

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA



**“DESARROLLO DE UNA METODOLOGÍA PARA LA DETERMINACIÓN DEL
NÚMERO BÁSICO TOTAL (TBN) EN LUBRICANTES MEDIANTE
ESPECTROSCOPIA FTIR”**

Trabajo Especial de Grado presentado ante
la Ilustre Universidad Central de Venezuela,
por la Br. Goncalves Gil Jessica Alexandra,
para optar al título de Licenciada en
Química.

Caracas, Junio 2016.

Nosotros, profesora Lola De Lima, investigadora del Laboratorio o Centro de Investigación de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela y el profesor Manuel Caetano, investigador del Laboratorio o Centro de Investigación de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela.

Certificamos que el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

***“DESARROLLO DE UNA METODOLOGÍA PARA LA DETERMINACIÓN DEL
NÚMERO BÁSICO TOTAL (TBN) EN LUBRICANTES MEDIANTE
ESPECTROSCOPIA FTIR.”***

Que presenta la Br. Jessica Alexandra Goncalves Gil, para aspirar al título de Licenciada en Química, se está realizando en el Laboratorio ó Centro de Investigación de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela, bajo nuestra dirección, durante los años 2015 - 2016, y con esta fecha autorizo su presentación.

Caracas, Junio del 2016.



Prof. Lola De Lima



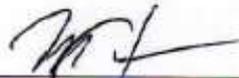
Prof. Manuel Caetano

Los abajo firmantes asignados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: "Desarrollo de una metodología para la determinación del número básico total (TBN) en lubricantes mediante espectroscopia FTIR.", presentado por la Br. Goncalves Gil Jessica Alexandra, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química.



Msc. Lola De Lima

(Tutora)



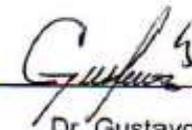
Dr. Manuel Caetano

(Tutor)



Dr. Vincent Piscitelli

(Jurado)



Dr. Gustavo Pérez

(Jurado)

Dedicado a mis padres por ser mi pilar fundamental para seguir adelante, y a todas las personas que creyeron en mí e hicieron posible la realización de este proyecto.

AGRADECIMIENTOS

A Dios por sobre todas las cosas por ser el padre de la vida, por guiarme, iluminarme, darme el entendimiento y los conocimientos necesarios para la realización de mis estudios y por cuidarme siempre en todo mi camino.

A mis padres, mi bella madre Carmen Yasmeli Gil y mi guardián Francisco Goncalves López por darme todas las herramientas necesarias para salir adelante, por contar con ese apoyo incondicional que solo ustedes me pudieron brindar, por creer en mí y darme la oportunidad de realizar mis estudios aquí en Caracas lejos de ustedes y que a pesar de las dificultades en el camino nunca dejaron de apoyarme sencillamente los amo.

A mi abuela María Gil que a pesar de que no está en físico es mi ángel guardián y siempre ha guiado mis pasos.

A mis hermanos Juan Estrada, por estar pendiente de mí y por darme a las sobrinas más hermosas que la vida me pudo dar Roychell Estrada y Heimy Estrada que a pesar de que no las veo casi, cuando las veo hacen de mis tristezas alegrías, y a mi apreciada hermana Carmen Goncalves a la que tengo demasiado que agradecer que a pesar que nuestra comunicación sea poca es la persona que ha estado conmigo durante todos los años de mi carrera, apoyándome, aconsejándome, dándome de comer, la que siempre ha estado pendiente de mí y sabe todo lo que sufrí durante la carrera y siempre me dijo que si se podía que todo a su tiempo y que no habían apuros. A Carlos Goncalves que más que mi primo es mi hermano de corazón por estar siempre para mí y escucharme en todo momento, por animarme y aconsejarme y por darme estadía cuando se me dificultaba llegar a casa.

A mis amigos sin ningún tipo de orden, Abraham Blanco por ser ese ejemplo que nos da la vida de que estando al borde de la muerte se puede luchar por lo que se

quiere y que se puede cambiar siempre para bien, por ser ese cristiano que siempre tiene una palabra de aliento en los momentos que más se necesitan, por creer desde el principio en mí y apoyarme en todo momento, Jairo Chávez por ser el embellecedor de mi tesis como él lo diría, por ayudarme y brindarme su casa cuando lo necesitaba, por ser esa persona simpática que siempre tiene motivos para sonreír que con sus locuras nos hace ver la vida desde otro punto de vista, que a pesar de que muchos piensen que no tiene sentimientos pues si los tiene y jamás pensé sentirme tan identificada con él, quien lo diría las ironías de la vida que junto con José Colmenares que fue mi profesor en algunos de los casos sobrevivieron junto a mí en todo este recorrido, Jessica Pérez por ser mi única amiga de esta familia que formamos, por ser ese apoyo incondicional en todo momento por estar para mí en las buenas y en las malas, por estudiar conmigo, por ser esa persona noble que no le importa dar hasta lo que no tiene, con tal de ver a las personas felices, por sacarme lágrimas y sonrisas por estar tan pendiente de mí y preocuparse por mi bienestar, la que por razones críticas en algún momento de mi vida, ilumino mi camino para no renunciar y me dijo que si se podía que lo intentáramos hasta el final. Anthony Guillen por ser ese angelito que apareció en los momentos que más lo necesitaba por ser mi compañerito de estudio de los laboratorios de orgánica, y por no dejarme vencer en esta última etapa, el que vino conmigo algunos sábados a la universidad, por animarme tanto y decirme que había que intentarlo que no sabíamos si podíamos si no lo hacíamos, gracias por confiar en mí, eres maravilloso y muy especial. Gracias a todos por hacer de mi vida universitaria una de las mejores etapas de mi vida los adoro muchachos.

A mis preciados tutores Lola De Lima que más que mi tutora fue una segunda madre para mí, que luchó conmigo todos los días hasta la culminación del proyecto, por ser esa persona noble y gentil y con un corazón enorme, esa persona que creyó en mí y me confió su proyecto el cual sin su asesoría no lo hubiera podido llevar a cabo, una persona con mucha fe y que le encuentra solución a todo que nunca tiene un no como respuesta, por todos esos conocimientos impartidos que lograron formarme como profesional y como ser humano, que dios puso en mi camino para

iluminarme y guiarme y que le doy las gracias por tanto y adoptarme como hija, sencillamente una de las mejores personas que puedo conocer y Manuel Caetano que con toda su experiencia me dio sabios consejos y buenas correcciones que me ayudaron a resolver muchos de los problemas.

