



GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA INDUSTRIAL

TRABAJO FIN DE GRADO

2014 / 2015

*ESTUDIO QUIMIOMÉTRICO DE ACEITES LUBRICANTES
MARINOS*

RESUMEN

DATOS DE LA ALUMNA O DEL ALUMNO

NOMBRE: ÁLVARO

APELLIDOS: CASADO DE DIEGO

Fdo.: ÁLVARO CASADO DE DIEGO

FECHA: SEPTIEMBRE 2015

DATOS DEL DIRECTOR O DE LA DIRECTORA

NOMBRE: JESÚS

APELLIDOS: ECHEVARRÍA ASTARLOA

DEPARTAMENTO: INGENIERÍA QUÍMICA Y DEL
MEDIO AMBIENTE

Fdo.: JESÚS ECHEVARRÍA ASTARLOA

FECHA: SEPTIEMBRE 2015

ÍNDICE

1- INTRODUCCIÓN	2
2- CONTENIDO DE INSOLUBLES	2
3- NÚMERO BÁSICO (BN)	3
4- ESPECTROSCOPIA INFRARROJA	3
5- QUIMIOMETRÍA	4
6- RESULTADOS OBTENIDOS	5
7- CONCLUSIONES	6
8- BIBLIOGRAFÍA	8
8.1- <i>LIBROS</i>	8
8.2- <i>ARTÍCULOS</i>	8

1- INTRODUCCIÓN.

El proyecto realizado se basa la puesta en marcha de distintos procedimientos quimiométricos aplicados al control de los lubricantes presentes en sistemas de propulsión, para dos ensayos muy demandados por la importancia de las decisiones relacionadas con su análisis, el contenido de insolubles y el BN.

Los sistemas de mantenimiento industrial se pueden dividir en varias etapas bajo la denominación de primera, segunda y tercera generación. La primera generación respondía a “reparar” en caso de avería. Una segunda generación se enfocaba a las “revisiones cíclicas” y una tercera generación iba enfocada al “análisis de las causas” y los efectos de los fallos.

Es en esta tercera generación en donde tuvo el punto de arranque mi proyecto, habiendo enfocado mi atención en “optimizar el análisis de las causas” en función de la adaptación de las técnicas analíticas al siglo XXI.

La herramienta usada para la puesta en marcha y la optimización de métodos alternativos a las normas usadas en el control y seguimiento de los lubricantes marinos en motores diesel para el análisis del contenido de insolubles y para la determinación del BN es la quimiometría, es decir, modelos matemáticos desarrollados a través de programas informáticos. Para el análisis de las muestras y la obtención de los modelos se ha utilizado la espectroscopía infrarroja mediante FTIR.

2- CONTENIDO DE INSOLUBLES.

Conocemos como insolubles a los productos tanto orgánicos como inorgánicos que precipitan y que encontramos en los aceites lubricantes usados. Parte de ellos se depositan en los alojamientos de la falda del pistón, de los segmentos y en otras partes del motor en forma de lacas y barnices. Dentro de los mismos podemos encontrar: hollín, sulfato de calcio, productos de oxidación y nitración, asfaltenos, calcita y metales de desgaste entre otros.

La composición de los insolubles depende del tipo de motores al que nos refiramos, vamos a tener distinta distribución para motores que usan fuelóleos pesados que para los que usan combustibles destilados.

Los insolubles se miden mediante métodos basados en la sucesiva solubilidad o insolubilidad en distintos disolventes de los productos de alteración del aceite, tales

como el heptano y el tolueno. Según el método indicado en la normativa IP 316/93(05), la parte insoluble se separa por centrifugación. El peso de precipitado seco representa el contenido de insolubles. El método normalizado mediante la norma IP 316/93(05) presenta algunos problemas como el tiempo de análisis, los productos químicos usados y la dependencia del factor humano en tareas clave.

