



UNIVERSIDAD PERUANA
CAYETANO HEREDIA

Facultad de
**Ciencias e
Ingeniería**

DETERMINACIÓN DE LA CORRELACIÓN DEL MÉTODO DE
DETERMINACIÓN DEL PUNTO DE NUBE EN FUNCIÓN DE DIVERSAS
VARIABLES FISICOQUÍMICAS EN LA ELABORACIÓN DEL COMBUSTIBLE
DB5 S50 PARA CLIMAS FRÍOS

TESIS PARA OPTAR POR EL TÍTULO PROFESIONAL DE LICENCIADO EN
QUÍMICA

AUTOR

GERMAN FRANCISCO AMBROSIO QUISPE

ASESOR

NORMA AMPARO CUIZANO VARGAS

LIMA - PERÚ

2026

JURADO CALIFICADOR

Presidente: Lic. Enrique Godofredo Guzman Lezama

Vocal: Dr. Carlos Dante Gamarra Guere

Secretario: Lic. Raul Julien Meza Yapu



UNIVERSIDAD PERUANA
CAYETANO HEREDIA

DECLARACIÓN DE ORIGINALIDAD

Los egresados:

N°	APELLIDOS Y NOMBRES
1.	AMBROSIO QUISPE GERMAN FRANCISCO

(Agregar filas adicionales si hay más autores)

Pertenecientes al programa de la **CARRERA PROFESIONAL DE QUÍMICA** autores del trabajo titulado: **DETERMINACIÓN DE LA CORRELACIÓN DEL MÉTODO DE DETERMINACIÓN DEL PUNTO DE NUBE EN FUNCIÓN DE DIVERSAS VARIABLES FÍSICOQUÍMICAS EN LA ELABORACIÓN DEL COMBUSTIBLE DB5 S50 PARA CLIMAS FRÍOS**, el cual ha sido elaborado, sustentado y aprobado, según corresponda, para optar por el **TÍTULO PROFESIONAL DE LICENCIADO EN QUÍMICA** bajo la modalidad de **TESIS**.

En calidad de docentes asesores de la Universidad Peruana Cayetano Heredia:

N°	APELLIDOS Y NOMBRES DEL DOCENTE	FACULTAD	NIVEL DE ASESORÍA
1.	CUIZANO VARGAS NORMA AMPARO	FACI	ASESORA

Declaramos que el contenido del presente documento es original y que las citas y referencias a otros autores cumplen con las normas académicas establecidas. En ese sentido, hacemos constar que:

- El documento presenta un porcentaje de similitud de **16%**, según el reporte emitido por el software **Turnitin®** (identificador de entrega: **3677123141**; fecha de entrega: **12/10/2026**).
- Tras una revisión detallada del reporte y del contenido del trabajo en cuestión, no se han identificado indicios de plagio.
- Se certifica que el documento respeta los principios de integridad académica y cumple con los requisitos institucionales de originalidad.

Lugar y fecha: **Lima, 12 de octubre de 2026**

Firma del asesor
N° DNI: 09896686
ORCID: 0009-0004-9693-0559

*A mi madre,
cuya memoria honraré siempre
y a mi padre y hermanos
por su
apoyo incondicional.*

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, a mis padres por haberme apoyado siempre durante toda mi etapa académica hasta finalizar esta tesis y por su cariño enorme hacia mi persona. A mis hermanos, por sus consejos y por haberme transmitido mucho amor y confianza mientras estuvieron con vida.

A la MSc. Norma Cuizano por ser mi asesora de tesis, por confiar en mí durante todos estos años en el plano académico, siempre le estaré agradecido.

Al Ing. Hernán Zapata, mi profesor durante mi etapa de estudio en el Instituto, por brindarme su apoyo en los momentos necesarios y por guiarme en la parte final de este esfuerzo con su experiencia laboral en este sector industrial.

A mi amigo Eduardo por su apoyo en la parte de recolección de datos y por apoyarme con sus consejos sobre la mejora en la presentación de este trabajo.

A las personas y amistades a quienes conocí como parte del Convenio UPCH-TECSUP quienes me mostraron su apoyo a lo largo de estos años y quienes siempre me brindaron críticas constructivas, consejos y apoyo moral a lo largo de este proyecto.

ÍNDICE

RESUMEN.....	1
ABSTRACT.....	2
I. INTRODUCCIÓN.....	3
1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	6
1.2. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA	9
1.3. IMPORTANCIA DEL ESTUDIO	9
II. HIPÓTESIS	10
III. OBJETIVOS.....	10
3.1. OBJETIVO GENERAL	10
3.2. OBJETIVO ESPECÍFICO	10
IV. MARCO TEÓRICO	11
4.1. PETRODIÉSEL	11
4.2. DIÉSEL PARA CLIMAS FRÍOS	13
4.3. GELIFICACIÓN.....	15
4.3.1. Formación de ceras.....	15
4.3.2. Exceso de viscosidad.....	17
4.3.3. Contenido de Azufre.....	17
4.3.4. Contenido de Agua.....	17
4.4. SITUACIÓN DE LOS FILTROS EN CLIMAS FRÍOS	18
4.5. BIODIÉSEL	20
4.5.1. Diésel y Biodiésel en el Perú.....	22
4.5.2. Mecanismo del flujo de biodiésel en frío	23
4.5.3. Factores que afectan el flujo en climas fríos	24
4.6. ESTABILIDAD OXIDATIVA DEL BIODIÉSEL.....	25
4.6.1. Causa de la inestabilidad oxidativa	25
4.6.2. Efecto de la inestabilidad oxidativa.....	27
4.7. CARÁCTERÍSTICAS FISICOQUÍMICAS	27

4.7.1. Contenido de Azufre.....	28
4.7.2. Destilación a presión atmosférica.....	28
4.7.3. Punto de Fluidéz	29
4.7.4. Punto de Nube	29
4.7.5. Punto de obstrucción de filtro en frío	29
4.7.6. Corrosión	30
4.7.7. Viscosidad	30
4.7.8. Número de cetano.....	30
4.7.9. Agua y Sedimentos.....	30
4.7.10. Gravedad API	31
4.7.11. Apariencia.....	31
4.7.12. Contenido de cenizas	31
4.8. ANÁLISIS ESTADÍSTICO	32
4.8.1. Representaciones de los modelos	32
4.8.2. Análisis del Coeficiente de Determinación	33
4.8.3. Contraste de hipótesis.....	33
4.8.4. Coeficiente de Correlación	34
4.8.5. Supuestos del Modelo.....	34
4.9. FLUORESCENCIA POR ULTRAVIOLETA.....	35
V. MATERIALES Y MÉTODOS	36
5.1. FLUJOGRAMA DEL PROCESO	36
5.2. MATERIAL DE LABORATORIO	37
5.3. R 550EACTIVOS	37
5.4. EQUIPOS E INSTRUMENTOS.....	37
5.5. DETERMINACIÓN DEL PUNTO DE FLUIDEZ (ASTM D97)[18]	38
5.6. DETERMINACIÓN DEL PUNTO NUBE (ASTM D2500)[17]	39
5.7. DETERMINACIÓN DE VISCOSIDAD CINEMÁTICA (ASTM-D445) [19] ..	39
5.8. DETERMINACIÓN DE CONDUCTIVIDAD (ASTM D2624)[20]	40
5.9. DETERMINACIÓN DE DESTILACIÓN ATMOSFÉRICA (ASTM -D86)[21]	

5.10.	DETERMINACIÓN DE GRAVEDAD API (ASTM -D1298) [22]	41
5.11.	DETERMINACIÓN DE CONCENTRACIÓN DE AZUFRE TOTAL(ASTM -D5453) [23]	42
VI.	RESULTADOS	44
6.1.	MEZCLAS DE BIODIÉSEL DB5 S50	44
6.2.	PRUEBAS ESTADÍSTICAS EN LA MEZCLA DE DIÉSEL DB5 S50	47
VII.	DISCUSIÓN DE RESULTADOS	53
VIII.	CONCLUSIONES.....	56
IX.	RECOMENDACIONES	57
X.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58
XI.	ANEXOS	65

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Muestra separada en dos fases. Elaboración propia.	7
Figura 2. Formación de cristales en las muestras. Elaboración propia.	7
Figura 3. Parafina de cadena lineal o saturados. Elaboración propia.	12
Figura 4. Parafina ramificada o saturados. Elaboración propia.	12
Figura 5. Aromáticos. Elaboración Propia.	12
Figura 6. Nafténicos. Elaboración propia.	13
Figura 7. Olefínicos o insaturados. Elaboración propia.	13
Figura 8. Foto de un filtro de combustible.	19
Figura 9. Filtro funcionando en condiciones normales. Elaboración propia.	19
Figura 10. Filtro saturado por gelificación. Elaboración propia.	19
Figura 11. Foto de un filtro afectado por la gelificación del diésel. Elaboración Propia.	20
Figura 12. Cristalización en el biodiésel. Elaboración propia.	23
Figura 13. Ácido linoleico con presencia de sitios bisalílicos.	26
Figura 14. Isómero de ácido linoleico con estructura conjugada sin presencia de sitios bisalílicos	26
Figura 15. Especies químicas con presencia de azufre.	28
Figura 16. Evaluación por el tipo de correlación obtenida.	34
Figura 17. Esquema del equipo para medición de punto de nube. Las dimensiones se encuentran expresadas en milímetros.	66
Figura 18. Foto de las celdas y el baño del equipo para medición de Punto de Nube. Marca: Nanbei. ...	66
Figura 19. Equipo para medición de conductividad. Marca: Stanhope.	67
Figura 20. Foto durante el proceso de medición con el equipo.	67
Figura 21. Foto de equipo para viscosidad cinemática. Marca: Gold Mechanical.	68
Figura 22. Viscosímetro de bulbo invertido.	68
Figura 23. Revisión de la apariencia del combustible con la ayuda de un fondo numerado estandarizado.	69
Figura 24. Foto de hidrómetros para determinación de gravedad API.	70
Figura 25. Foto durante el proceso de medición con el hidrómetro.	69

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Comparación en tiempo y precio de siete predictores de gelificación	8
Tabla 2. Características fisicoquímicas de los tipos de diésel.	15
Tabla 3. Características fisicoquímicas del biodiésel y petrodiesel.....	21
Tabla 4. Características fisicoquímicas del biodiésel en el Perú.	22
Tabla 5. Ejemplo de análisis para cada variable.	34
Tabla 6. Resultados de los análisis en las muestras de diésel DB5 S50	44
Tabla 7. Resultados de los análisis en las muestras de diésel DB5 S50 (Continuación).	45
Tabla 8. Resultados de los análisis en las muestras de diésel DB5 S50 (Continuación).	46
Tabla 9. Análisis de Varianza del primer modelo.....	48
Tabla 10. Determinación del p-valor para cada coeficiente del primer modelo.	48
Tabla 11. Contraste de hipótesis para cada coeficiente del primer modelo.	49
Tabla 12. Análisis de Varianza del segundo modelo.	50
Tabla 13. Determinación del p-valor para cada coeficiente del segundo modelo..	50
Tabla 14. Contraste de hipótesis para cada coeficiente del segundo modelo.	50
Tabla 15. Matriz de correlaciones del modelo establecido.....	51
Tabla 16. Multicolinealidad de las variables explicativas del modelo establecido	52

GRÁFICOS

Gráfica 1. Efecto del número de cetano en el arranque del motor. (a) Efecto del número de cetano en la temperatura en la cual el motor puede arrancar fácilmente (dentro de 5 a 10 minutos) (b) Efecto del número de cetano en el tiempo de arranque a temperaturas entre -18 °C a 27 °C.....	14
Gráfica 2. Prueba Anderson-Darling para los residuos del modelo establecido.....	52

TÉRMINOS Y ABREVIATURAS

PN: Método de determinación de Punto de Nube

PF: Método de determinación de Punto de Fluidez

VC: Método de determinación de Viscosidad Cinemática

CO: Método de determinación de Conductividad

DA: Método de Destilación a Presión Atmosférica

AP: Método de determinación de Gravedad API

AZ: Método de determinación de Azufre Total

POF: Método de determinación del Punto de Obstrucción de filtro en frío

APA: Método de determinación de Apariencia del combustible

CN: Método de determinación de Número de Cetano

ASTM: Sociedad Americana para Pruebas y Materiales

DF: Diésel

EN 14105: Norma Europea 14105

SIN 7182: Norma Nacional de Indonesia 7182

RESUMEN

El presente trabajo de investigación está en la búsqueda de una correlación entre los distintos métodos que se usan en los laboratorios de las refinerías como estimadores del fenómeno de gelificación o enturbiamiento en el combustible en climas fríos. El objetivo fue evaluar la existencia de una correlación del método punto de nube (PN) en función de otras seis variables que incluyen: punto de fluidez (PF), viscosidad cinemática (VC), conductividad (CO), destilación a presión atmosférica (DA), gravedad API (AP) y azufre total (AZ) en una mezcla de combustible de especificación DB5 S50. Con este fin a 45 muestras de este combustible se les sometió a estos siete ensayos que analizados por separados o interpretados en su conjunto constituyen predictores de gelificación. Los resultados evidenciaron que el modelo estadístico que relaciona la variable dependiente (PN) con las otras quedó reducido a solo cuatro variables independientes: PF, VC, CO y DA con un coeficiente de determinación de 77,27 % que muestran una correlación positiva moderada. Adicionalmente, se concluyó que el método de PF es el que mejor recrea las características del PN al guardar entre ambas un coeficiente de correlación de 0,845. También, que AP que suele ser un estimador confiable para pronosticar el enturbiamiento en el combustible, no constituye un predictor para PN.

Palabras claves: punto de fluidez, punto de nube, correlación, azufre, diésel, biodiésel.

ABSTRACT

The present research work is focused on the search for a correlation between the different methods that are used in the laboratories of the refineries as estimators of the gelation or deposition phenomenon in fuel in cold climates. The objective was to evaluate the existence of a correlation of the method of cloud point (PN) based on six other variables that include: pour point (PF), kinematic viscosity (VC), conductivity (CO), distillation at atmospheric pressure (DA), API gravity (AP) and total sulfur (AZ) in a DB5 S50 specification fuel mixture. To this end, 45 samples of this fuel were subjected to these seven tests that, analyzed separately or interpreted as a whole, constitute predictors of gelation. The results showed that the statistical model that relates the dependent variable (PN) with the others was reduced to only four independent variables: PF, VC, CO and DA with a coefficient of determination of 77,27% which indicates a moderate positive correlation. Additionally, it was concluded that PF is the one that best recreates the characteristics of the PN by maintaining a correlation coefficient of 0,845 between the two variables. Also, AP, which is usually a reliable estimator to predict gelation according to the bibliography, is not a predictor for PN.

Keywords: pour point, cloud point, correlation, sulfur, diesel, biodiesel.

I. INTRODUCCIÓN

El petróleo es la principal fuente de energía a nivel mundial concentrando casi el 35% de la energía que consume el mundo. Por lo tanto, asegurar la calidad de sus derivados que son los responsables de mantener en movimiento camiones, trenes, buses, barcos, así como la maquinaria para la agricultura, construcción, la fabricación de bienes y la capacidad para brindar servicios es de vital importancia. Esta situación demuestra la enorme expansión que han tenido los motores diésel desde la aparición de su primer prototipo exitoso en 1895 y más de 100 años después son los responsables de mover la economía del planeta. Por esta razón, los problemas que el combustible tiene cuando debe trabajar en diferentes climas en especial a bajas temperaturas representa un inconveniente relevante. Los combustibles a temperaturas bajas o extremadamente bajas presentan problemas debido a la formación de ceras, incremento de la viscosidad, disminución de la volatilidad y contaminación por agua. Esto es especialmente cierto en el combustible petrodiesel, pero incluso la gasolina sufre de similares problemas hasta cierto punto. Algunas de las dificultades pueden comenzar a surgir a temperaturas, incluso, superiores a 0 °C [1,2].

El petrodiesel es un combustible que está compuesto de una mezcla de hidrocarburos, que se utiliza como fuente de energía en los motores diésel de combustión interna, donde debido a la alta potencia que genera tiene aplicaciones con condiciones de velocidad y carga variables. Sin embargo, cuando se expone en ambientes fríos tiende a gelificarse, es decir, hay deposición de sólidos (enturbiamiento) y, adicionalmente, van perdiendo ciertas propiedades, entre ellas su fluidez, que dificultan cumplir su función [3].

En las refinerías de petróleo, la mezcla de diferentes corrientes de hidrocarburos es indispensable para la producción de petrodiesel, de tal manera que se pueda maximizar las ganancias a partir de la recuperación de fracciones ligeras de hidrocarburo en corrientes que contienen fracciones más pesadas. Esto se realiza a partir de un conjunto de métodos como: craqueo catalítico, alquilación, polimerización y reformado catalítico entre otros[3,4].