A la profesora Diana Carrasco por ser mi compañera en el laboratorio de RMN por animarme y por estar siempre pendiente de mí y al profesor Golding que me ayudo en la implementación del sistema que se quería llevar a cabo.

A los jurados Vincent Piscitelli y Gustavo Pérez por sus sabios conocimientos y sus críticas para la mejora del proyecto.

A el amor de mi vida que por circunstancias inentendibles aun para mí no podemos estar juntos, pero fue esa persona que me apoyo siempre a lo largo de mi carrera, que a pesar de todos los problemas involucrados siempre estaba para mí y que así su día fuese peor que el mío, me sacaba una sonrisa y trataba de animarme cuando ya para mi muchas de las cosas no tenían sentido, que me dio una gran lección de vida y que me enseñó que los problemas se resuelven uno a la vez y que en frente de las malas situaciones debíamos contar hasta mil y volver a empezar, por ser esa persona por la que culmine mis estudios para que estuviese orgulloso de mi, de la que estoy infinitamente agradecida porque para mí no todo fue malo y con la que pase los mejores momentos de mi vida, te amé te amo y te amare el resto de mi vida (Ohanna).

A la Universidad Central de Venezuela por abrirme las puertas y ser mi segundo hogar, por ser la casa que vence las sombras y por permitirme estar junto a mis amigos debajo de las nubes.

RESUMEN

La realización de este trabajo tiene como finalidad promover la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier como técnica para la determinación del número básico total (TBN) en aceites lubricantes, con el propósito de ofrecer una metodología alternativa de análisis más económica, rápida y menos contaminante para el ambiente que la metodología establecida por la norma ASTM D-2896 mediante una valoración potenciométrica ácido base con ácido perclórico (HClO_4).

El método implica la medición de la absorbancia luego de que ocurra la reacción ácido-base a un número de onda de 1672 cm^{-1} del espectro infrarrojo correspondiente a la vibración de tensión del grupo carbonilo presente en el aceite. La curva de calibración que mejor ajustó los datos se determinó utilizando el método de mínimos cuadrados, obteniéndose un coeficiente de determinación de 0,9908, para un rango de concentraciones de 3 a 25 mg KOH/g. La ecuación de regresión lineal obtenida fue $y=0,6752x + 0,4907$. Los límites de detección y cuantificación obtenidos fueron 0,18 y 0,62 mg KOH /g aceite respectivamente.

El método fue validado según la norma de la ASTM D-2896. Para establecer la exactitud del método propuesto se compararon los resultados observados con los obtenidos utilizando el método de referencia D-2896, no se encontraron diferencias significativas en un 95 % de confianza.

Se evaluó la repetitividad del método mediante los resultados en diferentes fechas obteniéndose coeficientes de variación entre el 2 y 8 %.

ÍNDICE GENERAL

1	INTRODUCCIÓN	1
2	MARCO TEORICO	4
2.1	Lubricante	4
2.2	Funciones de los lubricantes.....	4
2.3	Tipos y clasificación de los lubricantes.	6
2.3.1	Según su origen:	6
2.3.2	Según su estado.....	12
2.4	Aditivos.	17
2.5	Propiedades de los aditivos.	17
2.5.1	Compatibilidad:.....	17
2.5.2	Insolubilidad con el agua:.....	17
2.5.3	Volatilidad:	18
2.5.4	Estabilidad:.....	18
2.5.5	Flexibilidad:	18
2.5.6	Solubilidad en las bases lubricantes:.....	18
2.6	Los aditivos comúnmente utilizados se discuten en las siguientes secciones.....	18
2.6.1	Modificadores de fricción:	18
2.6.2	Antidesgaste:	19
2.6.3	Extrema presión (EP):	20
2.6.4	Antioxidantes:.....	21
2.6.5	Antiespumantes:.....	22
2.6.6	Inhibidores de óxido y la corrosión:	22
2.6.7	Mejoradores del índice de viscosidad:.....	23
2.6.8	Depresores del punto de fluidez:.....	25
2.6.9	Detergentes y dispersantes:.....	25
2.6.10	La naturaleza multifuncional de aditivos:	29
2.7	Parámetros para la determinación de la degradación de los lubricantes.	29
2.7.1	Viscosidad:.....	29
2.7.2	Densidad:.....	30
2.7.3	Punto de inflamabilidad:.....	30
2.7.4	Capacidad detergente:.....	31

2.7.5	Color:	31
2.7.6	Formación de espumas:	32
2.7.7	Demulsibilidad:	32
2.7.8	Número ácido total (TAN):	33
2.7.9	Número Básico total (TBN):	34
2.8	Interpretación de análisis de aceite según la condición del lubricante	35
2.9	Importancia del mantenimiento de los lubricantes.....	36
2.9.1	Mantenimiento correctivo:	37
2.9.2	Mantenimiento preventivo:	37
2.9.3	Mantenimiento predictivo:	37
2.9.4	Mantenimiento proactivo:	37
2.10	Métodos analíticos para la determinación de la degradación de los lubricantes....	38
2.10.1	La reacción con el oxígeno.	40
2.10.2	La reacción con el nitrógeno.	41
2.10.3	La reacción con el azufre.	42
2.11	Espectroscopía	42
2.11.1	Espectroscopia en el IR.....	44
2.11.2	Espectroscopia FTIR por transmisión.....	47
2.12	Metodología analítica y su aplicación en el análisis de lubricantes (ASTM)	49
2.13	Validación de un método analítico.....	50
2.14	Tipos de validación.....	50
2.14.1	Validación prospectiva.....	50
2.14.2	Validación retrospectiva.....	50
2.14.3	Revalidación o post-validación.....	51
2.15	Parámetros de interés para la validación del método.....	51
2.15.1	Precisión	51
2.15.2	Repetibilidad:	51
2.15.3	Reproducibilidad:.....	51
2.15.4	Precisión Intermedia:	52
2.15.5	Exactitud	52
3	ANTECEDENTES.....	53
3.1	Sociedad Americana para Pruebas y Materiales. ASTM D 4739-02(2002) ^[36]	53
3.2	Sociedad Americana para Pruebas y Materiales. ASTM D-2896-11 (2011) ^[37]	55