El proyecto realizado propone una serie de mejoras a través de un método alternativo basado en la quimiometría y la espectrometría FTIR.

3- NÚMERO BÁSICO (BN).

El número básico o BN es una medida de la reserva alcalina que tiene el lubricante, es decir, nos indica el estado del paquete de aditivos detergente-dispersante encargado de mantener en suspensión la materia insoluble. Existe una relación con el contenido de materia insoluble, la reducción del BN nos indica que se está desgastando el aditivo detergente-dispersante, lo que conlleva un aumento de la materia insoluble en suspensión en el lubricante, esa es la razón por la que hemos decidido incorporar este análisis al trabajo.

La norma IP 276/95(2004) es la que rige el procedimiento para la medida del BN y consiste en una valoración potenciométrica.

4- ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.

Las diferentes técnicas espectroscópicas se basan en la interacción de la radiación electromagnética con la materia.

Para cuantificar la absorción de la radiación, en espectroscopia IR se utilizan de manera habitual dos magnitudes diferentes. Éstas se denominan transmitancia (T) y absorbancia (A). Mientras que la transmitancia no está relacionada linealmente con la concentración de un compuesto y por tanto no puede utilizarse con fines de análisis cuantitativo, la absorbancia sí lo está y además es aditiva:

$$A = aLC$$

(5.1)

Donde L es el grosor de la celda que contiene la muestra o paso óptico, a es la absorptividad y C es la concentración de la sustancia a cuantificar. Esta ecuación se conoce como Ley de Beer- Lambert y es el fundamento de los métodos de análisis cuantitativos por espectrometría IR.

Las medidas se han realizado con un espectrofotómetro FTIR, en el que la radiación de todas las longitudes de onda se mide simultáneamente, objetivo que se consigue mediante el uso de un interferómetro y de la aplicación de la Transformada de Fourier.

5- QUIMIOMETRÍA.

La quimiometría es una técnica utilizada en los laboratorios químicos que consiste en la introducción de herramientas estadísticas y matemáticas para el tratamiento de los datos obtenidos en un ensayo químico.

En este proyecto hemos utilizado la quimiometría para el tratamiento de los datos obtenidos mediante un análisis FTIR y la relación de estos con variables analíticas cuantitativas. De este modo hemos creado una serie de modelos de calibración multivariante para predecir el valor de estas variables en las muestras problema.

Los pasos que se han seguido para la obtención de los modelos son:

- 1- Definición de un conjunto de calibración o conjunto de entrenamiento.
- 2- Registro de la información analítica: Análisis mediante FTIR.
- 3- Pretratamiento de datos.
- 4- Selección del modelo: En este proyecto hemos realizado modelos con dos métodos distintos, la regresión por componentes principales (PCR) y la regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS).
- 5- Validación del modelo: Implica su aplicación a un número de muestras de las que se conoce la propiedad a determinar y que no han sido utilizadas en la etapa de construcción del modelo. De esta forma se verifica que el modelo construido constituye una correcta descripción del sistema en estudio.
- 6- Predicción de nuevas muestras.

6- RESULTADOS OBTENIDOS.

En la actualidad para solucionar la problemática con la norma IP 316/93(05) para la determinación del contenido de insolubles se ha recurrido a la espectroscopía infrarroja mediante FTIR y se estudia la altura de pico de absorción a 2000 cm^{-1} donde no se produce vibración de ningún enlace. Los resultados obtenidos en mi estudio relacionando esta altura de pico con la norma de referencia para el contenido de insolubles muestran una correlación no aceptable en el ámbito del mantenimiento proactivo en el que nos encontramos (<27%).

La explicación de esto radica en la “confusión” de contenido de insolubles con contenido de hollín, cuya variación se mide en esta zona del espectro y es un componente de los insolubles (entre el 40 y 70%) pero no el único.