El craqueo reduce las moléculas grandes a fragmentos más pequeños que se utilizan para la obtención de combustibles más ligeros como la gasolina; la alquilación produce moléculas más grandes a partir de gases ligeros o de los productos más ligeros del proceso de craqueo; la polimerización es similar a la alquilación, pero da como resultado productos con un octanaje más bajo y, finalmente, el reformado catalítico altera ciertas sustancias de bajo octanaje para obtener productos de alto octanaje [4].

Como se ha mencionado, a medida que disminuye la temperatura la solubilidad de los hidrocarburos disminuye y se van generando formación de sólidos en el combustible. Las ceras de parafina en el combustible son una parte natural e importante del petrodiesel. Proveen propiedades importantes como: lubricidad, estabilidad y viscosidad. Sin embargo, a temperaturas frías generan el problema de gelificación. Adicionalmente, se ha comprobado que en la búsqueda de disminuir la concentración de azufre presente el diesel, al refinar petrodiesel de bajo de azufre este ha mostrado características distintas al convencional petrodiesel de alto contenido de azufre. Estas características nuevas han profundizado los actuales problemas que incluyen la gelificación a una temperatura mayor, deposiciones de ceras, formación de hielo y la dificultad para que los tratamientos usuales para contrarrestar estos efectos funcionen adecuadamente [5,6].

En el caso del agua libre presente en el combustible a temperaturas bajas forma cristales de hielo que se pegan a los filtros y en condiciones extremas llegan a obstruirlos totalmente, adicionalmente, estos cristales dañan por abrasión el sistema de combustible de los vehículos[5].

Los hidrocarburos cuando se enfrentan a temperaturas bajas durante tiempo prolongados parte de ellos forman sólidos de características espesas y cerosas. Estos precipitados no permiten al combustible fluir a través de los filtros. Esto ha generado que en ciertos países con temperaturas frías extremas surjan tipos especiales de diesel que se expenden para las temporadas de invierno con el fin de contrarrestar esta problemática[7].

En las últimas décadas, el problema del cambio climático junto con la búsqueda de fuente de combustibles renovables y sostenibles alrededor del mundo han propiciado el interés por el biodiésel que se ha convertido en una alternativa atractiva para reemplazar al convencional petrodiesel mencionado. Esta ventaja se sostiene en sus características de ser fácil de producir, económicamente competitivo, técnicamente viable y respetuoso con el medio ambiente. Entre las ventajas técnicas que tiene el biodiésel sobre el petrodiesel convencional se encuentran: mayor eficiencia de combustión, mayor índice de cetano, baja emisión de compuestos aromáticos y sulfurosos junto con alta lubricidad. Por esta razón, los países alrededor del mundo buscan asegurar un suministro propio para su mercado interno y consolidar su independencia energética[8,9].

Por estos atributos, diversos países han establecido normativas que exigen a los proveedores de combustibles mezclar biodiésel hasta un nivel fijado con petrodiesel. Estas nuevas mezclas se identifican a través de notaciones abreviadas de porcentaje por volumen de biodiésel presentes en ellas, tales como: B5, B10, B30 o B50 donde el número presente en la notación indica el porcentaje de biodiésel en la mezcla mencionada[10].

A pesar de estas ventajas, la comercialización de biodiésel en países con climas fríos intensos es todavía restringida debido a sus pobres características de flujo en frío. El biodiésel con alto contenido de ácidos grasos insaturados tiende a solidificarse a baja temperatura, lo que limita su uso. Estos componentes solidificados, igual que en el caso del petrodiesel, obstruyen las líneas de combustible, los filtros e inyectores lo que provoca problemas en el arranque del automóvil y en el sistema de combustible[11,12].

Bajo el contexto de la problemática planteada por la disminución del tiempo de vida útil de los componentes del motor de equipos, ubicados en elevadas altitudes y bajas temperaturas. En el siguiente trabajo se desarrollará la correlación entre los siete métodos de ensayos que registran las propiedades fisicoquímicas del diésel y que son usados como predictores para la gelificación de los combustibles refinados y que buscan generar un ahorro en tiempo de personal y reducir gastos en los laboratorios de las refinerías.

1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En el Perú existen una variedad de climas debido a la altitud de la cordillera de los Andes, los vientos Alisios, la ubicación latitudinal, y el mar territorial principalmente. Sin embargo, esta gran variedad de climas ha provocado que el petrodiesel, biodiesel o sus mezclas al momento de su elaboración deban cumplir con ciertas consideraciones, en especial las mezclas de petrodiesel y biodiesel que son provistos a la explotación minera que se realiza en el país a elevadas altitudes (3 000 m s.n.m.) y bajas temperaturas (entre 10 °C a -5 °C). Las vías de acceso a estos lugares son complicadas por lo que la única manera de transportar combustible es mediante camiones cisternas, los cuales se ven obligados a realizar largos viajes, sometidos a bajas temperaturas donde el comportamiento del combustible sufre ciertas alteraciones en sus propiedades fisicoquímicas y empieza a padecer del problema de gelificación, deposición de sólidos o enturbiamiento.

Dentro de los componentes del motor más afectados se encuentran los filtros, debido a que se obstruyen rápidamente a causa de la gelificación de ciertos componentes del combustible. La obstrucción de filtros genera pérdidas de flujo significativas de combustible, lo cual indirectamente afecta a otros componentes, como son los inyectores y las bombas de combustible, ya que cuando un filtro se satura por lo general los motores cuentan con un bypass que alimenta combustible desde el tanque de almacenamiento hacia los inyectores. Los inyectores y las bombas de combustible al quedar expuesto a partículas y a la deposición del combustible, se ven afectados por obstrucción, de tal manera que la operación de pulverizar el combustible para obtener una mezcla óptima antes de la combustión se va afectado generando pérdidas de potencia en los motores [13,14].

En la figura 1 posterior se observa la separación en dos fases de la muestra tras ser sometido al enfriamiento. En la figura 2 se observa la formación de cristales en la muestra.



Figura 1. Muestra separada en dos fases. Elaboración propia.

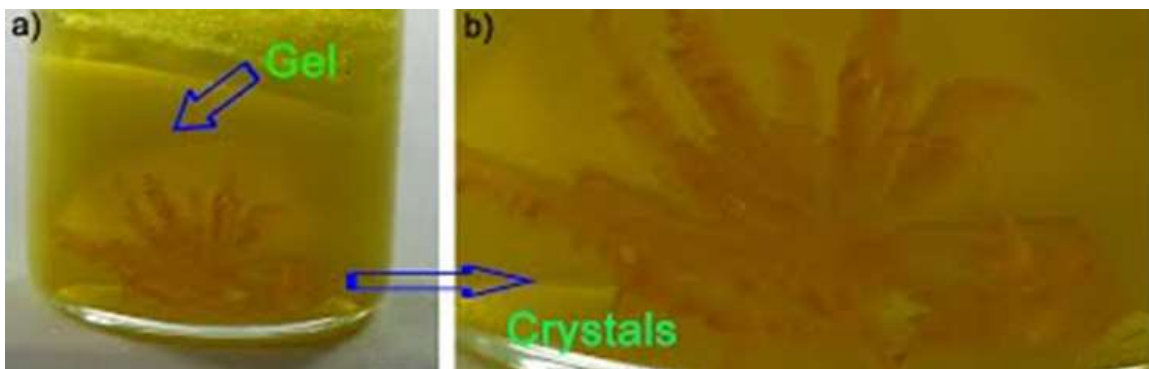


Figura 2. Formación de cristales en las muestras. Elaboración propia.

En los laboratorios de refinerías existen un conjunto de métodos de ensayos estandarizados que nos permite realizar una estimación de la capacidad de los combustibles de sufrir gelificación, es decir, separarse en dos fases o generar cristales. Estos métodos son heterogéneos y para conseguir una estimación razonable, es crucial considerar una amplia gama de estos.

En la tabla 1, se examinan las características de los métodos utilizados en este trabajo centrándose en tiempo de análisis para su realización y precio internacional proveído por *Petro-Lubricant Testing Laboratories Inc.*

Tabla 1. Comparación en tiempo y precio de siete predictores de gelificación.

N°	Métodos de determinación	Tiempo (min)	Precio (\$)
1	Conductividad (ASTM D2624)	30	170
2	Punto de Fluidez (ASTM D97)	60	140
3	Punto de Nube (ASTM D2500)	50	125
4	Azufre (ASTM D5453)	20	110
5	Destilación a presión atmosférica (ASTM D86)	90	100
6	Viscosidad cinemática (ASTM D445)	30	75
7	Gravedad API (ASTM D1298)	20	70

Se observa que, al comparar los distintos métodos de determinación, el método de Punto de Nube, Conductividad y Punto de Fluidez se encuentran entre los más costosos en comparación a los métodos restantes. Adicionalmente, de los tres indicados, en las refinerías es el Punto de Nube el estimador más confiable y utilizado para la valoración frente al problema de gelificación o enturbiamiento por alertar tempranamente sobre la formación de sólidos que afectan el flujo de combustible, por adecuarse a la sensibilidad actual de los sistemas de inyección modernos frente a la obstrucción y por ser utilizado para establecer los límites de operación segura de un combustible en climas fríos[15,16].

1.2. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA

En el contexto de la problemática presentada en 1.1, este trabajo explora la viabilidad de encontrar una correlación estadística entre los distintos métodos predictivos, teniendo en cuenta sus diferencias, se establece que al ser el método de punto de nube el predictor más utilizado, por ser el más confiable, se escogerá como la variable dependiente, mientras que al grupo restante se les utilizarán como las variables independientes. El objetivo es encontrar un modelo que explique correctamente la conducta de la variable dependiente punto de nube (PN) en función de las otras variables independientes (PF,VC,CO,DA,AP,AZ).

Este trabajo examina la posibilidad de existencia de esta correlación estadística, adicionalmente le otorga una explicación con fundamentos teóricos.

1.3. IMPORTANCIA DEL ESTUDIO

La importancia de establecer una correlación es que permite acelerar los tiempos de ensayos en los laboratorios de las refinerías, al agilizar la obtención del resultado del ensayo de PN y logrando con ello una disminución en el consumo de tiempo del personal, el gasto de reactivos químicos y, adicionalmente, prolongando el tiempo de vida útil de los equipos utilizados.

Asimismo, esta correlación brindará una perspectiva ágil a los encargados de las refinerías, de tal forma, que puedan establecer los cambios y ajustes pertinentes cuando se quiera optar por otras dietas de crudos de petróleo o el empleo de diésel con bajo contenido de azufre, logrando así evitar problemas relacionados a reclamos por parte de los clientes involucrados, devolución del producto, pérdidas por reprocesar el producto rechazado, pérdidas de horas hombre del personal involucrado y sobre todo velar por el prestigio de la empresa.

II. HIPÓTESIS

Existe una correlación entre las propiedades fisicoquímicas de punto de fluidez, viscosidad cinemática, conductividad, destilación a presión atmosférica, gravedad API y azufre total con la variable punto de nube, en la elaboración de diésel (DB5 S50) cuando es sometido a climas fríos (entre 10 °C a - 5 °C).

III. OBJETIVOS

3.1. OBJETIVO GENERAL

Determinar la correlación entre las propiedades fisicoquímicas: punto de fluidez, viscosidad cinemática, conductividad, destilación a presión atmosférica, gravedad API y azufre con la variable punto de nube para la elaboración de DB5 S50 cuando es sometido a climas fríos (entre 10°C a - 5 °C).

3.2. OBJETIVO ESPECÍFICO

- Determinar el punto de nube siguiendo la norma ASTM D2500 [17].
- Determinar el punto de fluidez siguiendo la norma ASTM D97[18].
- Determinar la viscosidad cinemática siguiendo la norma ASTM D445[19].
- Determinar la conductividad siguiendo la norma ASTM D2624[20].
- Determinar la destilación a presión atmosférica ASTM D86[21].
- Determinar la gravedad API siguiendo la norma ASTM D1298[22].
- Determinar la concentración de azufre total siguiendo la norma ASTM D5453[23].
- Determinar los métodos estadísticos y los indicadores necesarios para establecer la correlación.

IV. MARCO TEÓRICO

4.1. PETRODIÉSEL

La producción de petrodiesel se obtiene por el refinamiento de crudo de petróleo, a partir del fraccionamiento mediante la operación de destilación primaria, destilación al vacío, coquificación, craqueo catalítico, entre otros. El petrodiesel representa la fracción que contiene puntos de ebullición que oscilan entre 200 °C y 350 °C, el cual contiene hidrocarburos desde 10 hasta 20 carbonos. Su composición puede variar dependiendo del crudo de petróleo y el proceso de refinación que se sigue para obtenerlo, sin embargo, básicamente consiste de cuatro componentes principales: aromáticos, naftenos, olefinas y parafinas. Aromáticos contienen a uno o más anillos insaturados, así como estructuras de anillos de nafteno, cadenas lineales o ramificadas de parafinas y olefinas reemplazando uno o varios átomos de hidrógeno de los anillos bencénicos. Estos componentes suelen causar hinchazones o degradación de ciertos cauchos y selladores en los sistemas de combustibles (filtros de aceite, por ejemplo). Por estas razones, la concentración máxima de aromáticos en combustibles para turbinas es de 20% - 25%. El contenido de aromáticos que resultan de la primera destilación durante la refinación se encuentra alrededor de 10% a 20%[24,2].

Los naftenos son compuestos que contienen anillos de carbono saturados. Por ejemplo, un ciclohexano, que es un componente común en los aceites de petróleo. Estos anillos contienen cadenas laterales de parafina u olefina, pero ningún componente aromático[24].

Las olefinas están compuestas de cadenas de carbonos insaturadas. Estos pueden contener cualquier número de enlaces insaturados y pueden estar ramificados o no estarlos, pero no contienen estructuras de anillo. Las olefinas son comunes en los combustibles craqueados, pero rara vez están presentes en los petróleos crudos. Sus enlaces insaturados hacen que sean más o menos inestables y su presencia en los combustibles puede dar lugar a cierto grado de formación de gomas u otras características indeseables[24,5].

Las parafinas están compuestas de cadenas de carbono saturadas. Estas pueden estar ramificadas o no estarlas, pero no contienen enlaces insaturados ni estructuras de anillo. Las parafinas y los naftenos son componentes comunes de los productos de destilación de bajo peso molecular. Las moléculas más pesadas del grupo de parafinas constituyen las ceras de parafina[25].

Adicionalmente, se encuentran compuestos de azufre, trazas de metales y, finalmente, aditivos con la finalidad de mejorar las propiedades del combustible tales como la estabilidad oxidativa, número de cetano, lubricidad y reducción de emisiones[25].

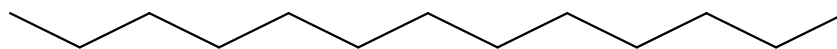


Figura 3. Parafina de cadena lineal o saturados. Elaboración propia.

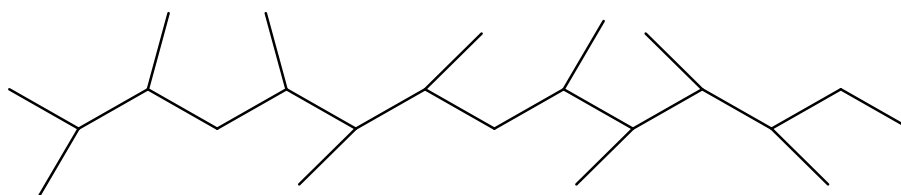


Figura 4. Parafina ramificada o saturados. Elaboración propia.

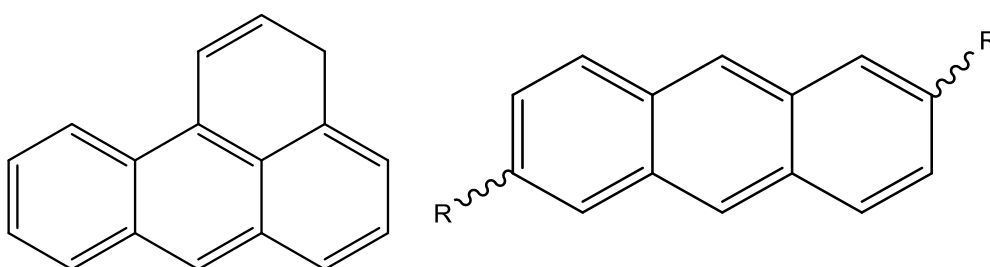


Figura 5. Aromáticos. Elaboración Propia.