3.3	Jun Dong, Frederick Van De Voort y colaboradores (1999) ^[4]	57
3.4	Ehsan Sadia, Sedman Jackeline, Van de Voort Frederick y colaboradores (2012) ^[38]	60
3.5	Winterfield Craig y Van de Voort Frederick (2014) ^[39]	62
4	JUSTIFICACION	65
5	OBJETIVOS	67
5.1	Objetivo General	67
5.2	Objetivos Específicos	67
6	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	68
6.1	Instrumentación	68
6.2	Otros instrumentos utilizados	68
6.3	Reactivos y muestras	68
	• 1-Heptanol 98% de Sigma-Aldrich	68
6.4	Implementación del sistema de flujo continuo	70
6.5	Calibración / Protocolo de análisis	70
6.6	Adquisición de espectros	71
6.7	Medición de muestras	72
6.8	Validación del método desarrollado	72
7	RESULTADOS Y DISCUSIONES	74
7.1	Curva de Calibración	74
7.2	Límite de detección y límite de cuantificación	78
7.3	Precisión del sistema	78
7.4	Precisión de los resultados	81
7.5	Exactitud	81
7.6	ASTM vs FTIR	91
8	CONCLUSIONES	97
9	RECOMENDACIONES	99
10	BIBLIOGRAFIA	100
11	APÉNDICE	107

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades de los distintos tipos de hidrocarburos ^[2,10]	7
Tabla 2. Grados SAE con sus respectivas viscosidades cinemáticas.....	14
Tabla 3. Sistema de clasificación API para aceites de motor de combustión (gasolina) “S” Spark combustión.	16
Tabla 4. Sistema de clasificación API para aceites de motor de combustión (gasolina) “S” Spark combustión (Continuación).	16
Tabla 5. Índice condenatorio en función de la condición del lubricante.	36
Tabla 6. Parámetros analizados por FTIR.....	39
Tabla 7. Parámetros analizados por FTIR (Continuación).....	40
Tabla 8. Preparación de los patrones para la curva de calibración.....	71
Tabla 9. Resumen de datos de la curva de calibración ($y=ax+b$).	76
Tabla 10. Estadística de la regresión.	77
Tabla 11. Análisis de varianza.	77
Tabla 12. Precisión del sistema en la medida de la absorbancia de los patrones a diferentes fechas....	79
Tabla 13. Precisión del sistema en la medida de la absorbancia de las muestras a diferentes fechas...	80
Tabla 14. Cálculo de la concentración en las muestras de aceites lubricantes comerciales por FTIR con propagación del error.	82
Tabla 15. Cálculo de la concentración en las muestras de aceites lubricantes comerciales por FTIR con su desviación estándar.....	82
Tabla 16. Resultados del número básico total aplicando la norma ASTM D-2896.	83
Tabla 17. Valores obtenidos en la determinación del número básico total en lubricantes para el contraste estadístico t-student.	84
Tabla 18. Valores obtenidos para el estadístico de prueba t-student entre los resultados para el análisis del número básico total por el método propuesto y el método oficial.....	87
Tabla 19. Resultados de la determinación del TBN por FTIR vs ASTM D-2896.....	88
Tabla 20. Estadística de la regresión.	89
Tabla 21. Análisis de varianza.	90
Tabla 22. Estadística de la regresión.	90
Tabla 23. Análisis de varianza.	91
Tabla 24. Resultados con el lubricante de base sintética.....	95
Tabla 25. Error de la pendiente de la recta.....	108

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1. Estructura del Dialquilditiofosfato de Zinc (ZDDP).....	19
Fig. 2. Polímeros a baja y alta temperatura.	24
Fig. 3. Estructura química de los detergentes más comunes.	28
Fig. 4. TBN recomendado en función del contenido de azufre en el combustible ^[2]	34
Fig. 5. Espectro de absorbancia de IR para el patrón de 23 mg KOH/g.....	75
Fig. 6. Curva de calibración a una longitud de onda de 1672 cm ⁻¹	75
Fig. 7. Gráfico de residuales.	77
Fig. 8. Resultados de la determinación del TBN por FTIR vs ASTM.....	89
Fig. 9. Análisis de residuales.	89
Fig. 10. Espectro de absorbancia para la muestra número 1 15w-40 de base mineral.....	91
Fig. 11. Espectro de absorbancia para la muestra número 5 20w-50 de base semi-sintética.	92
Fig. 12. Espectro de absorbancia para la muestra número 7 motor 2t agua (fuera de borda).	92
Fig. 13. Gráfico de la muestra 9, primera réplica (base mineral).	94
Fig. 14. Gráfico de la muestra 5, primera réplica (base semi-sintética).....	95

1 INTRODUCCIÓN

El hombre en la búsqueda de reducir el esfuerzo físico (consumo de energía) para transportar, invento la rueda. Pero igualmente se percató que dos superficies cuando entran en contacto producen fricción y pérdida de energía. Por esta razón busco la forma de agregar algo entre las superficies en contacto, con el propósito de evitar el desgaste y vencer el rozamiento. Y así fue probando agua, grasa y grasa animal. Este es el origen de los lubricantes por lo tanto la lubricación y los lubricantes no son productos de la era industrial ^[1].

Fue a partir del siglo XIX que hubo un desarrollo creciente en la producción y uso de los lubricantes debido al descubrimiento del petróleo, empleado inicialmente como combustible y posteriormente como fuente de diferentes compuestos obtenidos de su destilación, dentro de este grupo se incluyen los aceites lubricantes minerales.

Durante la primera mitad del siglo XX, específicamente durante la primera y la segunda guerra mundial, hubo un gran desarrollo tecnológico en carros de combate, navíos y aeronaves, equipos sometidos a condiciones de trabajos extremas y que requerían lubricantes con propiedades mejoradas, por ello fue durante el segundo tercio del siglo XX cuando se introdujo el empleo de aditivos para mejorar las prestaciones de los lubricantes minerales. También en este periodo se crearon los primeros aceites lubricantes sintéticos, con una mayor resistencia a la oxidación y una menor viscosidad a bajas temperaturas que los procedentes de la destilación del petróleo ^[2].

Es un hecho inevitable, que los lubricantes se degraden con el tiempo, hasta un punto donde ya no pueden realizar su función como lubricantes. La degradación de un lubricante es causada principalmente por la descomposición de los componentes químicos en el aceite, que se traduce en la formación de subproductos ácidos, formados por las reacciones químicas entre los componentes y aditivos del aceite en un ambiente rico de oxígeno o nitrógeno bajo estrés térmico extremo. Estos

subproductos ácidos conducen a la corrosión de las piezas húmedas de aceite de la máquina, a la formación de barniz y lodo que pueden obstruir rápidamente los filtros de aceite ^[3].

Mediante el monitoreo de un lubricante en uso es posible maximizar los períodos de cambio del lubricante, logrando ahorros en los costos. Adicionalmente, permite extender la vida útil del equipo reponiendo el lubricante antes de que éste merme su potencial de trabajo, al evitar que se opere en condiciones desfavorables que podrían llevar a paradas innecesarias. Es por ello que disponer de un monitoreo programado y adecuado, puede resultar en enormes ventajas y economía, ya que permitirá la detección temprana de fallas y el aumento en la confiabilidad de operación.

