 5725-4:2020.

### **3.3 Evaluación de la Incertidumbre de Medición**

#### **3.3.1 Fundamentos Normativos y Enfoque Metodológico**

La norma ASTM D4052-22 establece límites de precisión (repetibilidad y reproducibilidad) y sesgo en su Sección 15, pero no especifica requisitos para la evaluación de incertidumbre de medición. Sin embargo, dado que el laboratorio opera bajo acreditación ISO/IEC 17025:2017, resulta obligatorio evaluar y reportar la incertidumbre de medición según lo estipulado en el apartado 7.6 de dicha norma. Por consiguiente, la presente evaluación se realizó aplicando la metodología establecida en la Guía para la Expresión de la Incertidumbre de Medición (GUM, ISO/IEC Guide 98-3:2008), siguiendo el enfoque sistemático recomendado por EURACHEM/CITAC (Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement) para su implementación en laboratorios de química analítica, con el objetivo de estimar la incertidumbre expandida (U) aplicando un factor de cobertura  $k=2$ , correspondiente a un nivel de confianza de aproximadamente 95%.

La integración metodológica GUM-EURACHEM proporciona un marco riguroso y práctico para la evaluación de incertidumbre. El GUM establece el fundamento matemático mediante la ley de propagación de incertidumbres para la combinación de contribuciones individuales, mientras que EURACHEM ofrece orientación específica para la identificación sistemática de fuentes de incertidumbre, estrategias de cuantificación mediante clasificación Tipo A (evaluación estadística de series de observaciones) y Tipo B (evaluación basada en certificados de calibración, especificaciones técnicas y estudios de veracidad), y criterios de aplicación adaptados a procedimientos analíticos en matrices complejas como productos petrolíferos y lubricantes industriales. Este enfoque proporciona una estimación realista y trazable de la incertidumbre asociada a los resultados analíticos, aspecto de particular relevancia cuando dichos resultados se emplean para decisiones de conformidad respecto a especificaciones técnicas.

### 3.3.2 Identificación y Cuantificación de las Fuentes de Incertidumbre

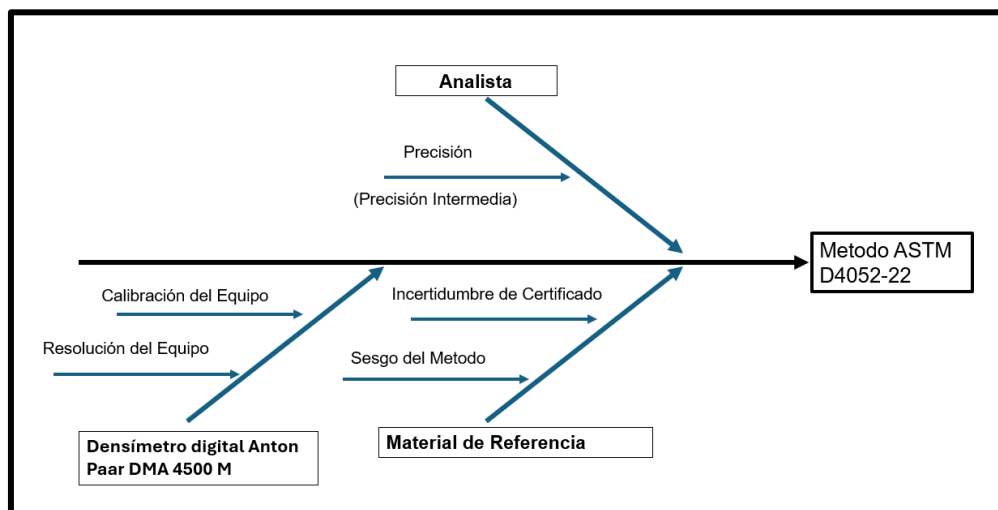
Mediante un análisis sistemático del procedimiento ASTM D4052-22, se identificaron cinco fuentes principales de incertidumbre que ejercen influencia significativa sobre el resultado final. Estas fuentes se clasifican en dos categorías según el método de evaluación: Tipo A (evaluación estadística de series de observaciones) y Tipo B (evaluación basada en información previa o especificaciones técnicas).

La primera fuente corresponde a la incertidumbre del certificado del material de referencia, evaluada como Tipo B dividiendo la incertidumbre expandida reportada ( $k=2$ ) entre el factor de cobertura. La segunda fuente proviene de la resolución del instrumento ( $0.00001 \text{ g/cm}^3$ ), tratada asumiendo distribución rectangular uniforme con incertidumbre  $u = \text{resolución} / \sqrt{3}$ . La tercera deriva de la calibración del equipo, cuantificada a partir del certificado de calibración del densímetro. La cuarta, clasificada como Tipo A, corresponde a la precisión intermedia del método, cuantificada como  $\sigma_I / \sqrt{n}$ , donde  $\sigma_I$  es la desviación estándar de precisión intermedia calculada mediante ANOVA. Finalmente, la quinta fuente corresponde al sesgo del método, determinado experimentalmente para materiales con referencia certificada o estimado conservadoramente para materiales comerciales. La **Tabla 3.12** identifica y clasifica de manera sistemática todas estas fuentes que ejercen influencia sobre la medición de densidad.

**Tabla 3.12 Identificación, clasificación y cuantificación de las fuentes de incertidumbre**

Fuente	Tipo	Símbolo	Método de Evaluación	Fundamento
1. Certificado del material de referencia	B	$u(\text{MRC})$	$u = u_{\text{ref}}/2$	Incertidumbre reportada en certificado ( $k=2$ )
2. Resolución del Equipo	B	$u_{\text{resol}}$	$U = \text{resol} / \sqrt{3}$	Distribución rectangular, $\text{resol} = 0,00001 \text{ g/cm}^3$
3. Calibración del Equipo	B	$u_{\text{cal}}$	$u = U_{\text{calib}}/2$	Incertidumbre certificada de calibración
4. Precisión Intermedia del Método	A	$u_{\text{pl}}$	$u = \sigma_I / \sqrt{n}$	Variabilidad experimental tipo A (ANOVA)
5. Sesgo del Método	A	$u_{\text{sesg}}$	$u = \text{SE} + u_{\text{ref}}$	Diferencia entre valor medido y certificado

La **Figura 3.1** presenta el diagrama de Ishikawa que identifica las cinco fuentes principales de incertidumbre del método ASTM D4052-22. Este diagrama de causa-efecto facilita la visualización sistemática de las contribuciones instrumentales (resolución y calibración del densímetro), metodológicas (precisión intermedia y sesgo del método) y la incertidumbre del certificado del material de referencia, que se cuantifican y combinan posteriormente mediante la ley de propagación del GUM.



**Figura 3.2 Diagrama de Ishikawa de fuentes de incertidumbre del método ASTM D4052-22**

### 3.3.3 Propagación de Incertidumbre de densidad hacia Densidad Relativa y Grados API

#### 3.3.3.1 Fundamento del Análisis de Propagación

El densímetro digital ASTM D4052-22 reporta tres parámetros simultáneamente: densidad ( $\rho$ ), densidad relativa (RD) y grados API. Sin embargo, resulta fundamental comprender que el equipo mide directamente solo la densidad mediante el principio de tubo oscilante, mientras que los valores de densidad relativa y grados API se derivan matemáticamente a partir de dicha medición primaria. En consecuencia, la incertidumbre de medición de  $\rho$  se propaga hacia RD y API siguiendo las leyes de propagación de incertidumbres establecidas en el GUM (ISO/IEC Guide 98-3:2008).

La sección 4.3.4 desarrolla el análisis de propagación de incertidumbre desde la densidad medida hacia los parámetros derivados, demostrando matemáticamente cómo la incertidumbre expandida  $U(\rho)$  determinada en la Sección 4.3.1 y 4.3.2 se transforma en las incertidumbres  $U(RD)$  y  $U(API)$ . Este análisis resulta esencial para la trazabilidad

metrológica, pues permite al laboratorio declarar incertidumbres para todos los parámetros reportados, no solo para la magnitud medida directamente.

### 3.3.3.2 Propagación hacia Densidad Relativa (RD)

El equipo calcula internamente la densidad relativa mediante la expresión:

$$RD_{t/t} = \rho_{muestra@Tref} / \rho_{agua@Tref} \quad ( 15 )$$

Esta ecuación representa la definición fundamental de densidad relativa: la relación entre la densidad de la muestra y la densidad del agua, ambas medidas a la misma temperatura de referencia. Para las mediciones realizadas a 15°C, se emplea el valor tabulado  $\rho_{agua@15^\circ C} = 0.999099 \text{ g/cm}^3$  con incertidumbre estándar  $u(\rho_{agua}) = 0.00000083 \text{ g/cm}^3$ , según la tabla recomendada de (Tanaka et al., 2001). La densidad relativa es adimensional y siempre se refiere a las condiciones de temperatura específicas tanto para la muestra como para el agua de referencia.

#### 3.3.3.2.1 Derivación de la Fórmula de Propagación

Las derivadas parciales se calculan a partir de la función de densidad relativa a 15°C, expresada en la ecuación 16:

$$RD_{15/15} = f(\rho_{muestra@15^\circ C}, \rho_{agua@15^\circ C}) = \rho_{muestra@15^\circ C} / \rho_{agua@15^\circ C} \quad ( 16 )$$

Esta ecuación establece la relación funcional entre la densidad relativa y sus variables independientes (densidad de la muestra y densidad del agua). La expresión  $f(\rho_{muestra@15^\circ C}, \rho_{agua@15^\circ C})$  indica que  $RD_{15/15}$  es una función de dos variables, lo cual es fundamental para aplicar correctamente la ley de propagación de incertidumbres del GUM. A partir de esta función se calculan las derivadas parciales  $\partial RD / \partial \rho_{muestra} = 1/\rho_{agua}$  y  $\partial RD / \partial \rho_{agua} = -\rho_{muestra}/\rho_{agua}^2$ , que son los coeficientes de sensibilidad necesarios para la propagación de incertidumbre (ecuación 17).

$$u^2(RD_{15/15}) = (\partial RD_{15/15}/\partial \rho_{\text{muestra}})^2 \times u^2(\partial \rho_{\text{muestra}@15^\circ\text{C}}) + (\partial RD_{15/15}/\partial \rho_{\text{agua}@15^\circ\text{C}})^2 \times u^2(\partial \rho_{\text{agua}@15^\circ\text{C}}) \quad ( 17 )$$

Esta ecuación representa la aplicación rigurosa de la ley de propagación de incertidumbres para una función de dos variables independientes. Los términos se identifican como Término A (contribución de  $\rho_{\text{muestra}}$ , ecuación 18) y Término B (contribución de  $\rho_{\text{agua}}$ , ecuación 19).

Las derivadas parciales se calculan a partir de la función  $RD_{15/15} = \rho_{\text{muestra}@15^\circ\text{C}} / \rho_{\text{agua}@15^\circ\text{C}}$

- Derivada parcial respecto a  $\rho_{\text{muestra}}$  (Termino A)  
El Término A cuantifica la contribución de la incertidumbre de la densidad de la muestra a la incertidumbre total de la densidad relativa. Este término se calcula aplicando la ecuación 18:

$$\partial RD_{15/15}/\partial \rho_{\text{muestra}@15^\circ\text{C}} = 1/ \rho_{\text{agua}@15^\circ\text{C}} \quad ( 18 )$$

- Derivada parcial respecto a  $\rho_{\text{agua}}$  (Termino B)  
El Término B cuantifica la contribución de la incertidumbre de la densidad del agua de referencia a la incertidumbre total de la densidad relativa. Este término se calcula mediante la ecuación 19:

$$\partial RD_{15/15}/\partial \rho_{\text{agua}@15^\circ\text{C}} = - \rho_{\text{muestra}@15^\circ\text{C}} / \rho_{\text{agua}@15^\circ\text{C}}^2 \quad ( 19 )$$

### **Incertidumbre combinada**

La incertidumbre combinada integra todas las componentes individuales de incertidumbre mediante suma en cuadratura según la ley de propagación del GUM. Esta se calcula mediante la ecuación 20:

$$u^2(RD_{15/15}) = (1/ \rho_{\text{agua}@15^\circ\text{C}})^2 \times u^2(\partial \rho_{\text{muestra}@15^\circ\text{C}}) + u^2(- \rho_{\text{muestra}@15^\circ\text{C}} / \rho_{\text{agua}@15^\circ\text{C}}^2) \times u^2(\partial \rho_{\text{agua}@15^\circ\text{C}}) \quad ( 20 )$$

### 3.3.3.2.2 Corrección térmica y propagación de incertidumbre de RD15/15 a RD60/60

El equipo puede medir y reportar a varias temperaturas (15°C, 20°C y 60 °F), pero para grados API, la norma ASTM D4052 establece que se debe usar densidad relativa 60/60°F (15.56°C/15.56°C). El densímetro mide la densidad  $\rho$  a 15°C mediante el principio de tubo oscilante, calcula una densidad relativa intermedia RD<sub>15/15</sub>, internamente aplica una corrección térmica para convertir RD<sub>15/15</sub> a RD<sub>60/60</sub> y reportar valor final en RD<sub>60/60</sub>.

Aunque el analista recibe directamente el valor de RD<sub>60/60</sub> sin necesidad de cálculos intermedios, para determinar la incertidumbre de este parámetro resulta necesario comprender y modelar matemáticamente cada paso de esta cadena de transformaciones. La conversión de densidad relativa desde las condiciones de medición (15°C/15°C) a las condiciones requerida (60°F/60°F ó 15.56°C/15.56°C) se fundamenta en el principio de expansión térmica volumétrica de los líquidos. Dado que la densidad es la relación masa/volumen y la masa permanece constante durante el cambio de temperatura, la variación de densidad con temperatura resulta exclusivamente del cambio volumétrico del fluido. Para cambios pequeños de temperatura, la expansión volumétrica de líquidos puede aproximarse mediante una relación lineal de la forma:

$$V_2 = V_1 [1 + \alpha \Delta T] \quad ( 21 )$$

Donde  $V_1$  es el volumen inicial,  $V_2$  el volumen final,  $\alpha$  el coeficiente de expansión térmica volumétrica, y  $\Delta T$  el cambio de temperatura (Francis W. Sears et al., 2009). Dado que la densidad es inversamente proporcional al volumen ( $\rho = m/V$ ), la densidad relativa a diferentes temperaturas se relaciona mediante la ecuación 22:

$$RD_{60/60} = RD_{15/15} \times (1 - \alpha \Delta T) \quad ( 22 )$$

Donde  $\alpha = 0,00064 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  (coeficiente de expansión térmica volumétrica típico para aceites lubricantes (Hussian, 2006)) y  $\Delta T = 15,56^\circ\text{C} - 15^\circ\text{C} = 0,56^\circ\text{C}$ . El factor de corrección resulta en  $(1 - 0,00064 \times 0,56) = 0,9996$ . Sin embargo, es importante señalar que esta ecuación simplificada constituye una aproximación válida únicamente para pequeñas diferencias de temperatura. (Bond, 2021) Para correcciones rigurosas y oficiales en la industria petrolera, se emplean las tablas de corrección volumétrica establecidas en la

norma ASTM D1250, que consideran la no linealidad de la expansión térmica y las características específicas de cada tipo de producto petrolero.

### 3.3.3.3 Propagación hacia Grados API

El equipo calcula los grados API mediante la **ecuación 2** donde 141,5 y 131,5 son constantes, sin incertidumbre asociada. Esta relación establece que los grados API son una función no lineal inversamente proporcional a la densidad relativa.

#### 3.3.3.3.1 Derivación de la Fórmula de Propagación

incertidumbre de los grados API se calcula propagando la incertidumbre de la densidad relativa a través de la ecuación 2 ( $^{\circ}\text{API} = 141.5/\text{RD} - 131.5$ ). La derivada parcial conduce a la ecuación 23:

$$u(^{\circ}\text{API}) = \partial(^{\circ}\text{API}) / \partial \text{RD}_{60/60} \times u(\text{RD}_{60/60}) \quad ( 23 )$$

A partir de la ecuación 22 se realiza la derivada parcial respecto a  $\text{RD}_{60/60}$

$$\partial(^{\circ}\text{API}) / \partial \text{RD}_{60/60} = \partial / \partial \text{RD}_{60/60} [ (141,5 / \text{RD}_{60/60}) - 131,5 ]$$

$$\partial(^{\circ}\text{API}) / \partial \text{RD}_{60/60} = - 141,5 / \text{RD}_{60/60}^2$$

$$u^2(^{\circ}\text{API}) = (- 141,5 / \text{RD}_{60/60}^2)^2 \times u^2(\text{RD}_{60/60})$$

Tomando la raíz cuadrada de la ecuación anterior y simplificando, la incertidumbre estándar de los grados API se expresa mediante la ecuación 24:

$$u(^{\circ}\text{API}) = (141,5 / \text{RD}_{60/60}^2) \times u(\text{RD}_{60/60}) \quad (24)$$

## 3.4 Establecimiento de criterios de control para implementación rutinaria para el aseguramiento de resultados

Una vez verificados los parámetros de desempeño del método ASTM D4052-22 y demostrado que cumple con los requisitos normativos de precisión, exactitud e incertidumbre, resulta fundamental establecer criterios de control específicos que permitan mantener la calidad analítica durante la operación rutinaria del laboratorio. La

norma ISO/IEC 17025:2017 en su cláusula 7.7 establece que los laboratorios deben asegurar la validez continua de sus resultados mediante el uso de procedimientos de aseguramiento de la calidad, incluyendo cartas de control, análisis de materiales de referencia y participación en comparaciones interlaboratorios.

Los criterios de control establecidos en esta sección se fundamentan directamente en los resultados experimentales obtenidos durante la verificación del método, particularmente en los parámetros de precisión y exactitud determinados para los siete materiales evaluados. El enfoque adoptado consiste en definir límites de control internos más estrictos que los requisitos normativos mínimos de ASTM D4052-22, proporcionando así márgenes de seguridad que garanticen la detección temprana de cualquier deriva o deterioro en el desempeño del sistema de medición. Esta estrategia preventiva resulta particularmente importante en laboratorios industriales donde la confiabilidad de los resultados impacta directamente decisiones operacionales y comerciales críticas.

### **3.4.1 Límites de Control Internos para Precisión**

Los límites internos propuestos emplean un enfoque conservador basado en el criterio de promedio más dos desviaciones estándar ( $\mu + 2\sigma$ ), en lugar del criterio estándar de tres desviaciones estándar ( $\mu + 3\sigma$ ) utilizado tradicionalmente en cartas de control estadístico de procesos. Esta decisión estratégica se fundamenta en la necesidad de establecer límites internos más estrictos que permitan la detección temprana de derivas o deterioros en el desempeño del sistema de medición antes de que se alcancen condiciones críticas que pudieran comprometer el cumplimiento de los requisitos normativos de ASTM D4052-22.

La adopción de límites a  $2\sigma$  implica una mayor probabilidad de activación de señales de advertencia, proporciona el beneficio crítico de identificar desviaciones del comportamiento esperado en etapas más tempranas. Este enfoque resulta particularmente apropiado para un laboratorio que opera bajo los estrictos requisitos de ISO/IEC 17025:2017, donde la prevención de no conformidades es prioritaria sobre la minimización de falsas alarmas. Los límites a  $2\sigma$  funcionan efectivamente como límites de advertencia que, al ser excedidos, activan procedimientos de investigación sin

necesariamente detener las operaciones, permitiendo acciones correctivas preventivas antes de que el sistema alcance condiciones verdaderamente fuera de control.

### **3.4.2 Cartas de Control**

Para el monitoreo continuo del desempeño del método durante su implementación rutinaria se propone el uso de cartas de control tipo Shewhart, herramienta estadística ampliamente empleada en laboratorios analíticos para el seguimiento de la estabilidad de sistemas de medición. Las cartas de control permiten visualizar gráficamente la variación del proceso a lo largo del tiempo y detectar señales de que el sistema puede estar fuera de control estadístico antes de que se generen resultados defectuosos. .

#### **3.4.2.1 Cartas de Control (Precisión)**

El procedimiento de control de precisión consiste en realizar tres determinaciones consecutivas del material de control al inicio de cada día de trabajo, calcular el rango ( $R$  = valor máximo - valor mínimo) de estas tres mediciones, y graficar el rango en una carta de control. Los límites de control se calculan utilizando los factores estadísticos estándar para cartas  $R$  con tamaño de muestra  $n=3$ .

El valor de la línea central se calcula a partir de la desviación estándar de repetibilidad del MRC utilizando la relación estadística:  $\bar{R} = S_r \times d_2$ . Donde  $d_2$  es una constante tabulada que relaciona la desviación estándar con el rango promedio esperado. Para  $n=3$  determinaciones,  $d_2 = 1,693$ .

La línea central de la carta  $R$  representa el rango promedio esperado, calculado mediante la ecuación 25:

$$\text{Línea Central (LC)} = \bar{R} \quad (25)$$

Esta línea representa el nivel esperado de variabilidad bajo control estadístico.

El límite de control superior de la carta  $R$  (rango) se calcula multiplicando el rango promedio esperado por una constante tabulada  $D_4$  que depende del tamaño de subgrupo. Este límite define el umbral máximo aceptable de variabilidad bajo condiciones de control estadístico. El límite superior se establece mediante la ecuación 26:

$$\text{Límite de Control Superior (LCS)} = D_4 \times \bar{R} \quad (26)$$

Rangos superiores a LCS indican pérdida de precisión.

El límite de control inferior de la carta R se calcula de forma análoga al límite superior, pero utilizando la constante  $D_3$  en lugar de  $D_4$ . Para tamaños de subgrupo pequeños, esta constante toma el valor de cero, como se expresa en la ecuación 27:

$$\text{Límite de Control Inferior (LCI)} = D_3 \times \bar{R} \quad (27)$$

Donde  $D_3$  y  $D_4$  son constantes tabuladas que dependen del tamaño de muestra (para  $n=3$ :  $D_3=0$  y  $D_4=2,574$ ).

#### **3.4.2.2 Cartas de Control (Exactitud)**

Para el monitoreo de la exactitud del método se propone implementar una carta de control de medias ( $\bar{X}$ ) basada en la medición mensual de los tres materiales de referencia certificados empleados durante la verificación. La frecuencia mensual se justifica considerando que los MRC son materiales costosos de disponibilidad limitada, y que la estabilidad de la calibración del densímetro ha demostrado ser excelente durante el período de verificación. El uso de los tres MRC en lugar de uno solo permite además verificar el comportamiento del sesgo en diferentes rangos de densidad.

El procedimiento de control de exactitud consiste en realizar tres determinaciones de cada uno de los tres MRC mensualmente, calcular la media de cada conjunto de tres mediciones, calcular el sesgo como la diferencia entre la media observada y el valor certificado, y graficar los tres valores de sesgo en una carta de control única.

La línea central de la carta de exactitud se establece como el sesgo promedio mediante la ecuación 28:

$$\text{Línea Central (LC)} = \text{Sesgo promedio} \quad (28)$$

El límite de control superior para exactitud se establece a tres desviaciones estándar por encima de la línea central (sesgo promedio), siguiendo el principio de límites 3

sigma ampliamente utilizado en control estadístico de procesos. Este límite se calcula mediante la ecuación 29:

$$LCS = LC + 3\sigma_{\text{sesgo}} \quad (29)$$

El límite de control inferior de la carta  $\bar{X}$  para exactitud se establece simétricamente a tres desviaciones estándar por debajo de la línea central, complementando el límite superior y definiendo la zona de control bilateral. Este límite se calcula mediante la ecuación 30:

$$LCI = LC - 3\sigma_{\text{sesgo}} \quad (30)$$

### **3.4.3 Repetibilidad mediante Análisis por Duplicado**

Para que el sistema de aseguramiento de la calidad sea efectivo y cumpla con los requisitos de ISO/IEC 17025:2017, resulta imprescindible implementar mecanismos prácticos de verificación rutinaria que demuestren de manera objetiva y continua el cumplimiento de dichos límites durante la operación diaria del laboratorio.

El análisis por duplicado de muestras representa la herramienta fundamental para la verificación práctica del cumplimiento del límite de repetibilidad establecido. Esta técnica, ampliamente documentada en la literatura de control de calidad analítico y recomendada en guías internacionales como (Magnusson et al., 2018), consiste en realizar dos determinaciones independientes de la misma muestra bajo condiciones de repetibilidad (mismo operador, mismo equipo, mismo día, intervalo corto de tiempo) y evaluar la diferencia absoluta entre los resultados obtenidos contra el límite de repetibilidad interno previamente establecido.

#### **3.4.3.1 Frecuencia y Selección de Muestras para Análisis por Duplicado**

La frecuencia de verificación mediante duplicados debe ser suficiente para proporcionar confianza estadística en el desempeño continuo del sistema de medición, pero también debe ser práctica y sostenible dentro de las operaciones rutinarias del laboratorio. Con base en las recomendaciones de (Magnusson et al., 2018) y en la experiencia documentada en laboratorios de ensayo acreditados, se establece el siguiente esquema de frecuencias mínimas:

**Verificación Diaria:** Se analizará por duplicado un mínimo de una muestra por cada lote analítico procesado. La muestra para duplicado se selecciona de forma aleatoria del conjunto de muestras rutinarias a analizar en ese lote. Esta frecuencia mínima representa aproximadamente el 5% del volumen típico de análisis diarios y proporciona evidencia objetiva del cumplimiento de repetibilidad en base diaria.

**Verificación Semanal:** Durante cada semana de operación, se debe acumular un mínimo de cinco análisis por duplicado distribuidos en diferentes días de la semana. Esta distribución temporal permite detectar variaciones en el desempeño del sistema de medición que pudieran estar asociadas con factores temporales como deriva instrumental o cambios en condiciones ambientales del laboratorio.

**Evaluación Mensual:** Al final de cada mes calendario, se debe haber acumulado un mínimo de veinte pares de duplicados. Este conjunto de datos mensuales se somete a evaluación estadística formal para verificar que el desempeño de repetibilidad se mantiene dentro de los límites de control establecidos. El análisis mensual incluye la construcción de cartas de control de rango para identificar tendencias o patrones.