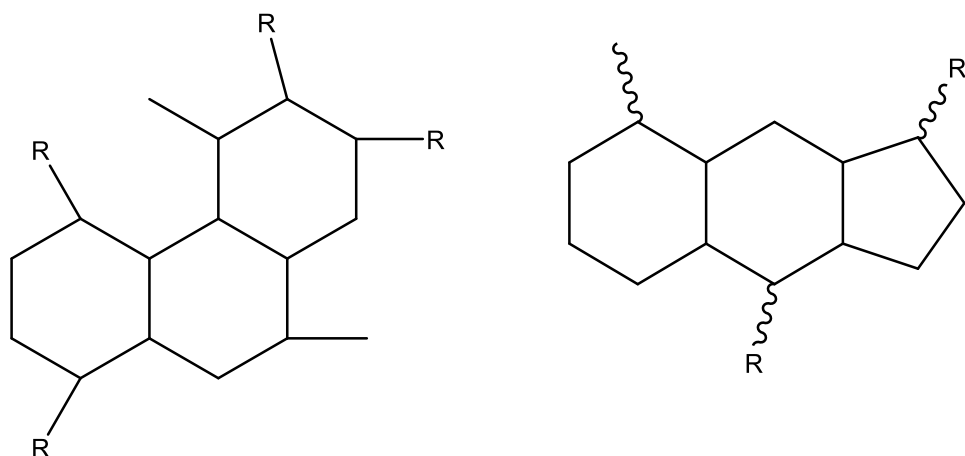


Figura 6. Nafténicos. Elaboración propia.

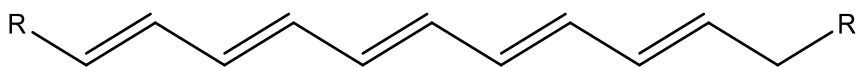


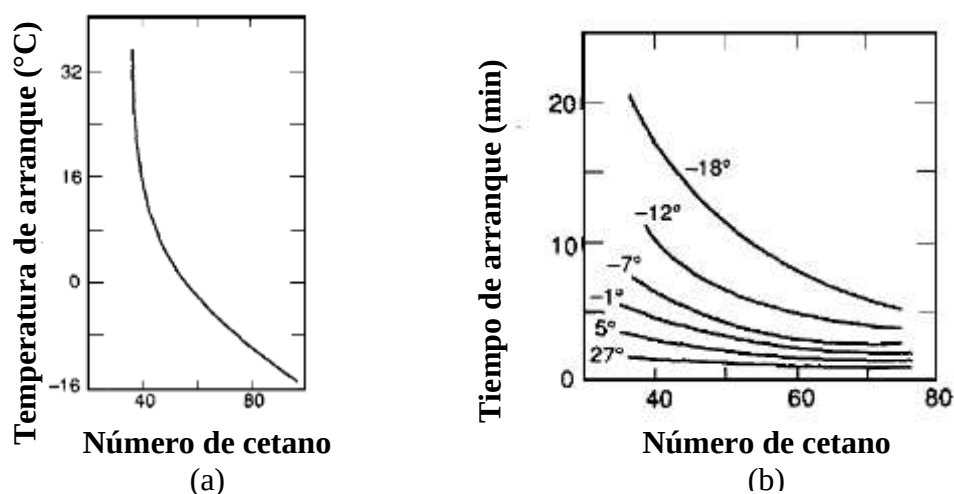
Figura 7. Olefínicos o insaturados. Elaboración propia.

4.2. DIÉSEL PARA CLIMAS FRÍOS

El diésel es más pesado que la gasolina y el querosén, además está compuesto principalmente de productos de destilación. Generalmente son: primero, una mezcla de destilados, segundo, una mezcla de destilados o querosén y tercero, una mezcla de querosén. Se clasifican dependiendo del grado del combustible en diésel normal (DF-2), grado invierno (DF-1) o grado ártico (DF-A). En la mayoría de los casos, los combustibles DF-A y algunos DF-1 son esencialmente querosén, similar a los combustibles para turbinas de avión, por lo tanto, se consideran combustibles para climas fríos. Su composición química es heterogénea y su comportamiento a temperaturas frías estará influenciado por la naturaleza del petróleo crudo del que fueron refinados. Los componentes de mayor punto de ebullición del diésel están compuestos por parafinas de alto peso molecular. Son abundantes en el combustibles diésel N°2 (DF-2) alrededor del 50%, mientras que en el combustible diésel N°1 (DF-1) tiene porcentajes menores. Estas ceras son las responsables de

muchos de los problemas que sufre el diésel a baja temperatura, sin embargo, también puede ejercer una influencia beneficiosa. Tiene un mayor contenido energético porque al tener compuestos de bajo punto de ebullición, esto se traduce en una mayor eficiencia del combustible. Imparten una mayor lubricidad al combustible lo que resulta en un menor desgaste del sistema de combustible de los vehículos. Debido a su estructura cristalina, son más fáciles de mover a temperaturas inferiores a su punto de fluidez que los combustibles nafténicos parcialmente solidificados, mientras que los compuestos nafténicos más pesados resisten tales movimientos[26,7].

El número de cetano mínimo para motores de inyección directa debe ser 40. Este es el número de cetano especificado en las normas ASTM para combustibles DF-1 y DF-2. Los motores pueden tolerar número de cetano hasta 35. Generalmente, un aumento del orden de 10 en el número de cetano reducirá la temperatura a la que se puede arrancar el motor y disminuirá el tiempo de arranque, como se observa en la Gráfica 1. El índice de cetano de un combustible se puede aumentar mezclándolo con otro combustible con un índice de cetano más alto o usando un aditivo mejorador de cetano[27,28].



Gráfica 1. Efecto del número de cetano en el arranque del motor. **(a)** Efecto del número de cetano en la temperatura en la cual el motor puede arrancar fácilmente (dentro de 5 a 10 minutos) **(b)** Efecto del número de cetano en el tiempo de arranque a temperaturas entre -18 °C a 27 °C.

En la siguiente tabla se hace una comparación de las propiedades físicas que presentan los diferentes tipos de combustibles diésel[7].

Tabla 2. Características fisicoquímicas de los tipos de diésel.

Propiedades	DF-1	DF-2	DF-A
Gravedad °API	42,0	34,5	--
Punto de inflamabilidad (°C)	38	52	38
Punto de enturbiamiento (°C)	-51	-12	-51
Punto de escurrimiento (°C)	-51	-40	-54
Viscosidad (cSt)			
40 °C	1,3 – 2,4	3,6	1,1– 2,4
-20 °C	1,3 – 2,9	1,9– 4,1	--
Destilación al 90% de recuperado (°C)	251	289	288
Poder calorífico (BTU/gal)	134 000	138 000	--

4.3. GELIFICACIÓN

La gelificación, deposición o enturbiamiento del combustible diésel es un fenómeno que ocurre cuando la temperatura del combustible cae significativamente, generalmente hasta el punto de congelación o menos. Este fenómeno se observa al generarse una fase cerosa y espesa dentro del diésel junto con la aparición de cristales.

4.3.1. Formación de ceras

Debido a que el diésel se extrae de componentes con un amplio rango de temperaturas de ebullición, estos contienen algunos hidrocarburos con alto peso molecular cuyos puntos de fusión son bastante altos. Cuando la temperatura cae por debajo de sus puntos de fusión estos componentes tienden a cristalizarse formando partículas suspendidas de ceras parafínicas en el combustible[29].

Las ceras están presentes en alguna medida en todos los combustibles diésel. Por ejemplo, DF-2 contiene entre 6% a 8% de ceras. En zonas templadas estas ceras no son un problema porque se mantienen fácilmente en solución en estas condiciones relativamente cálidas; incluso ejercen un efecto beneficioso sobre el combustible, mejorando la calidad de ignición, la bombeabilidad y la capacidad calorífica. Sin embargo, a bajas temperaturas las ceras se separan del líquido, formando cristales que imparten una apariencia turbia al combustible. La temperatura a la que esto empieza a ocurrir es el llamado punto de nube o de enturbiamiento. Cuando se alcanza este punto, el filtro de combustible tiende a obstruirse y, finalmente, el motor se queda sin combustible y se apaga. El punto de nube del DF-2 es de unos $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$. Se puede reducir combinando el combustible diésel con otro combustible de menor contenido de cera, como el querosén; sin embargo, para fines prácticos, el DF-2 rara vez se usa en regiones extremadamente frías debido a que dicha mezcla tendría que contener casi exclusivamente querosén para disolver las ceras restantes en el DF-2. A temperaturas extremadamente bajas lo habitualmente usado es DF-1, pero en zonas donde la temperatura es inferior a $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ se usa el DF-A. En áreas donde las temperaturas pueden ser lo suficientemente bajas como para causar problemas de precipitación de ceras en el diésel, pero no lo suficientemente bajas como para justificar el uso exclusivo de querosén comúnmente se mezclan combustible diésel y querosén[30,29,5].

Los combustibles diésel debajo de sus puntos de fluidez apenas fluyen. Sin embargo, a temperaturas entre el punto de fluidez y el punto de nube, se pueden bombear utilizando un equipo adecuado. Muchos equipos preparados adecuadamente para el invierno poseen calentadores para el filtro de combustible lo que permite utilizar este combustible altamente viscoso[31,32].

4.3.2. Exceso de viscosidad

A temperaturas muy bajas, la viscosidad del combustible diésel aumenta de manera excesiva, el rango de inyección (la distancia que el spray penetra en la cámara de combustión) y el grado de atomización (tamaño de las gotas) se reducen ostensiblemente. Esto es especialmente pronunciado durante el arranque y el funcionamiento a baja velocidad lo que dificulta en gran medida el suministro eficaz de combustible a la cámara de combustión[33].

4.3.3. Contenido de Azufre

El peor problema causado por el azufre en el combustible es la corrosión, que se produce especialmente en condiciones de ralentización del flujo, comúnmente en zonas extremadamente frías. Esto se debe a que los productos de la combustión y el combustible no quemado tienen una mayor tendencia a pasar por alto los cilindros y contaminar el aceite del motor con compuestos de azufre, agua, hollín, etc. El lodo resultante es altamente corrosivo, especialmente en piezas de latón, bronce o cobre. En estas condiciones el aceite del motor debe cambiarse con frecuencia[34].

4.3.4. Contenido de Agua

Tanto la gasolina como el diésel pueden disolver aproximadamente 0,1 % de agua a temperaturas relativamente altas. A temperaturas muy bajas, esta agua contaminada sale del líquido en forma de cristales de hielo que pueden obstruir los sistemas de combustible. Esto se evita añadiendo al combustible pequeñas porciones (0,2 % o menos) de alcoholes de bajo peso molecular. Los alcoholes más pesados son menos eficaces. En general, el metanol es más eficaz porque disuelve una mayor cantidad de agua por unidad de volumen que los alcoholes de mayor peso molecular, sin embargo, tiene el inconveniente que puede dañar las bombas de inyección de combustible. El metanol es un solvente fuerte y puede endurecer, agrietar o hinchar algunos sellos y juntas. También puede corroer ciertos

componentes de aluminio y magnesio. Los alcoholes más pesados son menos propensos a causar daños de este tipo, y para proteger contra pequeñas humedades atmosférica presentes en regiones extremadamente frías, estos alcoholes deben ser suficientemente satisfactorios[35,36].

4.4. SITUACIÓN DE LOS FILTROS EN CLIMAS FRÍOS

En general, los filtros son necesarios para evitar que pequeñas partículas de óxido u otros desechos obstruyan los inyectores de combustible u otros pequeños tubos y orificios. Las temperaturas extremadamente bajas imponen una carga anormal en el sistema en forma de cera, agua o partículas de hielo, que por sí solas no causarán daños al motor, pero al acumularse pueden obstruir tanto la línea de suministro de combustible como los filtros. Por lo tanto, es necesario hacer unas adaptaciones para las condiciones en frío. Se encuentran disponibles unidades de filtro de combustible con separadores de agua, que eliminan todo el agua y los contaminantes hasta un tamaño muy pequeño. Adicionalmente, se puede adicionar sistemas que calientan el combustible para evitar la formación de ceras y cristales de hielo que podrían obstruir el filtro. Este calentamiento también ayuda a las unidades con separadores de agua para extraer una mayor cantidad de ésta. Al calentar el combustible y eliminar el exceso de agua y los contaminantes asociados con los combustibles a bajas temperaturas, prácticamente se eliminan los problemas con los inyectores. Una última alternativa para los filtros en climas fríos es un sistema con un bypass que cuando el filtro se obstruye, el combustible es llevado al motor sin filtrar. Estos sistemas están disponibles con una luz de advertencia que avisa al operador que el filtro no está operando. Sin embargo, el filtro debe reemplazarse en un corto plazo o se corre el peligro de dañar otras partes del motor[37].



Figura 8. Foto de un filtro de combustible.

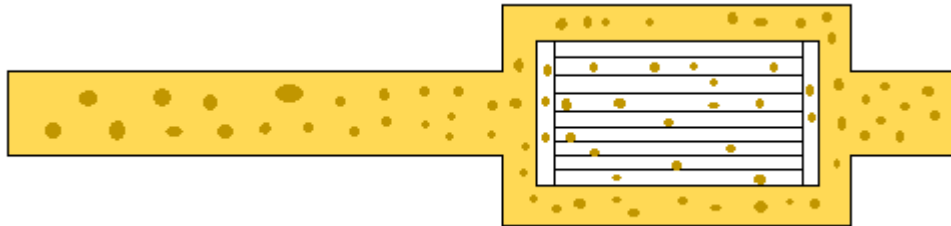


Figura 9. Filtro funcionando en condiciones normales. Elaboración propia.

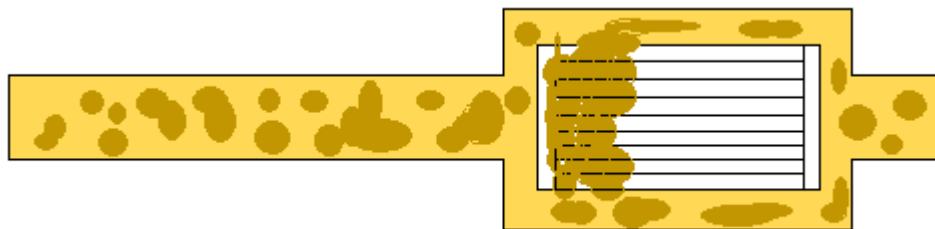


Figura 10. Filtro saturado por gelificación. Elaboración propia.



Figura 11. Foto de un filtro afectado por la gelificación del diésel. Elaboración Propia.

4.5. BIODIÉSEL

El biodiésel suele aparecer como un combustible transparente de color amarillo ámbar. Es no inflamable, no explosivo, biodegradable y no tóxico. Ayuda a reducir las dañinas emisiones de monóxido y dióxido de carbono. Puede ser usado directamente en los motores diésel de los vehículos. En general, exhibe propiedades similares a las del petrodiesel. En la siguiente tabla se presenta una comparación entre las características de biodiésel y petrodiesel[38].

Tabla 3. Características fisicoquímicas del biodiésel y petrodiésel[39].

	Biodiésel	Petrodiésel
Nombre químico	Ésteres (m)etílicos de ácidos grasos	Hidrocarburos saturados y aromáticos
Formula química	C ₁₄ a C ₂₄ éster metílicos o C ₁₅₋₂₅ H ₂₈₋₄₈ O ₂	C ₁₀ H ₂₀ a C ₁₅ H ₂₈
Viscosidad cinemática a 40 °C (mm ² /s)	1,9 – 6,0	2,0 – 4,5
Densidad a 15°C (Kg/m ³)	860 – 894	820 - 860
Número de cetano	48 a 60	46
Punto de ebullición (°C)	100 – 615	--
Punto de inflamabilidad (°C)	130 mínimo	60-80
Destilación a presión atmosférica(°C)	360	370 máximo
Punto de nube (°C)	-3 a 12	-15 a -5
Solubilidad en agua	Insoluble	Insoluble
Apariencia física	Líquido amarillo ámbar claro	Claro o teñido de rojo
Olor	Ligero olor	Muy fuerte olor
Biodegradable	Más biodegradable que el petrodiésel	Poco biodegradable
Reactividad	Estable, pero reacciona con agentes oxidantes fuertes	Generalmente muy estable

El biodiésel, generalmente, se produce utilizando aceites vegetales o grasas animales usando metanol o etanol. La reacción de transesterificación con metanol produce ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME por sus siglas en inglés), mientras que las que utilizan etanol produce ésteres etílicos de ácidos grasos (FAEE por sus siglas en inglés). Las propiedades químicas y físicas tanto de los FAME como de los FAEE, así como su rendimiento como combustible, son generalmente idénticas. Aunque tienen algunas diferencias, por ejemplo, la viscosidad de FAEE es ligeramente mayor; mientras que el punto de fluidez de FAME es ligeramente mayor. Adicionalmente, los FAME saturados tienden a solidificarse más fácilmente en climas fríos en comparación con los FAME insaturados.[40].