Uno de los parámetros claves en el monitoreo de lubricantes es el número total básico (TBN). El control del TBN no solo permite determinar el tiempo recambio de un lubricante en uso, también permite monitorear el estado del motor durante su vida útil. Conforme se prolonga la vida útil del motor se acentúa el desgaste de sus elementos (paredes de los cilindros) permitiendo que una mayor cantidad de gases de la combustión migren hacia el cárter incrementando los depósitos en el aceite, los cuales a su vez provocan una disminución del TBN.

Tradicionalmente, el número Básico Total (TBN) se mide mediante titulaciones potenciométricas (ASTM D 4739-02 (2002) y ASTM D-2896-11 (2011)). Sin embargo, estos métodos son complejos y costosos, requieren cantidades relativamente grandes de muestra, técnicos bien capacitados y la disposición de reactivos peligrosos, entre otras dificultades.

El advenimiento de la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), ha facilitado la posibilidad de desarrollar métodos cuantitativos de análisis de lubricantes. Esto es debido a la potencia de cálculo inherente de los instrumentos

FTIR, los avances en las técnicas de manipulación de muestras, y la disponibilidad de nuevos métodos quimiométricos para facilitar el análisis cuantitativo. Además de que se simplifica el pre tratamiento de las muestras y se disminuye el tiempo que se invierte en la medición ^[4].

El objetivo principal de este trabajo es desarrollar una metodología mediante espectroscopia de infrarrojo medio con transformada de Fourier (FTIR) para la determinación del número básico total (TBN) en lubricantes nuevos y en uso que sea simple, rápido, reproducible, de bajo costo y menos contaminante que los métodos oficiales ASTM.

2 MARCO TEORICO

2.1 Lubricante

Un lubricante es toda sustancia sólida, semisólida, líquida o gaseosa de origen animal, vegetal, mineral o sintética que se interpone entre dos superficies en movimiento relativo, para reducir el rozamiento entre las piezas y forma asimismo una capa que impide su contacto, permitiendo su movimiento incluso a elevadas temperaturas y presiones, proporcionándoles una protección adecuada contra el desgaste ^[2,5]. Un lubricante está compuesto por un aceite base y un paquete de aditivos formados por productos químicos, que les proporcionan la calidad y tecnología al lubricante ^[6].

2.2 Funciones de los lubricantes

Los lubricantes cumplen una serie de funciones durante su trabajo las más importantes son las siguientes: ^[7]

-Reducir la fricción y la energía de accionamiento: la inclusión de un fluido lubricante reduce el coeficiente de fricción de dos superficies materiales en contacto. Dado que la fuerza de fricción se opone al movimiento, la lubricación reduce dicha oposición y con ello la energía necesaria para el accionamiento.

-Disipar calor: los lubricantes absorben calor y lo transfieren fuera de las superficies en contacto. Sin embargo, la capacidad de disipación de un sistema de lubricación es limitada y con frecuencia se requiere de otro sistema de refrigeración independiente. La temperatura del lubricante puede servir como indicador de la

temperatura de funcionamiento de la máquina y así se puede utilizar para prevenir los fallos cuyo síntoma es el incremento de temperatura.

-Prevenir contra la oxidación, corrosión y herrumbre: la existencia de una película en la superficie de los metales durante el funcionamiento evita el contacto del metal con el agua, con el aire y con posibles ácidos, que son agentes corrosivos para los metales puros.

-Prevenir contra la contaminación y el depósito de partículas sólidas: en muchos casos la lubricación recirculada sirve de caudal al que se vierten todas las pequeñas partículas generadas durante el funcionamiento normal de la máquina. Este caudal de lubricante puede ser filtrado ya que los contaminantes se mantienen en suspensión consiguiendo el aislamiento y la extracción de dichas partículas. En otros casos, la lubricación impide la entrada de partículas sólidas al contacto entre las superficies.

-Transmitir potencia: En el caso de aceites hidráulicos de aplicación de fuerzas se sirven de un fluido a presión para transmitir potencia entre diferentes puntos. Debido a que otros fluidos como el agua son corrosivos u oxidantes para los metales del sistema en la actualidad este fluido es en casi todos los casos un lubricante.

-Efecto sellante: El aceite lubricante en determinados equipos cumple la misión de sellar zonas en donde no es deseable que existan fugas de otros líquidos o gases que al producirse, reducen el rendimiento y generan contaminación. La cámara de combustión en los motores, las cámaras de compresión en los equipos compresores y los émbolos en los amortiguadores hidráulicos son ejemplos donde el aceite lubricante debe cumplir esta función ^[8].

La utilización de un sistema de lubricación adecuado durante el funcionamiento de máquinas y sistemas mecánicos resulta imprescindible. Su mal funcionamiento o su

falta de utilización se traducen en una gran cantidad de problemas que pueden derivar en considerables gastos económicos.

2.3 Tipos y clasificación de los lubricantes.

Existen distintas sustancias lubricantes dependiendo de su composición y presentación.

2.3.1 Según su origen:

Los lubricantes pueden tener bases naturales y sintéticas o una mezcla de ambos (semi-sintéticos), dependiendo de su aplicación.

2.3.1.1 Naturales:

Estos provienen de fuentes animales como por ejemplo cera de abejas, estearinas, glicerina etc. Los vegetales que son obtenidos a partir de procesos de refinado de semillas de soja, girasol, maíz o canola. Su principal ventaja es la elevada biodegradabilidad que presentan, haciéndolos idóneos para uso en motores de dos tiempos, o zonas de engrase abierto. Los minerales que derivan de los hidrocarburos, petróleo crudo generalmente, su utilidad es limitada, a menos que se mejoren con otros ingredientes como los aditivos. Cuando se incluyen esas composiciones los aceites minerales se convierten en los lubricantes más ampliamente utilizados en el trabajo de metales, además que por su precio económico hace que sea el más empleado, sin duda fueron los primeros lubricantes que salieron al mercado ^[5,9].

Los aceites base minerales según el crudo de origen, se subdividen en:

Tabla 1. Propiedades de los distintos tipos de hidrocarburos [2,10].