#### **3.4.3.2 Acciones Correctivas ante Incumplimiento**

Cuando un par de duplicados no cumple el criterio de aceptación, se activa el siguiente protocolo:

**Nivel 1 - Repetición en Triplicado:** Se repite el análisis en triplicado. Si el rango de los tres resultados es  $\leq 0,00005 \text{ g/cm}^3$ , se considera evento aislado. Se reporta el promedio del triplicado. Si el rango también excede el límite, se procede al Nivel 2.

**Nivel 2 - Verificación de Muestra y Procedimiento:** Se verifica sistemáticamente:

- a) Homogeneización adecuada de la muestra, especialmente para productos viscosos.
- b) Ausencia de burbujas de aire durante la inyección.
- c) Limpieza exhaustiva de la celda de medición.
- d) Estabilización térmica en  $15,0^\circ\text{C} \pm 0,1^\circ\text{C}$ . Se repite el análisis después de estas verificaciones.

**Nivel 3 - Verificación del Equipo:** Se suspende el análisis de muestras rutinarias y se analiza un material de referencia certificado en sextuplicado. Se evalúa repetibilidad y sesgo. Si el MRC cumple los criterios, el problema es específico de la muestra. Si el MRC no cumple, se requiere servicio técnico del equipo.

# CAPÍTULO 4

## 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 Datos Experimentales y Análisis Estadístico Preliminar

Este capítulo presenta los resultados obtenidos durante la verificación del método ASTM D4052-22 para la determinación de densidad en aceites industriales. Se analizaron siete materiales: tres Materiales de Referencia Certificados (MRC) proporcionados por Paragón Scientific, Ltd y cuatro muestras de lubricantes comerciales representativas de diferentes aplicaciones industriales.

El diseño experimental siguió los lineamientos de la norma ISO 5725-2, el cual implementa un diseño completamente balanceado con 2 analistas entrenados que realizaron mediciones durante 2 días consecutivos (15-16 noviembre 2025) (INACAL, 2021), obteniendo 24 réplicas por material (6 mediciones por cada combinación Analista × Día). Todas las mediciones se realizaron a la temperatura de referencia de 15.0 °C, según lo especificado en la Sección 6.1 de ASTM D4052-22. (ASTM International, 2022)

Los resultados se presentan organizados en cuatro secciones principales: primero se muestran los datos experimentales completos junto con el análisis estadístico preliminar que valida los supuestos del modelo ANOVA; seguidamente se evalúa la precisión del método calculando los componentes de varianza y comparándolos con los requisitos establecidos en ASTM D4052-22; la tercera sección presenta la evaluación de exactitud mediante el análisis de sesgo utilizando los MRC; finalmente, se calcula y discute la incertidumbre de medición siguiendo la metodología del GUM (ISO/IEC Guide 98-3:2008). (ISO/IEC, 2008)

#### 4.1.1 Datos Primarios Experimentales

Se presentan a continuación los datos individuales de densidad a 15°C obtenidos para los siete materiales analizados. Para cada medición se registraron: fecha, analista responsable, densidad a 15°C (parámetro principal), densidad relativa a 15.56°C/15.56°C (60°F/60°F), y gravedad API calculada automáticamente por el

instrumento según la fórmula estándar API = (141.5/SG) - 131.5, donde SG es la densidad relativa.

Los tres MRC utilizados fueron seleccionados estratégicamente para cubrir el rango completo de densidades típicas en aceites industriales: CVCO5W30 representa el rango bajo (0.8590 g/cm<sup>3</sup>), CRMU-DELU el rango medio (0,8649g/cm<sup>3</sup>), y CVCO15W40 el rango alto (0,8816 g/cm<sup>3</sup>). La **Tabla 4.1** presenta los datos individuales de densidad a 15°C obtenidos para el Material de Referencia Certificado MRC-CVCO5W30, incluyendo fecha de análisis, analista, densidad a 15°C, densidad relativa a 60°F/60°F, y gravedad API calculada.

**Tabla 4.1 Datos experimentales individuales de densidad a 15°C para el Material de Referencia Certificado MRC-CVCO5W30 (rango bajo de densidad)**

MRC-CVCO5W30(RANGO BAJO)					
Lote: 1132808   Valor Certificado: 0.8594 ± 0.03% g/cm <sup>3</sup> (k=2)					
Rango de densidad a 15° C (0.8597-0.8591)					
N°	Fecha	Analista	Densidad 15°C (g/cm <sup>3</sup> )	Dens. Relativa (15.56°C)	Gravedad API (60/60°F)
1	15/11/2025	1	0,85899	0,85948	33,13
2	15/11/2025	1	0,85899	0,85948	33,13
3	15/11/2025	1	0,85899	0,85949	33,13
4	15/11/2025	1	0,85899	0,85949	33,13
5	15/11/2025	1	0,85899	0,85949	33,13
6	15/11/2025	1	0,85899	0,85949	33,13
7	15/11/2025	2	0,85899	0,85949	33,13
8	15/11/2025	2	0,85900	0,85949	33,13
9	15/11/2025	2	0,85899	0,85948	33,13
10	15/11/2025	2	0,85899	0,85948	33,13
11	15/11/2025	2	0,85899	0,85949	33,13
12	15/11/2025	2	0,859	0,85949	33,13
13	15/11/2025	1	0,859	0,85949	33,13
14	15/11/2025	1	0,859	0,85949	33,13
15	15/11/2025	1	0,859	0,85949	33,13
16	15/11/2025	1	0,859	0,85949	33,13

17	15/11/2025	1	0,859	0,85949	33,13
18	15/11/2025	1	0,85899	0,85949	33,13
19	15/11/2025	2	0,85898	0,85948	33,13
20	15/11/2025	2	0,85899	0,85949	33,13
21	15/11/2025	2	0,85899	0,85949	33,13
22	15/11/2025	2	0,85899	0,85949	33,13
23	15/11/2025	2	0,85899	0,85949	33,13
24	15/11/2025	2	0,85899	0,85949	33,13
Media aritmética ( $\bar{x}$ )			0,8590	0,8595	33,13
Desviación estándar (s)			$5,316 \times 10^{-6}$	$4,14910^{-6}$	0
Coeficiente de variación (CV%)			$6,189 \times 10^{-4}$	$4,827 \times 10^{-4}$	0

Se observa en la **tabla 4.1**, para el material **MRC-CVCO5W30**, una excelente repetibilidad con un coeficiente de variación de apenas  $6,189 \times 10^{-4}\%$ , indicando una dispersión mínima de los datos. Un aspecto notable es que el valor  $0,85899 \text{ g/cm}^3$  aparece en 16 de las 24 mediciones (67%), lo cual es característico de instrumentación moderna de alta precisión donde la resolución del instrumento ( $0,00001 \text{ g/cm}^3$ ) es del mismo orden o menor que la variabilidad real del proceso. Este fenómeno de valores repetidos genera distribuciones escalonadas que pueden parecer no-normales en test globales de normalidad (Knief & Forstmeier, 2021).

Los datos experimentales primarios completos de los seis materiales restantes (MRC-CRMU-DELU, MRC-CVCO15W40, AW 32, Base Grupo II 220N, Base Grupo II 600N, y Lubricante 80W90 GL-4) se omiten del cuerpo principal del documento por brevedad, dado que presentan una estructura idéntica a la mostrada en la Tabla 4-1. Estos datos se encuentran disponibles para consulta en los Anexos 1 al 6, manteniendo el mismo formato de registro: fecha, analista, densidad a  $15^\circ\text{C}$ , densidad relativa 60/60°F, y gravedad API para cada una de las determinaciones por material (6 repeticiones  $\times$  2 analistas). La Tabla 4-2 presenta un resumen estadístico consolidado de todos los materiales, proporcionando los parámetros descriptivos principales (media, desviación estándar, coeficiente de variación, y rango) calculados a partir de estos datos primarios completos.

Este patrón de alta precisión con valores repetidos se observó consistentemente en todos los materiales evaluados. El análisis detallado de los 24 datos primarios de cada material (presentados desde el Anexo 1 al Anexo 6) revela características similares:

- **MRC-CRMU-DELU:** El valor 0,86495 g/cm<sup>3</sup> aparece en 13 de 24 mediciones (54,2%), con una desviación estándar de 5,090x10<sup>-6</sup> g/cm<sup>3</sup> (CV = 5,88x10<sup>-4</sup>%).
- **MRC-CVCO15W40:** El valor 0,88162 g/cm<sup>3</sup> aparece en 8 de 24 mediciones (33,3%), con una desviación estándar de 1,113x10<sup>-3</sup> g/cm<sup>3</sup> (CV = 1,263x10<sup>-3</sup>%).
- **AW32:** El valor 0,85947 g/cm<sup>3</sup> aparece en 15 de 24 mediciones (62,5%), con una desviación estándar de 4,945x10<sup>-6</sup> g/cm<sup>3</sup> (CV = 5,754x10<sup>-4</sup>%).
- **GRUPO II 220N:** El valor 0,86426 g/cm<sup>3</sup> aparece en 10 de 24 mediciones (41,7%), con una desviación estándar de 7,802x10<sup>-6</sup> g/cm<sup>3</sup> (CV = 9,027x10<sup>-4</sup>%).
- **GRUPO II 600N:** El valor 0,87380 g/cm<sup>3</sup> aparece en 13 de 24 mediciones (54,2%), con una desviación estándar de 6,580x10<sup>-6</sup> g/cm<sup>3</sup> (CV = 7,530x10<sup>-4</sup>%).
- **80W90 GL4:** El valor 0,88120 g/cm<sup>3</sup> aparece en 13 de 24 mediciones (54,2%), con una desviación estándar de 7,697x10<sup>-6</sup> g/cm<sup>3</sup> (CV = 8,734x10<sup>-4</sup>%).

Como se observa en la **Tabla 4.2** La frecuencia de valores repetidos oscila entre 29,2% (MRC-CVCO15W40) y 75% (AW32) en los 7 materiales, con un promedio de 53%. este fenómeno se presenta en todos los materiales evaluados, confirmando que no es un problema o error, sino el comportamiento esperado del densímetro digital de alta precisión. Cuando la resolución del instrumento (0,00001 g/cm<sup>3</sup>) es comparable a la variabilidad real del proceso, es normal observar valores repetidos con alta frecuencia (Knief & Forstmeier, 2021; Taraldsen, 2006).

Los coeficientes de variación muestran un rango de 9,027x10<sup>-4</sup>% (GRUPO II 220N) a 1,263x10<sup>-3</sup>% (MRC-CVCO15W40), con una diferencia de aproximadamente 40% entre el valor máximo y mínimo. Esta variabilidad indica que, aunque el instrumento establece un límite de precisión común a todos los materiales, existen factores propios de cada muestra tales como viscosidad y homogeneidad que introducen variabilidad adicional en algunos casos (ASTM International, 2022).

**Tabla 4.2 Estadística descriptiva de los datos primarios de densidad a 15°C para los siete materiales evaluados**

Material	Tipo	Densidad Media(g/cm <sup>3</sup> )	S(g/cm <sup>3</sup> )	CV (%)	Valor repetido	Frecuencia (%)
MRC-CVCO5W30	Material de referencia	0,8590	5,316x10 <sup>-6</sup>	6,189x10 <sup>-4</sup>	0.85899	67
MRC-CRMU-DELU	Material de referencia	0,8649	5,090x10 <sup>-6</sup>	5,88x10 <sup>-4</sup>	0,86495	54.2
MRC-CVCO15W40	Material de referencia	0,8816	1,113x10 <sup>-3</sup>	1,263x10 <sup>-3</sup>	0,88162	29.2
AW32	Lubricante-Hidraulico	0,8595	4,945x10 <sup>-6</sup>	5,754x10 <sup>-4</sup>	0,85947	75
GRUPO II 220N	Base lubricante	0,8643	7,802x10 <sup>-6</sup>	9,027x10 <sup>-4</sup>	0,86426	50
GRUPO II 600N	Base lubricante	0,8738	6,580x10 <sup>-6</sup>	7,530x10 <sup>-4</sup>	0,87380	62.5
80W90 GL4	Lubricante-Engranajes	0,8812	7,697x10 <sup>-6</sup>	8,734x10 <sup>-4</sup>	0,88120	45.8

#### 4.1.2 Prueba de Valores Atípicos (Test de Grubbs)

Antes de realizar cualquier análisis estadístico, es crítico verificar que no existan valores atípicos que puedan distorsionar los resultados. La prueba de Grubbs está diseñado específicamente para detectar valores atípicos en un conjunto de datos que siguen distribución normal. Si se detecta un dato atípico, se elimina y se vuelve a aplicar la prueba hasta que no se detecten más.(INACAL, 2021).

##### **Formulación de hipótesis**

**Hipótesis nula (H0):** No existen valores atípicos en el conjunto de datos. El valor más extremo es parte de la misma población que el resto de los datos.

**Hipótesis alternativa (H1):** Existe al menos un valor atípico en el conjunto de datos. El valor más extremo proviene de una población diferente.

**Nivel de significancia (α):** 0.05 (5%), que corresponde a un nivel de confianza del 95%

La **Tabla 4.3** presenta un resumen consolidado de los resultados del test de Grubbs aplicado a los 7 materiales de la verificación mostrando el estadístico G calculado, el valor crítico correspondiente, y la conclusión sobre la presencia o ausencia de datos atípicos. Los estadísticos de cada grupo, como la media, estadístico G, se presentan en los **Anexos 13 al 19** los cuales fueron desarrollados en el software de minitab. Esta información detallada se omite del cuerpo principal por brevedad, dado que la **Tabla 4.3** proporciona la información esencial necesaria para concluir que ningún dato fue identificado como atípico en este estudio.

**Tabla 4.3 Resultados de la prueba de Grubbs para detección de valores atípicos**

Material	N	Gcalculado	Gcrítico	p-valor	Datos atípicos
MRC-CVCO5W30	24	2,350	2,620	0.3040	NO
MRC-CRMU-DELU	24	1,060	2,62	1	NO
MRC-CVCO15W40	24	1,570	2,620	1	NO
AW32	24	1,260	2,620	1	NO
GRUPO II 220N	24	1,280	2,620	1	NO
GRUPO II 600N	24	1,840	2,620	1	NO
80W90 GL4	24	1,790	2,620	1	NO

Los 7 materiales presentan p-valores superiores al nivel de significancia establecido ( $\alpha=0.05$ ), por lo que se acepta la hipótesis nula en todos los casos. No se detectaron valores atípicos en ninguna de las 168 mediciones realizadas.

La aplicación de la prueba de Grubbs confirmó la ausencia de valores atípicos en los tres conjuntos de datos analizados ( $G_{calculado} < G_{crítico}$  en todos los casos), resultado consistente con el reportado por Pauta (2015) , donde Grubbs igualmente permitió comprobar el supuesto de homogeneidad de los datos. Esta similitud se explica por la aplicación de procedimientos estandarizados ISO/IEC 17025 en ambos casos y el uso de equipos automáticos (densímetro Anton Paar DMA 4500 M y analizador FTIR MilkoScan FT1 respectivamente) que reducen variabilidad operacional y minimizan las fuentes de error aleatorio. La ausencia de valores atípicos verificada valida que las mediciones provienen de una población homogénea, permitiendo proceder a los análisis de precisión y exactitud sin riesgo de sesgo, aspecto crítico en ASTM D4052 donde las

desviaciones estándar del orden de  $10^{-6}$  g/cm<sup>3</sup> hacen que cualquier dato anómalo tenga impacto desproporcionado.

### 4.1.3 Prueba de Normalidad (Test de Shapiro-Wilk)

#### *Formulación de hipótesis*

**Hipótesis nula (H0):** Los datos provienen de una población con distribución normal

**Hipótesis alternativa (H1):** Los datos NO provienen de una población con distribución normal

**Nivel de significancia ( $\alpha$ ):** 0.05 (5%)

**Criterio de decisión:** Si p-valor < 0.05 → Se rechaza H0 (los datos no son normales)

Si p-valor ≥ 0.05: No se rechaza H0 (los datos son compatibles con normalidad).

#### Resultados de la prueba de Shapiro-Wilk

**Tabla 4.4 Verificación del supuesto de normalidad mediante el test de Shapiro-Wilk para cada material**

Material	Test Global (todos los datos)		Conclusión
	W	p-valor	
MRC-CVCO5W30	0.7095	$1,866 \times 10^{-5}$	No Normal
MRC-CRMU-DELU	0,6336	$2,159 \times 10^{-6}$	No Normal
MRC-CVCO15W40	0,8622	0,004564	No Normal
AW32	0,6054	$1,0341 \times 10^{-6}$	No Normal
GRUPO II 220N	0,8095	$5,466 \times 10^{-4}$	No Normal
GRUPO II 600N	0,7917	$2,283 \times 10^{-4}$	No Normal
80W90 GL4	0,7268	$3,186 \times 10^{-5}$	No Normal

Los resultados de la prueba de Shapiro-Wilk **Tabla 4.4** revelan que ninguno de los 7 materiales analizados cumple con el supuesto de normalidad, presentando valores de p significativamente menores a 0,05 en todos los casos. El estadístico W de Shapiro-Wilk, que cuantifica la correlación entre los valores observados ordenados y los cuantiles teóricos de una distribución normal, presenta valores que se alejan del ideal de 1 en todos los materiales analizados Kamath et al. (2025). Esta aparente contradicción se explica por la alta precisión del densímetro que genera valores muy repetidos. El material

AW32 muestra la mayor desviación ( $W=0.6054$ ,  $p=1.03 \times 10^{-6}$ ), mientras que MRC-CVCO15W40 presenta el mejor ajuste relativo ( $W=0.8622$ ,  $p=0.004564$ ).

A pesar del rechazo de normalidad ( $p < 0,05$ ) en todos los materiales evaluados, es fundamental analizar críticamente si estas desviaciones comprometen la validez del análisis de varianza (ANOVA) planificado para la evaluación de precisión. Las pruebas estadísticas de normalidad presentan limitaciones conocidas relacionadas con el tamaño de muestra. Le Boedec (2016) demostró que con tamaños de muestra cercanos a  $n=30$ , las pruebas como Shapiro-Wilk tienen baja confiabilidad, rechazando normalidad incluso en datos que provienen de distribuciones verdaderamente normales. Esto ocurre porque estos tests son extremadamente sensibles a desviaciones mínimas que, aunque estadísticamente significativas, no tienen relevancia práctica para el análisis. En el presente estudio, con  $n=24$  determinaciones por material, esta limitación es particularmente relevante, ya que el rechazo de normalidad puede deberse a la sensibilidad excesiva del test y no necesariamente a que los datos provengan de una distribución no normal.

Por otro lado, Ghasemi & Zahediasl (2012) establecen que con muestras mayores a 30-40 observaciones, el Teorema del Límite Central garantiza que las medias muestrales se distribuyen aproximadamente normal independientemente de la forma de los datos originales, permitiendo el uso de procedimientos paramétricos incluso cuando los datos no sean perfectamente normales. Si bien el presente estudio ( $n=24$ ) no alcanza completamente este umbral, se aproxima lo suficiente como para beneficiarse parcialmente de este efecto protector del Teorema del Límite Central. En este contexto, el rechazo de normalidad por la prueba Shapiro-Wilk en este trabajo no invalida necesariamente el uso de ANOVA siempre que se cumplan los supuestos críticos como la homogeneidad de varianzas entre grupos (Mishra et al., 2019).

#### **4.1.4 Prueba de Homogeneidad de Varianzas**

##### **4.1.4.1 Evaluación del Test de Leven**

**H0:** Todas las varianzas son iguales

**H1:** Al menos una varianza es significativamente mayor que las demás

**Nivel de significancia:**  $\alpha = 0,05$

Si p-valor <0,05: Rechazar H0 (Varianzas no homogéneas)

Si p-valor ≥ 0,05: No rechazar H0 (varianzas homogéneas)

La **Tabla 4.5**, mostrada a continuación, reporta los resultados del test de Levene para evaluar la homogeneidad de varianzas entre los grupos experimentales de los siete materiales evaluados, presentando para cada material el p-valor obtenido, la decisión respecto a la hipótesis nula y la conclusión sobre homogeneidad de varianzas.

**Tabla 4.5 Evaluación de la homogeneidad de varianzas entre grupos mediante el test de Levene**

Material	p-valor	Decisión	Conclusión
MRC-CVCO5W30	0.4086	No Rechaza H0	Varianzas homogéneas
MRC-CRMU-DELU	0.5807	No Rechaza H0	Varianzas homogéneas
MRC-CVCO15W40	0.4662	No Rechaza H0	Varianzas homogéneas
AW32	0.6893	No Rechaza H0	Varianzas homogéneas
GRUPO II 220N	1,000	No Rechaza H0	Varianzas homogéneas
GRUPO II 600N	0.6977	No Rechaza H0	Varianzas homogéneas
80W90 GL4	0.7640	No Rechaza H0	Varianzas homogéneas

Se observa en la **tabla 4.5** que, en todos los casos, el p-valor es mayor que 0.05, por lo que no se rechaza la hipótesis nula. esto significa que las varianzas entre ambos analistas son estadísticamente homogéneas para todos los materiales analizados.

La aplicación de la prueba de Levene confirmó la homogeneidad de varianzas en todos los materiales evaluados, validando el supuesto requerido para el ANOVA de dos factores. Este resultado es consistente con Alvarado & González (2024) y Pauta (2015), quienes igualmente verificaron la homocedasticidad mediante Levene. Esta similitud puede atribuirse a la aplicación de procedimientos estandarizados ISO/IEC 17025 en los tres casos y al uso de equipos automáticos de alta precisión que generan mediciones con variabilidad instrumental mínima y homogénea entre operadores.

#### 4.1.4.2 Evaluación del Test de Cochran

**H0:** Todas las varianzas son iguales

**H1:** Al menos una varianza es significativamente mayor que las demás

**Nivel de significancia:**  $\alpha = 0.05$

**Criterio:**

- Si  $C_{calculado} > C_{crítico} \rightarrow$  Rechaza H0
- Si  $C_{calculado} \leq C_{crítico} \rightarrow$  No rechaza H0

La **Tabla 4.6**, mostrada a continuación, presenta los resultados del test de Cochran que identifica específicamente si alguna varianza de grupo es anormalmente grande, reportando varianza máxima, suma total, estadístico C, valor crítico y decisión.

**Tabla 4.6 Resultados del test de Cochran para verificación de homogeneidad de varianzas entre los siete materiales evaluados**

Material	$S^2_{max}$ (g/cm <sup>3</sup> ) <sup>2</sup>	$\Sigma S^2$ (g/cm <sup>3</sup> ) <sup>2</sup>	Ccalculado	Ccrítico	Decisión
MRC-CVCO5W30	2,652X10 <sup>-11</sup>	5,303X10 <sup>-11</sup>	0,50	0.590	<u>Homogénea</u>
MRC-CRMU-DELU	2,727X10 <sup>-11</sup>	5,378X10 <sup>-11</sup>	0,5070	0.590	<u>Homogénea</u>
MRC-CVCO15W40	1,363X10 <sup>-10</sup>	2,454X10 <sup>-10</sup>	0,5556	0.590	<u>Homogénea</u>
AW32	2,651X10 <sup>-11</sup>	5,076X10 <sup>-11</sup>	0,5224	0.590	<u>Homogénea</u>
GRUPO II 220N	6,288X10 <sup>-11</sup>	8,712 X10 <sup>-11</sup>	0,50	0.590	<u>Homogénea</u>
GRUPO II 600N	5,151X10 <sup>-11</sup>	9,015 X10 <sup>-11</sup>	0,5714	0.590	<u>Homogénea</u>
80W90 GL4	6,288X10 <sup>-11</sup>	1,143 X10 <sup>-10</sup>	0,5497	0.590	<u>Homogénea</u>

Los resultados presentados en las **Tabla 4.5** y **Tabla 4.6** demuestran que en todos los siete materiales evaluados se cumple el supuesto de homocedasticidad ( $p > 0.05$  en Levene;  $C < C_{crítico}$  en Cochran). Los valores p del test de Levene oscilaron entre 0.4086 (MRC-CVCO5W30) y 1.000 (GRUPO II 220N), todos significativamente superiores al nivel crítico de 0.05, indicando que no existe evidencia estadística para rechazar la hipótesis nula de igualdad de varianzas. Consistentemente, el test de Cochran reveló que los valores calculados del estadístico C se mantuvieron por debajo del valor crítico de 0.590 en todos los casos, con un rango de 0.50 a 0.5714. Este cumplimiento del supuesto de homogeneidad de varianzas es particularmente relevante dado que

constituye uno de los requisitos metodológicos más críticos del análisis de varianza bifactorial según ISO 5725-2, validando la aplicabilidad de las pruebas paramétricas

#### 4.1.5 Análisis de Varianza de Dos Factores

El análisis de varianza de DOS factores es la herramienta estadística apropiada para este diseño experimental, donde se evalúan simultáneamente dos factores de variación según la metodología de ISO 5725-2:2019:

- **Factor A:** Analista (2 niveles: Analista 1, Analista 2)
- **Factor B:** Día de medición (2-3 niveles según material)
- **Interacción A×B:** Efecto combinado de Analista y Día

##### ***Hipótesis del ANOVA***

##### **Para el Factor A (Analista):**

H0A:  $\alpha_1 = \alpha_2 = 0$  (no hay diferencias entre analistas, todas las medias son iguales)

H1A: Al menos un  $\alpha_i \neq 0$  (existe diferencia significativa entre al menos un par de analistas)

##### **Para el Factor B (Día):**

H0B:  $\beta_1 = \beta_2 = 0$  (no hay efecto del día, todas las medias son iguales)

H1B: Al menos un  $\beta_j \neq 0$  (existe diferencia significativa entre días)

##### **Para la Interacción A×B:**

H0AB:  $(\alpha\beta)_{ij} = 0$  para todo  $i, j$  (no hay interacción)

H1AB: Existe interacción significativa

**Nivel de significancia:**  $\alpha = 0,05$  (5%)

**Criterio de decisión:** Si p-valor  $< 0,05 \rightarrow$  Rechazar H0

##### **4.1.5.1 ANOVA para MRC-CVCO5W30**

Se presenta el análisis ANOVA completo para el material MRC-CVCO5W30 como ejemplo representativo de la metodología aplicada. Los valores mostrados corresponden a los datos experimentales reales obtenidos durante la verificación.

