



GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA INDUSTRIAL

TRABAJO FIN DE GRADO

2014 / 2015

*ESTUDIO QUIMIOMÉTRICO DE ACEITES LUBRICANTES
MARINOS*

MEMORIA

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

Mi más sincero agradecimiento a Jesús Echevarría Astarloa por su dedicación, confianza y apoyo sin los cuáles no hubiese sido posible la realización de este proyecto en el laboratorio 713 de la EUITI de Bilbao.

INDICE

1- INTRODUCCION	7
1.1- ENUNCIADO DEL PROYECTO	8
1.2- ANTECEDENTES	8
1.3- JUSTIFICACIÓN DEL PROYECTO	9
1.4- OBJETIVO DEL PROYECTO	10
1.5- ALCANCE DEL PROYECTO	10
1.6- PLANTEAMIENTO DEL TRABAJO	11
2- TRIBOLOGIA	13
2.1- ROZAMIENTO	15
2.1.1- Influencia de la velocidad en el rozamiento	17
2.1.2- Tipos de rozamiento	17
2.1.2.1- Rozamiento de deslizamiento	17
2.1.2.2- Rozamiento de rodadura	18
2.1.2.3- Rozamiento estático	18
2.1.2.4- Rozamiento cinético	18
2.2- DESGASTE	18
2.2.1- Desgaste por adherencia	18
2.2.2- Desgaste por abrasión	19
2.2.3- Desgaste por corrosión	19
2.2.4- Desgaste por erosión	20
2.2.5- Desgaste por fatiga superficial	20
2.2.6- Cavitación	20
3- LUBRICACION	21
3.1- FUNCIONES DEL LUBRICANTE	22
3.2- PROPIEDADES DE LOS ACEITES LUBRICANTES	23
3.3- CLASES DE ACEITES LUBRICANTES	26
3.3.1- Aceites minerales	27
3.3.2- Aceites sintéticos	28
3.3.3- Aceites semisintéticos	29
3.3.4- Ventajas de los aceites sintéticos sobre los minerales	29
3.4- ACEITES LUBRICANTES MONOGRADO Y MULTIGRADO	30
3.5- PROCESO DE DEGRADACIÓN DE UN LUBRICANTE	33
3.6- LUBRICANTES DE PELICULA SOLIDA	35
4- LOS ADITIVOS	37
4.1- TIPOS DE ADITIVOS	39
4.1.1- Aditivos que afectan a características químicas	40
4.1.1.1- Aditivos antidesgaste	40
4.1.1.1.1- Agentes untuosos	41
4.1.1.1.2- Agentes de presión extrema (EP)	41
4.1.1.2- Anticorrosivos	42
4.1.1.3- Detergentes	43
4.1.1.4- Dispersantes	44
4.1.1.5- Antioxidantes	45
4.1.1.6- Mejoradores del BN	46

4.1.1.7- Mejoradores de la estabilidad química	47
4.1.2- Aditivos que afectan a características físicas	47
4.1.2.1- Mejoradores del índice de viscosidad	47
4.1.2.2- Mejoradores de la adherencia	49
4.1.2.3- Antiespumantes	50
4.1.2.4- Demulsificantes	51
4.1.2.5- Emulsificantes	52
4.1.2.6- Depresores del punto de congelación (punto de fluencia)	52
5- COMBUSTIBLES RESIDUALES	54
5.1- CARACTERISTICAS DE LOS COMBUSTIBLES RESIDUALES	57
5.1.1- Densidad	57
5.1.2- Viscosidad	57
5.1.3- Índice de cetano	58
5.1.4- Residuo carbonoso	58
5.1.5- Punto de inflamación	59
5.1.6- Contenido de agua	59
5.1.7- Sedimentos por extracción	59
5.1.8- Cenizas	59
5.2- PROBLEMAS DE USO DE COMBUSTIBLES RESIDUALES	60
5.2.1- Problemas químicos	61
5.2.1.1- Estabilidad/compatibilidad (en el almacenamiento)	61
5.2.1.2- Contenido en asfaltenos	61
5.2.1.3- Vanadio-sodio	61
5.2.1.4- Azufre	62
5.2.1.5- Contenido en carbón Conradson	62
5.2.1.6- Índice de ignición (índice de aromaticidad del carbón)	62
5.2.2- Problemas mecánicos	62
6- MOTORES MARINOS DIESEL QUE OPERAN CON COMBUSTIBLES RESIDUALES	64
6.1- TIPOS DE MOTORES MARINOS	65
6.1.1- Motores de cruceta	66
6.1.2- Motores de pistón directo	69
6.2- ACEITES LUBRICANTES PARA MOTORES MARINOS DIESEL QUE OPERAN CON COMBUSTIBLE RESIDUAL	71
7- MANTENIMIENTO	73
7.1- ANALISIS DEL ACEITE USADO	75
7.1.1- Toma de muestra	78
7.1.2- Ensayos de laboratorio	79
7.1.2.1- Pruebas de campo	79
7.1.2.1.1- Color del aceite	80
7.1.2.1.2- Olor del aceite	81
7.1.2.1.3- Prueba del papel de filtro	82
7.1.2.2- Viscosidad cinemática	82
7.1.2.3- Punto de inflamación ("Flash-point")	83
7.1.2.4- Base Number	85
7.1.2.5- Contenido de agua	86
7.1.2.6- Metales de desgaste	88
8- INSOLUBLES	90
8.1- PROBLEMAS NORMA IP 316/93(05)	93
8.2- HOLLIN	104

8.2.1- Ensayo de la mancha -----	104
8.3- SULFATOS-----	108
8.4- PRODUCTOS DE OXIDACIÓN-----	109
8.5- METALES DE DESGASTE -----	110
8.6- ASFALTENOS -----	110
9- RADIACION ELECTROMAGNETICA -----	112
9.1- ESPECTRO ELECTROMAGNETICO -----	114
9.2- ESPECTROSCOPIA INFRARROJA-----	116
9.2.1- Modos de vibración-----	116
9.2.2- Características del espectro IR-----	117
9.3- ESPECTROFOTOMETROS DE INFRARROJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER--	120
9.3.1- Materiales de la celda de medida-----	125
9.3.2- Modos de medida-----	126
9.3.3- Medida por transmisión-----	127
10- QUIMIOMETRIA -----	128
10.1- CONSTRUCCION DE MODELOS DE CALIBRACIÓN MULTIVARIANTE-----	130
10.2- PRETRATAMIENTO DE DATOS-----	132
10.3- RECONOCIMIENTO DE PATRONES-----	134
10.4- ANALISIS POR COMPONENTES PRINCIPALES-----	134
10.5- CALIBRACION MULTIVARIANTE-----	137
10.5.1- Regresión por componentes principales (PCR)-----	137
10.5.2- Regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS)-----	138
10.5.3- PCR frente a PLS-----	140
10.6- ELECCION DEL NUMERO OPTIMO DE COMPONENTES PRINCIPALES -----	141
10.7- IDENTIFICACION DE MUESTRAS ANOMALAS-----	142
10.8- VALIDACION DEL MODELO-----	142
10.8.1- Test de ausencia de sesgo-----	143
10.8.2- Evaluación de la capacidad predictiva del modelo-----	143
11- PARTE EXPERIMENTAL-----	145
11.1- MUESTRAS ANALIZADAS-----	146
11.2- PORCENTAJE DE INSOLUBLES-----	148
11.2.1- Altura de pico-----	148
11.2.2- Área de pico-----	149
11.2.3- Quimiometría-----	151
11.2.3.1- Regresión por componentes principales-----	151
11.2.3.2- Mínimos cuadrados parciales-----	154
11.3- BN-----	157
11.3.1- Regresión por componentes principales-----	158
11.3.2- Mínimos cuadrados parciales-----	160
11.4- VALIDACION DE MODELOS-----	163
11.4.1- Validación modelo PCR para insolubles-----	164
11.4.2- Validación modelo PLS para BN-----	165

12- CONCLUSIONES -----	167
13- BIBLIOGRAFIA -----	170
13.1- NORMAS -----	171
13.2- LIBROS -----	171
10.3- ARTICULOS -----	173
10.4- PONENCIAS DE CONGRESOS -----	173
10.5- MANUALES -----	174
10.6- DIRECCIONES DE INTERNET -----	174

1- INTRODUCCION

1.1- ENUNCIADO DEL PROYECTO

Estudio quimiométrico de aceites lubricantes marinos.

1.2- ANTECEDENTES

Tras revisiones bibliográficas, distintos autores coinciden en establecer que el siglo XX marcó la evolución en los sistemas de mantenimiento industrial.

Estos sistemas 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 tiene mi punto de arranque el proyecto que trato de poner en marcha y foco mi atención en “optimizar el análisis de las causas” en función de la adaptación de las técnicas analíticas al siglo XXI.

El mantenimiento proactivo centra su atención en el análisis de las causas que originan las fallas. Este tipo de análisis se utiliza en el control de los motores diesel marinos mediante el análisis de los aceites lubricantes usados en el sistema.

Nos vamos a centrar especialmente en dos ensayos muy demandados en el mundo del mantenimiento proactivo marino, como es el caso de contenido de materia insoluble y el BN. En la actualidad estos análisis se encuentran normalizados mediante las normas IP 316/93(05) e IP 276/95(2004) respectivamente.

Mediante las consultas bibliográficas he podido observar que actualmente se está utilizando una técnica distinta como alternativa a las normas IP 316/93(05) mencionada, a través del estudio del espectro infrarrojo de los aceites lubricantes con espectrofotómetros FTIR, es decir, utilizan la Transformada de Fourier (FT) para la obtención del espectro infrarrojo (IR).

1.3- JUSTIFICACIÓN DEL PROYECTO

Los motores marinos son de gran importancia en la actualidad, debido a las diferentes aplicaciones industriales a los que son sometidos. Es por ello, que se debe analizar el correcto funcionamiento de los mismos.

Por naturaleza, un motor en funcionamiento implica una gran cantidad de fricción entre sus componentes móviles y una elevada temperatura debida a la combustión y a la propia fricción. Entendido esto, no es necesario señalar la gran importancia de la lubricación en los motores, por ello, es de sumo interés el control y seguimiento de los aceites lubricantes usados.

Los procedimientos utilizados hoy en día para el control de las características de los aceites lubricantes estudiados durante este proyecto, contenido de insolubles (IP 316/93 (05) y BN (IP 276/95 (2004)), presentan una serie de problemas que serán analizados en lo largo de mi trabajo.

Se han escogido estos dos parámetros por su relevancia desde el punto de vista del mantenimiento. Los departamentos técnicos se basan en los resultados obtenidos en las pruebas del BN y del contenido de insolubles para la toma de importantes decisiones. Por un lado, el contenido de insolubles se utiliza como referencia por ejemplo para la revisión de filtros, los cambios en el sistema de filtración, etc. Por otro lado, el BN adquiere gran interés en aspectos como el cambio del nivel de aditivación, la exigencia de detergencia y dispersancia, etc.

Además de esto el método alternativo propuesto mediante FTIR para el análisis del contenido de insolubles presenta unos resultados discordantes con la norma de referencia (IP 316/93(05)).

La novedad del método a proponer radica en la incorporación de la quimiometría (introducción de herramientas estadísticas y matemáticas para el tratamiento de los datos obtenidos en un ensayo químico), que nos permitirá la obtención de una serie de modelos matemáticos capaces de predecir el contenido de insolubles y el BN para muestras desconocidas. Tras comprobar la validez de los modelos mediante la correlación de los resultados del método alternativo y el método de referencia,

estaremos ante un método alternativo fiable además de rápido, barato y poco contaminante.

1.4- OBJETIVO DEL PROYECTO

El fundamento de este proyecto es la puesta en marcha y optimización de una serie de métodos alternativos a las normas usadas para el control y seguimiento de los lubricantes marinos en motores diesel para el análisis del contenido de insolubles (IP 316/93(05)) y para la determinación del BN (IP 276/95(2004)).

Analizaremos las normas que rigen en la actualidad estos ensayos con el fin de proponer un método alternativo que nos permita predecir muestras desconocidas con una correlación entre los resultados del método alternativo y los de la norma.

Estos métodos alternativos nos permiten obtener un ahorro tanto en reactivos como en tiempo de análisis y por tanto estar más comprometidos con aspectos medioambientales.

Otro objetivo importante es reducir los posibles errores provocados por el factor humano, dado que mediante las normas anteriormente mencionadas el analista juega un papel muy relevante en relación con los resultados.

1.5- ALCANCE DEL PROYECTO

Como ya se ha mencionado anteriormente el objetivo principal es la adaptación de las metodologías analíticas a los métodos de control basados en modelos matemáticos a través del ordenador (quimiometría). Los distintos programas informáticos usados son:

- “Spectra measurement”.
- “Spectra analysis”.
- “PCR create calibration model”.
- “PLS create calibration model”.
- “PCR quantitative analysis”.
- “PLS quantitative analysis”.

Para poder llevar a cabo este estudio obtendremos distintas medidas espectrales a través de un equipo de espectroscopía de infrarrojos (FTIR) de los diferentes lubricantes empleados.

Con el fin de obtener unos resultados precisos y exactos será necesario el empleo de una serie de normas de acuerdo a cada técnica a controlar. A continuación señalo las normativas ASTM e IP que serán objeto de control en este proyecto:

- Contenido de insolubles (IP 316/93(05)).
- BN (IP 276/95(04)).

1.6- PLANTEAMIENTO DEL TRABAJO

El presente proyecto aborda el problema del diagnóstico del estado de motores diesel en base a la interpretación de los resultados comparativos obtenidos de los análisis fisicoquímicos realizados frente al análisis espectroscópico sobre muestras de aceites lubricantes.

En el **capítulo uno** del trabajo (introducción) se establecerá las leyes para el desarrollo del trabajo.

En el **capítulo dos** que dedicaremos a la tribología de los motores se introducirán la necesidad de lubricación de los motores marinos y se hablará acerca de los tres fenómenos en los que se centra; rozamiento, desgaste y lubricación.

El **capítulo tres** se dedicará a la lubricación. A continuación, centraremos el elemento fundamental de lubricación, el lubricante, para conocer tanto las clasificaciones como las especificaciones de los mismos en el área de los motores.

En el **capítulo cuatro** dedicado a los aditivos, hablaremos de los distintos tipos de aditivos que podemos encontrar en los lubricantes así como de su forma de actuar.

En el **capítulo cinco** dedicado a los combustibles marinos residuales describiremos el origen de los combustibles marinos residuales y sus características ya que está estrechamente relacionado con los lubricantes y alguno de los fallos del motor pueden ser fácilmente identificables con la presencia de estos en el lubricante.

En el **capítulo seis** dedicado a los motores marinos se explicará y desarrollará el funcionamiento de los motores empleados tanto en embarcaciones pesadas como ligeras y de donde procederán las muestras analizadas para la realización del proyecto.

El **capítulo siete** se dedicará al mantenimiento de los motores marinos diesel. Se centrará en la explicación de los distintos ensayos realizados en el análisis del aceite lubricante usado y de la importancia del mismo en la actualidad.

En el **capítulo ocho** se hablará sobre los insolubles, se explicarán los problemas que origina la norma IP 316/93(05) y se analizarán las distintas especies que aparecen en los insolubles.

En el **capítulo nueve** dedicado a la radiación electromagnética se hablará sobre el espectro infrarrojo además de indagar en el análisis mediante FTIR.

En el **capítulo diez** se hablará sobre la quimiometría, se explicará de forma detallada tanto la regresión por componentes principales (PCR) como los mínimos cuadrados parciales (PLS) y sus diferencias. También hablaremos de los pasos a llevar a cabo para la creación de un modelo de calibración y su posterior validación.

Una vez obtenidos los resultados comenzará la etapa de interpretación de los mismos. Se analizarán los distintos modelos matemáticos que permiten con un margen de precisión-exactitud adecuado la aplicación de la metodología FTIR al control del análisis rutinario de aceites.

Para ello se desarrolla el **capítulo once** donde se interpretarán los distintos resultados de las muestras procedentes de los diferentes motores lubricados.

En el **capítulo doce** presentaremos las conclusiones generales del proyecto y las principales aportaciones al mismo.

Finalmente en el **capítulo trece** se indicará de forma detallada la bibliografía revisada y consultada a lo largo del desarrollo de este proyecto.

2- TRIBOLOGIA

La tribología es la ciencia y tecnología que estudia la lubricación, la fricción y el desgaste de partes móviles o estacionarias. La lubricación, la fricción y el desgaste tienen una función fundamental en la vida de los elementos de maquinas.

Desde la antigüedad se ha tenido gran interés sobre esta ciencia, por ejemplo el uso de la rueda hacia el año 3500 a.C. permitía reducir la fricción en el movimiento de desplazamiento de bloques. Otro caso es el de los egipcios, que tenían conocimientos de lubricación ya que para transportar con mayor facilidad los bloques para la construcción de las pirámides u otro monumento se ayudaban de agua o grasa animal.

Leonardo Da Vinci, científico renacentista, fue el primero que postuló un acercamiento a la fricción. Dedujo la leyes que gobernaban el movimiento de un bloque rectangular deslizándose sobre una superficie plana, también, fue el primero en introducir el concepto del coeficiente de fricción. Desafortunadamente sus escritos no fueron publicados hasta cientos de años después de sus descubrimientos.

Fue en 1699 cuando el físico francés Guillaume Amontons redescubrió las leyes de la fricción al estudiar el deslizamiento entre dos superficies planas. Sus conclusiones son en esencia las que estudiamos en Física General:

- La fuerza de rozamiento se opone al movimiento de un bloque que se desliza sobre un plano.
- La fuerza de rozamiento es proporcional a la fuerza normal que ejerce el plano sobre el bloque.
- La fuerza de rozamiento no depende del área aparente de contacto.

Encontramos numerosas aportaciones a esta ciencia por parte de los más prestigiosos científicos de cada época, cabe destacar una aportación más a las conclusiones de Amontons por el científico francés Charles Augustin Coulomb:

- Una vez empezado el movimiento, la fuerza de rozamiento es independiente de la velocidad.

Otros científicos importantes como Robert Hooke y por supuesto a Isaac Newton realizaron importantes aportaciones para el desarrollo de esta ciencia.

La llegada de la Revolución Industrial cambio por completo las técnicas de producción, apoyándose en las enormes posibilidades que les aportaba el uso del vapor. Como consecuencia de esto se intensificó el estudio en la tribología, una ciencia muy demandada y que se expandió rápidamente. Es importante destacar que en numerosos estudios realizados en la década de los 70 no se tenían en cuenta los procesos químicos que se producen durante los procesos de rozamiento de los lubricantes.

La tribología conjuga toda una serie de elementos fundamentales en el diseño, fabricación y operación de las máquinas y nos aporta herramientas que permiten seleccionar el sistema de lubricación y las características que debe de poseer el lubricante para proteger de forma adecuada un equipo o elemento mecánico. Teniendo en cuenta las condiciones de trabajo a las que van a estar sometidas (velocidades, cargas, temperaturas, potencias) y los tipos de materiales y superficies que van a trabajar en contacto.

Los ingleses fueron los pioneros en utilizar la tribología con fines técnico-económicos, diseñando un plan de trabajo basado en el estudio de la fricción con el fin de reducir el desgaste y el consumo de energía en las máquinas. Los buenos resultados económicos obtenidos causaron que se comenzara a usar la tribología como medio de ahorro tanto en los costos de mantenimiento, como en el consumo de energía por fricción y de materias primas. El principal objetivo de estas mejoras era el aumento de la productividad en los procesos industriales.

A continuación vamos a desglosar los tres fenómenos en los que se centra la tribología:

- La fricción entre dos cuerpos en movimiento.
- El desgaste como efecto natural de este fenómeno.
- La lubricación como un medio para evitar el desgaste.

2.1- ROZAMIENTO

De acuerdo con las leyes de COULUMB, un cuerpo (A), colocado sobre un plano (B), ejerce sobre este plano una fuerza vertical igual a su peso (P).

Para hacer deslizar este cuerpo hay que ejercer una fuerza horizontal igual o mayor a la fuerza (F), llamada de rozamiento, generalmente mayor en el momento de iniciación del movimiento que después de comenzado éste.

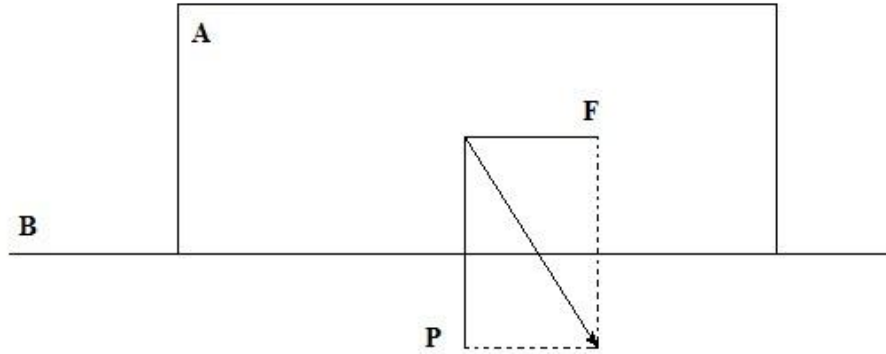


Figura 2.1: Esquema de fuerzas.

Esta fuerza (F), varía según el peso y la naturaleza de las superficies, pero siempre se puede establecer un coeficiente que define las condiciones de deslizamiento en cada caso particular, llamado “coeficiente de fricción” y que se determina por la relación,

$$F=\mu P \quad (2.1)$$

Siendo μ el coeficiente de rozamiento estático. La proporcionalidad entre la fuerza de rozamiento y la fuerza normal se indica habitualmente para rozamiento en seco y en condiciones límite, pero no para los casos de lubricación mediante películas de fluido.

Una vez que el movimiento ha comenzado, la fuerza de rozamiento disminuye ligeramente, cumpliéndose;

$$F'=\mu' P \quad (2.2)$$

Donde μ' ($<\mu$) es el coeficiente de rozamiento dinámico. El trabajo realizado para vencer la fricción dinámica aparece en forma de calor.

2.1.1- Influencia de la velocidad en el rozamiento

En un mecanismo cualquiera, las superficies pueden frotar con velocidades de deslizamiento relativas que pueden variar desde algunos centímetros por segundo a veinte o treinta metros por segundo, por ejemplo, un cojinete revolucionado.

Para velocidades pequeñas o corrientes, si hacemos frotar dos metales dados, los coeficientes de fricción serán elevados. Cuando la velocidad de deslizamiento aumenta, el coeficiente de fricción disminuye.

2.1.2- Tipos de rozamiento

2.1.2.1- Rozamiento de deslizamiento

Nos referimos al caso en el que el movimiento es de deslizamiento puro, sin rodadura ni giros.

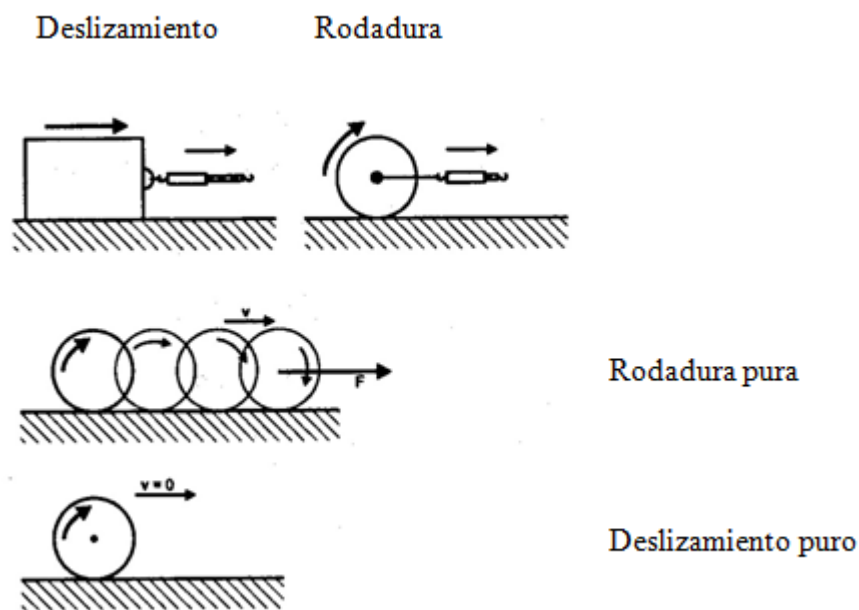


Figura 2.2: Clasificación de los movimientos.

2.1.2.2- Rozamiento de rodadura

Es el rozamiento generado por el contacto en rodadura. En el caso de los rodamientos, el rozamiento de rodadura se produce principalmente entre los elementos rodantes y los carriles de movimiento de los mismos.

2.1.2.3- Rozamiento estático

El coeficiente de rozamiento estático se define como el coeficiente de rozamiento correspondiente a la fuerza máxima que debe ser vencida para que se inicie el movimiento macroscópico entre dos cuerpos.

2.1.2.4- Rozamiento cinético

A diferencia del rozamiento estático en este caso tenemos movimiento relativo entre los dos cuerpos. Se define el coeficiente de rozamiento cinético como el coeficiente de rozamiento bajo condiciones de movimiento macroscópicos de movimiento relativo entre los dos cuerpos. Este coeficiente, también conocido como coeficiente de rozamiento dinámico es normalmente ligeramente menor que el coeficiente de rozamiento estático.

2.2- DESGASTE

Se puede definir el desgaste como la pérdida de peso y, por tanto, de materia, sufrida por las superficies que frotan entre sí en el seno de cualquier mecanismo, durante la realización de un trabajo.

2.2.1- Desgaste por adherencia

Es la transferencia de partículas metálicas entre las dos superficies que frotan, implica naturalmente una pérdida de peso y un mayor desgaste para el metal más blando cuando sus partículas quedan adheridas al metal más duro.

Debido a la temperatura y a la presión entre las pequeñas superficies en contacto se genera microsoldaduras en estas áreas de contacto. Como consecuencia de esta unión y

el movimiento relativo entre las superficies se produce la rotura de uno de los materiales.

Pero en general constituye una pérdida de materia para el conjunto cuando las partículas quedan libres, creando el riesgo de contribuir al desgaste abrasivo si pertenecen al metal más duro.

Este desgaste disminuye notablemente si hay una película que separa las superficies frotantes, aunque mantener en todas las condiciones la continuidad de la película separadora es muy difícil.

2.2.2- Desgaste por abrasión

Es el efecto de limado que desarrolla la superficie dura sobre otra más blanda, o bien las partículas duras libres que se encuentran entre ellas dos. Esto indica la existencia de rugosidades en el metal y aunque no tiene gran importancia debido a la calidad de los acabados superficiales actuales, se deben considerar como agentes principales de desgaste por abrasión las partículas duras existentes entre ambas superficies, bien sean llevadas por el aire o producidas por el trabajo del mecanismo en sí (separadas del metal duro por acción de desgaste adhesivo, por ejemplo). Estas partículas al endurecerse aún más por aplastamiento, son capaces, incluso, de rayar el mismo metal al que pertenecían.

2.2.3- Desgaste por corrosión

Se puede definir esta forma de desgaste como la producida por elementos nocivos, que en combinación con la superficie metálica, dan lugar a productos de reacción que aunque son posteriormente eliminados por el frotamiento, ocasionan pérdidas de peso y de materiales.

El aire, el oxígeno, el agua, los ácidos orgánicos formados por alteración de aceites, los ambientes ácidos, los humos industriales, la presencia de azufre en los combustibles de motores Diesel, los etilos de plomo en los motores de gasolina, etc., son agentes directos o indirectos de este tipo de corrosión de las superficies metálicas.

2.2.4- Desgaste por erosión

La naturaleza de este desgaste es la opuesta al de abrasión, en este caso son partículas abrasivas (sólidas o líquidas) que se encuentran en suspensión en un fluido, ya sea líquido o gas, las que impactan sobre la superficie provocando el desgaste.

Los principales factores a tener en cuenta para evaluar el efecto que va a ocasionar una determinada suspensión son: el ángulo de incidencia, la velocidad, la concentración, la forma y la dureza de la materia en suspensión.

2.2.5- Desgaste por fatiga superficial

Se produce como resultado de cargas periódicas en las superficies de contacto. Se forman habitualmente partículas de carga que provocan fatiga en el material. Este problema puede ser solucionado o minimizado al menos mediante el uso de un lubricante con un mayor grado SAE (“Society Automotive Engineers”). Los grados SAE hacen referencia únicamente a la viscosidad de los lubricantes. Aumentar el grado SAE consiste en sustituir el lubricante usado por uno más viscoso, con mayor resistencia a fluir.

2.2.6- Cavitación

Las burbujas de vapor o gas que podemos encontrar presentes en aceites son debidas a las variaciones de presión originadas en los motores de combustión interna por el movimiento del pistón. Estas burbujas pueden ser perjudiciales y dañar los materiales. Debido a esto la reducción del tamaño de las burbujas en los sistemas de transporte de lubricante mediante eliminación del aire, sustancias de bajo punto de ebullición, o el uso de compuestos superficialmente activos disminuye los daños que se producen por cavitación.

Las superficies afectadas por la cavitación pueden ser dañadas de forma importante por corrosión. Este proceso puede ser controlado mediante el uso de inhibidores específicos.

Tras un breve estudio de los dos primeros ámbitos en los que se centra la tribología vamos a enfocar nuestro interés hacia la lubricación.

3- LUBRICACION

El principal cometido de la lubricación es conseguir la menor interacción posible entre las superficies en contacto durante el movimiento. Llegar a un rozamiento cero es imposible, pero mediante el uso de una sustancia que se interponga entre las superficies podemos reducir el rozamiento de forma notable, la sustancia introducida la denominamos lubricante.

Por tanto, la lubricación consiste en interponer una película de una sustancia lubricante entre dos superficies en contacto que poseen un movimiento relativo.

La función principal del lubricante es disminuir el daño causado por el contacto entre superficies al mínimo posible. Tenemos una gran variedad de lubricantes en el mercado, cada uno con características diferentes y para usos muy variados.

3.1- FUNCIONES DEL LUBRICANTE

Como hemos mencionado anteriormente la principal función de un lubricante es disminuir al máximo posible el rozamiento entre dos superficies.

Los lubricantes que encontramos en el mercado son mezclas de bases, sintéticas o minerales, con numerosos aditivos, que les permiten cumplir con varios objetivos:

- Reducir el rozamiento y el desgaste; es su principal cometido y se lleva a cabo mediante aceites base de naturaleza mineral o sintética junto con aditivos antidesgaste, que posean una viscosidad adecuada.
- Proteger los metales contra la corrosión; lo que se logra mediante aditivos anticorrosivos.
- Resistencia a temperaturas elevadas.
- Uso para largos periodos de tiempo.

Además de todas estas funciones podemos hablar de otras “secundarias” por no tener tanta relevancia en comparación con las anteriores:

- Limpieza del motor; nos permite la eliminación de los residuos que se obtienen en la combustión a través de aditivos detergentes y dispersantes.
- Refrigeración del motor; permite controlar la temperatura de trabajo del motor.

- Sellado de la cámara de combustión; en este aspecto juega un papel trascendental la viscosidad del lubricante, su resistencia a fluir.

3.2- PROPIEDADES DE LOS ACEITES LUBRICANTES

Los aceites lubricantes, para alcanzar los objetivos descritos anteriormente, deben reunir una serie de propiedades que garanticen la máxima protección del motor. Para determinar cuál es el aceite lubricante más idóneo estas propiedades deben ser conocidas.

1. Viscosidad: Es una de las propiedades más importantes de los aceites lubricantes y se define como la resistencia que un aceite lubricante opone a cualquier movimiento interno de sus moléculas, o al deslizamiento de una capa de aceite sobre otra, dependiendo por tanto, del mayor o menor grado de cohesión entre ellas. En nuestro caso, mide la resistencia interna del aceite a circular por tuberías o a fluir a una determinada temperatura. Cuanta más resistencia ofrezca, más viscosidad tiene el aceite. El grado SAE está relacionado directamente con esta propiedad, un lubricante con mayor grado SAE que otro indica que el primero tiene una mayor viscosidad para una temperatura dada, igual para los dos.

2. Índice de viscosidad: Es un valor que indica la variación de la viscosidad respecto de la temperatura. La viscosidad y la temperatura del lubricante son inversamente proporcionales. Al elevar la temperatura disminuye la viscosidad y el aceite se hace más fluido. Al bajar la temperatura aumenta la viscosidad y el aceite se hace más espeso. Como el motor se encuentra funcionando desde temperaturas muy bajas en el momento del arranque en invierno (inferiores a 0 °C) hasta la temperatura normal de funcionamiento (80 a 90 °C), la viscosidad del aceite lubricante debe mantenerse estable con los cambios de temperatura.

3. Color: Cuando observamos un aceite lubricante a través de un recipiente transparente, el color nos puede dar idea del grado de pureza o de refinado del mismo.

4. Densidad: La densidad de un aceite lubricante, se mide por comparación entre los pesos de un volumen determinado de ese aceite, y el peso de igual volumen de agua destilada, que se toma como unidad a igualdad de temperatura que normalmente es de

15° C. Una variación de esta propiedad nos indica una variación en el volumen del fluido. Si la densidad disminuye significa que el fluido ha sufrido dilatación. Por el contrario, si aumenta la densidad, quiere decir que el fluido ha disminuido su volumen, se ha contraído.

Los procesos de dilatación y compresión de un fluido están relacionados con la movilidad de las partículas que lo forman. Debido a que al elevar la temperatura la movilidad de las partículas de un fluido aumenta, el volumen del mismo también se incrementa. Esto nos hace concluir que un aumento de la temperatura provoca un descenso de la densidad de un fluido y viceversa, estas dos propiedades están relacionadas de forma inversa.

5. Untuosidad: La untuosidad o adherencia del aceite mide la mayor o menor capacidad de los aceites lubricantes a adherirse a las superficies que impregna manteniendo entre las superficies en movimiento una lubricación constante.

6. Punto de inflamación (“Flash point”): El punto de inflamación de un aceite lo determina la temperatura mínima a la cual desprende vapores inflamables que se encienden en presencia de una llama o de un punto incandescente. Este punto debe de ser lo más alto posible para evitar que el aceite se inflame al estar en contacto con zonas del motor a altas temperaturas y provoque un incendio.

7. Punto de combustión: Se alcanza el punto de combustión si prolongamos el ensayo de calentamiento hasta sobrepasar el punto de inflamación. Notaremos que el aceite se incendia de un modo más o menos permanente, ardiendo durante unos segundos.

8. Punto de congelación: Es la temperatura más baja a partir de la cual el aceite pierde sus características de fluido para comportarse como una sustancia sólida. Este punto debe ser lo más bajo posible para que el aceite mantenga la fluidez suficiente a bajas temperaturas.

9. Acidez: tanto los aceites minerales como los sintéticos presentan, una cierta acidez que debe ser mínima para que no ataque la superficie de las piezas con las que está en contacto. También el aceite a elevadas temperaturas forma ácidos que atacan las superficies produciendo la corrosión de las mismas.

10. Índice de basicidad (BN): Es la propiedad que tiene el aceite de neutralizar los ácidos formados por la combustión de los motores. El BN (“Base Number”), indica la capacidad básica que tiene el aceite. Si analizamos un aceite usado, el BN residual nos puede indicar el tiempo en horas que podemos prolongar los cambios de aceite de motor. Esta propiedad está relacionada con el paquete de aditivos detergente y dispersante de un lubricante. La variación del BN por tanto está relacionada de forma directa con el estado de este paquete de aditivos. Un valor bajo del BN respecto del BN de fábrica indica que el paquete de aditivos detergente y dispersante está bastante gastado lo que nos informa de que la capacidad del lubricante de mantener en suspensión materia insoluble está llegando a su límite.

11. Demulsibilidad: Es la mayor o menor facilidad con que el aceite se separa del agua, esto es, lo contrario de la emulsibilidad.

12. Estabilidad química: El aceite lubricante se encuentra en constante movimiento, arrastra las partículas formadas por el desgaste propio de las piezas y se contamina con: partículas de polvo, agua, combustible y gases producto de la combustión. Por esta razón, debe tener una gran estabilidad química, de lo contrario, se degradará con rapidez y formará compuestos agresivos para el motor, como lodos de alta y baja densidad.

11. Acción detergente: Esta característica permite que los conductos del motor se encuentren siempre limpios, evitando la formación de lodos. Una forma de determinar si el aceite utilizado es de tipo detergente, es que al usarlo, después de un cierto tiempo cambia de color.

12. Carencia de volatilidad: Esta característica es importante porque evita que el lubricante se evapore y se pierda cuando se incrementa la temperatura del motor.

13. Bajo poder corrosivo y oxidante: El aceite a altas temperaturas se combina con el oxígeno y se oxida generando productos contaminantes que atacan las superficies produciendo la oxidación y corrosión de las mismas.

14. Gran resistencia pelicular: Ayuda a evitar el desgaste y pérdida de material de las piezas de metal.

15. Resistencia a las altas presiones: Ayuda a evitar el contacto entre metal y metal.

16. Resistencia a la formación de espuma: La espuma disminuye la cantidad de lubricante que se suministra a las diferentes áreas que requieren la lubricación y puede provocar daños a componentes como la bomba de aceite.

3.3- CLASES DE ACEITES LUBRICANTES

Actualmente se utilizan como aceites lubricantes en los motores tres tipos de aceites que se diferencian entre sí por su origen:

1. Aceites minerales.
2. Aceites sintéticos.
3. Aceites semisintéticos.

3.3.1- Aceites minerales

Los aceites minerales son aquellos que proceden de la destilación fraccionada del petróleo crudo, y son elaborados a través de múltiples procesos en las refinerías, de los que se obtienen productos adecuados para formar el aceite base.

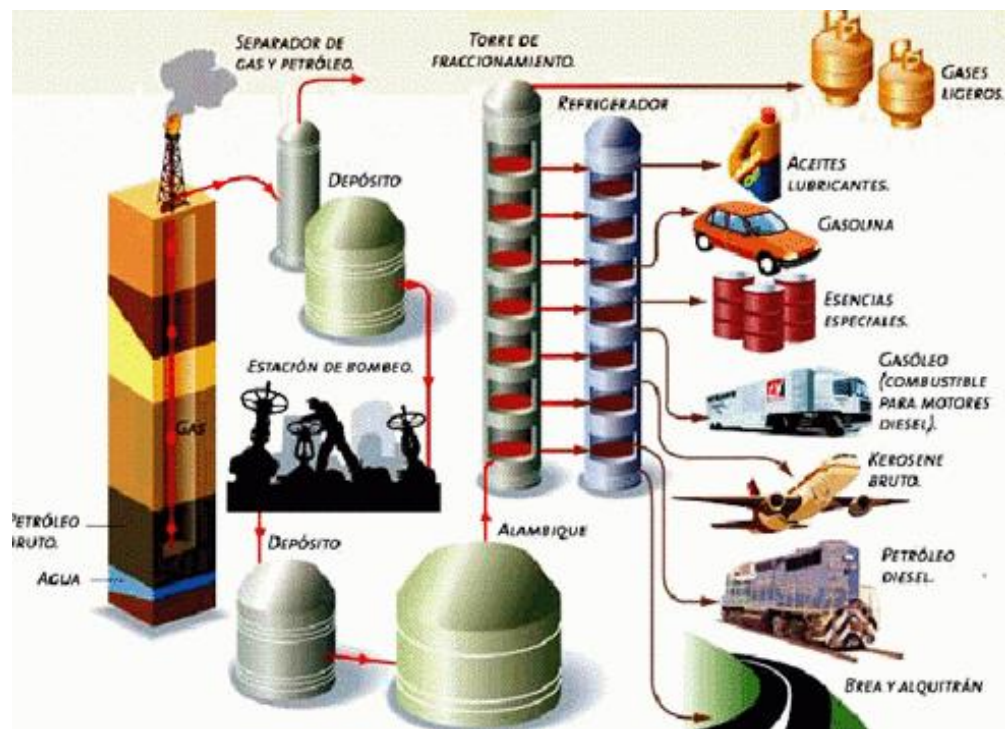


Figura 3.1: Esquema de una refinería.