4.5.1. Diésel y Biodiésel en el Perú

En nuestro país se comercializa la venta de combustible diésel mediante la presentación de DB5 y DB5 S50. DB5 está representado por la mezcla de 95 % en volumen de DF-2 y 5% en volumen de biodiésel, mientras que, DB5 S50, representa la mezcla de 95 % en volumen de diésel DF-2, 5% en volumen de biodiésel y donde el contenido de azufre es inferior a 50 ppm[41].

Tabla 4. Características fisicoquímicas del biodiésel en el Perú[41,42].

BIODIÉSEL		
M = Máximo		
m = Mínimo		
	DB5	DB5 S50
Densidad a 15°C (kg/m³)	Reportar	Reportar
Destilación a presión atmosférica (°C)	282 – 360	282 - 360
Punto de Inflamación (°C)	52 m	52 m
Viscosidad Cinemática a 40 °C (cSt)	1,7 - 4,1	1,9 - 4,1
Punto de Fluidez (°C)	4 M	4 M
Índice de Cetano	40 m	40 m
Numero de Cetano	45 m	45 m
Cenizas (% masa)	0,01 M	0,01 M
Residuo al carbón Ramsbottom 10% fondos, (%m)	0,35 M	0,35 M
Corrosión 3h a 50°C	N°3 M	N°3 M
Azufre total, (ppm)	5000 M	50 M
Agua y sedimentos (% vol)	0,05 M	0,05 M
Lubricidad (µm)	--	520 M
POF (°C)	--	-8
Conductividad (pS/m)	--	25 m
Biodiesel (%Vol)	5	5

4.5.2. Mecanismo del flujo de biodiésel en frío

A bajas temperaturas el biodiésel se cristaliza y condensa hasta convertirse en un líquido similar a un gel. La cristalización de las moléculas que componen el combustible sucede dentro de la mezcla líquida. Para que el evento sea termodinámicamente posible las interacciones intermoleculares deben fortalecerse situación que se consigue cuando la temperatura del líquido es más baja que su punto de fusión. La cristalización sucede en dos etapas conocidas como nucleación y crecimiento de cristales[43]. Una vez que se alcanza la temperatura requerida para la cristalización, hidrocarburos de alto peso molecular (entre 18 a 30 átomos de carbono) comienzan a nuclearse y convertirse en cristales sólidos. La nucleación sucede cuando las moléculas del líquido se unen para producir redes cristalinas. El crecimiento de estas redes cristalinas se produce mediante la nucleación de nuevas redes sobre los existentes para generar cristales cada vez más grandes. Este crecimiento prosigue hasta que se forma un entramado de cristales con altos puntos de fusión. Cuando se reduce la temperatura, el número de cristales junto con su tamaño crece gradualmente entre 0,5 mm a 1 mm. Esto detiene el flujo de combustible, lo que hace que el motor de los vehículos tenga problemas en el arranque[44,45]. La cristalización sucede como se observa en el siguiente esquema.

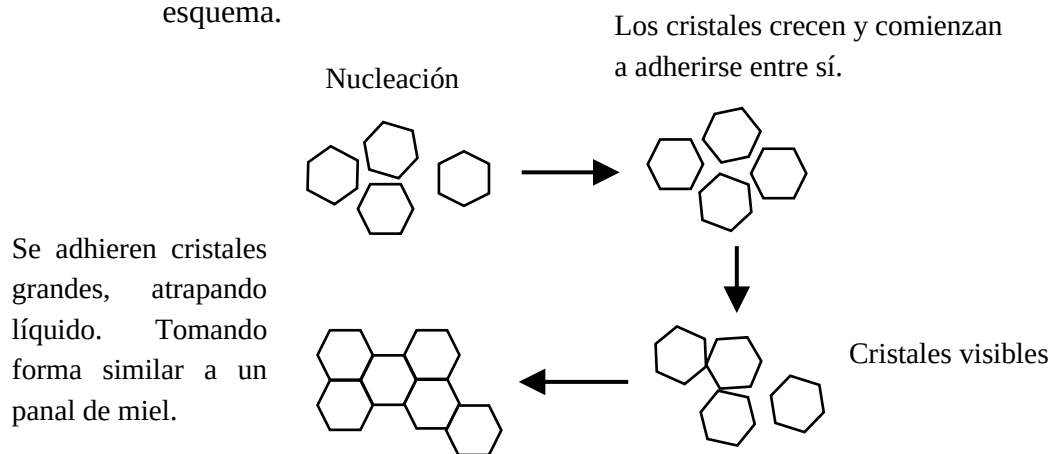


Figura 12. Cristalización en el biodiésel. Elaboración propia.

4.5.3. Factores que afectan el flujo en climas fríos

Varios estudios han probado que los ácidos grasos saturados exhiben una mayor estabilidad oxidativa, un mayor número de cetano, alta lubricidad y menores emisiones de NOx. Sin embargo, los ácidos grasos saturados tienen puntos de fusión altos, temperaturas de cristalización altas y un mayor grado de saturación que constituyen factores que favorecen su cristalización. Debido a estas propiedades, el biodiésel con mayor composición de ácidos grasos saturados posee malas propiedades de flujo en frío, es decir, tienen puntos de nube elevados lo que generan problemas de operatividad en los motores de los vehículos[46].

Chen *et al* demostraron que los ácidos grasos con largas cadenas de carbono tienen una influencia negativa en las propiedades del flujo del biodiésel. Según su estudio, los ácidos grasos de cadena larga como el ácido palmítico (16 carbonos), el ácido oleico (18 carbonos) y el ácido lignocérico (24 carbonos) presentan mayores problemas de enturbiamiento que los ácidos grasos de cadenas cortas de carbono[30].

En los ácidos grasos la ramificación de la cadena de carbono proporciona una estructura con mayor probabilidad termodinámica de cristalizar y, también, reduce su temperatura de cristalización. Esto proporciona al biodiésel resultante un mejor comportamiento de flujo en temperaturas frías. Por otro lado, las cadenas de carbono rectas sin ningún tipo de ramificación tienden a tener un comportamiento deficiente de flujo en frío debido a su capacidad de formar estructuras compactas que permiten al biocombustible cristalizar fácilmente. Hoy en día, se emplean ácidos grasos altamente ramificados para mejorar el comportamiento del flujo en frío del biodiésel mediante la transesterificación de alcoholes con cadena igualmente ramificada[47].

La existencia de pequeñas cantidades de constituyentes menores en el biodiésel tales como monoglicéridos y glucósidos de esteroles afecta el comportamiento del flujo en frío. Estos constituyentes minoritarios suelen

tener puntos de fusión muy altos y baja solubilidad lo que aceleran la cristalización fomentando una mayor precipitación que bloquea los filtros del combustible. Por esta razón, ciertas normas internacionales tales como la europea EN 14105 o la indonesia SIN 7182-2015 han incluido un límite para el contenido de monoglicéridos. Sin embargo, a la gran variedad de perfiles ácidos grasos de lo que están hechos el biocombustible hace que el proceso sea complejo[48].

4.6. ESTABILIDAD OXIDATIVA DEL BIODIÉSEL

El biodiésel es susceptible a la oxidación en presencia de luz, humedad y contaminantes. La estabilidad oxidativa se refiere a la tendencia a la degradación de biodiésel. Esta oxidación conduce a la formación de peróxidos e hidroperóxidos que se transforman en compuestos de cadena más corta como cetonas, aldehídos, alcoholes y ácidos de bajo peso molecular[49,50].

La estabilidad oxidativa es la medida de la vida útil del biocombustible antes de que el oxígeno ambiental lo oxide por completo para producir subproductos no deseados que ponen en peligro el motor. Para el biodiésel, la estabilidad oxidativa es un parámetro vital porque el combustible inestable tiende a formar gomas, depósitos, sedimentos y aumenta la viscosidad. Sin embargo, la adición de antioxidantes puede permitir su almacenamiento por más de 6 meses hasta un par de años[51,52].

4.6.1. Causa de la inestabilidad oxidativa

La oxidación del biodiésel es posible debido a la presencia y ubicación de dobles enlaces en las moléculas de los ácidos grasos. Los dobles enlaces de los ácidos grasos insaturados aumentan su reactividad con el oxígeno, especialmente cuando estas moléculas están expuestas al aire. Como era de esperarse, el aumento en la insaturación en las cadenas de ácidos grasos aumenta la inestabilidad oxidativa del biodiésel[53,54].

La estabilidad oxidativa del biodiésel está relacionada con el número y posición de los bisalílicos en sus moléculas de ácidos grasos como se observa en la figura posterior:

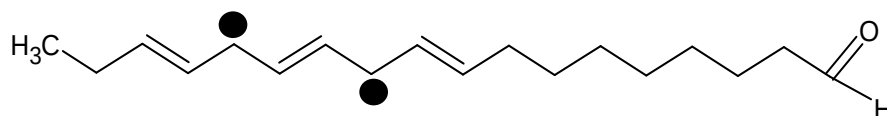


Figura 13. Ácido linoleico con presencia de sitios bisalílicos(●)

Los ácidos grasos poliinsaturados son más susceptibles a la oxidación en comparación con los ácidos grasos monoinsaturados debido a la presencia de una estructura alílica de metileno[55].

Los ácidos grasos con estructura interrumpida por metileno son generalmente inestables en comparación con sus isómero o conjugados como se observa en la siguiente figura:

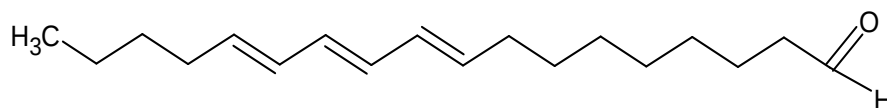


Figura 14. Isómero de ácido linoleico con estructura conjugada sin presencia de sitios bisalílicos

Las estructuras conjugadas son más estables debido a la deslocalización de los electrones pi que contribuyen a la estabilización parcial de la estructura.

Los sitios bisalílicos en los ácidos grasos poliinsaturados son sensibles a la exposición al oxígeno y, por lo tanto, propensos al ataque de oxidación. Dado que el hidrógeno en el sitio bisalílico se puede eliminar fácilmente en el paso de inicio de la oxidación, este sitio se vuelve más débil y, por esta razón, más sensible al ataque de oxidación en comparación con los sitios alílicos[56].

4.6.2. Efecto de la inestabilidad oxidativa

La inestabilidad de los ácidos grasos insaturados los hace susceptibles a reacciones de polimerización que degradan sus propiedades. Estas reacciones conducen a la formación de gomas que obstruyen los filtros del motor y los sistemas de inyección. La presencia de hidroperóxidos con una gran cantidad de ácidos, como son los ácidos carboxílicos, promueve la corrosión en el sistema del motor lo que lleva a una caída en la eficiencia y rendimiento. Un biocombustible degradado aumenta el consumo de aceite para frenos, esto se debería a un aumento en el número de cetano del biodiésel, el tiempo de inyección y un menor poder calorífico. Adicionalmente, se han comprobado que un biodiésel oxidado aumenta la emisión de NOx[53].

Durante el almacenamiento, la oxidación altera la composición y propiedades fisicoquímicas del biodiésel como densidad, índice de acidez, punto de inflamación, viscosidad e índice de peróxido. Los productos de oxidación como aldehídos, hidroperóxidos, cetonas y ácidos son las principales causas de cambio en las propiedades del biodiésel y su calidad. El estado de oxidación del biodiésel normalmente se controla utilizando estos parámetros. El índice de acidez y la viscosidad son las propiedades más comunes para indicar su calidad. Tras la oxidación, el índice de acidez aumenta considerablemente[57].

4.7. CARÁCTERÍSTICAS FISICOQUÍMICAS

Existen un número de métodos experimentales normalizados como ASTM para estimar la posibilidad de ensuciamiento del crudo mediante el estudio de la inestabilidad del combustible. La elección del método correcto está sujeta a la composición y propiedades de la materia prima, los parámetros del proceso y las especificaciones del producto final deseado [58].

La capacidad de un laboratorio para generar valores exactos y precisos en estos métodos está influenciada por los siguientes factores: muestreo, preparación y manejo de la muestra, disponibilidad y precisión del equipo de medición, seguimiento de un procedimiento analítico normalizado.

4.7.1. Contenido de Azufre

El contenido de azufre en el diésel está sujeto a los gases SO_x que se generan producto de la combustión, el cual es responsable de los problemas ambientales (gases de efecto invernadero) y la degradación de las partes internas del motor producto de la corrosión. En el Perú las autoridades mediante el Decreto supremo N° 025-2017-EM establecen que la concentración máxima de azufre no debe superar los 50 ppm. El azufre en el diésel se encuentra en forma de mercaptanos, sulfuros, tiofenos y disulfuros, los cuales son eliminados mediante el proceso de hidrotratamiento[41,42].

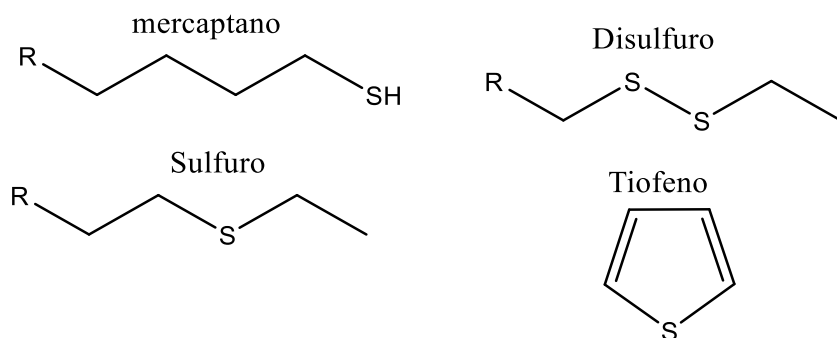


Figura 15. Especies químicas con presencia de azufre.

4.7.2. Destilación a presión atmosférica

Es la caracterización de las fracciones que contiene el diésel mediante los puntos de ebullición, por otro lado, los requisitos de volatilidad del combustible dependen del diseño del motor, el tamaño, la naturaleza de las variaciones de velocidad y carga, y las condiciones de arranque y atmosféricas. Para motores en servicios que involucran cargas y

velocidades rápidamente fluctuantes como en la operación de autobuses y camiones, los combustibles más volátiles pueden proporcionar el mejor desempeño, particularmente con respecto al humo y el olor. Sin embargo, la mejor economía de combustible se obtiene generalmente de los tipos de combustibles más pesados debido a su mayor contenido de calor[59].

4.7.3. Punto de Fluidéz

Es la temperatura mínima en el cual los aceites lubricantes, los combustibles diésel o biodiésel pierden sus propiedades de fluidez debido a la precipitación de cristales parafínicos mientras la temperatura va descendiendo. Estas ceras parafínicas son componentes originales del combustible. Hasta que el diésel ya no puede fluir se le llama punto de fluidez. Por esta razón, un punto de fluidez alto se asocia con un alto contenido de parafina[60,61].

4.7.4. Punto de Nube

Es la temperatura por debajo de la cual se forma cera, lo que le da al combustible una apariencia turbia. Este parámetro es importante debido a que la presencia de ceras solidificadas puede obstruir los filtros y afectar negativamente el motor. El método de ensayo para encontrar el punto es de naturaleza óptica y dependen del enfriamiento del combustible para la precipitación de la cera[32].

4.7.5. Punto de obstrucción de filtro en frío

La temperatura más alta a la cual deja de pasar por un equipo estándar de filtración en un tiempo determinado un volumen de combustible, después de haberlo enfriado en condiciones normalizadas. En la normativa Técnica peruana el valor máximo de dicho parámetro es -8,0 °C, este parámetro es fundamental para analizar el comportamiento del diésel a bajas temperaturas. Un elevado valor de Punto de Obstrucción de Filtro en Frío, genera que el tiempo de vida útil de los inyectores bombas filtros sea mucho menor que lo provisto debido a los problemas que genera[62].

4.7.6. Corrosión

Está relacionado con la capacidad que tiene el diésel al corroer los componentes internos del motor de combustión interna. Dentro de los contaminantes no deseados en el diésel que realizan este proceso son: los mercaptanos, disulfuro de hidrogeno, y la soda cáustica remanente del proceso de refinamiento[4].

4.7.7. Viscosidad

Es la resistencia del diésel a fluir a una temperatura determinada, el cual está relacionado con la capacidad de lubricación durante la etapa de inyección y atomización del combustible. Esta propiedad está delimitada por intervalos de trabajos de viscosidad expuestos por lo fabricantes de los motores de combustión interna, ya que cada diseño de motor implica características particulares[61,62].