Parafínicos	Nafténicos	Aromáticos
Contiene gran cantidad de cadena de alcanos ramificados.	Contiene cadenas de alcanos de estructuras cíclicas y policíclicas.	Están compuestos por cadenas no saturadas y anillos aromáticos.
Baja densidad.	Elevada densidad.	Densidad muy alta.
Índice de viscosidad alto.	Bajo índice de viscosidad.	Índice de viscosidad muy bajo.
Volatilidad baja (alto punto de inflamación).	Volatilidad alta (bajo punto de inflamación).	Gran volatilidad.
Sin poder disolvente frente a sustancias de degradación del aceite.	Poder disolvente frente a productos de degradación del aceite.	Alto poder disolvente.
Oxidación retardada con formación de ácidos más o menos corrosivos.	Menor acción corrosiva pero da formación de precipitado.	Gran oxidabilidad y precipitación de productos insolubles.

Los lubricantes con base animal o vegetal se diferencian de los aceites minerales en que reaccionan con materiales alcalinos formando jabones (que es el componente más utilizado para espesar grasas). En ocasiones se añaden a los aceites minerales para aumentar su capacidad de impregnación. Su uso es muy limitado debido a sus importantes desventajas: se oxidan, son más costosos, se vuelven rancios y forman ácidos libres de grasas, terminan siendo gomosos y cuando son sometidos a altas temperaturas tienden a descomponerse en ácidos corrosivos, además, pueden contener y alimentar bacterias que pueden constituir un riesgo para la salud de las personas.

2.3.1.2 Sintéticos:

Es una base artificial, se fabrica en el laboratorio mediante síntesis que reemplazan a los derivados del petróleo por estructuras moleculares diseñadas a la medida. Son más caros que los lubricantes minerales ya que su producción (síntesis química) es más costosa, pero ofrecen mayor rendimiento.

Sus características principales son:

- Índice de viscosidad más alto.
- Mayor resistencia a las altas temperaturas.
- Mayor resistencia a la oxidación de sus compuestos.
- Presentan excelentes propiedades físicas y una estabilidad térmica excepcional.
- No son inflamables.
- Dejan una mínima cantidad de residuos por evaporación, por lo cual no habrá taponamiento de las líneas ^[5,11].

Los principales compuestos empleados en la formulación de aceites sintéticos son los siguientes:

2.3.1.2.1 Hidrocarburos sintéticos:

Son compuestos orgánicos obtenidos a partir de monóxido de carbono e hidrógeno mediante el proceso Fisher-Tropsch, el cual es un proceso químico para la producción de hidrocarburos líquidos, por lo tanto no proceden del petróleo. Al ser compuestos totalmente sintéticos contienen rangos de cadenas de hidrocarburos perfectamente definidos. En general su viscosidad es relativamente independiente de la temperatura dentro del rango (70-200) °C ^[2,7].

2.3.1.2.2 Polialfaolefinas (PAO):

Son hidrocarburos de parafinas ramificadas, con contenido nulo de azufre, fósforo, ceras o metales. Son fluidos que se producen a través de la polimerización de una alfa-olefina (generalmente 1-deceno o 2-dodeceno). Son las bases lubricantes sintéticas más usadas actualmente. Tienen un costo moderado, brindan un excelente desempeño y tienen muy pocos atributos negativos. Los beneficios potenciales son: Muy buena estabilidad a la oxidación, baja volatilidad, excelente viscosidad a bajas temperaturas, altos índices de viscosidad, excelente punto de fluidez, son compatibles con plásticos y gomas y son más resistentes al calor ^[12].

Los atributos negativos serían su precio y la pobre solubilidad. Esta inherente baja solubilidad crea problemas a los formuladores de aceite a la hora de diluir los aditivos. En la mayoría de los casos, los problemas de solubilidad pueden ser resueltos mediante la utilización de otra base sintética como los diésteres.

2.3.1.2.3 Diésteres:

Proceden de la reacción de di-ácidos orgánicos con alcoholes. Las propiedades de los diésteres son muy parecidas a los polialquilen glicol PAG. Tienen excelente estabilidad térmica y oxidativa, muy alto índice de viscosidad y excelente solubilidad. Esta última propiedad lo hace una buena selección para compresores alternativo, donde los depósitos en las válvulas pueden ser un enorme problema. Otra aplicación común de los diésteres es en aceites para motores de combustión interna. A menudo es usado como aditivo conjuntamente con bases lubricantes tipo PAO, con la finalidad de suministrar la solubilidad requerida para poder disolver el paquete de aditivos de desempeño. Como efecto secundario, el aceite de motor elaborado con esta base lubricante tendrá un excelente nivel de Capacidad detergente. Los atributos negativos de los diésteres son su precio elevado y su pobre estabilidad hidrolítica, alterando sellos, pinturas y recubrimientos de los elementos lubricados. Se tornan inestables con la presencia de agua dando lugar a compuestos ácidos.

2.3.1.2.4 Polioli-ésteres:

Son generados a partir de la reacción de mono-ácidos de cadenas de 5 a 10 carbonos con poli-alcoholes como los glicoles. Son bases lubricantes que tienen algunas propiedades excelente de desempeño, incluyendo estabilidad térmica, muy elevado índice de viscosidad y son resistentes al fuego. De todas las bases mencionadas, esta es probablemente la mejor selección para aplicaciones a muy alta temperatura. Las dos aplicaciones más comunes de los polioli-ésteres son como fluido resistente al fuego y aceite para turbinas de aviación. También se pueden usar como aceites para motores de combustión interna y compresores. Los atributos negativos son los mismos que los mencionados para los diésteres ^[2,13].

2.3.1.2.5 Esteres fosfatados:

Son obtenidos a partir de reacciones de fenoles sustituidos con ácido fosfórico. Tienen una excelente estabilidad térmica y resistencia al fuego y al desgaste. Dado que su densidad es superior a la del agua, ante una posible contaminación, ésta flotaría sobre el lubricante. Algunas de sus desventajas es que son incompatibles con aceites minerales y tienen limitada compatibilidad con sellos. Tienen un bajo índice de viscosidad. Están siendo sustituidos por otros compuestos dada su elevada toxicidad ^[2].

2.3.1.2.6 Polialquilen glicol (PAG):

Son sintetizados a partir de la adición de óxido de etileno a iniciadores que contienen oxígeno como serían un alcohol, un glicol o un éter, tienen ciertas propiedades únicas que les permiten desempeñarse muy bien en algunas aplicaciones. Por lo general, tienen excelente estabilidad térmica y oxidativa, muy altos índices de viscosidad, excelente resistencia de película y una tendencia extremadamente baja

para dejar depósitos sobre las superficies de las máquinas. Tienen una baja generación de lodos, ya que sus productos de descomposición por altas temperaturas son gaseosos. Son biodegradables. Los PAG tienen una propiedad para absorber grandes cantidades de agua y mantener su lubricidad. Sus desventajas es que no son miscibles con los aceites minerales, los aditivos son poco miscibles y tienen una limitada compatibilidad con sellos pinturas y recubrimientos [13,14].