Los aceites minerales están formados por hidrocarburos parafínicos, nafténicos y aromáticos. En general, el aceite base más utilizado, está formado por la mezcla de todos ellos en distinta proporción, predominando los aceites de tipo parafínico con un 75 % de su composición y un 25 % de nafténicos y aromáticos.

Los aceites base obtenidos, no se usan tal y como se obtienen de la refinería, sino que posteriormente, se someten a una operación denominada “Blending”, que consiste en mezclar estos aceites de propiedades conocidas, momento que se aprovecha para incorporar al aceite base, una serie de aditivos, que mejoran algunas de sus propiedades o aportan otras nuevas, en función del uso al que se destine. Los aceites obtenidos después de este proceso, son los que se encuentran en el mercado a disposición del consumidor.

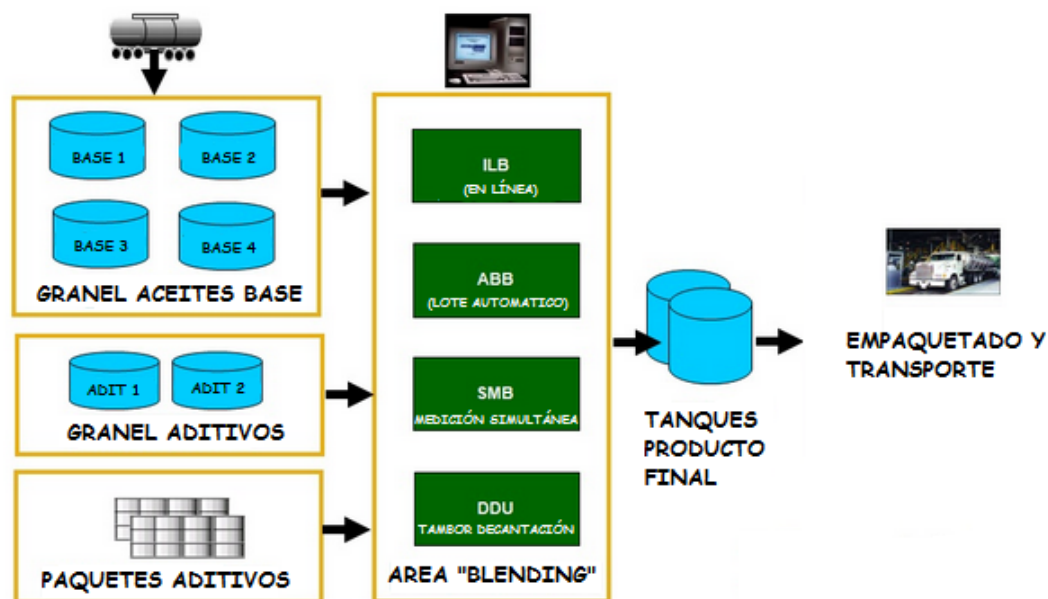


Figura 3.2: Esquema de una planta de “Blending”.

3.3.2- Aceites sintéticos

Los aceites sintéticos son productos que no proceden del petróleo, sino que son creados por subproductos petrolíferos combinados en procesos de laboratorio, mediante un proceso de sinterización con complejas reacciones químicas para modificar la estructura molecular de sus componentes. Tras muchos estudios y pruebas se obtiene un compuesto con mejores propiedades que los aceites minerales. Su elaboración es más larga y compleja, por lo que en el mercado también son más caros.



Figura 3.3: Esquema fabricación aceite sintético.

En la actualidad, los aceites sintéticos cumplen con las últimas exigencias de lubricación de los motores de altas prestaciones, más modernos y potentes, y pueden ser utilizados en temperaturas extremas y condiciones de trabajo muy exigentes, solicitadas por los fabricantes a nivel mundial.

3.3.3- Aceites semisintéticos

Entre los dos tipos de aceite anteriores, se encuentran los llamados aceites semisintéticos, cuya base es una combinación de aceites minerales y de sintéticos en diferente proporción, a los que se añaden distintos aditivos para mejorar sus cualidades lubricantes y adaptarlos a cada tipo de motor.

3.3.4- Ventajas de los aceites sintéticos sobre los minerales

- Mayor vida útil del motor. Los aceites sintéticos tienen menor coeficiente de fricción interna, se reducen los rozamientos, se minimizan los desgastes y se alarga la vida útil del motor.
- Viscosidad más estable. Los aceites sintéticos mantienen más estable su viscosidad en todo el margen de temperaturas.

- Reducen el consumo de aceite. Estos aceites son menos volátiles que los aceites minerales, reduciendo así los consumos de aceite por evaporación a altas temperaturas.
- Ahorran combustible. La disminución de rozamientos, junto con su gran fluidez, hacen que los esfuerzos del motor sean menores en todo momento, por lo que se reduce el consumo de combustible.
- Contaminan menos. La menor cantidad de aditivos necesarios para su fabricación, supone una menor cantidad de residuos generados en el aceite usado.

A pesar de las ventajas mencionadas los lubricantes sintéticos tienen el inconveniente de que su proceso de fabricación es más caro que el proceso de obtención de los lubricantes de origen mineral.

3.4- ACEITES LUBRICANTES MONOGRADO Y MULTIGRADO

Una vez clasificados los lubricantes según su origen, conviene conocer y entender claramente las características, aplicación y diferencias entre los aceites lubricantes monogrado y multigrado. Como ya se ha mencionado anteriormente los lubricantes sintéticos son de por sí multigrado.

La Sociedad de Ingenieros Automotrices (SAE) clasifica los aceites de acuerdo a su grado de viscosidad. Como ya se ha comentado, la viscosidad es la resistencia que opone un líquido (o gas) a fluir y depende enormemente de la temperatura. En consecuencia, el índice SAE tan sólo indica como es el flujo de los aceites a determinadas temperaturas, es decir, su viscosidad. Esto no tiene que ver con la calidad del aceite, contenido de aditivos, funcionamiento o aplicación para condiciones de servicio.

La clasificación SAE está basada en la viscosidad del aceite a dos temperaturas, en grados Fahrenheit, 0°F y 210°F, equivalentes a -18°C y 99 °C. De esta forma, se dividen los aceites en dos grupos, los aceites monogrado y los multigrado, estableciéndose ocho grados SAE para los primeros y seis para los segundos.

Tabla 3.1: Clasificación SAE para aceite lubricante para cárter según SAE J300d.

Grado SAE	Viscosidad Cinemática 100°C (cSt)
0W	3,8
5W	3,8
10W	4,1
15W	5,6
20W	5,6
25W	9,3
20	5,6-9,3
30	9,3-12,5
40	12,5-16,3
50	16,3-21,9
60	21,9-26,1

Tabla 3.2: Clasificación SAE para aceite lubricante para transmisiones según SAE J306c.

Grado SAE	Viscosidad Cinemática 100°C (cSt)
75W	4,1
80W	7
85W	11
90	13,5-24
140	24-41
250	> 41

Así, podemos definir los aceites monogrado como los diseñados para trabajar a una temperatura específica o en un rango muy cerrado de la misma. Tal y como puede observarse en la tabla, a este tipo de aceites se les asigna un número, el cual es indicativo de su viscosidad. Cuanto mayor es el número, mayor es la viscosidad del lubricante.

Los aceites monogrado poseen la característica de que su viscosidad cambia de manera importante con la temperatura, incrementándose cuando ésta baja y disminuyendo cuando aumenta.

Las principales aplicaciones de los aceites monogrado comunes son las siguientes:

- SAE40. Motores de trabajo pesado y en tiempo de mucho calor.
- SAE30. Motores de automóviles en climas cálidos.
- SAE20. Empleado en climas templados o en zonas con temperaturas inferiores a 0°C, antiguamente se utilizaba para asentamiento de motores nuevos, si bien actualmente no se recomienda.
- SAE10. Empleado en climas con temperaturas menores de 0°C.

A partir de 1964 se comenzaron a utilizar aceites multigrado en los motores. A estos aceites se les asignan dos números entre los que se coloca la letra W que significa invierno (“Winter”). Esto quiere decir que un aceite multigrado se comporta como un monogrado a bajas temperaturas y como un monogrado de elevada viscosidad a altas temperaturas. Poseen la característica de que su viscosidad también varía con la temperatura aunque de una manera menos drástica que en el caso de los aceites monogrado. En general, el lubricante multigrado tiene la característica de poder trabajar con una viscosidad más constante en un rango de temperaturas mayor que el monogrado. De esta manera pueden evitarse por ejemplo problemas derivados del arranque del motor en zonas cuyas temperaturas son muy bajas en invierno.

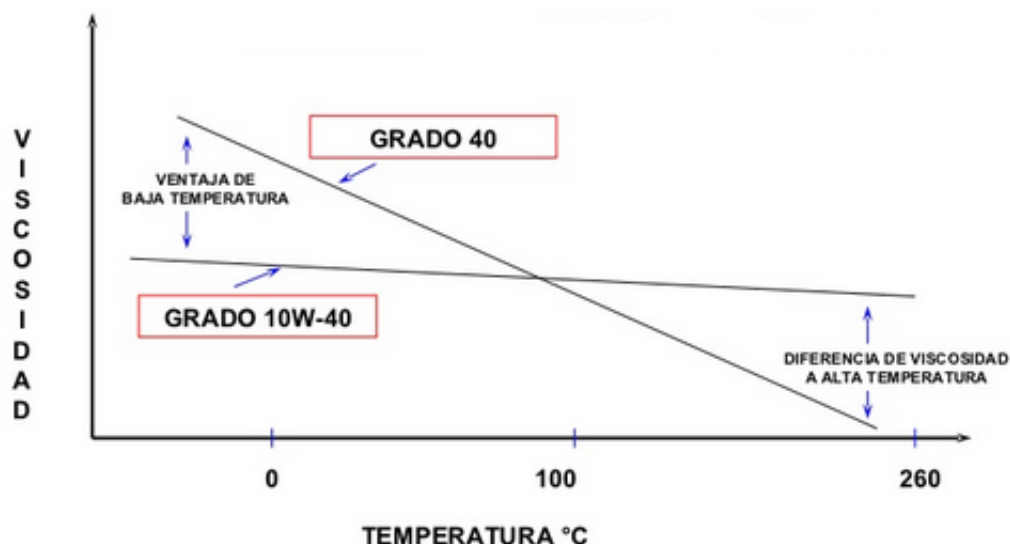


Figura 3.4: Gráfica comparativa de la variación de la viscosidad con la temperatura entre lubricantes monogrado y multigrado.

En el proyecto que se está tratando se centra el estudio en aceites lubricantes de motores diesel monogrado.

3.5- PROCESO DE DEGRADACIÓN DE UN LUBRICANTE

El lubricante al entrar en uso comienza a variar sus características; la viscosidad cambia, los aditivos comienzan a agotarse, empieza a oxidarse produciendo sustancias ácidas (gracias a la temperatura, aire y humedad), etc.

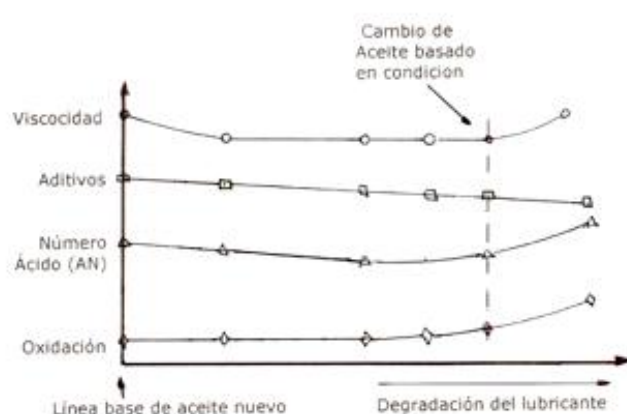


Figura 3.5: Variación de las características del lubricante con el tiempo.

Al igual que el grado de acidez es un indicador del estado de degradación del lubricante, lo es del mismo modo el grado de basicidad o alcalinidad. La alcalinidad de los lubricantes es debida a los aditivos que incorpora que tienen la finalidad de neutralizar los ácidos generados por la oxidación. Un aceite nuevo presenta una alta alcalinidad, por tanto una baja alcalinidad indica que el aceite está llegando al final de su vida útil.

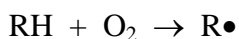
Los aceites se oxidan al ser sometidos a altas temperaturas o al estar en contacto con el aire y la humedad, dando lugar a la formación de ácidos y compuestos de oxidación que pueden ser corrosivos y fomentar la formación de depósitos, con el consiguiente bloqueo de válvulas y circuitos que provocan un mal funcionamiento de los equipos.

Esta reacción se acelera al aumentar la temperatura del aceite. Además muchos materiales actúan como catalizadores de la reacción. El cobre, procedente del desgaste de rodamientos, tuberías y refrigerantes; compuestos ferrosos formados por la acción del agua y de algunos compuestos oxidados del aceite; materias extrañas suspendidas en el aceite y otros productos de oxidación, son catalizadores muy activos del proceso de oxidación.

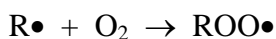
De todo esto se deduce que el aceite debe poseer una elevada resistencia a la oxidación. Esto se consigue refinando el aceite base hasta un nivel en el cual la adición de un inhibidor de oxidación consigue su mayor efectividad.

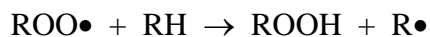
El proceso de oxidación de los hidrocarburos puede describirse mediante el mecanismo de radicales libres, vía radicales alquílicos y peróxidos. Los pasos principales de la reacción se muestran a continuación.

Iniciación

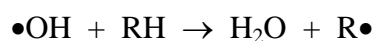
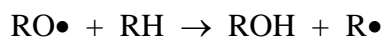


Propagación en cadena

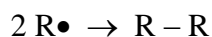




Ramificación en cadena



Terminación



Los típicos productos formados durante los procesos de oxidación son alquil hidroperóxidos (ROOH), dialquil peróxidos (ROOR'), alcoholes (ROH), aldehídos (RCHO), cetonas (RR'C=O), ácidos carboxílicos (RCOOH), ésteres (RCOOR') y otros.

Los aditivos antioxidantes pueden clasificarse en antioxidantes primarios (radicales reactivos) y antioxidantes secundarios (peróxidos de descomposición).

Los radicales compiten con éxito con las moléculas del lubricante en la reacción de oxidación de éste. Reaccionan prioritariamente con los productos de la oxidación formando radicales estabilizados que son tan poco reactivos que tiende a detener la etapa de propagación del proceso de oxidación.

Los peróxidos de descomposición convierten los hidroperóxidos en productos no radicales, evitando así la reacción de propagación en cadena.

3.6- LUBRICANTES DE PELICULA SOLIDA

En la carrera hacia la optimización de los procesos y la disminución de fricción y desgaste, desde hace varios años se ha venido investigando una serie de materiales llamados lubricantes sólidos, que fueron originalmente desarrollados por la industria aeroespacial, respondiendo a la necesidad de lubricación (disminución de coeficiente de

fricción) de los componentes utilizados en equipos expuestos a condiciones de ultra alto vacío (presiones inferiores a 10^{-7} pascal) y altos gradientes de temperatura, en donde un lubricante convencional presenta dificultades como evaporación e inestabilidad química.

Cuando se aplican forman una película que recubre totalmente todas las irregularidades de las superficies metálicas, dejándolas completamente lisas, permitiendo una lubricación que impide el contacto metal-metal. Sus principales características son:

- Elevado punto de fusión y estabilidad térmica.
- Coeficiente de fricción bajo.
- Bajo grado de dureza.
- Solubilidad limitada.
- Cualidades anticorrosivas.

Algunos ejemplos de este tipo de lubricantes son:

- Grafito.
- Bisulfuro de molibdeno (puede presentarse en polvo, en suspensión coloidal y semicoloidal y en forma de pastas).
- Bisulfuro de tungsteno.

La ventaja es que permiten la lubricación en condiciones de presión y temperatura en donde un lubricante líquido no funcionaría correctamente, además como adición es un excelente complemento en lubricantes convencionales para mejorar los arranques en seco.

4- LOS ADITIVOS

Todos los lubricantes base se oxidan y se degradan de forma eventual. Los aditivos son importantísimos y esenciales para proveer de durabilidad y consistencia a los lubricantes. Los aditivos son productos químicos añadidos a los aceites base obtenidos del petróleo que mejoran algunas de sus propiedades, agregan otras que no tienen o reducen el efecto de otras que son perjudiciales, para lograr un aceite lubricante que cumpla perfectamente con la misión, prestaciones y necesidades que debe realizar en el motor.

Son formulaciones que se obtienen con la realización de muchas pruebas y estudios, aplicando una química avanzada, que cumplen con las últimas exigencias de lubricación.

Los aditivos se añaden a los aceites lubricantes base en muy diversas proporciones, desde partes por millón como supresores de espuma, hasta más de un 20 % en peso como aditivos alcalinos para aceites de cilindros en motores marinos diesel, aumentando su proporción en función de las características exigidas en las especificaciones del lubricante.

La alcalinidad de los aceites es debida a los aditivos que se incluyen en la formulación del mismo. Su función es la de neutralizar los ácidos producidos por la oxidación (y en el caso de los motores de combustión interna, los producidos por la combustión de combustible con alto contenido de azufre), evitando los efectos nocivos que tiene la presencia de ácidos en el aceite y prolongando la vida del mismo.

Inmediatamente después de refinarse los lubricantes base se combinan con aditivos antioxidantes y anticorrosivos. Posteriormente se le agrega un paquete de aditivos que es el que va a dar al lubricante las características requeridas. Es muy importante saber que afecta de igual manera a la calidad final del lubricante la materia prima y los aditivos que se agregan posteriormente. Por ejemplo, una materia prima de baja calidad se va a degradar antes que una materia prima de elevada calidad con los mismos aditivos incorporados.

Cada aditivo tiene una o varias misiones que cumplir, clasificándose como unifuncionales o multifuncionales. Con ellos se pretenden alcanzar varios objetivos:

1. Limitar el deterioro del lubricante a causa de fenómenos químicos ocasionados por razón de entorno o actividad.
2. Proteger la superficie lubricada de la agresión de ciertos contaminantes.
3. Mejorar las propiedades físico-químicas del lubricante o aportar otras nuevas.
4. Aumentar la protección del motor, alargando su vida útil.
5. Mantener durante más tiempo el rendimiento mecánico del motor.
6. Permitir el ahorro de combustible.

La proporción de aditivos en los lubricantes varía, encontrando una diferencia considerable según si son de origen mineral, sintético o una mezcla de ambos, semisintético. El contenido de aditivos va aumentando, encontrando el nivel más bajo en aceites minerales, y el más alto en aceites sintéticos, como se puede ver a continuación.

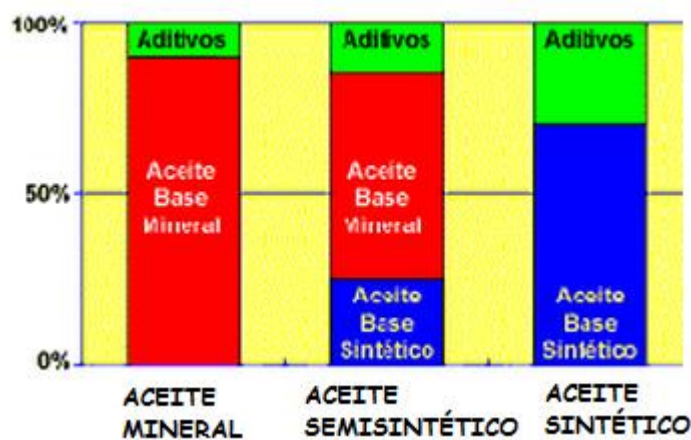


Figura 4.1: Proporción de aditivos en lubricantes.

4.1- TIPOS DE ADITIVOS

El tipo de aditivo que se incorporan a los lubricantes depende de las características que deba tener el mismo. Vamos a clasificar los aditivos según si afectan a características físicas o químicas.

4.1.1- Aditivos que afectan a características químicas

1. Antidesgaste.
2. Anticorrosivos.
3. Antioxidantes.
4. Detergentes.
5. Dispersantes.
6. Mejoradores del BN.
7. Antibacteriales.
8. Mejoradores de la estabilidad química.

4.1.1.1- Aditivos antidesgaste

Pueden ser de dos tipos: agentes "untuosos" o "tensoactivos- metálicos", o agentes de presión extrema (EP).

La finalidad de cualquier lubricante es evitar la fricción directa entre dos superficies que están en movimiento relativo. Este aditivo es una sustancia química que se añade a los aceites, de forma que se adhiere a la superficie de las partes en movimiento, y forman una película de aceite protectora, que evita el desgaste de ambas piezas. Son sustancias polares tales como ácidos grasos y ésteres.

4.1.1.1.1- Agentes untuosos

Los agentes untuosos son compuestos de origen animal o vegetal que presentan gran polaridad. En condiciones límite sus moléculas se adhieren a las superficies metálicas mediante fuerzas electrostáticas e incluso químicas. El principal problema de este tipo es que actúan solo hasta los 50 °C.

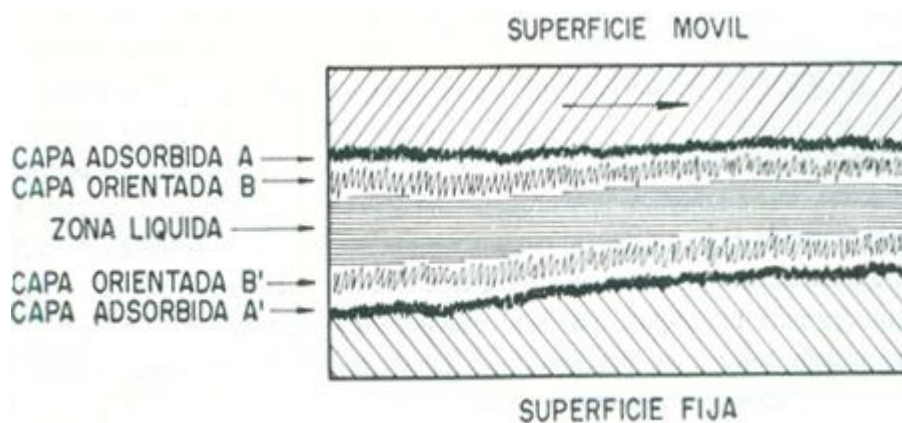


Figura 4.2: Acción del aditivo de untuosidad.

Como se puede observar en la figura 4.1, una capa del aditivo de untuosidad es absorbida por la superficie metálica y la siguiente se adhiere a ella y se orienta perpendicularmente.

4.1.1.1.2- Agentes de presión extrema (EP)

Todos los aditivos EP contienen uno o más elementos como azufre, cloro, fósforo o sales carboxílicas capaces de reaccionar químicamente con la superficie del metal en condiciones límite de lubricación. Reaccionan con las asperezas del metal y forman películas que reducen el contacto intermetálico. Las condiciones de deslizamiento gradúan la reacción de estos aditivos. La reacción óptima ocurre cuando los aditivos minimizan el desgaste metálico sin producir corrosión o desgaste químico observable. Los aditivos EP, al contrario que los untuosos, son efectivos a partir de 50 °C.

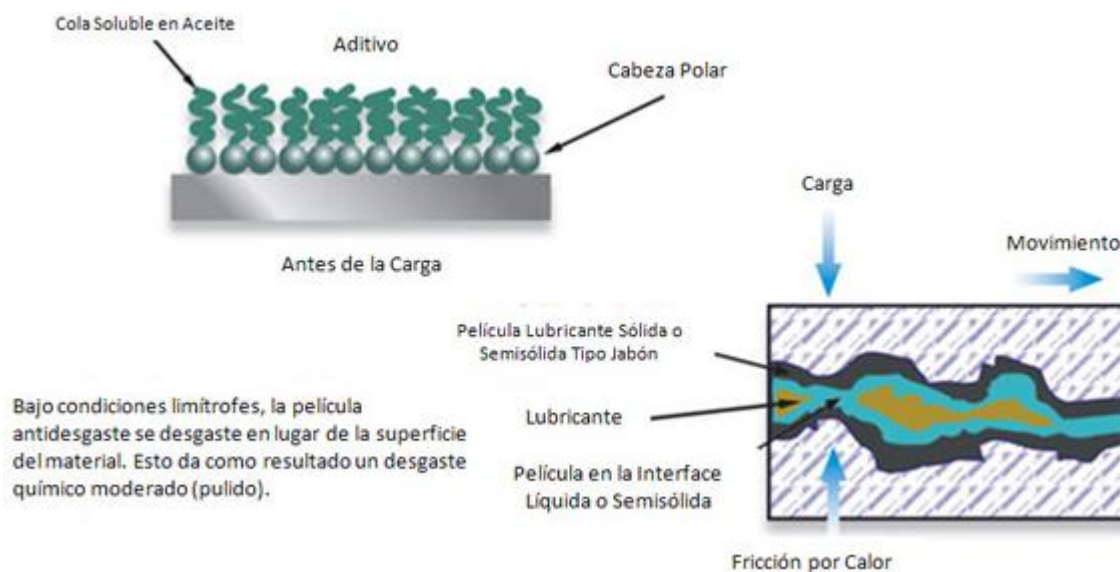


Figura 4.3: Acción aditivo EP.

4.1.1.2- Anticorrosivos

Estos aditivos de naturaleza alcalina neutralizan las sustancias corrosivas que se forman en el interior del motor por azufre del combustible, la combustión, el agua y la propia degradación del aceite cuando éste se encuentra a elevadas temperaturas, ya que estas sustancias forman ácidos que atacan las superficies de las piezas con las que están en contacto deteriorándolas.

Lo más importante es la presencia de metales no ferrosos, el uso de un buen inhibidor de oxidación minimiza la formación de ácidos y evita la corrosión. En el caso de metales ferrosos, la herrumbre presenta un gran problema debido a que la humedad está casi siempre presente.

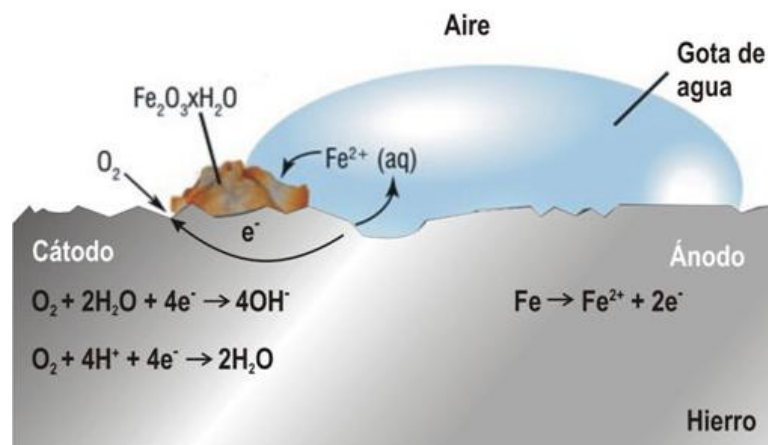


Figura 4.4: Proceso formación herrumbre.

Su funcionamiento consiste en colocar una barrera entre la superficie metálica y los ácidos mencionados con anterioridad.



Figura 4.5: Acción de inhibidor de herrumbre.

4.1.1.3- Detergentes

Su función es limpiar los conductos de engrase y las superficies lubricadas, que se ensucian por las partículas metálicas, impurezas, residuos, carbonilla, etc., que entran a estas partes del motor y forman depósitos sólidos o lodos. También puede ayudar a eliminar depósitos formados anteriormente. Este aditivo está presente en concentraciones típicas de 2 a 3 por ciento en peso. Los más importantes son los sulfonatos.

Los sulfonatos tienen una cola de hidrocarburo y una cabeza polar. La cola de hidrocarburo es bastante pequeña, siendo principalmente un alquil benceno C16 a C30. La cabeza polar es una sal de ácido sulfónico, normalmente de calcio y magnesio (anteriormente bario y sodio). Adicionalmente a esta sal de ácido sulfónico neutra, el detergente contiene en exceso una cantidad adicional del carbonato metálico, que se incorpora en el centro de la micela. Este carbonato contribuye mucho al BN del aceite y es usado para neutralizar los ácidos que entran al aceite durante su uso. La funcionalidad de este aditivo se observa en el aceite nuevo analizando el BN.

Los sulfonatos son los productos de neutralización de un ácido sulfónico con una base metálica. La reacción se puede ilustrar como:



Donde MO = óxido de metal divalente y MOH = hidróxido de metal divalente. R representa un radical orgánico que actúa como un grupo soluble en el aceite.

4.1.1.4- Dispersantes

Este aditivo pone en suspensión en el seno del aceite, las partículas de los depósitos que el aditivo detergente ha limpiado y han sido arrastradas hasta el cárter. Las disipa en millones de partes sin dejarlas que formen grumos que pueden obturar los conductos de engrase, hasta que son evacuadas con el cambio del aceite.

En la mayoría de las formulaciones de aceite de motor, los aditivos presentes en mayor concentración son los dispersantes, típicamente entre 3 y 6 por ciento en peso.

La química de un dispersante consiste en un grupo polar en la cabeza y una cola larga de hidrocarburo. Los compuestos útiles para este propósito se caracterizan por un grupo polar ligado a una cadena hidrocarbonada de un relativo alto peso molecular. El grupo polar generalmente contiene uno o más de los siguientes elementos: nitrógeno, oxígeno y fósforo. Las cadenas solubilizantes son generalmente de un peso molecular mayor que las utilizadas en los detergentes; sin embargo en algunos casos son bastante similares. Actúa como el jabón para lavar la ropa, atrapando la suciedad en lo que comúnmente se denomina una micela como se puede observar en la figura 4.6.

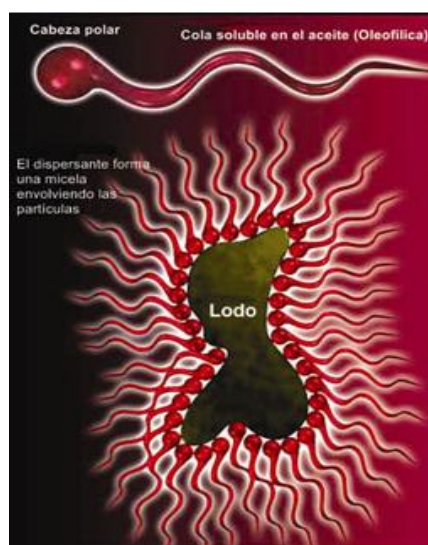


Figura 4.6: Acción del aditivo dispersante.

La funcionalidad básica de un aditivo dispersante es muy sencilla. A medida que la suciedad, el hollín o el lodo entran en el aceite, estos quedan atrapados en el núcleo de la micela del dispersante. Esta acción evita que los contaminantes atrapados se depositen sobre las superficies del motor como anillos y válvulas, disminuyendo el riesgo de fallas prematuras del equipo.

La química más común de un dispersante es un poli-isobutilén succinimida. El peso molecular del poliisobutilén es mayor de 1000 y es lo que forma la cola de hidrocarburo del aditivo. La succinimida es la parte de la molécula que contiene una poliamina y es la que forma la cabeza polar del aditivo.

4.1.1.5- Antioxidantes

Estos aditivos son inhibidores de la oxidación y están diseñados para que mantengan la estabilidad ante la oxidación del aceite. Permite al aceite soportar temperaturas más altas durante mayores periodos de funcionamiento.

El proceso de oxidación es una reacción en cadena con alguno de los productos de descomposición, actuando como catalizadores. Cuanto mayor sea la concentración de productos de oxidación la reacción es más rápida, la cual naturalmente se acelera mucho a temperaturas altas.

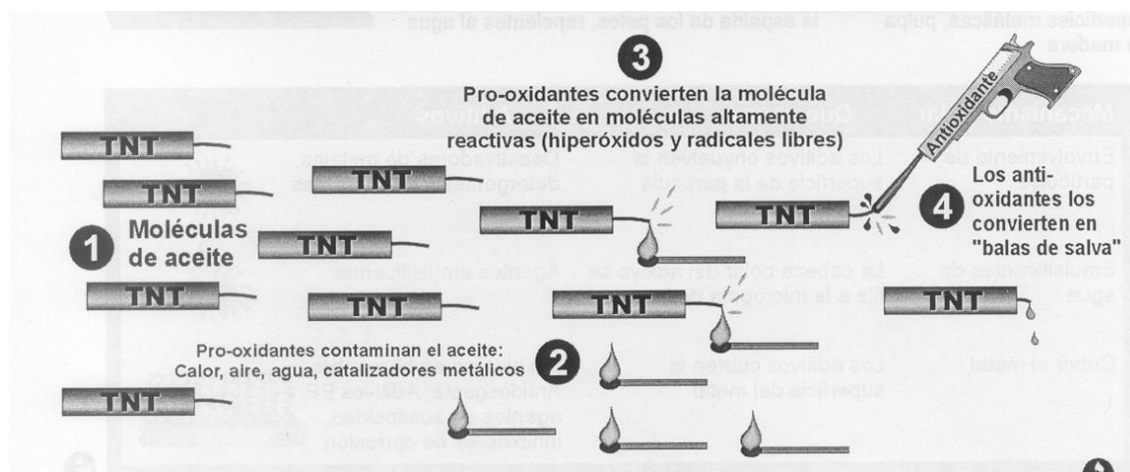


Figura 4.7: Proceso de oxidación y acción de los antioxidantes.

La función de un inhibidor de oxidación es prevenir el deterioro del lubricante, asociado con el ataque del oxígeno. Estos inhibidores destruyen los radicales libres

(rompedores de cadena) o interactúan con los peróxidos involucrados en el mecanismo de oxidación.

El proceso de oxidación de los lubricantes es muy complejo, pero se está en general de acuerdo en que es una reacción en cadena originada por la formación de peróxidos e hidroperóxidos al inicio. Algunos productos químicos tienen afinidad con estos peróxidos y reaccionan con ellos convirtiéndolos en compuestos inofensivos (destructores de peróxidos). Por otro lado tenemos otras sustancias que frenan la reacción inicial en cadena (rompedores de cadena).

Entre los antioxidantes más ampliamente usados están los de tipo fenólico, aminas aromáticas y los ditiofosfatos de zinc (uno de los más conocidos es el dialquilditiofosfato de zinc o ZDDP). A los dos primeros se los considera como rompedores de cadena, mientras que los últimos se piensa que son destructores de peróxidos.

Desafortunadamente el tipo ideal anti-oxidante todavía está sin ser conseguido, para poder cubrir desde temperaturas muy bajas hasta muy altas, sin que por eso acuse reacciones dañinas. Muy frecuentemente una combinación de los inhibidores de cadena, que parece ser de lo más efectiva a temperaturas moderadas, y destructores de peróxidos, que son mejores a temperaturas altas, proveen los mejores resultados generales.

4.1.1.6- Mejoradores del BN

Sobre todo en los motores diesel, aportan un alto poder alcalino para neutralizar el ácido que se produce debido al contenido en azufre del combustible. Este índice actualmente es más bajo debido a un mayor refinado del combustible que ha mejorado la combustión.

Para cumplir esta función se usan mayoritariamente sulfonatos de calcio (naturales y sintéticos), fenatos, salicilatos, carboxilatos y naftenatos. Excepto los sulfonatos de calcio, donde toda la alcalinidad se encuentra en forma de carbonato de calcio micelar, en el resto la alcalinidad se encuentra integrada en la propia molécula de detergente. La mayoría de las formulaciones se basan en una mezcla equilibrada de sulfonatos de calcio y fenatos.

Detergentes de baja basicidad como el sulfonato de calcio, con un contenido en jabón de aproximadamente el 40% y un BN de entre 5 y 25, se incluyen de manera frecuente en los lubricantes para mantener los motores limpios y proporcionar una protección adicional contra la corrosión y la oxidación.

4.1.1.7- Mejoradores de la estabilidad química

El constante movimiento del lubricante arrastra las partículas formadas por el desgaste, así como agua, polvo y combustible que lo degradan y forman compuestos agresivos para el motor. Por este motivo, se mejora la estabilidad química del lubricante para impida la formación de lodos.

4.1.2- Aditivos que afectan a características físicas

1. Mejoradores del índice de viscosidad.
2. Mejoradores de adherencia.
3. Antiespumantes.
4. Demulsificantes.
5. Emulsificantes.
6. Depresores del punto de congelación.

4.1.2.1- Mejoradores del índice de viscosidad

El índice de viscosidad (IV) es un método comúnmente utilizado para medir el cambio de la viscosidad de un fluido en relación a la temperatura. Mientras mayor es el IV, menor es el cambio relativo en la viscosidad con la temperatura. Los mejoradores de IV, también conocidos como modificadores de viscosidad, son aditivos que incrementan la viscosidad de un fluido a través de su rango de temperatura útil. Son polímeros orgánicos solubles en aceite con pesos moleculares en el rango de 10.000 a 1.000.000, sensibles a la temperatura.

A bajas temperaturas las cadenas se “contraen” y no impactan a la viscosidad del fluido. A altas temperaturas, las cadenas se “relajan” y se presenta un incremento en la viscosidad. Cuanta más alta es la temperatura mas “relajadas” están las cadenas y el efecto espesante es mayor. Poseen la fuerza de espesar como resultado de su peso molecular. Se debe de tener presente que conforme incrementa la temperatura, la viscosidad disminuye. La adición de modificadores sólo reducirá la tasa a la cual desciende la viscosidad.

Los modificadores de viscosidad se utilizan principalmente en aceites multigrados para motor, engranes, fluidos de transmisión automática, fluidos de transmisión de potencia, grasas y varios fluidos hidráulicos. La mayoría de ellos involucra a un automóvil, y esto se debe a que los automóviles están sujetos a tremendos cambios de temperatura.

Por ejemplo, en el motor, se necesita un aceite con una baja viscosidad a baja temperatura para que la bomba de aceite pueda empujarlo hasta la parte superior del motor durante los arranques de esas frías mañanas. El aceite también necesita ser lo suficientemente viscoso para proteger al motor cuando alcance la temperatura de operación. Aquí es cuando es benéfico el uso de modificadores en un aceite multigrado.

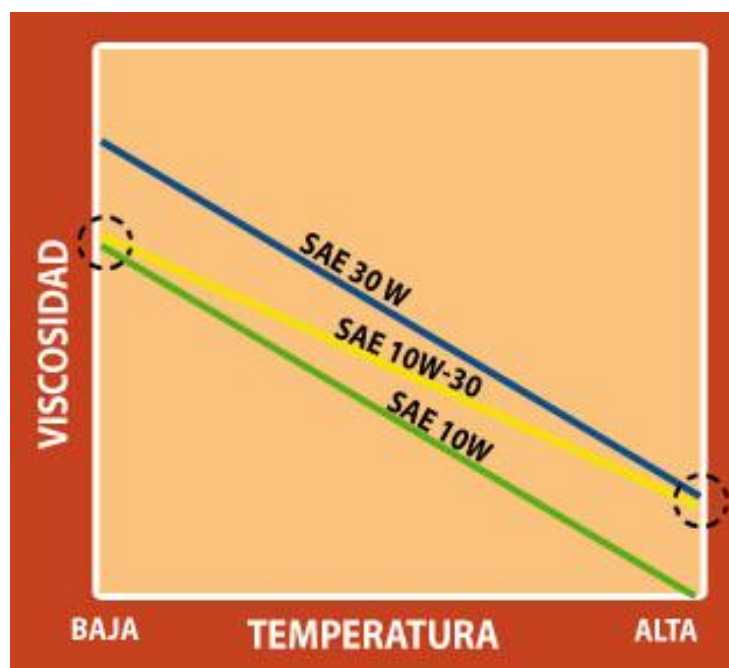


Figura 4.8: Comportamiento de las viscosidades de dos aceites monogrado (SAE 10W y SAE 30W) contra un aceite multigrado SAE 10W-30

La figura 4.8 muestra cómo un SAE 10W-30 retiene las propiedades de baja temperatura de un SAE 10W (proporcionándole la capacidad de ser bombeado a baja temperatura), mientras que el aditivo le da las características de un SAE 30W a altas temperaturas (brindándole la protección de una película de aceite gruesa). El SAE 10W-30 se produce mezclando un modificador de viscosidad con un aceite base SAE 10W, y en realidad no involucra aceite SAE 30W.