Propusimos entonces una ampliación del rango de medida para estudiar el comportamiento del grado de correlación. Analizando el área en las zonas del espectro de 1800 a 2200 cm^{-1} y de 1700 a 2500 cm^{-1} se obtuvieron unos grados de correlación aproximados del 80%. Decidimos seleccionar el rango de 1800 a 2200 cm^{-1} a pesar de tener un grado de correlación menor con el fin de evitar las posibles variaciones por fenómenos de dispersión y difracción de luz, y debido también a la irrelevancia de la variación en estos índices de correlación.

Una vez llegados a este punto decidimos buscar una mejora en la correlación de los resultados, con este fin utilizamos la quimiometría. El estudio quimiométrico realizado, mediante regresión por componentes principales (PCR) y mediante mínimos cuadrados parciales (PLS) para el contenido de insolubles, que utiliza todo el espectro de absorción, nos permitió llegar a índices de correlación superiores al 98%. Seleccionamos el modelo con mayor coeficiente de correlación, el modelo PCR. El siguiente paso fue la validación de este modelo incorporando nuevas muestras para comprobar que es capaz de predecir muestras desconocidas con un coeficiente de correlación aceptable, obteniendo un grado de correlación admisible del 97%.

Como ya se ha mencionado el contenido de insolubles está relacionado con el BN, esto hizo que estudiáramos de forma quimiométrica esta característica y de este modo ver su correlación con la norma de referencia IP 276/95(2004) para su determinación.

Los resultados obtenidos fueron una correlación del 89% para PCR y del 98% para PLS. Posteriormente se pasó a la validación del modelo PLS, con mejor coeficiente de correlación, obteniendo un 93% de concordancia con la norma de referencia, de nuevo un resultado aceptable en el ámbito del mantenimiento industrial.

7- CONCLUSIONES.

1. El método normalizado para la determinación del contenido de insolubles IP 316/93(05) presenta problemas a la hora de llevar a cabo el análisis. Un problema muy importante es el tiempo necesario para el análisis (130 minutos aproximadamente). Por otro lado, la habilidad del analista a la hora de llevar a cabo este método es de vital importancia y está estrechamente relacionada con los resultados que se van a obtener.

2. La inmediatez de los resultados obtenidos por FTIR (1 minuto frente a 130 minutos aproximadamente con la norma IP 316/93(05) y ese mismo minuto frente a los 30 minutos de la norma IP 276/95(2004)) es otro aspecto importante a considerar a la hora de seleccionar la metodología de control de lubricantes marinos.

3. El valor principal de esta analítica, radica en el hecho de que es un ensayo basado únicamente en instrumentación, es decir, no es necesaria una preparación excesiva de la muestra o la preparación por vía húmeda de la misma.

4. La espectroscopia de infrarrojos utiliza como único reactivo el heptano (limpieza de la cubeta), siendo la cantidad utilizada en cada ensayo insignificante (0.2 ml) en comparación con la cantidad de reactivos que se necesitan en el método IP 316/93(05) (50 ml aproximadamente de la disolución heptano y 10 ml de percloroetileno para limpieza, así como para el método IP 276/95(2004) que usa para cada ensayo 80 ml de clorobenceno, 40 ml de ácido acético glacial y 2.5 ml de ácido perclórico). A esto hay que añadirle la sustancia tensioactiva que se utiliza para eliminar los últimos restos que pudiesen quedar.

5. La disminución de reactivos nos aporta una clara ventaja para el medio ambiente, dado que los reactivos utilizados en el método IP 316/93(05) y el IP 276/95(2004) tienen un nivel de toxicidad alto.

6. Otro ahorro importante se lleva a cabo en la muestra, para el análisis FTIR es necesaria una cantidad aproximada de 0.1 g. En la norma IP 316/93(05) es necesario 1 g de muestra y en la IP 276/95(2004) una cantidad comprendida entre 0.7 y 5.6 g para un BN entre 5 y 40.