4.7.8. Número de cetano

Es una medida de la calidad de ignición del combustible e influye en la rugosidad de la combustión. Los requisitos del número de cetano dependen del diseño del motor, el tamaño, la naturaleza de las variaciones de velocidad y carga, y de las condiciones de arranque y atmosféricas. El aumento del índice de cetano por encima de los valores realmente requeridos no mejora materialmente el rendimiento del motor. Por consiguiente, el índice de cetano especificado debe ser lo más bajo posible para asegurar la máxima disponibilidad de combustible[58].

4.7.9. Agua y Sedimentos

Es la cantidad presente de agua sedimentos productos de las impurezas durante el refinamiento, almacenamiento y distribución. El contenido de agua es el potencial generador de corrosión en los componentes internos del motor, disminuyendo el tiempo de vida útil, por otro lado, el agua es un interferente durante la combustión, ya que al tener una alta capacidad calorífica ocasiona que el proceso de transferencia de calor sea ineficiente.

Por otro lado, la cantidad de sedimento está sujeto a la obstrucción de los inyectores y las bombas de motor. El agua y sedimento es empleado para cuantificar la cantidad de diésel y contaminantes durante la venta del producto, ya que una mala cuantificación de este parámetro implicaría vender agua por diésel, motivo por el cual se generaría un descontento por parte de los clientes[4].

4.7.10. Gravedad API

Es la relación entre la masa y el volumen del diésel a una temperatura específica, el cual está relacionado con el tiempo de inyección durante el proceso de combustión, de tal manera que se pueda obtener la mejor calidad de ignición, por otro lado, es empleado para la cuantificación de masa transferida durante el movimiento de producto desde los tanques de almacenamiento, hacia los buques y camiones cisternas[4].

4.7.11. Apariencia

Es la característica que determina la apariencia y presencia de agua libre suspendida o partículas en el diésel, por lo que es la carta de presentación ante los ojos de los consumidores. Un combustible con apariencia opaca, nos dan indicios preliminares de contaminación por agua, el cual es indeseado durante la producción[43].

4.7.12. Contenido de cenizas

Es la cuantificación de arena y hollín presente después de la combustión. Un contenido elevado de cenizas representa un problema en los motores debido a que estas partículas son abrasivas, por lo que desgasta los componentes internos del motor, por otro lado, forman una costra en las paredes de la cámara de combustión generando que la transferencia de calor sea menos eficiente[3].

4.8. ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Primero se realizó una regresión múltiple, donde se analizó mediante el análisis de varianza (ANOVA) la contribución de las variables independientes hacia el modelo estadístico estimado, y mediante las medidas de bondad de ajuste se estudiaron los coeficientes de determinación múltiple donde se describe qué tanto el modelo está siendo explicado por las variables predictoras, por otro lado, se realizó una revisión de los supuestos del modelo, mediante el estudio de la normalidad de los errores mediante la prueba de Anderson Darling, la independencia de los errores mediante la prueba de Durbin-Watson, y la multicolinealidad entre las variables explicativas mediante el método del valor de inflación. Todos los estudios estadísticos se realizaron con el apoyo de software Minitab 19, de donde se extrajo gráficos y cuadros estadísticos[63].

En términos prácticos, se buscó con la regresión lineal múltiple establecer una relación entre el punto de nube (PN) y el resto de las variables independientes (PF, VC, CO, DA, AP, AZ), con el objetivo de predecir los valores de PN en función de éstas. El análisis comenzó con la formulación del modelo y la obtención del coeficiente de determinación (R^2), que indica el grado de ajuste del modelo a los datos. Paralelamente, se verificó que se cumplieran los supuestos fundamentales del modelo estadístico —normalidad de los errores, independencia y ausencia de multicolinealidad— para garantizar la validez y confiabilidad de las conclusiones obtenidas.

4.8.1. Representaciones de los modelos

- Representación del modelo teórico

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_4 x_4 + \varepsilon_i$$

Donde:

y_i : variable dependiente (variable explicada)

$\beta_0, \beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4$: son parámetros o son los coeficientes de regresión.

x_1, x_2, x_3, x_4 : variables independientes (variables explicativas)

$\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \varepsilon_4 \dots \varepsilon_n$: términos de error, los ε_i son variables aleatorias independientes, los cuales cumplen una distribución Normal $(0, \sigma^2)$

- Representación del modelo estimado

$$\hat{y}_i = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4$$

Donde:

$\hat{y}_i$: Punto de nube (°C)

x_1 : Punto de fluidez (°C)

x_2 : Viscosidad cinemática (cSt)

x_3 : Conductividad (pS/m)

x_5 : Destilación a presión atmosférica (°C)

x_4 : Gravedad API

x_6 : Concentración de azufre (ppm)

4.8.2. Análisis del Coeficiente de Determinación

Con ayuda del software Minitab 19 se obtuvo el valor de R^2 , el cual nos describió el porcentaje de la variabilidad total de los datos que están siendo explicados por el modelo. Para evaluar el valor de R^2 se tuvo en cuenta el siguiente criterio:

$0 \leq R^2 < 0,60$: El modelo es pobre

$0,60 \leq R^2 < 0,90$: El modelo es bueno

$0,90 \leq R^2 < 1$: El modelo es muy bueno

4.8.3. Contraste de hipótesis

Con un nivel de significancia del 5%, se realizó un análisis de varianza para determinar si el modelo es significativo utilizando la prueba siguiente:

$H_0: \beta_1 = \beta_2 = \beta_3 = \beta_4 = 0$ = el modelo no es significativo

Si obtuvimos un valor de p-valor $< 0,05$, entonces se rechazó H_0 , por lo que se concluirá que el modelo es significativo. Como el modelo es significativo, se procedió a realizar el contraste de hipótesis para cada

coeficiente de regresión utilizando la prueba t. Se consideró un nivel de significancia del 5%, y a partir de los valores de p se evaluó si cada variable explicativa se queda en el modelo como se observa en la siguiente tabla.

Tabla 5. Ejemplo de análisis para cada variable.

$H_0: \beta_i = 0$	α	p-valor	Decisión
$H_0: \beta_1 = 0$	$0,05 >$	0,000	Rechazo $H_0: \beta_1 = 0$ entonces X_1 se queda en el modelo
$H_0: \beta_2 = 0$	$0,05 <$	0,969	Acepto $H_0: \beta_2 = 0$ entonces X_2 sale del modelo

4.8.4. Coeficiente de Correlación

Se determinó una matriz de correlaciones empleando el método de correlación de Pearson, donde se evaluó qué tipo de correlación existe entre las variables explicativas con la variable explicada (Punto de nube) teniendo el siguiente criterio[63].

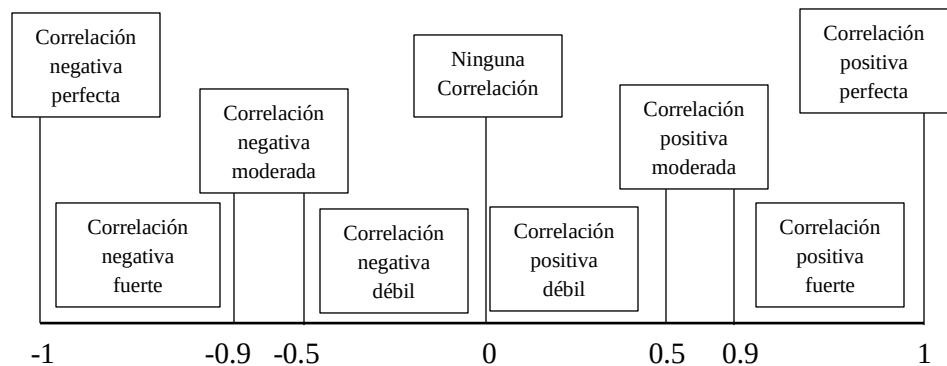


Figura 16. Evaluación por el tipo de correlación obtenida.

4.8.5. Supuestos del Modelo

- **Normalidad de los Errores**

Para este estudio se consideró que los errores siguen una distribución normal, el cual fue evaluado mediante la prueba de Anderson Darling empleando un nivel de significancia del 5% se analizó el p-valor, con

ayuda del software Minitab 19. Cuando los errores del modelo tienen una distribución normal se distribuyen aleatoriamente y sin sesgo alrededor de cero, lo cual es crucial para que las inferencias estadísticas (como los coeficientes y sus significancias) sean válidas.

H_0 : Los errores siguen una distribución normal

- **Independencia de los errores:**

Con ayuda de la prueba de Durbin y Watson se estudió la independencia de los errores, para ello se procedió el siguiente criterio Si el estadístico de Durbin y Watson se encuentra:

$0 \leq DW < 1$: Existe autocorrelación positiva

$1 \leq DW < 3$: No hay autocorrelación (son independientes)

$3 \leq DW \leq 4$: Existe autocorrelación negativa

- **Multicolinealidad entre las variables explicativas**

Se empleó el método del valor de inflación a partir del estadístico VIF, con ayuda del software Minitab 19, siguiendo el siguiente criterio: El VIF solo puede tener valores iguales o mayores a 1, de presentar un valor menor a 1 eso implicaría un error de cálculo o de interpretación del software.

Sí, ($1 \leq VIF < 4$), entonces, no hay Multicolinealidad

Sí, ($4 \leq VIF < 10$), entonces, sospecha de Multicolinealidad.

Sí $VIF > 10$, entonces, problema serio de Multicolinealidad

4.9. FLUORESCENCIA POR ULTRAVIOLETA

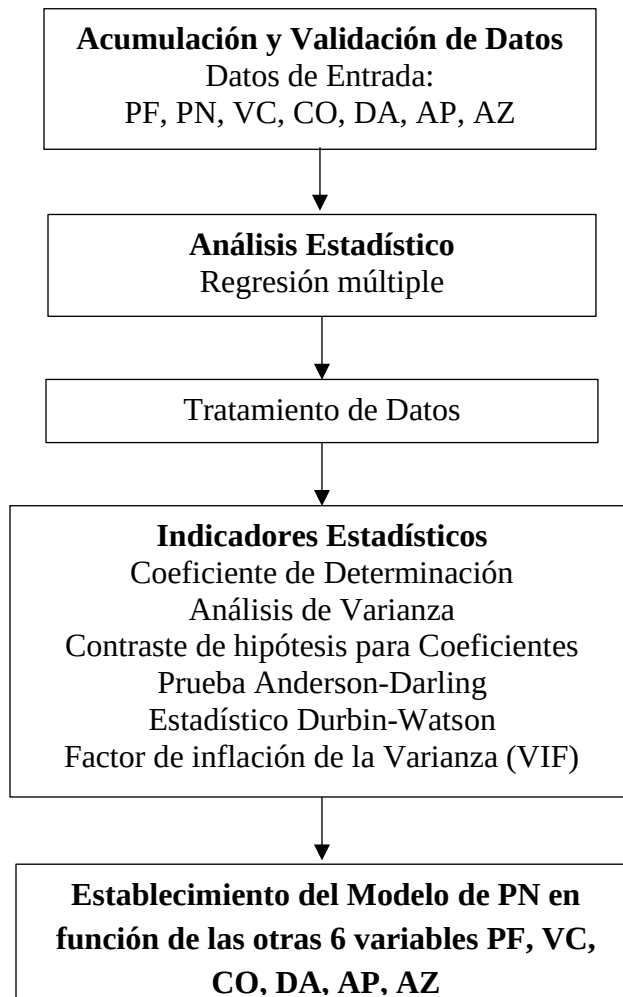
La fluorescencia es la propiedad de átomos o moléculas en un fenómeno conocido como excitación absorbe la luz a una longitud de onda determinada para luego realizar una emisión de un fotón de energía de una longitud de onda mayor y de corta extensión. Este proceso inicia con una fuente de luz que proviene del exterior que excita la muestra a una longitud de onda fija. Cuando se excita a la longitud de onda adecuada, ésta deja su estado fundamental y va hacia un nuevo estado

conocido como excitado. Una vez alcanza este estado excitado, la especie química pierde energía en forma de fotón que tiene una longitud de onda distinta y de menor energía, consiguiendo que la especie química vuelva a su estado fundamental[4]

V. MATERIALES Y MÉTODOS

Los datos recogidos para encontrar la correlación que surge entre los diferentes métodos de ensayos fueron realizados en el laboratorio acreditado ubicado en el distrito de Ventanilla, provincia de Callao, departamento de Lima, Perú. Se dispuso de 45 muestras de diésel DB5 S50, las cuales analizadas por duplicado y muestreadas por personal certificado.

5.1. FLUJOGRAMA DEL PROCESO



5.2. MATERIAL DE LABORATORIO

- Probetas 5 mL, 25 mL, 100 mL, 1L.
- Vasos precipitados 100 mL, 200 mL.
- Hidrómetro de vidrio graduado en unidades API.
- Papel de filtro (4 μm a 6 μm de retención).
- Embudos de filtración.
- Termómetros.
- Cronómetro.
- Balón para destilación de boro silicato de 125 mL.
- Perlas de ebullición de vidrio.
- Varilla de agitación y frascos lavadores.
- Soportes universales y pinzas.
- Viscosímetro de bulbo invertido para medición continua.
- Filtro de 75 μm .
- Equipo de filtración al vacío con embudo Buchner de 500 mL.

5.3. R 550EACTIVOS

- Alcohol isopropílico P.A. Merck.
- Etanol 96 %. Alkofarma.
- Acetona P.A. Merck.
- Ácido crómico P.A. Merck.
- Sulfato de sodio anhidro P.A. Merck.

5.4. EQUIPOS E INSTRUMENTOS

- Equipo para determinación de punto de nube. Marca: Nanbei.
- Equipo para determinación de punto de fluidez. Marca: Nanbei.
- Equipo de medición de viscosidad cinemática. Marca: Gold Mechanical.
- Equipo para medición de conductividad. Marca: Stanhope.

- Barómetro. Marca: Fisher Scientific.
- Destilador atmosférico automático. Marca: Ad Systems.
- Equipo para medición de azufre por fluorescencia ultravioleta. Marca: Gold Mechanical.
- Plancha de calentamiento hasta 200 °C, e incluido un sistema de agitación. Marca Scilogex.

5.5. DETERMINACIÓN DEL PUNTO DE FLUIDEZ (ASTM D97)^[18]

- A la muestra se le sometió al siguiente tratamiento preliminar: Se calentó la muestra sin revolver a 10 °C por encima del punto de fluidez previsto. Cuando fue necesario se realizó un calentamiento adicional hasta estar lo suficientemente fluido.
- En el equipo de medición de punto de fluidez, se retiró la celda del equipo y se vertió la muestra de prueba hasta la marca de nivel.
- Se selló la celda de prueba con ayuda del corcho del dispositivo y un termómetro. Se ajustó la posición del corcho y el termómetro para que la celda quede sellada herméticamente.
- Se transfirió la celda al baño del equipo que se encontraba a 15 °C por encima del punto de fluidez previsto y se inició las observaciones del punto de fluidez. Se empezó a bajar la temperatura del baño 3 °C por cada observación.
- Durante la operación se evitó generar cualquier tipo de perturbación, por ejemplo, la generada por la rotación del termómetro, adicionalmente, para eliminar cualquier humedad condensada que límite la visibilidad se mantuvo limpiando la superficie de la celda con etanol.
- Se retiraba la celda del equipo, se le inclinaba ligeramente para observar la no presencia de movimiento. Si el movimiento existía se regresaba la celda al equipo y se disminuía la temperatura otros 3 °C.

- Una vez pareciera que la muestra no presentaba movimiento alguno tras la inclinación, a la celda se le ponía en posición horizontal durante 5 segundos medidos con un cronómetro hasta conseguir que, en la posición horizontal tras pasar estos cinco segundos, no exista movimiento alguno de la muestra. Se registró la temperatura del termómetro en ese momento.

5.6. DETERMINACIÓN DEL PUNTO NUBE (ASTM D2500)[17]

- Se llevó la muestra a una temperatura 14 °C por encima del punto de nube o de turbidez previsto.
- En el equipo de medición de punto de nube, se vertió la muestra en una celda hasta la marca de nivel. Se cerró herméticamente la celda de prueba utilizando el tapón de corcho que sostiene el termómetro hasta que encajó ajustadamente.
- Se llevó la celda de prueba al baño de enfriamiento del equipo que se mantuvo a una temperatura inicial de $0\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1,5\text{ }^{\circ}\text{C}$. En cada lectura de prueba, se disminuyó el baño 1 °C, se retiró la celda, sin perturbar la muestra, y se revisó la turbidez. Todo este procedimiento de revisión no requirió más de 3 segundos(Anexo 1).
- Se repitió la operación hasta la aparición de cualquier nube o turbidez en la parte inferior de la celda.
- Se registró el punto de turbidez con una precisión de 1 °C.