Desafortunadamente, los mejoradores de índice de viscosidad tienen algunos inconvenientes. La principal desventaja es que son susceptibles al corte mecánico. Cuando nos referimos a la analogía del resorte, es fácil imaginarlo partido por la mitad debido a un esfuerzo mecánico, produciendo dos resortes más cortos.

Como el aditivo se corta repetidamente, pierde su capacidad de actuar como un fluido más viscoso a temperaturas más elevadas. Los polímeros de mayor peso molecular actúan como mejores espesadores pero tienden a tener menos resistencia al corte mecánico. Los polímeros de menor peso molecular tienen menor resistencia al corte, pero no mejoran la viscosidad tan efectivamente a temperaturas mayores y, por lo tanto, deben utilizarse en mayor cantidad.

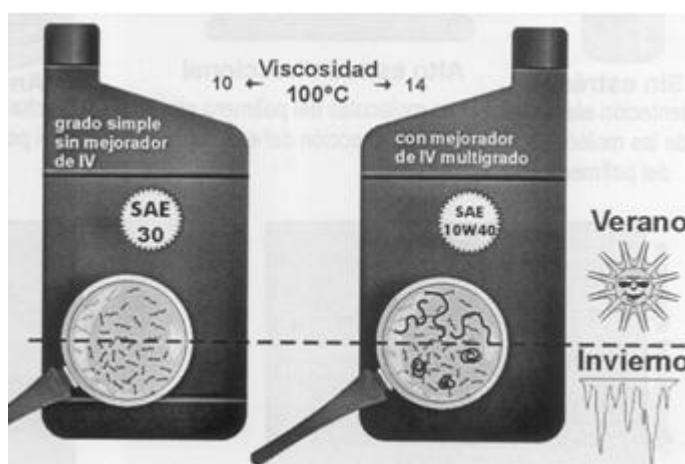


Figura 4.9: Actuación de mejoradores del índice de viscosidad.

4.1.2.2- Mejoradores de la adherencia

Se han evolucionado aditivos que mejoran las propiedades adherentes / cohesivas de los aceites y de las grasas. Estos lubricantes se adhieren tenazmente a los metales aun en

condiciones húmedas mejorando así la lubricación, evitando el goteo y también protegiendo los metales cuando el equipo no está en uso.

Existen varias agentes, siendo quizá los más efectivos los polímeros orgánicos de gran peso molecular.

4.1.2.3- Antiespumantes

Estos aditivos impiden la formación de espuma ya que ésta reduce la cantidad de lubricante que se manda a las diferentes áreas que requieren la lubricación y puede provocar daños a los componentes del circuito. Algunos antiespumantes actúan adhiriéndose a la burbuja y creando un punto débil. Las burbujas se agrupan en otras más grandes y se elevan a la superficie reventando. Otros antiespumantes previenen la formación de estas burbujas de aire interponiéndose en la interfase entre el aceite y el aire. Los más usados son polidimetilsiloxanos y derivados acetilénicos.

Cuando se permite la formación de una espuma estable, el riesgo de no conseguir una efectiva lubricación se incrementa. En muchos casos la espuma no es más que un problema cosmético. En otros casos es bastante serio y puede conducir a una falla prematura del aceite y de la máquina. La espuma es considerada un problema y como tal debe ser tratada si alguna de las siguientes situaciones se presenta:

- El nivel de aceite en el tanque o depósito se vuelve imposible de controlar.
- El aceite derramado en el suelo se convierte en un peligro para la seguridad del personal.
- La espuma conduce a un bloqueo por aire y por lo tanto la incapacidad de suministrar efectivamente aceite a los componentes lubricados.
- La espuma disminuye la transferencia de calor y acelera la degradación térmica y la oxidación del aceite.
- La máquina está lubricada por espuma en lugar de aceite.

Para que el antiespumante tenga éxito en inhibir la formación de espuma, debe poseer las siguientes propiedades cuando se encuentre disperso en el aceite:

- Debe tener una tensión superficial más baja que la del fluido.
- No debe estar disuelto en el aceite.
- Debe estar disperso en pequeñas gotas dentro del fluido (mejor alrededor de las 10 micras).

Generalmente poseen una solubilidad limitada en el aceite, por lo que se añaden en cantidades pequeñas.

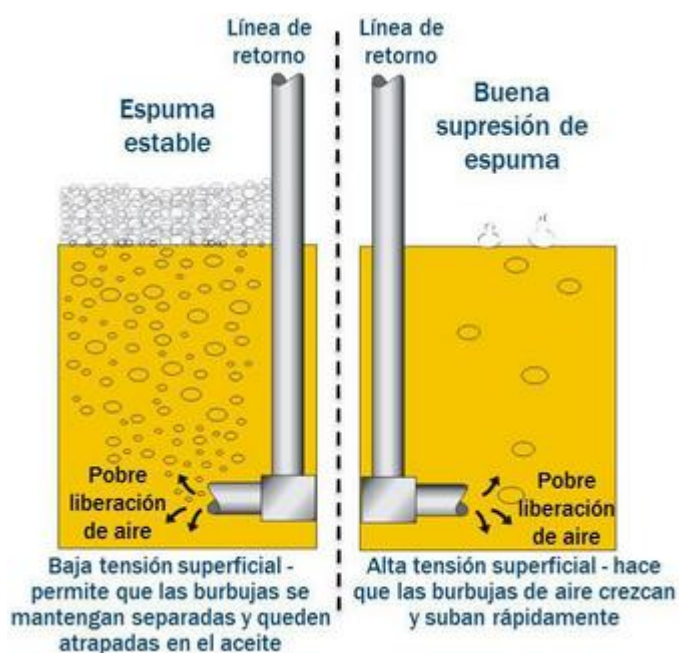


Figura 4.10: Acción de los agentes antiespumantes.

4.1.2.4- Demulsificantes

Estos aditivos evitan que el agua se mezcle con el aceite y sea aspirada por la bomba. Se utiliza por ejemplo en turbinas de vapor y compresores.

4.1.2.5- Emulsificantes

Son sustancias especiales que permiten crear y mantener una dispersión del aceite con el agua, lo cual es muy importante para ciertos usos, como en aceites de corte anticorrosivo para radiadores.

Los emulsificantes más usados en la industria de lubricantes incluye jabones de aceite vegetal y animal, naftenatos y sulfonatos: sulfonatos de sodio, amidas con cola lipofílica, sales de amonio cuaternario, ésteres de polialquilenos de fenol, ácidos grasos etoxilados, y sales de ácidos grasos. Todos los emulsificantes tiene dos características en común: poseen peso molecular relativamente grande y un grupo hidrofílico y otro lipofílico.

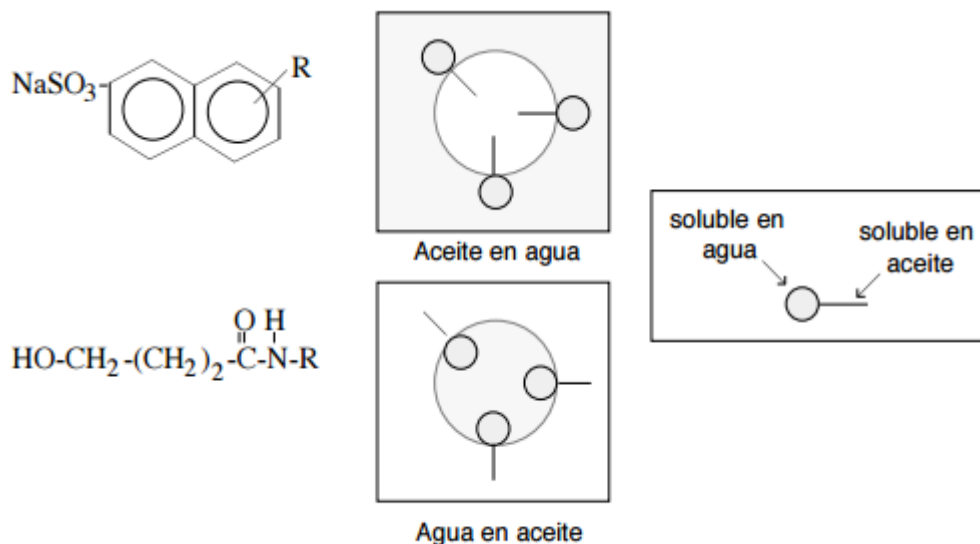


Figura 4.11: Actividad de los emulsificantes (R= cadena larga de hidrocarburo).

4.1.2.6- Depresores del punto de congelación (punto de fluencia)

Estos aditivos bajan la temperatura de congelación de los aceites para que éstos no pierdan sus características de fluidez. Para lograr bajos puntos de fluencia, las refinerías eliminan los constituyentes que contienen ceras, los cuales solidifican a temperaturas relativamente altas, mediante un proceso conocido como "descerado". El descerado completo podría reducir el rendimiento del aceite a un nivel no económico. Por lo tanto

el proceso de descerado se suplementa usando aditivos que bajan el punto de fluencia del aceite.

El punto de fluencia es la temperatura por debajo de la cual los aceites dejan de fluir debido a la cristalización de los hidrocarburos de mayor peso molecular que forman una red entrecruzada de cristales.

Los depresores del punto de fluencia actúan disminuyendo la temperatura de fusión e impiden la formación de macrocristales. Hay dos tipos de sustancias que actúan en este sentido; los copolímeros de metacrilato que cocrystalizan con las ceras y cambian su estructura cristalina, de manera que impiden la formación de cristales de gran tamaño. Por otra parte los fenoles y naftalenos alquilados tienen el mismo efecto, pero actúan adsorbiendo los cristales de cera cuando comienzan a aparecer, impidiendo su agrupamiento y favoreciendo que se mantengan en suspensión, así el aceite mantiene sus propiedades de flujo a menores temperaturas.

Se utilizan en dosis muy bajas (0,01 a 0,3%) y pueden rebajar en 30 °C el punto de congelación.

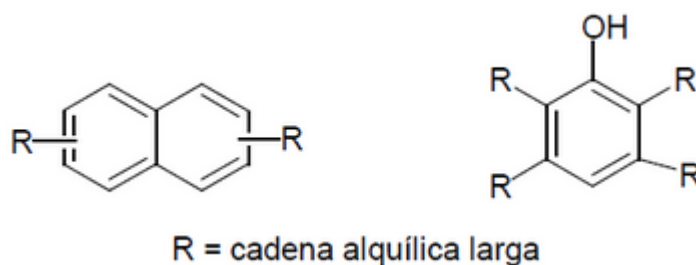


Figura 4.12: Naftalenos y fenoles.

5- COMBUSTIBLES RESIDUALES

Se utilizan varios términos para definir los combustibles marinos de bajo costo, tales como combustible o fuel oil residual (residual fuel), petróleo de calderas (boiler oil), combustible pesado (heavy fuel), bunker fuel, fuel oil marino o fuel oil negro. Comúnmente se tiende a utilizar combustible residual. El fuel oil es una mezcla de productos de alto peso molecular y con puntos de ebullición entre 350-650°C, basados en los residuos procedentes de los procesos de destilación y craqueo del petróleo: hidrocarburos aromáticos alifáticos y nafténicos, con un número de carbonos entre C20-C50, junto con asfaltenos y cantidades más pequeñas de compuestos heterocíclicos que contienen azufre, nitrógeno y oxígeno. También contienen compuestos organometálicos debido a la presencia de éstos en el crudo original: vanadio, hierro, níquel, potasio, sodio, aluminio y silicio (el aluminio y silicio proceden principalmente de los elementos catalíticos de las refinerías).

Las refinerías tienden a adoptar técnicas de refinado cada vez más sofisticadas con el objeto de lograr el máximo rendimiento en productos destilados más caros y dejando residuos cada vez más pobres. La calidad de estos combustibles ha deteriorado los procesos de refinado secundarios; como resultado, el residuo de refinería remanente, el cual compone la base para los combustibles marinos, contiene niveles crecidos de elementos y compuestos indeseables.

El proceso de cracking térmico incrementa el residuo carbonoso del combustible y el catalítico fluido utiliza catalizadores de silicio y aluminio, algunos de los cuales pueden aparecer en el combustible como partículas catalíticas. Además, se hallan más concentrados los contaminantes naturales tales como el azufre, sodio y vanadio. El residuo, líquido de una viscosidad muy alta y un olor característico que necesita calentamiento para su almacenamiento y combustión, normalmente se diluye con un combustible de menos viscosidad y mayor costo, donde la cantidad de destilado empleado determina la prima a pagar por el combustible. Este producto, de bajo costo, se utiliza en plantas industriales de tamaño medio en adelante, aplicaciones marinas y centrales eléctricas, en equipos de combustión tales como hornos, motores diesel y calderas. En los motores de los barcos únicamente se emplea por motivos económicos, ya que no existen ventajas técnicas, pues al contrario, crean nuevos problemas operacionales.

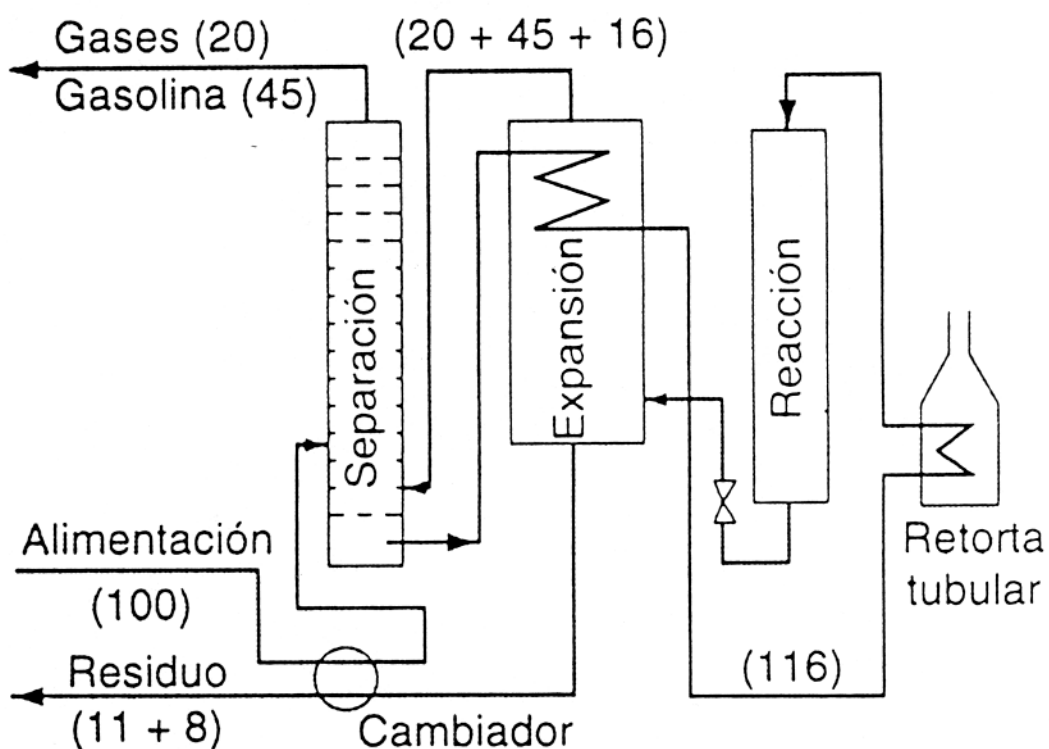


Figura 5.1: Esquema “cracking” térmico.

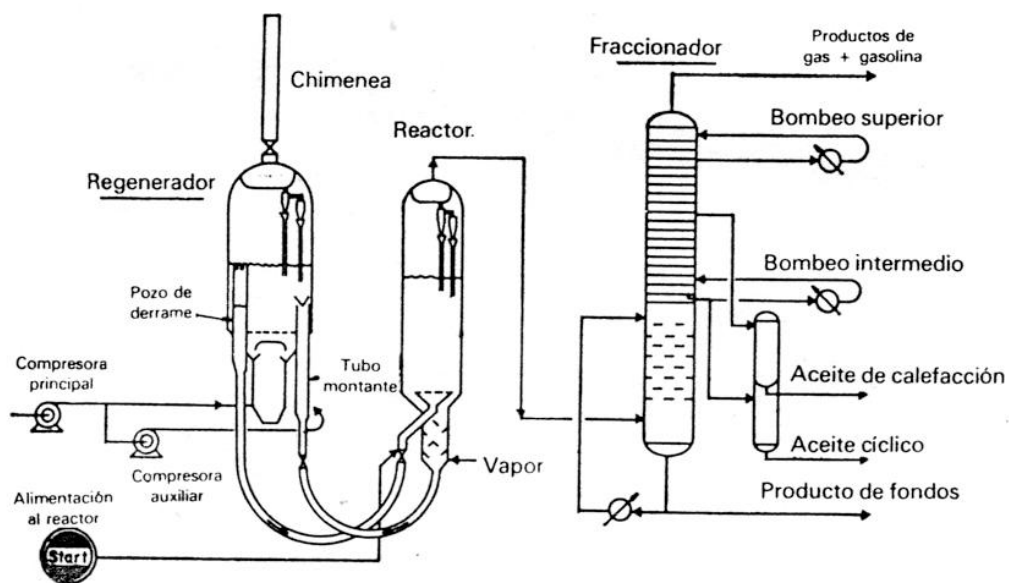


Figura 5.2: Esquema “cracking” catalítico.

5.1- CARACTERÍSTICAS DE LOS COMBUSTIBLES RESIDUALES

Las características del combustible definen hasta cierto punto la calidad del mismo. Las principales características son las siguientes.

5.1.1- Densidad

Masa de la unidad de volumen expresada en g/cm^3 a una temperatura de 15°C . Sirve para hallar el peso del volumen de combustible, pero además es muy importante para la purificación del combustible: eliminación del agua y de los contaminantes disueltos (depende directamente de la diferencia de densidades entre el agua y el combustible). La densidad máxima admitida del combustible para tratamiento en plantas de purificación tradicionales es de $0,991\text{ g/cm}^3$; con densidades superiores la eliminación del agua se hace muy problemática. Sin embargo, se han desarrollado sistemas de tratamiento de combustibles de densidad superior, los cuales se basan en el uso de agua “dura” durante el proceso de centrifugación; se consigue añadiendo alrededor de un 20% de solución de sulfato de magnesio al recipiente que contiene el agua, lo que elevará su densidad para permitir que el combustible pueda ser tratado.

5.1.2- Viscosidad

Medida del rozamiento interno o de la resistencia a fluir de un líquido. La viscosidad de los combustibles destilados se efectúa a 40°C y la de los residuales pesados a 80°C con el propósito de evitar el comportamiento no newtoniano (variación de viscosidad al variar el gradiente de velocidad) de ciertos combustibles residuales a la temperatura de 50°C , siendo ésta la de referencia a efectos de designación comercial. Actualmente para su medida se usa la cinemática, a 50°C .

Normalmente se usan combustibles con viscosidad aproximada de 180 cSt, pero cada vez se están usando combustibles más pesados de viscosidad 380 cSt por la diferencia de precios, que se debe al aumento del precio de los diluyentes y también a que cada vez será más difícil producir combustibles ligeros pues los procesos de conversión son cada vez más severos. La viscosidad tiene importancia por su influencia

en la pulverización y en la velocidad de salida del líquido. Además, es un parámetro importante que influye en el bombeo, pretratamiento e inyección del combustible al motor, ya que la posibilidad y la eficiencia de estos procesos dependen en gran manera de una viscosidad adecuada. Por tanto, se utiliza como uno de los factores fundamentales para la comercialización de fuel oil pesado, pero no quiere decir que refleje su calidad.

5.1.3- Índice de cetano

Medida empírica de la calidad de ignición. Este índice se calcula del punto medio de ebullición y de los parámetros que lo relacionan indirectamente a la composición del combustible. Los combustibles que tengan pobres calidades de ignición pueden causar problemas en el arranque de motores diesel. Además, un retraso a la ignición elevada puede dar lugar a alteraciones en la presión máxima dando lugar al incremento de las cargas térmicas y mecánicas: fatiga exagerada en las articulaciones del motor, desgaste del motor (por formación de alquitranes y ácidos), pérdidas y disminución del rendimiento. Puede decirse, en líneas generales, que un índice de cetano demasiado pequeño conduce siempre a un desgaste rápido del motor.

Un índice de cetano demasiado grande también presenta inconvenientes: el combustible quema demasiado pronto y la presión aumenta, fatigando el material. El resultado sería la disminución de rendimiento cuyas principales consecuencias se manifiestan en un aumento inevitable del consumo específico.

5.1.4- Residuo carbonoso

Tendencia de un combustible a formar depósitos carbonosos bajo condiciones de elevadas temperaturas en ausencia de aire. Se puede expresar como el residuo carbonoso Conradson. Los residuos Conradson están relacionados de forma directa con los productos asfálticos, y cuanto mayor sea la cantidad de residuos, mayor cantidad de asfaltos ofrece el combustible. El cracking térmico o cualquiera de las operaciones de conversión de un residuo producen residuos carbonosos mayores. Los residuos carbonosos elevados pueden dar lugar a una reducción de la eficiencia de la combustión debido a la prolongación del tiempo necesario para su quemado y su propensión al incremento de depósitos carbonosos, generando roturas y agarrotamiento en motores.

5.1.5- Punto de inflamación

Temperatura a la cual se producen vapores que se inflaman al acercárseles una llama. Se produce una llamarada, pero no combustión continua. Su especificación es necesaria por razones de seguridad a bordo de los barcos, siendo el valor mínimo de 60° C para todos los grados salvo para el combustible empleado en equipos de emergencia.

5.1.6- Contenido de agua

El agua es un contaminante que pasa al combustible después de los procesos de refinado como resultado de condensaciones y pérdidas en los tanques, pérdidas en los serpentines de calefacción, etc. Es perjudicial para el funcionamiento del motor, sobre todo si el agua contaminante es salada ya que produce corrosiones y depósitos.

5.1.7- Sedimentos por extracción

Residuos insolubles remanentes después de la extracción del combustible con tolueno. Son contaminantes tales como arenas, polvo y herrumbre.

5.1.8- Cenizas

Se entienden como todo lo que no se quema; pueden ser productos asfálticos, cenizas en sí o tierra. Los niveles de ceniza presentes y su composición dependen de la procedencia del crudo y de su proceso de refinado. El contenido de las mismas es la medida del material inorgánico presente en un combustible; se presentan en estado sólido después de la combustión completa y pueden originar depósitos abrasivos. Constan principalmente de óxidos de hierro, sílice, aluminio, níquel, sodio, vanadio y otros metales; normalmente el vanadio y níquel suelen estar disueltos y, frecuentemente, forman compuestos con el sodio durante su transporte y almacenamiento. Por tanto, las diversas contaminaciones posteriores también influyen en el contenido, que habitualmente se encuentra alrededor de 0.3%, y constitución de cenizas en el fuel residual.

En base a estas características, se han establecido especificaciones para asegurar el adecuado funcionamiento de los equipos industriales y marinos que utilizan fuel oil

pesado. Estas especificaciones incluyen la norma ASTM D336 (ASTM 1992), ISO 8217 para fueles marinos (ISO 1996) y los requerimientos CIMAC para fuel residuales que se emplean en motores diesel (CIMAC 1990).

Tabla 5.1: Propiedades y métodos de ensayo usados para combustibles residuales.

PROPIEDAD	UNIDAD	METODO DE ENSAYO
Viscosidad cinemática a 100 °C	cSt	IP71
Densidad a 15°C	Kg/m ³	ASTM D611
Punto de inflamación	°C	IP 34/03
Punto de congelación	°C	ASTM D97
Residuo carbonoso	% peso	ASTM D4530
Cenizas	% peso	ASTM D482
Agua	% volumen	IP 74/2000
Azufre	% peso	ASTM D2622
Vanadio	ppm (mg/kg)	ASTM D5863

5.2- PROBLEMAS DE USO DE COMBUSTIBLES RESIDUALES

Cada vez se utilizan aditivos de combustibles para amainar los graves problemas ocasionados por la degradación de los combustibles marinos. Debido a los grandes avances tecnológicos conseguidos en el fraccionamiento de los crudos para conseguir una mayor cantidad de destilados ligeros, se obtienen unos fueles residuales cada vez más degradados, que son los que se comercializan en el sector marino. Para los buques sólo se utilizan los residuos (“slurry”), con viscosidades de hasta 5000 cSt que mezclados posteriormente con destilados más ligeros, es lo que denominamos IFO (“Intermedian Fuel Oil”). Los IFO se clasifican por su viscosidad a 50 °C.

Los combustibles residuales presentan una serie de características que crean problemas en su uso en los motores marinos.

5.2.1- Problemas químicos

5.2.1.1- Estabilidad/compatibilidad (en el almacenamiento)

- Difícil o imposible trasiego, debido a la aparición de lodos, precipitación de asfaltenos.
- Según el grado de compatibilidad: imposible purificar o un rendimiento mínimo de las purificadoras.
- Prácticamente incombustibles.

5.2.1.2- Contenido en asfaltenos

Los asfaltenos son sustancias insolubles en los fueles, que aumentan con la temperatura. Su composición es de alto peso molecular y suele formar aglomerados que por su tamaño no pasan a través de la purificación, con la consiguiente pérdida de combustible y, aún pasando, causan problemas en la inyección. Problemas mecánicos: desgastes, erosión, etc. A esto hay que añadir los problemas de precipitaciones y estratificaciones en los tanques de almacenaje. Estos problemas se pueden atenuar con un dispersante de asfaltenos.

5.2.1.3- Vanadio-sodio

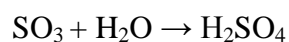
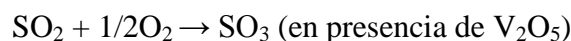
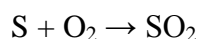
El contenido en vanadio no afecta por sí solo a los motores, pero en presencia del sodio reaccionan formando pervanadatos de sodio ($5\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_4 \cdot \text{HV}_2\text{O}_5$; $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_4 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$) cuyos puntos de fusión, 535 °C y 625 °C respectivamente, dificultan su pulverización quedándose adherido en las válvulas y en los álabes de las turbosoplantes.

La relación vanadio/sodio que agrava el problema es desde 1/6 a 1/3. Además, se adhieren de forma gomosa en los asientos de las válvulas de escape que, poco a poco, se va solidificando, sobre todo en las paradas del motor.

La solución química a este fenómeno se trata de aumentar el punto de fusión de la reacción de los dos componentes, para que adquiriera la forma pulverulenta y se vaya por el escape sin adherirse.

5.2.1.4- Azufre

En los tanques y líneas de trasiego puede producir corrosiones, pero donde es más agresivo es en la combustión y post-combustión: el azufre se oxida, formando SO_2 y que con el exceso de aire y el contenido de pentóxido de vanadio se convierte en SO_3 , que por sí solo no es corrosivo pero en presencia de humedad se forma ácido sulfúrico, creando corrosiones que a veces también activa la descomposición del aceite en los cilindros.



5.2.1.5- Contenido en carbón Conradson

Nos da información de la tendencia del combustible a formar depósitos carbonosos. Puede ocasionar depósitos, desgastando las máquinas. Los residuos carbonosos elevados pueden dar lugar a una reducción de la eficiencia de la combustión debido a la prolongación del tiempo necesario para su quemado y su propensión al incremento de depósitos carbonosos.

En el motor diesel la deposición de carbón en las distintas superficies puede producir problemas de ensuciamiento que en casos extremos pueden originar roturas.

5.2.1.6- Índice de ignición (índice de aromaticidad del carbón)

Determina la calidad de ignición. Los síntomas de baja calidad en la ignición suelen ser golpeteos en la combustión, y los efectos son el aumento de la carga mecánica y térmica, aumento del consumo de aceite y contaminación de aceite.

5.2.2- Problemas mecánicos

El empleo de estos combustibles residuales de pobre calidad en motores diesel marinos ha venido a crear nuevos problemas.

- El alto contenido de azufre (a veces hasta 4,5%) ha incrementado gravemente el riesgo de desgaste de camisa y aros de pistón.
 - Las cenizas pueden aumentar el desgaste por abrasión de aros y camisas.
 - Los ácidos minerales, formados como resultados de la condensación de los óxidos de azufre producidos durante la combustión, motivan un serio riesgo de corrosión, especialmente si pasan al cárter.
 - Partes densas del combustible quemadas incompletamente pueden causar grandes depósitos en la zona de los aros del pistón.
 - Se debe esperar una duración más corta de las válvulas de escape debido a la formación de depósitos o al ataque corrosivo de los compuestos de vanadio, níquel, sodio, azufre y otros productos químicos presentes tanto en el combustible como en los aceites de lubricación.
 - Mayor tendencia a la deposición de partículas sólidas y/o corrosión de las toberas y paletas giratorias de las turbosoplantes.
 - Obturación de las toberas, pérdidas y corrosión del inyector.

6- MOTORES MARINOS DIESEL QUE OPERAN CON COMBUSTIBLES RESIDUALES

Hace más de cien años Rudolph Diesel desarrolló el primer motor diesel de cuatro tiempos a partir de sus cálculos matemáticos, motor que ha sido desarrollado posteriormente mediante la inyección directa, la turboalimentación y la sobrealimentación. El primer motor diesel fue desarrollado hasta su madurez en Augsburgo (Alemania) entre 1893 y 1897, en colaboración con su famoso inventor.

En 1987 mediante la conversión vapor-diesel del prestigioso trasatlántico Queen Elizabeth 2 el motor diesel ascendió impecablemente a costa de las instalaciones de intercambio de vapor y turbinas. En las últimas décadas su aplicación en la industria de la automoción ha sido enorme, desbancando de los primeros puestos a los motores marinos.

En la actualidad, los motores diesel son los elementos propulsores predominantes en los vehículos marinos a motor; se utilizan en numerosos tipos de navíos, desde los pequeños botes recreativos, pasando por los barcos pesqueros hasta los enormes buques trasatlánticos y petroleros. Este hecho se debe al elevado consumo de combustible de la industria naval y que el motor diesel consume menor cantidad de combustible que un motor de gasolina realizando el mismo trabajo, al menor coste de este tipo combustibles frente a la gasolina, a que no posee un sistema de ignición que deba ser revisado y a la mayor durabilidad de este tipo de motores.

Algunas de las desventajas de los motores diesel son su elevada relación peso/potencia (son muy pesados en comparación con la potencia que desarrollan) y su elevado coste inicial en comparación con los motores de gasolina.

Los objetivos clave para el desarrollo están dirigidos a la mejora de la capacidad de quemar combustibles de bajo grado sin comprometer la fiabilidad; reducción de las emisiones de gas nocivas; aumento de la durabilidad de los componentes y los periodos entre revisiones; minimizar los costes de producción e instalación; y simplificar los procesos de operación y mantenimiento.

6.1- TIPOS DE MOTORES MARINOS

La clasificación de los motores diesel empleados para la propulsión marina como para auxiliares, resulta difícil dado la gran diversidad de tipos que se ofrecen. Por

ejemplo, hay en servicio motores de 2 y 4 tiempos con diferentes niveles de potencia y diámetros de cilindro.

Desde el punto de vista de velocidad de rotación, como guía general, se sugiere la división de los motores en cuatro grupos principales:

1. Motores de cruceta lentos. Motores de dos tiempos, generalmente sobrealimentados de gran diámetro de cilindro (100-280r.p.m.).
2. Motores de velocidad media (Semi-Rápidos). De pistón directo, dos o cuatro tiempos, sobrealimentados o de aspiración normal (350-750r.p.m.).
3. Motores revolucionados. De pistón directo, dos o cuatro tiempos, sobrealimentados o de aspiración normal (850-1800r.p.m.).
4. Motores muy revolucionados. De automoción, pistón directo, dos o cuatro tiempos, sobrealimentados o de aspiración normal (1500-1800r.p.m.).

Aunque esta clasificación es correcta bajo la salvedad de que algunos equipos pueden incluirse en más de un grupo, con el fin de aclarar esta división, es posible realizar una clasificación muy general de los mismos en motores de cruceta (generalmente de velocidad lenta) y motores de pistón directo o de tronco (generalmente de velocidad media y elevada).

La diferencia más significativa entre estos es que los primeros llevan una cruceta unida por un extremo a la biela y por el otro al cigüeñal, mientras que los segundos no poseen esta pieza y la biela va unida directamente al cigüeñal por un lado y al pistón por el otro. Las características mecánicas de ambos motores son diferentes y, por lo tanto, también lo es su lubricación.

6.1.1- Motores de cruceta

Generalmente, los motores de cruceta son motores lentos, de dos tiempos, de gran diámetro de cilindro y elevada potencia, que suelen utilizar combustible pesado (fuel óleo) de elevada viscosidad y contenido en azufre. La lubricación consta de dos zonas perfectamente diferenciadas, como son la lubricación de cilindros y la lubricación de cárter. Por lo tanto, este tipo de motores debe de poseer dos tipos diferentes de aceite lubricante, cada uno con sus propiedades.

Los lubricantes de cilindros poseen la particularidad de que la probabilidad de que estén en contacto con los gases de combustión o el propio combustible es elevada. En consecuencia, este tipo de lubricantes se formulan con una elevada carga alcalina y con valores del BN (en mg. de KOH / g. de aceite) de en torno a 50-80. Se debe a la formación de compuestos ácidos durante el proceso de combustión y al contacto de los mismos con el lubricante mediante los gases de escape. Un descenso importante del BN en un corto espacio de tiempo de este tipo de lubricantes indica un elevado contacto de los mismos con los gases de escape y, por tanto, un diseño incorrecto del sistema de escape.

Los lubricantes de cárter, no se encuentran en contacto con los gases de combustión ni con el combustible y, por tanto, la carga alcalina de los mismos será menor, de en torno a 5-7 unidades de BN. Si el análisis de un lubricante de este tipo indica un aumento del valor del BN, el hecho nos señalará sin lugar a dudas una mezcla de éste con el lubricante de cilindros y, por lo tanto una pérdida de la estanqueidad necesaria entre las dos zonas de lubricación y un incorrecto mantenimiento del motor con influencia directa en el proceso de degradación y contaminación.

Como ya hemos mencionado, ambas partes se encuentran selladas para evitar el paso de lubricante de una a otra. Mi experiencia personal en la determinación del BN en aceites de cárter me ha demostrado que esta separación en ocasiones no es perfecta, y aparece lubricante de los cilindros en el cárter. Esto supone una alteración de las propiedades del aceite lubricante del cárter que posee un BN mucho menor que el lubricante de cilindros.



Figura 6.1: Componentes de un motor de cruceta; a la izquierda pistón y vástago, a la derecha camisa del cilindro.

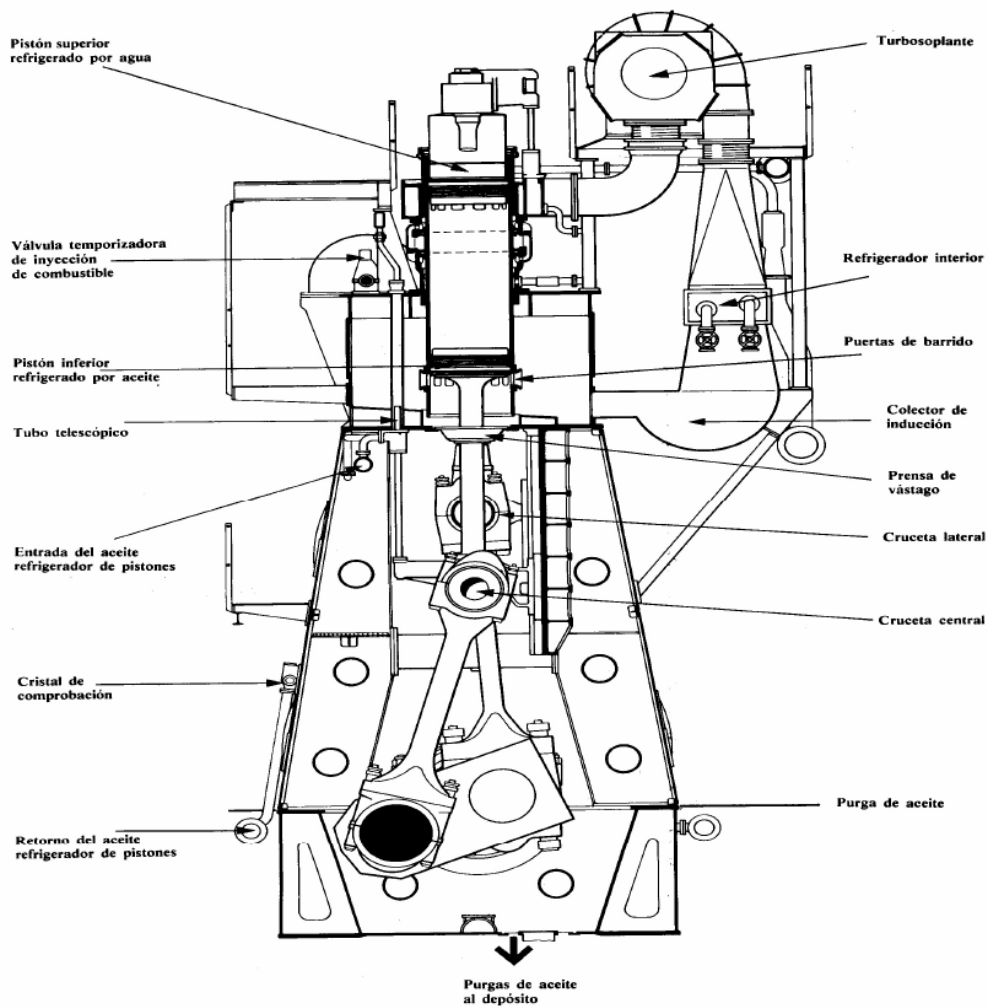


Figura 6.2: Esquema motor de cruceta.

6.1.2- Motores de pistón directo

Los motores marinos diesel de pistón directo son generalmente de velocidad media o rápida, si bien en los últimos años se han desarrollado motores lentos, de cuatro tiempos, media y baja potencia, elevada velocidad de rotación y menor diámetro de cilindro que los de cruceta, que utilizan combustible pesado (fuel óleo) o gasóleo marino (barcos pequeños de la industria pesquera).

En estos motores sólo existe una zona de lubricación y ésta se realiza mediante un sistema de circulación del lubricante. La carga alcalina del lubricante se encuentra generalmente a un nivel intermedio con valores del BN de en torno a 15-30, debido a que el contacto de este tipo de lubricantes con los gases de escape o el combustible es menor que la de los lubricantes de cilindro pero mayor que la de los de cárter del motor de cruceta.

Al igual que en el caso de los motores de cruceta, un descenso del BN del lubricante en un corto espacio de tiempo indicará que existen problemas debido a procesos de degradación y contaminación del lubricante utilizado.