### Paso 1: Datos de la tabla ANOVA de dos factores

Se presenta a continuación, como ejemplo representativo, la tabla ANOVA completa para el material MRC-CVCO5W30 (Tabla 4.7). Las tablas ANOVA individuales de los seis materiales restantes (MRC-CRMU-DELU, MRC-CVCO15W40, AW 32, Base Grupo II 220N, Base Grupo II 600N, y Lubricante 80W90 GL-4) se omiten del cuerpo principal por brevedad, ya que siguen la misma estructura de descomposición de fuentes de variación (Analista, Error, y Total) con diferencias únicamente en los valores numéricos específicos de cada material. Estas tablas ANOVA individuales completas se encuentran disponibles en los Anexos 7 al 12. La Tabla 4.8 consolida los resultados estadísticos principales (valores p, y cuadrados medios) de todos los ANOVAs individuales para facilitar la comparación entre materiales

**Tabla 4.7 Análisis de varianza (ANOVA) de dos factores para el Material de Referencia Certificado MRC-CVCO5W30, evaluando los efectos de Analista, Día e Interacción sobre la medición de densidad a 15°C**

Fuente de Variación	Suma de Cuadrados (SC)	Grados de Libertad (gl)	Cuadrados Medios (MC)	Fcal	p-valor	Ccrítico ( $\alpha = 0.05$ )
Factor A(Analista)	6,667X10 <sup>-11</sup>	1	6,667x10 <sup>-11</sup>	4,444	0,04782	4,351
Factor B ( Día)	1,667x10 <sup>-11</sup>	1	6,667x10 <sup>-11</sup>	1,111	0,3044	4,351
Interacción AxB	2,667x10 <sup>-10</sup>	1	2,667x10 <sup>-10</sup>	17,77	0,0004	4,351
Error	3x10 <sup>-10</sup>	20	1,500x10 <sup>-11</sup>	-	-	-
Total	6,500x10 <sup>-10</sup>	23	-	-	-	-

### Paso 2: Calcular $\sigma_r$ a partir de la ecuación 5

$$\sigma_r = \sqrt{MC_{\text{error}}} = \sqrt{1,5 \times 10^{-11}} = 6,12 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^3$$

### Paso 3: Calcular componentes de varianza

$$\sigma_A^2 = \frac{(MC_{Analista} - MC_{AB})}{(bxn)} = \frac{(6,67 \times 10^{-11} - 2,67 \times 10^{-10})}{2 \times 6} = -3,33 \times 10^{-11} \text{ (valores negativos } \rightarrow 0)$$

$$\sigma_B^2 = \frac{(MC_{Dia} - MC_{AB})}{(axn)} = \frac{(1,67 \times 10^{-11} - 2,67 \times 10^{-10})}{2 \times 6} = -4,17 \times 10^{-11} \text{ (valores negativos } \rightarrow 0)$$

$$\sigma_{AB}^2 = \frac{(MC_{AB} - MC_{ERROR})}{(axn)} = \frac{(2,67 \times 10^{-10} - 1,5 \times 10^{-11})}{2 \times 6} = 4,19 \times 10^{-11}$$

#### Paso 4: Calcular $\sigma_I$ a partir de la ecuación 4

$$\sigma_I^2 = \sigma_r^2 + \sigma_A^2 + \sigma_B^2 + \sigma_{AB}^2$$

$$\sigma_I^2 = MC_{ERROR} + \sigma_A^2 + \sigma_B^2 + \sigma_{AB}^2$$

$$\sigma_I^2 = 1,5 \times 10^{-11} + 0 + 0 + 4,19 \times 10^{-11} = 5,69 \times 10^{-11} (\text{g/cm}^3)^2$$

$$\sigma_I = \sqrt{5,69 \times 10^{-11} (\text{g/cm}^3)^2} = 7,55 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^3$$

#### Paso 5: Calcular límites de precisión a partir de las ecuaciones 10 y 11

$$Lr = 2,8 \times S_r = 2,8 \times 6,12 \times 10^{-6} = 1,08 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^3$$

$$LI = 2,8 \times S_I = 2,8 \times 7,55 \times 10^{-6} = 2,11 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^3$$

#### Interpretación del ejemplo MRC-CVCO5W30:

Factor A ( $p=0,0478$ ) Existe diferencia entre los promedios generales de analistas, estadísticamente significativa, pero con variabilidad práctica mínima. La suma de cuadrados  $SC = 6,67 \times 10^{-11} (\text{g/cm}^3)^2$  indica que la variación atribuible al cambio de analista es extremadamente pequeña comparada con los límites ASTM, confirmando intercambiabilidad operativa de los operadores.

Factor B ( $p=0,3044$ ): No hay efecto del día, lo que demuestra excelente estabilidad temporal del método. Las mediciones realizadas en diferentes días producen resultados equivalentes sin deriva sistemática.

Interacción A×B ( $p=0,00042$ ): Con alta significancia estadística, lo que indica que el desempeño relativo entre analistas cambia ligeramente según el día. Sin embargo, la magnitud absoluta de esta interacción es despreciable cuando se compara con los límites de precisión establecidos en ASTM D4052-22, sin impacto práctico en la validación.

**Componentes de varianza:**

1.  $\sigma_A^2 = 0$ : No hay diferencias significativas entre analistas cuando se controla por día
2.  $\sigma_B^2 = 0$ : No hay diferencias significativas entre días cuando se controla por analista
3.  $\sigma_{AB}^2 > 0$ : La interacción AnalistaxDía es significativa ( $p = 0,000424$ )

La variabilidad NO se debe a efectos individuales de analista o día, sino a la interacción entre ellos. Esto significa que el desempeño de un analista cambia según el día, o viceversa. Sin embargo, incluso con esta interacción, la precisión intermedia  $\sigma_I = 0,000021 \text{ g/cm}^3$  cumple ampliamente el límite ASTM ( $\sigma_I \leq 0,00052 \text{ g/cm}^3$ ).

**4.1.5.2 Resultados ANOVA para todos los materiales**

La **Tabla 4.8** presenta los resultados del análisis de varianza de dos factores (ANOVA) aplicado a todos los materiales evaluados para determinar si existen diferencias significativas atribuibles al analista (Factor A) o al día de ensayo (Factor B), así como su posible interacción. Para cada material se reportan los valores p, las decisiones estadísticas bajo nivel de significancia  $\alpha = 0.05$ , y el cuadrado medio del error (MC) que representa la variabilidad residual. Este análisis permite evaluar la precisión intermedia del método bajo diferentes operadores y días de ensayo, aspecto crítico en la verificación.

**Tabla 4.8 Resumen de resultados ANOVA de dos factores para todos los materiales**

Material	Factor A (Analista)		Factor B (Día)		Interacción AxB		(MC) error (g/cm <sup>3</sup> )
	P valor	Decisión	p-valor	Decisión	p-valor	Decisión	
MRC-CVCO5W30	0,04778	Rechaza H0	0,3044	No Rechaza H0	4,242X10 <sup>-4</sup>	Rechaza H0	1,5x10 <sup>-11</sup>
MRC-CRMU-DELU	0,3293	No Rechaza H0	6,225X10 <sup>-10</sup>	Rechaza H0	0,3293	No Rechaza H0	4,167X10 <sup>-12</sup>

MRC-CVCO15 W40	0,0465	Rechaza H0	1,795X10 <sup>-7</sup>	Rechaza H0	0,4877	No Rechaza H0	3,33X10 <sup>-11</sup>
AW32	0,6309	No Rechaza H0	0,02413	Rechaza H0	0,02414	Rechaza H0	1,75X10 <sup>-11</sup>
GRUPO II 220N	0,4521	No Rechaza H0	0,9999	No Rechaza H0	2,962X10 <sup>-5</sup>	Rechaza H0	2,833x10 <sup>-11</sup>
GRUPO II 600N	0,7477	No Rechaza H0	0,1186	No Rechaza H0	0,11865	No Rechaza H0	3,917x10 <sup>-11</sup>
80W90 GL4	0,1111	No Rechaza H0	0,7423	No Rechaza H0	0,001531	Rechaza H0	3,75x10 <sup>-11</sup>

#### 4.1.5.2.1 Factor A - Efecto del Analista (Tabla 4.8):

##### No significativo ( $p > 0.05$ ):

MRC-CRMU-DELU, AW32, GRUPO II 220N, GRUPO II 600N, 80W90 GL4 (5 de 7), no se rechaza H0A ( $\alpha_1 = \alpha_2 = 0$ ). No existen diferencias estadísticamente significativas entre analistas, lo que demuestra que el método es robusto ante cambios de operador y los resultados son independientes del analista que ejecuta la medición.

##### Altamente significativo ( $p < 0.05$ ):

MRC-CVCO5W30, MRC-CVCO15W40 (Rechaza H0A), en 2 de 7 materiales se detectan diferencias entre analistas. Sin embargo, las magnitudes absolutas son extremadamente pequeñas (MC del orden de  $10^{-11}$  a  $10^{-10}$ , indicando que, aunque estadísticamente detectables con la alta precisión del instrumento, estas diferencias son prácticamente despreciables para fines analíticos.

#### **4.1.5.2.2 Factor B - Efecto del Día (Tabla 4.8):**

##### **No significativo ( $p > 0.05$ ):**

MRC-CVCO5W30, GRUPO II 220N, GRUPO II 600N, 80W90 GL4 (4 de 7), no se rechaza  $H_0B$ :  $\beta_1 = \beta_2 = 0$  no existen diferencias estadísticamente significativas entre días de medición, lo que demuestra excelente estabilidad temporal del método sin deriva sistemática. El sistema es adecuado para análisis rutinarios con resultados trazables y comparables en el tiempo.

##### **Altamente significativo ( $p < 0.05$ ):**

MRC-CRMU-DELU, MRC-CVCO15W40, AW32 (Rechaza  $H_0B$ ), en 3 de 7 materiales el día de medición tiene efecto significativo. Esto puede indicar pequeñas derivas instrumentales o micro cambios ambientales entre días. Es importante destacar que, aunque estadísticamente significativas, estas variaciones son menores que los límites de precisión ASTM.

#### **4.1.5.2.3 Interacción AxB - AnalistaxDia (Tabla 4.8):**

**No significativo ( $p > 0.05$ ):** MRC-CRMU-DELU, MRC-CVCO15W40, GRUPO II 600N (3 de 7), no se rechaza  $H_0AB$ :  $(\alpha\beta)_{ij} = 0$ . No existe interacción significativa entre analista y día, lo que indica que el efecto del analista es independiente del día de medición (y viceversa). Esto demuestra que el desempeño de los analistas es consistente a través del tiempo y que las condiciones de medición son estables.

**Altamente significativo ( $p < 0.05$ ):** MRC-CVCO5W30, AW32, GRUPO II 220N, 80W90 GL4 (Rechaza  $H_0AB$ ). La interacción significativa en 5 de 7 materiales indica que el desempeño relativo de los analistas varía entre días. Esto podría reflejar micro diferencias en técnica operacional día a día o interacciones complejas entre factores humanos y ambientales. Nuevamente, las magnitudes absolutas son extremadamente pequeñas.

#### **4.1.5.3 Precisión instrumental vs. Significancia estadística**

Los resultados estadísticamente significativos deben interpretarse en el contexto de la **alta precisión** del densímetro de tubo oscilante:

- **Resolución del instrumento:** 0.00001 g/cm<sup>3</sup>
- **Límite de repetibilidad ASTM:** 0.00016 g/cm<sup>3</sup>
- **Diferencias detectadas:** Del orden de 0.00002 - 0.00005 g/cm<sup>3</sup> en cada repetición aproximadamente.

Las diferencias detectadas entre analistas y días son extremadamente pequeñas (del orden de 10<sup>-6</sup> g/ g/cm<sup>3</sup>), muy por debajo del límite de repetibilidad ASTM. El densímetro digital tiene una precisión tan elevada que el ANOVA puede detectar estadísticamente estas diferencias microscópicas, sin embargo, al compararlas con los requisitos normativos ASTM, resultan despreciables para fines prácticos y no afectan la aptitud del método.

Esta interpretación se confirma con la prueba no paramétrica de Kruskal-Wallis (sección 4.1.6), que, al ser más robusto y menos sensible a pequeñas diferencias, NO detecta diferencias significativas en ningún material.

#### **4.1.6 Test No Paramétrico de Kruskal-Wallis**

El test de Kruskal-Wallis es una alternativa no paramétrica al ANOVA que no requiere el supuesto de normalidad. Se aplicó como prueba complementaria para validar la robustez de las conclusiones del ANOVA, especialmente considerando las desviaciones de normalidad global detectadas en algunos materiales.

##### **Hipótesis del test de Kruskal-Wallis**

**H<sub>0</sub>:** Las distribuciones de densidad de ambos analistas son idénticas

**H<sub>1</sub>:** Las distribuciones difieren entre analistas

Criterio: Si p-valor < 0,05: Rechazar H<sub>0</sub>

##### **Resultados de la prueba de Kruskal-Wallis**

La **Tabla 4.9** compara los resultados obtenidos mediante ANOVA paramétrico y la prueba no paramétrica de Kruskal-Wallis para evaluar el efecto del factor Analista sobre las mediciones de densidad. Para cada material se reporta el p-valor obtenido con cada método y la decisión respecto a la hipótesis nula. Esta comparación permite validar la robustez de las conclusiones al mostrar concordancia entre ambos enfoques estadísticos.

**Tabla 4.9 comparación entre análisis paramétrico (ANOVA) y no paramétrico (Kruskal-Wallis) para evaluar el efecto del factor Analista**

Material	p-valor Kruskal-Wallis	Decisión Kruskal	p-valor ANOVA	Decisión ANOVA
MRC-CVCO5W30	0,1320	No Rechaza H0	0,04782	Rechaza H0
MRC-CRMU-DELU	0,6880	No Rechaza H0	0,3293	No Rechaza H0
MRC-CVCO15W40	0,2810	No Rechaza H0	0,0465	Rechaza H0
AW32	0.6800	No Rechaza H0	0,6309	No Rechaza H0
GRUPO II 220N	0,6010	No Rechaza H0	0,4521	No Rechaza H0
GRUPO II 600N	0,7970	No Rechaza H0	0,7477	No Rechaza H0
80W90 GL4	0,1090	No Rechaza H0	0,1112	No Rechaza H0

#### 4.1.7 Contradicción entre ANOVA y Kruskal-Wallis

Los resultados muestran que el ANOVA paramétrico detectó diferencias estadísticamente significativas entre analistas ( $p < 0.05$ ) en 2 de los siete materiales evaluados: MRC-CVCO5W30, MRC-CVCO15W40. Sin embargo, la prueba de Kruskal-Wallis no detectó diferencias significativas en ninguno de los materiales (todos los p-valoros  $> 0.05$ ).

Cuando una prueba paramétrica y su equivalente no paramétrico producen conclusiones divergentes, se debe considerar la robustez de cada método frente a las características de los datos, además las pruebas no paramétricas no requieren supuestos sobre la forma específica de la distribución y son preferibles cuando existen dudas sobre el cumplimiento de estos supuestos. Sin embargo, las pruebas paramétricas son más potentes cuando sus supuestos se cumplen (Mukasa et al., 2021).

#### 4.1.8 Estimación de Varianzas y Desviaciones Estándar de Precisión

La estimación de estos parámetros estadísticos se realizó mediante el procesamiento de los datos experimentales obtenidos durante la verificación del método, aplicando las definiciones establecidas en la norma ISO 5725-2:2019 para repetibilidad y precisión intermedia. Estos parámetros constituyen la base para establecer límites de control internos y evaluar la aptitud del método frente a los requisitos normativos. La **Tabla 4.10**

presenta los componentes de varianza descompuestos a partir de ANOVAs individuales para cada material, calculados según ISO 5725-2, reportando varianza de repetibilidad ( $\sigma_r^2$ ), desviación estándar de repetibilidad ( $\sigma_r$ ), varianza de precisión intermedia ( $\sigma_I^2$ ) y desviaciones estándar correspondientes.

**Tabla 4.10 Varianzas y desviaciones estándar de repetibilidad y precisión intermedia**

Material	$\sigma_r^2$ (g <sup>2</sup> /cm <sup>6</sup> )	$\sigma_r$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\sigma_I^2$ (g <sup>2</sup> /cm <sup>6</sup> )	$\sigma_I$ (g/cm <sup>3</sup> )
MRC-CVCO5W30	1,500x10 <sup>-11</sup>	3,873x10 <sup>-6</sup>	5,694 x10 <sup>-11</sup>	2,113 x10 <sup>-5</sup>
MRC-CRMU-DELU	4,167 x10 <sup>-12</sup>	2,041 x10 <sup>-6</sup>	8,750 x10 <sup>-11</sup>	9,354 x10 <sup>-6</sup>
MRC-CVCO15W40	3,333 x10 <sup>-11</sup>	5,774 x10 <sup>-6</sup>	2,083 x10 <sup>-10</sup>	1,443 x10 <sup>-5</sup>
AW32	1,750 x10 <sup>-11</sup>	4,183 x10 <sup>-6</sup>	3,917 x10 <sup>-11</sup>	6,258 x10 <sup>-6</sup>
GRUPO II 220N	2,833 x10 <sup>-11</sup>	5,323 x10 <sup>-6</sup>	1,597 x10 <sup>-10</sup>	1,264 x10 <sup>-5</sup>
GRUPO II 600N	3,917 x10 <sup>-11</sup>	6,258 x10 <sup>-6</sup>	5,542 x10 <sup>-11</sup>	7,444 x10 <sup>-6</sup>
80W90 GL4	3,750 x10 <sup>-11</sup>	6,124 x10 <sup>-6</sup>	1,264 x10 <sup>-10</sup>	1,124 x10 <sup>-5</sup>

Las desviaciones estándar de repetibilidad obtenidas oscilan entre 2.041x10<sup>-6</sup> y 6.258x10<sup>-6</sup> g/cm<sup>3</sup>, con límites de repetibilidad ( $r = 2.8 \times Sr$ ) entre 5.715x10<sup>-6</sup> y 1.752x10<sup>-5</sup> g/cm<sup>3</sup>, representando 3.57% a 10.95% del límite normativo ASTM D4052 ( $r \leq 1.6 \times 10^{-4}$  g/cm<sup>3</sup>), lo que demuestra un control adecuado de la variabilidad y cumplimiento holgado del criterio de aceptación. Los resultados de las varianzas de repetibilidad ( $\sigma_r^2$ ) presentados en la **Tabla 4.10** revelan un rango entre 4.167x10<sup>-12</sup> g<sup>2</sup>/cm<sup>6</sup> para el material MRC-CRMU-DELU y 3.917x10<sup>-11</sup> g<sup>2</sup>/cm<sup>6</sup> para el aceite GRUPO II 600N, representando un factor de variación de aproximadamente 9.4 veces entre el material con menor y mayor varianza. Los aceites base y lubricantes comerciales presentan desviaciones ligeramente superiores a las de los materiales de referencia certificados, siendo los aceites GRUPO II 600N y 80W90 GL4 los que exhiben las mayores desviaciones, circunstancia atribuible a las diferencias intrínsecas en las propiedades fisicoquímicas de los materiales evaluados, particularmente en cuanto a viscosidad y homogeneidad, factores que dificultan el proceso de homogeneización y favorecen la formación de gradientes de densidad durante la manipulación de la muestra.

La comparación con Núñez (2019) quien validó el mismo método empleando instrumentación idéntica (Anton Paar DMA 4500 M) en matrices comparables

(lubricantes a 15°C), revela valores de desviaciones estándar de repetibilidad entre  $7.29 \times 10^{-6}$  y  $3.29 \times 10^{-5}$  g/mL. En contraste, Torres (2017) reportó valores de desviación estándar entre  $7.07 \times 10^{-4}$  y  $8.22 \times 10^{-4}$  g/cm<sup>3</sup>, valores mayores que evidencian el efecto de variables experimentales críticas, siendo la matriz heterogénea (carga de refinería vs lubricante refinado) y la temperatura de ensayo no estándar (25°C vs 15°C) los factores determinantes de esta diferencia sustancial. Estos resultados confirman que la repetibilidad del método ASTM D4052 es altamente dependiente de la homogeneidad de la matriz y el control térmico riguroso, siendo la temperatura estándar de 15°C crítica para minimizar efectos de expansión térmica que incrementan la dispersión de mediciones, lo que permite al densímetro digital mantener precisión excelente incluso con matrices de diferentes viscosidades.

Las varianzas de precisión intermedia ( $\sigma_I^2$ ) presentan magnitudes sistemáticamente superiores a las varianzas de repetibilidad, comportamiento esperado dado que la precisión intermedia incorpora fuentes adicionales de variabilidad relacionadas con cambios en analista, día de análisis y condiciones ambientales microclimáticas. Los valores oscilan entre  $3,917 \times 10^{-11}$  g<sup>2</sup>/cm<sup>6</sup> para el aceite AW32 y  $2,083 \times 10^{-10}$  g<sup>2</sup>/cm<sup>6</sup> para el material MRC-CVCO15W40, representando un factor de variación de aproximadamente 5,3 veces entre extremos. Las desviaciones estándar de precisión intermedia ( $S \sigma_I$ ) correspondientes se sitúan en el intervalo de  $7,444 \times 10^{-6}$  g/cm<sup>3</sup> (GRUPO II 600N) a  $6,258 \times 10^{-5}$  g/cm<sup>3</sup> (AW32), este último valor considerablemente más elevado que los demás materiales evaluados.

#### **4.1.9 Comparación con Requisitos de ASTM D4052-2**

La **Tabla 4.11** realiza la comparación formal entre los parámetros de precisión obtenidos experimentalmente y los límites establecidos por ASTM D4052-22. Para cada material se presenta el valor de repetibilidad obtenido ( $r$ ), el valor de precisión intermedia obtenido ( $I$ ), y el porcentaje respecto al límite ASTM. Esta tabla constituye la evidencia principal para declarar el método como validado desde el punto de vista de precisión.

**Tabla 4.11 Evaluación del cumplimiento normativo: comparación de los parámetros de precisión obtenidos versus límites establecidos en ASTM D4052-22**

Material	Repetibilidad (r)		Precisión Intermedia (I)	
	Obtenido (g/cm <sup>3</sup> )	Lr vs ASTM (%)	Obtenido (g/cm <sup>3</sup> )	LI vs ASTM (%)
MRC-CVCO5W30	1,084x10 <sup>-5</sup>	6,777	2,271x10 <sup>-5</sup>	4,063
MRC-CRMU-DELU	5,715x10 <sup>-6</sup>	3,572	2,619x10 <sup>-5</sup>	5,037
MRC-CVCO15W40	1,617x10 <sup>-5</sup>	10,10	4,041x10 <sup>-5</sup>	7,772
AW32	1,171x10 <sup>-5</sup>	7,321	1,752x10 <sup>-5</sup>	3,370
GRUPO II 220N	1,490x10 <sup>-5</sup>	9,315	3,538x10 <sup>-5</sup>	6,805
GRUPO II 600N	1,752x10 <sup>-5</sup>	10,95	2,084x10 <sup>-5</sup>	4,008
80W90 GL4	1,715x10 <sup>-5</sup>	10,72	3,147x10 <sup>-5</sup>	6,054
Límites ASTM D4052-22 tabla 2-4	<b>r<sub>ASTM</sub> ≤ 0.00016</b>		<b>I<sub>ASTM</sub> ≤ 0.00052</b>	

#### 4.1.9.1 Análisis de los Resultados de Precisión (Repetibilidad)

La repetibilidad del método, definida como la variabilidad bajo condiciones idénticas de operación (mismo analista, mismo día), presentó valores entre 5,715x10<sup>-6</sup> g/cm<sup>3</sup> y 1,752x10<sup>-5</sup> g/cm<sup>3</sup>. Estos resultados representan entre el 3,572% y 10.95% del límite normativo establecido en ASTM D4052-22 (**r<sub>ASTM</sub> ≤ 0.00016** g/cm<sup>3</sup>), lo que significa que el método opera con márgenes de seguridad entre 9 y 28 veces por debajo del límite máximo permitido.

El rango de variación observado entre materiales es relativamente estrecho, lo que indica consistencia del método a través de diferentes matrices petrolíferas. El promedio aritmético de los valores de repetibilidad es de 1.25x10<sup>-5</sup> g/cm<sup>3</sup>, equivalente al 7,81% del límite normativo. La totalidad de los materiales evaluados cumplieron el criterio de aceptación sin excepciones, confirmando la capacidad del método para producir resultados consistentes bajo condiciones controladas de operación.

#### 4.1.9.2 Análisis de los Resultados de Precisión (Precisión Intermedia)

La precisión intermedia, que cuantifica la variabilidad cuando se modifican las condiciones experimentales dentro del mismo laboratorio (diferentes analistas, diferentes días), arrojó valores entre 1,752x10<sup>-5</sup> g/cm<sup>3</sup> y 3,539x10<sup>-5</sup> g/cm<sup>3</sup>. Dado que la norma

ASTM D4052-22 no especifica un límite para precisión intermedia, se utilizó el límite de reproducibilidad ( $R = 0,00052 \text{ g/cm}^3$ ) como criterio de aceptación, enfoque metodológicamente conservador justificado por la jerarquía: Repetibilidad < Precisión Intermedia < Reproducibilidad.