2.3.1.2.7 Siliconas:

Son fluidos específicos formados por cadenas de átomos de silicio y oxígeno con cadenas ramificadas. Son lubricantes no orgánicos, muy útiles para altas temperaturas y para aplicaciones con gran variedad de temperatura, son químicamente inertes, no tóxicos y tienen reducida afinidad al agua, no suelen ser miscibles con otros fluidos derivados del petróleo. Poseen propiedades limitadas de lubricación y resistencia a la corrosión. Son muy caros y generalmente se utilizan solo en aplicaciones especiales [7].

2.3.1.3 Semi-sintéticos:

Son formulados sobre la base de un aceite mineral, la gran cantidad de aditivos y componentes químicos añadidos los dejan a medio camino. Su ventaja competitiva es su precio y su resistencia a la oxidación. Los aceites semi-sintéticos son una mezcla de un aceite mineral con uno sintético, es bien seguro mezclarlos pero es más inteligente (económicamente) crear uno completamente nuevo.

2.3.2 Según su estado

Los de más amplia utilización en la industria son los líquidos, siguiéndole en ese orden de importancia los semisólidos luego los sólidos y por último los gaseosos.

2.3.2.1 Líquidos:

Son aquellos a los que por su característica de fluidez, se les designa como aceites lubricantes, comprenden todos los aceites minerales y sintéticos. Son necesarios para la lubricación hidrodinámica y son usados comúnmente en la industria, motores y como lubricantes de perforación ^[15].

2.3.2.2 Semisólidos:

En este grupo se incluyen las grasas, las cuales son mezclas de aceites minerales con jabones, al contrario que los aceites las grasas lubricantes pueden contener materiales fibrosos y sólidos. Las grasas presentan varias ventajas sobre los aceites lubricantes; los sistemas de aplicación son más simples y menos caros, presentan mejores características de adhesión y de retención de película y constituyen una mejor protección contra la humedad y los contaminantes ambientales ^[7].

2.3.2.3 Sólidos:

Se utilizan en aplicaciones de muy altas temperaturas o cuando, por otros motivos, no es posible la utilización de lubricantes líquidos o grasas. La principal dificultad de su uso estriba en mantener una capa de lubricante adecuada entre las superficies deslizantes ya que en el lubricante sólido se desgasta. El desgaste puede ser crítico en aplicaciones de precisión debido a que conlleva un incremento de las holguras.

Los lubricantes sólidos más útiles son aquellos con una estructura molecular laminada en la que las placas de moléculas deslizan fácilmente unas sobre otras. Dentro de estos los más comunes son: grafito, disulfuro de molibdeno, politetrafluoroetileno (PTFE), otros polímeros, talco, metales, óxidos de metal y sales. No todos los lubricantes sólidos tienen la misma aplicabilidad. El grafito y el disulfuro de molibdeno se oxidan rápidamente en el aire ante temperaturas superiores a 400°C, por lo que su uso no es recomendado en estas condiciones. El PTFE presenta uno de los menores coeficientes de fricción observados en lubricación al límite (del orden de 0,05) ^[7].

2.3.2.4 Gaseosos:

Se puede considerar una corriente de aire a presión que separe dos piezas en movimiento, utilizados frecuentemente en lubricación de telescopios entre otros ^[5].

Según la clasificación SAE y API.

La sociedad americana de ingenieros (SAE), clasifica a los aceites en función de su viscosidad donde el aceite más fluido hace mención al número más bajo. Cada grado SAE tiene un determinado índice de viscosidad cinemática.

Tabla 2. Grados SAE con sus respectivas viscosidades cinemáticas.

Grado SAE	Viscosidad Cinemática cSt a 100°C
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

Dentro de esta clasificación se encuentran los aceites para la lubricación de motores en general, que a su vez se subdividen en monogrados y multigrados. En este sistema solo se indica cómo se comporta la viscosidad del aceite a determinadas temperaturas, estableciendo ocho grados SAE para los monogrados y seis para los multigrados.

Los aceites monogrados se caracterizan porque solo tienen un grado de viscosidad. La letra W en algunos aceites monogrados significa invierno (Winter), lo que indica que a pesar que el aceite se encuentre sometido a bajas temperaturas, se va a mantener delgado, garantizando la correcta lubricación.

Estos aceites mantienen sus características de viscosidad para un rango T° reducido. Se utilizan en motores que se mantienen funcionando por largos periodos de tiempo (motores marinos, generadores, etc).

Los aceites multigrados por su parte se caracterizan por tener un índice de viscosidad alto. Esto permite que el aceite pueda ser utilizado para cubrir diversos grados SAE de viscosidad. Son aceites que mantienen sus características de viscosidad para un rango de T° más amplio, son los más utilizados en la industria automotriz actual, aseguran una viscosidad constante tanto para bajas como para altas temperaturas.

Los aceites multigrados tienen las ventajas de reducir el consumo de aceite, reducen el consumo de combustible, permiten partidas en frío más rápidas y reducen el desgaste en partidas en frío.

Se establecen dos grupos como se puede apreciar en la tabla donde los primeros mantienen la película para arranques en frío dentro de estos están SAE 0W, SAE5W, SAE10W, SAE15W, SAE20W, SAE25W.

En el segundo grupo se mide la viscosidad a una temperatura de 100 °C, a esta temperatura se ve afectada la fluidez de los aceites por que el aceite se hace más fluido a medida que la temperatura aumenta, dentro de este grupo están SAE20, SAE30, SAE40, SAE50, SAE60 ^[6].

La diferencia entre ambos radica en la lubricación inicial del equipo en el arranque del motor, debido a que los aceites monogrados por tener una viscosidad alta en frío, le cuesta más llegar a las partes vitales del motor, en cambio los multigrados poseen una viscosidad menor en frío lo que les permite fluir mejor en el arranque, permitiendo de esta forma una lubricación más efectiva, lo cual reduce la fricción.

Según el Instituto de Petróleo Americano (API) tiene estandarizados los diferentes niveles de calidad de los aceites para lubricar motores de combustión interna, tanto diesel como a gasolina e igualmente los de engranajes automotrices. Estas

especificaciones son el complemento indispensable para acompañar la viscosidad en el sistema SAE. Un aceite para un servicio específico no quedaría correctamente seleccionado, si no se tiene en cuenta estas dos clasificaciones ^[15].

La clasificación API, tiene en cuenta el nivel de calidad del lubricante y establece una serie de categorías de acuerdo al tipo de servicio. Se contemplan dos grupos: Uno para servicio liviano (generalmente gasolina) que presentan una nomenclatura con la letra S, y otro para servicio pesado (generalmente diesel con la letra E) ^[16].