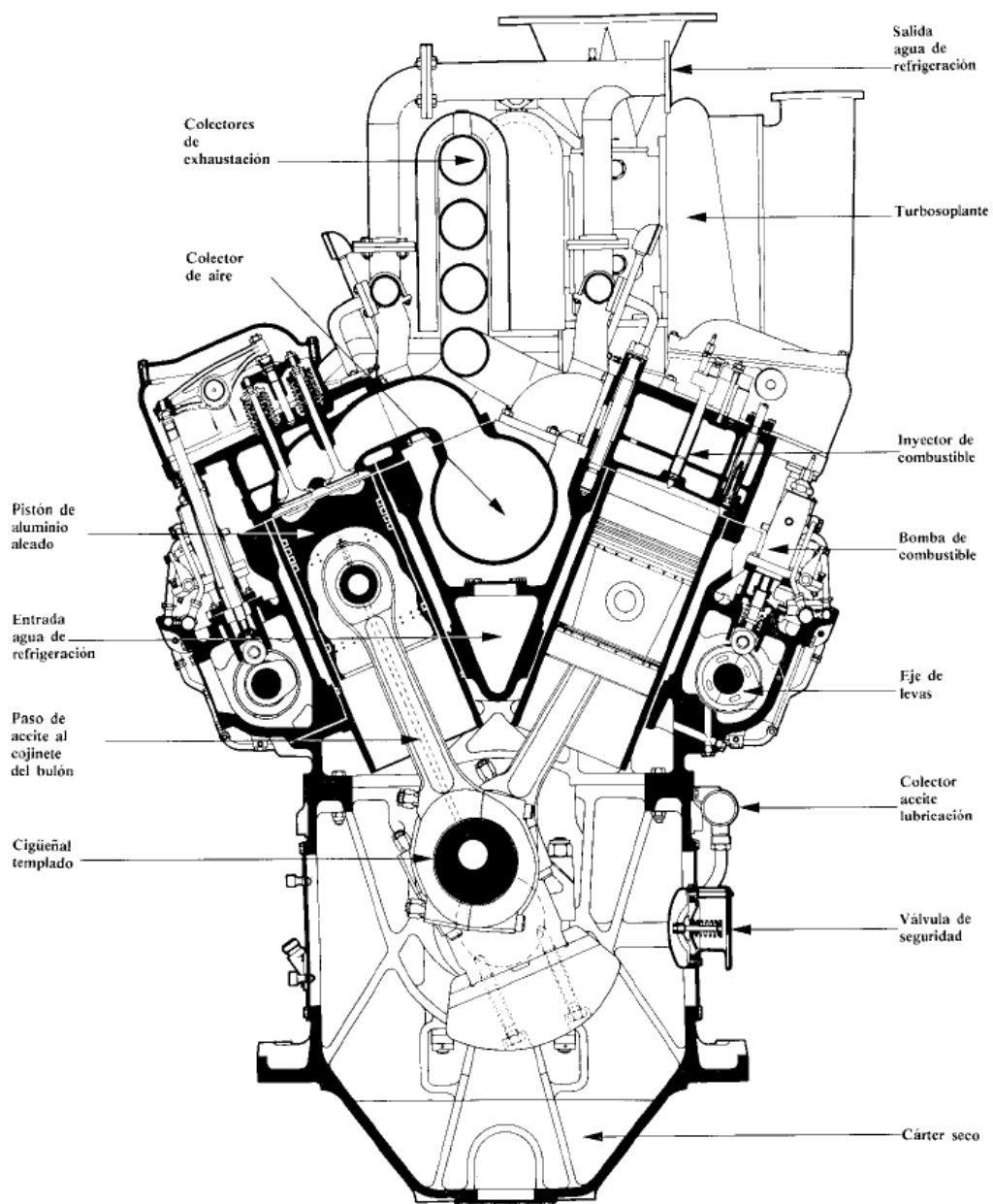


Figura 6.3: Esquema motor de pistón directo.

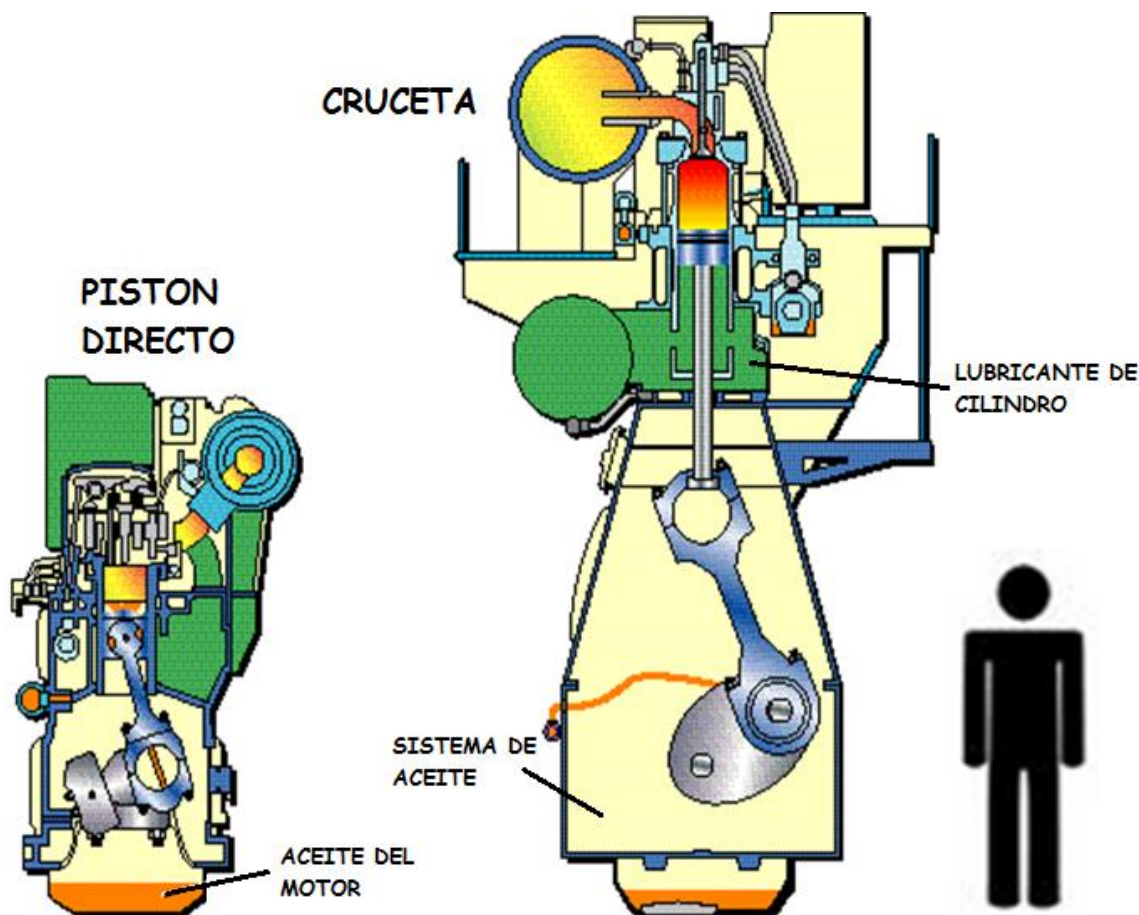


Figura 6.4: Comparación del tamaño de un motor de pistón directo (izquierda) con uno de cruceta (centro) y una persona de estatura media (derecha).

6.2- ACEITES LUBRICANTES PARA MOTORES MARINOS DIESEL QUE OPERAN CON COMBUSTIBLE RESIDUAL

El principal factor que influye en la elección del tipo de lubricante más apropiado es el combustible que se vaya a emplear. Además el aceite debe poseer buenas cualidades detergentes/dispersantes y debe ser de una base apropiada, para reducir al mínimo la termodesintegración y la oxidación bajo condiciones elevadas de temperatura.

En los grandes motores de pistón directo que trabajan con combustibles de alto contenido en azufre, el aceite de cárter debe poseer la suficiente alta alcalinidad para combatir la corrosión del cilindro y el desgaste abrasivo. Además, cuanto más pobre es

el combustible y la combustión, mayor es la formación de depósitos y, por tanto, mayores los requisitos de detergencia/dispersancia del aceite de lubricación.

Finalmente, hay que hacer la consideración de que los esfuerzos a los que están sometidos los aceites marinos se han incrementado progresivamente con la capacidad de los motores para quemar combustibles residuales de elevada viscosidad y baja calidad; se quema más combustible por unidad de superficie bajo elevadas presiones produciendo más materia carbonosa y ácido sulfúrico combinado con el incremento de las cargas mecánicas y térmicas.

Por otra parte, el consumo normal del mismo obliga a rellenar los tanques periódicamente de forma que a lo largo del tiempo se habrá renovado en parte el aceite, lo que se conoce como “topping”, pero en el caso de graves averías o fuerte contaminación se suele intentar reacondicionar el lubricante.

En el proyecto que nos concierne seleccionamos un tipo de aceite lubricante para realizar el estudio. Nos decidimos por un lubricante utilizado generalmente en motores de pistón directo que trabajan con combustible residual.

Se trata por tanto de un lubricante con una alcalinidad media, entre 15 y 40 de BN, que nos asegura la correcta detergencia y dispersancia de la sustancia insoluble que aparezca como consecuencia de la combustión de fuel óleos.

7- MANTENIMIENTO

En el mundo industrial adquiere un papel crucial el mantenimiento, cuya principal finalidad es mantener el buen funcionamiento de la maquinaria en el tiempo.

El modo de realizar este mantenimiento ha ido evolucionando a lo largo de los años. Primeramente se llevaba a cabo un mantenimiento **correctivo**, este consiste en arreglar los sistemas cuando ya se ha producido el error. El principal problema con el que nos encontramos es que en el caso que se describe el sistema sobre el que se trabaja llega al problema, por lo que se detiene el tiempo necesario para ser arreglado. No debemos tampoco de olvidar que llegados a este punto el problema ha podido causar daños irreparables en el sistema lo que lo que nos obligaría a cambiarlo, dando lugar a gastos elevados y pérdida de tiempo para poder ser reemplazado.

Con el fin de evitar que nuestro sistema llegue al fallo por las consecuencias que esto pudiera acarrear, encontramos el mantenimiento **preventivo**. En este caso se realiza una previsión del momento en el que se va a producir el fallo y se sustituyen los elementos antes de que se produzca. No debemos obviar que estamos hablando de predicciones, no tenemos la certeza de que vaya a suceder en ese momento, puede ser que la pieza aguantara sin ser cambiada un mayor tiempo o en oposición que el fallo se produzca antes de la fecha prevista.

La forma de solucionar esta variabilidad consiste en un monitoreo continuo, a este tipo de mantenimiento se le conoce con el nombre de **predictivo**. En el momento en el que se detecten problemas en el control de un sistema se procede a su sustitución, con este nuevo cambio conseguimos aumentar la vida útil de los componentes del sistema.

A pesar de que hemos conseguido evitar que el sistema falle no hemos actuado sobre la raíz del problema, hemos dado una solución parcial. Aquí aparece otro tipo de mantenimiento, el **proactivo**, en el que se trabaja sobre el origen del error para corregirlo y de este modo se evitan los fallos prematuros de los componentes.

Llevando a cabo un mantenimiento proactivo se reducen los costes totales del mantenimiento, porque en este caso solucionamos los problemas antes de que afecten de manera significativa a los elementos del sistema y los daños producidos obliguen al cambio del componente, lo que supone un mayor desembolso de dinero.

En el mundo marino, el mantenimiento proactivo de los motores diesel se realiza mediante el análisis del aceite usado.

7.1- ANALISIS DEL ACEITE USADO

El estudio rutinario del aceite lubricante de los motores marinos nos da la información necesaria para determinar si el funcionamiento del motor es correcto o no. Se trata de una técnica sencilla que nos aporta información relevante acerca de las condiciones de operación del equipo, contaminación, degradación, desgaste y vida útil. Es una herramienta de gran poder en el monitoreo de condición, no solo para usarse en mantenimiento predictivo, sino que también es útil en la búsqueda de la raíz del problema, por tanto una herramienta importante en el mantenimiento proactivo. Principalmente estos análisis se utilizan para conocer si se debe realizar un cambio de la carga del lubricante o sigue cumpliendo con sus funciones, provocando grandes ahorros debido a que el cambio del lubricante se hace de acuerdo a la condición en la que se encuentra.

Los ensayos de laboratorio van a indicarnos además como es el funcionamiento de este motor, es decir, si nos aparece alguna característica distinta a lo habitual nos permitirá conocer si debemos prestar una especial atención a algún aspecto mecánico en concreto.



Figura 7.1: Laboratorio utilizado para el análisis del aceite usado.

Es muy importante el tiempo, el análisis debe de ser lo más rápido posible, de esta manera se conseguirá dar solución al origen de un problema antes de que se agrave y puedan ocasionar fallos en el motor.

Las muestras de aceites utilizadas nos informan sobre la historia del motor y refleja la información más precisa sobre el grado de fiabilidad que se puede esperar del mismo.

El mantenimiento mediante el análisis del aceite usado es una herramienta fiable y barata, detecta los problemas antes de que estos se vuelvan críticos, por lo tanto se muestra como una buena alternativa para llevar a cabo el mantenimiento proactivo en los motores marinos diesel. La implantación de este método es sencilla y fácil de implementar junto con el mantenimiento existente.

El trato diario con personas dedicadas al mantenimiento y control de maquinas y motores nos muestra que un elevado número de empresas no hacen uso del análisis de aceite usado como medio de ahorro en los costos de producción, sino únicamente cuando el motor presenta alguna anomalía o quieren saber el estado del aceite por mera curiosidad. Un programa de análisis de aceite puede convertirse en un derroche de tiempo y recursos si no se realiza de la forma adecuada. Por ejemplo, en muchos casos los resultados de los análisis son recibidos semanas o meses después de la toma de la muestra, por tanto la información se vuelve irrelevante dado que las condiciones de trabajo han cambiado en ese tiempo e incluso en algunos casos el aceite ya ha sido cambiado, o el equipo ha fallado y ya ha sido reparado. En estos casos no se usan como herramientas de mejora y ahorro, sino que son programas que únicamente mejoran la imagen de la empresa.

Una vez realizado el análisis llegamos al punto más importante, la interpretación de los resultados. Para esta tarea se necesita información adicional del sistema en el que trabaja en lubricante, esta información es de vital importancia para que el análisis sea útil, si se carece de ella los resultados no se podrán interpretar adecuadamente. Se debe de conocer:

- Características originales del aceite.
- Características del motor.
- Horas de servicio del lubricante en el motor.

- Resultados de análisis realizados con anterioridad.
- Capacidad del cárter del motor.
- Punto de muestreo.
- Cantidad de reposiciones y su frecuencia.
- Indicar si se dispone de sistema de purificación o no.

Parece una tarea sencilla pero la experiencia me ha hecho concluir que es necesaria una mayor concienciación en este aspecto dado que muchas veces no se dispone de esta información lo que conlleva que el análisis no sea útil y supone un gasto innecesario. Como puede observarse a continuación las etiquetas en ocasiones no nos dan la información necesaria para sacar las conclusiones adecuadas ya sea porque no están debidamente cumplimentadas o por problemas en el envío.

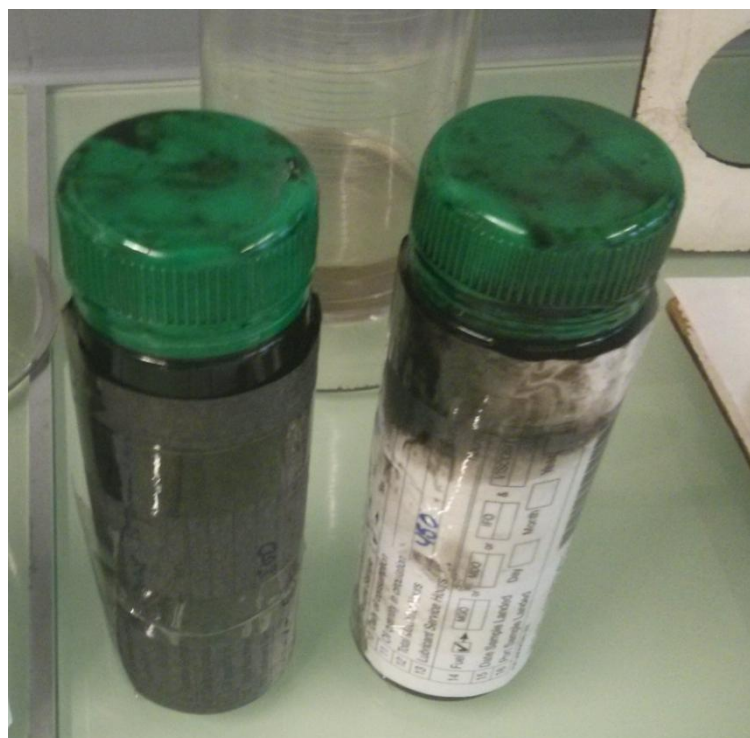


Figura 7.2: Muestras con información ilegible por un mal envío.

Dependiendo de la utilidad del aceite, se buscan unas propiedades u otras, por ejemplo para circuitos hidráulicos es típica la medida del comportamiento del aceite frente a la formación de espumas, la medida de la tensión interfacial o la medida de la aeromulsión en aceites de cárter de turbinas de vapor, etc.

La formación en aspectos como la cumplimentación de las etiquetas o la interpretación de los datos de las pruebas de laboratorio es de vital importancia para tener la oportunidad de conseguir importantes ahorros en los gastos de mantenimiento.

En nuestro caso, en los motores marinos diesel que es nuestro caso se analizan las siguientes propiedades:

- Viscosidad cinemática (IP 71/97).
- Punto de inflamación o “flash point” (IP 34/03).
- Base number (IP 276/95(2004)).
- Contenido de agua (ASTM D1744-83).
- Metales de desgaste (ASTM D5185-91).
- Porcentaje de insolubles (IP 316/93(05)).

7.1.1- Toma de muestra

Los ensayos de laboratorio periódico del aceite de cada motor, es una de las herramientas más valiosas para asegurarse de que el motor diesel trabaja con la máxima eficacia y el mínimo de costos de mantenimiento. Es posible obtener una idea del estado del aceite utilizando los medios de a bordo y efectuando una serie de pruebas sencillas al alcance de todos, pero, para poder evaluar las condiciones en las que el aceite se encuentra, el análisis debe realizarse por personal cualificado y en un laboratorio que cuente con los medios adecuados para interpretar correctamente los resultados.

En relación a la entrega de muestra y el análisis es aconsejable un tiempo corto, se recomienda inferior a 48 horas, pero esto en mi experiencia personal he podido comprobar que no es así en muchos casos por la carga de trabajo que se acumula en el laboratorio.

La toma de muestra es conveniente realizarla en primer lugar a ser posible con el equipo en funcionamiento estable, mejor que cuando el equipo está en reposo, en un

punto representativo del flujo de aceite en el sistema de lubricación y de forma que siga una línea de corriente. La toma en un punto de remanso puede llevar a resultados erróneos por el hecho de ser un punto del sistema donde puede concentrarse mayor cantidad de elementos contaminantes. Existen elementos especialmente diseñados para la toma rápida de muestras de aceite en circuitos de lubricación, así como elementos específicamente diseñados para la realización de la propia toma de muestras de modo que no exista contaminación de la misma durante el mismo proceso de toma.

Tabla 7.1: Ejemplos de puntos donde se debe de realizar la toma de muestra.

MOTOR PRINCIPAL	En la descarga de la bomba circuladora de aceite.
COMPRESORES	En el punto medio del cárter o en la línea de retorno de los descansos.
ENGRANAJES	En la línea de retorno antes del filtro.
SISTEMAS HIDRÁULICOS	En la línea de retorno antes del filtro.
BOMBAS	En la línea de retorno de los descansos.
TURBINAS	En la línea de retorno de los descansos.
TANQUES DE ALMACENAMIENTO	Se extraen muestras de la superficie y del fondo y se mezclan por partes iguales.

7.1.2- Ensayos de laboratorio

7.1.2.1- Pruebas de campo

Las pruebas de campo, son pruebas orientativas sobre el estado del aceite utilizando los medios de a bordo disponibles. Las pruebas son sencillas y evitan que se colapse el laboratorio con todo tipo de muestras. Aparte de utilizarse a bordo, por su sencillez y rapidez en el laboratorio también utilizamos algunas de estas pruebas de campo, con ellas obtenemos una información adicional que nos ayuda a comprobar los datos obtenidos. Las pruebas de campo son las siguientes:

- Prueba del papel secante.
- Prueba del papel de filtro para condiciones de aceite de motor (Spot Test).

- Prueba del color del aceite.
- Prueba del olor del aceite.
- Prueba de "Crujido" para contaminación con agua.
- Prueba de campo para la medición de viscosidad.

De todas estas, a continuación explicaremos más detalladamente las que utilizamos en el laboratorio.

7.1.2.1.1- Color del aceite

Esta prueba consiste en ver el cambio de color mediante la vista. Comparando la muestra con una muestra anterior o con aceite nuevo, se comprueba el oscurecimiento. El oscurecimiento de un aceite se debe a tres causas mayoritariamente:

- Oxidación: Lo generan la formación de ácidos de compuestos sulfurosos y se comprueba mediante la viscosidad, el BN y FTIR Sulfatación.
- Degradación térmica: Lo originan la implosión de burbujas de aire y la alta temperatura de las superficies. Se prueba mediante FTIR Nitración, ultracentrifugación y mediante la prueba de la membrana.
- Contaminación: Se da por la mezcla de lubricantes, detergentes cáusticos y por químicos de proceso.

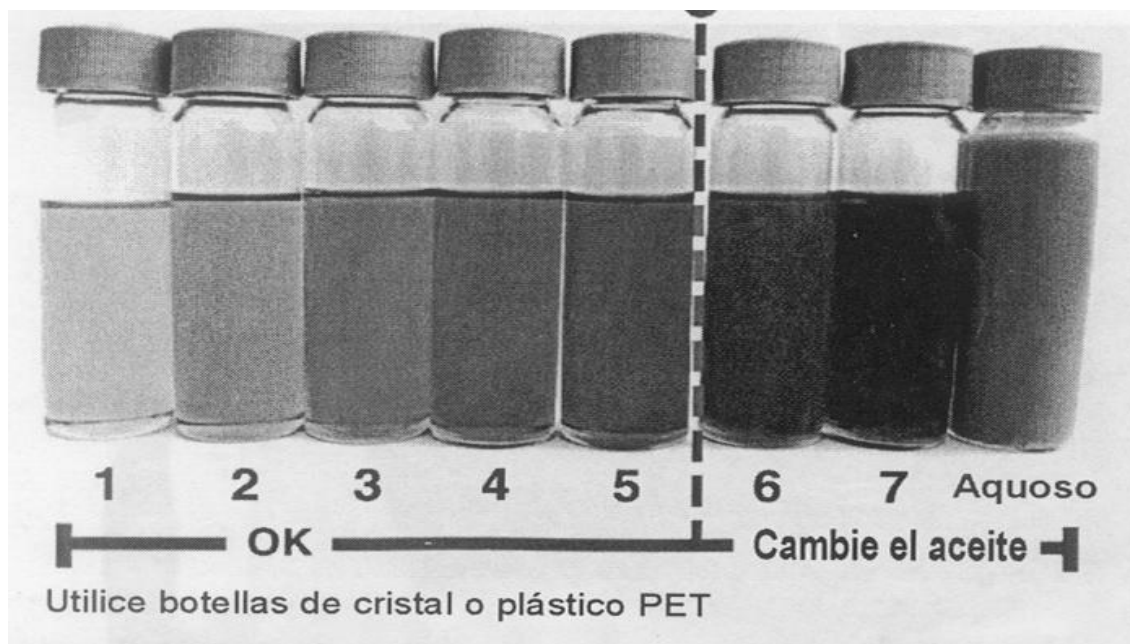


Figura 7.3: Cambio de color del aceite.

7.1.2.1.2- Olor del aceite

El objetivo es detectar rápidamente cambios de olor producidos en la química del aceite y sus constituyentes. Para mejores resultados con esencias, se utilizan comparadores. Por ejemplo, Botellas de aceite nuevo, aceite oxidado, aceite quemado, aceite contaminado con diesel, etc. La experiencia es importante en este tipo de pruebas ya que un analista experimentado podría no necesitar comparadores para tener una determinación satisfactoria. Tenemos varios ejemplos de olores característicos:

- Oxidación: olor ácido o picante, huevos podridos, queso rancio.
- Falla térmica: olor a comida quemada.
- Bacterias: olor desagradable, animal muerto.
- Alta temperatura de operación: sin olor.
- Contaminantes: solventes, refrigerantes, desengrasantes, sulfuro de hidrógeno, gasolina, diesel, queroseno.
- Aminoácidos: olor a pescado.
- Compuestos nitrosos: olor a esencia de almendras.
- Ésteres y cetonas (lubricantes sintéticos): olor a perfume.

7.1.2.1.3- Prueba del papel de filtro

La prueba del papel de filtro o “Spot Test”, se basa en echar una gota de aceite mediante la ayuda de una varilla de agitación. Es un ensayo cualitativo, por lo tanto podremos, mediante la mancha, afirmar o negar si contiene agua o combustible por ejemplo. No podremos determinar la cuantía, para lo cual necesitaremos otras técnicas explicadas más adelante. Es una prueba sencilla y rápida que nos ayuda a determinar que muestras necesitan de ensayos más exhaustivos, ahorrando en reactivos y en tiempo de trabajo.

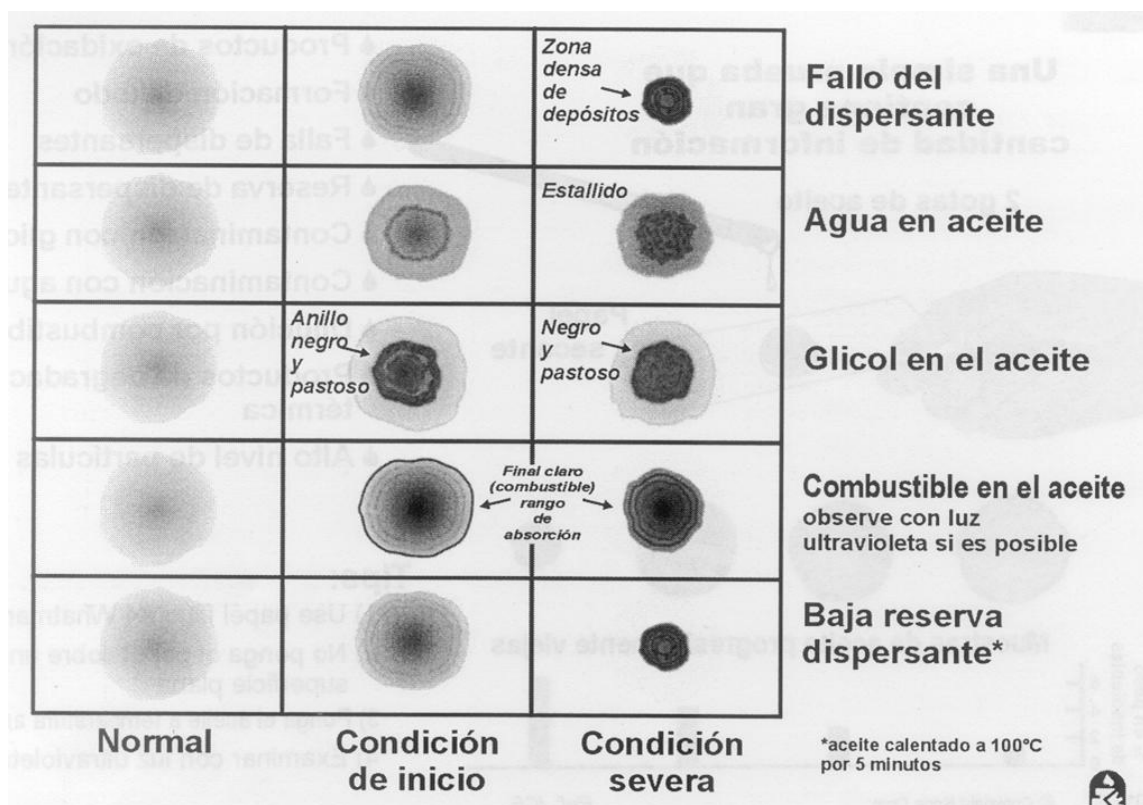


Figura 7.4: Ejemplos de prueba de papel de filtro.

7.1.2.2- Viscosidad cinemática

Esta propiedad es la más importante de los lubricantes, debemos de elegir un lubricante que posea una viscosidad suficiente para evitar el contacto entre las piezas lubricadas a la temperatura de trabajo. Se expresa normalmente en centistokes (cSt).

La medición de la viscosidad cinemática se realiza cronometrando el tiempo que tarda una determinada cantidad de aceite en pasar a través de un capilar. Los instrumentos que se utilizan son los viscosímetros. Encontramos distintas series según

el diámetro del capilar por el que tienen que pasar, cuanto mayor es la serie, mayor es el diámetro y por consiguiente el tiempo que tarda se reduce. Para obtener el valor de la viscosidad basta con multiplicar el tiempo en segundos por el factor de calibración del aparato, que es distinto para cada viscosímetro.

El procedimiento para la medición de la viscosidad cinemática en fluidos newtonianos transparentes y opacos a cualquier temperatura viene explicado en la norma IP71 (ver Anexo I).

La viscosidad nos puede indicar por ejemplo la entrada de combustible destilado en el circuito de lubricación del motor, en este caso la viscosidad del lubricante disminuiría de forma considerada debido a que la viscosidad del combustible es notablemente inferior.



Figura 7.5: Medida de la viscosidad cinemática a 100 °C.

7.1.2.3- Punto de inflamación (“Flash-point”)

Punto de inflamación de un lubricante se conoce como la temperatura mínima en la que el lubricante desprende la cantidad suficiente de vapores para inflamarse en presencia de una llama. La unidad en la que se expresa en grados centígrados (°C).

La norma IP 34/03 (ver Anexo II) expresa uno de los procedimientos de determinación del flash-point, el método de Pensky- Martens o de vaso cerrado que consiste en ir calentando un recipiente cerrado con la muestra e introducir a medida que va aumentando la temperatura una llama que induzca una pequeña inflamación de los vapores desprendidos. A medida que va aumentándose la temperatura también la muestra sufre un proceso de agitación para homogeneizar la temperatura en todo el volumen de aceite. La temperatura más baja a la que consigamos este flash será la temperatura de inflamación.



Figura 7.6: Imagen comparativa de la llama (izquierda) y de la inflamación (derecha).

Esta prueba permite evidenciar también la entrada de combustible destilado, dado que su punto de inflamación es mucho más bajo que el del lubricante y hace que descienda su flash-point. Esta prueba podría considerarse un complemento a la medida de viscosidad para cerciorarnos de la entrada de combustible destilado.

Por lo general los aceites lubricantes usados en los motores marinos diesel inicialmente tienen un punto de inflamación mínimo de 200°C aproximadamente. El descenso de esta propiedad puede dar lugar a situaciones peligrosas de trabajo en el sistema como explosiones en un caso extremo.



Figura 7.7: Equipo de “flash point” Herzog Pensky-Martens Semi-automatic usado.

7.1.2.4- Base Number

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.

Con reserva alcalina nos referimos a los aditivos dispersantes y detergentes cuya finalidad es mantener en suspensión la materia carbonosa que se forma tanto por los procesos de degradación del aceite lubricante con la temperatura como por la combustión del motor y neutraliza los ácidos que también se forman en estos procesos.

La reserva alcalina se expresa normalmente como índice de base total (BN), que se define como la cantidad de álcali expresado en miligramos de base por gramos de muestra, en condiciones normalizadas.

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

El BN nos indica el grado de aditivación presente en un lubricante, a mayor reserva alcalina, mayor aditivación y por tanto mayor capacidad para soportar materia carbonosa en suspensión y para contrarrestar los ácidos que se forman.

El paquete de aditivos se va deteriorando con el tiempo por tanto el valor del Base Number va disminuyendo a medida que aumentan las horas de trabajo del lubricante, esta reducción se ve afectada por el motor en el que se encuentre dado que cada motor trabaja de un modo distinto y la velocidad de oxidación por los ácidos producidos en la combustión varía. Cuantos menos ácidos se produzcan, menor será la oxidación y por tanto el BN disminuirá de forma lenta.

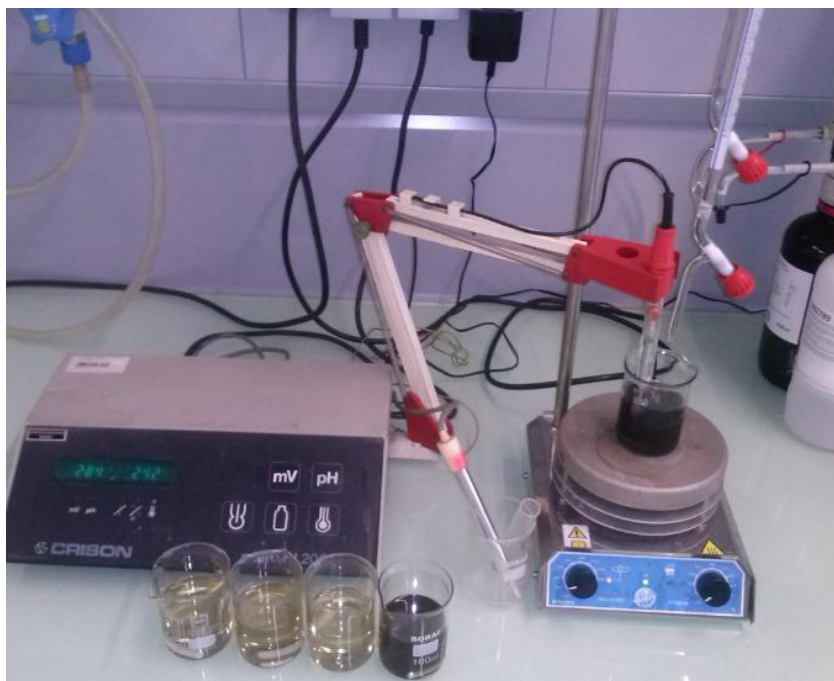


Figura 7.8: Equipo Crison micro pH 2001 utilizado para la determinación del BN.

7.1.2.5- Contenido de agua

El contenido de agua en un motor proviene principalmente de la condensación en su interior por las bajas temperaturas o por fugas en el circuito de refrigeración. El agua puede causar la corrosión de distintos componentes metálicos del motor así como de los propios metales de desgaste que se encuentran en el lubricante poniendo en peligro el proceso de lubricación.

Para pequeñas cantidades de agua, en el rango de ppm, se utiliza el procedimiento descrito por la norma ASTM D1744-83 (ver Anexo IV), en el que se valora el aceite mediante el reactivo Karl-Fisher.



Figura 7.9: Determinación de agua según la norma ASTM D1744-83 con equipo Crison microKF 2026.

Cuando la cantidad de agua es más elevada, pero inferior al 25 % en volumen, se sigue el procedimiento que rige la norma IP 74/2000 (ver Anexo V).

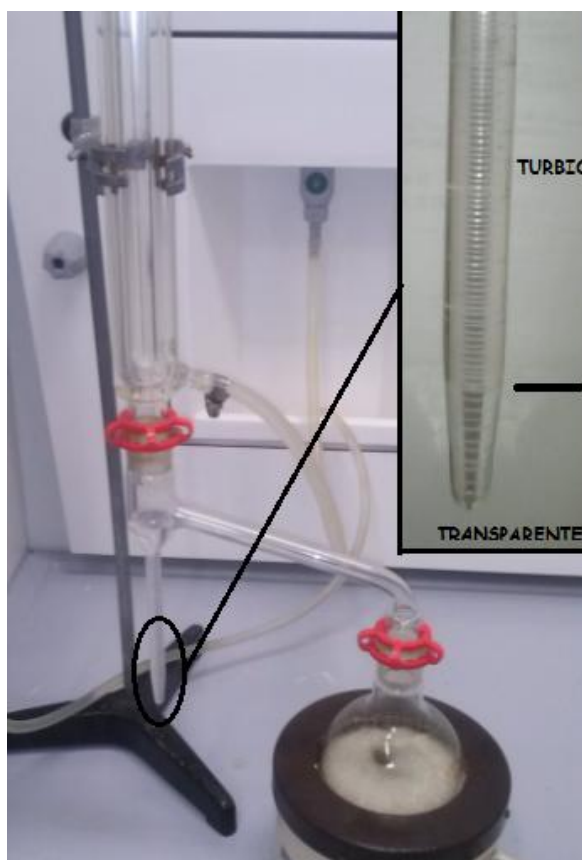


Figura 7.10: Equipo usado para la norma IP 74/2000.

7.1.2.6- Metales de desgaste

En el lubricante aparecen partículas en suspensión de distintos metales de desgaste, provocadas por el contacto entre superficies. Cuanto más severo sea el contacto mayor concentración de partículas habrá.

La medida de la concentración se realiza mediante espectroscopía de emisión atómica mediante plasma siguiendo la norma ASTM D5185-91 (ver Anexo VI). Esta técnica nos permite determinar la concentración de distintos metales y otros elementos químicos pesados.

En nuestro caso se utiliza la espectroscopía de absorción atómica cuyos resultados son equiparables a los de la norma ASTM D5185-91 como se ha demostrado en trabajos previos. Básicamente lo que se hace es atomizar la muestra mediante una llama y medir la concentración de un determinado elemento en esa muestra. Esto debe realizarse a una determinada longitud de onda para cada elemento debido a que cada elemento absorbe una longitud de onda única. La medida se realiza gracias a una lámpara del elemento en cuestión, se fabrican lámparas para la medida por absorción atómica de todos los elementos a los que se puede aplicar esta metodología, en comparación con unos patrones medidos con anterioridad.

Conocer la concentración de los metales que se encuentran en suspensión nos permite determinar que partes del motor están sufriendo un mayor desgaste y cuáles están perfectamente lubricadas. Por ejemplo la presencia de plomo nos indica la existencia de desgaste en los cojinetes, el aluminio por su parte muestra que los cilindros no están bien lubricados.



Figura 7.11: Equipo de absorción atómica Perkin-Elmer 2380.

8- INSOLUBLES

En el proyecto que nos concierne va a ser base de mi estudio el contenido de insolubles por lo que voy a analizar más detalladamente este punto. La norma que rige el análisis del contenido de insolubles en aceites lubricantes es la IP 316/93(05) (ver Anexo VII). 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: proveniente del combustible y del lubricante tras la combustión.
- Sulfato de calcio: proveniente de la neutralización.
- Productos de oxidación y nitración: debidos a la degradación a largo plazo del lubricante.
- Asfaltenos: proveniente de los residuos de los fuelóleos pesados.
- Calcita: proviene del carbonato cálcico inestabilizado por una contaminación acuosa.
- Metales de desgaste: nos da información acerca de la parte del motor que está siendo dañada.

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. A continuación se muestran gráficamente en las figuras 1 y 2 las distintas distribuciones en función del combustible usado en el sistema de propulsión según los estudios que se han realizado.

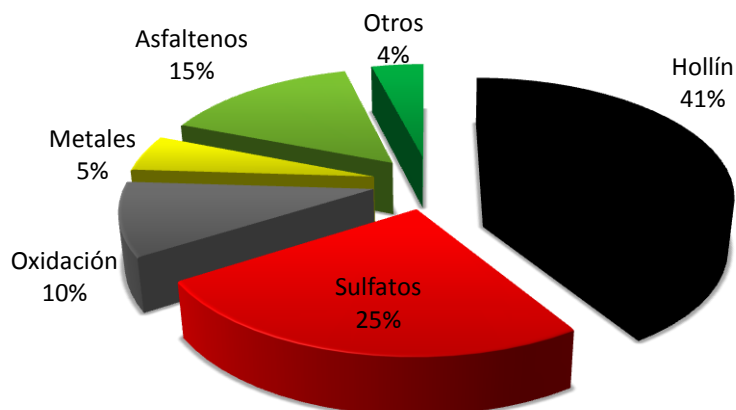


Figura 8.1: Representación gráfica de la distribución de los insolubles en un motor que usa como combustible fuelóleo pesado.