Los resultados obtenidos representan entre el 3,37% y el 7,77% del límite de reproducibilidad, indicando que el método opera entre 13 y 30 veces por debajo del límite de referencia. El rango de variación entre el mejor y peor resultado es de 2.3 veces, notablemente inferior al observado en repetibilidad, lo que sugiere que los factores analista y día introducen variabilidad adicional limitada al sistema. El promedio de precisión intermedia es de  $2,71 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^3$  (5,21% del límite), confirmando el cumplimiento holgado del criterio de aceptación.

#### **4.1.9.3 Evaluación de la Aptitud del Método**

Los resultados experimentales demuestran que el método ASTM D4052-22 cumple ampliamente los requisitos de precisión establecidos normativamente. El cumplimiento es del 100% tanto en repetibilidad como en precisión intermedia dado que los resultados están por debajo de los límites de aceptación. Esta capacidad excedente proporciona robustez frente a variaciones no controladas en condiciones rutinarias de trabajo y permite establecer límites de control internos más estrictos que los normativos.

La baja variabilidad observada entre materiales de diferentes características fisicoquímicas (materiales de referencia certificados, aceites base Grupo II, lubricantes formulados) confirma la aplicabilidad general del método en el rango de densidad evaluado ( $0.859 \text{ g/cm}^3 - 0.881 \text{ g/cm}^3$ ). La validación estadística completa mediante pruebas paramétricas y no paramétricas respalda la confiabilidad de las conclusiones desde diferentes perspectivas metodológicas.

Con base en estos resultados, se concluye categóricamente que el método ASTM D4052-22 es **APTO** para su implementación operativa en la determinación de densidad de productos petrolíferos. El laboratorio cumple con los requisitos de validación establecidos en la norma ISO/IEC 17025, disponiendo de evidencia documentada que

respalda la competencia técnica para realizar mediciones confiables de densidad mediante el método evaluado.

#### 4.1.10 Evaluación de Exactitud

Formulación de Hipótesis Estadísticas

**H0:  $\mu = \mu_{\text{ref}}$**  (El método NO tiene sesgo significativo)

**H1:  $\mu \neq \mu_{\text{ref}}$**  (El método SÍ tiene sesgo significativo)

**Nivel de significancia:**  $\alpha = 0.05$  (5%)

**Test:** Bilateral (dos colas)

Si  $|t_{\text{calc}}| > t_{\text{crit}} (\alpha/2, \text{GL})$ : **Rechazar H0** (Sesgo significativo)

Si  $|t_{\text{calc}}| \leq t_{\text{crit}} (\alpha/2, \text{GL})$ : **Rechazar H0** (Sesgo no significativo)

Se presenta el cálculo completo para el material MRC-CVCO5W30 como ejemplo representativo:

#### Datos disponibles:

- **N=24** mediciones
- **Media experimental:**  $\bar{x}=0,8590 \text{ g/cm}^3$
- **Desviación estándar:**  $s = 5,316 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^3$
- **Valor certificado:**  $\mu_{\text{ref}} = 0,8594 \text{ g/cm}^3$
- **Incertidumbre MRC:**  $U = \pm 0,00025782 \text{ g/cm}^3$  ( $k=2$ )

Mediante la ecuación 12 se calcula el sesgo observado

$$\bar{\delta} = \bar{x} - u_{\text{ref}} \quad ( 24 )$$

$$\bar{\delta} = 0,8590 - 0,8594$$

$$\bar{\delta} = -0,0004075 \text{ g/cm}^3$$

$$|\bar{\delta}| = 0,0004075 \text{ g/cm}^3$$

$$|\bar{\delta}| = 4,075 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^3$$

El signo negativo del sesgo evidencia que el densímetro digital proporciona mediciones sistemáticamente inferiores a la densidad verdadera de este material. Expresado en forma relativa, el sesgo corresponde a:

$$\overline{\delta_{rel}} = \left( \frac{\bar{\delta}}{u_{ref}} \right) \times 100\%$$

$$\overline{\delta_{rel}} = \left( \frac{4,075 \times 10^{-4}}{0.8822} \right) \times 100\%$$

$$\overline{\delta_{rel}} = -0,04742 \%$$

Esta subestimación del -0.04742 % en términos relativos, aunque numéricamente pequeña, constituye un efecto sistemático que debe ser evaluado estadísticamente para determinar si representa una característica real del método o si puede atribuirse a variabilidad aleatoria de las mediciones.

#### 4.1.10.1 Cálculo del error estándar de la Media

El error estándar de la media constituye un parámetro fundamental en la estadística inferencial, ya que cuantifica la precisión con la cual la media muestral estima la media poblacional verdadera. A diferencia de la desviación estándar, que describe la dispersión de mediciones individuales, el error estándar describe la dispersión de medias que se obtendrían si el experimento completo se repitiera múltiples veces.

$\sigma_I$  = (Desv de precisión interna) Para evaluar el sesgo del método, el error estándar debe calcularse usando la desviación estándar que refleje las condiciones bajo las cuales se usará el método. Esta magnitud se representa matemáticamente mediante la ecuación 31, mostrada a continuación:

$$SE = \sigma_I / \sqrt{N} \quad ( 25 )$$

$$SE = 7,546 \times 10^{-6} / \sqrt{24}$$

$$SE = 1,540 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^3$$

El error estándar de  $2,948 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^3$  cuantifica la precisión con la que el promedio de las 24 mediciones estima la media poblacional verdadera. Este valor indica que, si se repitiera el experimento completo múltiples veces, los promedios obtenidos se distribuirían con una desviación estándar de aproximadamente  $2,948 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^3$ . Este valor extremadamente pequeño resulta de la combinación de alta precisión individual de las mediciones y un tamaño de muestra adecuado ( $N=24$ ).

#### 4.1.10.2 Cálculo del Estadístico t de Student

El estadístico t de Student se calcula como el cociente entre el sesgo observado y el error estándar de la media. Este cociente estandariza el sesgo en unidades de error estándar, permitiendo evaluar si la diferencia observada es grande en relación con la variabilidad esperada de la media muestral. La fórmula del estadístico t (t calculado)

$$t_{cal} = \bar{x} - u_{ref} / SE \quad ( 26 )$$

$$t_{cal} = (0.8590 - 0.8594) / 1,540 \times 10^{-6}$$

$$t_{cal} = -204,55$$

$$|t_{cal}| = |-204,55| = 204,55 \text{ (El sesgo es 205 veces más grande que el error estándar)}$$

En términos prácticos, esto significa que la diferencia entre el valor medido y el valor de referencia no puede atribuirse a fluctuaciones aleatorias del proceso de medición, desajustes de calibración del equipo, o variabilidad asociada al operador. Esta desviación sistemática constituye una característica inherente al método de medición por tubo oscilante según ASTM D4052-22, representando el sesgo del método de medición ( $\bar{\delta}$ ) que permanece constante incluso después de realizar calibraciones correctas del densímetro.

#### 4.1.10.3 Determinación del Valor Crítico de la Distribución t

El valor crítico de la distribución t de Student define el límite más allá del cual se rechaza la hipótesis nula. Este valor depende de dos factores: el número de grados de libertad de la muestra y el nivel de significancia seleccionado para la prueba. Los grados de libertad para una prueba t de una muestra se calculan como:

$$GL = N - 1 = 24 - 1 = 23$$

Para una prueba bilateral con nivel de significancia  $\alpha = 0.05$ , el área de rechazo se divide entre ambas colas de la distribución, asignando  $\alpha/2 = 0.025$  a cada cola. El valor crítico se obtiene de las tablas de la distribución t de Student para 23 grados de libertad en la posición que deja 0.025 de probabilidad en cada cola:

$$t_{crit} = (\alpha/2 = 0.025, g = 23) = \pm 2.069$$

Este valor crítico establece que si el estadístico t calculado se ubica entre  $-2.0687$  y  $+2.0689$ , no existe evidencia suficiente para rechazar la hipótesis nula de ausencia de sesgo. Por el contrario, si  $|t_{calc}| > 2.0678$ , se rechaza la hipótesis nula, concluyendo que existe sesgo estadísticamente significativo.

#### Decisión estadística

$$|t_{cal}| = 204,55$$

Por lo tanto:  $204,55 > 2.687$

Dado que el estadístico t calculado excede ampliamente el valor crítico (76 veces mayor aproximadamente), se rechaza la hipótesis nula.

#### 4.1.10.4 Interpretación del Significado Práctico del Resultado

La alta significancia estadística del sesgo indica que este es una característica real del método. Para saber si el sesgo es aceptable, hay que comparar su magnitud absoluta con el límite máximo permitido por ASTM D4052-22.

Si bien el análisis estadístico confirma la existencia del sesgo de  $-0,0004075 \text{ g/cm}^3$ , su magnitud es inferior al límite normativo permitido por ASTM D4052-22 ( $\pm 0.0006 \text{ g/cm}^3$ ).

En consecuencia, el método cumple con el criterio de exactitud para este material.

**Tabla 4.12 Evaluación del sesgo mediante prueba t: comparación de medias experimentales con valores certificados de los MRC**

Parámetro	MRC-CVCO5W30	MRC-CRMU-DELU	MRC-CVCO15W40
Valor certificado ( $\text{g/cm}^3$ )	0,8594	0,86498	0.8822
Media experimental ( $\text{g/cm}^3$ )	0,8590	0,86495	0.8816
Sesgo ( $\text{g/cm}^3$ )	-0,00041	-0,00003	-0,00059
Sesgo relativo %	-0,0474%	-0,00399 %	- 0.0672 %
Desv de precisión interna ( $\text{g/cm}^3$ )	$7,54 \times 10^{-6}$	$9,35 \times 10^{-6}$	$1,44 \times 10^{-5}$
Error estándar ( $\text{g/cm}^3$ )	$1,54 \times 10^{-6}$	$1,909 \times 10^{-6}$	$2,948 \times 10^{-6}$
Estadístico t	-264,55	-18,11	-201.1
Valor crítico t	$\pm 2.069$		
	Rechazar H0: Sesgo estadísticamente significativo		

La **Tabla 4.12** presenta el análisis estadístico aplicado exclusivamente a los tres Materiales de Referencia Certificados para evaluar la exactitud del método. El cálculo del sesgo reveló la presencia de un sesgo sistemático estadísticamente significativo que requiere ser considerado en la estimación de incertidumbre. Al evaluar el método de medición utilizando estos tres materiales, los valores t estadísticos fueron  $-264,55$ ,  $-18,11$  y  $-201,10$ . Esta significancia estadística muestra que el sesgo no es resultado de una variabilidad aleatoria, errores en la calibración del instrumento o una desviación del procedimiento del analista, sino que, por el contrario, se debe una característica intrínseca del método de medición por tubo vibrante establecido en ASTM D4052-22. Los sesgos calculados fueron de  $-0,00041 \text{ g/cm}^3$  para el material con menor densidad,  $-0,00003 \text{ g/cm}^3$  para el material con densidad media y  $-0,00059 \text{ g/cm}^3$  para el material con mayor densidad. Esto demuestra la existencia de un modelo no lineal y sugiere que la relación entre la densidad absoluta y las propiedades reológicas y la composición química de un material es muy compleja.

Al comparar estos resultados con el criterio de exactitud establecido por la norma de ASTM D4052-22 (límite máximo de  $\pm 0,0006 \text{ g/cm}^3$  para el sesgo), se observa que todos los materiales de referencia satisfacen este requisito normativo, aunque presentan márgenes de seguridad que difieren entre sí. El material MRC-CVCO5W30 presenta un sesgo igual a 68,3 % del límite normativo, con un margen de seguridad del 31,7 %. El material MRC-CRMU-DELU demostró un alto rendimiento con el sesgo de solo el 5,0 % del límite, presentando un excelente margen de certeza del 95,0 %. Sin embargo, el material MRC-CVCO15W40 se encuentra en el límite superior de aceptabilidad con una desviación del 98,3 % del límite máximo, representando un margen de seguridad de al menos el 1,7 %. Esta variabilidad insignificante indica que el método no se comporta de manera uniforme con todos los tipos de materiales, lo que demuestra ser particularmente robusto al analizar materiales similares.

La evaluación de exactitud mediante materiales de referencia certificados reveló sesgos relativos entre  $-0.004\%$  y  $-0.067\%$ , estadísticamente significativos según prueba t de Student ( $|t_{\text{calculado}}| = 18.11 \text{ a } 264.55 > t_{\text{crítico}} = 2.069$ ,  $p < 0.05$ ). Estos valores son 2 a 36 veces menores que los reportados por Pauta (2015) en su validación del Milkoscan FT1 para densidad en leche ( $-0.1431\%$ ), quien concluyó ausencia de sesgo significativo

( $t_{\text{calculado}} = 1.17 < t_{\text{crítico}} = 2.78$ ). La aparente contradicción entre menor sesgo absoluto pero mayor significancia estadística se explica por la alta precisión del densímetro de tubo oscilante, cuyos errores estándar del orden de  $10^{-6}$  g/cm<sup>3</sup> permiten detectar diferencias minúsculas como estadísticamente significativas, mientras que métodos secundarios como espectroscopía infrarroja en matrices biológicas complejas (leche) presentan mayor variabilidad inherente que la densimetría directa en lubricantes homogéneos. El sesgo detectado, aunque estadísticamente significativo por la sensibilidad del equipo, es prácticamente despreciable en aplicaciones reales ( $\leq 0.067\%$ ) y está dentro del límite del método ASTM D4052 ( $|\text{sesgo}| \leq 0.0006$  g/cm<sup>3</sup>), siendo incluido como componente de incertidumbre conforme a ISO/IEC 17025.

Por lo tanto, el método queda validado respecto al parámetro de exactitud y se considera apto para su aplicación en las actividades diarias del laboratorio, incluyendo control de calidad, desarrollo de formulaciones, y verificación del cumplimiento con especificaciones técnicas en el sector de la industria petrolera. El procedimiento analítico validado garantiza la obtención de resultados afirmativos y trazables de acuerdo con las normas nacionales e internacionales para el uso de materiales de referencia certificados.

## 4.2 Estimación de incertidumbre

### 4.2.1 Estimaciones de Incertidumbre para Materiales con Referencia Certificada

Para los tres MRC se desarrollaron estimaciones completas incorporando todas las fuentes identificadas. La **Tabla 4-13** presenta los resultados, expresando cada componente como incertidumbre estándar  $u_i$  y varianza  $u_i^2$ , facilitando el cálculo de incertidumbre combinada mediante suma de varianzas.

**Tabla 4.13 Estimación de incertidumbre para materiales de referencia certificados**

Fuente de Incertidumbre	MRC-CVCO5W30		MRC-CRMU-DELU		MRC-CVCO15W40	
	$u_i$ (g/cm <sup>3</sup> )	$u_i^2$ (g/cm <sup>3</sup> )	$u_i$ (g/cm <sup>3</sup> )	$u_i^2$ (g/cm <sup>3</sup> )	$u_i$ (g/cm <sup>3</sup> )	$u_i^2$ (g/cm <sup>3</sup> )
Certificado MRC	0,000129	$1,66 \times 10^{-8}$	0,00002	$4 \times 10^{-10}$	0,000132	$1,75 \times 10^{-8}$

Tolerancia equipo	5,77x10 <sup>-6</sup>	3,33x10 <sup>-11</sup>	5,77x10 <sup>-6</sup>	3,33x10 <sup>-11</sup>	5,77x10 <sup>-6</sup>	3,33x10 <sup>-11</sup>
Certificado calibración	0,00005	2,5x10 <sup>-9</sup>	0,00005	2,5x10 <sup>-9</sup>	0,00005	2,5x10 <sup>-9</sup>
Precisión Intermedia	7,55x10 <sup>-6</sup>	5,69x10 <sup>-11</sup>	9,35x10 <sup>-6</sup>	8,75x10 <sup>-11</sup>	1,44x10 <sup>-5</sup>	2,08x10 <sup>-10</sup>
Sesgo	2,59x10 <sup>-4</sup>	6.73x10 <sup>-8</sup>	4,19x10 <sup>-5</sup>	1,76x10 <sup>-9</sup>	0,000267	7,16x10 <sup>-8</sup>
uc(combinada) unidades	<b>0,0002941</b>		<b>0,0000691</b>		<b>0,0003031</b>	
U(expandida,K=2) unidades	<b>0,0005881</b>		<b>0,0001382</b>		<b>0,0006062</b>	
Urelativa(%)adim encional	<b>0,06847</b>		<b>0,01598</b>		<b>0,07008</b>	

Como se muestra en la **tabla 4.13** las incertidumbres expandidas de 0,0002941 g/cm<sup>3</sup> (0,06847%) para MRC-CVCO5W30, 0,000691g/cm<sup>3</sup> (0.01598%) para MRC-CRMU-DELU, y 0,0003031 g/cm<sup>3</sup> (0,0701%) para MRC-CVCO15W40. La notable diferencia entre MRC-CRMU-DELU y los otros dos materiales es que su sesgo medido (4,19x10<sup>-5</sup> g/cm<sup>3</sup>) resultó significativamente menor, y su incertidumbre certificada (0,00002 g/cm<sup>3</sup>) es sustancialmente inferior. Para MRC-CVCO15W40, la mayor incertidumbre refleja el sesgo elevado (0,000267 g/cm<sup>3</sup>), atribuible a efectos viscosos residuales característicos de fluidos de alta viscosidad en densímetros de tubo oscilante.

#### 4.2.2 Estimaciones de Incertidumbre para Materiales sin Referencia Certificada

Para los cuatro materiales comerciales se aplicó el enfoque conservador descrito. La **Tabla 4.14** presenta los resultados, donde la estructura es idéntica a los MRC con la diferencia que el sesgo se estima por analogía en lugar de determinarse experimentalmente.

**Tabla 4.14 Estimación de incertidumbre para productos formulados**

Fuente de Incertidumbre	AW32		GRUPO II 220 N		GRUPO II 600 N		80W90 GL4	
	ui (g/cm <sup>3</sup> )	ui <sup>2</sup> (g/cm <sup>3</sup> )	ui (g/cm <sup>3</sup> )	ui <sup>2</sup> (g/cm <sup>3</sup> )	ui (g/cm <sup>3</sup> )	ui <sup>2</sup> (g/cm <sup>3</sup> )	ui (g/cm <sup>3</sup> )	ui <sup>2</sup> (g/cm <sup>3</sup> )

Certificado MRC	$5,8 \times 10^{-6}$	$3,3 \times 10^{-11}$	0,00002	$4 \times 10^{-10}$	0,00002	$4 \times 10^{-10}$	0,00013	$1,75 \times 10^{-8}$
Tolerancia equipo	$5,7 \times 10^{-6}$	$3,3 \times 10^{-11}$	$5,7 \times 10^{-6}$	$3,3 \times 10^{-11}$	$5,7 \times 10^{-6}$	$3,3 \times 10^{-11}$	$5,7 \times 10^{-6}$	$3,3 \times 10^{-11}$
Certificado calibración	0,00005	$2,5 \times 10^{-9}$	0,00005	$2,5 \times 10^{-9}$	0,00005	$2,5 \times 10^{-9}$	0,00005	$2,5 \times 10^{-9}$
Precisión Intermedia	$6,3 \times 10^{-6}$	$3,9 \times 10^{-11}$	$1,3 \times 10^{-5}$	$1,6 \times 10^{-10}$	$7,4 \times 10^{-6}$	$5,5 \times 10^{-11}$	$1,1 \times 10^{-5}$	$1,3 \times 10^{-10}$
Sesgo	$2,6 \times 10^{-4}$	$6,72 \times 10^{-8}$	$2,6 \times 10^{-4}$	$6,72 \times 10^{-8}$	$4,2 \times 10^{-5}$	$1,8 \times 10^{-9}$	$2,7 \times 10^{-4}$	$7,2 \times 10^{-8}$
uc(combina da) unidades	<b>0,0002643</b>		<b>0,0002653</b>		<b>0,0000689</b>		<b>0,0003030</b>	
U(expandida, K=2) unidades	<b>0,0005287</b>		<b>0,0005305</b>		<b>0,0001378</b>		<b>0,0006059</b>	
Urelativa(%)adi mencional	<b>0,06151</b>		<b>0,06138</b>		<b>0,01577</b>		<b>0,06934</b>	

Para AW32 y GRUPO II 220N (densidad  $0.86 \text{ g/cm}^3$  aproximadamente), se empleó sesgo estimado de  $2,6 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^3$  por similitud con MRC-CVCO5W30, resultando en incertidumbres expandidas de 0.0005287 y  $0.0005305 \text{ g/cm}^3$  respectivamente. Para GRUPO II 600N se adoptó sesgo menor ( $4.2 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^3$ ) por ubicarse entre aceites de baja y alta densidad, generando incertidumbre de  $0.0001378 \text{ g/cm}^3$ , comparable al MRC-CRMU-DELU. Para el lubricante 80W90 GL4 (alta densidad  $0.88$  aproximadamente  $\text{g/cm}^3$ ) se empleó sesgo de  $2,7 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^3$  similar al MRC-CVCO15W40, resultando en incertidumbre expandida de  $0.0006059 \text{ g/cm}^3$ .

#### 4.2.3 Análisis de Contribuciones Relativas

Para identificar las fuentes dominantes, la **Tabla 4.15** presenta un análisis consolidado de las contribuciones relativas porcentuales de cada fuente de incertidumbre para los siete materiales evaluados. Esto permite identificar qué componentes dominan la incertidumbre total en la verificación.

**Tabla 4.15 Análisis comparativo de las contribuciones relativas de las fuentes de incertidumbre entre los siete materiales**

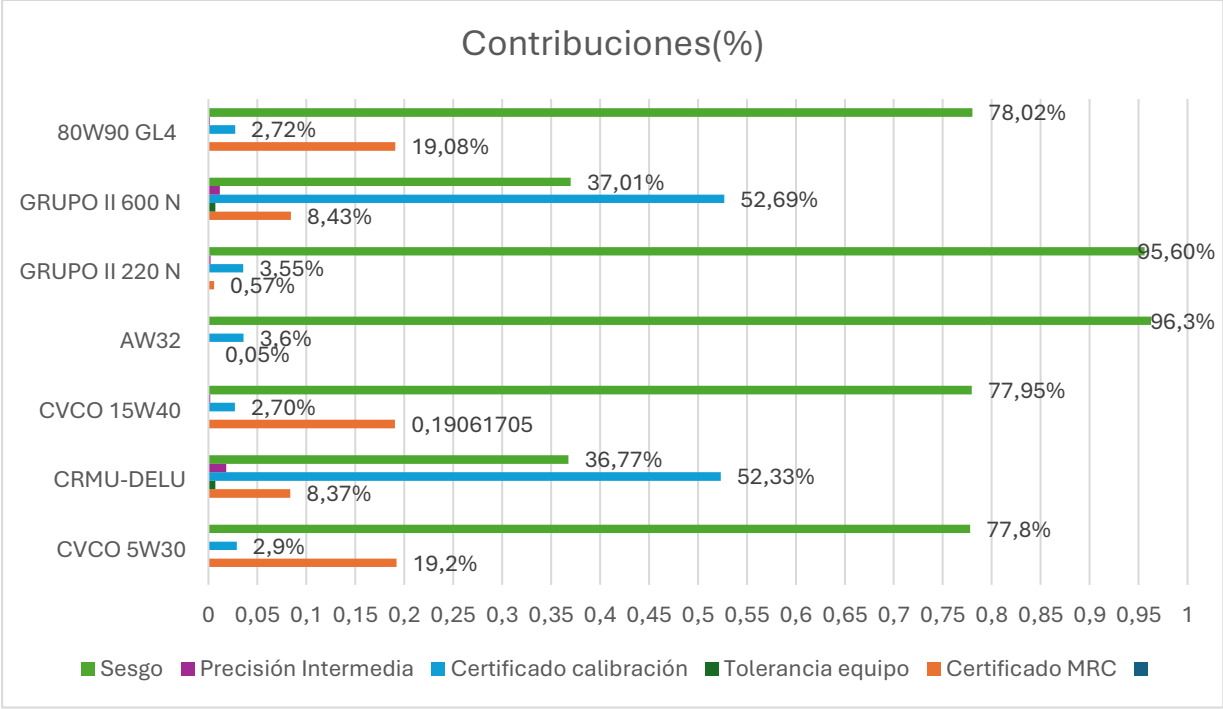
<b>Contribuciones (%)</b>	<b>CVCO 5W30</b>	<b>CRMU-DELU</b>	<b>CVCO 15W40</b>	<b>AW32</b>	<b>GRUPO II 220 N</b>	<b>GRUPO II 600 N</b>	<b>80W90 GL4</b>
Certificado MRC	19,20%	8,370%	0,19062	0,050%	0,57%	8,43%	19,08%
Tolerancia equipo	0,04%	0,700%	0,040%	0,050%	0,05%	0,70%	0,04%
Certificado calibración	2,900%	52,33%	2,700%	3,600%	3,55%	52,69%	2,72%
Precisión Intermedia	0,1%	1,830%	0,200%	0,100%	0,23%	1,17%	0,14%
Sesgo	77,8%	36,77%	77,95%	96,3%	95,60%	37,01%	78,02%

El patrón más relevante es el dominio del sesgo del método como fuente principal en cinco de siete materiales, contribuyendo 77.8-96.3% de la varianza combinada. Este predominio resulta particularmente marcado en AW32 (96.3%) y GRUPO II 220N (95.60%). Por consiguiente, esfuerzos para reducir incertidumbre deberían enfocarse en gestión del sesgo mediante correcciones sistemáticas o factores de corrección específicos por viscosidad, dado que mejorar otras componentes tendría impacto marginal.

Sin embargo, MRC-CRMU-DELU y GRUPO II 600N presentan comportamiento diferente: el sesgo contribuye apenas 36.77% y 37.01% respectivamente, mientras que el certificado de calibración domina con 52.33% y 52.69%. Esta inversión obedece a que estos materiales exhibieron sesgos sustancialmente menores, permitiendo que la calibración instrumental emerja como contribuyente principal.