Tabla 3. Sistema de clasificación API para aceites de motor de combustión (gasolina) “S” Spark combustión.

SA	Antigüedad para servicios de motores a gasolina Diesel
SB	Para servicio en motores a gasolina de trabajo ligero
SC	Para servicio de mantenimiento por garantía en motores a gasolina modelo 1968
SD	Para servicio de mantenimiento por garantía en motores a gasolina modelo 1970
SE	Para servicio de mantenimiento por garantía en motores a gasolina modelo 1972

Tabla 4. Sistema de clasificación API para aceites de motor de combustión (gasolina) “S” Spark combustión (Continuación).

SF	Para servicio de mantenimiento por garantía en motores de gasolina modelo 1980
SG	Para servicio de mantenimiento por garantía en motores de gasolina modelo 1989
SH	Para servicio de mantenimiento por garantía en motores a gasolina modelo 1993
SJ	Para servicio de mantenimiento por garantía en motores a gasolina modelo 1996

2.4 Aditivos.

Son compuestos químicos, sustancias formuladas, que añadidos a los aceites bases (animal, vegetal, mineral o sintético) mejoran las propiedades físicas y químicas de los lubricantes que ayudan a aumentar el rendimiento y extienden la vida útil del equipo, estos suelen ser de origen natural o añadidos artificialmente al lubricante. Cada aditivo se selecciona por su capacidad para realizar una o más funciones específicas en combinación con otros aditivos. La combinación de diferentes aditivos y sus cantidades se determinan por el tipo de lubricante (aceites de motor, aceites para engranajes; aceites hidráulicos, fluidos de corte, aceites de compresores etc.) y las condiciones específicas de funcionamiento (temperatura, cargas, material de las partes de la máquina, el medio ambiente). Hoy en día, prácticamente todos los tipos de aceite lubricante contienen al menos un aditivo, y algunos aceites contienen aditivos de varios tipos diferentes. La cantidad de aditivo utilizada varía de unas pocas centésimas de un por ciento a 30% o más ^[17,18].

2.5 Propiedades de los aditivos.

Dentro de las propiedades más importantes de los aditivos tenemos: ^[19]

2.5.1 Compatibilidad:

Dos o más aditivos deben ser compatibles hasta el final de la vida útil del equipo.

2.5.2 Insolubilidad con el agua:

Con el fin de que no sean lavados en presencia del agua.

2.5.3 Volatilidad:

Debe ser baja antes la presencia de elevadas temperaturas, para que su concentración y efectividad no disminuyan.

2.5.4 Estabilidad:

Permanecer estable durante la mezcla, almacenamiento y uso.

2.5.5 Flexibilidad:

Sus propiedades físicas y químicas deben permitir ampliar su rango de servicios y aplicaciones.

2.5.6 Solubilidad en las bases lubricantes:

Deben ser solubles con la base lubricante en cualquier rango de temperatura de funcionamiento y no deben precipitar durante el almacenamiento del aceite terminado.

2.6 Los aditivos comúnmente utilizados se discuten en las siguientes secciones.

2.6.1 Modificadores de fricción:

Son los que reducen el coeficiente de fricción, lo que resulta en un menor consumo de combustible. El mecanismo de su funcionamiento es similar a la de los inhibidores de la herrumbre (óxido de hierro) y la corrosión en donde se forman

películas lubricantes de baja resistencia duraderos a través de la adsorción en las superficies y a través de la asociación con el aceite, que pueden deslizarse fácilmente uno sobre otro. Los siguientes lubricantes sólidos se usan como modificadores de fricción: grafito; disulfuro de molibdeno; el nitruro de boro; disulfuro de tungsteno; politetrafluoroetileno.

Además de reducir la fricción, los modificadores de fricción también reducen el desgaste, especialmente a bajas temperaturas, donde los agentes anti-desgaste están inactivos, y mejorar la eficiencia del combustible ^[18,20].

2.6.2 Antidesgaste:

Evitan el contacto directo de metal a metal entre las piezas de la máquina cuando la película de aceite se descompone. Existen ciertos elementos del motor que siempre están sometidos a presiones elevadas durante su período de funcionamiento normal, lo que ocasiona fricción y desgaste considerables, para reducir esta fricción y desgaste que se da por la disminución del espesor de la película de lubricante a causa de la alta presión y una lubricación delgada o limite en ciertas ocasiones, se ha utilizado aditivos antidesgaste los cuales están constituidos por largas cadenas que reacciona con el metal en la superficie de la pieza y forman una película que se adhiere fuertemente sobre la superficie metálica proporcionando resistencia a las moléculas de aceite para evitar el aplastamiento y dispersión. El aditivo más utilizado para este propósito es el Dialquilditiofosfato de Zinc ZDDP. El grupo R puede ser arilo o alquilo.

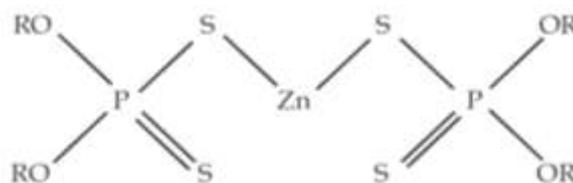


Fig. 1. Estructura del Dialquilditiofosfato de Zinc (ZDDP).

Otros de los compuestos más utilizados son ditiofosfatos de molibdeno, fosfatos orgánicos y compuestos orgánicos de azufre cuando las temperaturas superan los 80°C. Para temperaturas inferiores a los 80°C se utilizan como aditivos los ácidos grasos (por lo regular manteca de cerdo). Estos últimos se desprenden por encima de los 80°C, dando lugar al contacto metal-metal.

Estos compuestos fueron utilizados inicialmente para evitar la corrosión, pero se encuentra más adelante tener una característica de antioxidante excepcional y propiedades antidesgaste^[5,18,20].

2.6.3 Extrema presión (EP):

Son productos químicos diseñados para evitar que se dé el contacto metal-metal cuando exista una lubricación delgada o limite, todos los aditivos EP deben poseer uno o más elementos como azufre, cloro, fósforos o ácidos carboxílicos; estas son capaces de reaccionar químicamente con la superficie metálica formando una película muy fuerte y resbaladiza. El mecanismo de aditivos EP es similar a la de aditivo antidesgaste; la sustancia aditiva forma un recubrimiento sobre la superficie de la pieza, esta película puede soportar temperaturas extremas y las presiones mecánicas y reduce al mínimo el contacto directo entre las superficies.