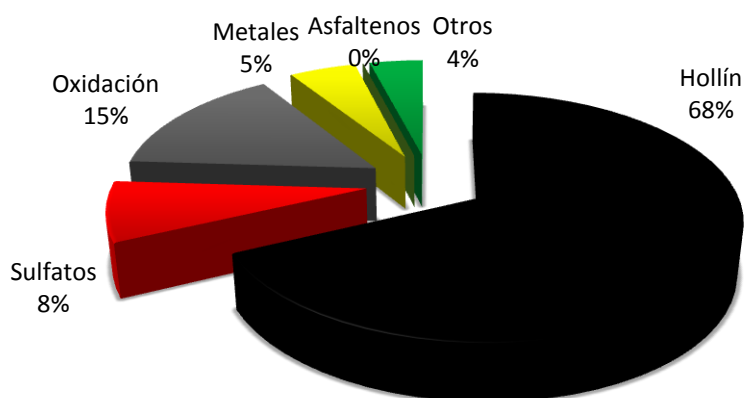


Figura 8.2: Representación gráfica de la distribución de los insolubles en un motor que usa combustible destilado.

Como podemos observar claramente la distribución es completamente distinta, llamándonos la atención sobre todo el cambio en contenido de hollín que es considerablemente menor en el caso de fuelóleos pesados y la cantidad de sulfatos que es notoriamente inferior en el caso de 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 y el ánimo de este proyecto es proponer una serie de mejoras a través de un método alternativo basado en la quimiometría. Lo primero que

vamos a hacer es una descripción detallada de la norma IP 316/93(05) con los problemas que conlleva en su puesta en práctica.

8.1- PROBLEMAS NORMA IP 316/93(05)

Como hemos explicado anteriormente en resumen esta norma se trata de sucesivas extracciones para conseguir dejar en el fondo los insolubles precipitados, usando la centrifugación como herramienta. Utilizamos una centrífuga Sigma Z-15, que posee 10 orificios en los que introducimos los tubos de ensayo.



Figura 8.3: Equipo de centrifugación Sigma Z-15.

Lo primero que hacemos es pesar en dos tubos de ensayo de vidrio 1 gramo de muestra en cada uno. El análisis se hace por duplicado debido a la centrífuga, necesitamos colocar el mismo peso en dos orificios situados en oposición para evitar vibraciones que pudiesen romper los tubos de ensayo. En nuestro caso introducimos el mismo peso de muestras distintas para realizar dos análisis al mismo tiempo.



Figura 8.4: Tubos de ensayo con muestra.

Tras introducir la muestra se rellena el tubo de ensayo con heptano.



Figura 8.5: Tubos de ensayo con muestra y heptano.

Homogeneizamos la muestra agitando el tubo de ensayo hasta que la totalidad de la muestra se haya disuelto.



Figura 8.6: Tubos de ensayo tras homogeneizar las muestras.

Como podemos observar en la imagen, la distinta coloración de las muestras nos indica que la de color más oscuro, a la derecha, va a contener una mayor cantidad de insolubles, y por consiguiente para su precipitación total se van a necesitar más extracciones que para la primera.

Como ya se ha mencionado es muy importante que las muestras se sitúen en oposición para que la centrífuga quede estabilizada. Antes de introducir los tubos en la centrífuga, se introduce una pequeña cantidad de agua destilada en los orificios que vamos a utilizar, se introducen los tubos y se elimina el agua sobrante.

La función del agua es crear una película entre el vidrio del tubo de ensayo y el metal del orificio para evitar que en la aceleración o por pequeñas vibraciones entren en contacto ambas superficies y el choque provoque la ruptura del tubo teniendo que detener el ensayo.



Figura 8.7: Posición de los tubos de ensayo dentro de la centrífuga.

En nuestro caso hemos tenido bastantes problemas en este ámbito, se creaban vibraciones en la aceleración que provocaban la ruptura de los tubos de ensayo, a pesar de estar la centrífuga perfectamente estabilizada porque el peso de los tubos de ensayo con las muestras era el mismo. La solución a la que llegamos fue la colocación en el fondo del orificio de una fina lámina de material plástico que consiguió amortiguar los impactos y de este modo evitar las rupturas.

No debemos olvidar que la centrífuga trabaja a unas 10800 rpm (velocidad suficiente ya que la norma IP 316/93(05) indica que debe ser superior a 10000 rpm), por lo tanto cualquier mínima vibración puede conllevar como acabamos de explicar la ruptura de los tubos de ensayo.

La extracción dura 15 minutos, al sacar los tubos veremos que parte de la muestra ha precipitado y queda en disolución otra parte, el color de esta última puede variar desde un color oscuro cuando queda aún parte por extraer a un color ámbar claro cuando se ha extraído prácticamente la totalidad de la materia insoluble. Debemos de realizar las extracciones que sean necesarias hasta obtener una solución de color ámbar claro casi transparente. El mínimo exigido por norma es de tres extracciones, si aún no conseguimos que la disolución sea transparente, se repite el proceso las veces que sea necesario.



Figura 8.8: Tubos de ensayo tras la centrifugación.

En la imagen podemos observar la variación de color tras la primera extracción, aunque apenas se aprecia se puede ver en el tubo de la izquierda una pequeña parte precipitada, en el de la derecha no se llega a ver a debido a que el color de la disolución continúa siendo muy oscuro.

Para realizar la siguiente extracción se retira una cantidad de disolución y se vuelve a adicionar heptano. Esta parte es crítica es una de las que puede llevar a errores en el resultado obtenido. Con cuidado se retira el líquido sobrenadante con el montaje que se observa a continuación.

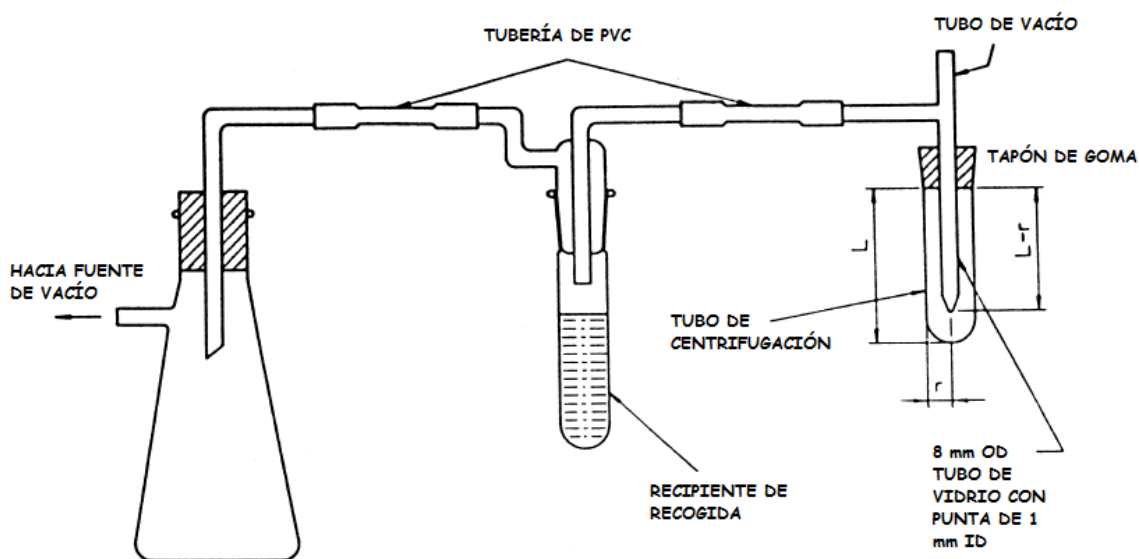


Figura 8.9: Método de extracción del líquido sobrenadante según la norma IP 316/93(05).

Después de esto llevamos a cabo la segunda extracción, para lo cual que se repiten los pasos de la primera. Se rellenan los tubos con heptano.



Figura 8.10: Muestras tras incorporar de nuevo heptano.

El siguiente paso es homogeneizar todo lo que sea posible, parte del precipitado obtenido de la primera extracción no conseguimos redisolverlo. Lo introducimos en la centrífuga y se realiza la segunda extracción. Se observa que tras la segunda homogeneización los colores son más claros, esto se debe a que parte de los insolubles han precipitado ya, y por consiguiente tenemos en suspensión una menor cantidad de ellos.



Figura 8.11: Muestras homogeneizadas por segunda vez.

El resultado de la segunda extracción debe de ser de un color más claro que la anterior, por una parte ha precipitado mayor cantidad de insolubles y por otro lado hemos introducido disolvente nuevo. Retiramos de nuevo el líquido sobrenadante con el montaje mencionado anteriormente.

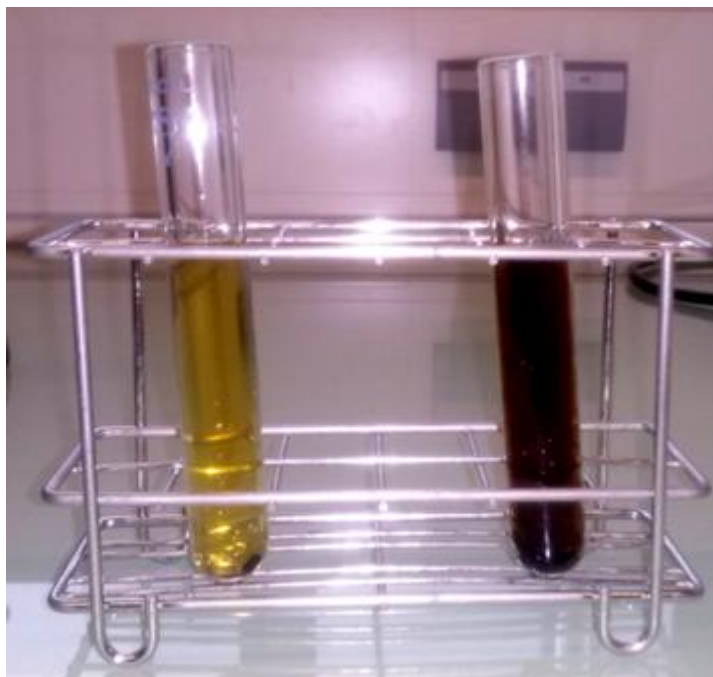


Figura 8.12: Tubos de ensayo tras la segunda extracción.

Se realizan los mismos pasos para la tercera extracción. Cada extracción tiene una duración de 15 minutos, como el mínimo exigido es tres y añadiendo el tiempo de preparación de las muestras para cada extracción estamos hablando de que el proceso de extracción tiene una duración total mínima de aproximadamente 60 minutos. El factor humano adquiere gran importancia en el número de extracciones a llevar a cabo, deben de realizarse al menos tres, y se debe llegar a conseguir un líquido sobrenadante transparente. El problema radica en la percepción de líquido transparente por personas diferentes. Al finalizar la tercera extracción el resultado es el siguiente.



Figura 8.13: Muestras tras la tercera extracción.

Podemos observar claramente como las disoluciones han ido aclarándose. A continuación se muestra el cambio que ha ido sufriendo la muestra tras las sucesivas extracciones.

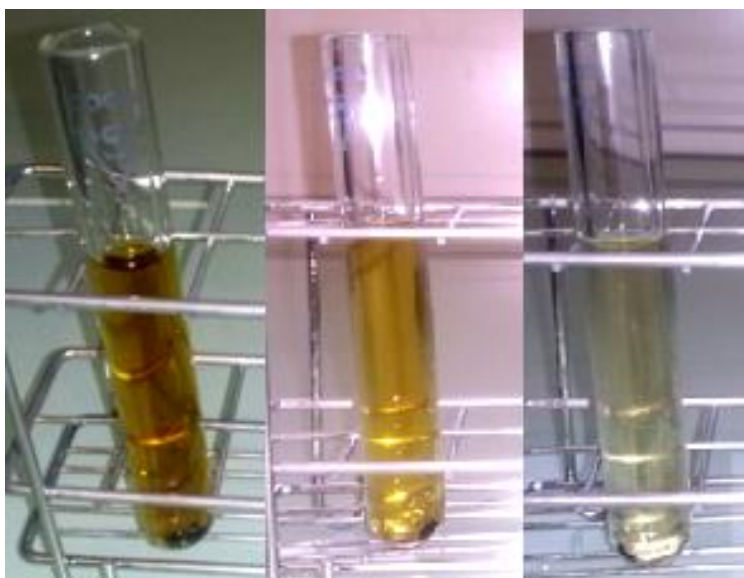


Figura 8.14: Evolución del líquido sobrenadante de la primera muestra.



Figura 8.14: Evolución del líquido sobrenadante de la segunda muestra.

Como se ve en las imágenes 8.13 y 8.14, sin ningún tipo de duda como va aclarándose el color de las distintas muestras a medida que avanzamos en las extracciones.

La primera muestra presenta un color amarillo muy claro, prácticamente transparente, por tanto podemos decir que con las tres extracciones realizadas hemos logrado precipitar la totalidad de los insolubles que presentaba este aceite lubricante.

Por otro lado, en la segunda muestra trabajamos con un mayor contenido de insolubles, en la tercera extracción el color que obtenemos es ámbar claro, por lo que podríamos detener el proceso en este instante. Si por el contrario, queremos obtener un mejor resultado podemos retomar el proceso y realizar la cuarta extracción.

En nuestro caso determinamos que el resultado obtenido es suficiente y continuamos con el proceso. Una vez realizada la tercera extracción vaciamos todo el contenido líquido en un recipiente con el montaje mostrado con anterioridad e introducimos los tubos de ensayo en la estufa a $125\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante una hora para eliminar la totalidad del disolvente y de este modo conseguir el residuo seco.



Figura 8.15: Residuo obtenido tras la eliminación del líquido sobrenadante después de la tercera extracción.

Una vez pasado ese tiempo se procede a pesar el tubo de ensayo con los insolubles. Es importante recomendar el uso de una balanza con cuatro cifras decimales ya que el peso de los insolubles recogido se registra normalmente en esta última cifra.

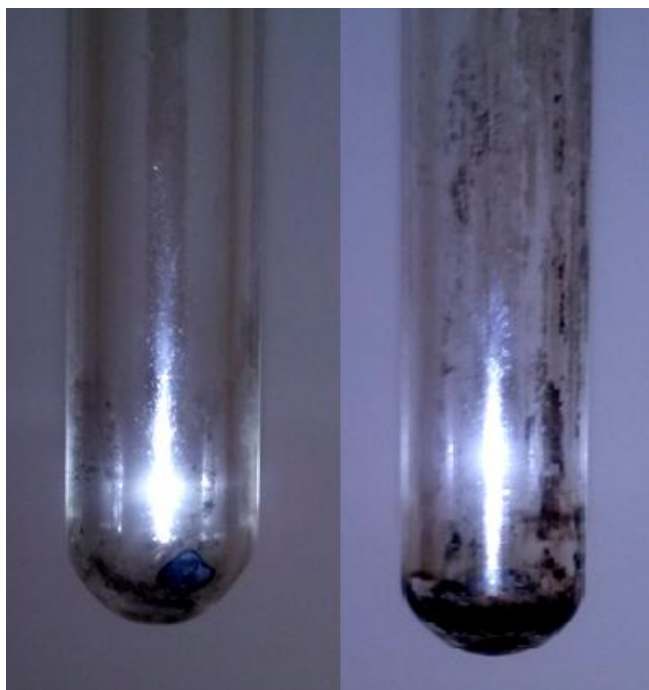


Figura 8.16: Residuo seco, después del tiempo indicado en la estufa.

Con el valor obtenido y sabiendo la cantidad de muestra introducida inicialmente, lo más aproximada posible a 1 gramo, obtenemos la cantidad de materia insoluble presente en la muestra, que se expresan como porcentaje de insolubles.

Valores altos de esta característica pueden causar problemas como por ejemplo el aumento de la viscosidad del lubricante, desencadenando un mal funcionamiento del motor por una lubricación inadecuada. No se puede dar un valor límite de insolubles a partir del cual se van a generar problemas ya que depende de múltiples factores como el tipo de lubricante, el diseño del motor, condiciones de trabajo del equipo, etc.

Es importante recordar el tiempo de análisis como uno de los principales problemas de esta norma bajo mi punto de vista. Estamos hablando de un mínimo aproximado de 130 minutos de análisis, si consideramos que con tres extracciones el resultado obtenido es adecuado a la norma IP 316/93(05). Si fuesen necesarias más extracciones el tiempo de análisis aumentaría a razón de 15 minutos por extracción. Esta situación junto con el problema del factor humano a la hora de determinar el número de extracciones a llevar a cabo en el análisis me hizo estudiar la posibilidad de sustituir el método por otro en el que se obtengan resultados equivalentes en un tiempo menor.

Siguiendo en esta línea, veo como otro problema muy importante la introducción del factor humano en tareas clave, sobre todo en el vaciado del tubo de ensayo entre extracciones. Es un factor importante la habilidad de cada persona para la realización de esta actividad, el resultado que se obtenga del análisis se ve directamente afectado por el analista. Esto indica que estamos introduciendo un importante error en el resultado. Este error puede pasar desapercibido en las muestras con un contenido bajo que no suponga problemas, pero en el caso de valores elevados en los que tenemos que comenzar a realizar acciones para evitar los posibles fallos y solucionar estos altos valores, el error introducido puede jugar un papel importante.

Otro factor a tener en cuenta es la cantidad de productos químicos necesarios para el análisis. Vamos a necesitar aproximadamente 50 ml heptano por análisis. En el ámbito de la limpieza final será necesario el uso de un disolvente como en nuestro caso el percloroetileno, aproximadamente unos 10 ml. Finalmente será necesario el uso de una sustancia tensioactiva para retirar los últimos restos que pudiesen quedar. Las cantidades mencionadas anteriormente están expresadas por cada dos tubos de ensayo,

que es lo mínimo que se puede analizar por los problemas de estabilidad de la centrifuga ya mencionados, y tomando como base las tres extracciones mínimas.

Cuando hablamos de contenido de insolubles recogidos mediante la norma IP 316/93(05) hablamos de todos sus subconjuntos como son: hollín, sulfatos, productos de oxidación, asfaltenos y metales de desgaste. Para cada grupo tenemos un método que nos permite determinar la cantidad que tenemos dentro de estos insolubles.

8.2- HOLLIN

El hollín es una parte más importante que configura los insolubles, en otras palabras, la mayor parte de los insolubles que encontramos es hollín, la proporción variará de acuerdo al combustible empleado como analizamos al comienzo de este apartado.

El hollín puede ser causado por una elevada relación combustible / aire, por el taponamiento del filtro del aire, por una excesiva marcha en vacío, por un cambio de aceite demasiado extendido... esto dará lugar a la formación de lodos, pérdida de protección antidesgaste, bloqueo de los conductos de lubricación y taponamiento de filtros entre otros efectos.

Para la medición de la cantidad de hollín en un lubricante se realiza el ensayo de la mancha.

8.2.1- Ensayo de la mancha

Este procedimiento consiste en la deposición de una gota de lubricante sobre un papel de filtro (cromatográfico), permitiendo de esta manera que sea absorbida sobre la lámina de papel. Mediante este método se pueden observar diferentes tipos de partículas insolubles contenidas en un lubricante, no obstante es considerado como un método semi-cuantitativo.

A pesar de que se ha probado la efectividad del ensayo, la subjetividad del propio analista en las lecturas a veces afecta a los resultados, alejándose éstos de la realidad. Con el fin de aumentar la precisión y repetitividad de las medidas, el ensayo de la mancha ha sido mejorado mediante el uso de una técnica fotométrica. Esta técnica,

proporciona información acerca de la capacidad dispersante que aún posee el lubricante, parámetro para el que no existe ningún ensayo.

Una vez que la mancha se ha formado, es decir, la dispersión ha finalizado, los anillos o bandas son interpretados en términos de concentración de diferentes componentes contenidos en el lubricante. De esta forma es posible la realización de un seguimiento de la degradación de un lubricante durante la vida útil del sistema.



Figura 8.17: Equipo para la determinación de hollín.

El fotómetro determina la opacidad de cada mancha calculando el índice de contaminación (IC) y la dispersancia residual (MD) mediante la medición de la absorbancia de ambas en la zona central, lo que proporciona la medida de la presencia del material insoluble carbonoso (carbonilla, hollín) en la muestra, y la distribución radial de la absorbancia, que se relaciona con la dispersancia del lubricante. Los parámetros que nos indica son:

1. IC: Índice de Contaminación (Contamination Index): Este parámetro representa la concentración de materia insoluble presente en el lubricante, y se ve afectado por varios factores como el tipo de máquina y el tiempo y medio de operación. El límite de medición va desde el 0,1 al 4%. Habitualmente un valor elevado indica una deficiente combustión y aireación del motor. Por otro lado, es necesario establecer valores base y límites estadísticos con el fin de evaluar los diferentes tipos de motores.

2. MD: Dispersancia residual (Residual Dispersancy): Este parámetro refleja la capacidad del lubricante para homogeneizar la muestra y depende de la calidad dispersante de los lubricantes. La capacidad dispersante se ve afectada por un elevado número de factores, como la condición y calidad del lubricante, la tecnología de inyección de combustible del motor, la cámara de combustión, etc. Los valores de la dispersancia residual pueden disminuir por el efecto de los contaminantes como el agua, el refrigerante, el combustible y la carbonilla de combustión, que degradan la capacidad dispersante residual del lubricante. Se expresa como un índice que va desde 100 (ideal) hasta 0 (no existe dispersancia).

3. DP: Pérdida ponderada (Pondered Demerit): Este parámetro se utiliza con el fin de realizar una evaluación global del estado del lubricante, de la mancha. Es una combinación de los parámetros IC y MD según la expresión:

$$DP = (100 - MD) * IC \quad (8.1)$$

La pérdida ponderada proporciona al usuario una respuesta segura cuando los datos no son lo suficientemente claros. Por ejemplo, si el IC y el MD son importantes pero no críticos, éste parámetro determinará si existe un problema con ambas mediciones.

Mediante el método de la mancha se determina la contaminación por carbonilla del lubricante, la cual nos informa acerca de la combustión del motor, debido a que ésta se produce como ya se ha indicado en capítulos anteriores durante la propia combustión. Por otro lado, se determina también la dispersancia residual del lubricante usado, esto es, su capacidad remanente para mantener dispersas las partículas de carbonilla contenidas en la muestra.

La determinación de la cantidad de hollín es muy importante dado que puede acarrear problemas en el interior de los motores diesel. Si tenemos un alto contenido de hollín provocaremos un aumento de la viscosidad, lo que puede conllevar una mala lubricación del sistema y por consiguiente fallos en el motor. En determinadas situaciones el aceite puede dar lugar a un gel por la presencia de la carbonilla.

Los lubricantes modernos son capaces de mantener una elevada cantidad de carbonilla formada en suspensión gracias a la ayuda del paquete de aditivos que poseen (el estado del mismo nos lo indica el BN). Los aditivos pueden verse afectados por la degradación del lubricante mediante oxidación o dilución con filtraciones de combustible destilado por ejemplo. Una capacidad de dispersancia débil, reduce de forma importante el nivel de servicio del aceite lubricante. Es gracias a esto por lo que, este tipo de determinación nos permite establecer además si un lubricante es o no apropiado para un determinado tipo de combustible.

Este tipo de determinación encuentra su ámbito de aplicación principal en los motores diesel, esto es, motores de camiones, trenes, motores diesel estacionarios (minas), motores marinos, etc. Es por este motivo por el que el ensayo de la mancha está siendo desarrollado principalmente por los productores de lubricantes (centros de investigación, laboratorios de análisis de aceites, compañías productoras de aditivos), fabricantes de motores diesel y laboratorios independientes.

Los pasos que se deben seguir para la realización del ensayo de la mancha son los siguientes:

1. Calentamiento de la porción de lubricante a 240°C durante 5 minutos. El propósito de este corto periodo de calentamiento intenso es el de tensionar todo el lubricante que se encuentra próximo al fallo térmico u oxidativo, de forma que la mancha ofrezca una respuesta positiva. Toda porción de lubricante que se encuentre en buen estado no se verá afectado, lo que se reflejará en el patrón de dispersión de la mancha.
2. Enfriamiento de la porción de lubricante durante 30 minutos (medio ambiente).
3. Creación de la mancha de lubricante sobre el papel cromatográfico (21 µl).
4. Dilatación, expansión de la mancha de lubricante a 80°C durante 1 hora.
5. Análisis del lubricante mediante un fotómetro.

El equipamiento necesario para la realización del ensayo es el siguiente:

- Bloque calefactor de aluminio (temperatura máxima de 250°C).
- Micro jeringa (capacidad de 25 μl).
- Horno (temperatura máxima 100°C).
- Papel cromatográfico.
- Fotómetro.

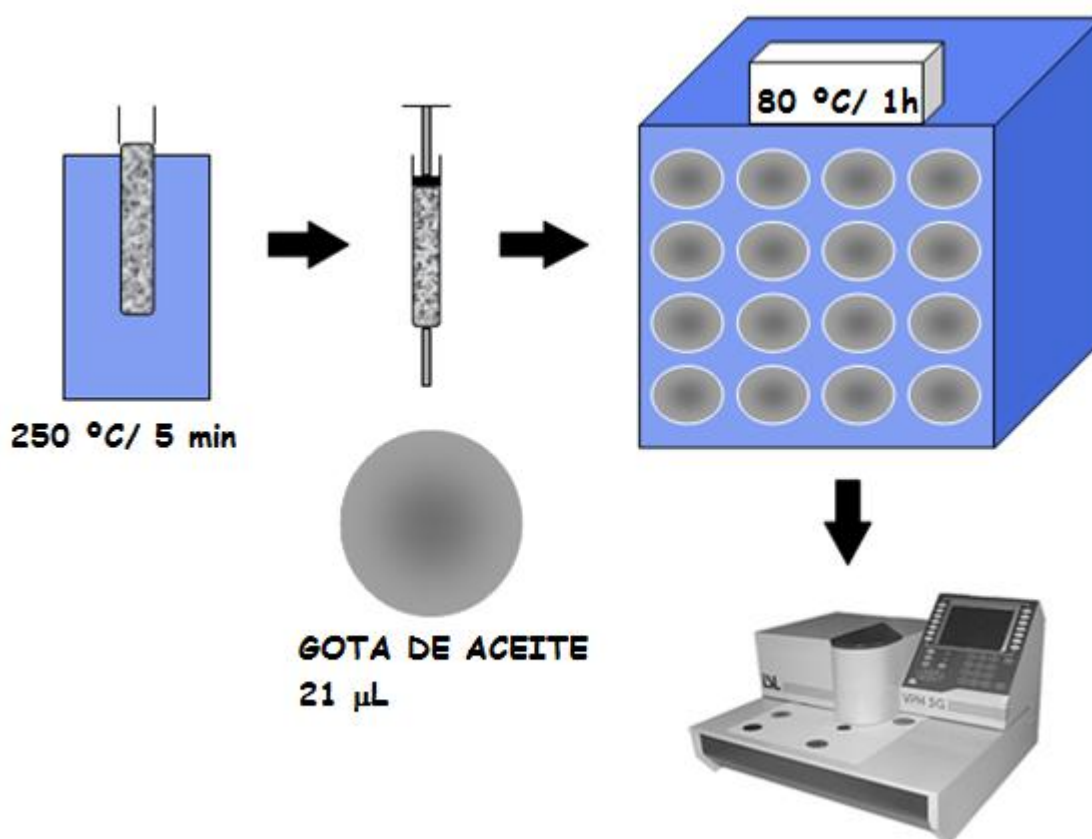


Figura 8.18: Esquema del método de la mancha.

8.3- SULFATOS

Esta parte de los insolubles aparece de una forma más representativa en aquellos motores que operan con fuelóleos pesados. Los lubricantes al ser sometidos a altas temperaturas y también debido a la presencia de aire dan lugar a productos de oxidación y productos ácidos que pueden ser corrosivos y por tanto dañinos para los componentes del motor. Los compuestos de azufre se encuentran típicamente en el petróleo y en

aditivos usados en combustibles y lubricantes para su mejor desempeño. Los productos sulfatados como el SO_2 y SO_3 se forman por la oxidación de esos compuestos que contienen azufre. Posteriormente se introducen en el sistema de lubricación a través de los anillos del pistón y sellos, acumulándose con el tiempo. Estos compuestos incrementan la producción de barniz y lodos, generalmente degradan el aceite. Igualmente, reaccionan con el agua formada durante el proceso de combustión para generar ácidos orgánicos fuertes como en sulfúrico (H_2SO_4). Estos ácidos son neutralizados por la reserva alcalina del paquete de aditivos del aceite, de ahí su agotamiento en el tiempo. La determinación de estos compuestos proporciona información adicional de un motor mal entonado (relación aire/combustible) y problemas en los anillos del pistón. Los productos de sulfatación son medidos por FTIR monitoreando el incremento de la absorbancia IR entre 1180 y 1120 cm^{-1} . La variación de este método es de $\pm 25\%$.

Este método puede presentar interferencias debido a aquellos aditivos que presentan azufre en su formulación, como pueden ser los ZDDP, los EP azufre/fósforo y algunos inhibidores de corrosión.

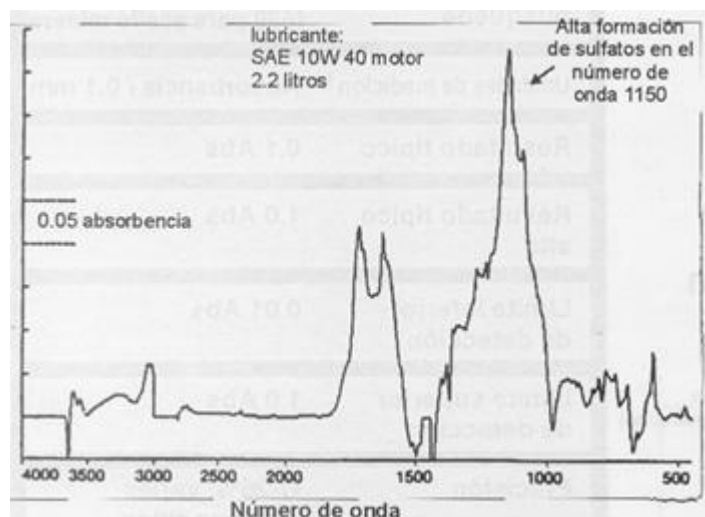


Figura 8.19: Determinación de sulfatos por FTIR.

8.4- PRODUCTOS DE OXIDACIÓN

Los productos de oxidación van apareciendo en el lubricante debido a la degradación usual causada por las horas de trabajo, con el tiempo de funcionamiento

van surgiendo sustancias ácidas que dan lugar a los productos de oxidación de los que hablamos. La velocidad de oxidación aumenta de forma importante con la temperatura.

Para medirlo usamos el conocido como número de neutralización, el resultado que obtenemos es la cantidad en miligramos de hidróxido de potasio necesario para neutralizar los ácidos presentes en un gramo de muestra.

Elegimos el método que realiza la titracion de forma potenciométrica, la razón de esto es que los aceites usados que analizamos al ser de sistemas de combustión presentan coloraciones oscuras. El otro método que hemos descartado es la realización de la misma valoración usando un indicador de color adecuado, como pudiera ser la fenolftaleína, pero los cambios de color con un fondo oscuro no se aprecian.

La norma que rige la realización del método de cálculo del número de neutralización es la IP 1/94(2004) (ver Anexo VIII).

8.5- METALES DE DESGASTE

Se trata de la determinación de la cantidad de metales que aparecen en suspensión en nuestro lubricante por el desgaste de las distintas zonas del motor y pueden crear problemas en la lubricación del sistema.

Como se explicó anteriormente en el punto 7.1.2.6 se realiza mediante espectroscopía de emisión atómica por plasma siguiendo la norma ASTM D5185-91 (ver Anexo VI), y obtenemos los valores de concentración de cada metal en la muestra.

8.6- ASFALTENOS

A pesar de la diversidad de criterios que se adoptan al definir asfaltenos se ha llegado a un consenso al catalogarlos como la fracción del crudo soluble en tolueno (o benceno) e insoluble en un exceso de n-alcano (pentano o heptano) que se encuentran en dispersión coloidal en algunos crudos. Son partículas sólidas semicristalinas de color café o negro.

No son una especie química sino una familia de compuestos que presentan un comportamiento global característico. Su composición varía de petróleo en petróleo y su

característica común es que suelen originar precipitados al agruparse o sufrir alteraciones en su ambiente.

La norma IP 143/04 (ver Anexo IX) es la que determina el método para la medición de la cantidad de asfaltenos contenidos en nuestra muestra.

En este apartado hemos analizado el contenido de los insolubles en las muestras y la problemática de la norma que nos indica cómo debemos hacer su análisis. El elevado consumo de tiempo, reactivos, la generación de residuos altamente contaminantes, etc. Nos ha hecho plantearnos métodos alternativos de análisis. En los siguientes capítulos explicaremos la radiación infrarroja y los distintos métodos usados para medición de este parámetro.

9- RADIACION ELECTROMAGNETICA

La radiación electromagnética es una forma de energía que presenta características de corpúsculo y onda. Su origen se encuentra en el movimiento de las partículas con carga eléctrica que consiste en unos campos eléctricos y magnéticos oscilantes, perpendiculares entre sí y que se propagan en dirección perpendicular a sí mismos con velocidad constante.

La radiación electromagnética puede estar polarizada, de modo que el campo eléctrico y el magnético oscilan en un plano definido. Habitualmente, la radiación no se encuentra polarizada, así que en ella existen campos oscilando perpendicularmente a su dirección de propagación en todos los planos posibles.

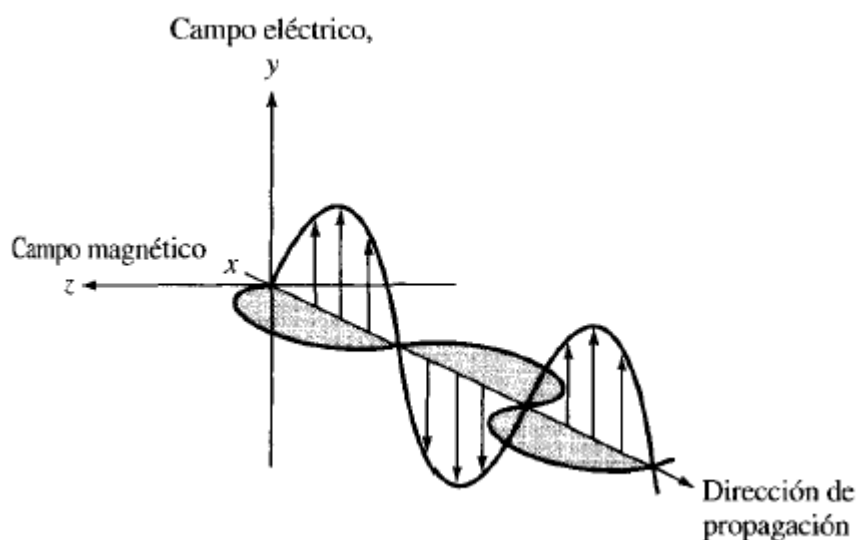


Figura 9.1: Radiación electromagnética.

En la figura se observa la perpendicularidad de la componente eléctrica y magnética, así como la perpendicularidad de ambas a la dirección de propagación. El componente eléctrico de la radiación se puede expresar como:

$$E = A_E \cdot \text{sen} (2\pi vt + \varphi) \quad (9.1)$$

Donde E es el campo eléctrico para un tiempo t , A_E es la amplitud máxima del campo, v es la frecuencia o número de oscilaciones por unidad de tiempo y φ es la fase

de la onda. De manera análoga se define la componente magnética de la radiación, utilizando la amplitud máxima del campo magnético, en este caso A_B .

9.1- ESPECTRO ELECTROMAGNETICO

Conocemos como espectro electromagnético a la distribución de las ondas electromagnéticas en función de su nivel de energía.

Es común encontrar esta clasificación tomando como referencia la longitud de onda (λ) que se define como la distancia entre dos máximos consecutivos, también basada en la frecuencia (ν) definida como número de oscilaciones por unidad de tiempo e incluso en función del número de onda ($\bar{\nu}$) que es la inversa de la longitud de onda.

La frecuencia y la longitud de onda están relacionadas de forma inversa por su propia definición. El nivel energético por su parte aumenta a medida que la frecuencia es mayor o lo que es lo mismo a medida que la longitud de onda disminuye. Por tanto la clasificación es independiente de la base que tomemos.

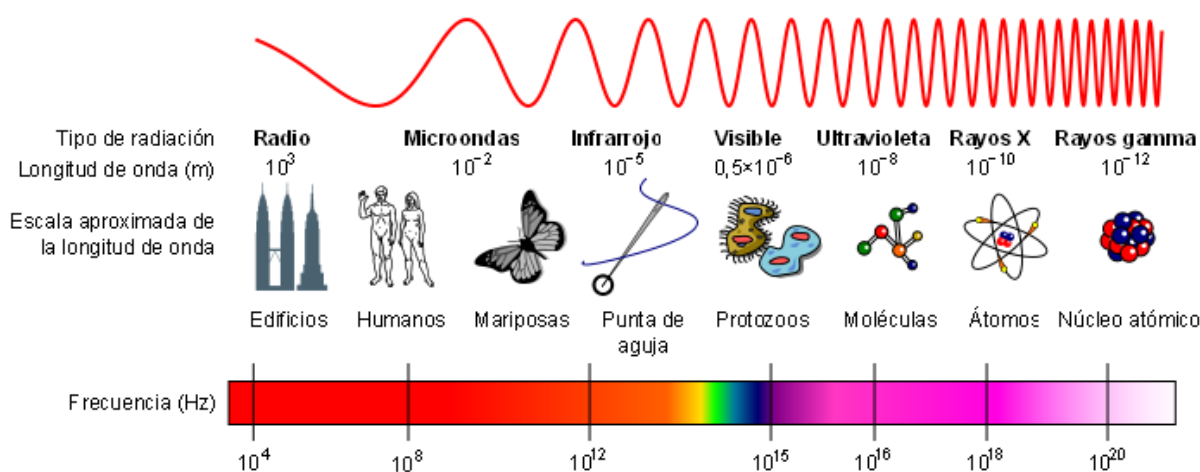


Figura 9.2: Espectro electromagnético.

La energía total de una molécula se define como suma de las energías de los distintos niveles energéticos posibles:

$$E_{\text{total}} = E_{\text{electrónica}} + E_{\text{vibracional}} + E_{\text{rotacional}} + E_{\text{translacional}}$$

Cada uno de estos términos energéticos se corresponde con transiciones de niveles de energía en los que están implicados electrones, vibraciones, rotaciones y traslaciones de la molécula.

En el caso de las técnicas espectroscópicas vibracionales, entre las que encontramos la espectroscopía IR, la absorción de radiación electromagnética provoca cambios en la vibración de los diferentes átomos o grupos de átomos de la molécula respecto de la posición media de los enlaces.

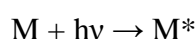
Las diferentes técnicas espectroscópicas se basan en la interacción de la radiación electromagnética con la materia. Un átomo o molécula se encuentra en un determinado estado energético. Al interactuar con la radiación electromagnética, el estado de la molécula puede cambiar, de tal modo que se puede expresar la variación de energía entre los dos estados ΔE como:

$$\Delta E = hv \quad (9.2)$$

Esta ecuación nos indica que el cambio de energía está cuantizado, es decir, que sólo son posibles unos determinados valores de energía, siendo h la constante de Planck.

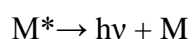
La interacción de la radiación electromagnética con la materia (para simplificar llamaremos a la materia en el estado fundamental M y en el estado excitado M^* , considerándola como molécula) puede ocurrir a través de tres procesos diferentes:

1. Absorción inducida:



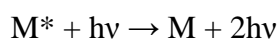
Donde M representa la molécula en el estado energético fundamental y M^* la misma molécula en el estado excitado.

2. Emisión espontánea:



Donde la molécula se desexcita emitiendo radiación hv .