5.7. DETERMINACIÓN DE VISCOSIDAD CINEMÁTICA (ASTM-D445) [19]

- Se cargó el viscosímetro del equipo de medición de viscosidad cinemática en la manera indicada por el diseño del mismo, esta operación se hizo conforme al método empleado cuando el instrumento se calibró. Cuando la muestra tuvo partículas sólidas, se filtró durante la carga a través de un filtro de 75 μm sea antes de o durante la carga.

- Se dejó el viscosímetro cargado del equipo en el baño durante 30 minutos. En el viscosímetro del equipo es posible realizar mediciones continuas del tiempo de flujo.
- Se verificó, antes de iniciar el ensayo, que la temperatura del baño se mantenga constante.
- Se inició el ensayo contabilizando el tiempo de ascenso del líquido desde la línea marcada de la base de un bulbo hacia la segunda línea marcada. Se repitió la toma del tiempo para cada bulbo. Se obtuvo dos tiempos transcurridos(Anexo 3).
- Se lavó el viscosímetro, tras terminar el ensayo con solución de lavado: ácido crómico y solvente de secado: acetona.
- Se realizó el cálculo de la viscosidad cinemática mediante la siguiente ecuación:

$$V_c = t_{1,2} * F$$

Donde:

V_c = Viscosidad cinemática (mm²/s)

$t_{1,2}$ = Tiempo transcurrido desde la línea marcada de la base de un bulbo hacia el otro.

F = Factor de cada bulbo del viscosímetro (mm²/s²)

- Se calculó la viscosidad cinemática como el promedio de V_c parciales.

5.8. DETERMINACIÓN DE CONDUCTIVIDAD (ASTM D2624)[20]

- Se limpió la celda del aparato con alcohol isopropílico y se secó con una corriente de aire para asegurarse la eliminación de cualquier residuo de una medición anterior.
- Se vertió en la celda la muestra de combustible hasta la marca de nivel de la celda.

- Se introdujo el electrodo del equipo a la celda evitando que este toque el fondo de ésta, se mantuvo el aparato en una posición estable y sin perturbación.
- Se encendió el equipo y se registró la medida más alta de conductividad junto con la temperatura en ese instante. Toda la operación ocurrió dentro los primeros tres segundos(Anexo 2).

5.9. DETERMINACIÓN DE DESTILACIÓN ATMOSFÉRICA (ASTM -D86)[21]

- Se midió la presión barométrica del ambiente donde se realiza el ensayo.
- Se midió la temperatura de la muestra, esta no debe ser superior a la temperatura del medio circulante.
- Si la muestra contenía presencia de agua, se agregó 10 g de sulfato de sodio anhidro por cada 100 mL de muestra.
- Se midió 100 mL de muestra en probeta y se vertió dentro del balón de destilación.
- Se agregó piedras de ebullición dentro del balón de destilación.
- Se conectó el balón de destilación con la muestra y la probeta hacia el destilador automático.
- Se configuró el destilador automático y se inició la destilación.
- Se midió una vez concluida la destilación el volumen del residuo que quedó en el balón.
- Se ingresó el resultado de la presión barométrica y el residuo en el destilador automático.
- Se reportó los puntos de ebullición corregidos brindados por el destilador.

5.10.DETERMINACIÓN DE GRAVEDAD API (ASTM -D1298) [22]

- Se agitó suavemente el recipiente original de la muestra por 1 minuto y se transfirió aproximadamente 900 mL, a una probeta de vidrio de 1 L.

- Se tuvo en consideración que la diferencia de temperatura de la muestra y de los instrumentos fueran menores a 5 °C, y con el medio circulante inferior a 2 °C.
- Se introdujo el termómetro en la muestra, y se agitó realizando movimientos de arriba hacia abajo. Se registró la temperatura de la muestra.
- Cuando la muestra presentó burbujas de aire en la superficie, se procedió a retirarla con la ayuda de un papel filtro.
- Se introdujo, realizando un pequeño giro el hidrómetro correspondiente a la escala del fluido. Una vez estabilizado el hidrómetro, se procedió a realizar la lectura del hidrómetro, buscando el menisco de la lectura con un movimiento de los ojos de abajo hacia arriba suavemente. Se registró la lectura del hidrómetro.
- Se retiró el hidrómetro, e inmediatamente se introdujo el termómetro y se realizó la lectura de la temperatura de la muestra. Se consideró una correcta lectura si la variación de la temperatura de la muestra al inicio y al final es inferior a 0,05 °C, si no se cumple dicho criterio se repitió nuevamente las mediciones (Anexo 5).
- Se realizó las correcciones de los instrumentos (termómetro e hidrómetro) con ayuda de los certificados de calibración.
- Con ayuda de software fijado bajo la norma ASTM D1250, se realizó la conversión equivalente a densidad de referencia (15 °C), expresado en kg/m³.

5.11.DETERMINACIÓN DE CONCENTRACIÓN DE AZUFRE

TOTAL(ASTM -D5453) [23]

- En función de la concentración de azufre esperada se escogió la curva apropiada de trabajo en el equipo de fluorescencia ultravioleta.
- Se enjuagó la jeringa de microlitros varias veces con la muestra antes de analizarla. Cuando existió burbujas en la columna del líquido, se enjuagó la jeringa nuevamente y se tomó una nueva muestra.

- Se introdujo la muestra en la entrada del equipo con la ayuda de la jeringa, anotando el volumen inyectado. Se inició la medición.
- Se retiró e inspeccionó el tubo de combustión y otros componentes del conducto para verificar la oxidación completa del espécimen de prueba.
- Se registró la medida de concentración dada por el equipo.

VI. RESULTADOS

En las siguientes tablas se muestran los resultados de las 45 muestras de diésel analizadas en los 7 métodos obtenidos.

6.1. MEZCLAS DE DIÉSEL DB5 S50

Tabla 6. Resultados de los análisis en las muestras de diésel DB5 S50

Número de muestra	Punto de nube (°C)	Punto de fluidez (°C)	Viscosidad Cinemática (cSt)	Conductividad (pS/m)	Destilación a presión atmosférica (° C)	Gravedad API	Azufre Total (ppm)
1	-18	-30	2,797	73	342	37,9	34
2	-18	-30	2,888	65	344	37,0	34
3	-15	-27	3,153	66	345	37,2	33
4	-19	-30	3,264	47	346	38,3	33
5	-19	-30	3,286	51	341	37,7	32
6	-15	-27	3,233	46	345	38,3	34
7	-16	-27	3,189	60	341	37,2	37
8	-16	-27	3,151	70	343	38,4	32
9	-15	-27	3,098	48	348	37,2	38
10	-17	-27	2,754	46	345	38,5	37
11	-15	-27	2,781	71	346	37,5	32
12	-19	-30	3,163	71	343	38,4	31
13	-16	-27	3,218	59	341	38,1	35
14	-15	-27	3,033	74	344	37,7	38
15	-18	-30	2,999	55	346	38,0	35

Tabla 7. Resultados de los análisis en las muestras de diésel DB5 S50 (Continuación).

Número de muestra	Punto de nube (°C)	Punto de fluidez (°C)	Viscosidad Cinemática (cSt)	Conductividad (pS/m)	Destilación a presión atmosférica (°C)	Gravedad API	Azufre Total (ppm)
16	-17	-27	3,047	52	342	37,5	37
17	-17	-27	2,844	71	346	37,0	32
18	-16	-27	3,224	46	343	37,6	37
19	-16	-27	3,081	53	347	38,3	32
20	-17	-27	3,032	68	342	37,3	34
21	-16	-27	2,995	66	345	38,0	35
22	-17	-27	2,829	59	341	37,1	33
23	-17	-27	2,978	60	345	38,0	34
24	-19	-30	2,856	62	344	38,1	33
25	-15	-27	2,912	65	348	37,6	31
26	-15	-27	3,084	65	346	38,1	35
27	-18	-30	3,021	67	341	37,8	34
28	-16	-27	2,791	60	347	37,4	36
29	-18	-30	3,207	54	345	37,4	36
30	-16	-27	3,262	53	346	37,5	31

Tabla 8. Resultados de los análisis en las muestras de diésel DB5 S50 (Continuación).

Número de muestra	Punto de nube (°C)	Punto de fluidez (°C)	Viscosidad Cinemática (cSt)	Conductividad (pS/m)	Destilación a presión atmosférica (°C)	Gravedad API	Azufre Total (ppm)
31	-15	-27	3,029	66	347	38,0	32
32	-17	-27	2,987	52	345	37,2	37
33	-15	-27	2,929	52	342	37,6	38
34	-16	-27	3,111	63	344	37,0	35
35	-17	-27	2,825	73	343	38,3	34
36	-18	-30	3,054	69	346	37,5	36
37	-19	-30	3,187	61	345	37,0	35
38	-18	-30	2,899	68	345	38,5	37
39	-15	-27	3,222	59	344	37,8	36
40	-19	-30	3,024	56	346	38,1	35
41	-17	-27	2,979	49	345	38,1	32
42	-15	-27	2,829	72	347	38,0	37
43	-15	-27	3,222	56	346	37,3	38
44	-17	-27	2,960	57	346	38,3	38
45	-19	-30	3,098	50	348	38,1	38
PROMEDIO	-17	-28	3,034	60	344	37,8	34

6.2. PRUEBAS ESTADÍSTICAS EN LA MEZCLA DE DIÉSEL DB5

S50

Se establece un primer modelo

Y = Punto de nube (° C)

X₁ = Punto de fluidez (° C)

X₂ = Viscosidad cinemática (cSt)

X₃ = Conductividad (pS/m)

X₄ = Destilación a presión atmosférica (° C)

X₅ = Gravedad API

X₆ = Concentración de Azufre (% ppm)

Modelo Teórico:

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_4 x_4 + \beta_5 x_5 + \beta_6 x_6 + \varepsilon_i$$

Modelo estimado:

$$\hat{y}_i = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_4 x_4 + b_5 x_5 + b_6 x_6$$

Ecuación de Regresión:

$$Y = -42,0 + 0,8587 X_1 + 1,733 X_2 + 0,0384 X_3 + 0,1225 X_4 - 0,080 X_5 + 0,0720 X_6$$

Coefficiente de Determinación obtenido por Minitab: 78,57 %

El 78,57 % de la variabilidad total de los datos está siendo explicado por el modelo.

Contraste de Hipótesis:

$$H_0: \beta_1 = \beta_2 = \beta_3 = \beta_4 = \beta_5 = \beta_6 = \beta_7 = 0 \quad (\text{El modelo es no significativo})$$

Tabla 9. Análisis de Varianza del primer modelo.

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Regresión	6	69,7670	11,6278	23,22	0,000
X1	1	61,6197	61,6197	123,03	0,000
X2	1	2,4639	2,4639	4,92	0,033
X3	1	3,5674	3,5674	7,12	0,011
X4	1	2,6077	2,6077	5,21	0,028
X5	1	0,0574	0,0574	0,11	0,737
X6	1	1,0246	1,0246	2,05	0,161
Error	38	19,0330	0,5009		
Total	44	88,8000			

Decisión: $\alpha = 0,05 > p - \text{valor} = 0,000$, entonces, rechazo H_0 .
 La interpretación es que el modelo es SIGNIFICATIVO.

Tabla 10. Determinación del p-valor para cada coeficiente del primer modelo.

Término	Coef	EE del coef.	Valor T	Valor p	FIV
Constante	-42,0	20,9	-2,01	0,052	
X1	0,8587	0,0774	11,09	0,000	1,04
X2	1,733	0,781	2,22	0,033	1,25
X3	0,0384	0,0144	2,67	0,011	1,32
X4	0,1225	0,0537	2,28	0,028	1,05
X5	-0,080	0,236	-0,34	0,737	1,05
X6	0,0720	0,0503	1,43	0,161	1,10

Tabla 11. Contraste de hipótesis para cada coeficiente del primer modelo.

$H_0: \beta_i = 0$	α	p-valor	Decisión
$H_0: \beta_1 = 0$	$0,05 >$	0,000	Rechazo $H_0: \beta_1 = 0$ entonces X_1 se queda en el modelo
$H_0: \beta_2 = 0$	$0,05 >$	0,033	Rechazo $H_0: \beta_2 = 0$ entonces X_2 se queda en el modelo
$H_0: \beta_3 = 0$	$0,05 >$	0,011	Rechazo $H_0: \beta_3 = 0$ entonces X_3 se queda en el modelo
$H_0: \beta_4 = 0$	$0,05 >$	0,028	Rechazo $H_0: \beta_4 = 0$ entonces X_4 se queda en el modelo
$H_0: \beta_5 = 0$	$0,05 <$	0,737	Acepto $H_0: \beta_5 = 0$ entonces X_5 sale del modelo
$H_0: \beta_6 = 0$	$0,05 <$	0,161	Acepto $H_0: \beta_6 = 0$ entonces X_6 sale del modelo

Se establece un segundo modelo

Para el análisis:

Y = Punto de nube (° C)

X_1 = Punto de fluidez (° C)

X_2 = Viscosidad cinemática (cSt)

X_3 = Conductividad (pS/m)

X_4 = Destilación al 90% de recuperado (° C)

Modelo Teórico:

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_4 x_4 + \varepsilon_i$$

Modelo estimado:

$$\hat{y}_i = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_4 x_4$$

Ecuación de Regresión:

$$Y = -40,9 + 0,8682 X_1 + 1,624 X_2 + 0,0334 X_3 + 0,1203 X_4$$

Coefficiente de Determinación obtenido por Minitab: $R^2 = 77,27 \%$

El 77,27% de la variabilidad total de los datos está siendo explicado por el modelo.

Contraste de Hipótesis:

$$H_0: \beta_1 = \beta_2 = \beta_3 = \beta_4 = 0 \text{ (El modelo es no significativo)}$$

Tabla 12. Análisis de Varianza del segundo modelo.

Fuente	GL	SC	MC	Valor F	Valor p
		Ajust.	Ajust.		
Regresión	4	68,614	17,1536	33,99	0,000
X1	1	64,449	64,4492	127,71	0,000
X2	1	2,211	2,2113	4,38	0,043
X3	1	2,917	2,9173	5,78	0,021
X4	1	2,532	2,5321	5,02	0,031
Error	40	20,186	0,5046		
Total	44	88,800			

Decisión: $\alpha = 0,05 > p - \text{valor} = 0,000$, entonces, rechazo H_0 .
La interpretación es que el modelo es SIGNIFICATIVO

Tabla 13. Determinación del p-valor para cada coeficiente del segundo modelo.

Término	Coef	EE del coef.	Valor T	Valor p	FIV
Constante	-40,9	19,4	-2,11	0,041	
X1	0,8682	0,0768	11,30	0,000	1,02
X2	1,624	0,776	2,09	0,043	1,22
X3	0,0334	0,0139	2,40	0,021	1,22
X4	0,1203	0,0537	2,24	0,031	1,05

Tabla 14. Contraste de hipótesis para cada coeficiente del segundo modelo.