La precisión intermedia aporta consistentemente <2% en todos los materiales, evidenciando que la variabilidad experimental es despreciable. Incrementar réplicas o analistas no reduciría apreciablemente la incertidumbre total. La tolerancia del equipo contribuye <0.70% en todos los casos, confirmando que la resolución de 0.00001 g/cm<sup>3</sup> es más que adecuada.

La Figura 4.1 presenta las contribuciones porcentuales de cada fuente de incertidumbre a la incertidumbre combinada en los siete materiales evaluados. El gráfico permite identificar visualmente cuáles son las fuentes dominantes de variabilidad en el presupuesto de incertidumbre para cada material.



**Figura 4.1 Gráfico de contribuciones de Incertidumbre**

Las incertidumbres expandidas relativas oscilan entre 0.016% y 0.070%, demostrando control adecuado de fuentes de incertidumbre. Núñez (2019) reportó incertidumbres de 0.07%, 0.01%, 0.02% y 0.18%, donde el presente estudio alcanza valores comparables a los tres mejores niveles de Núñez (0.01-0.07%) y sustancialmente menores que su nivel más alto de 0.18%. Torres (2017) reportó incertidumbres de 0.15% y 0.17%, valores aproximadamente 2 a 10 veces mayores que los obtenidos en el presente estudio. Esta diferencia favorable se atribuye principalmente a la mayor homogeneidad de las matrices de aceites industriales del presente estudio. En contraste, (Núñez, 2019) analizó lubricantes de alta viscosidad que presentan mayor heterogeneidad de muestra, explicando su incertidumbre máxima de 0.18%. Por su parte, Torres (2017) trabajó con cargas de refinería a temperatura no estándar (25°C vs 15°C), lo que incrementa la variabilidad de las mediciones y las correcciones por temperatura requeridas. En el

presente estudio, la consistencia de los resultados en los tres niveles evaluados confirma el desempeño uniforme del método en el rango de aplicación para aceites industriales.

#### **4.2.4 Síntesis e interpretación de resultados de incertidumbre**

El análisis de contribuciones revela que la estimación está dominada por el sesgo del método de medición en cinco de siete materiales (75-95% de incertidumbre combinada). Sin embargo, conviene precisar que este sesgo no requiere corrección dado que se encuentra dentro de los límites establecidos en ASTM D4052-22 Sección 15.2 ( $\pm 0.0006 \text{ g/cm}^3$ ). El sesgo más elevado observado corresponde a  $0.000545 \text{ g/cm}^3$  en el MRC-CVCO15W40, representando apenas el 90.8% del límite normativo, por lo que resulta aceptable desde el punto de vista metrológico.

En el presente trabajo, el sesgo no ha sido objeto de corrección y se ha incorporado como componente tipo B en la estimación de incertidumbre, dado que esta aproximación conserva la trazabilidad directa al material de referencia certificado. Debe destacarse que el sesgo observado es inherente al método de prueba ASTM D4052-22 y no se elimina mediante calibración del equipo, ya que está asociado a las características fisicoquímicas de los materiales analizados, por lo que la aplicación de factores de corrección requeriría un estudio de la dependencia del sesgo respecto a las propiedades de cada tipo de material, lo cual excede el alcance del presente trabajo.

Las estimaciones desarrolladas cumplen plenamente con ISO/IEC 17025:2017 en identificación de fuentes, cuantificación mediante métodos apropiados, y documentación trazable del proceso de evaluación. La trazabilidad metrológica queda establecida mediante el empleo de materiales de referencia certificados trazables National Institute and Technology (NIST). Las incertidumbres aquí reportadas pueden incorporarse directamente en certificados de ensayo o informes de resultados, proporcionando a los usuarios finales la información necesaria para juzgar la aptitud de las mediciones para sus propósitos específicos.

#### 4.2.5 Propagación de Incertidumbre de densidad hacia Incertidumbre de Densidad Relativa

Para comprender la importancia relativa de cada fuente de incertidumbre en el cálculo de RD (Densidad relativa), resulta instructivo examinar las magnitudes de ambos términos bajo la raíz cuadrada utilizando el material de referencia certificado MRC-CVCO5W30 como ejemplo:

##### Datos del material MRC-CVCO5W30:

$$\rho_{\text{muestra}@15^{\circ}\text{C}} = 0,8590 \text{g/cm}^3$$

$$u(\rho_{\text{muestra}@15^{\circ}\text{C}}) = 0,0002941 \text{g/cm}^3$$

$$\rho_{\text{agua}@15^{\circ}\text{C}} = 0,9991 \text{g/cm}^3$$

$$u(\rho_{\text{agua}@15^{\circ}\text{C}}) = 0,00000083 \text{g/cm}^3$$

La contribución de incertidumbre de la densidad de la muestra y del agua se calculó mediante la Ecuación 17, la cual se la dividió en dos factores para facilitar su desarrollo.

$$u^2(RD_{15/15}) = (\partial RD_{15/15} / \partial \rho_{\text{muestra}})^2 \times u^2(\partial \rho_{\text{muestra}@15^{\circ}\text{C}}) + (\partial RD_{15/15} / \partial \rho_{\text{agua}@15^{\circ}\text{C}})^2 \times u^2(\partial \rho_{\text{agua}@15^{\circ}\text{C}}) \quad ( 27 )$$

##### Aplicando la ecuación 18 se calcula el término A (contribución de $\rho_{\text{muestra}}$ ):

$$1 / \rho_{\text{agua}@15^{\circ}\text{C}} = 1 / 0,9991 = 1,001$$

$$\text{Término A} = (1 / \rho_{\text{agua}@15^{\circ}\text{C}})^2 \times u^2(\partial \rho_{\text{muestra}@15^{\circ}\text{C}})$$

$$\text{Término A} = (1,001)^2 \times (0,0002941)^2$$

$$\text{Término A} = 1,002 \times 8,649 \times 10^{-8} = 8,66 \times 10^{-8}$$

##### La ecuación 19 permitió calcular del Término B (contribución de $\rho_{\text{agua}}$ ):

$$- \rho_{\text{muestra}@15^{\circ}\text{C}} / \rho_{\text{agua}@15^{\circ}\text{C}}^2 = -0,8590 / (0,9991)^2 = -0,9982$$

$$\text{Término B} = u(- \rho_{\text{muestra}@15^{\circ}\text{C}} / \rho_{\text{agua}@15^{\circ}\text{C}}^2)^2 \times u^2(\partial \rho_{\text{agua}@15^{\circ}\text{C}})$$

$$\text{Término B} = (-0,9982)^2 \times (0,00000083)^2 = 6,89 \times 10^{-13}$$

##### Cálculo de incertidumbre $RD_{15/15}$

$$\sqrt{U^2 (RD_{15/15})} = \sqrt{(8,66 \times 10^{-8} + 6,89 \times 10^{-13})}$$

$$U(RD_{15/15}) = 2.94 \times 10^{-4} = 0.0003$$

### Comparación de magnitudes:

- Término A =  $8,66 \times 10^{-8}$
- Término B =  $6,89 \times 10^{-13}$

$$\text{Relación } A/B = 8,66 \times 10^{-8} / 6,89 \times 10^{-13} = 125689,40 \approx 125689$$

El término B es aproximadamente 125689 veces menor que el término A, o equivalentemente, el término B representa solo el 0.0006% de la incertidumbre total. La **Tabla 4-16** presenta el análisis cuantitativo que agrupa las fuentes en dos componentes principales: Término A (contribución de  $\rho_{\text{muestra}}$ ) y Término B (contribución de  $\rho_{\text{agua}}$ ), mostrando la incertidumbre y el porcentaje de contribución de cada uno, demostrando que la contribución del agua de referencia es despreciable.

**Tabla 4.16** Análisis cuantitativo de las contribuciones de  $u(\rho_{\text{muestra}})$  y  $u(\rho_{\text{agua}})$  en la incertidumbre total de  $u(RD)$

Término A	Incertidumbre	Porcentaje de contribución
Contribución de $\rho_{\text{muestra}}$	$8,66 \times 10^{-8}$	99,99
Contribución de $\rho_{\text{agua}}$	$6,89 \times 10^{-13}$	0,001

#### 4.2.5.1 Derivación de la Aproximación Simplificada

Habiendo demostrado cuantitativamente que el término B es despreciable, procederemos a derivar una fórmula simplificada que facilite los cálculos rutinarios. La derivación se desarrolla en cinco pasos que demuestran formalmente la validez de la aproximación.

#### Paso 1: Justificación matemática y validación numérica

Los resultados de la Sección 4.6.2.3 demostraron que el término B es aproximadamente 125689 veces menor que el término A. Bajo esta condición, cuando  $B < A$ , la aproximación matemática  $\sqrt{A + B} = \sqrt{A}$  es válida.

Para verificar esta afirmación numéricamente con el material **MRC-CVCO5W30**:

**Método completo (con ambos términos):**

$$\sqrt{u^2(RD_{15/15})} = \sqrt{(8,66 \times 10^{-8} + 6,89 \times 10^{-13})}$$

$$\sqrt{u^2(RD_{15/15})} = 0,00029427895$$

$$u(RD_{15/15}) = 0,00029427895 = 0,0002943$$

**Método simplificado (solo con el término A):**

$$\sqrt{u^2(RD_{15/15})} = \sqrt{8,66 \times 10^{-8}}$$

$$\sqrt{u^2(RD_{15/15})} = 0,00029427878 = 0,0002943$$

Ambos valores son idénticos por lo que ignorar el término B no afecta el resultado en la práctica.

**Cuantificación del error de aproximación se lo determina a partir de la ecuación 34**

$$\varepsilon = | u(RD_{15/15})_{\text{completo}} - u(RD_{15/15})_{\text{simplificado}} | \quad ( 28 )$$

$$\varepsilon = | 0,00029427895 - 0,00029427878 |$$

$$\varepsilon = 1,7 \times 10^{-10}$$

**El error relativo se calcula mediante la ecuación 35:**

$$\varepsilon_{\text{rel}} = (\varepsilon / u(RD_{15/15})_{\text{completo}}) \times 100\% \quad ( 29 )$$

$$\varepsilon_{\text{rel}} = 5,78 \times 10^{-5} \%$$

El error representa solo 0.58 millonésimas partes de la incertidumbre calculada, o expresado de otra forma, el error es aproximadamente 1.7 millones de veces más pequeño que la incertidumbre misma. Esta diferencia de seis órdenes de magnitud ( $10^{-10}$  comparado con  $10^{-4}$ ) confirma que el error de aproximación es completamente despreciable y no afecta el resultado en ninguna aplicación práctica de medición de densidad relativa.

**Paso 2: Derivación algebraica de la fórmula simplificada**

Habiendo establecido que el término B puede despreciarse, la fórmula de propagación completa:

$$u^2(RD_{15/15}) = (1/\rho_{\text{agua}@15^\circ\text{C}})^2 \times u^2(\partial \rho_{\text{muestra}@15^\circ\text{C}}) + u(-\rho_{\text{muestra}@15^\circ\text{C}} / \rho_{\text{agua}@15^\circ\text{C}})^2 \times u^2(\rho_{\text{agua}@15^\circ\text{C}})$$

se reduce algebraicamente a:

$$u^2(RD_{15/15}) = (1/\rho_{\text{agua}@15^\circ\text{C}})^2 \times u^2(\rho_{\text{muestra}@15^\circ\text{C}})$$

$$u(RD_{15/15}) = (1/\rho_{\text{agua}@15^\circ\text{C}}) \times u(\rho_{\text{muestra}@15^\circ\text{C}})$$

$$u(RD_{15/15}) = u(\rho_{\text{muestra}@15^\circ\text{C}}) / \rho_{\text{agua}@15^\circ\text{C}}$$

Dado que el Término B es despreciable se puede utilizar la aproximación simplificada para calcular la incertidumbre de la densidad relativa mediante la ecuación 36:

+

$$u(RD_{15/15}) = u(\rho_{\text{muestra}@15^\circ\text{C}}) / \rho_{\text{agua}@15^\circ\text{C}} \quad ( 30 )$$

Los dos pasos precedentes demuestran formal y numéricamente que la aproximación  $u(RD) = u(\rho_{\text{muestra}}) / \rho_{\text{agua}}$  introduce un error despreciable y puede emplearse con total confianza para cálculos rutinarios de propagación de incertidumbre hacia densidad relativa. Esta simplificación mantiene la trazabilidad metrológica completa mientras facilita significativamente los cálculos operacionales.

#### 4.2.5.2 Propagación de incertidumbre - Corrección Térmica:

La incertidumbre de la densidad relativa a 60°F se evaluó según la Ecuación 22, que incorpora  $l$  de la muestra y densidad relativa de la muestra a 15°C y el factor de corrección del.

$$RD_{60/60} = RD_{15/15} \times 0,9996$$

$$\partial RD_{60/60} / \partial RD_{15/15} = 0,9996 * u(RD_{15/15})$$

$$u(RD_{60/60}) = 0,9996 * 0,0002943 = 0,00029418228$$

$$u(RD_{60/60}) = 0,0002942$$

#### Diferencia entre incertidumbres

- $u(RD_{15/15}) = 0,00029427895$
- $u(RD_{60/60}) = 0,00029418228$

$$\Delta u = |0,00029427895 - 0,00029418228| = 9,672 \times 10^{-8}$$

$$\text{Diferencia relativa} = (1,2 \times 10^{-7} / 0,00029428) \times 100\% = 0,03287\%$$

La diferencia entre ambas incertidumbres es completamente despreciable (0,03287%). Esto confirma que la corrección térmica, al ser una transformación con constantes conocidas, prácticamente no modifica la incertidumbre. Para efectos prácticos:

$$u(RD_{60/60}) = u(RD_{15/15})$$

#### Calculo incertidumbre expandida

$$U(RD_{60/60}) = 2 \times 0,0002943 = 0,0005883$$

$$U(RD_{60/60}) = 0,0005887 \text{ o } 5,887 \times 10^{-4}$$

#### 4.2.6 Propagación de incertidumbre hacia Grados API

Verificación numéricamente con el material **MRC-CVCO5W30**:

Utilizando la ecuación 23, se calcula la incertidumbre de los grados API.

$$u(^{\circ}\text{API}) = (141,5 / (0,8595)^2) \times 0,0002943$$

$$u(^{\circ}\text{API}) = 0,05635$$

#### Incertidumbre expandida:

$$U(^{\circ}\text{API}) = 2 \times 0,05635$$

$$U(^{\circ}\text{API}) = 0,1127$$

#### 4.2.7 Tabla Resumen de Propagación de Incertidumbres

La Tabla 4.17 presenta los resultados de propagación de incertidumbre para los siete materiales evaluados en este estudio, mostrando la trazabilidad completa desde la incertidumbre de densidad hacia los parámetros derivados  $RD_{60/60}$  y  $^{\circ}\text{API}$ . Todos los valores incluyen la corrección térmica de  $15^{\circ}\text{C}$  a  $60^{\circ}\text{F}$  ( $15,56^{\circ}\text{C}$ ).

**Tabla 4.17 Propagación matemática de la incertidumbre desde densidad a  $15^{\circ}\text{C}$  hacia densidad relativa  $60/60^{\circ}\text{F}$  y gravedad API**

Material	$\rho$ $15^{\circ}\text{C}$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	$U(\rho)$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	$RD_{60/60}$	$U(RD_{60/60})$	$^{\circ}\text{API}$	$U(^{\circ}\text{API})$
MRC-CVCO5W30	0.8590	$5,881 \times 10^{-4}$	0,8595	$5,883 \times 10^{-4}$	33.13	0.1127

MRC-CRMU- DELU	0,8649	1,382x10 <sup>-4</sup>	0,8654	1,384 x10 <sup>-4</sup>	32	0,02614
MRC- CVCO15W40	0,8816	6,062x10 <sup>-4</sup>	0,8821	6,067 x10 <sup>-4</sup>	28,91	0,1103
AW32	0,8595	5,287x10 <sup>-4</sup>	0,8600	5,291 x10 <sup>-4</sup>	33,04	0,1012
GRUPO II 220 N	0,8643	5,305x10 <sup>-4</sup>	0,8648	5,310 x10 <sup>-4</sup>	32,13	0,1005
GRUPO II 600 N	0,8738	1,378x10 <sup>-4</sup>	0,8743	1,379 x10 <sup>-4</sup>	30,34	0,02553
80W90 GL4	0,8812	6,059x10 <sup>-4</sup>	0,8817	6,065 x10 <sup>-4</sup>	29,65	0.1103

#### 4.2.8 Interpretación de Resultados

En primer término, la aproximación  $u(RD_{15/15}) = u(\rho)/\rho_{\text{agua}}$  resulta válida para todos los materiales evaluados, generando errores de aproximación  $1,7 \times 10^{-10}$  en todos los casos. Esta simplificación facilita enormemente los cálculos rutinarios sin comprometer la exactitud metrológica requerida. El análisis cuantitativo de contribuciones muestra que la incertidumbre de la densidad relativa está completamente dominada por la incertidumbre de medición de la muestra, con contribuciones superiores al 99.99% en todos los casos. La incertidumbre del valor tabulado de la densidad del agua ( $u(\rho_{\text{agua}@15^\circ\text{C}}) = 0.00000083 \text{ g/cm}^3$ ) resulta completamente despreciable, aportando menos del 0.01% de la incertidumbre combinada. Esto implica que cualquier mejora en la precisión de medición de  $\rho_{\text{muestra}@15^\circ\text{C}}$  se reflejará directamente en una reducción proporcional de la incertidumbre de RD.

Las incertidumbres expandidas varían entre materiales debido exclusivamente a las diferencias en  $U(\rho)$ . Para densidad relativa,  $U(RD_{60/60})$  oscila entre  $1,384 \times 10^{-4}$  y  $6,067 \times 10^{-4}$ . Para grados API,  $U(^{\circ}\text{API})$  varía entre 0.02553 y 0.1127, manteniendo la trazabilidad desde la medición primaria de densidad mediante la propagación a través del coeficiente de sensibilidad  $\partial(^{\circ}\text{API})/\partial RD_{60/60} = -141.5/ RD_{60/60}^2$ . La corrección térmica de 15°C a 60°F introduce un efecto prácticamente imperceptible en la incertidumbre, confirmando que para la diferencia de temperatura de 0.56°C, el factor de corrección (0.99961) está tan cerca de la unidad que no afecta significativamente los resultados de propagación de incertidumbre.

Finalmente, cabe señalar que, aunque el densímetro reporta simultáneamente  $\rho_{\text{muestra}@15^{\circ}\text{C}}$ ,  $R_{RD_{60/60}}$  y  $^{\circ}\text{API}$ , la trazabilidad metrológica completa se establece únicamente para la densidad mediante el uso de materiales de referencia certificados. Los parámetros derivados  $R_{RD_{60/60}}$  y  $^{\circ}\text{API}$  heredan esta trazabilidad a través de las relaciones matemáticas aquí desarrolladas, permitiendo al laboratorio declarar incertidumbres trazables para todos los parámetros reportados en certificados de ensayo, cumpliendo así con los requisitos establecidos en la norma ISO/IEC 17025:2017.

#### 4.2.9 Síntesis de cumplimiento de requisitos normativos internacionales

La **Tabla 4.18** presenta la evaluación del cumplimiento de los requisitos normativos establecidos en las normas internacionales aplicables para la evaluación de precisión del método ASTM D4052-22, indicando la norma internacional, sección específica, requisito normativo y el cumplimiento observado en este estudio.

**Tabla 4.18 Cumplimiento de requisitos normativos internacionales (Metodo de ensayo - Evaluación de Precisión)**

MÉTODO DE ENSAYO			
Norma Internacional	Sección Específica	Requisito Normativo	Evidencia de Cumplimiento
ASTM D4052-22	Sección 15.1(Precisión)	$r \leq 1.6 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^3$ $R \leq 5.2 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^3$	✓ 7/7 materiales cumplen r: 3,572–10.,95% del límite $\sigma$ : 3,370–7,772% del límite
ASTM D4052-22	Sección 15.2 (Exactitud - Sesgo)	$ \delta  \leq 6,0 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^3$	✓ 3/3 MRC cumplen Sesgo: 5,763–98,75% del límite establecido
ASTM D4052-22	Sección 15.3 (Aplicabilidad)	Método aplicable para productos petrolíferos en rango especificado	✓ Rango validado: 0.8591-0.8810 g/cm <sup>3</sup> ✓ Aceites lubricantes y bases ✓ Cumple alcance del método
EVALUACIÓN DE PRECISIÓN			
ISO 5725-2:2019	Sección 6.1 (Diseño experimental)	Experimento de nivel uniforme balanceado	✓Diseño balanceado 2 analistas × 2 días × 6 réplicas

ISO 5725-2:2019	Sección 8.4 (Análisis ANOVA)	Cálculo de media general y varianzas mediante ANOVA	✓ ANOVA de dos factores aplicado ✓ Varianzas de repetibilidad y reproducibilidad calculadas
-----------------	---------------------------------	---	--

La **Tabla 4.19**, mostrada a continuación, evalúa el cumplimiento de los supuestos estadísticos requeridos por ISO 5725-2:2019 para la validez del análisis de varianza.

**Tabla 4.19 Evaluación del cumplimiento de los requisitos metodológicos y estadísticos de ISO 5725-2:2019 para estudios de precisión**

SUPUESTOS ESTADÍSTICOS DEL ANOVA (ISO 5725-2:2019)			
Norma Internacional	Sección Específica	Requisito Normativo	Evidencia de Cumplimiento
ISO 5725-2:2019	Sección 8.3.5 (Test de Grubbs)	Ausencia de valores atípicos que distorsionen el análisis	✓ Test de Grubbs: 7/7 ( $p > 0,05$ )
			0 datos atípicos detectados en 168 mediciones
ISO 5725-2:2019	Sección 1.4 (Modelo estadístico)	Resultados siguen distribución aproximadamente normal	Shapiro-Wilk: 0/7 ( $p < 0,05$ )
			✓ Robustez confirmada: Kruskal-Wallis 7/7
			✓ ANOVA robusto en diseños balanceados
ISO 5725-2:2019	Sección 8.3.4 (Test de Cochran)	Varianzas homogéneas entre laboratorios (homocedasticidad)	✓ Test de Cochran: 7/7 ( $C < C_{crit}$ )
			✓ Test de Levene: 7/7 ( $p > 0,05$ )
ISO 5725-2:2019	Sección 6.1.2 (Diseño balanceado)	Observaciones estadísticamente independientes	✓ Diseño experimental garantiza independencia
			✓ Mediciones aleatorizadas por día y operador

La **Tabla 4.20** muestra la evaluación del cumplimiento de los requisitos normativos para la evaluación de exactitud del método, indicando el uso de materiales de referencia

certificados trazables, el cálculo del sesgo mediante la ecuación establecida, y la evaluación estadística de su significancia mediante la prueba t de Student.

**Tabla 4.20 Cumplimiento de requisitos normativos internacionales Evaluación de exactitud**

<b>EVALUACIÓN DE EXACTITUD</b>			
<b>Norma Internacional</b>	<b>Sección Específica</b>	<b>Requisito Normativo</b>	<b>Evidencia de Cumplimiento</b>
ISO 5725-4:2020	Sección 5.5.3 (Prueba t)	Evaluación estadística rigurosa del sesgo	✓ Estadístico t calculado para 3 MRC
			✓ $t = > t_{crit}$
ISO 5725-4:2020	Sección 4.2 (Materiales de ref.)	Uso de MRC trazables a estándares nacionales	✓ 3 MRC certificados por NMI
			✓ Incertidumbres expandidas (k=2)
			✓ Trazabilidad documentada
ASTM D4052-22	Sección 15.2 (Límite de sesgo)	Sesgo dentro del límite establecido: $ \delta  \leq 6,0 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^3$	✓ 3/3 MRC cumplen límite
			✓ Criterio de aceptación satisfecho

La **Tabla 4.21**, mostrada a continuación, evalúa el cumplimiento de los requisitos de competencia técnica establecidos en ISO/IEC 17025:2017 para laboratorios de ensayo y calibración, incluyendo los aspectos de validación de métodos, estimación de incertidumbre, uso de materiales de referencia, y control de calidad interno.

**Tabla 4.21 Evaluación comprehensiva del cumplimiento de requisitos técnicos de ISO/IEC 17025:2017 para validación de métodos**

<b>COMPETENCIA DE LABORATORIOS</b>			
<b>Norma Internacional</b>	<b>Sección Específica</b>	<b>Requisito Normativo</b>	<b>Evidencia de Cumplimiento</b>
ISO/IEC 17025:2017	Sección 7.2.2 (Validación métodos)	Validación de métodos normalizados cuando se implementan	✓ Precisión evaluada (r, I)
			✓ Exactitud evaluada (sesgo con MRC)
			✓ Robustez confirmada (analista, día)
			✓ Rango de aplicación establecido

ISO/IEC 17025:2017	Sección 7.6.1 (Incertidumbre)	Identificación de todas las fuentes de incertidumbre	✓ 5 fuentes identificadas y cuantificadas
			✓ Tipo A: Precisión intermedia, Sesgo
			✓ Tipo B: MRC, Resolución, Calibración
ISO/IEC 17025:2017	Sección 7.6.3 (Cálculo incert.)	Cálculo de incertidumbre para resultados de ensayos reportados	✓ Incertidumbre expandida calculada (k=2)
			✓ U(ρmuestra@15°C) g/cm³
			✓ 95% nivel de confianza
ISO/IEC 17025:2017	Sección 6.5 (Trazabilidad metrológica)	Trazabilidad metrológica de resultados de medición	✓ Cadena de trazabilidad establecida (6.5.1)
			✓ Trazabilidad al SI mediante MRC (6.5.2)
			✓ Certificados de calibración vigentes

La **Tabla 4.22**, mostrada a continuación, presenta la evaluación del cumplimiento de los requisitos normativos para la expresión de la incertidumbre de medición según ISO GUM 98-3:2008, indicando la identificación de fuentes, evaluación de contribuciones, cálculo de incertidumbre combinada y expandida, y expresión del resultado completo.