3. Emisión estimulada:



Donde la absorción de radiación electromagnética por la molécula en el estado excitado provoca la desexcitación de ésta con emisión de radiación.

9.2- ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

La parte del espectro electromagnético que se corresponde con transiciones vibracionales, denominada infrarrojo (IR), se divide habitualmente en tres regiones como consecuencia de su diferente uso en aplicaciones prácticas, la instrumentación que se requiere para su generación y detección y la naturaleza de las transiciones vibracionales implicadas. Estas tres regiones son: IR cercano (NIR) entre 13000 y 4000 cm^{-1} , denominado así porque se encuentra a continuación de la región visible del espectro; IR medio (MIR) entre 4000 y 400 cm^{-1} ; e IR lejano (FIR) entre 400 y 10 cm^{-1} .

En nuestro proyecto vamos a trabajar con el IR medio, por lo que nos centramos en sus características.

9.2.1- Modos de vibración

El número de vibraciones diferentes que puede presentar una molécula depende de los grados de libertad vibracionales de la misma. Una molécula no lineal de N átomos tiene $3N-6$ modos fundamentales de vibración. Para una molécula lineal, los modos de vibración son $3N-5$. Sin embargo, la sola existencia de modos de vibración no es condición suficiente para que una molécula sea activa en el IR.

Estrictamente, la vibración será activa cuando se produzca un cambio en el momento dipolar de la molécula como consecuencia del movimiento de vibración como se observa en la figura mostrada a continuación, lo que constituye la regla de selección del IR. El momento dipolar escalar, α se define como:

$$\alpha = qd \quad (9.3)$$

Donde q es la carga eléctrica total y d la distancia. Por lo tanto, si la distancia d entre dos átomos varía también lo hará α y en consecuencia, tal vibración será activa en el IR.

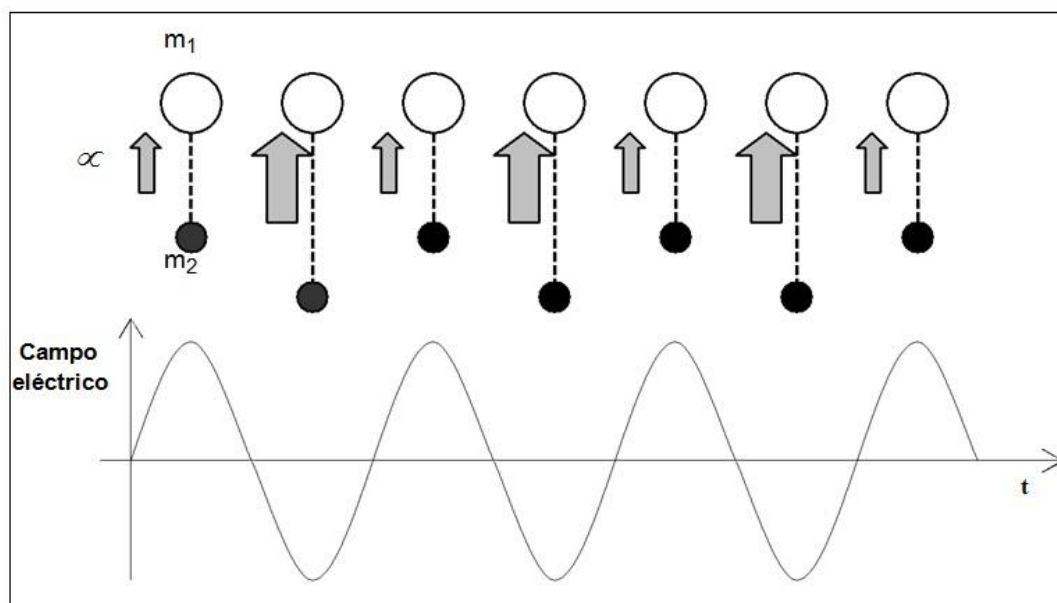


Figura 9.3: Vibración de las moléculas.

Los modos de vibración por tanto dependen de la estructura de la molécula en el espacio y del número de átomos que la forman. Podemos clasificarlos en dos tipos:

- I. Vibraciones de tensión, que producen una variación en la distancia que separa los átomos.
- II. Vibraciones de deformación, en las que se produce un cambio en los ángulos de enlace entre los diferentes átomos.

9.2.2- Características del espectro IR

Como se verá a continuación, pueden existir bandas que no se deban a vibraciones fundamentales. Dos frecuencias fundamentales pueden sumarse generando bandas de combinación, y también pueden aparecer bandas debidas a múltiplos de las frecuencias fundamentales o sobretonos.

En las siguientes tablas se puede ver la posición de las distintas bandas de absorción tanto para componentes orgánicos como inorgánicos.

Tabla 9.1: Frecuencia de vibración de los enlaces.

Tipo de vibración		Frecuencia (cm ⁻¹)	Intensidad
C-H	Alcanos (tensión)	3000-2850	f
	-CH ₃ (flexión)	1450 y 1375	m
	-CH ₂ - (flexión)	1465	m
	Alquenos (tensión)	3100-3000	m
	Alquenos (fuera del plano de flexión)	1000-650	f
	Aromáticos (tensión)	3150-3050	f
	Aromáticos (fuera del plano de flexión)	900-690	f
	Alquino (tensión)	ca. 3300	f
	Aldehídos	2900-2800 2800-2700	d d
C-C	Alquenos	No interpretable	
C=C	Alqueno	1680-1600	m-d
	Aromáticos	1600 y 1475	m-d
C≡C	Alquino	2250-2100	m-d
C=O	Aldehído	1740-1720	f
	Cetona	1725-1705	f
	Ácidos carboxílicos	1725-1700	f
	Éster	1750-1730	f
	Amida	1670-1640	f
	Anhídridos	1810 y 1760	f
	Cloruro ácido	1800	f
C-O	Alcoholes, éteres, ésteres ácidos carboxílicos, anhídridos	1300-1000	f
O-H	Alcoholes, fenoles Libre	3650-3600	m
	Alcoholes, enlace H	3500-3200	m
	Ácidos carboxílicos	3400-2400	m
N-H	Aminas y amidas primarias y secundarias	3500-3100	m
C-N	Aminas	1350-1000	m-f
C=N	Iminas y oximas	1690-1640	d-f
C≡N	Nitrilos	2260-2240	m
X=C=Y	Alenos, quetanos, isocianatos, isotiocianatos	2270-1950	m-f
N=O	Nitro (R-NO ₂)	1550 y 1350	f
S-H	Mercaptanos	2550	d
S=O	Sulfóxidos	1050	f
	Sulfones, cloruros de sulfónidos	1375-1300 y	f
	Sulfatos, sulfoamidas	1200-1140	f
	Fluoruro	1400-1000	f
	Cloruro	800-600	f
	Bromuro, yoduro	<667	f

En resumen, en un espectro IR aparecerán mayor o menor número de bandas dependiendo de:

- a) Los modos de vibración posibles ($3N-6$ ó $3N-5$).
- b) Los cambios en el momento dipolar (regla de selección).
- c) La aparición de bandas de combinación.
- d) La existencia de sobretonos.
- e) La región en la que aparecen las frecuencias fundamentales (si están fuera de $4000-400\text{ cm}^{-1}$ no aparecerán en un espectro de IR medio).
- f) La intensidad de las bandas fundamentales.
- g) Los solapamientos de bandas de frecuencia similar.
- h) La degeneración de los modos de vibración.

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). Las medidas en Transmitancia son útiles cuando se pretende identificar un compuesto correlacionando las bandas del espectro IR de un patrón con la muestra problema. La Transmitancia se define como:

$$T (\%) = 100 I/I_0 \quad (9.4)$$

Donde T es la transmitancia expresada en porcentaje, I es la intensidad de la radiación tras atravesar la muestra e I_0 es la intensidad inicial. La magnitud denominada absorbancia se define como:

$$A = \log I_0/I \quad (9.5)$$

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:

$$A = aLC$$

(9.6)

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.

Existen desviaciones de esta ley a causa de:

- El cambio del índice de refracción del medio y las interacciones intermoleculares que se producen para concentraciones elevadas del analito.
- La formación de enlaces de hidrógeno y equilibrios ácido-base.
- La dependencia de la absorptividad respecto de la longitud de onda, debido a que la instrumentación no permite utilizar radiación monocromática pura.

9.3- ESPECTROFOTOMETROS DE INFRARROJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER

Hasta finales del siglo XX para obtener el espectro IR se utilizaban normalmente espectrofotómetros dispersivos. La revolución tuvo lugar cuando apareció una nueva técnica para este proceso mediante la Transformada de Fourier (FT). Los espectrofotómetros FTIR más modernos y precisos presentan grandes ventajas frente a los dispersivos. La reducción de su coste durante los últimos años ha hecho que desplace por completo a estos últimos.



Figura 9.4: Equipo FTIR utilizado, Jasco 4100.

La obtención del espectro IR con un equipo dispersivo implica la dispersión de un haz de radiación procedente de una fuente mediante un prisma o una red de difracción. La longitud de onda de la radiación que atraviesa la muestra es seleccionada con un monocromador, que deja pasar una estrecha franja de radiación. Para obtener un espectro de absorción es necesario rotar el prisma o la red de difracción, de tal modo que la muestra reciba un estrecho haz de radiación de longitud de onda $\lambda_i \pm \Delta\lambda_i$ diferente para cada punto del espectro (que se corresponde con una posición fija del elemento dispersor) hasta completarlo. Este barrido de λ se traduce en unos tiempos de medida del orden de minutos para la adquisición de un único espectro IR.

Por otro lado, en un espectrómetro FTIR 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. De esta manera se necesitan tiempos de barrido tan pequeños como 1s, lo que supone una excelente eficacia en la obtención de los espectros.

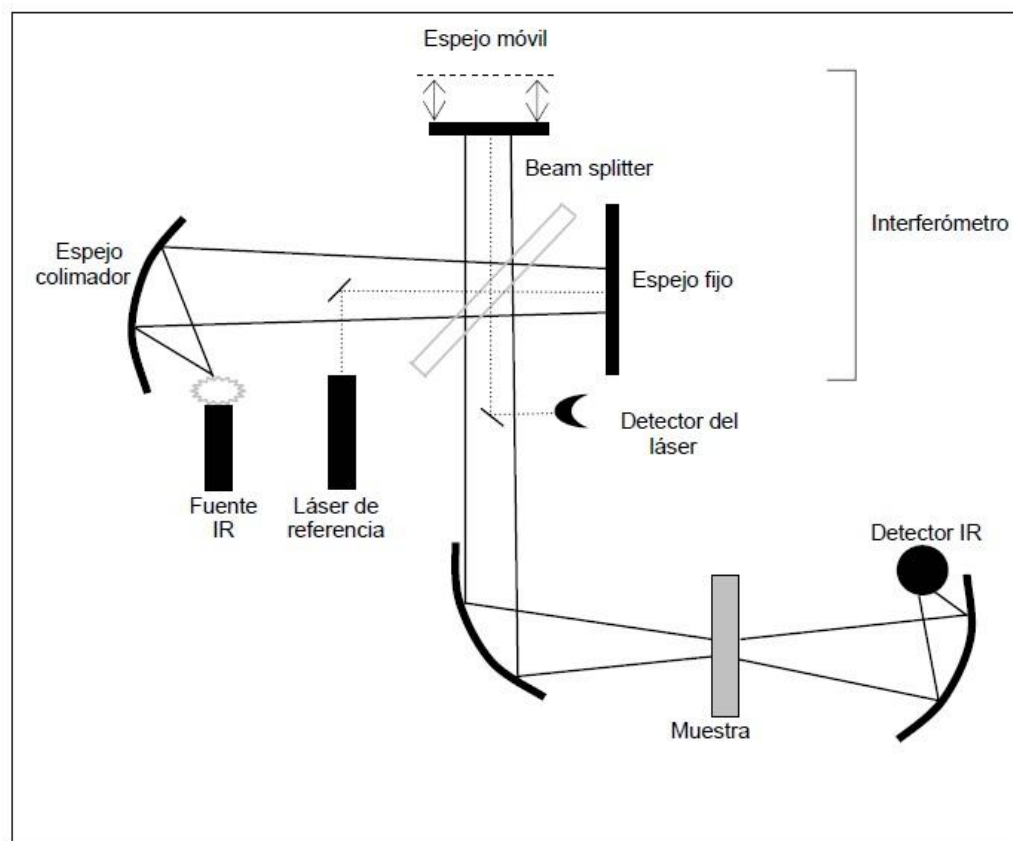


Figura 9.5: Esquema básico de funcionamiento del FTIR.

En la figura anterior (9.5) se describe el esquema básico de los espectrofotómetros FT que utilizan el interferómetro de Michelson, que es el más común de estos equipos. La radiación policromática procedente de la fuente alcanza el “beam splitter” (divisor de haz) del interferómetro y es dividida en dos haces de igual intensidad: uno se refleja en el espejo fijo y el otro en el espejo móvil, de tal manera que al unirse ambos haces de nuevo tras atravesar por segunda vez el “beam splitter”, se produce el fenómeno de interferencias constructivas y destructivas. Al variar la posición del espejo móvil varía la diferencia de camino óptico entre los dos haces de radiación policromática y se obtiene el interferograma. Este es el registro de la señal que llega al detector frente a la diferencia de camino óptico (retardo).

Una vez obtenido el interferograma, el equipo digitaliza los datos y realiza automáticamente la Transformada de Fourier. El interferograma de una radiación monocromática es una función sinusoidal, que se puede expresar como coseno. El interferograma de una radiación policromática equivale a la suma de las funciones coseno de cada radiación monocromática que la compone. Mediante la FT se consigue

convertir esta función sinusoidal de señal frente a camino óptico en otra función sinusoidal de señal frente a longitud de onda o frecuencia. El algoritmo matemático FFT (Fast Fourier Transform) fue desarrollado por Cooley y Turkey en 1965 y permite realizar la computación de la FT en un brevísimo lapso de tiempo.

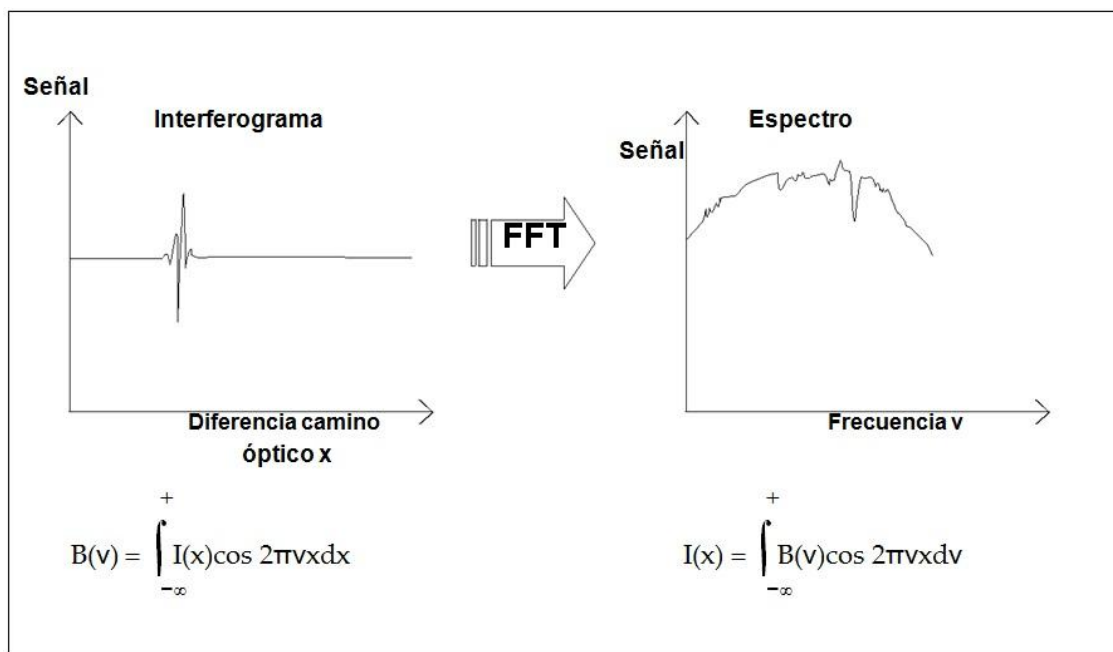


Figura 9.6: Esquema funcionamiento algoritmo FFT.

La resolución del espectro depende del espaciado de las frecuencias proporcionado por la FT, que está determinado por el recorrido del interferómetro. Las frecuencias utilizadas en una FT son las que ajustan un número exacto de ciclos en la diferencia óptica máxima del interferómetro. La separación de dos frecuencias es la inversa de la diferencia máxima de camino óptico expresada en cm. Así pues, una resolución de 1 cm^{-1} requiere una diferencia de camino óptico de 1 cm, siendo además constante en todo el espectro. No obstante, en la práctica, la resolución efectiva es ligeramente diferente a causa de las pequeñas desviaciones de los haces producidas al reflejarse en los espejos. Este problema se controla incorporando una apertura Jacquinot que reduce estas desviaciones hasta un valor mínimo. A pesar de la disminución de la energía que alcanza la muestra y el detector, inherente al uso de este dispositivo, para una resolución determinada la intensidad de radiación que alcanza el detector es mayor en un espectrómetro FT que en uno dispersivo con rendija rectangular como monocromador. Este hecho se conoce como ventaja Jacquinot y es el motivo de la mayor sensibilidad de los equipos FT frente a los dispersivos.

La escala del interferograma se establece mediante la señal producida por un láser He-Ne de λ perfectamente definida (632,8 nm) que se mide con un segundo detector. Al ser radiación monocromática produce una señal sinusoidal de periodo igual a la λ del láser, siendo la variable independiente el desplazamiento del espejo. En cada punto con señal 0 del interferograma de este láser de referencia se mide la señal de la radiación del haz IR. Así se escala el interferograma con una precisión mucho mayor que la conseguida con espectrómetros dispersivos, lo que se conoce como ventaja Connes.

Con el objetivo de mejorar la relación señal/ruido, los espectrofotómetros FTIR promedian una serie de barridos (N) obtenidos sucesivamente en las mismas condiciones. La relación señal/ruido depende de N y, por tanto, se puede aumentar incrementando el número de barridos acumulados por cada espectro obtenido. Esta relación señal/ruido es mayor para un espectrofotómetro FTIR que para uno dispersivo, lo que se conoce como ventaja Fellgett multiplex, debido a que se registran todas las frecuencias del espectro al mismo tiempo.

Por otro lado, como el espejo móvil del interferómetro realiza el recorrido completo para cada barrido y tiene que volver a la posición inicial antes de llevar a cabo el siguiente barrido en un tiempo no despreciable, es necesario realizar una corrección de fase para sumar adecuadamente los diferentes barridos obtenidos, operación que se realiza antes de la transformación, aunque existen equipos más sofisticados que solucionan este problema con dos detectores para la señal procedente del láser de referencia.

La señal sinusoidal del interferograma es finita, al ser finito el recorrido del espejo móvil del interferómetro. Esto implica que la función generada por FT tenga una forma característica como se muestra en la figura.

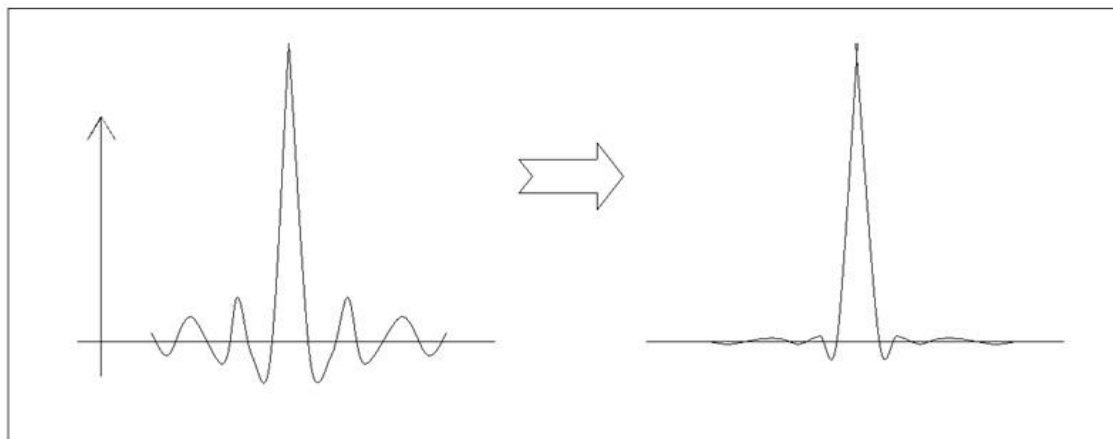


Figura 9.7: Esquema del efecto de la apodización sobre la señal obtenida mediante FFT.

Para mejorar su aspecto, se aplica la denominada apodización, consistente en multiplicar el interferograma por una función especial, cuyo efecto es el de alisar la función generada. Existen diversas funciones de apodización (Triangular, Boxcar, Blackmann-Harris, Happ-Genzel...).

9.3.1- Materiales de la celda de medida

Los materiales utilizados habitualmente para las celdas de medida por transmisión en el IR son KBr y NaCl que permiten aplicaciones en la zona de la huella dactilar. Otros materiales como el ZnSe y CaF₂ ofrecen una mayor resistencia pero limitan las posibilidades de trabajo en la zona de menores números de onda. Se utiliza un tipo de material u otro en función de las características químicas de la muestra y la zona del IR que se pretende utilizar en el análisis.

Las disoluciones acuosas son incompatibles con las celdas de cristales higroscópicos o solubles en agua, como el NaCl o KBr. Los ácidos fuertes son especialmente incompatibles con el ZnSe, puesto que reaccionan formando seleniuro de hidrógeno, un compuesto muy tóxico, y provocan la destrucción física de la celda.

A continuación se muestra en la imagen 9.8 la celda que se han utilizado a lo largo de este trabajo. Se trata de una cubeta de espesor fijo de ZnSe.



Figura 9.8: Celda de medida utilizada para el proyecto.

9.3.2- Modos de medida

La espectroscopia IR permite la obtención de espectros de una gran variedad de materiales. En ocasiones es necesario obtener el espectro del material en su forma original, ya sea líquido, sólido o gas, simple o complejo, químicamente inerte o muy reactivo. Existen varias opciones para conseguir espectros útiles de una muestra en su forma original. Podemos considerar los siguientes modos de medida:

- Medidas por Transmisión.
- Medidas por Reflectancia.
- Medidas por Fotoacústica.

En nuestro proyecto usamos la transmisión como modo de medida, por lo que vamos a explicar brevemente en qué consiste.

9.3.3- Medida por transmisión

En las medidas por transmisión, el haz de radiación IR atraviesa la muestra y alcanza el detector. Parte de la radiación es absorbida por la muestra, de tal modo que el detector recibe una intensidad de radiación menor que la inicial.

Para la obtención de los espectros de esta forma a partir de la muestra directa, los sólidos se dispersan en un líquido que se coloca entre las dos ventanas de la celda.

La obtención de espectros de gases, al ser muy baja su concentración, requiere celdas con paso óptico mucho mayor, de varios centímetros. Para el análisis de gases a nivel de traza, se utilizan celdas de múltiples reflexiones, que aumentan considerablemente el paso óptico sin aumentar el tamaño de la celda y, por tanto, reducen el volumen de muestra requerido para obtener medidas adecuadas.

10- QUIMIOMETRIA

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.

Con el avance de las técnicas de análisis, el número de datos que se pueden obtener ha aumentado en gran medida, por tanto la quimiometría se ha convertido en un instrumento fundamental para poder dar un significado a los resultados obtenidos.

En definitiva entendemos como quimiometría a la disciplina química que relaciona métodos estadísticos y matemáticos de análisis con resultados experimentales de variables químicas, con el fin de seleccionar y planificar procedimientos óptimos de experimentos (diseño experimental) o extraer la máxima información química posible de un sistema otorgando resultados cualitativos y/o cuantitativos, a través del uso simultáneo de un alto número de variables.

La aplicación de métodos quimiométricos en diversos campos de la ciencia y tecnología, está siendo cada vez más frecuente y necesaria; siendo ejemplos de ello las crecientes aplicaciones en la industria farmacéutica, la industria de alimentos, la industria forestal, la química forense, la biotecnología, la química teórica, entre otros.

Todas las técnicas quimiométricas utilizan el análisis multivariante de datos, que permite obtener modelos de clasificación o calibración, los cuales sirven para la futura predicción de clases o para la predicción cuantitativa de las variables analizadas en una muestra. Muchos métodos de análisis multivariante de datos, son especialmente útiles en el caso de la espectroscopia.

Los datos del análisis multivariante se pueden organizar en tablas o matrices de datos. Los objetos (muestras) van en las filas y las variables en las columnas. Para los químicos, los objetos corresponden a compuestos químicos y las variables de medida corresponden a alguna propiedad química de estos compuestos.

La figura 10.1 muestra como los espectro de infrarrojos son organizados en una matriz de datos. En este caso, cada valor de absorbancia a una determinada longitud de onda es un elemento de una fila de la matriz. Así, cada fila de la matriz tiene una muestra de espectro.

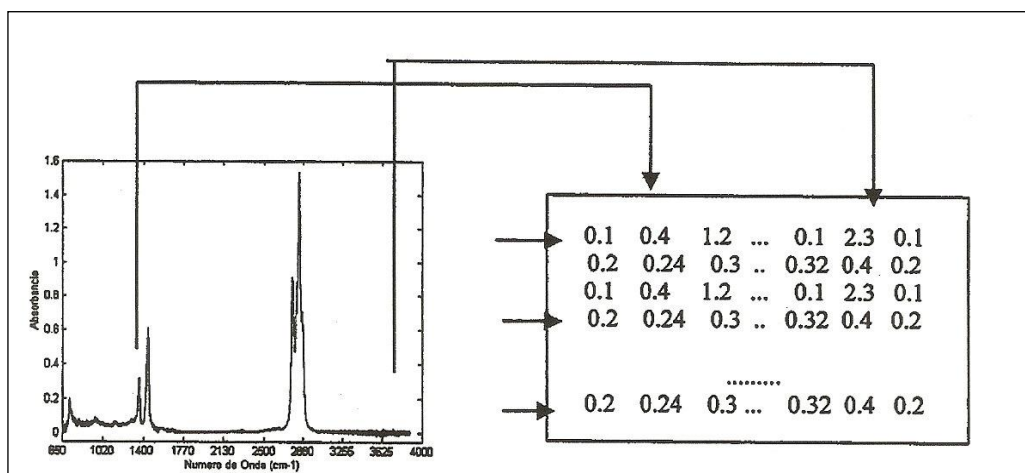


Figura 10.1: Esquema de obtención de datos a través del espectro infrarrojo.

En este proyecto se utiliza 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 nos permite crear una serie de modelos de calibración multivariante para predecir el valor de estas variables en las muestras problema.

10.1- CONSTRUCCION DE MODELOS DE CALIBRACIÓN MULTIVARIANTE

El objetivo de los modelos de calibración multivariante es establecer una serie de modelos capaces de predecir el valor de una propiedad estudiada para muestras nuevas de las que hemos obtenido su señal analítica, en este proyecto mediante espectroscopía FTIR.

Para que las predicciones sean fiables, los modelos obtenidos han de ser robustos, para lo cual deben de seguirse las etapas descritas a continuación.

1- Definición de un conjunto de calibración o conjunto de entrenamiento (“training set”).

Conocemos de este conjunto la propiedad a determinar, es representativo del sistema de estudio y ha de permitir realizar predicciones futuras sobre un conjunto nuevo de muestras.

El conjunto de calibración para realizar el análisis cuantitativo de una especie debe ser representativo de todo el intervalo de concentraciones, así como, de las posibles

interferencias y otros componentes presentes en las muestras, aunque no vayan a ser determinados. Se deben considerar tanto las fuentes de variación químicas como las físicas (origen de las muestras, tratamientos recibidos...), las cuales pueden afectar al espectro registrado.

2- Registro de la información analítica.

En el proyecto que nos concierne, esta información es espectrofotométrica, obtenida a partir de los espectros de absorción mediante espectroscopía FTIR.

3- Pretratamiento de datos.

En esta etapa, se minimizan las contribuciones no deseadas presentes en la señal analítica que disminuyen la reproducibilidad y pueden provocar que el sistema presente comportamientos que darían lugar a estimaciones erróneas de los parámetros deseados. Los pretratamientos utilizados en el proyecto de la memoria se detallan en el apartado siguiente.

4- Selección del modelo.

Establece la relación más simple posible entre la propiedad a determinar y la señal analítica. Esto, en muchas situaciones, implica un estudio complejo de la matriz de datos analíticos obtenidos, ya que no siempre es necesaria la utilización de toda la información registrada.

En este proyecto vamos a realizar 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.

Con el modelo construido y validado, se calcula la propiedad estudiada en nuevas muestras a las que, previamente, se ha registrado la señal analítica.

10.2- PRETRATAMIENTO DE DATOS

Junto con la contribución del analito a la señal, se encuentran componentes o efectos no deseados, los cuales, de una manera genérica, son denominados ruido. Este ruido puede ser un ruido no estructurado, aleatorio, o bien un ruido estructurado fruto de interferencias químicas y/o físicas.

Además, no siempre el instrumento responde linealmente a los cambios de concentración del analito por lo que la calidad de la señal puede ser deficiente. Existen bastantes tratamientos matemáticos que se pueden aplicar antes de intentar hallar la relación señal-concentración para mejorar la calidad de los datos.

- Suavizado.

La aplicación de técnicas de suavizado tienen el objeto de reducir matemáticamente el ruido aleatorio que acompaña a la señal analítica.

Este suavizado consiste en interpolar un polinomio de grado n cada serie de m puntos de la señal, de forma que el valor de la respuesta en cada punto se reemplaza por una combinación lineal de los puntos vecinos. Este método, al requerir el uso de $2m+1$ valores para el cálculo de cada valor de la señal corregida, provoca el truncamiento del espectro en sus extremos, perdiendo $2m+1$ valores en cada aplicación.

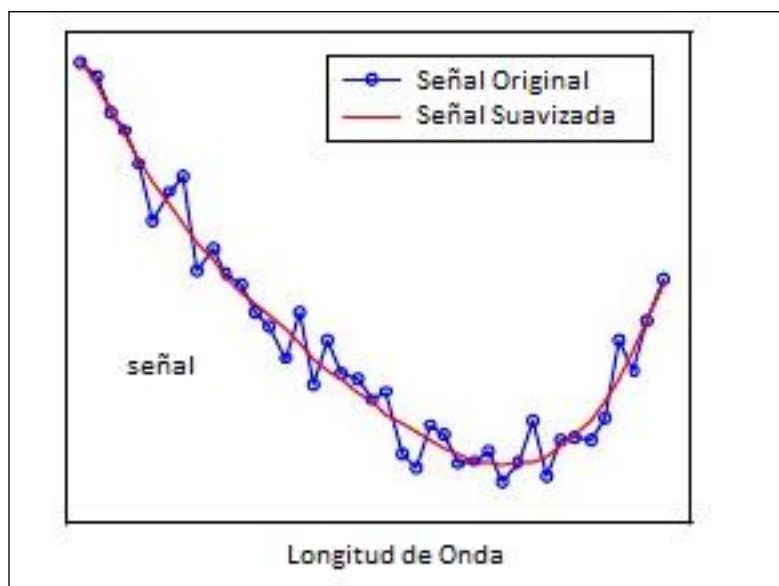


Figura 10.2: Método de suavizado.

Además del suavizado se han utilizado otros tratamientos como la eliminación de agua y CO_2 . Para los cuales se realizan acciones en distintas zonas del espectro. En el caso del agua se trabaja en los rangos $1200\text{-}2100$ y $3170\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$, mientras que para el CO_2 los intervalos afectados son $625\text{-}715$ y $2225\text{-}2420\text{ cm}^{-1}$.

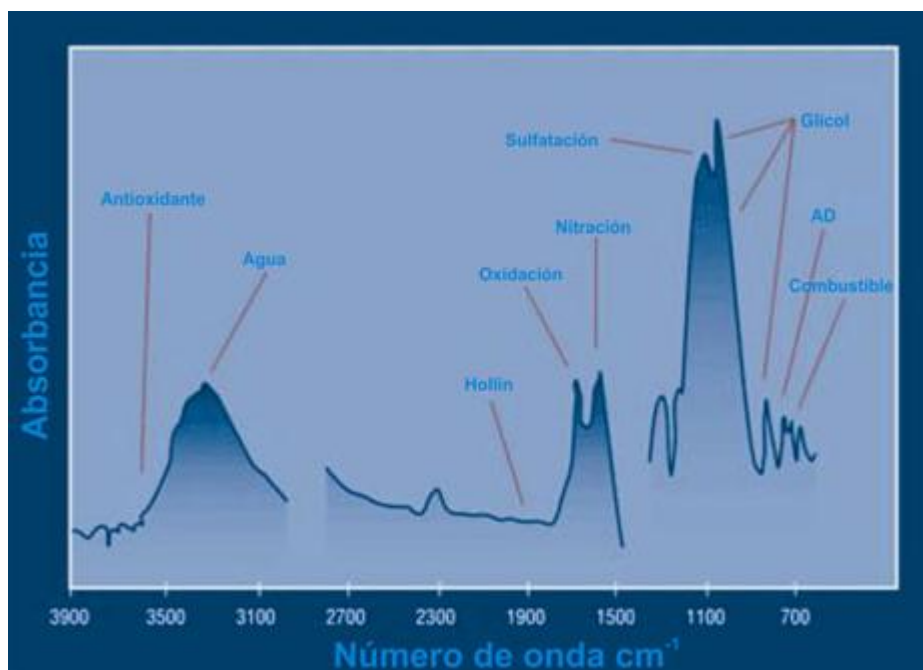


Figura 10.3: Algunas zonas representativas del espectro de absorción.

10.3- RECONOCIMIENTO DE PATRONES

Los problemas de clasificación son muy comunes en la ciencia e ingeniería. El reconocimiento de patrones se produce, cuando a partir de un conjunto de entrenamiento, es decir, un conjunto del cual se conoce la categoría al que pertenece cada muestra, se derivan las reglas de clasificación, basado en las mediciones de las variables de cada especie. En algunos casos no se tiene un conjunto de entrenamiento, es decir, aún no está disponible la información suficiente sobre el sistema, para predecir el número de categorías esperado en un grupo de muestra. Este es el caso de la clasificación de los lubricantes. Aquí, se utiliza el conocimiento de las normas, que es una forma de aprendizaje no supervisado.

Uno métodos de reconocimiento de patrones no supervisado es el análisis por componentes principales (PCA).

10.4- ANALISIS POR COMPONENTES PRINCIPALES

El análisis en componentes principales (PCA) se aplica en química con diferentes finalidades entre ellas cabe destacar la clasificación de muestras y la reducción en la dimensionalidad de los datos, siendo éste el paso previo de muchos métodos multivariantes de análisis de datos.

En la técnica multivariante PCA, un número elevado de variables, más o menos correlacionadas, son transformadas en un número inferior de variables ortogonales (no correlacionadas) y que contienen la información principal del sistema, eliminando la información redundante o reduciendo la contribución del ruido, es decir, trata de definir a partir de un conjunto inicial de variables (observables), otro conjunto de variables (no observables). Estas variables nuevas se obtienen por combinación lineal de las variables originales, pero no aparecen correlacionadas entre sí, siendo posible de este modo extraer de ellas una información discriminada de algunas características del sistema de estudio.

El objetivo de la PCA es transformar datos complejos para que la información más relevante e importante se convierta en algo más fácil de visualizar. Para ello, la matriz original X , que es una matriz donde los datos químicos multivariantes llamados objetos

(por ejemplo, los compuestos químicos) se disponen en filas y las variables (concentración, pH, etc.) en columnas. La matriz original se aproxima a dos matrices más pequeñas - la matriz de scores (T) y la matriz de pesos (P), además de una matriz de residuos (R) que indica la parte no modelada como se muestra en la figura.

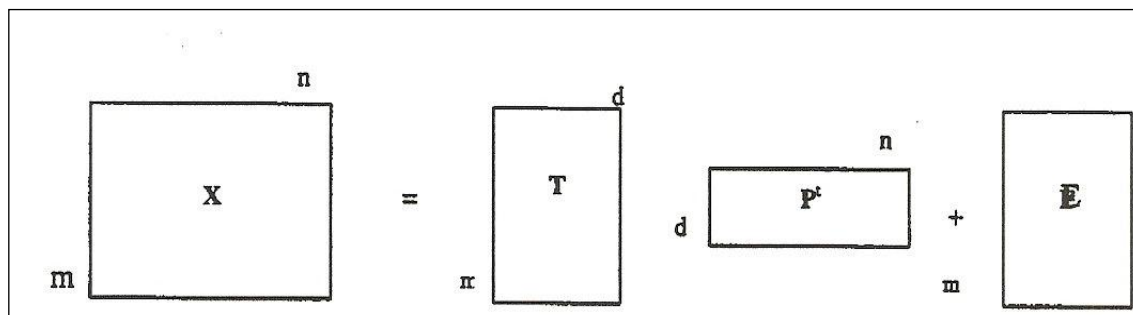


Figura 10.4: Esquema PCA.

En este caso, X , que es la matriz original que consiste en m filas (objetos) y n columnas (variables); T es la matriz de scores con m filas y d columnas (número de componentes principales); P es la matriz de pesos con n columnas y d filas y E es la matriz de residuos con m líneas y n columnas.

Geoméricamente, el PCA es un cambio en la dirección y dimensionalidad de los ejes, como se muestra en la figura 10.5. Busca las direcciones ortogonales que explican la máxima variabilidad de las muestras y las utiliza como nuevos ejes de coordenadas llamados componentes principales (PCs) para representarlas. El primer componente principal es la dirección que explica la máxima variabilidad; el segundo se escoge de tal forma que sea perpendicular al primero y que explique la máxima variabilidad una vez extraída la explicada por el primer componente principal, y así sucesivamente. Para poder definir estos nuevos ejes se utilizan sus loadings que son los cosenos de los ángulos que forman con los ejes antiguos. Los scores son las coordenadas de las muestras en estos nuevos ejes.

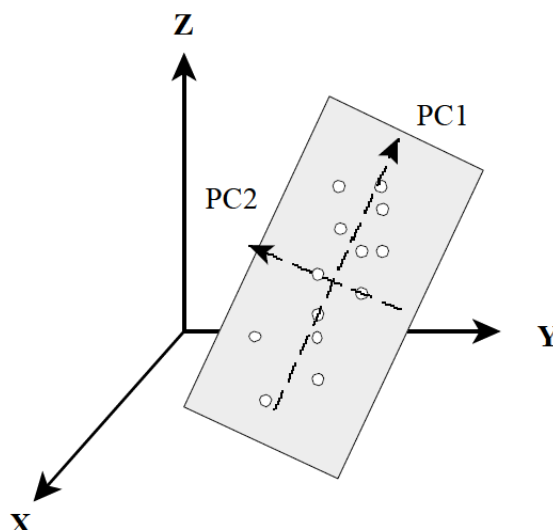


Figura 10.5: Cambio de dirección de los ejes.

Los diferentes componentes principales no contienen la misma información. Los primeros describen la fuente de variación más importante de los datos, que se puede asociar a la información más relevante.

Las nuevas coordenadas (que pueden ser denominadas factores, componentes principales o variables latentes) son combinaciones lineales de las variables originales. Por ejemplo, los resultados del primer componente principal se definen por:

$$t_{11} = x_{11}p_{11} + x_{12}p_{21} + \dots + x_{1n}p_{n1} \quad (10.1)$$

$$t_{21} = x_{21}p_{11} + x_{22}p_{21} + \dots + x_{2n}p_{n1} \quad (10.2)$$

$$t_{m1} = x_{m1}p_{11} + x_{m2}p_{21} + \dots + x_{mn}p_{n1} \quad (10.3)$$

El análisis de componentes principales es muy útil para la interpretación de datos multivariantes, Por un lado, la representación de los scores permite establecer relaciones entre las muestras, permitiendo así la detección de muestras discrepantes y agrupaciones. Por otra parte, los pesos permiten comparar y estudiar la influencia de las distintas variables.