$H_0: \beta_i = 0$	α	p-valor	Decisión
$H_0: \beta_1 = 0$	$0,05 >$	0,000	Rechazo $H_0: \beta_1 = 0$ entonces X_1 se queda en el modelo
$H_0: \beta_2 = 0$	$0,05 >$	0,043	Rechazo $H_0: \beta_2 = 0$ entonces X_2 se queda en el modelo
$H_0: \beta_3 = 0$	$0,05 >$	0,021	Rechazo $H_0: \beta_3 = 0$ entonces X_3 se queda en el modelo
$H_0: \beta_4 = 0$	$0,05 >$	0,031	Rechazo $H_0: \beta_4 = 0$ entonces X_4 se queda en el modelo

El modelo establecido es:

$$Y = -40,9 + 0,8682 X_1 + 1,624 X_2 + 0,0334 X_3 + 0,1203 X_4$$

Tabla 15. Matriz de correlaciones del modelo establecido

	Y	X1	X2	X3
X1	0,845			
X2	0,005	-0,085		
X3	0,078	-0,041	-0,386	
X4	0,179	0,057	-0,112	-0,116

$r_{yX_1}=0,845$ Existe una correlación positiva moderada entre Y e X_1

$r_{yX_2}=0,005$ Existe una correlación positiva débil entre Y e X_2

$r_{yX_3}=0,078$ Existe una correlación positiva débil entre Y e X_3

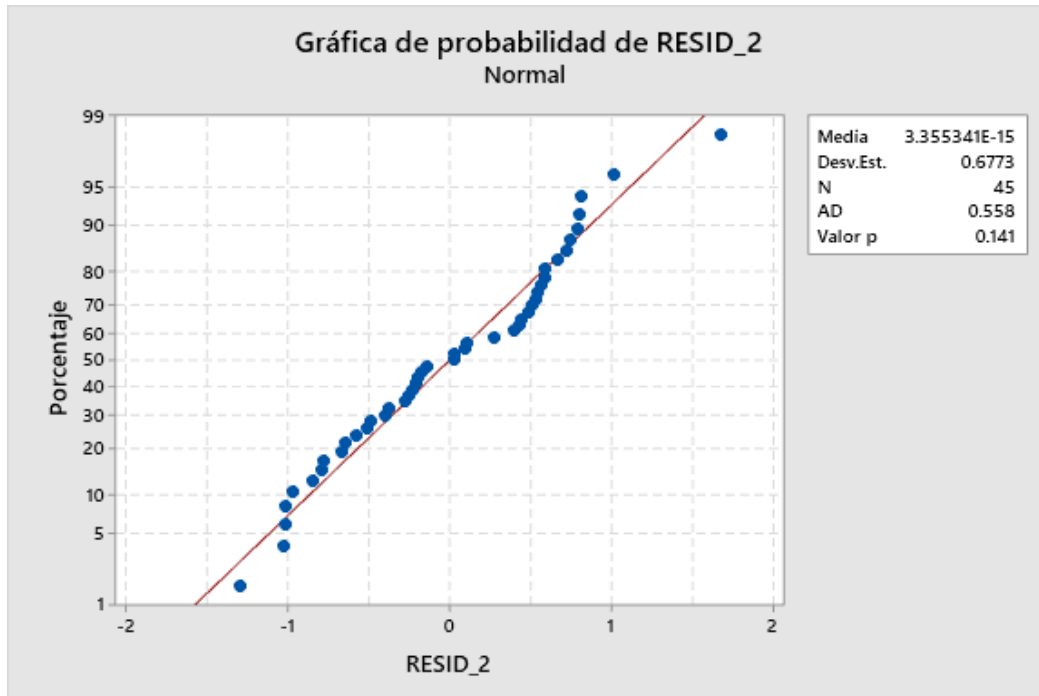
$r_{yX_4}=0,179$ Existe una correlación positiva débil entre Y e X_4

Comprobación de los supuestos de este modelo:

*Normalidad de los errores (Prueba Anderson-Darling)

H_0 : Los errores siguen una distribución Normal

Gráfica 2. Prueba Anderson-Darling para los residuos del modelo establecido



Decisión: $\alpha = 0,05 < p - \text{valor} = 0,141$, entonces, *acepto* H_0 .
La interpretación es que los errores siguen una distribución normal.

*Independencia de errores (Prueba de Durbin-Watson- DW)

Estadístico de Durbin-Watson = 2,06024

$$DW = 2,06024 \in [1, 3]$$

Los errores no están autocorrelacionados, es decir son independientes.

Tabla 16. Multicolinealidad de las variables explicativas del modelo establecido

Término	Coef	EE del coef.	Valor T	Valor p	VIF
Constante	-40,9	19,4	-2,11	0,041	
X1	0,8682	0,0768	11,30	0,000	1,02
X2	1,624	0,776	2,09	0,043	1,22
X3	0,0334	0,0139	2,40	0,021	1,22
X4	0,1203	0,0537	2,24	0,031	1,05

Los valores VIF son menores que 4, entonces no existe presencia de multicolinealidad.

VII. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

- En las tablas 6,7 y 8 se encuentran los resultados de los siete métodos de análisis (Punto de Nube, Punto de Fluides, Viscosidad Cinemática, Conductividad, Destilación a Presión Atmosférica, Gravedad API y Azufre) a los cuales fueron sometidos las mezclas de diésel DB5 S50. Estas variables interpretadas individualmente o en su conjunto son utilizadas como predictores de gelificación o de enturbiamiento en el combustible debido a que permiten establecer una correlación entre el comportamiento del combustible a bajas temperaturas y su composición físico-química. Por ejemplo, un punto de nube elevado junto con alta viscosidad y baja conductividad puede anticipar obstrucciones por cristalización de ceras. Por otro lado, la destilación atmosférica revela la distribución de fracciones pesadas, que suelen contener parafinas y compuestos sulfurados. A su vez, una alta concentración de azufre combinada con baja gravedad API sugiere un combustible menos refinado y más propenso a la formación de depósitos sólidos[2,4].
- En la parte final de la tabla 8 se exhiben las características promedio que presenta la mezcla DB5 S50, ésta tiene un valor promedio de -17 °C para el punto de nube, -28 °C para el punto de fluides; esto nos hace una distancia 11 °C entre ambos puntos. La viscosidad cinemática ronda 3,03 cSt, la conductividad 60 pS/m, mientras la destilación a presión atmosférica que tiene al 90% de recuperado se encuentra en 344 °C, finalmente, los grados API es de 37,8 y azufre 34 ppm. La relevancia de estos datos se sostiene en que el modelo estadístico encontrado será más confiable en una mezcla con estas características de entrada y también que permite proyectar su aplicación a otras mezclas similares que se acerquen a estos promedios establecidos.
- El punto de nube suele ser uno de los métodos más eficaces para estimar la posibilidad de que el material parafínico que se encuentra en el combustible puede empezar a precipitar o que los residuos de agua presentes en él empiecen un proceso de cristalización. Por esta razón, es escogido como la variable dependiente [64,65].

- En los trabajos de James Pullen et al., reconocido especialista en combustibles diésel y biodiésel, se observa que en mezclas con bajas concentraciones de biodiésel (alrededor del 5%), como las analizadas en las Tablas 11 y 14, la presencia de FAME saturados no representa un factor determinante frente al contenido de material parafínico típico del petrodiésel. No obstante, la tendencia de diversos gobiernos —especialmente en Europa— de aumentar progresivamente la proporción de biodiésel en las mezclas hasta alcanzar niveles del 8% al 15% hacia el año 2030, como parte de sus políticas contra el cambio climático, plantea un desafío técnico relevante. Esto se debe a que, según ha demostrado el autor, el biodiésel, por su composición rica en ácidos grasos saturados, presenta una mayor propensión a la cristalización a bajas temperaturas, lo que incrementa el riesgo de enturbiamiento y gelificación del combustible. [66].
- El coeficiente de determinación para el modelo inicial descartado es 78,57%, mientras para el modelo final es 77,27%; se puede afirmar que en ambos casos estamos frente a una correlación positiva moderada, pero en una de ellas es ligeramente más fuerte al incluir un mayor rango de variables (concentración de azufre, gravedad API). Sin embargo, al realizar el contraste de hipótesis de los coeficientes (tabla 11) se concluye que estas variables deben ser descartadas porque su aporte al modelo es no significativo.
- Para ambos modelos obtenidos según las tablas 11 y 13 se realizó una verificación de los tres supuestos fundamentales del modelo de regresión: primero, la normalidad de los errores, evaluada mediante la Gráfica 2, que mostró una distribución normal de los errores; segundo, la independencia de los errores, validando que no existan correlaciones significativas entre los residuos; y tercero, la ausencia de multicolinealidad, confirmada a través de los valores del factor de inflación de la varianza (VIF) presentados en la Tabla 16. La verificación de estos supuestos garantiza la validez estadística del modelo y respalda la confiabilidad de las predicciones obtenidas.

- De las Tablas 10 y 11 correspondientes al primer modelo, se descartan las variables AP (Gravedad API) y AZ (Azufre). Esta mezcla se caracteriza por una baja concentración de azufre, reducida mediante procesos de hidrotratamiento o hidrodesulfurización. Incluso bajo condiciones de baja temperatura, este pequeño contenido de azufre no representa una fuente significativa de gelificación. Tal como se observa en el segundo modelo (Tabla 13), al ser excluido, el azufre muestra un efecto mínimo sobre la variabilidad del punto de nube (PN). Por otra parte, la gravedad API —indicador de la densidad del combustible— tampoco parece influir en la determinación del PN. Esto se debe a que el diésel proviene de fracciones ligeras obtenidas en la columna de destilación a presión atmosférica, lo que le confiere una gravedad API relativamente baja en comparación con productos más pesados o residuales, donde dicho parámetro podría tener mayor relevancia. En resumen, generalmente el diésel está compuesto por hidrocarburos ligeros y saturados que tienden a permanecer en estado líquido incluso a temperaturas bajas. [67].
- Se entiende que la permanencia en el modelo de PF, VC, CO, DA (Tabla 13 y 14) debido a que: PF tiene similitud en el procedimiento con PN, es decir, descensos controlados de temperaturas hasta la pérdida total de fluidez. VC porque se encuentra íntimamente ligada a la capacidad de fluir del combustible cuyo objetivo es similar al PN. Valores altos de DA dan cuenta de la presencia de más parafinas pesadas o hidrocarburos de alto peso molecular, por esta razón, con mayor tendencia a cristalizar. Valores altos de CO advierten la presencia impurezas iónicas o trazas de agua que pueden favorecer la generación de productos de corrosión que enturbian el combustible.
- En la tabla 15 al realizar la matriz de correlación se demuestra la existencia de una correlación positiva fuerte (0,845) entre PF y PN y muy débil con las otras variables (menor a 0,2). Esto se debe a que ambos métodos se encuentran estrechamente relacionados al funcionar como indicadores del comportamiento del combustible a bajas temperaturas debido a la formación y crecimiento de cristales sólidos, principalmente de contenido parafínico, que afectan la fluidez

del combustible. Además, se sabe que el PF es el resultado del aumento en cantidad y tamaño de los cristales iniciados en el PN. Adicionalmente, el diésel está compuesto en su gran mayoría, más de 75%, de hidrocarburos saturados: parafinas, cicloparafinas e isoparafinas. El resto son hidrocarburos aromáticos incluyendo naftalenos y alcanobencenos. Por esta razón, es entendible que ambos métodos guarden una estrecha correlación. También, se sabe que no solo es necesario un contenido de n-alcanos alto en el combustible para enturbiarse, se debe tener en consideración también el tamaño de estas moléculas y su distribución en el espacio, aunque estas valoraciones escapan de la capacidad de este estudio.

VIII. CONCLUSIONES

- Existe una correlación positiva moderada en el diésel DB5 S50 entre la variable dependiente PN y cuatro variables independientes: PF, VC, CO, DA con un coeficiente de determinación de 77,27%.
- El método de PF es el que mejor recrea las características del PN, lo que se comprueba por el coeficiente de correlación de 0,845 que se establece entre ambas.
- La AP que suele ser un estimador confiable para la deposición de sólidos en el combustible por reflejar la presencia de material parafínico, no constituye un predictor para PN.

IX. RECOMENDACIONES

- Considerar la posibilidad de adicionar otras variables independientes que suelen ser predictores habituales de la gelificación como: punto de obstrucción del filtro en frío (ASTM D6371), apariencia (ASTM D4176) o número de cetano (ASTM D976). POF es una prueba extrema que determina la temperatura límite en climas fríos en los que un filtro estandarizado puede continuar funcionando antes de obstruirse totalmente por el enturbiamiento del combustible. APA es una prueba cualitativa realizada por un analista entrenado que permite reconocer con simple inspección la aparición del enturbiamiento lo que puede agravarse al someter el combustible a climas fríos (Anexo 4). Finalmente, con respecto a CN se ha comprobado que un valor alto de esta característica hace que el combustible trabaje mejor en climas fríos[68,69,62]
- Realizar un análisis Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC) y Espectrometría de Masas (MS) para una caracterización profunda de la matriz, lo que nos permitirá tener una visión más amplia en la composición del combustible.

X. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Roberts A, Brooks R, Shipway P. Internal combustion engine cold-start efficiency: A review of the problem, causes and potencial solutions. *Energy Conversion and Management*. 2014; 82:327-350.
2. Speight JG. *Handbook of Petroleum Product Analysis*. 2a ed. Hoboken: John Wiley & Sonc Inc.; 2015. 350 p.
3. Fátima IC, Mirante J. Cloud point prediction of fuels and fuel blends. *Fluid Phase Equilibria* 2001;180:247-255.
4. Speight JG. *The Chemistry and Technology of Petroleum*. 4a ed. Boca Raton: CRC Press; 2006. 984 p.
5. Pedersen KS, Ronningsen HP. Influence of wax inhibitor on wax appearance temperature, pour point, and viscosity of waxy crude oils. *Energy Fuels*. 2003; 17:321-8
6. Létoffé JM, Claudy P, Vassilakis D, Damin B. Antagonism between cloud point and cold filter plugging point depressants in a diesel fuel. *Fuel*. 1995;74(12):1830–3
7. Doctor D. Diferencias clave entre el combustible diésel de invierno y el combustible diésel de verano: recursos diésel [Internet]. 2014 [consultado 26 de mayo del 2024]. Disponible en <https://www.dieseldocto.ca/blog/key-differences-between-winter-diesel-fuel-and-summer-diesel-fuel>
8. Dunn RO, Bagby MO. Low-temperature properties of triglyceride-based diesel fuels: Transesterified methyl esters and petroleum middle distillate/ester blends. *J Am Oil Chem Soc*. 1995;72(8):895–904.
9. Dwivedi G, Sharma MP. Cold Flow Behaviour of Biodiesel:A Review. *International Journal of Renewable Energy Research*. 2013;3(4):829-836.
10. Amini Niaki SR, Mahdavi S, Mouallem J. Experimental and simulation investigation of effect of biodiesel-diesel blend on performance, combustion, and emission characteristics of a diesel engine. *Environ Prog Sustain Energy*. 2018;37(4):1540–50.
11. Dunn RO. Effects of minor constituents on cold flow properties and performance of biodiesel. *Prog Energy Combust Sci*. 2009;35(6):481–9.

- 12.Dwivedi G, Sharma MP. Impact of cold properties of biodiesel on engine performace. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2014; 31:650-656
- 13.Taritas I, Scremec M, Kozarac D, Blazic M, Lulic. The effect of operating parameters on dual fuel engine performance and emissions – An overview. Transactions of FAMENA;2017;41:1-11.
- 14.Zoldy M. Investigation of correlation between diesel fuel cold operability and standardized cold flow properties. Periodica Polytechnica Transportation Engineering 2021; 49(2):120-125.
- 15.Lown A, Peereboom L, Mueller S, Anderson J, Miller D, Lira C.Cold flow properties for blends of biofuels with diesel and jet fuels. Fuel. 2014;(117):544-551.
- 16.Semwal PB, Varshney RG. Predictions of pour, cloud and cold filter plugging point for future diesel fuels with application to diesel blending models. Fuel. 1995;74(3):437–44.
- 17.America Society for Testing and Materials. ASTM D2500. Standard Test Method for Cloud Point of Petroleum Products [Internet]. Pennsylvania: ASTM International; 2023 [citado 26 de abril del 2025]. Disponible en: <https://www.astm.org/d2500-23.html>
- 18.America Society for Testing and Materials. ASTM D97. Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products [Internet]. Pennsylvania: ASTM International; 2016 [citado 26 de abril del 2025]. Disponible en: <https://www.astm.org/standards/d97>
- 19.America Society for Testing and Materials. ASTM D445. Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids [Internet]. Pennsylvania: ASTM International; 2023 [citado 26 de abril del 2025]. Disponible en: <https://store.astm.org/standards/d445>
- 20.America Society for Testing and Materials. ASTM D2624. Standard Test Method for Electrical Conductivity of Distillate Fuels [Internet]. Pennsylvania: ASTM International; 2022 [citado 26 de abril del 2025]. Disponible en: <https://www.astm.org/d2624-22.html>
- 21.America Society for Testing and Materials. ASTM D86. Standard Test Method for

- Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure [Internet]. Pennsylvania: ASTM International; 2016 [citado 26 de abril del 2025]. Disponible en: <https://www.astm.org/standards/d86>
22. American Society for Testing and Materials. ASTM D1298 Standard Test Method for Density, Relative Density, or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method [Internet]. Pennsylvania: ASTM International; 2021 [citado 26 de abril del 2025]. Disponible en: <https://www.astm.org/standards/d1298>
 23. American Society for Testing and Materials. ASTM D5453. Standard Test Method for Total Sulfur in Light Hydrocarbons by Ultraviolet Fluorescence [Internet]. Pennsylvania: ASTM International; 2019 [citado 26 de abril del 2025]. Disponible en: <https://www.astm.org/d5453-19a.html>
 24. Ashoori S, Sharifi M, Masoumi M, Salehi MM. The relationship between SARA fractions and crude oil stability. *Egyptian Journal of Petroleum*. 2017; 26:209-213.
 25. Abu El-Ella R, Nassef E. Determination of wax content in Egyptian crude oils. *International Journal of Engineering Trends and Technology*. 2014;8(2):93-97.
 26. Kurtz SM, Kuhel D, Anderson JE, Mueller SA. A comparison of combustion and emissions of diesel fuels and oxygenated fuels in modern DI diesel engine. *SAE Int J Fuels Lubr* 2012; 5:1999-2150.
 27. Poma Flores KL. Evaluación De La Calidad Del Diesel 2 Basado En Sus Propiedades Cetánicas. Universidad Nacional de Ingeniería; 2004.
 28. Velvarská R, Vráblík A, Hidalgo-Herrador JM, Černý R. Near-infrared spectroscopy to determine cold-flow improver concentrations in diesel fuel. *Infrared Phys Technol*. 2020;110.
 29. Hoffmann R, Amundsen L. Influence of wax inhibitor on fluid and deposit properties. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 2013; 107: 12-17.
 30. Chen W, Zhao Z, Yin C. The interaction of waxes with pour point depressants. *Fuel*. 2010; 89:1127-1132.
 31. Coutinho JAP, Mirante F, Ribeiro JC, Sansot JM, Daridon JL. Cloud and pour points in fuel blends. *Fuel* 2002; 81:963-967.