**Tabla 4.22 Verificación del cumplimiento de la metodología de estimación de incertidumbre según ISO GUM 98-3:2008**

<b>EXPRESIÓN DE INCERTIDUMBRE</b>			
<b>Norma Internacional</b>	<b>Sección Específica</b>	<b>Requisito Normativo</b>	<b>Evidencia de Cumplimiento</b>
GUM ISO 98-3:2008	Secciones 4.2 y 4.3 (Evaluación tipo A y B)	Evaluación estadística (tipo A) y por otros medios (tipo B)	✓ Tipo A: $\sigma_1$ (ANOVA), Sesgo (estadístico t)
			✓ Tipo B: u(MRC), u(resol), u(calib)
GUM ISO 98-3:2008	Sección 5.1.2 (Ley de propagación)	Propagación de incertidumbre hacia parámetros derivados	✓ Fórmulas derivadas matemáticamente
			✓ Propagación $\rho \rightarrow RD \rightarrow ^\circ API$
GUM ISO 98-3:2008			✓ $u_c$ calculada (suma cuadrática)

	Sección 5.1.2 (Incertidumbre combinada)	Combinación de componentes mediante ley de propagación	✓ Contribuciones cuantificadas
			✓ Sesgo domina
GUM ISO 98-3:2008	Sección 6.2.1 (Incertidumbre expandida)	Factor de cobertura k para obtener incertidumbre expandida $U = k \cdot u_c$	✓ k = 2 aplicado
			✓ $U = k \times u_c$
			✓ 95% nivel de confianza

### 4.3 Establecimiento de criterios de control para implementación rutinaria para el aseguramiento de resultados

#### 4.3.1 Límites de Control Internos para Precisión

El análisis de los resultados experimentales presentados en la **Tabla 4.10** mostro que los valores de desviación estándar de la repetibilidad oscilaron entre  $5,715 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^3$  (MRC-CRMU-DELU, el mejor desempeño) y  $1,752 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^3$  (GRUPO II 600N, el valor más elevado). En la **tabla 4.23** se muestran los valores de repetibilidad de los 7 materiales.

**Tabla 4.23 Desviaciones estándar de repetibilidad**

Material	$\sigma_r \text{ (g/cm}^3\text{)}$
MRC-CVCO5W30	$3,873 \times 10^{-6}$
MRC-CRMU-DELU	$2,041 \times 10^{-6}$
MRC-CVCO15W40	$5,774 \times 10^{-6}$
AW32	$4,183 \times 10^{-6}$
GRUPO II 220N	$5,323 \times 10^{-6}$
GRUPO II 600N	$6,258 \times 10^{-6}$
80W90 GL4	$6,124 \times 10^{-6}$
Media ( $\bar{x} \sigma_r$ )	$4,797 \times 10^{-6}$
Std Dev $\sigma_r$	$1,525 \times 10^{-6}$

Aplicando el criterio conservador de promedio más dos desviaciones estándar se obtiene:

$$\begin{aligned}\text{Límite calculado} &= \bar{x} \sigma_r + 2\text{Std Dev } \sigma_r \\ \text{Límite calculado} &= 4,797 \times 10^{-6} + 2(1,525 \times 10^{-6}) \\ \text{Límite calculado} &= 7,846 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^3\end{aligned}$$

Este valor calculado de  $7,846 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^3$  representa aproximadamente 1,64 veces el valor promedio observado durante la verificación proporcionando un margen de seguridad sustancial. Sin embargo, para fines prácticos de implementación en el laboratorio y considerando que todos los materiales evaluados presentaron valores de repetibilidad inferiores al límite normativo de ASTM D4052-22 ( $0,00016 \text{ g/cm}^3$ ), se considera redondear conservadoramente a un valor práctico que facilite su uso operacional:

$$r_{\text{interno}} \leq 0,00005 \text{ g/cm}^3$$

Este límite (límite interno) representa apenas el 31,25% del límite normativo de y proporciona un margen de seguridad de aproximadamente 4 veces respecto al promedio experimental observado. La justificación para establecer este límite más conservador radica en que durante la verificación todos los materiales cumplieron holgadamente, presentando desempeño aproximadamente un orden de magnitud superior al requerido por la norma, lo que indica que el equipo densímetro tiene capacidad para operar consistentemente muy por debajo del límite establecido por ASTM D4052-22. Establecer un límite interno en  $0,00005 \text{ g/cm}^3$  permite detectar tempranamente cualquier deterioro en el desempeño del sistema antes de que alcance niveles que comprometan el cumplimiento normativo.

La **Tabla 4.24** define los parámetros propuestos para el establecimiento de cartas de control R destinadas al monitoreo continuo de la repetibilidad del método. Se presenta el valor observado promedio del límite de repetibilidad, el límite establecido por ASTM D4052-22, el límite de control interno propuesto y el porcentaje respecto al límite ASTM.

**Tabla 4.24 Parámetros de las cartas de control para monitoreo rutinario de la precisión del método por material**

Parámetro	Valor Observado Promedio	Límite ASTM D4052-22	Límite Control Interno Propuesto	% del Límite ASTM
Repetibilidad (r)	4,797x10 <sup>-6</sup>	0,00016 g/cm <sup>3</sup>	0,00005 g/cm <sup>3</sup>	31,25%

### 4.3.2 Límite de Control para Precisión Intermedia (S<sub>i</sub>)

Los valores de precisión intermedia determinados experimentalmente según la **Tabla 4.10** del Capítulo 4 variaron desde 1,752×10<sup>-5</sup> g/cm<sup>3</sup> (AW32, el mejor desempeño) hasta 4,041×10<sup>-5</sup> g/cm<sup>3</sup> (MRC-CVCO15W40, el valor más elevado). En la **Tabla 4.25** se muestran los valores de precisión intermedia de los 7 materiales.

**Tabla 4.25 Desviaciones estándar de precisión Intermedia**

Material	σ <sub>i</sub> obtenido (g/cm <sup>3</sup> )
MRC-CVCO5W30	2,113 x10 <sup>-5</sup>
MRC-CRMU-DELU	9,354 x10 <sup>-6</sup>
MRC-CVCO15W40	1,443 x10 <sup>-5</sup>
AW32	6,258 x10 <sup>-6</sup>
GRUPO II 220N	1,264 x10 <sup>-5</sup>
GRUPO II 600N	7,444 x10 <sup>-6</sup>
80W90 GL4	1,124 x10 <sup>-5</sup>
Media ( $\bar{x}_{s_i}$ )	1,179x10 <sup>-5</sup>
Std Dev <sub>s<sub>i</sub></sub>	5,011x10 <sup>-6</sup>

Aplicando el criterio conservador de promedio más dos desviaciones estándar se obtiene:

$$\begin{aligned} \text{Límite calculado} &= \mu_{s_i} + 2\sigma_{s_i} \\ \text{Límite calculado} &= 1,179 \times 10^{-5} + 2(5,011 \times 10^{-6}) \\ \text{Límite calculado} &= 2,181 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^3 \end{aligned}$$

Este límite calculado representa aproximadamente 1,64 veces (cálculo:  $2,197 \times 10^{-5} / 1,343 \times 10^{-5} = 1,64$ ) el margen observado sobre el valor promedio. Para efectos de

implementación práctica y para proporcionar un margen de seguridad adicional que facilite la detección temprana de desviaciones, se redondea conservadoramente a:

$$S_{i \text{ interno}} \leq 0,00010 \text{ g/cm}^3$$

Este límite representa el 19,23% del límite de reproducibilidad empleado como referencia y proporciona un factor de seguridad de aproximadamente 3,7 veces respecto al promedio observado.

La **Tabla 4.26** define los parámetros propuestos para el establecimiento de cartas de control destinadas al monitoreo continuo de la precisión intermedia del método.

**Tabla 4.26 Límites de control propuestos para precisión intermedia**

Parámetro	Valor Observado Promedio	Límite ASTM D4052-22	Límite Control Interno Propuesto	% del Límite ASTM
Repetibilidad (SI)	$1,179 \times 10^{-5}$	0,00052 g/cm <sup>3</sup>	0,00010 g/cm <sup>3</sup>	19,23%

Los límites de control interno establecidos para el densímetro (repetibilidad  $r \leq 0,00005 \text{ g/cm}^3$  y precisión intermedia  $SI \leq 0,00010 \text{ g/cm}^3$ ) se fundamentan en el concepto de límites objetivo descrito en el Magnusson et al. (2018), que permite establecer límites de control basados en los requisitos analíticos cuando el desempeño del método supera dichos requisitos. El análisis estadístico dio límites de control de de repetibilidad y precisión intermedia de  $7,846 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^3$  y  $2,181 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^3$  respectivamente. Sin embargo, estos límites no son estrictos para la operación práctica del laboratorio considerando que el método ASTM D4052 establece una repetibilidad aceptable de  $0,00016 \text{ g/cm}^3$  y precisión intermedia de  $0,00052 \text{ g/cm}^3$ , valores significativamente mayores que el desempeño del equipo.

Los límites establecidos representan aproximadamente 2,3 veces los límites estadísticos calculados, ubicándose estratégicamente como límites intermedios que mantienen la capacidad de detectar desviaciones operacionalmente relevantes sin generar falsas alarmas por variaciones instrumentales menores, mientras garantizan conformidad con el método normalizado al ser significativamente más estrictos que los criterios ASTM

### 4.3.3 Límites de Control para Exactitud (Sesgo)

La evaluación de la exactitud mediante el análisis de tres materiales de referencia certificados (**Tabla 4.12**) reveló la presencia de un sesgo sistemático negativo en todas las mediciones, lo cual indica que el equipo tiende a reportar valores de densidad ligeramente inferiores a los valores certificados. En la **Tabla 4.27** se muestran los valores los sesgos individuales observados:

**Tabla 4.27 Sesgo obtenido de los tres materiales de referencia**

Material	Sesgo Obtenido (g/cm <sup>3</sup> )
MRC-CVCO5W30	-0,00041
MRC-CRMU-DELU	-0,00003
MRC-CVCO15W40	-0,00059

Todos los sesgos observados son negativos, lo cual significa que el equipo reporta valores de densidad inferiores a los valores certificados. Este comportamiento es consistente y reproducible, característica típica de un sesgo instrumental inherente al método de medición. **La Tabla 4.28** muestra el cálculo del promedio del valor absoluto del sesgo a partir de los tres MRC evaluados. Este parámetro representa la exactitud global del método y se utiliza para establecer los límites de control central de las cartas de exactitud.

**Tabla 4.28 Cálculo del promedio del valor absoluto del sesgo**

Material	Sesgo Obtenido (g/cm <sup>3</sup> )
MRC-CVCO5W30	0,00041
MRC-CRMU-DELU	0,00003
MRC-CVCO15W40	0,00059
Media del sesgo $ \bar{\delta}_{promedio} $	0,0003433

Dado que solo se dispone de tres puntos de datos (n=3), la estimación de la desviación estándar no es estadísticamente robusta y podría llevar a límites de control poco confiables se adopta un enfoque más estadístico en establecer el límite de control directamente en función del promedio del valor absoluto.

$$\text{Límite de control interno} = |\bar{\delta}_{promedio}|$$
$$\text{Límite de control interno} = 0.0003433 \text{ g/cm}^3$$

Límite de control interno =  $0.0004 \text{ g/cm}^3$  (valor ajustado)

Este límite se expresa de forma bilateral, reconociendo que el sesgo puede manifestarse en ambas direcciones

- **Límite de Control Superior (LCS):**  $0,0004 \text{ g/cm}^3$
- **Límite de Control Inferior (LCI):**  $0,0004 \text{ g/cm}^3$

Este límite interno de  $\pm 0,0004 \text{ g/cm}^3$  representa el 66,67% del límite normativo ASTM D4052-22 para sesgo, proporcionando un margen de seguridad del 33,33% (cálculo:  $100\% - 66,67\% = 33,33\%$ ) para detectar aumentos anormales en el sesgo sistemático antes de exceder el límite normativo.

El límite de control interno de  $\pm 0,0004 \text{ g/cm}^3$  tiene como objetivo indicar si existe algún tipo de contaminación ya sea en el estándar o la celda de medición, una deriva instrumental progresiva, cambios condiciones de calibración o deterioro de componentes del equipo.

#### 4.3.4 Carta de Control para Precisión

Para el seguimiento de la repetibilidad y precisión del método se propone implementar una carta de control de rangos basada en la medición diaria de un material de control al inicio de cada jornada analítica. El material de control seleccionado es el MRC-CRMU-DELU debido a que presentó el mejor desempeño durante la verificación, con la menor repetibilidad ( $2,041 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^3$ ) y el sesgo más bajo ( $-0,00003 \text{ g/cm}^3$ ), además de encontrarse en el rango medio de densidad de los aceites industriales típicamente analizados y al tener el mejor desempeño estadístico, cualquier desviación que se observe en sus mediciones será más probablemente atribuible a cambios en el sistema de medición que a variabilidad intrínseca del material.

Los otros dos materiales de referencia (MRC-CVCO5W30 y MRC-CVCO15W40) no se utilizan para la carta de control diaria de precisión, pero sí se emplean mensualmente en la carta de control de, donde los tres materiales se analizan conjuntamente para monitorear el sesgo del método en diferentes rangos de densidad. Esta estrategia diferenciada permite optimizar el uso de los materiales de referencia certificados, que

son costosos y de disponibilidad limitada, concentrando el análisis diario en el material con mejor desempeño y reservando los otros para verificaciones periódicas más amplias.

- Desviación estándar de repetibilidad del MRC-CRMU-DELU:  $2,041 \times 10^{-6} \text{g/cm}^3$
- $d_2$ : 1,693
- $D_3$ : 0
- $D_4$ : 2,574

$$\bar{R} = S_r \times d_2 = 2,041 \times 10^{-6} \times 1,693 = 3,455 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^3 (0,0000035 \text{ g/cm}^3).$$

El valor  $3,455 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^3$  resulta impracticable para el control de calidad rutinario porque su magnitud extremadamente pequeña dificulta su visualización y registro en formatos de control, además, los rangos observados en condiciones normales oscilan entre  $1 \times 10^{-5}$  y  $3 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^3$ , lo que colocaría la mayoría de las mediciones fuera de los límites calculados, generando falsas alarmas. Por estas razones, se establece un valor ajustado de  **$\bar{R} = 3 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^3 (0,00003)$** , el cual es aproximadamente 8,6 veces el valor calculado, mantiene carácter conservador, y resulta aproximadamente 5 veces más estricto que el límite ASTM ( $0,00016 \text{ g/cm}^3$ ) para facilitar su uso práctico en el control de calidad rutinario.

Entonces:

$$\text{Línea Central (LC)} = \bar{R} = 0,00003 \text{ g/cm}^3$$

$$\text{Límite de Control Superior (LCS)} = D_4 \times \bar{R}$$

$$\text{Límite de Control Superior (LCS)} = D_4 \times \bar{R} = 2,574 \times 0,0001 = 0,0002574 \text{ g/cm}^3$$

$$\text{Límite de Control Inferior (LCI)} = D_3 \times \bar{R} = 0 \times 0,0001 = 0 \text{ g/cm}^3$$

La **Tabla 4.29**, mostrada a continuación, define los parámetros específicos de las cartas de control R para monitoreo continuo de la repetibilidad de cada material. Para cada material se especifica el identificador, el material de control a utilizar, la frecuencia de análisis, el número de repeticiones por evento de control y los límites de control.

**Tabla 4.29 Especificaciones de la carta de control para monitoreo continuo de la precisión del método mediante MRC-CRMU-DELU**

<b>Elemento</b>	<b>Especificación</b>
Material de control	MRC-CRMU-DELU
Frecuencia de medición	Diaria (inicio de jornada)
Número de réplicas	n = 3 determinaciones consecutivas
Estadístico graficado	Rango (R = máx - mín)
Línea Central (LC)	0.00003 g/cm <sup>3</sup>
Límite Control Superior (LCS)	0.0002574 g/cm <sup>3</sup>
Límite Control Inferior (LCI)	0 g/cm <sup>3</sup>

#### **4.3.5 Carta de Control para Exactitud**

Los límites de control se establecen basándose en el sesgo promedio más tres desviaciones estándar del sesgo:

$$\text{Línea Central (LC)} = \text{Sesgo promedio} = -0,0003433 \text{ g/cm}^3$$

La desviación estándar del sesgo se calcula con los 3 MRC la cual presenta limitaciones estadísticas por el tamaño muestral reducido (solo 2 grados de libertad). Para compensar esta limitación, se utilizan límites de  $\pm 3\sigma$  en lugar de  $\pm 2\sigma$ , estableciendo criterios más conservadores.

#### **Cálculo de límites con $3\sigma$ :**

$$\text{LCS} = \text{LC} + 3\sigma_{\text{sesgo}} = -0,00034 + 3(0,0002859)$$

$$\text{LCS} = 0.0005177 \text{ g/cm}^3$$

$$\text{LCI} = \text{LC} - 3\sigma_{\text{sesgo}} = -0,00034 - 3(0,0002859)$$

$$\text{LCI} = -0,001198 \text{ g/cm}^3$$

Sin embargo, dado que el límite ASTM D4052-22 establece un sesgo máximo aceptable de  $\pm 0,0006 \text{ g/cm}^3$ , los límites de control se ajustan al límite interno propuesto de  $\pm 0,0004 \text{ g/cm}^3$  para proporcionar detección temprana de desviaciones:

$$\text{LCS ajustado} = +0,0004 \text{ g/cm}^3$$

$$\text{LCI ajustado} = -0,0004 \text{ g/cm}^3$$

La **Tabla 4.30**, mostrada a continuación, define los parámetros de las cartas de control específicamente diseñadas para monitorear la exactitud del método a lo largo del tiempo mediante el análisis periódico de Materiales de Referencia Certificados.

**Tabla 4.30 : Especificaciones de las cartas de control para monitoreo de exactitud del método mediante análisis periódico de tres Materiales de Referencia Certificados**

Elemento	Especificación
Materiales de referencia	MRC-CVCO5W30, MRC-CRMU-DELU, MRC-CVCO15W40
Frecuencia de medición	Mensual
Número de réplicas por MRC	n = 3 determinaciones
Estadístico graficado	Sesgo = $\bar{X}_{\text{observado}} - X_{\text{certificado}}$
Línea Central (LC)	-0,00034 g/cm <sup>3</sup> (sesgo promedio esperado)
Límite Control Superior (LCS)	0,0004 g/cm <sup>3</sup>
Límite Control Inferior (LCI)	-0,0004 g/cm <sup>3</sup>
Límite de Advertencia Superior (LAS)	0,0002 g/cm <sup>3</sup>
Límite de Advertencia Inferior (LAI)	-0,0002 g/cm <sup>3</sup>

#### 4.3.6 Verificación de Repetibilidad mediante Análisis por Duplicado

Para el presente método, el límite de repetibilidad interno establecido es  $r = 0,00005 \text{ g/cm}^3$ , el cual representa el 31,25% del límite de repetibilidad normativo de ASTM D4052-22 ( $r_{\text{ASTM}} = 0,00016 \text{ g/cm}^3$ ). Este límite interno más conservador fue derivado del análisis estadístico de los datos de verificación mediante la expresión:

$$r_{\text{interno}} = \bar{x}S_r + 2\sigma_{S_r}$$

Donde  $\bar{x}S_r$  es el promedio de las desviaciones estándar de repetibilidad observadas ( $4,797 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^3$ ) y  $\sigma_{S_r}$  es la desviación estándar de dichos valores ( $1,525 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^3$ ).

El criterio de aceptación para análisis por duplicado se establece de la siguiente manera:

$$|\text{Resultado}_1 - \text{Resultado}_2| \leq r_{\text{interno}}$$

$$|\text{Resultado}_1 - \text{Resultado}_2| \leq 0,00005 \text{ g/cm}^3$$

Donde  $\text{Resultado}_1$  y  $\text{Resultado}_2$  son las dos determinaciones independientes de densidad realizadas sobre la misma muestra homogeneizada bajo condiciones de repetibilidad estricta.

Las **Tablas 4.24, 4.26 y 4.29** presentan los parámetros necesarios para el establecimiento e implementación de las cartas de control de repetibilidad, precisión intermedia y exactitud respectivamente. Las cartas de control son herramientas de monitoreo continuo diseñadas para uso en rutina diaria, no para análisis retrospectivo de los datos de verificación. Por lo tanto, los gráficos de control se construirán progresivamente a partir de las mediciones diarias posteriores a la validación. El propósito de estas tablas es proporcionar los parámetros estadísticos (líneas centrales, límites de control superior e inferior, desviaciones estándar) calculados a partir de los datos de validación, que servirán como referencia para evaluar si las mediciones futuras de rutina se mantienen bajo control estadístico. Las tablas presentadas proporcionan toda la información numérica necesaria para que el laboratorio implemente su sistema de control estadístico según las necesidades específicas de su operación rutinaria.

# CAPÍTULO 5

## 5 CONCLUSIONES

El método ASTM D4052-22 fue implementado y verificado exitosamente para la determinación de densidad, densidad relativa y gravedad API en aceites industriales, cumpliendo el objetivo general planteado. El laboratorio demostró competencia técnica bajo los requisitos de ISO/IEC 17025:2017 en el rango de 0,859 a 0,881 g/cm<sup>3</sup>, abarcando aceites base Grupo II y lubricantes formulados representativos de las matrices analizadas rutinariamente. Esta capacidad verificada proporciona al laboratorio herramientas técnicas aplicables en control de calidad de productos terminados, desarrollo de nuevas formulaciones mediante ajuste de densidad, operaciones logísticas con conversiones masa-volumen trazables, y cumplimiento normativo con datos respaldados metrológicamente.

Los parámetros de desempeño del método cumplieron ampliamente los requisitos normativos ASTM D4052-22, la repetibilidad operó entre 9 y 28 veces por debajo del límite normativo de 0,00016 g/cm<sup>3</sup>, mientras que la precisión intermedia cumplió el 100% de los casos evaluados al compararse con el límite de reproducibilidad de 0,00052 g/cm<sup>3</sup>. El hallazgo principal del análisis de varianza fue que la variabilidad del método proviene predominantemente del instrumento, con contribuciones despreciables del analista y día de medición. Este resultado demuestra la robustez del método, evidenciando que el desempeño no depende significativamente de quién ejecuta el análisis ni cuándo se realiza, característica fundamental para implementación en laboratorios industriales donde múltiples analistas operan el equipo. Los sesgos observados con materiales de referencia certificados resultaron estadísticamente significativos pero inferiores al límite máximo permitido de  $\pm 0,0006$  g/cm<sup>3</sup>, validando que el método produce mediciones exactas en todo el rango evaluado.

La incertidumbre de medición fue determinada siguiendo la Guía GUM para densidad, densidad relativa y gravedad API. El hallazgo principal es que el sesgo del método constituye la fuente dominante de incertidumbre en cinco de siete materiales evaluados, contribuyendo entre 77,8% y 96,3% de la varianza combinada, mientras que la precisión

intermedia aporta consistentemente menos del 2%. Esta característica demuestra que la limitación del método no es la variabilidad experimental sino el sesgo sistemático del instrumento, y que incrementar el número de réplicas o analistas no reduciría apreciablemente la incertidumbre. Para densidad relativa, el análisis de propagación validó que la incertidumbre de la densidad tabulada del agua resulta despreciable comparada con la de la muestra, permitiendo simplificación de cálculos rutinarios. Para gravedad API, la incertidumbre se amplifica aproximadamente 1,65 veces respecto a densidad relativa debido al coeficiente de sensibilidad de la función de conversión, resultando en valores entre 0,03 y 0,11 grados API que son adecuados considerando que la gravedad API se reporta industrialmente sin decimales. Esta cuantificación completa permite al laboratorio declarar resultados con incertidumbre trazable para los tres parámetros reportados, cumpliendo con los requisitos metrológicos de ISO/IEC 17025:2017.

Se establecieron criterios de control prácticos para la implementación del método en análisis de rutina. El hallazgo crítico fue que la alta precisión del densímetro de tubo oscilante generó valores de desviación estándar tan pequeños que los límites calculados mediante criterios estadísticos convencionales resultaron impracticables para control de calidad rutinario, presentando magnitudes extremadamente pequeñas que dificultan su visualización, registro y uso en formatos de control operativos. Esta situación requirió establecer límites ajustados que mantienen carácter conservador proporcionando márgenes de seguridad significativos respecto a los límites normativos ASTM, pero que resultan operacionalmente viables para uso diario por el personal del laboratorio. El sistema de control implementado integra múltiples elementos que garantizan la confiabilidad continua de las mediciones: monitoreo diario de precisión mediante análisis por duplicado, monitoreo mensual de exactitud mediante materiales de referencia certificados graficados en cartas de control, protocolo de acciones correctivas para diagnóstico y resolución de desviaciones, y programa de mantenimiento preventivo para preservar el desempeño instrumental. Este sistema proporciona al laboratorio un marco documentado que permite detección temprana de deterioros en el desempeño del equipo antes de que comprometan la calidad de los resultados, asegurando cumplimiento continuo con los requisitos de aseguramiento de calidad establecidos en ISO/IEC 17025:2017.

## 6 RECOMENDACIONES

Expandir la verificación hacia rangos de densidad inferiores a  $0,820 \text{ g/cm}^3$  y superiores a  $0,920 \text{ g/cm}^3$  para cubrir matrices adicionales de aceites sintéticos ligeros, aceites nafténicos y productos especiales como fluidos hidráulicos biodegradables. La verificación actual cubre únicamente  $0,859$  a  $0,881 \text{ g/cm}^3$ , limitando la aplicabilidad del método a ciertos productos. La expansión requiere adquirir materiales de referencia certificados adicionales que cubran los rangos extendidos, realizar diseño experimental completo según ISO 5725-2 con análisis de precisión y exactitud, y actualizar presupuestos de incertidumbre específicos por rango de densidad verificado

Incrementar el número de materiales de referencia certificados de 3 a 5 o más para mejorar la robustez estadística de los límites de control de exactitud. Con solo 3 MRC, la estimación de la desviación estándar del sesgo presenta limitaciones estadísticas por el tamaño muestral reducido (solo 2 grados de libertad), resultando en límites de control poco confiables. La incorporación de materiales de referencia adicionales distribuidos uniformemente en el rango de densidad verificado permitiría establecer límites de control basados en estimaciones estadísticas más robustas, reduciendo la necesidad de ajustes manuales y mejorando la capacidad de detección de derivas instrumentales.