Éste método, se aplica extensamente en el control de calidad de materias primas, en productos acabados y durante el proceso de producción de los productos. Los ingenieros de procesos industriales aplican PCA por ejemplo, en la detección de fallos durante la operación de procesos.

Resumiendo, se puede decir que el conjunto de datos X , que estaba descrito por variables correlacionadas, en este momento está definido por un nuevo conjunto de variables, llamadas componentes principales, que son variables no correlacionadas entre sí, en un nuevo sistema de ejes ortogonales.

10.5- CALIBRACION MULTIVARIANTE

Entre los métodos quimiométricos que mayor éxito han tenido en las aplicaciones industriales se encuentran los dirigidos a cuantificar (calibración multivariante).

Con la calibración multivariante se facilita el análisis de superposición de señales, determinaciones simultáneas, la optimización del control de calidad, etc. Entre los diferentes métodos de regresión multivariante, en este proyecto vamos a utilizar la regresión lineal por mínimos cuadrados parciales (PLS) (Wold, H., 1975) y la regresión por componentes principales (PCR) (Hotelling, 1965).

10.5.1- Regresión por componentes principales (PCR)

Para PCR, la técnica de calibración consta de dos pasos: El análisis de componentes principales sobre toda la matriz X , mencionado en el apartado anterior. Este análisis genera un conjunto de vectores ortogonales no relacionados, componentes principales o scores (coordenadas en los nuevos ejes), y la nueva matriz de datos centrados.

La nueva matriz de datos centrados puede escribirse:

$$X = TP^T + E \quad (10.4)$$

Donde T es la matriz de los scores de los A componentes principales más dominantes, P^t la correspondiente matriz de loadings y E la matriz de residuos que representa el ruido o la información no relevante.

El segundo paso consiste en realizar una regresión lineal múltiple entre las nuevas variables obtenidas y el parámetro de referencia Y (propiedad) que se desea modelar. Si bien este modelo maximiza la varianza, no maximiza la calidad de los resultados de la predicción de los parámetros modelados en muestras desconocidas.

$$Y = TB + E \quad (10.5)$$

Donde T es la matriz de los scores, B es la matriz de los coeficientes y E los residuos.

Uno de los principales problemas con PCR es que los componentes principales escogidos que mejor representan la matriz de los datos, X, pueden no ser los óptimos para la predicción de las propiedades de los analitos que queremos determinar (Joliffe, 1982; Sutter, 1992). Por este motivo se han desarrollado otras técnicas de calibración que intenta concentrar el máximo poder predictivo en los primeros componentes principales como es el caso de la regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS).

10.5.2- Regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS)

Esta técnica ha sido utilizada para el análisis cuantitativo y a menudo es capaz de dar forma a variaciones no lineales.

La diferencia con el PCR es que se intenta que los primeros componentes contengan la mayor información para la predicción de la matriz Y. Para ello, durante la etapa de calibración, el algoritmo PLS utiliza tanto la información contenida en la matriz de datos (X) como la información contenida en la matriz de la propiedad a determinar (Y), obteniéndose unas variables auxiliares llamadas variables latentes, factores o

componentes que tienen gran parecido a los componentes principales que se hallan a partir de un PCR.

Antes de realizar la descomposición en factores, las matrices X e Y se centran o autoescalan como en el caso del PCA. Cada una de las matrices se descompone simultáneamente en una suma de A factores de forma que:

$$X = TP^T + E = \sum_{i=1}^a t_i p_i^T + E \quad (10.6)$$

$$Y = UQ^T + F = \sum_{i=1}^a u_i q_i^T + F \quad (10.7)$$

Donde T es la matriz de scores, P la de loadings y E la matriz de residuales para la matriz de datos (matriz X); U es la matriz de scores, Q la matriz de loadings y F la matriz de residuales para la matriz de la propiedad a determinar (matriz Y). En este caso, los loadings no coinciden exactamente con la dirección de máxima variabilidad de las muestras como en el caso de PCA, ya que están corregidos para obtener la máxima capacidad predictiva para la matriz Y.

La descomposición de ambas matrices no es independiente, sino que se realiza de forma simultánea, estableciéndose una relación interna entre los scores de los bloques X e Y de forma que para cada componente “a”, se cumpla que:

$$\hat{u}_a = b_a t_a \quad (10.8)$$

Donde el símbolo $\hat{}$ indica que es un valor calculado y b_a es el coeficiente de regresión para cada uno de los componentes.

A partir de aquí se calcula el valor de Y utilizando la relación interna \hat{u}_a ,

$$Y = TBQ^T + F \quad (10.9)$$

Donde B es la matriz de los regresores b_a , de dimensiones (a x a), y F la matriz de los residuales de Y.

En el caso de calcular una sola propiedad de la matriz Y el algoritmo recibe el nombre de PLS1 y si se determinan simultáneamente varias propiedades recibe el nombre de PLS2. Una vez establecido el modelo de calibración se puede realizar la predicción de la propiedad modelada en un nuevo conjunto de muestras según la siguiente expresión:

$$y_i^T = \hat{b}_o^T + x_i^T \hat{B} \quad (10.10)$$

Siendo x_i el vector que define la señal analítica de la muestra, y_i el vector de concentraciones o propiedades a determinar, y b_o^T un vector que permite realizar la predicción de una muestra sin necesidad de descomponerla en matrices de scores y loadings.

10.5.3- PCR frente a PLS

En el caso de PCR elegimos los componentes principales que explican lo mejor posible la variación de la matriz de datos X. Sin embargo, nada nos garantiza que los componentes principales elegidos por explicar de forma óptima las variaciones en X sean relevantes para la predicción de la matriz Y.

Aquí es donde entra en juego el PLS, ya que incorpora información de Y a la hora de elegir los componentes principales. De esta forma no elegimos la proyección que

mejor describe X, sino la que mejores resultados de tanto para X como para la matriz Y que se va a predecir.

10.6- ELECCION DEL NUMERO OPTIMO DE COMPONENTES PRINCIPALES

La elección del número de componentes principales (PCs) o factores que configura el modelo óptimo es el punto clave en la utilización de cualquier técnica de calibración que realice una reducción de variables. Se han propuesto diferentes técnicas para deducir el número de PCs que se basan, por norma general, en el análisis del error de predicción al utilizar distinto número de componentes principales.

En nuestro caso a la hora de seleccionar el número óptimo de factores tenemos dos opciones. Por un lado representar el coeficiente de correlación frente al número de PCs y usar el número de componentes que nos den el máximo coeficiente de correlación.

Por otro lado podemos trabajar con el RMSEP “Root mean squared error of prediction”, es decir, la raíz cuadrada del error medio de predicción. En este caso lo que buscamos es el error mínimo al representar el RMSEP frente al número de factores.

Deben de coincidir el número óptimo de factores en ambos casos puesto que estamos estudiando lo mismo. La mayor correlación se da cuando tenemos un menor error, por lo tanto es lógico pensar que debemos de obtener el mismo número de PCs en ambos casos.

Se parte de la idea de que el error disminuye al aumentar el número de PCs, ya que se modela cada vez mejor el sistema. Aunque es una idea razonable, el hecho de utilizar únicamente un número limitado de muestras (como máximo todas las presentes en el conjunto de calibración) hace que el método esté sujeto a un cierto error y tenga el peligro de generar un cierto sobreajuste de los datos. A medida que el error disminuye aumenta el coeficiente de correlación, por lo tanto para la correlación sucede lo mismo pero en el sentido opuesto.

En algunos casos se prefiere utilizar el primer mínimo local que aparece en la representación del RMSEP frente al número de PCs, o el primer máximo local en la

representación del coeficiente de correlación frente al número de PCs. En este caso puede producirse un subajuste de los datos.

10.7- IDENTIFICACION DE MUESTRAS ANOMALAS

Una de las ventajas de los métodos multivariantes sobre los tradicionales univariantes, es la capacidad que tienen de detectar la observación u observaciones inconsistentes con el resto de datos.

Las anomalías representan en general, muestras que son muy diferentes o que tienen grandes errores cuando se comparan con la mayoría de datos. Así, la identificación de estos elementos se convierte en algo esencial el proceso de calibración. De lo contrario, los modelos resultantes no serán muy representativos. Estas anomalías se pueden encontrar también en el proceso de validación.

Las anomalías pueden ser debidas a varias razones: errores instrumentales, experimentales, la presencia de compuestos químicos de diferentes composiciones, etc. Éstas, se pueden encontrar en las muestras, en las variables y en la relación entre las muestras y las variables.

Durante las últimas décadas, se han desarrollado métodos estadísticos robustos en busca de la identificación y el reconocimiento automático de anomalías. Sin embargo, estos procedimientos deben tomarse con cautela. Algunas veces, la presencia de muestras diferentes a las demás no representa una anomalía. Esto puede incluir información que no se encuentra en otros datos y, por tanto, su presencia contribuirá en gran medida al desarrollo del modelo.

10.8- VALIDACION DEL MODELO

La parte fundamental de la regresión es comprobar su validez, es decir, si el modelo es capaz de predecir correctamente o con un pequeño margen error los valores de las nuevas muestras.

La validación consiste en el análisis de un grupo de muestras independientes al utilizado en la calibración. De este modo se comprueba que no existe un error

sistemático entre las predicciones que realiza el modelo y los valores proporcionados por el método de referencia. Es importante también conocer el grado de concordancia entre las predicciones del modelo y los valores del método de referencia.

10.8.1- Test de ausencia de sesgo

La presencia de error sistemático se comprueba mediante una regresión lineal entre las propiedades reales medidas por el método de referencia y las propiedades predichas por el modelo multivariante.

Si no existe error sistemático el resultado de esta regresión debería dar una recta de pendiente (b_1) igual a 1 y ordenada (b_0) igual a 0. Debido a la existencia de los errores aleatorios se obtendrán valores de b_1 y b_0 ligeramente diferentes a los esperados.

El test conjunto de la pendiente y la ordenada en el origen comprueba si hay diferencia significativa entre los valores de b_1 y b_0 encontrados y los valores esperados (1 y 0).

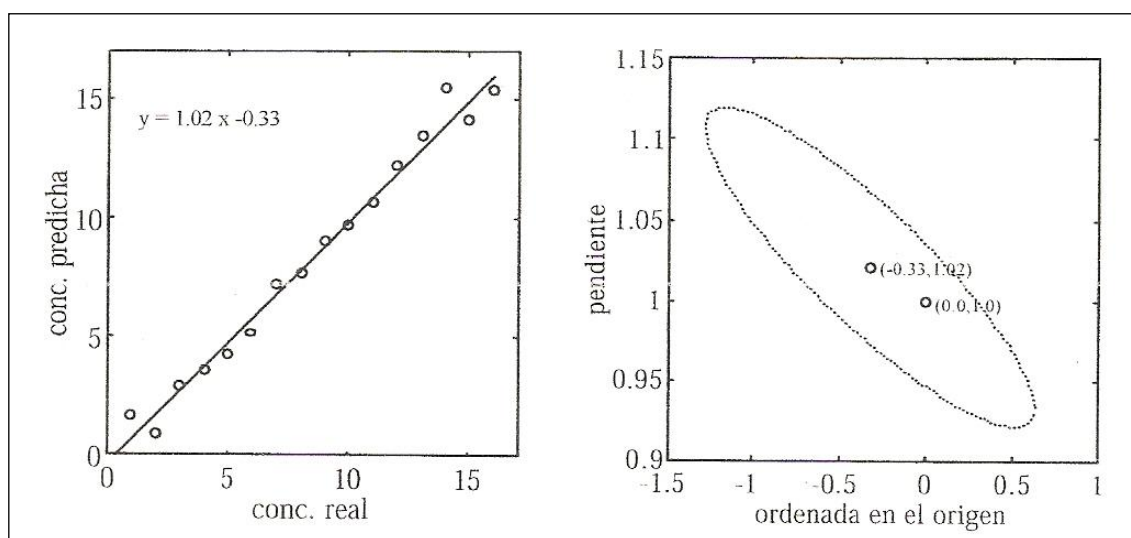


Figura 10.6: Esquema test de ausencia de sesgo.

10.8.2- Evaluación de la capacidad predictiva del modelo

El objetivo de la calibración es obtener unos parámetros de regresión que permitan calcular la concentración en futuras muestras de forma que, para cada muestra i y analito j , el residual de la concentración, f_{ij} , sea el menor posible.

$$f_{ij} = y'_{ij} - y_{ij}$$

(10.11)

Donde y'_{ij} es la concentración calculada, y_{ij} es la concentración obtenida por el método de referencia.

Se desea minimizar algún tipo de error medio de predicción para la población a la que se aplicará la calibración, como el RMSEP. El valor de RMSEP proporciona una estimación de la exactitud del modelo. Este parámetro proporciona una estimación del error que se comete al predecir muestras futuras.

$$RMSEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{m_p} (y'_{ij} - y_{ij})^2}{m_p}}$$

(10.12)

Donde m_p es el número de muestras de predicción.

11- PARTE EXPERIMENTAL

El proyecto que nos ocupa tiene su base en dos aspectos diferentes. Por un lado la problemática en el cálculo del contenido de insolubles a través de la norma que rige su análisis, la IP 316/93(05), como se explicó en capítulo 7. Por otro lado, el uso incorrecto de la espectroscopía infrarroja mediante FTIR para la determinación de los mismos.

Lo que vamos a hacer es proponer un nuevo método que evita los problemas de la norma y a su vez mejora la calidad de los resultados con respecto al método FTIR hasta ahora usado.

Nuestra aportación se trata de un análisis FTIR apoyado en la quimiometría mediante la regresión por componentes principales (PCR) y también mediante los mínimos cuadrados parciales (PLS).

Vamos a centrar nuestro estudio en un tipo de aceite lubricante muy usado en motores diesel de pistón directo que trabajan con combustible residual. Su alcalinidad es intermedia (BN entre 15 y 40), asegurando la correcta detergencia y dispersancia de la materia insoluble que aparezca en la combustión.

Del mismo modo se ampliará el método quimiométrico para el cálculo del BN del aceite lubricante, es decir, un análisis alternativo a la norma usada, IP 276/95(2004).

11.1- MUESTRAS ANALIZADAS

Se ha seleccionado un conjunto de 19 muestras de los aceites lubricantes especificados anteriormente para este estudio.

Previo al análisis se han realizado una serie de pretratamientos que nos facilita el software con el fin de mejorar la calidad de los resultados.

En el caso de los insolubles se toma como análisis de referencia la norma IP 316/93(05). En el capítulo 7 se describe la norma así como la problemática que presenta.

Por otro lado, para el caso del BN se toma como referencia la norma IP 276/95(2004).

Tabla 11.1: Muestras utilizadas para el estudio.

MUESTRA	% INSOLUBLES (IP 316/93(05))	BN mgKOH/g (IP 276/95(2004))
1	0,87	27,91
2	0,84	23,05
3	0,93	25,13
4	0,9	27,84
5	1,48	39,15
6	1,44	37,61
7	0,66	24,68
8	1,12	30,09
9	3,84	21,34
10	1,01	28,29
11	0,71	37,74
12	1,47	24,4
13	1,7	36,94
14	0,9	34,97
15	0,05	32,8
16	2,1	22,98
17	2,98	17,97
18	0,29	28,72
19	1,25	30,63

En la siguiente imagen se puede observar el espectro infrarrojo del conjunto de muestras analizadas.

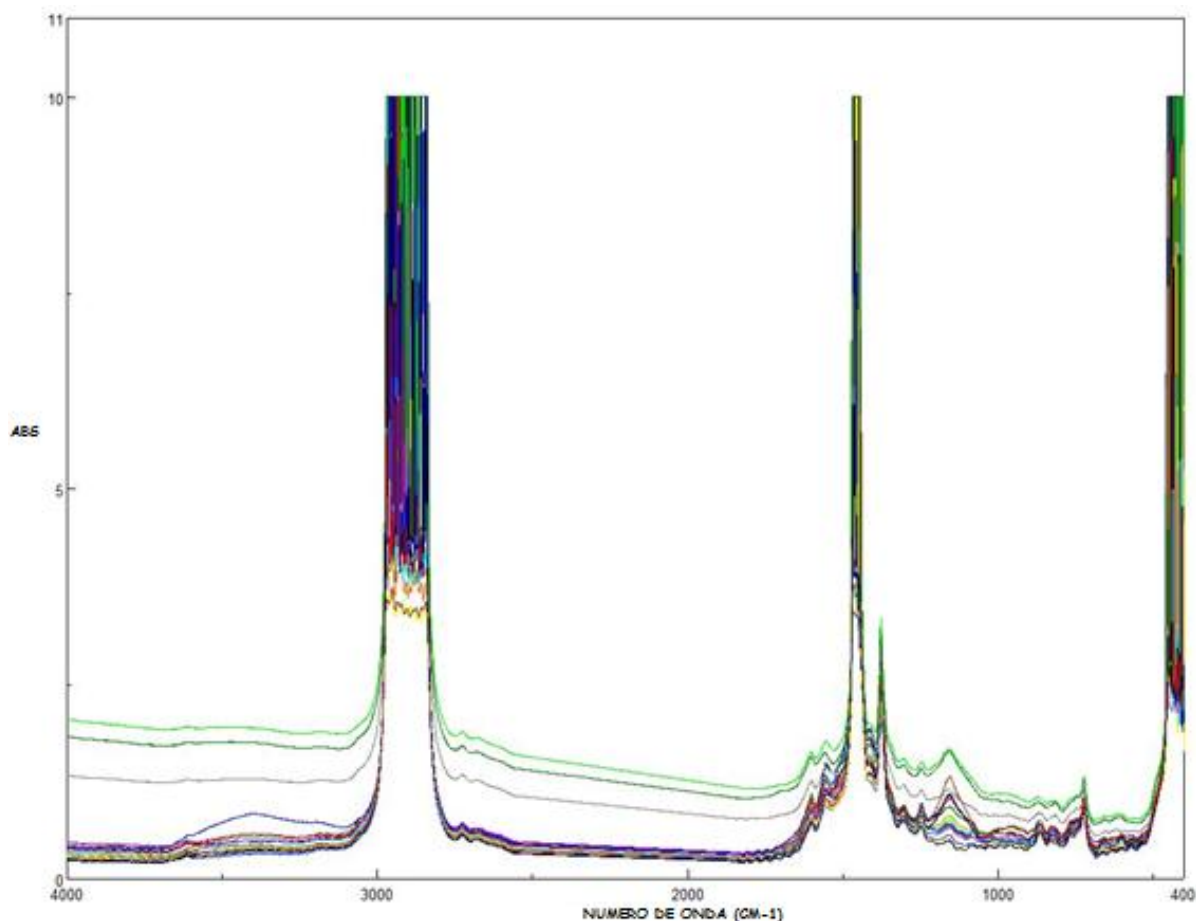


Figura 11.1: Imagen de todos los espectros infrarrojos de absorción superpuestos.

11.2- PORCENTAJE DE INSOLUBLES

11.2.1- Altura de pico

Hasta el momento la problemática con la norma IP 316 se ha resuelto mediante un método espectroscópico basado en relacionar el contenido de insolubles con la altura de pico encontrada a 2000 cm^{-1} .

Como bien se ha explicado en el capítulo 8, cada enlace tiene una única vibración característica a un determinado número de onda. En esto se basa la relación del contenido de insolubles con los 2000 cm^{-1} dado que en este número de onda no se produce vibración de ningún enlace. Esto quiere decir que cualquier variación en la altura de este pico va a deberse a la materia carbonosa acumulada, al hollín.

La fuente de error radica en confundir contenido de insolubles con contenido de hollín. Como se ha explicado en el capítulo 8, dentro de los insolubles podemos

encontrar tanto hollín como otro tipo de materia insoluble, tales como, sulfatos o metales por ejemplo. La distinta proporción de cada uno dentro de los insolubles va a depender entre otros factores del combustible usado, destilado o fuel óleo pesado, como es nuestro caso.

En el estudio realizado se ve que la relación de la variación de la altura de pico a 2000 cm^{-1} con el contenido de insolubles no es correcta.

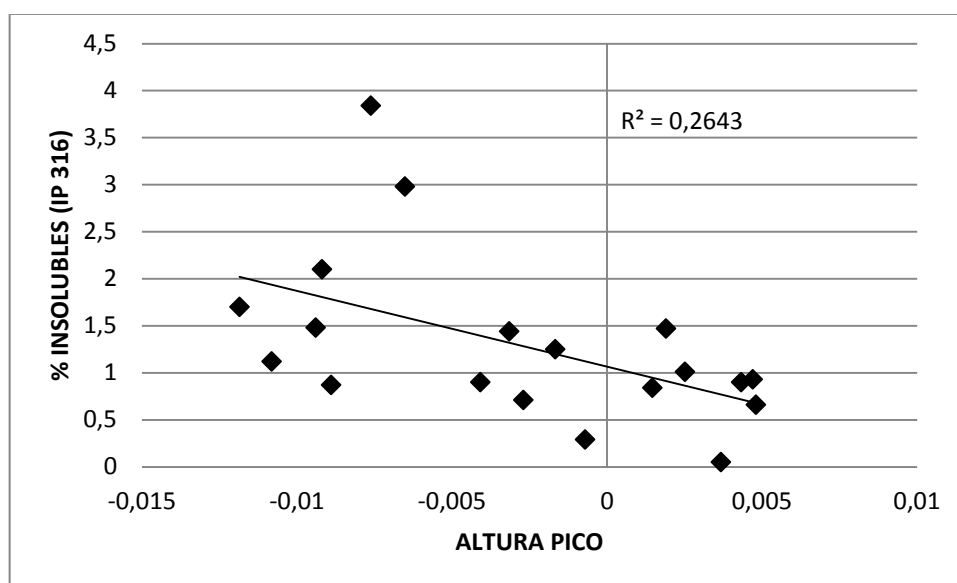


Figura 11.2: Representación de la altura de pico a 2000 cm^{-1} frente al porcentaje de insolubles.

En la representación del contenido de insolubles (%) frente a la altura de pico (Uds. absorbancia) observamos que la correlación de los resultados es de un 26.43 %. Debido a que estamos erróneamente llamando insolubles al contenido de hollín.

11.2.2- Área de pico

En vista de los malos resultados obtenidos mediante el método anterior, estudiamos la ampliación de la zona de medida. Para ello relacionamos el contenido de insolubles con el área de pico entre $1800\text{ y }2200\text{ cm}^{-1}$. El resultado que se obtiene es el siguiente:

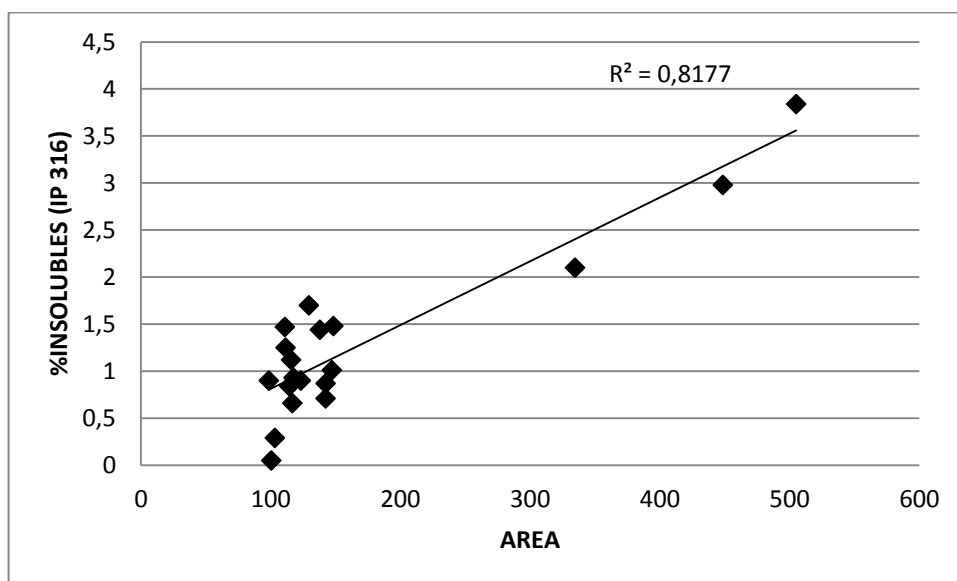


Figura 11.3: Representación del área de pico entre 1800 y 2200 cm^{-1} frente al porcentaje de insolubles.

El coeficiente de correlación es notoriamente mayor que en el caso de la altura de pico, por tanto, vamos a centrar nuestro estudio en el método del área de pico y variaremos el rango en el que calculamos el área para ver su influencia en la determinación de insolubles. Vamos a trabajar ahora con el área comprendida entre 1700 y 2500 cm^{-1} .

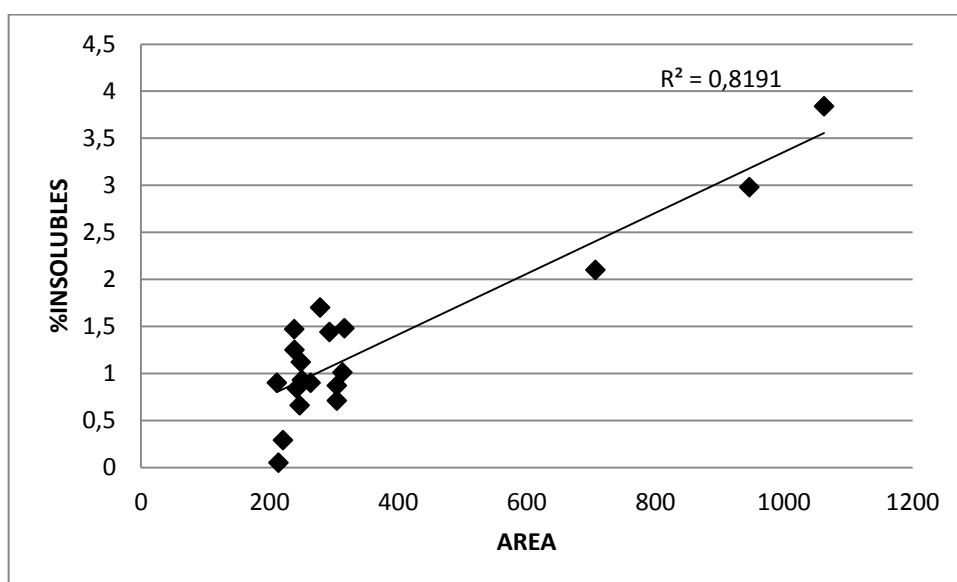


Figura 11.4: Representación del área de pico entre 1700 y 2500 cm^{-1} frente al porcentaje de insolubles.

Se observa una mejora prácticamente insustancial en el índice de correlación tras el aumento en el área. Por tanto nos indica que el área seleccionada no es determinante. Nos quedaremos con el rango más pequeño para minimizar las posibles variaciones por fenómenos de dispersión y difracción de luz.

11.2.3- Quimiometría

Una vez realizado el estudio con nuestras 19 muestras para la altura y el área de pico en la zona de 2000 cm^{-1} introducimos el análisis multivariante con el fin de obtener unos modelos representativos que nos permitan predecir el valor de los insolubles en muestras desconocidas.

Un elemento de gran importancia es la cubeta usada para el análisis. En nuestro caso se trata de una cubeta de espesor fijo (0.1 mm) de seleniuro de zinc (ZnSe). El valor del espesor de cubeta se introduce en el software y lo tiene en cuenta en los cálculos.

11.2.3.1- Regresión por componentes principales

El primer paso es la creación de un modelo con las 19 muestras que tenemos y trabajar con él en busca de la mejor correlación posible.

Uno de los pasos cruciales es la selección del número óptimo de componentes principales. Para lo cual utilizamos, o bien la representación del índice de correlación frente al número de componentes principales en busca de un máximo, o bien la representación del RMSEP (“Root mean squared error of prediction“, es decir, raíz cuadrada del error medio de predicción) frente al número de componentes principales en busca de un mínimo. Como es lógico el número de componentes por ambos caminos debe de coincidir dado que al tener un mayor coeficiente de correlación tendremos un menor error de predicción.

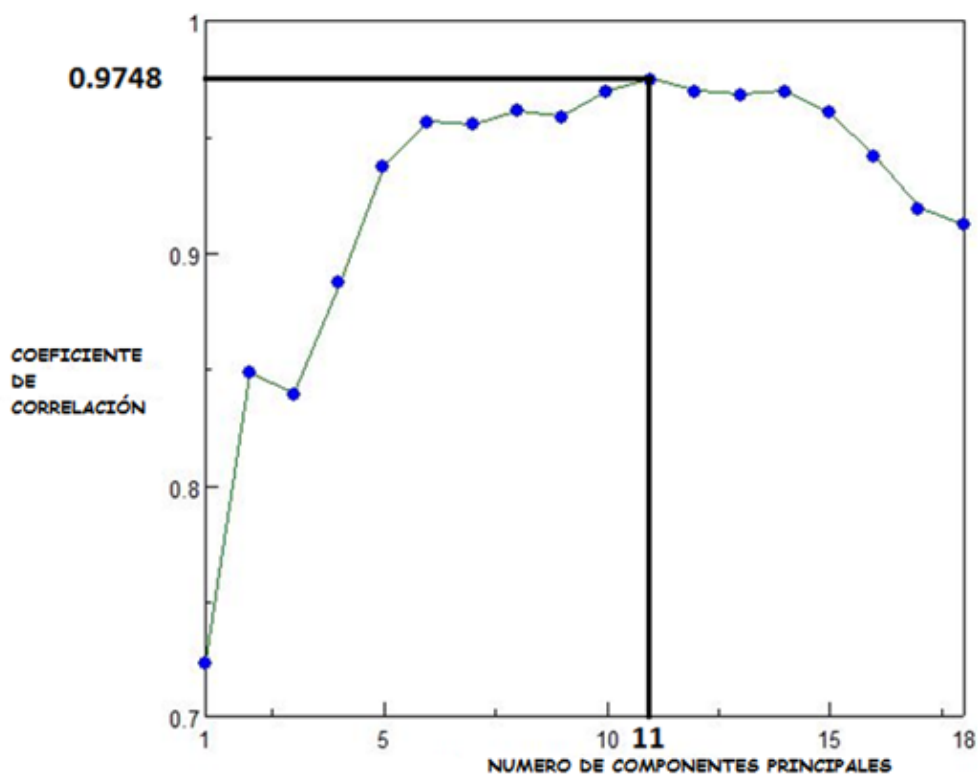


Figura 11.5: Representación del número de componentes principales frente al coeficiente de correlación.

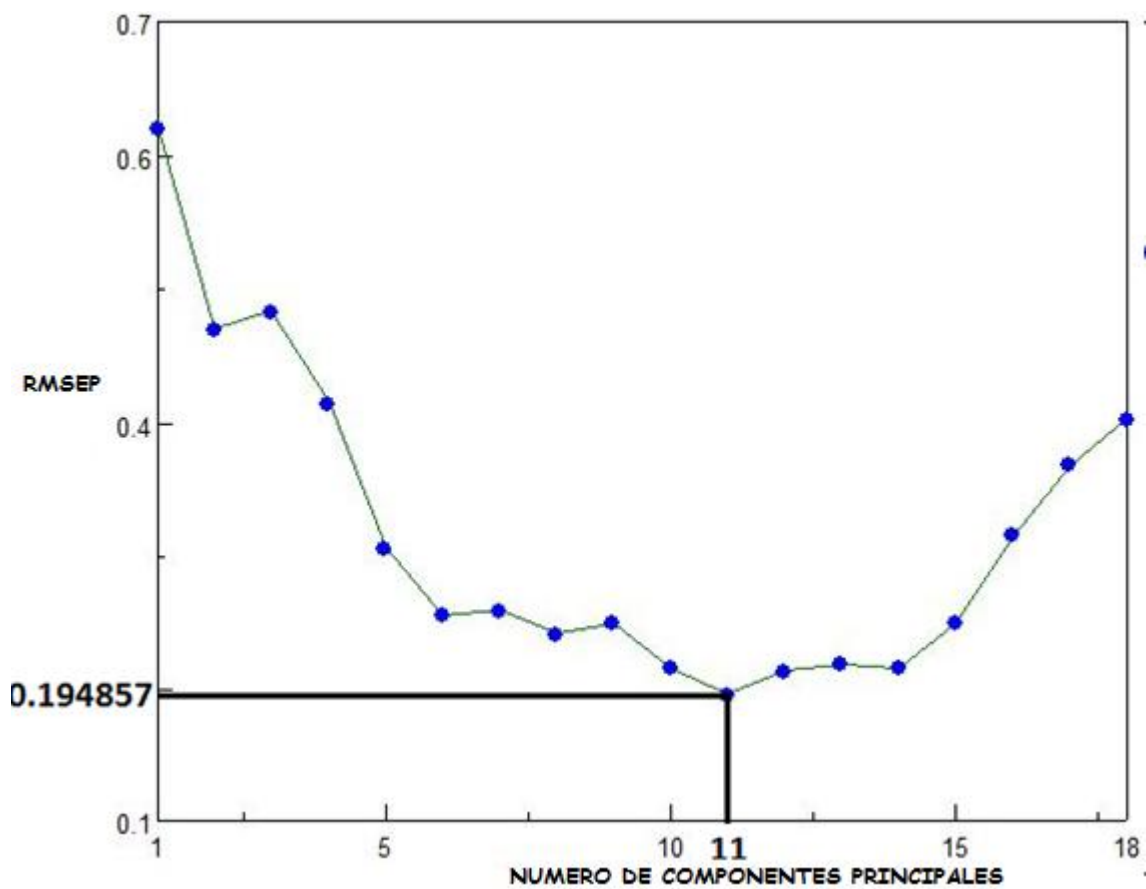


Figura 11.6: Representación del número de componentes principales frente al RMSEP.

Como se indica en las gráficas anteriores el número óptimo de componentes principales es 11. Para este valor tenemos la mayor correlación y a su vez el menor error de predicción.

Una vez seleccionado el número de componentes principales trabajamos con el software con el fin de mejorar nuestro modelo a través de las mejoras que nos facilita.

Por un lado se realiza un suavizado y también trabajamos con la opción de aumentar el camino óptico. Lo que hace es multiplicar por un factor el camino óptico de tu cubeta, que previamente se introduce en el programa, de este modo se mejora de la calidad del modelo.

El modelo obtenido finalmente predice las muestras incorporadas en el mismo obteniendo los siguientes valores.

Tabla 11.2: Resultados obtenidos con el modelo de predicción PCR.

MUESTRA	IP 316/93(05)	PCR	ERROR ABSOLUTO
1	0,87	0,86	-0,01
2	0,84	0,6	-0,24
3	0,93	0,98	0,05
4	0,9	1,01	0,11
5	1,48	1,59	0,11
6	1,44	1,34	-0,1
7	0,66	0,96	0,3
8	1,12	1,02	-0,1
9	3,84	3,7	-0,14
10	1,01	0,86	-0,15
11	0,71	0,68	-0,03
12	1,47	1,15	-0,32
13	1,7	1,52	-0,18
14	0,9	0,57	-0,33
15	0,05	0,41	0,36
16	2,1	2,23	0,13
17	2,98	3,12	0,14

18	0,29	0,55	0,26
19	1,25	1,16	-0,09

Como se puede observar los errores cometidos son bajos, entrando dentro del rango de errores aceptables por la determinación de referencia (IP 316/93(05)), por lo que podemos considerar este modelo como bueno para predecir el valor del contenido de insolubles.

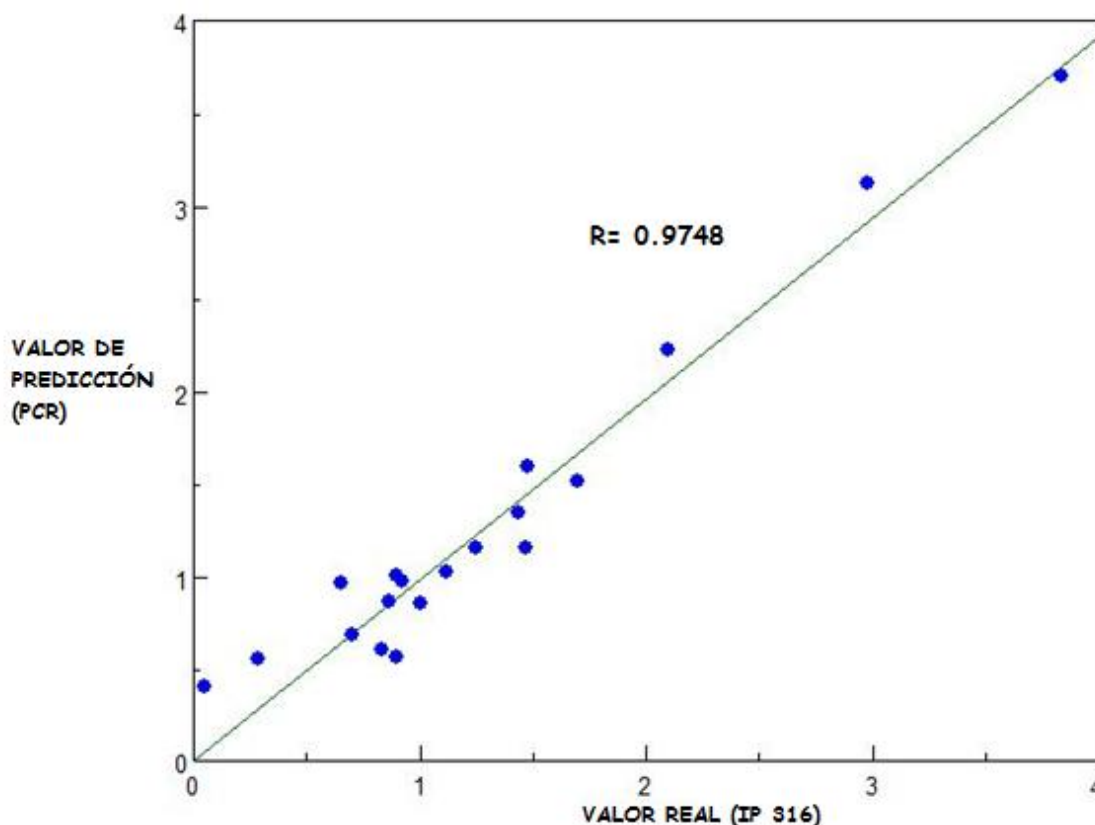


Figura 11.7: Representación del valor real frente al valor de predicción.

Los resultados que obtenemos en este caso presentan un coeficiente de correlación de 0.9748. Por su parte el RMSEP es de 0.194857.

11.2.3.2- Mínimos cuadrados parciales

El modo de operar es el mismo que en el caso del PCR; lo primero es la creación del modelo, posteriormente la selección del número de componentes principales óptimo y por último trabajar con el software con el fin de mejorar la calidad del modelo. Como puede verse a continuación, el mejor resultado se obtiene para 15 componentes principales.