- 32.Vora R, Kadam V, Thangaraja J. Experimental investigation on the filtration characteristics of a commercial diesel filter operated with raw and processed karanja-diesel blends. *Sadhana - Acad Proc Eng Sci*. 2020;45(1):153.
- 33.Kukushkin VLA. Low - Temperature Properties of Diesel Fuel. *Serv Prop Fuels Oils*. 1972;(11):48–53.
- 34.Enertech Labs.Ultra-low sulfur diesel fuel cold weather information [Internet]. 2014 [consultado 26 de mayo del 2024]. Disponible en: <https://enertechlabs.com/ultra-low-sulfur-diesel-fuel-cold-weather-information/>
- 35.Lakatos. Development of a new method for comparing the cold start and the idling operations of internal combustion engines. *Periodica Polytechnica Transportation Engineering* 2015; 43 (4): 225-231.
- 36.Lapuerta M, Rodríguez-Fernández J, Fernández-Rodríguez D, Patiño-Camino R. Cold flow and filterability properties of n-butanol and ethanol blends with diesel and biodiesel fuels. *Fuel*. 2018;224:552–9.
- 37.John Petri Honeywell. Improving cold flow in diesel fuel. *Ptq*. 2021;1–9.
- 38.Hazrat MA, Rasul MG, Mofijur M, Khan MK, Djavanroodi, Azad AK, Bhuiya MK, Silitonga AS. A mini review on the cold flow properties of biodiesel and its blends. *Frontiers in Energy Research* 2020; 8:598651.
- 39.Ma F, Hanna MA. Biodiesel production : A review. *Bioresource Technology*. 1999; 70: 1-15.
- 40.Knothe G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. *Fuel Process Technol*. 2005;86(10):1059–70
- 41.El Peruano. Decreto Supremo- N° 025-2017-EM – Poder Ejecutivo – Energía y Minas [Internet]. 2017[citado 26 de mayo del 2024]. Disponible en: <https://www.elperulegal.com/2017/09/decreto-supremo-n-025-2017-em.html>
- 42.America Society for Testing and Materials. ASTM D975. Standard specification for diesel fuel oils [Internet]. Pennsylvania: ASTM International; 2015 [citado 26 de abril del 2025]. Disponible en: <http://www.astm.org/Standards/D975.htm>
- 43.Lijian L, Wenyan L, Shaojian J, Wenguang Z. Cold Flow Properties of Biodiesel

- and the Improvement Methods: A Review. *Energy Fuels*. 2020; 34:10364-10383.
44. Benjumea P, Agudelo J, Ríos L. Cold flow properties of palm oil biodiesel. *Rev Fac Ing Univ Antioquia*. 2007;(42):94–104.
 45. Krishnasamy A, Raj BK. A comprehensive review of biodiesel property prediction models for combustion modeling studies. *Fuel*. 2021; 302:121085.
 46. Monirul IM, Masjuki HH, Kalam MA, Zulkifli NWM, Rashedul HK, Rashed MM, et al. A comprehensive review on biodiesel cold flow properties and oxidation stability along with their improvement processes. *RSC Adv*. 2015;5(105):86631–55.
 47. Rocha-Hoyos JC, Llanes-Cedeño EA, Celi-Ortega SF, Peralta-Zurita DC. Efecto de la Adición de Biodiésel en el Rendimiento y la Opacidad de un Motor Diésel. *Inf tecnológica*. 2019;30(3):137–46.
 48. Pullen J, Saeed K. Factors affecting biodiesel engine performance and exhaust emissions. Part I: Review. *Energy*. 2014(30):1-16.
 49. Bing SC, Kansedo J, Hua TY, Teong K. Evaluation on biodiesel cold flow properties, oxidative stability and enhancement strategies: A review. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnonology*. 2020;24:101514.
 50. Sorate KA, Bhale PV. Biodiesel properties and automative system compatibility issues. *Renewable abd Sustainable Energy Reviews*. 2015; 41: 777-798.
 51. De Freitas ON, Cardoso Rial R, Fontoura Cavalheiro L, dos Santos Barbosa JM, Domingues Nazário CE, Viana LH. Evaluation of the oxidative stability and cold filter plugging point of soybean methyl biodiesel/bovine tallow methyl biodiesel blends. *Ind Crops Prod*. 2019;140:111667.
 52. Pullen J, Saeed K. An overview of biodiesel oxidation stability. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2012;16(8):5924-5950.
 53. Ferrari RA, Oliveira V da S, Scabio A. Oxidative stability of biodiesel from soybean oil fatty acid ethyl esters. *Sci Agric*. 2005;62(3):291–5.
 54. Hamada H, Kato H, Ito N, Takase Y, Nanbu H, Mishima S, et al. Effects of polyglycerol esters of fatty acids and ethylene-vinyl acetate co-polymer on

- crystallization behavior of biodiesel. *Eur J Lipid Sci Technol*. 2010;112(12):1323–30.
- 55.Ma P, Xue Y, Zhao W, Lan G, Hang Z, Liu F, et al. Study on the performance mechanism of methacrylate pour point depressant in soybean biodiesel blends. *RSC Adv*. 2015;5(109):90144–9.
 - 56.Rashedul HK, Masjuki HH, Kalam MA, Ashraful AM, Ashrafur Rahman SM, Shahir SA. The effect of additives on properties, performance and emission of biodiesel fuelled compression ignition engine. *Energy Convers Manag*. 2014;88:348–64.
 - 57.Odeigah E, Rimfiel B, Janius and Robiah Y. Factors affecting the cold flow behaviour of biodiesel and methods for improvement: A review. *Pertanika Journal Science Technology*. 2012; 20(1): 1-14
 - 58.Speight JG, Ozum B. *Petroleum Refining Processes*. 1^a ed. New York: Marcel Dekker Inc.; 2002. 723 p.
 - 59.Vráblík A, Velvarská R, Štěpánek K, Pšenička M, Hidalgo JM, Černý R. Rapid Models for Predicting the Low-Temperature Behavior of Diesel. *Chem Eng Technol*. 2019;42(4):735–43
 - 60.Fang L, Zhang X, Ma J, Zhang B. Investigation into a pour point depressant for shengli crude oil. *Ind Eng Chem Res*. 2012; 51(36):11605–12.
 - 61.Yang T, Yin S, Xie M, Chen F, Su B, Lin H, et al. Effects of N-containing pour point depressants on the cold flow properties of diesel fuel. *Fuel*. 2020; 272:117666.
 - 62.America Society for Testing and Materials. ASTM D6371. Standard Test Method for Cold Filter Plugging Point of Diesel [Internet]. Pennsylvania: ASTM International; 2017 [citado 26 de abril del 2025]. Disponible en: <https://www.astm.org/d6371-17a.html>
 - 63.Montgomery D. *Diseño y análisis de experimentos*. Limusa Wiley. 2004. 21–692 p
 - 64.Dwivedi G, Sharma MP. Investigation and improvement in cold flow properties of pongamia biodiesel. *Waste Biomass* 2015; 6:73-79.
 - 65.Wu C, Zhang J, Li W, Wang Y, Cao H. Artificial neural network model to predict

cold filter plugging point of blended diesel fuels. Fuel Process Technol. 2006;87(7):585-590.

66. Pullen J, Saeed K. Factors affecting biodiesel engine performance and exhaust emissions. Part II: Experimental study. Energy. 2014(30):1-18.
67. Zhen W, Wang S, Liu J, et al. Synthesis and evaluation of wax dispersant for diesel. Energy fuels. 2014 ; 57:4887-4894.
68. American Society for Testing and Materials. ASTM D976. Standard Test Method for Calculated Cetane Index of Distillate Fuels [Internet]. Pennsylvania: ASTM International; 2017 [citado 26 de abril del 2025]. Disponible en: <https://www.astm.org/d0976-21.html>
69. American Society for Testing and Materials. ASTM D4176. Standard Test Method for Free Water and Particulate Contamination in Distillate Fuels (Visual Inspection Procedures) [Internet]. Pennsylvania: ASTM International; 2023 [citado 26 de abril del 2025]. Disponible en: <https://www.astm.org/d4176-22.html>

XI. ANEXOS

ANEXOS 1. EQUIPO DE MEDICIÓN PARA PUNTO NUBE (ASTM D2500)

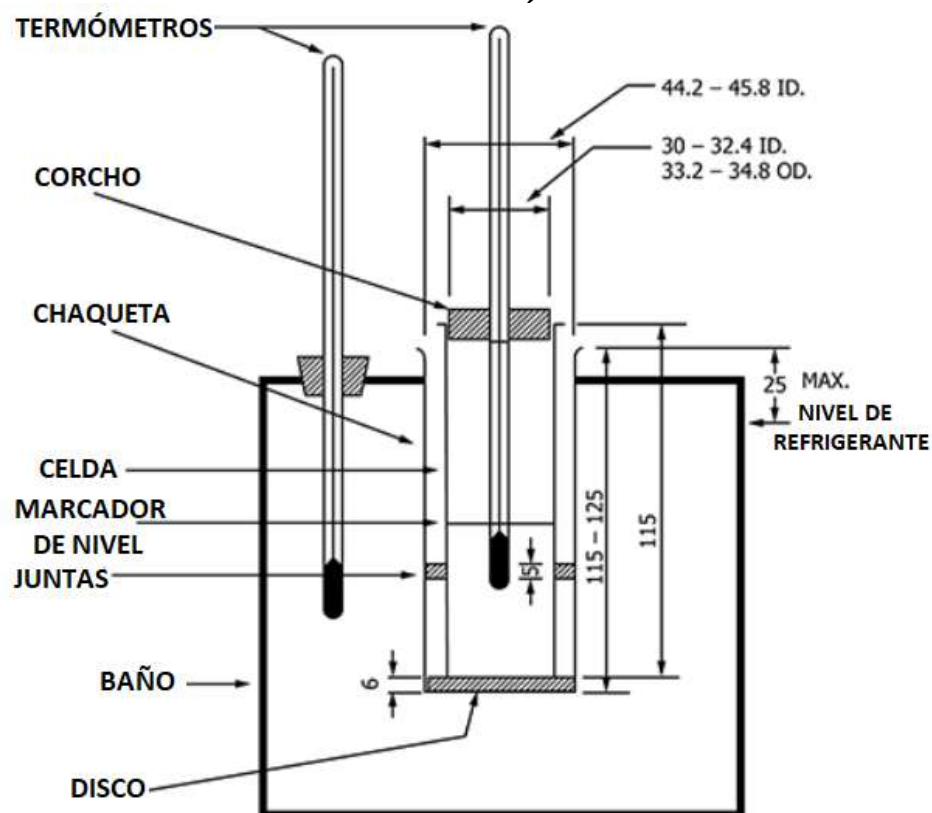


Figura 17. Esquema del equipo para medición de punto de nube. Las dimensiones se encuentran expresadas en milímetros.



Figura 18. Foto de las celdas y el baño del equipo para medición de Punto de Nube. Marca: Nanbei.

ANEXOS 2. EQUIPO PARA DETERMINACIÓN DE CONDUCTIVIDAD (ASTM D2624)



Figura 19. Equipo para medición de conductividad. Marca: Stanhope.



Figura 20. Foto durante el proceso de medición con el equipo.

ANEXOS 3. EQUIPO PARA MEDICIÓN DE VISCOSIDAD CINEMÁTICA (ASTM D445)



Figura 21.Foto de equipo para viscosidad cinemática. Marca: Gold Mechanical.



Figura 22.Viscosímetro de bulbo invertido.

ANEXOS 4. APARIENCIA DEL DIÉSEL DB5 S50 A TEMPERATURA AMBIENTE

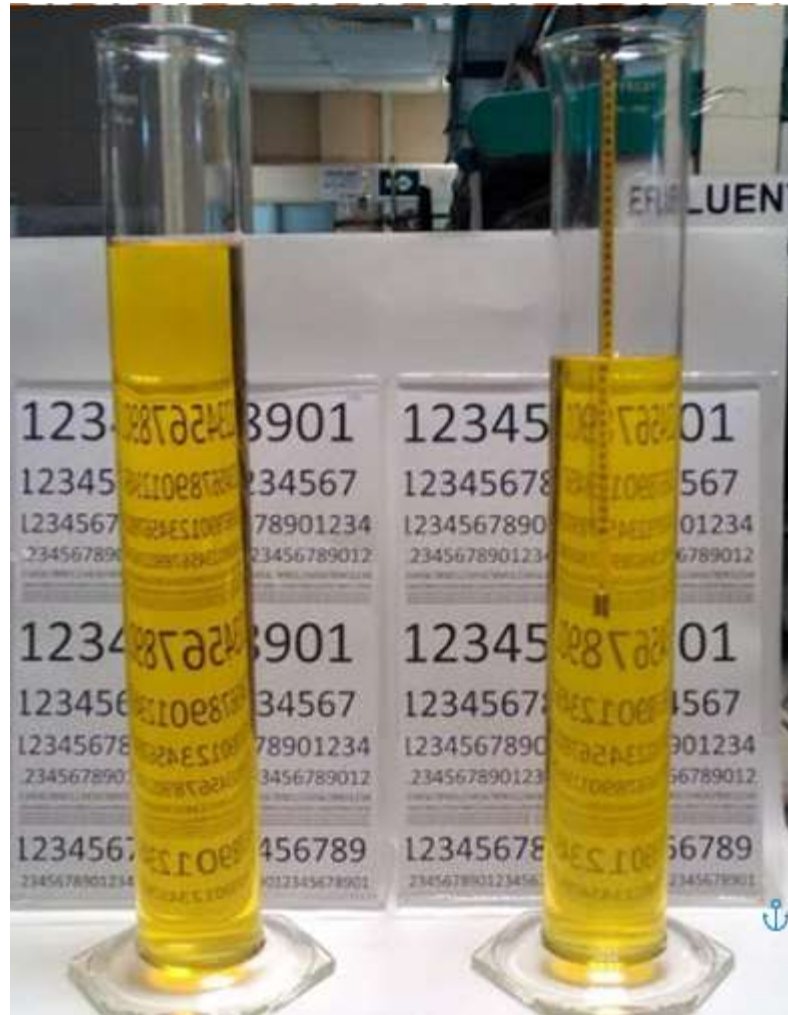


Figura 23. Revisión de la apariencia del combustible con la ayuda de un fondo numerado estandarizado.

ANEXOS 5. MATERIALES PARA MEDICIÓN DE GRAVEDAD API (ASTM 1298)



Figura 24. Foto de hidrómetros para determinación de gravedad API.

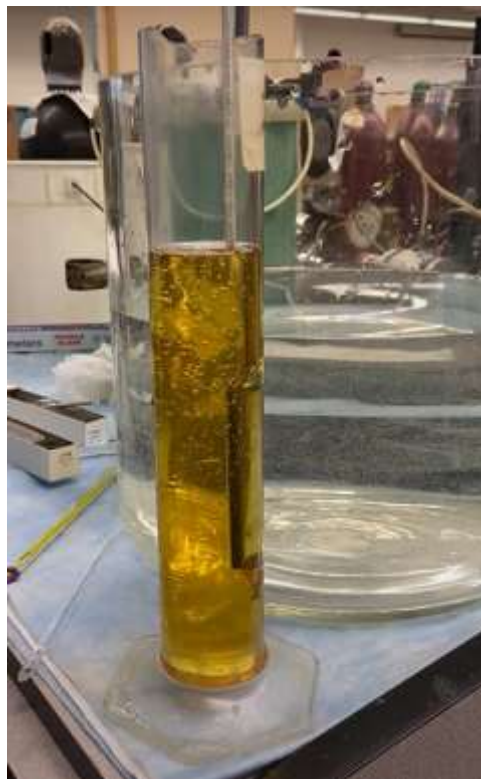


Figura 25. Foto durante el proceso de medición con el hidrómetro.