Implementar análisis estadísticos no paramétricos como la prueba de Kruskal-Wallis complementariamente al ANOVA en futuras verificaciones o ampliaciones del método. Los datos no cumplieron con el supuesto de normalidad según la prueba de Shapiro-Wilk ( $p$  menor  $0,05$  en todos los materiales), y se observó contradicción entre ANOVA paramétrico y Kruskal-Wallis en 2 de 7 materiales respecto a la significancia del efecto del analista. La aplicación rutinaria de pruebas no paramétricas junto con pruebas paramétricas proporciona validación cruzada de conclusiones estadísticas y reduce la dependencia de supuestos distribucionales que pueden no cumplirse estrictamente en datos analíticos reales.

Evaluar la implementación de límites de control adaptativos que se ajusten automáticamente basados en la acumulación de datos históricos, en lugar de límites fijos establecidos manualmente. La alta precisión del densímetro generó límites calculados estadísticamente ( $\bar{R} = 3,455 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^3$ ) impracticables para control de calidad rutinario,

requiriendo ajuste manual a valores 8,6 veces superiores. Un sistema adaptativo permitiría que los límites evolucionen conforme se acumula evidencia estadística de mayor calidad a través del tiempo, superando la limitación inicial de estimaciones basadas en datos limitados y proporcionando ajustes automáticos que reflejen el desempeño real demostrado del sistema.

Mantener el diseño experimental actual de tres réplicas con dos analistas para futuras verificaciones o ampliaciones del método, dado que la contribución de la precisión intermedia a la incertidumbre total es consistentemente menor al 2% en todos los materiales evaluados. El análisis de contribuciones demostró que incrementar el número de réplicas o analistas no reduciría apreciablemente la incertidumbre, validando que el diseño implementado según ISO 5725-2 es adecuado y eficiente. Este hallazgo permite optimizar recursos al confirmar que el esfuerzo experimental actual es suficiente para caracterizar el método sin sobredimensionar el estudio.

## 7 BIBLIOGRAFÍA

- Adikaram, K. K. L. B., Hussein, M. A., Effenberger, M., & Becker, T. (2015). Data Transformation Technique to Improve the Outlier Detection Power of Grubbs' Test for Data Expected to Follow Linear Relation. *Journal of Applied Mathematics*, 2015(1), 9. <https://doi.org/10.1155/2015/708948>
- Alvarado, H., & González, N. (2024). Validación analítica del método de determinación de gravedad api en la matriz de derivados del petróleo. [Universidad de Guayaquil]. <https://repositorio.ug.edu.ec/handle/redug/72457>
- American Petroleum Institute. (2018). *Manual of Petroleum Measurement Standards - Chapter 9.4 - Continuous Density Measurement Under Dynamic (Flowing) Conditions*. American Petroleum Institute.
- ASTM International. (2022). Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter. In *Annual Book of ASTM Standards: 05.01*. ASTM International. <https://doi.org/10.1520/D4052-22>
- Baan, R. (2012). Chemical agents and related occupations. *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans / World Health Organization, International Agency for Research on Cancer*, 100(Pt F).
- Bond, A. D. (2021). A survey of thermal expansion coefficients for organic molecular crystals in the Cambridge Structural Database. *Acta Crystallographica Section B, Structural Science, Crystal Engineering and Materials*, 77(3). <https://doi.org/10.1107/S2052520621003309>
- D. C. Montgomery. (2017). Design and Analysis of Experiments. In *Mycological Research* (9th ed., Vol. 106, Number 11). John Wiley & Sons. [https://www.researchgate.net/publication/362079778\\_Design\\_and\\_Analysis\\_of\\_Experiments\\_9th\\_Edition](https://www.researchgate.net/publication/362079778_Design_and_Analysis_of_Experiments_9th_Edition)
- Francis W. Sears, Mark W. Zemansky, Hugh D. Young, & Roger A. Freedman. (2009). *Física Universitaria Sears Zemansky 12va Edicion Vol.* <http://physics.nist.gov/cuu>
- Ghasemi, A., & Zahediasl, S. (2012). Normality Tests for Statistical Analysis: A Guide for Non-Statisticians. *International Journal of Endocrinology and Metabolism*, 10(2), 486. <https://doi.org/10.5812/IJEM.3505>
- Gorbunova, A. A., & Lemeshko, B. (2013). Application of Parametric Homogeneity of Variances Tests under Violation of Classical Assumption.

- Gupta, B. S. (2008). Fundamental concepts of friction and lubrication affecting textile fibers. *Friction in Textile Materials*, 37–66.  
<https://doi.org/10.1533/9781845694722.1.37>
- Husien, S., Shehata, N., & Al-Asheh, S. (2025). Green Lubricants Materials. *Comprehensive Green Materials*, 151–163. <https://doi.org/10.1016/B978-0-443-15738-7.00062-3>
- Hussian, O. (2006). Thermal Expansion Coefficient of Lubricant Oils [Nahrain University]. <https://repository.sys.nahrainuniv.edu.iq/en/home/>
- INACAL. (2021). NTP-ISO 5725-2: Exactitud (veracidad y precisión) de los métodos y resultados de medición. Parte2: Método básico para la determinación de la repetibilidad y reproducibilidad de un método de medición normalizado [Norma Técnica Peruana].
- ISO. (2020). Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results Part 4: Basic methods for the determination of the trueness of a standard measurement method (ISO 5725-4:2020). <https://www.iso.org/standard/69421.html>
- ISO. (2023). Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results — Part 3: Intermediate measures of the precision of a standard measurement method (ISO 5725-3:2023). <https://www.iso.org/standard/69420.html>
- ISO/IEC. (2008). Uncertainty of measurement — Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM:1995) (ISO/IEC Guide 98-3:2008). ISO (International Organization for Standardization).  
<https://www.iso.org/es/contents/data/standard/05/04/50461.html>
- Joint Committee for Guides in Metrology. (2008). Evaluation of measurement data — Guide to the expression of uncertainty in measurement.  
<https://doi.org/10.59161/JCGM100-2008E>
- Kamath, A., Poojari, S., & Varsha, K. (2025). Assessing the robustness of normality tests under varying skewness and kurtosis: a practical checklist for public health researchers. *BMC Medical Research Methodology*, 25(1), 206-.  
<https://doi.org/10.1186/S12874-025-02641-Y/TABLES/9>
- Kim, Y. J., & Cribbie, R. A. (2018). ANOVA and the variance homogeneity assumption: Exploring a better gatekeeper. *The British Journal of Mathematical and Statistical Psychology*, 71(1), 1–12. <https://doi.org/10.1111/BMSP.12103>

- Knief, U., & Forstmeier, W. (2021). Violating the normality assumption may be the lesser of two evils. *Behavior Research Method*, 53(6), 2576–2590.  
<https://doi.org/10.3758/s13428-021-01587-5>
- Le Boedec, K. (2016). Sensitivity and specificity of normality tests and consequences on reference interval accuracy at small sample size: a computer-simulation study. *Veterinary Clinical Pathology*, 45(4), 648–656. <https://doi.org/10.1111/VCP.12390>
- Lin, L., & Kedzierski, M. A. (2020). Density and viscosity of a polyol ester lubricant: Measurement and molecular dynamics simulation. *International Journal of Refrigeration*, 118, 188–201. <https://doi.org/10.1016/J.IJREFRIG.2020.07.004>
- Magnusson, B., Hovind, H., Krysell, M., Lund, U., & Mäkinen, I. (2018). *Internal Quality Control - Handbook for Chemical Laboratories (Trollboken) (4th ed.)*. Nordtest.
- Magnusson, B., & Örnemark, U. (2014). *The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics (2nd edition)*. Eurachem. [www.eurachem.org](http://www.eurachem.org).
- Mang, T., & Dresel, W. (2017). *Lubricants and Lubrication*. In *Lubricants and Lubrication (3rd ed., Vol. 1)*. Taylor and Francis. <https://doi.org/10.1002/9783527645565>
- Maqsood-ul-Haque, S., & Veny, H. (2023). Food processing aids: lubricants for halal manufacturing facilities. *Innovation of Food Products in Halal Supply Chain Worldwide*, 149–159. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-91662-2.00019-3>
- Mishra, P., Pandey, C. M., Singh, U., Gupta, A., Sahu, C., & Keshri, A. (2019). Descriptive Statistics and Normality Tests for Statistical Data. *Annals of Cardiac Anaesthesia*, 22(1), 67. [https://doi.org/10.4103/ACA.ACA\\_157\\_18](https://doi.org/10.4103/ACA.ACA_157_18)
- Mukasa, E. S., Christospher, W., Ivan, B., & Kizito, M. (2021). The Effects of Parametric, Non-Parametric Tests and Processes in Inferential Statistics for Business Decision Making-A Case of 7 Selected Small Business Enterprises in Uganda. *Open Journal of Business and Management*, 9, 1510–1526.  
<https://doi.org/10.4236/ojbm.2021.93081>
- Núñez, J. (2019). Implementación del método de ensayo para la determinación de densidad y API para combustibles derivados del petróleo mediante el uso del densímetro digital en el laboratorio del Terminal El Beaterio bajo la norma ISO/IEC 17025 [Universidad Central del Ecuador].  
<http://www.dspace.uce.edu.ec/handle/25000/18786>

- Osama, M., Singh, A., Walvekar, R., Khalid, M., Gupta, T. C. S. M., & Yin, W. W. (2017). Recent developments and performance review of metal working fluids. *Tribology International*, 114, 389–401.  
<https://doi.org/10.1016/J.TRIBOINT.2017.04.050>
- Pauta, A. (2015). Calibración y validación del equipo milkoscan ft1 para la determinación de parámetros fisicoquímicos en leche cruda en la industria de lácteos san antonio C.A [Universidad de Cuenca].  
<https://dspace.ucuenca.edu.ec/items/01bb3f3b-97fc-4e58-a00f-5d959b1c578e>
- Proaño, X. (2018). Análisis de los parámetros de la validación, cálculo de incertidumbre y determinación de la trazabilidad para el método de prueba estándar de densidad, densidad relativa y gravedad api para destilados de petróleo y aceites, de viscosidades inferiores a 15 000mm<sup>2</sup>/s, con un densímetro automático bajo la norma ASTM d 4052-16 en el laboratorio del CNCCH en la ARCH. [Universidad Tecnológica Equinoccial].  
<https://repositorio.ute.edu.ec/entities/publication/96f38006-857a-4b5c-8ff3-481a2b92e8de>
- Schön, J. H. (2015). Density. *Developments in Petroleum Science*, 65, 109–118.  
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100404-3.00004-4>
- Speight, J. G. (2014). *The Chemistry and Technology of Petroleum*. In *The Chemistry and Technology of Petroleum* (5th ed.). CRC Press.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1201/b16559>
- Tanaka, M., Girard, G., Davis, R., Peuto, A., & Bignell, N. (2001). Recommended table for the density of water between 0 °C and 40 °C based on recent experimental reports. *Metrologia*, 38(4), 301. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/38/4/3>
- Taraldsen, G. (2006). Instrument resolution and measurement accuracy. *Metrologia*, 43(6), 539–544. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/43/6/009>
- Torres, A. (2017). Validación de los métodos de ensayo para la determinación de densidad relativa y viscosidad dinámica en asfaltos en el laboratorio de la refinería esmeraldas [Universidad Central del Ecuador].  
<https://www.dspace.uce.edu.ec/entities/publication/0e0941ab-8f25-439a-b159-22b782eb63b6>

## 8 ANEXOS

### 8.1 Anexo 1

Se presentan en el Anexo 1 los datos experimentales primarios de densidad a 15°C, densidad relativa 60/60°F y gravedad API obtenidos para el Material de Referencia Certificado MRC-CRMU-DELU. Este material, correspondiente al rango medio de densidad del estudio, fue analizado por dos analistas con 6 repeticiones cada uno durante dos días siguiendo el diseño experimental factorial establecido.

#### Anexo 1 Datos experimentales individuales de densidad a 15°C para el Material de Referencia Certificado MRC-CRMU-DELU (rango medio de densidad)

<b>MRC-CRMU-DELU (MEDIO)</b>					
<b>Lote: 1233006   Valor Certificado: 0,86498 ± 0,00004 g/cm<sup>3</sup> (k=2)</b>					
<b>Rango de densidad a 15° C (0.8649-0.8650)</b>					
<b>N°</b>	<b>Fecha</b>	<b>Analista</b>	<b>Densidad 15°C (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Dens. Relativa (15.56°C)</b>	<b>Gravedad API (60/60°F)</b>
1	15/11/2025	ANALISTA 1	0,86494	0,86544	32,00
2	15/11/2025	ANALISTA 1	0,86494	0,86544	32,00
3	15/11/2025	ANALISTA 1	0,86494	0,86544	32,00
4	15/11/2025	ANALISTA 1	0,86494	0,86544	32,00
5	15/11/2025	ANALISTA 1	0,86494	0,86544	32,00
6	15/11/2025	ANALISTA 1	0,86494	0,86544	32,00
7	15/11/2025	ANALISTA 2	0,86495	0,86545	32,00
8	15/11/2025	ANALISTA 2	0,86495	0,86545	32,00
9	15/11/2025	ANALISTA 2	0,86495	0,86545	32,00
10	15/11/2025	ANALISTA 2	0,86495	0,86545	32,00
11	15/11/2025	ANALISTA 2	0,86495	0,86545	32,00
12	15/11/2025	ANALISTA 2	0,86495	0,86545	32,00
13	16/11/2025	ANALISTA 1	0,86494	0,86544	32,00
14	16/11/2025	ANALISTA 1	0,86494	0,86544	32,00
15	16/11/2025	ANALISTA 1	0,86495	0,86546	32,00
16	16/11/2025	ANALISTA 1	0,86494	0,86544	32,00
17	16/11/2025	ANALISTA 1	0,86494	0,86544	32,00
18	16/11/2025	ANALISTA 1	0,86494	0,86544	32,00
19	16/11/2025	ANALISTA 2	0,86495	0,86546	32,00
20	16/11/2025	ANALISTA 2	0,86495	0,86545	32,00
21	16/11/2025	ANALISTA 2	0,86495	0,86545	32,00
22	16/11/2025	ANALISTA 2	0,86495	0,86545	32,00

23	16/11/2025	ANALISTA 2	0,86495	0,86545	32,00
24	16/11/2025	ANALISTA 2	0,86495	0,86545	32,00
<b>Media aritmética (<math>\bar{x}</math>)</b>			0,8649	0,8654	32,00
<b>Desviación estándar (s)</b>			$5,090 \times 10^{-6}$	$6,469 \times 10^{-6}$	0
<b>Coefficiente de variación (CV%)</b>			$5,885 \times 10^{-4}$	$7,475 \times 10^{-4}$	0

## 8.2 Anexo 2

El Anexo 2 los datos experimentales primarios de densidad a 15°C, densidad relativa 60/60°F y gravedad API obtenidos para el Material de Referencia Certificado MRC-CVCO15W40. Este material, correspondiente al rango alto de densidad del estudio, fue analizado por dos analistas con 6 repeticiones cada uno durante dos días siguiendo el diseño experimental factorial establecido

### Anexo 2 Datos experimentales individuales de densidad a 15°C para el Material de Referencia Certificado MRC-CVCO15W40 (rango alto de densidad)

MRC-CVCO15W40 (ALTO)					
Lote: 1132908   Valor Certificado: 0,8822 ± 0.03 % g/cm <sup>3</sup> (k=2)					
Rango de densidad a 15° C (0.8825-0.8819)					
N°	Fecha	Analista	Densidad 15°C (g/cm <sup>3</sup> )	Dens. Relativa (15.56°C)	Gravedad API (60/60°F)
1	15/11/2025	ANALISTA 1	0,88162	0,88214	28,91
2	15/11/2025	ANALISTA 1	0,88161	0,88213	28,91
3	15/11/2025	ANALISTA 1	0,88162	0,88214	28,91
4	15/11/2025	ANALISTA 1	0,88162	0,88214	28,91
5	15/11/2025	ANALISTA 1	0,88162	0,88214	28,91
6	15/11/2025	ANALISTA 1	0,88162	0,88214	28,91
7	15/11/2025	ANALISTA 2	0,8816	0,88212	28,91
8	15/11/2025	ANALISTA 2	0,88159	0,88211	28,91
9	15/11/2025	ANALISTA 2	0,88161	0,88213	28,91
10	15/11/2025	ANALISTA 2	0,8816	0,88212	28,91
11	15/11/2025	ANALISTA 2	0,8816	0,88212	28,91
12	15/11/2025	ANALISTA 2	0,88161	0,88213	28,91
13	16/11/2025	ANALISTA 1	0,88162	0,88214	28,91
14	16/11/2025	ANALISTA 1	0,88162	0,88214	28,91
15	16/11/2025	ANALISTA 1	0,88162	0,88214	28,91
16	16/11/2025	ANALISTA 1	0,88161	0,88213	28,91
17	16/11/2025	ANALISTA 1	0,88161	0,88213	28,91
18	16/11/2025	ANALISTA 1	0,88161	0,88213	28,91
19	16/11/2025	ANALISTA 2	0,88159	0,88211	28,91
20	16/11/2025	ANALISTA 2	0,88159	0,88211	28,91
21	16/11/2025	ANALISTA 2	0,88159	0,88211	28,91
22	16/11/2025	ANALISTA 2	0,8816	0,88212	28,91
23	16/11/2025	ANALISTA 2	0,8816	0,88212	28,91
24	16/11/2025	ANALISTA 2	0,8816	0,88212	28,91

<b>Media aritmética (<math>\bar{x}</math>)</b>	0,8816	0,8821	28,91
<b>Desviación estándar (s)</b>	$1,113 \times 10^{-5}$	$1,113 \times 10^{-5}$	0
<b>Coefficiente de variación (CV%)</b>	$1,263 \times 10^{-3}$	$1,262 \times 10^{-3}$	0

### 8.3 Anexo 3

Se presentan en el Anexo 3 los datos experimentales primarios de densidad a 15°C, densidad relativa 60/60°F y gravedad API obtenidos para el lubricante hidráulico AW 32. Este producto formulado comercial fue analizado por dos analistas con 6 repeticiones cada uno durante dos días siguiendo el diseño experimental factorial establecido.

#### Anexo 3 Datos experimentales individuales de densidad a 15°C para el aceite hidráulico AW 32 (producto formulado)

LUBRICANTE AW 32 (Tipo: Aceite Hidráulico)					
N°	Fecha	Analista	Densidad 15°C (g/cm <sup>3</sup> )	Dens. Relativa (15.56°C)	Gravedad API (60/60°F)
1	15/11/2025	ANALISTA 1	0,85946	0,85996	33,04
2	15/11/2025	ANALISTA 1	0,85947	0,85997	33,04
3	15/11/2025	ANALISTA 1	0,85946	0,85996	33,04
4	15/11/2025	ANALISTA 1	0,85946	0,85996	33,04
5	15/11/2025	ANALISTA 1	0,85946	0,85996	33,04
6	15/11/2025	ANALISTA 1	0,85946	0,85996	33,04
7	15/11/2025	ANALISTA 2	0,85947	0,85997	33,04
8	15/11/2025	ANALISTA 2	0,85947	0,85997	33,04
9	15/11/2025	ANALISTA 2	0,85947	0,85997	33,04
10	15/11/2025	ANALISTA 2	0,85947	0,85997	33,04
11	15/11/2025	ANALISTA 2	0,85947	0,85997	33,04
12	15/11/2025	ANALISTA 2	0,85947	0,85997	33,04
13	16/11/2025	ANALISTA 1	0,85947	0,85997	33,04
14	16/11/2025	ANALISTA 1	0,85947	0,85997	33,04
15	16/11/2025	ANALISTA 1	0,85947	0,85997	33,04
16	16/11/2025	ANALISTA 1	0,85947	0,85997	33,04
17	16/11/2025	ANALISTA 1	0,85946	0,85996	33,04
18	16/11/2025	ANALISTA 1	0,85946	0,85996	33,04
19	16/11/2025	ANALISTA 2	0,85946	0,85996	33,04
20	16/11/2025	ANALISTA 2	0,85946	0,85996	33,04
21	16/11/2025	ANALISTA 2	0,85947	0,85997	33,04
22	16/11/2025	ANALISTA 2	0,85947	0,85997	33,04
23	16/11/2025	ANALISTA 2	0,85947	0,85997	33,04
24	16/11/2025	ANALISTA 2	0,85947	0,85997	33,04
<b>Media aritmética (<math>\bar{x}</math>)</b>			0,8595	0,8600	33,04
<b>Desviación estándar (s)</b>			4,945 x10 <sup>-6</sup>	4,945 x10 <sup>-6</sup>	0
<b>Coefficiente de variación (CV%)</b>			5,754 x10 <sup>-4</sup>	5,751 x10 <sup>-4</sup>	0

## 8.4 Anexo 4

El Anexo 4 los datos experimentales primarios de densidad a 15°C, densidad relativa 60/60°F y gravedad API obtenidos para el aceite base mineral Grupo II 220N. Este aceite base industrial fue analizado por dos analistas con 6 repeticiones cada uno durante dos días siguiendo el diseño experimental factorial establecido.

### Anexo 4 Datos experimentales individuales de densidad a 15°C para el aceite base Grupo II 220N (aceite base industrial)

BASE GRUPO II 220 N (Tipo: Aceite Refinado)					
N°	Fecha	Analista	Densidad 15°C (g/cm <sup>3</sup> )	Dens. Relativa (15.56°C)	Gravedad API (60/60°F)
1	15/11/2025	ANALISTA 1	0,86426	0,86476	32,13
2	15/11/2025	ANALISTA 1	0,86425	0,86476	32,13
3	15/11/2025	ANALISTA 1	0,86425	0,86476	32,13
4	15/11/2025	ANALISTA 1	0,86425	0,86476	32,13
5	15/11/2025	ANALISTA 1	0,86425	0,86476	32,13
6	15/11/2025	ANALISTA 1	0,86426	0,86476	32,13
7	15/11/2025	ANALISTA 2	0,86427	0,86477	32,13
8	15/11/2025	ANALISTA 2	0,86427	0,86477	32,13
9	15/11/2025	ANALISTA 2	0,86427	0,86477	32,13
10	15/11/2025	ANALISTA 2	0,86426	0,86476	32,13
11	15/11/2025	ANALISTA 2	0,86426	0,86476	32,13
12	15/11/2025	ANALISTA 2	0,86426	0,86476	32,13
13	16/11/2025	ANALISTA 1	0,86426	0,86476	32,13
14	16/11/2025	ANALISTA 1	0,86426	0,86476	32,13
15	16/11/2025	ANALISTA 1	0,86427	0,86477	32,13
16	16/11/2025	ANALISTA 1	0,86427	0,86477	32,13
17	16/11/2025	ANALISTA 1	0,86427	0,86477	32,13
18	16/11/2025	ANALISTA 1	0,86427	0,86477	32,13
19	16/11/2025	ANALISTA 2	0,86426	0,86476	32,13
20	16/11/2025	ANALISTA 2	0,86426	0,86476	32,13
21	16/11/2025	ANALISTA 2	0,86426	0,86476	32,13
22	16/11/2025	ANALISTA 2	0,86425	0,86476	32,13
23	16/11/2025	ANALISTA 2	0,86425	0,86476	32,13
24	16/11/2025	ANALISTA 2	0,86425	0,86476	32,13
Media aritmética ( $\bar{x}$ )			0,8643	0,8648	32,13
Desviación estándar (s)			7,802 x10 <sup>-6</sup>	4,643 x10 <sup>-6</sup>	0
Coeficiente de variación (CV%)			9,027 x10 <sup>-4</sup>	5,369 x10 <sup>-4</sup>	0

## 8.5 Anexo 5

Se presentan en el Anexo 5 los datos experimentales primarios de densidad a 15°C, densidad relativa 60/60°F y gravedad API obtenidos para el aceite base mineral Grupo II 600N. Este aceite base industrial de alta viscosidad fue analizado por dos analistas con 6 repeticiones cada uno durante dos días siguiendo el diseño experimental factorial establecido.