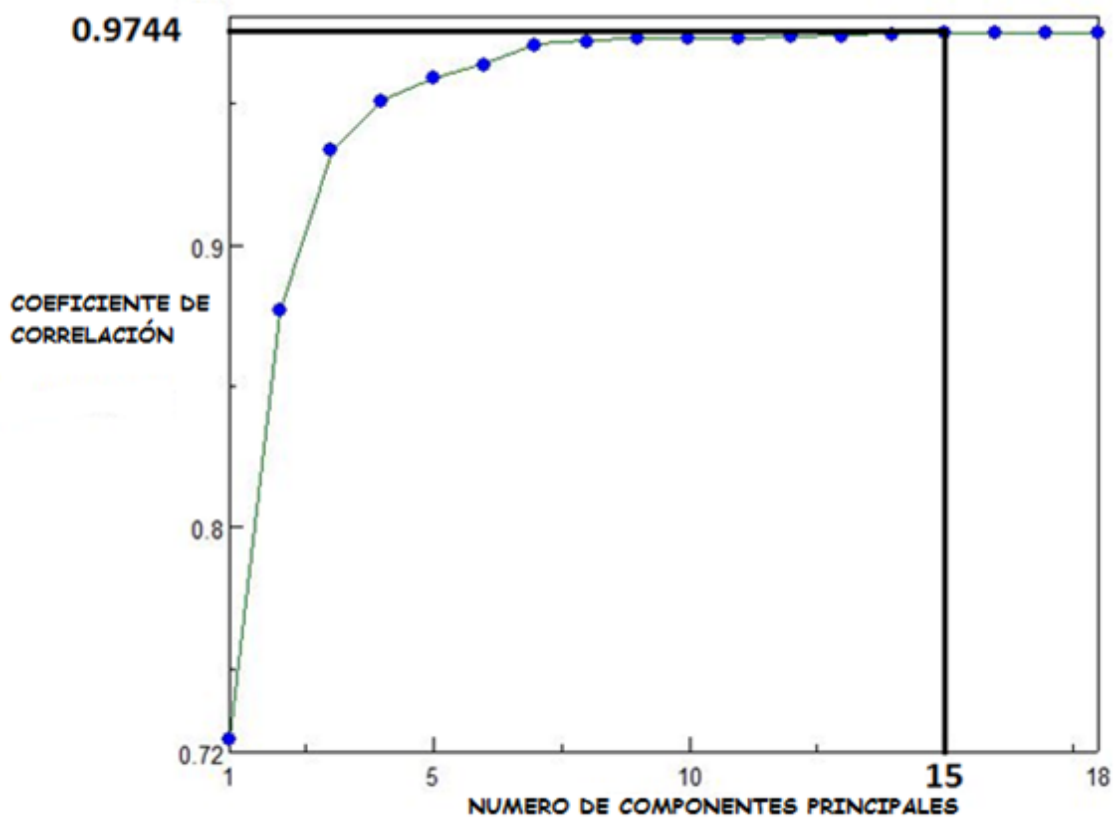


Figura 11.8: Representación del número de componentes principales frente al coeficiente de correlación.

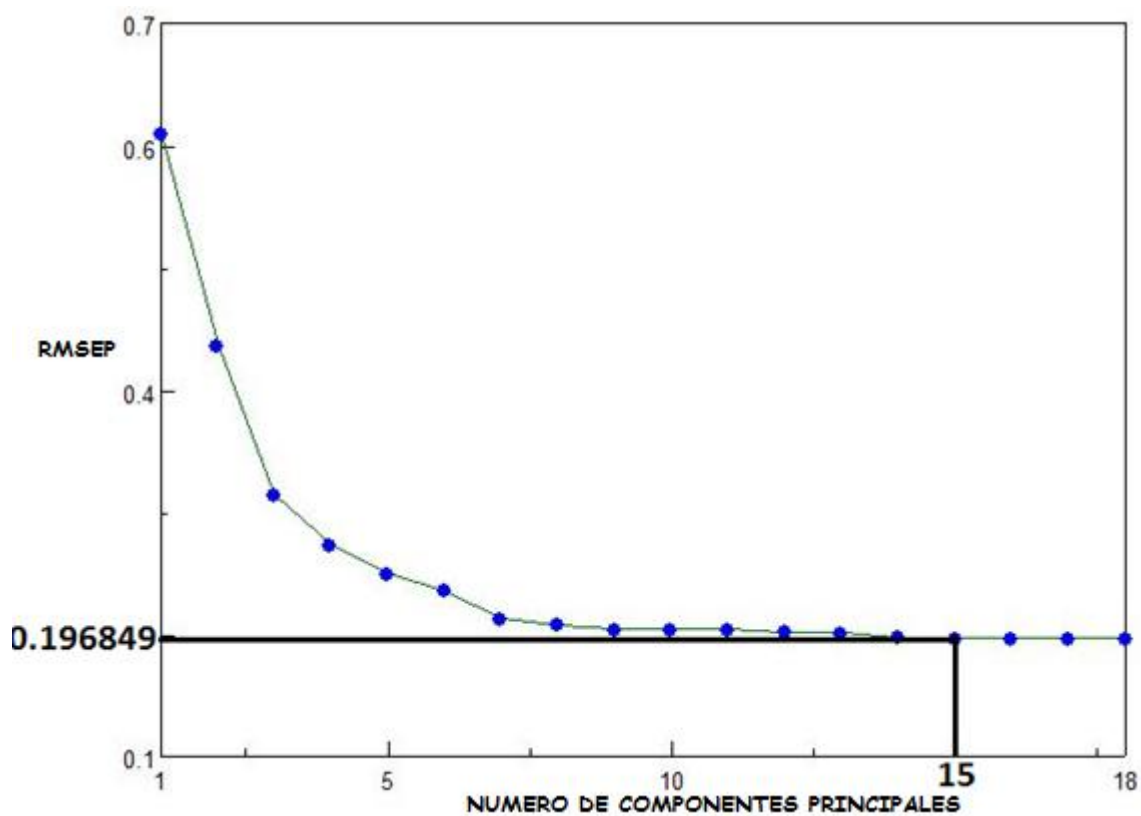


Figura 11.9: Representación del número de componentes principales frente al RMSEP.

Tabla 11.3: Resultados obtenidos con el modelo de predicción PLS.

MUESTRA	IP 316/93(05)	PLS	ERROR ABSOLUTO
1	0,87	0,73	-0,14
2	0,84	0,38	-0,46
3	0,93	1	0,07
4	0,9	0,97	0,07
5	1,48	1,55	0,07
6	1,44	1,54	0,1
7	0,66	0,82	0,16
8	1,12	1,07	-0,05
9	3,84	3,87	0,03
10	1,01	0,91	-0,1
11	0,71	0,53	-0,18
12	1,47	1,4	-0,07
13	1,7	1,47	-0,23
14	0,9	0,72	-0,18
15	0,05	0,47	0,42
16	2,1	2,23	0,13
17	2,98	2,9	-0,08
18	0,29	0,62	0,33
19	1,25	1,14	-0,11

Los errores de predicción también son bajos como en el caso del PCR, para comparar los métodos de forma cuantitativa utilizamos el coeficiente de correlación y una forma de medida del error de predicción (RMSEP).

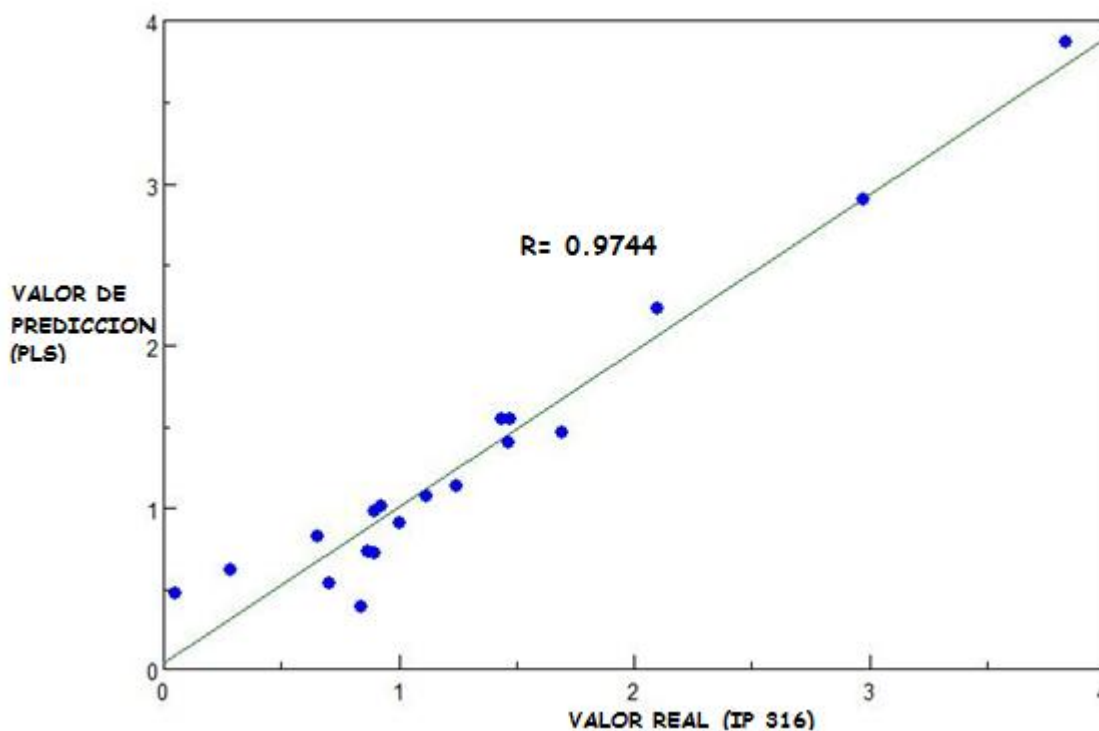


Figura 11.10: Representación del valor real frente al valor de predicción.

El coeficiente de correlación en este caso es de 0.9744 y el RMSEP es de 0.196849.

Vamos a centrarnos en el coeficiente de correlación y en el RMSEP con el fin de determinar cuál de los dos métodos es el más adecuado para el análisis del porcentaje de insolubles.

Aunque vemos que los resultados son muy similares nos quedamos con el PCR dado que tenemos un mayor coeficiente de correlación ($0.9748 > 0.9744$) y también el RMSEP es menor ($0.194857 < 0.196849$).

11.3- BN

Este caso lo estudiamos directamente de forma quimiométrica. El modo de proseguir es el mismo que el usado en el capítulo anterior, vamos a comparar la regresión por componentes principales y los mínimos cuadrados parciales en busca del mejor modelo de predicción.

11.3.1- Regresión por componentes principales

En este caso el número de componentes principales que nos da un mejor resultado es de 14.

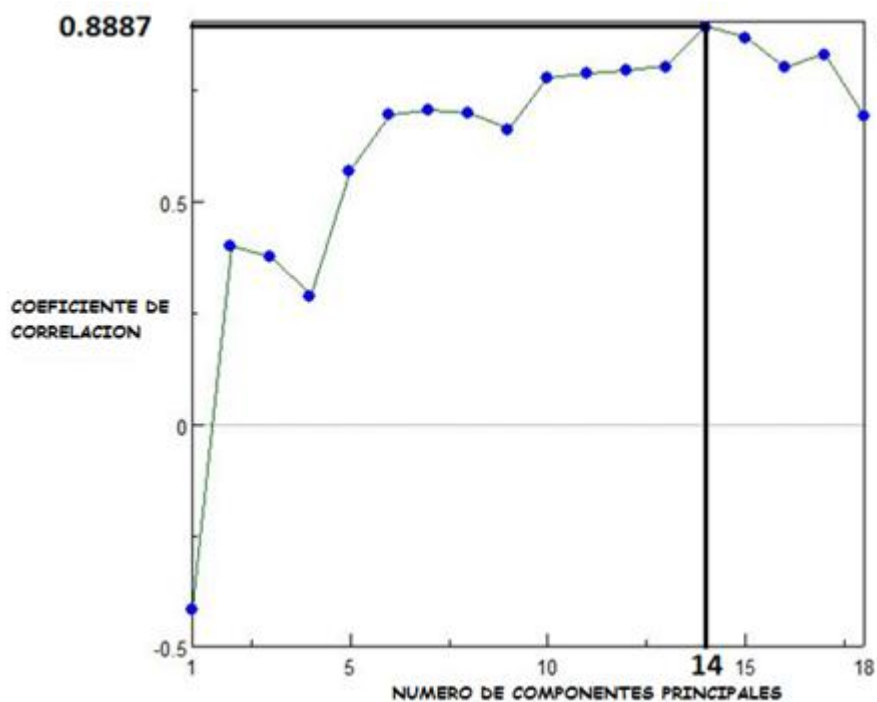


Figura 11.11: Representación del número de componentes principales frente al coeficiente de correlación.

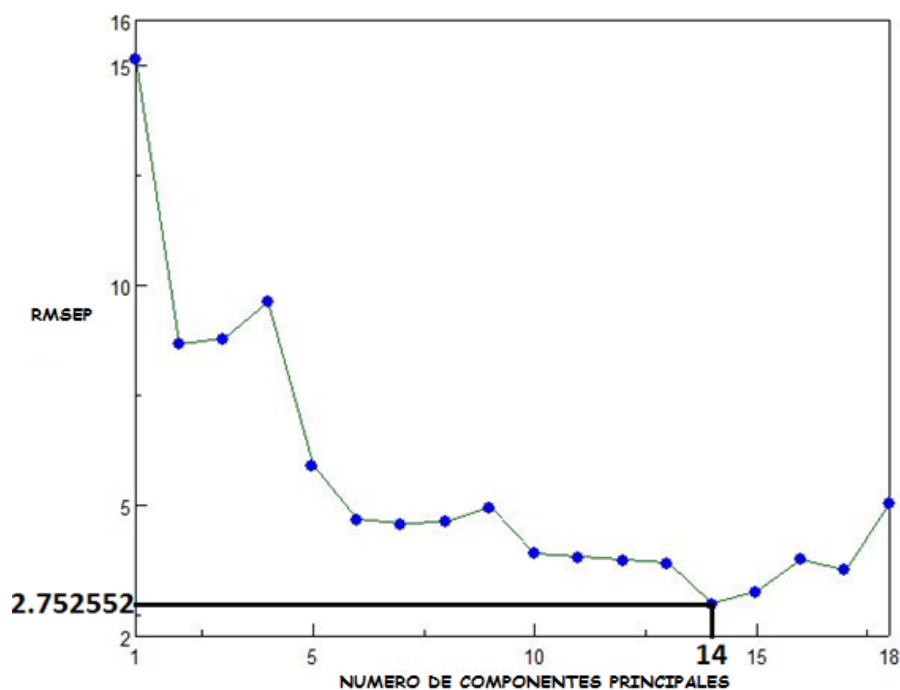


Figura 11.12: Representación del número de componentes principales frente al RMSEP.

Tabla 11.4: Resultados obtenidos con el modelo de predicción PCR.

MUESTRA	IP 276/95(2004)	PCR	ERROR ABSOLUTO
1	27,91	32,97	5,06
2	23,05	23,94	0,89
3	25,13	26,55	1,42
4	27,84	31,03	3,19
5	39,15	37,19	-1,96
6	37,61	37,61	0
7	24,68	26,29	1,61
8	30,09	24,78	-5,31
9	21,34	21,74	0,4
10	28,29	24,31	-3,98
11	37,74	35,13	-2,61
12	24,4	26,06	1,66
13	36,94	36,95	0,01
14	34,97	29,97	-5
15	32,8	34,73	1,93
16	22,98	24,38	1,4
17	17,97	20,68	2,71
18	28,72	31,37	2,65
19	30,63	30,95	0,32

En la representación gráfica de los valores obtenidos tenemos.

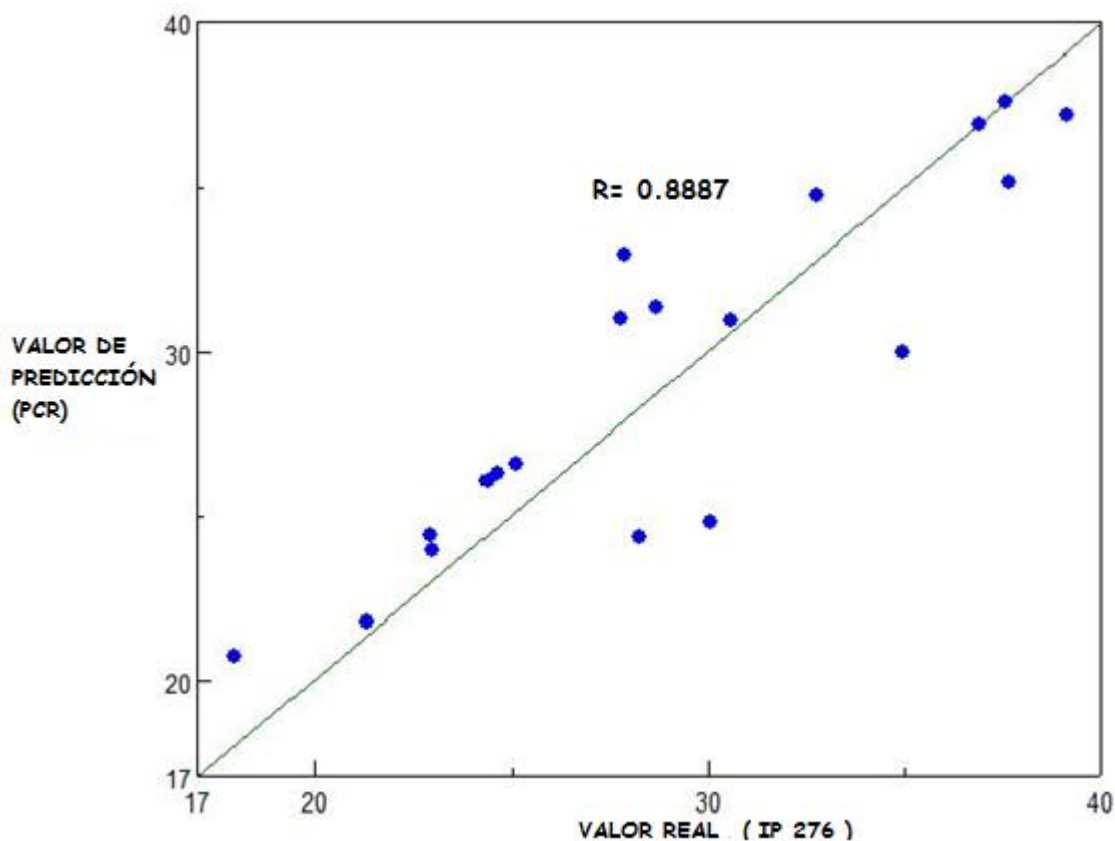


Figura 11.13: Representación del valor real frente al valor de predicción.

El coeficiente de correlación es 0.8887. Por su parte el RMSEP es 2.752552.

11.3.2- Mínimos cuadrados parciales

Se trabaja igual que en el caso de los insolubles, una vez determinado el modelo óptimo se compara con el PCR para determinar cuál es el mejor para predecir muestras desconocidas. En este modelo el número de componentes principales con el que obtenemos unos mejores resultados es 6.

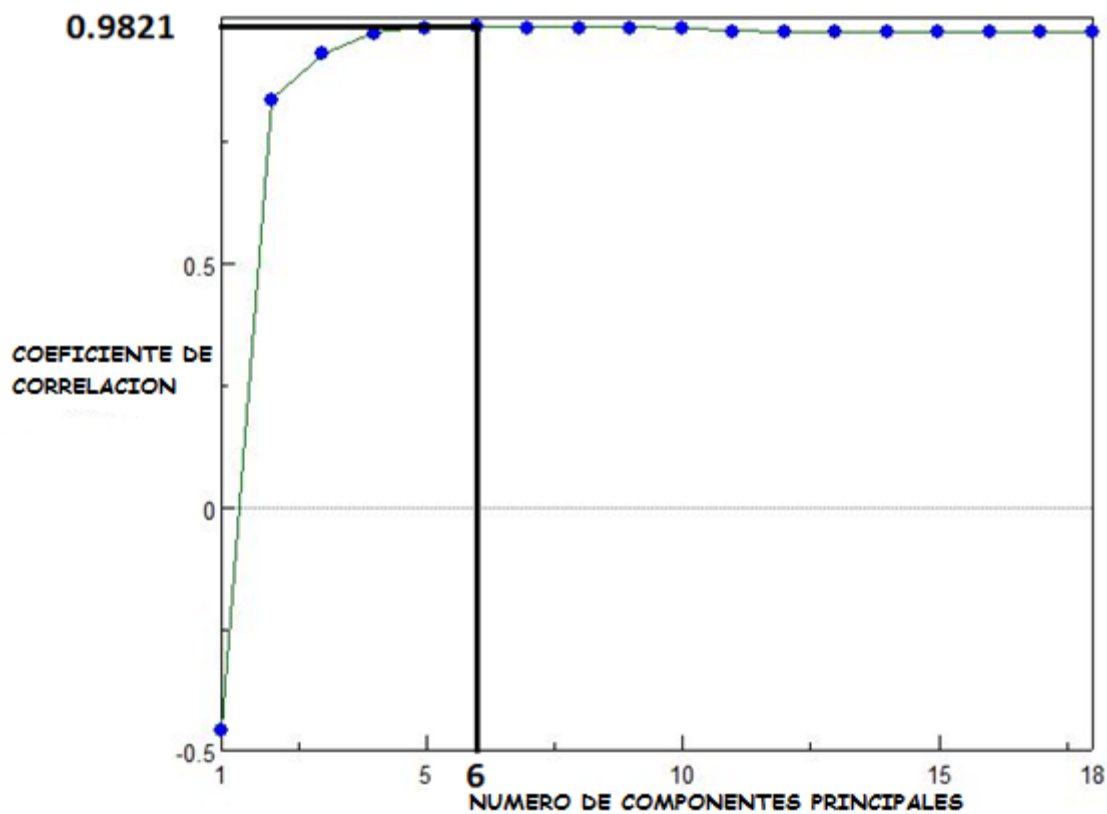


Figura 11.14: Representación del número de componentes principales frente al coeficiente de correlación.

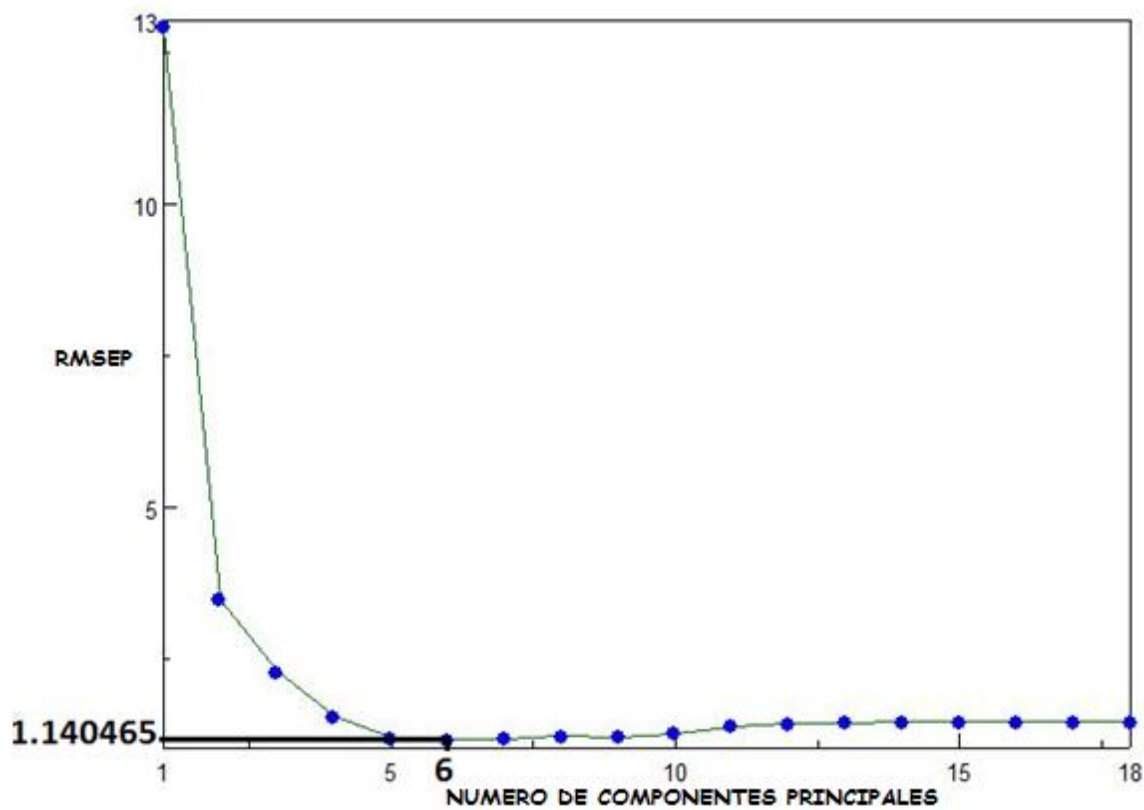


Figura 11.15: Representación del número de componentes principales frente al RMSEP.

Tabla 11.5: Resultados obtenidos con el modelo de predicción PLS.

MUESTRA	IP 276/95(2004)	PLS	ERROR ABSOLUTO
1	27,91	28,36	0,45
2	23,05	23,77	0,72
3	25,13	24,92	-0,21
4	27,84	27,9	0,06
5	39,15	38,51	-0,64
6	37,61	37,77	0,16
7	24,68	25,55	0,87
8	30,09	31,29	1,2
9	21,34	19,54	-1,8
10	28,29	27,63	-0,66
11	37,74	38,67	0,93
12	24,4	25,8	1,4
13	36,94	33,71	-3,23
14	34,97	33,29	-1,68
15	32,8	32,51	-0,29
16	22,98	24,16	1,18
17	17,97	18,22	0,25
18	28,72	28,63	-0,09
19	30,63	30,73	0,1

En la representación gráfica de los valores obtenidos tenemos.

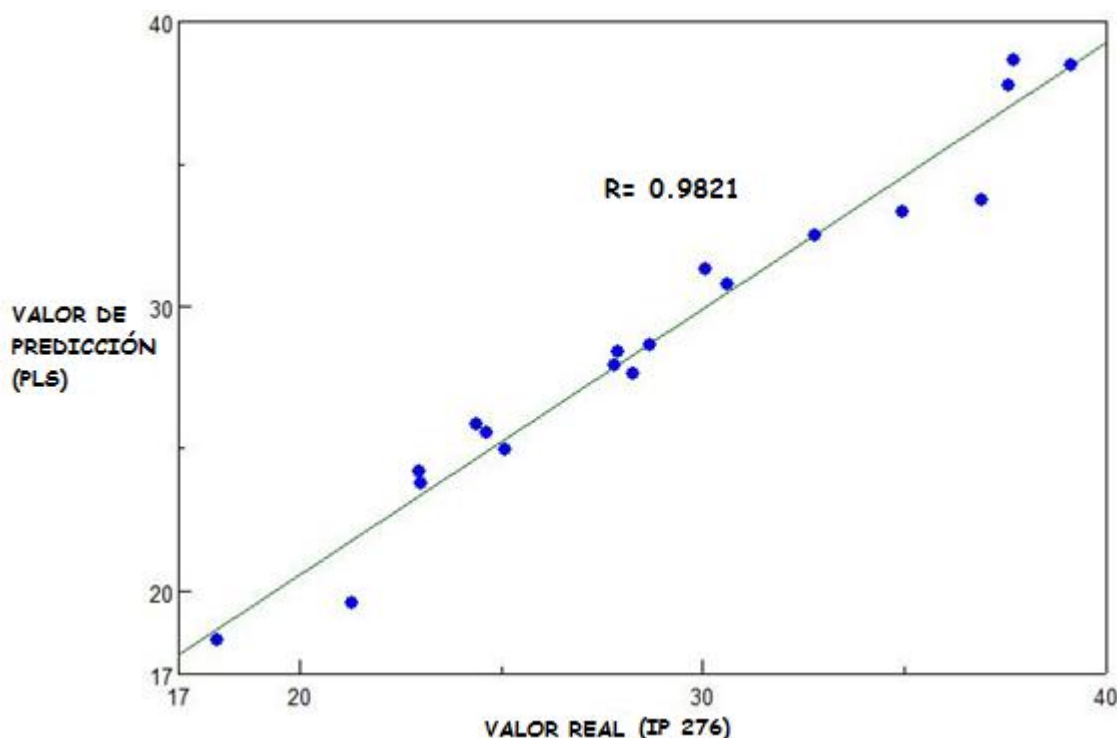


Figura 11.16: Representación del valor real frente al valor de predicción.

El coeficiente de correlación es 0.9821, y el RMSEP es 1.140465.

Por último comparamos ambos modelos para seleccionar el mejor para la predicción del BN. En este caso al contrario que lo que pasaba con los insolubles el modelo que nos da una mejor predicción es el de PLS. Tenemos un mayor coeficiente de correlación ($0.9821 > 0.8887$) y también el RMSEP es menor ($1.140465 < 2.752552$).

11.4- VALIDACION DE MODELOS

La parte fundamental a la hora de construir un modelo es poder verificar su validez. Los modelos construidos deben ser capaces de predecir correctamente o con un pequeño margen de error los valores de insolubles y de BN de las nuevas muestras.

Para la validación de los modelos se han utilizado 12 muestras de aceites.

Tabla 11.6: Muestras usadas para la validación de los modelos.

MUESTRA	% INSOLUBLES (IP 316/93(05))	BN mgKOH/g (IP 276/95(2004))
1	2,35	35,84
2	0,7	27,64
3	3,03	22,94
4	1,26	20,39
5	0,76	29,55
6	0,44	38,3
7	0,92	27,35
8	5,18	18,34
9	0,7	25,65
10	1,23	29,11
11	0,38	37,34
12	1,75	38,57

11.4.1- Validación modelo PCR para insolubles

Tabla 11.7: Resultados obtenidos con el modelo de predicción PCR para las muestras de validación.

MUESTRA	% INSOLUBLES (IP 316/93(05))	% INSOLUBLES (PCR)	ERROR ABSOLUTO
1	2,35	2,507	0,157
2	0,7	0,916	0,216
3	3,03	2,63	-0,4
4	1,26	1,187	-0,073
5	0,76	0,746	-0,014
6	0,44	0,664	0,224
7	0,92	0,957	0,037
8	5,18	4,057	-1,123
9	0,7	0,639	-0,061
10	1,23	1,254	0,024
11	0,38	0,602	0,222
12	1,75	1,353	-0,397

Representando los valores predichos frente a los obtenidos mediante la norma de referencia IP 316/93(05) tenemos:

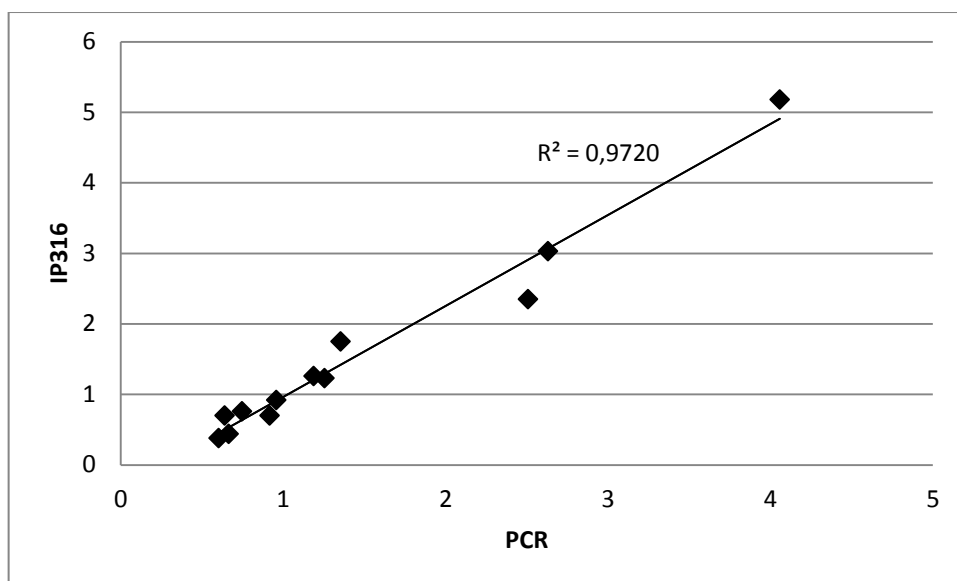


Figura 11.17: Representación del valor obtenido por PCR frente al obtenido por la norma IP 316/93(05) en las muestras de validación.

Tenemos una correlación de resultados de un 0.9720, un valor elevado lo que asegura la validez de nuestro modelo de predicción.

11.4.2- Validación modelo PLS para BN

Con las mismas 12 muestras nuevas que para los insolubles tratamos de validar nuestro modelo para BN.

Tabla 11.8: Resultados obtenidos con el modelo de predicción PLS para las muestras de validación.

MUESTRA	BN mgKOH/g (IP 276/95(2004))	BN mgKOH/g (PLS)	ERROR ABSOLUTO
1	35,84	33,811	-2,029
2	27,64	28,358	0,718
3	22,94	21,305	-1,635
4	20,39	22,653	2,263
5	29,55	29,496	-0,054
6	38,3	35,115	-3,185
7	27,35	28,607	1,257
8	18,34	16,182	-2,158
9	25,65	23,98	-1,67
10	29,11	27,454	-1,656
11	37,34	33,974	-3,366
12	38,57	34,294	-4,276

Representando los valores estimados frente a los obtenidos con la norma IP 276/95(2004) tenemos:

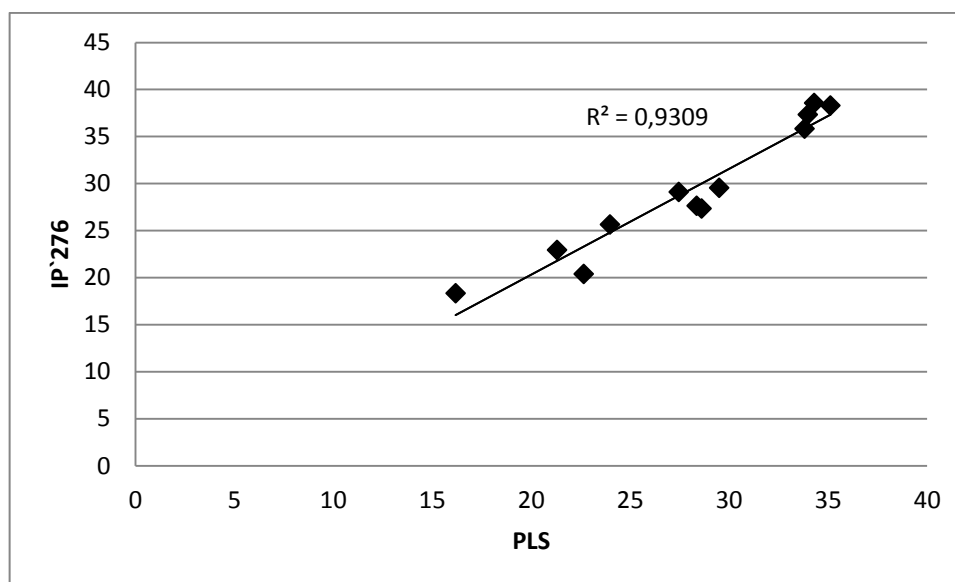


Figura 11.18: Representación del valor obtenido por PLS frente al obtenido por la norma IP 276/95(2004) en las muestras de validación.

Presenta una correlación de resultados de 0.9309, un valor elevado que nos permite validar este otro modelo.

12- 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)).

13- BIBLIOGRAFIA

13.1- NORMAS

1. ASTM D1744-83: “Standard test method for water in liquid petroleum products by Karl Fischer reagent”.
2. ASTM D5185-91: “Determination of additive elements, wear metals, and contaminants in used lubricating oils by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry”.
3. IP 1/94(2004): “Determination of acidity, neutralization value – Colour indicator titration method”.
4. IP 34/03: “Determination of flash point – Pensky-Martens closed cup method.
5. IP 71/97: “Determination of kinematic viscosity and calculation of dynamic viscosity”.
6. IP 74/2000: “Determination of water – Distillation method”.
7. IP 143/04: “Determination of asphaltenes (heptanes insolubles) in crude petroleum and petroleum products”.
8. IP 276/95(2004): “Determination of base number – Perchloric acid potentiometric titration method”.
9. IP 316/93(05): “Determination of heptane insolubles in used lubricating oils”.

13.2- 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 Control". s.l. : McGraw-Hill, 1947.
8. Jackson, J.E. "A user's guide to Principal Components". s.l. : John Wiley & Sons, 1991.
9. Mang, T. y Dresel, W. "Lubricants and Lubrication". s.l. : Wiley-VCH, 2001.
10. Martens, H. y Naes, T. "Multivariate Calibration". s.l. : John Wiley & Sons , 1989.
11. Miller, J.N. y Miller, J.C. "Estadística y Quimiometría para Química Analítica". s.l. : Pearson- Prentice Hall, 2002.
12. Mundi Crespo, E. "Los Lubricantes y sus Aplicaciones". s.l. : Interciencia, 1972.
13. Orville, A. "Motores Diesel". s.l. : Gustavo Gili, 1980.
14. Requena, A. y Zuñiga, J. "Espectroscopía" . s.l. : Prentice Hall, 2003.
15. Rubinson K.A., Rubinson J.F. "Análisis Instrumental". s.l. : Pearson Educación, 2000.
16. Schilling, A. "Los aceites para motores y la lubricación de los motores". s.l. : Interciencia, 1995.
17. Silverstein, R.M. "Spectrometric Identification of Organic Compounds". s.l. : John Wiley & Sons, 1998.
18. Tormos, B. "Diagnóstico de Motores Diesel mediante el análisis del aceite". s.l. : Reverte, 2005.
19. Woodward, J. "Low Speed marine Diesel". s.l. : Robert E. Krieger Publishing Company, 1988.

10.3- ARTICULOS

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 using 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 carbonaceous deposit formation resulting from engine oil degradation". *Carbon*. 2009, n. 47, p. 355-366.
5. Eng-Poh, Ng., Mintova, S. "Quantitative moisture measurements in lubricating oils by FTIR spectroscopy combined with solvent extraction approach". *Microchemical Journal*. 2011, n. 98, p. 177-185.
6. Gracia, N., Thomas, S., Bazin, P., Duponchel, L., Thibault-Starzyk, F., Lerasle, O. "Combination of mid-infrared spectroscopy and chemometric factorization tools to study the oxidation of lubricating base oils". *Catalysis Today*. 2010, n. 155, p. 255-260
7. Van de Voort, F. R., Sedman J. "FTIR condition monitoring of in-service lubricants: Ongoing developments and future perspectives". *Tribology Transactions*. 2006, n. 49, p. 410-418.

10.4- PONENCIAS DE CONGRESOS

1. Leal De Rivas, B., Torres Sanguino, R., Capuz Rizo, S., Vivancos Bono, J. L. "Multivariate methods in FTIR spectra to the determination of kinematic viscosity and the acid number in aircraft oils". En: 17th International Congress on Project Management and Engineering, Logroño, 17-19th July 2013.

10.5- MANUALES

1. Fourier Transform Infrared Spectrometer (FT/IR-4000 and 6000 series) Software Manual, Jasco Corporation, Tokio, 2010.
2. Spectra Measurement Software Manual, Jasco Corporation, Tokio, 2005.
3. Spectra Analysis Software Manual, Jasco Corporation, Tokio, 2009.
4. PCR Create Calibration Model Program Software Manual, Jasco Corporation, Tokio, 2012.
5. PLS Create Calibration Model Program Software Manual, Jasco Corporation, Tokio, 2011.
6. PCR Quantitative Analysis Program Software Manual, Jasco Corporation, Tokio, 2010.
7. PLS Quantitative Analysis Program Software Manual, Jasco Corporation, Tokio, 2011.

10.6- DIRECCIONES DE INTERNET

1. <http://noria.mx/> (Revisado Mayo 2015).
2. <http://www.lubricar.net> (Revisado Octubre 2014).
3. <http://www.lubrimaxx.com> (Revisado Abril 2015).
4. <http://www.machinerylubrication.com> (Revisado Enero 2015).
5. <http://www.portaldepetroleo.com/> (Revisado Abril 2015).
6. <http://www.sciencedirect.com> (Revisado Febrero 2015).