7. La espectroscopia de infrarrojos en combinación con técnicas de calibrado multivariante se presentan como una metodología de trabajo alternativa al método normalizado (IP 316/93(05)) utilizado normalmente para la determinación del porcentaje de insolubles en aceites. También es posible usar estos métodos como alternativa a la norma utilizada comúnmente para la determinación del BN (IP 276/95(2004)) en lubricantes.

8. La determinación del contenido de insolubles mediante el estudio de la variación de la altura de pico a 2000 cm^{-1} a través de FTIR es incorrecta. Esta variación se puede atribuir al contenido de hollín, uno de los componentes mayoritarios de los insolubles pero no el único. (Insolubles: hollín+ sulfatos+ oxidación+ metales+ asfaltenos+ otros).

9. La medida del área en la zona de 2000 cm^{-1} a través de espectroscopía infrarroja nos permite obtener resultados de una correlación aproximada del 80 % respecto a la norma de referencia IP 316/93(05). Para mejorar estos resultados nos vamos a los métodos quimiométricos.

10. Los modelos de calibrado multivariante construidos, permiten predecir el contenido de insolubles y el BN lubricantes marinos desconocidos con una correlación superior al 90 % respecto a los métodos de referencia; e identificar muestras anómalas, muestras con grandes errores al compararlos con otros datos, pero imperceptibles de observar mediante métodos tradicionales, como los modelos univariantes.

11. Entre los inconvenientes encontrados en los métodos quimiométricos cabe destacar el conocimiento estadístico que es necesario para el tratamiento de los datos.

12. Después de presentar los resultados y conclusiones anteriores, se debe tener en cuenta en todo momento que, aunque el análisis espectroscópico mediante el análisis multivariante tenga múltiples ventajas, sobre todo detectadas cuando se aplica a controles de calidad de aceites lubricantes, y al objeto de conservar la validez del método, se debe de ir “refrescando” el modelo con la incorporación de nuevos espectros

y su validación correspondiente frente a los métodos de referencia (IP 316/93(05) y IP 276/95(2004)).

8- BIBLIOGRAFÍA.

8.1- LIBROS.

1. Benlloch, M. J. “Los Lubricantes”. s.l. : Ceac, 1990.
2. Castelló, G. “Máquinas Marinas”. s.l. : Escuela Superior de Ingenieros Navales, 1995.
3. Esbensen, K., Schönkopf, S. y Midtgaard, T. “Multivariate Analysis in Practice”. s.l. : Camo 1996.
4. Fuller, D. “Teoría y Práctica de la Lubricación”. s.l. : Interciencia, 1961.
5. G.H. Clark Ch. Eng., MI Mar E. “Lubricación Diesel Marina”. s.l. : Imprenta Garcinuño, 1974.
6. George, P.S. “Infrared Spectroscopy”. s.l. : John Weley & Sons, 1987.
7. Hotelling, H. “Multivariate Quality Contro”l. s.l. : McGraw-Hill, 1947.
8. Jackson, J.E. “A users guide to Principal Components”. s.l. : John Wiley & Sons, 1991.

8.2- ARTÍCULOS.

1. Adams, M. J., Romeo, M. J., Rawson, P. “FTIR analysis and monitoring of synthetic aviation engine oils”. *Talanta*. 2007, n. 73, p. 629-634.
2. Al-Ghouti, M. A., Al-Degs, Y. S., Amer, M. “Application of chemometrics and FTIR for determination of viscosity index and base number of motor oils”. *Talanta*. 2010, n. 81, p. 1096-1101.
3. Al-Ghouti, M. A., Al-Degs, Y. S., Amer, M. “Determination of motor gasoline adulteration usinf FTIR spectroscopy and multivariate calibration”. *Talanta*. 2008, n. 76, p. 1105-1112.
4. Diaby, M., Sablier, M., Le Negrate, A., El Fassi, M., Bocquet, J. “Understanding carbonaceus deposit formation resulting from engine oil degradation”. *Carbon*. 2009, n. 47, p. 355-366.