**Anexo 5 Datos primarios BASE GRUPO II 600 N**

<b>BASE GRUPO II 600 N (Tipo: Aceite Refinado)</b>					
<b>N°</b>	<b>Fecha</b>	<b>Analista</b>	<b>Densidad 15°C (g/cm³)</b>	<b>Dens. Relativa (15.56°C)</b>	<b>Gravedad API (60/60°F)</b>
1	15/11/2025	ANALISTA 1	0,8738	0,87431	30,34
2	15/11/2025	ANALISTA 1	0,8738	0,87431	30,34
3	15/11/2025	ANALISTA 1	0,8738	0,87431	30,34
4	15/11/2025	ANALISTA 1	0,87379	0,8743	30,34
5	15/11/2025	ANALISTA 1	0,8738	0,87431	30,34
6	15/11/2025	ANALISTA 1	0,8738	0,87431	30,34
7	15/11/2025	ANALISTA 2	0,8738	0,87431	30,34
8	15/11/2025	ANALISTA 2	0,87381	0,87432	30,34
9	15/11/2025	ANALISTA 2	0,87381	0,87432	30,34
10	15/11/2025	ANALISTA 2	0,87381	0,87432	30,34
11	15/11/2025	ANALISTA 2	0,8738	0,87431	30,34
12	15/11/2025	ANALISTA 2	0,87381	0,87432	30,34
13	16/11/2025	ANALISTA 1	0,87381	0,87432	30,34
14	16/11/2025	ANALISTA 1	0,87381	0,87432	30,34
15	16/11/2025	ANALISTA 1	0,8738	0,87431	30,34
16	16/11/2025	ANALISTA 1	0,87379	0,8743	30,34
17	16/11/2025	ANALISTA 1	0,8738	0,87431	30,34
18	16/11/2025	ANALISTA 1	0,8738	0,87431	30,34
19	16/11/2025	ANALISTA 2	0,8738	0,87431	30,34
20	16/11/2025	ANALISTA 2	0,87381	0,87432	30,34
21	16/11/2025	ANALISTA 2	0,8738	0,87431	30,34
22	16/11/2025	ANALISTA 2	0,8738	0,87431	30,34
23	16/11/2025	ANALISTA 2	0,87381	0,87432	30,34
24	16/11/2025	ANALISTA 2	0,87379	0,8743	30,34
<b>Media aritmética (<math>\bar{x}</math>)</b>			0,8738	0,8743	30,34
<b>Desviación estándar (s)</b>			$6,580 \times 10^{-6}$	$6,580 \times 10^{-6}$	0
<b>Coefficiente de variación (CV%)</b>			$7,530 \times 10^{-4}$	$7,526 \times 10^{-4}$	0

## 8.6 Anexo 6

Se presentan en el Anexo 6 los datos experimentales primarios de densidad a 15°C, densidad relativa 60/60°F y gravedad API obtenidos para el lubricante de transmisión automotriz 80W90 GL-4. Este producto formulado comercial fue analizado por dos analistas con 6 repeticiones cada uno durante dos días siguiendo el diseño experimental factorial establecido.

### Anexo 6 Datos experimentales individuales de densidad a 15°C para el lubricante automotriz 80W90 GL-4 (aceite de engranajes)

LUBRICANTE 80W90 GL4 (Tipo: Aceite de Engranajes)					
N°	Fecha	Analista	Densidad 15°C (g/cm³)	Dens. Relativa (15.56°C)	Gravedad API (60/60°F)
1	15/11/2025	ANALISTA 1	0,88121	0,88173	28,98
2	15/11/2025	ANALISTA 1	0,88122	0,88173	28,98
3	15/11/2025	ANALISTA 1	0,88121	0,88173	28,98
4	15/11/2025	ANALISTA 1	0,88122	0,88173	28,98
5	15/11/2025	ANALISTA 1	0,88121	0,88173	28,98
6	15/11/2025	ANALISTA 1	0,88121	0,88173	28,98
7	15/11/2025	ANALISTA 2	0,8812	0,88172	28,98
8	15/11/2025	ANALISTA 2	0,8812	0,88172	28,98
9	15/11/2025	ANALISTA 2	0,8812	0,88172	28,98
10	15/11/2025	ANALISTA 2	0,88121	0,88173	28,98
11	15/11/2025	ANALISTA 2	0,88121	0,88173	28,98
12	15/11/2025	ANALISTA 2	0,8812	0,88172	28,98
13	16/11/2025	ANALISTA 1	0,8812	0,88172	28,98
14	16/11/2025	ANALISTA 1	0,8812	0,88172	28,98
15	16/11/2025	ANALISTA 1	0,8812	0,88172	28,98
16	16/11/2025	ANALISTA 1	0,8812	0,88172	28,98
17	16/11/2025	ANALISTA 1	0,8812	0,88172	28,98
18	16/11/2025	ANALISTA 1	0,8812	0,88172	28,98
19	16/11/2025	ANALISTA 2	0,88122	0,88173	28,98
20	16/11/2025	ANALISTA 2	0,88122	0,88173	28,98
21	16/11/2025	ANALISTA 2	0,88121	0,88173	28,98
22	16/11/2025	ANALISTA 2	0,8812	0,88172	28,98
23	16/11/2025	ANALISTA 2	0,8812	0,88172	28,98
24	16/11/2025	ANALISTA 2	0,8812	0,88172	28,98
Media aritmética ( $\bar{x}$ )			0,8812	0,8817	28,98
Desviación estándar (s)			7,697 x10 <sup>-6</sup>	5,090 x10 <sup>-6</sup>	0
Coeficiente de variación (CV%)			8,734E x10 <sup>-4</sup>	5,773 x10 <sup>-4</sup>	0

## 8.7 Anexos 7

Se presentan en los Anexos 7 al 12 las tablas ANOVA completas correspondientes al análisis factorial de los seis materiales restantes (MRC-CRMU-DELU, MRC-CVCO15W40, AW32, Grupo II 220N, Grupo II 600N, y Lubricante 80W90 GL4), incluyendo fuentes de variación, sumas de cuadrados, grados de libertad, cuadrados medios, estadísticos F y valores p. Estas tablas siguen la misma estructura presentada para el MRC-CVCO5W30 y permiten evaluar la significancia de los efectos del analista, día e interacción para cada material específico.

### Anexo 7 Análisis de varianza de dos factores (Analista x Día) para el Material de Referencia Certificado MRC-CRMU-DELU

ANÁLISIS DE VARIANZA MRC-CRMU-DELU (MEDIO)						
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	F <sub>crítico</sub>
Muestra (FACTOR A)	4,16667 x10 <sup>-12</sup>	1	4,167 x10 <sup>-12</sup>	1	0,3293	4,351
Columnas (FACTOR B)	5,042 x10 <sup>-10</sup>	1	5,042 x10 <sup>-10</sup>	121	6,224x10 <sup>-10</sup>	4,351
Interacción	4,167 x10 <sup>-12</sup>	1	4,167 x10 <sup>-12</sup>	1	0,3293	4,351
Dentro del grupo	8,333x10 <sup>-11</sup>	20	4,167 x10 <sup>-12</sup>			
Total	5,958 x10 <sup>-10</sup>	23				

## 8.8 Anexo 8

### Anexo 9 Análisis de varianza de dos factores (Analista x Día) para el Material de Referencia Certificado MRC-CVCO15W40

ANÁLISIS DE VARIANZA MRC-CVCO15W40 (ALTO)						
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	F <sub>crítico</sub>
Muestra (FACTOR A)	1,5 x10 <sup>-10</sup>	1	1,5 x10 <sup>-10</sup>	4,5	0,0466	4,351
Columnas (FACTOR B)	2,017 x10 <sup>-9</sup>	1	2,017 x10 <sup>-9</sup>	60,5	1,794 x10 <sup>-7</sup>	4,351
Interacción	1,667 x10 <sup>-11</sup>	1	1,667 x10 <sup>-11</sup>	0,5	0,4877	4,351
Dentro del grupo	6,667 x10 <sup>-10</sup>	20	3,333 x10 <sup>-11</sup>			
Total	2,85 x10 <sup>-9</sup>	23				

## 8.9 Anexo 10

### Anexo 11 Tabla análisis de varianza de dos factores (Analista x Día) para el lubricante hidráulico AW 32

ANÁLISIS DE VARIANZA LUBRICANTE AW 32						
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	F <sub>crítico</sub>
Muestra (FACTOR A)	4,167 x10 <sup>-12</sup>	1	4,167 x10 <sup>-12</sup>	0,2381	0,6309	4,351
Columnas (FACTOR B)	1,042 x10 <sup>-10</sup>	1	1,042 x10 <sup>-10</sup>	5,952	0,02414	4,351
Interacción	1,042 x10 <sup>-10</sup>	1	1,042 x10 <sup>-10</sup>	5,952	0,02414	4,351
Dentro del grupo	3,5 x10 <sup>-10</sup>	20	1,75 x10 <sup>-11</sup>			
Total	5,625 x10 <sup>-10</sup>	23				

## 8.10 Anexo 12

### Anexo 13 Análisis de varianza de dos factores (Analista x Día) para el aceite base Grupo II 220N

ANÁLISIS DE VARIANZA GRUPO II 220 N						
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	F <sub>crítico</sub>
Muestra (FACTOR A)	1,667x10 <sup>-11</sup>	1	1,667x10 <sup>-11</sup>	0,5882	0,4521	4,351
Columnas (FACTOR B)	2,068 x10 <sup>-25</sup>	1	2,068 x10 <sup>-25</sup>	7,3 x10 <sup>-15</sup>	0,999	4,351
Interacción	8,167 x10 <sup>-10</sup>	1	8,167 x10 <sup>-10</sup>	28,82	2,962 x10 <sup>-5</sup>	4,351
Dentro del grupo	5,667x10 <sup>-10</sup>	20	2,83333 x10 <sup>-11</sup>			
Total	1,4 x10 <sup>-9</sup>	23				

## 8.11 Anexo 14

### Anexo 15 Análisis de varianza de dos factores (Analista x Día) para el aceite base Grupo II 600N

ANÁLISIS DE VARIANZA BASE GRUPO II 600 N						
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	F <sub>crítico</sub>
Muestra (FACTOR A)	4,167x10 <sup>-12</sup>	1	4,167x10 <sup>-12</sup>	0,1064	0,74767	4,351
Columnas (FACTOR B)	1,042 x10 <sup>-10</sup>	1	1,042 x10 <sup>-10</sup>	2,660	0,1186	4,351
Interacción	1,042 x10 <sup>-10</sup>	1	1,042 x10 <sup>-10</sup>	22,660	0,1186	4,351
Dentro del grupo	7,833 x10 <sup>-10</sup>	20	3,917 x10 <sup>-11</sup>			
Total	9,958 x10 <sup>-10</sup>	23				

## 8.12 Anexo 16

### Anexo 17 Tabla Análisis de varianza de dos factores (Analista x Día) para el lubricante automotriz 80W90 GL-4

ANÁLISIS DE VARIANZA LUBRICANTE 80W90 GL4						
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	F <sub>crítico</sub>
Muestra (FACTOR A)	1,042 x10 <sup>-10</sup>	1	1,042 x10 <sup>-10</sup>	2,7778	0,11112	4,351
Columnas (FACTOR B)	4,167 x10 <sup>-12</sup>	1	4,167 x10 <sup>-12</sup>	0,111	0,7423	4,351
Interacción	5,042 x10 <sup>-10</sup>	1	5,042 x10 <sup>-10</sup>	13,44	0,001532	4,351
Dentro del grupo	7,5 x10 <sup>-10</sup>	20	3,75 x10 <sup>-10</sup>			
Total	1,362 x10 <sup>-9</sup>	23				

## 8.13 Anexos 13

Se presentan en los Anexos 13 al 19 los resultados del test de Grubbs aplicado mediante el software Minitab a los siete materiales evaluados (MRC-CVCO5W30, MRC-CRMU-DELU, MRC-CVCO15W40, AW32, Grupo II 220N, Grupo II 600N, y Lubricante 80W90 GL4). Para cada material se reporta el tamaño de muestra (N), media, desviación estándar, valores mínimo y máximo, estadístico G calculado y valor p asociado.

### Prueba de Grubbs

Variable	N	Media	Desv.Est.	Mín.	Máx.	G	P
DENSIDAD	24	0,85899	0,000005	0,85898	0,85900	2,35	0,304

### Anexo 18 Resultados detallados del test de Grubbs para detección de valores atípicos en el MRC-CVCO5W30)

## 8.14 Anexo 19

### Prueba de Grubbs

<u>Variable</u>	<u>N</u>	<u>Media</u>	<u>Desv.Est.</u>	<u>Mín.</u>	<u>Máx.</u>	<u>G</u>	<u>P</u>
DENSIDAD	24	0,86495	0,000005	0,86494	0,86495	1,06	1,000

**Anexo 20 Resultados detallados del test de Grubbs para detección de valores atípicos en el MRC-CRMU-DELU**

## 8.15 Anexo 21

### Prueba de Grubbs

<u>Variable</u>	<u>N</u>	<u>Media</u>	<u>Desv.Est.</u>	<u>Mín.</u>	<u>Máx.</u>	<u>G</u>	<u>P</u>
DENSIDAD	24	0,88161	0,000011	0,88159	0,88162	1,57	1,000

**Anexo 22 Resultados detallados del test de Grubbs para detección de valores atípicos en el MRC-CVCO15W40**

## 8.16 Anexo 23

### Prueba de Grubbs

<u>Variable</u>	<u>N</u>	<u>Media</u>	<u>Desv.Est.</u>	<u>Mín.</u>	<u>Máx.</u>	<u>G</u>	<u>P</u>
DENSIDAD	24	0,85947	0,000005	0,85946	0,85947	1,26	1,000

**Anexo 24 Resultados detallados del test de Grubbs para detección de valores atípicos en el lubricante AW 32**

## 8.17 Anexo 25

### Prueba de Grubbs

<u>Variable</u>	<u>N</u>	<u>Media</u>	<u>Desv.Est.</u>	<u>Mín.</u>	<u>Máx.</u>	<u>G</u>	<u>P</u>
DENSIDAD	24	0,86426	0,000008	0,86425	0,86427	1,28	1,000

**Anexo 26 Resultados detallados del test de Grubbs para detección de valores atípicos en el aceite base Grupo II 220N**

## 8.18 Anexo 27

### Prueba de Grubbs

Variable	N	Media	Desv.Est.	Mín.	Máx.	G	P
DENSIDAD	24	0,87380	0,000007	0,87379	0,87381	1,84	1,000

**Anexo 28 Resultados detallados del test de Grubbs para detección de valores atípicos en el aceite base Grupo II 600N**

## 8.19 Anexo 29


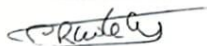
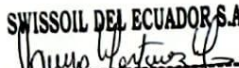
### Prueba de Grubbs

Variable	N	Media	Desv.Est.	Mín.	Máx.	G	P
DENSIDAD	24	0,88121	0,000008	0,88120	0,88122	1,79	1,000

**Anexo 30 Resultados detallados del test de Grubbs para detección de valores atípicos en el lubricante 80W90 GL-4**

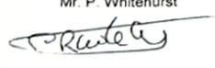

8.20 Anexo 20

Anexo 31 Certificado de calibración del Material de Referencia Certificado  
 CVCO5W30 (Lote 1132808) emitido por Paragon Scientific Limited

<b>CERTIFICATE OF CALIBRATION</b>						
ISSUED BY PARAGON SCIENTIFIC LIMITED						
Date of Issue: 11-Nov-2024			Certificate Number: 1949			
			Page 1 of 1 pages Approved Signatory Name: Mr. P. Whitehurst Signature: 			
6 Prenton Way, North Cheshire Trading Estate, Prenton, Wirral, CH43 3DU, UK Telephone : +44 (0) 151 649 9955 e-mail: paragon.sales@lgcgroup.com Web Site: www.lgcstandards.com/Paragon_Scientific						
<b>Certified Check Oil Standard</b>						
Standard type:	CVCO5W30	Lot No:	1132808	Expiry Date:	10-Nov-2029	
Test Name	Test Method Employed	Temperature		Certified Value	Units	Expanded Uncertainties, 95% Level of Confidence
		°C	°F			
Density	ASTM D4052	15.00	59.00	0.8594	g/mL	± 0.03%
Kinematic Viscosity	ASTM D445	40.00	104.00	65.90	mm <sup>2</sup> /s (cSt)	± 0.34%
Kinematic Viscosity	ASTM D445	100.00	212.00	11.50	mm <sup>2</sup> /s (cSt)	± 0.32%
CCS	ASTM D5293	-25.00	-13.00	2468	mPa s (cP)	± 1.28%
CCS	ASTM D5293	-30.00	-22.00	4573	mPa s (cP)	± 1.28%
Viscosity Index	ASTM D2270			170		
<b>Certification Procedure</b>						
This product has been manufactured and certified in accordance with the requirements of ISO 17025 & ISO 17034. Paragon Scientific Ltd certifies that the kinematic viscosity measurements have been made in accordance with ASTM D445, using Reference Viscometers certified in accordance with ASTM D446 and ASTM D2162. The viscosity data reported is based on the primary standard of pure water at 20 °C (ITS-90) having a kinematic viscosity value of 1.0034 mm <sup>2</sup> /s (cSt) ± 0.17%, as adopted by NIST, ASTM, IP and ISO (ISO 3666). The Density, Cold-Crank Simulator (CCS) and Viscosity Index measurements have been made in accordance with ASTM D4052, ASTM D5293 and ASTM D2270. All temperature measurements were made using thermometers, as specified in the relevant methodology, which have a current calibration traceable to the National Physics Laboratory (NPL), National Institute Standards and Technology (NIST) and other recognised national standards laboratories. The calibrations of these products are traceable to NIST.						
<b>Uncertainty of Measurement</b>						
The reported expanded uncertainty, quoted for each test, is based on a combined standard uncertainty multiplied by a coverage factor of k=2, providing a level of confidence of approximately 95%. Uncertainties, for kinematic viscosity, stated on this certificate do not include the uncertainty for the value of the viscosity of water at 20 °C (ITS-90) having a value of 1.0034 mm <sup>2</sup> /s (cSt) ± 0.17%.						
When using this material to evaluate test procedures or instrument performance, the results obtained should be compared to the certified value with reference to the test reproducibility or other calculated protocols relevant to the test method employed.						
<b>Notes:</b>	This product is suitable for laboratory equipment verification, evaluation and staff training. The shelf life of this product is guaranteed until the expiry date, provided the container is unopened and stored at ambient temperature (15 to 30 °C). The guarantee is void if the bottle seal is broken. Where required by the methodology, the sample should be thermally conditioned prior to use. Filtration of product before use is not necessary. This products homogeneity is guaranteed to be fit for purpose when used with a sample size appropriate for the intended measurement method. Do not retain used material for further use.					
<b>Units:</b>	Kinematic Viscosity: 1 cSt = 10 <sup>-2</sup> St = 10 <sup>-6</sup> m <sup>2</sup> /s = 1 mm <sup>2</sup> /s Dynamic Viscosity: 1 mPa s = 10 <sup>-3</sup> Pa s = 1 cP = 10 <sup>-2</sup> P Dynamic Viscosity = Kinematic Viscosity x Density (at the same temperature) Density: 0.800g/mL = 0.800g/cm <sup>3</sup> = 800kg/m <sup>3</sup>					
						<b>SWISSOIL DEL ECUADOR S.A.</b>  Dra. Janyá Martínez M. JEFE DEL CENTRO DEL TECNOLOGIA
Paragon Scientific Limited does not assume any liability with respect to the use of, or for damages resulting from the use of any information, material, apparatus, method or process disclosed in this document. This certificate may not be reproduced, except with the prior written approval of the issuing laboratory.						

8.21 Anexo 21

**Anexo 32 Certificado de análisis del Material de Referencia Certificado  
CVCO15W40 (Lote 1132908) emitido por Paragon Scientific Limited**

<b>CERTIFICATE OF CALIBRATION</b>						
ISSUED BY PARAGON SCIENTIFIC LIMITED						
Date of Issue: 11-Nov-2024			Certificate Number: 1950			
<b>Paragon Scientific Ltd</b>				Page 1 of 1 pages Approved Signatory Mr. P. Whitehurst		
6 Prenton Way, North Cheshire Trading Estate, Prenton, Wirral, CH43 3DU, UK Telephone : +44 (0) 151 649 9955 e-mail: paragon.sales@lgcgroup.com Web Site: www.lgcstandards.com/Paragon_Scientific				Name Signature 		
<b>Certified Check Oil Standard</b>						
Standard type:	CVCO15W40	Lot No:	1132908	Expiry Date:	10-Nov-2029	
Test Name	Test Method Employed	Temperature		Certified Value	Units	Expanded Uncertainties, 95% Level of Confidence
		°C	°F			
Density	ASTM D4052	15.00	59.00	0.8822	g/mL	± 0.03%
Kinematic Viscosity	ASTM D445	40.00	104.00	103.1	mm <sup>2</sup> /s (cSt)	± 0.35%
Kinematic Viscosity	ASTM D445	100.00	212.00	14.30	mm <sup>2</sup> /s (cSt)	± 0.32%
CCS	ASTM D5293	-15.00	5.00	2973	mPa s (cP)	± 1.28%
CCS	ASTM D5293	-20.00	-4.00	5570	mPa s (cP)	± 1.28%
Viscosity Index	ASTM D2270			142		
<b>Certification Procedure</b>						
This product has been manufactured and certified in accordance with the requirements of ISO 17025 & ISO 17034. Paragon Scientific Ltd certifies that the kinematic viscosity measurements have been made in accordance with ASTM D445, using Reference Viscometers certified in accordance with ASTM D446 and ASTM D2162. The viscosity data reported is based on the primary standard of pure water at 20 °C (ITS-90) having a kinematic viscosity value of 1.0034 mm <sup>2</sup> /s (cSt) ± 0.17%, as adopted by NIST, ASTM, IP and ISO (ISO 3666). The Density, Cold-Crank Simulator (CCS) and Viscosity Index measurements have been made in accordance with ASTM D4052, ASTM D5293 and ASTM D2270. All temperature measurements were made using thermometers, as specified in the relevant methodology, which have a current calibration traceable to the National Physics Laboratory (NPL), National Institute Standards and Technology (NIST) and other recognised national standards laboratories. The calibrations of these products are traceable to NIST.						
<b>Uncertainty of Measurement</b>						
The reported expanded uncertainty, quoted for each test, is based on a combined standard uncertainty multiplied by a coverage factor of k=2, providing a level of confidence of approximately 95%. Uncertainties, for kinematic viscosity, stated on this certificate do not include the uncertainty for the value of the viscosity of water at 20 °C (ITS-90) having a value of 1.0034 mm <sup>2</sup> /s (cSt) ± 0.17%.						
When using this material to evaluate test procedures or instrument performance, the results obtained should be compared to the certified value with reference to the test reproducibility or other calculated protocols relevant to the test method employed.						
<b>Notes:</b>						
This product is suitable for laboratory equipment verification, evaluation and staff training. The shelf life of this product is guaranteed until the expiry date, provided the container is unopened and stored at ambient temperature (15 to 30 °C). The guarantee is void if the bottle seal is broken. Where required by the methodology, the sample should be thermally conditioned prior to use. Filtration of product before use is not necessary. This products homogeneity is guaranteed to be fit for purpose when used with a sample size appropriate for the intended measurement method. Do not retain used material for further use.						
<b>Units:</b>						
Kinematic Viscosity: 1 cSt = 10 <sup>-2</sup> St = 10 <sup>-6</sup> m <sup>2</sup> /s = 1 mm <sup>2</sup> /s Dynamic Viscosity: 1 mPa s = 10 <sup>-3</sup> Pa s = 1 cP = 10 <sup>-2</sup> P Dynamic Viscosity = Kinematic Viscosity x Density (at the same temperature) Density: 0.800g/mL = 0.800g/cm <sup>3</sup> = 800kg/m <sup>3</sup>						
						
Paragon Scientific Limited does not assume any liability with respect to the use of, or for damages resulting from the use of any information, material, apparatus, method or process disclosed in this document. This certificate may not be reproduced, except with the prior written approval of the issuing laboratory.						

8.22 Anexo 22

Anexo 33 Certificado de análisis del Material de Referencia de Densidad  
ISO 17034 código CRMU-DELU (Lote 1233006)



UKAS accredited reference material producer No. 4589 accredited to ISO 17034  
6 Prenton Way, North Cheshire Trading Estate, Prenton, Wirral, CH43 3DU, UK  
Telephone: +44 (0) 151 649 9955  
e-mail: paragon.sales@lgcgroup.com Web site: www.lgcstandards.com/Paragon\_Scientific

<b>CERTIFICATE OF CALIBRATION</b> ISSUED BY PARAGON SCIENTIFIC LIMITED	Page 1 of 1 Pages Approved Signatory Name <b>Mr. P. Whitehurst</b> Technical Director Signature
Date of Issue: <b>06-Aug-24</b> Certificate No. <b>4822A</b>	

**ISO 17034 Density Certified Reference Material**

Part Number: **CRMU-DELU** Lot No: **1233006** Expiry Date: **06-Aug-26**

Nature: **Lubricant**  
 Certified Value: **0.86498 g/mL**  
 Temperature: **15 °C**  
 Expanded Uncertainties, 95% Level of Confidence: **+/- 0.00004 g/mL** ✓  
 Test Method Employed: **ASTM D4052**  
 Alternative Test Methods: **IP 365, ISO 12185**

**Certification Procedure**

The standard has been tested and certified in accordance with ISO 17034 and ISO Guide 35 by method specific inter-laboratory study involving a statistically significant number of laboratories with ISO 17025 accreditation for the relevant test method.

**Recommended Use**

This product is intended to confirm the accuracy of an instrument and / or procedure for an analytical method. Samples should be prepared and thermally conditioned in accordance with the relevant standard before use. The shelf life of this product is guaranteed until the expiry date, provided the bottle is unopened and stored at +5 °C to +30 °C. The guarantee is void if the bottle seal is broken. This products homogeneity is guaranteed to be fit for purpose when used with a sample size appropriate for the intended measurement method.

**Characterisation Procedures**

**Inter-laboratory Studies**

The certified values and tolerances quoted for density by digital density meter are derived from inter-laboratory studies involving a statistically significant number of laboratories. The competence of the laboratories involved in the studies was assured by only using laboratories accredited to ISO 17025 for the tests concerned by the appropriate national body.

**Uncertainties**

The uncertainty quoted for each test is calculated at a level of confidence of approximately 95%. When using this material to evaluate test procedures and / or instrument performance, the results obtained should be compared to the certified value with reference to the test reproducibility or other calculated protocols relevant to the test method employed.

This certificate is issued in accordance with the laboratory accreditation requirements of the United Kingdom Accreditation Service (UKAS). It provides traceability of measurement to the SI system of units and/or to units of measurement realised at the National Physical Laboratory or other recognised national metrology institutes. This certificate may not be reproduced other than in full, except with the prior written approval of the issuing laboratory. UKAS is one of the signatories to the Multilateral Agreement of European co-operation for Accreditation (EA) for the mutual recognition of calibration certificates issued by accredited laboratories.

SWISSOIL DE ECUADOR S.A.

Bra. Tanya Martinez