Para que el aditivo sea compatible con el aceite no debe generar corrosión (atacando al cobre y al bronce), estos actúan con mayor frecuencia sobre las superficies más rugosas que es donde se da la mayor fricción con desprendimiento de material y unas mayores temperaturas, su máxima efectividad se obtiene a partir de los 50°C. Los siguientes materiales se utilizan como una presión extra (EP) aditivos: Parafinas cloradas; grasas sulfuradas; ésteres; Dialquilditiofosfato de Zinc (ZDDP); disulfuro de molibdeno^[18,19].

2.6.4 Antioxidantes:

Uno de los aspectos más importantes de los aceites lubricantes es que la estabilidad a la oxidación sea maximizada. La exposición de hidrocarburos a oxígeno y el calor se acelerará el proceso de oxidación, y provocan un aumento de la viscosidad del aceite. El motor de combustión interna es un reactor químico excelente para catalizar el proceso de oxidación. Además, las partes metálicas del motor, como el cobre y el hierro, actúan como catalizadores de oxidación eficaces. Por lo tanto, los aceites de motor son probablemente más susceptibles a la oxidación que cualquier otra aplicación de los lubricantes.

Los antioxidantes o inhibidores de la oxidación son sustancias capaces de retardar o impedir la formación de la oxidación, esto lo consigue evitando que el oxígeno se adhiera a las moléculas del aceite que son susceptibles a la oxidación completando la cadena al reaccionar con los radicales libres del aceite para formar compuestos estables.

Uno de los elementos utilizados últimamente es el cobre que en combinación con otros aditivos le proporcionan al aceite de una buena protección contra la oxidación, usar al cobre como aditivo resulta ser rentable debido a que es barato y fácil de conseguir, la desventaja de usarlo es que puede dar lugar a un diagnóstico equivocado de los resultados de análisis si ni se toma en cuenta que es un aditivo del aceite. Varias clases de antioxidantes eficaces se han desarrollado en los últimos años y han visto su uso en los aceites de motor, fluidos de transmisión automática, aceites para engranajes, aceites para turbinas, aceites para compresores, grasas, fluidos hidráulicos y fluidos para trabajar el metal. Las principales clases de antioxidantes orgánicos y organometálicos solubles en aceite son los siguientes tipos: los compuestos de azufre, los compuestos de fósforo, los compuestos de azufre-fósforo, compuestos de amina aromáticos, compuestos fenólicos impedidos, compuestos de

sales de la tierra órgano-alkalina, compuestos orgánicos del zinc y compuestos orgánicos del molibdeno ^[18,19,20].

2.6.5 Antiespumantes:

La agitación y la aireación de un aceite lubricante que ocurre en ciertas aplicaciones (aceites de motor, aceites para engranajes, aceites de compresor) pueden dar lugar a la formación de burbujas de aire en el aceite. La formación de espuma no sólo mejora la oxidación del aceite, daños por cavitación, también disminuye efecto de lubricación causando falta de aceite. La tendencia de formación de espuma depende mucho del propia lubricante y está influenciada por la tensión superficial del aceite de base y especialmente, por la presencia de sustancias tensoactivas tales como detergentes, inhibidores de corrosión y otros compuestos iónicos. Se cree que las gotitas de antiespumante se adhieren a las burbujas de aire y pueden extenderse o formar puentes inestables entre burbujas, que luego se unen en burbujas más grandes, que a su vez se elevan más fácilmente a la superficie de la capa de espuma donde se colapsan, liberando así el aire.

Para evitar la formación de espuma se usan aditivos antiespumantes los que disminuyen la tensión superficial del aceite ocasionando que las burbujas se debiliten y rompan con facilidad, las sustancias más usadas para estos aditivos son las siliconas y copolimeros orgánicos que pueden encontrarse en concentraciones de 0,0001 a 0,005 % ^[18,20].

2.6.6 Inhibidores de óxido y la corrosión:

Inhibidores de corrosión, son por lo general compuestos que tienen una alta atracción polar hacia las superficies metálicas. Por la interacción física o química en la superficie del metal, forman una película tenaz, continua que evita que el agua

llegue a la superficie de metal. Los materiales típicos usados para este propósito son succinatos de amina y sulfonatos alcalinotérreos.

Inhibidores de la herrumbre se pueden utilizar en la mayoría de los tipos de aceite lubricante, pero la selección se debe hacer con cuidado para evitar problemas tales como la corrosión de metales no ferrosos o la formación de emulsiones problemáticas con agua. Debido a que los inhibidores de herrumbre son adsorbidos sobre las superficies metálicas, un aceite puede ser agotado de inhibidor de corrosión en el tiempo.

La corrosión en el interior del motor puede ser por diversas causas siendo las más perjudiciales los ácidos orgánicos generados por el aceite y por contaminantes presentes en el mismo, estos ácidos se forman de la unión del oxígeno con el azufre y toma el nombre de óxido de azufre (SO_3) el cual es altamente corrosivo. Para evitarlo se añade al aceite un aditivo anticorrosivo, el cual es a base de una sustancia alcalina que reacciona con los ácidos neutralizándolos y evitando el ataque químico de los metales y la corrosión de los mismos. Los aditivos anti-herrumbre son compuestos que actúan eliminando la humedad del agua de la superficie del cuerpo y da paso a la película de aceite protectora ^[19,20].

2.6.7 Mejoradores del índice de viscosidad:

En la selección del aceite apropiado para una aplicación dada, la viscosidad es una consideración primordial. Debe ser lo suficientemente alta como para proporcionar películas lubricantes adecuadas, pero no tan alto que las pérdidas por fricción en el aceite serán excesivas. Dado que la viscosidad varía con la temperatura, es necesario tener en cuenta la temperatura de funcionamiento real del aceite en la máquina. Otras consideraciones, por ejemplo, si una máquina debe iniciarse a temperaturas ambiente bajas, también debe ser tenido en cuenta.

Los mejoradores del índice de viscosidad son de cadena larga, polímeros de alto peso molecular que funcionan haciendo que la viscosidad relativa de un aceite pueda aumentar más a altas temperaturas que a temperaturas bajas. Generalmente, este resultado se debe a un cambio en la configuración física del polímero con aumentar la temperatura de la mezcla. Se postula que en el aceite frío las moléculas del polímero adoptan una forma en espiral, los polímeros están menos solvatados de modo que se minimice su efecto sobre la viscosidad. En aceite caliente, las moléculas tienden a enderezarse, las cadenas de polímeros se solvatan, rodeándose de moléculas de aceite base y la interacción entre estas largas moléculas y el aceite produce proporcionalmente un mayor efecto espesante.

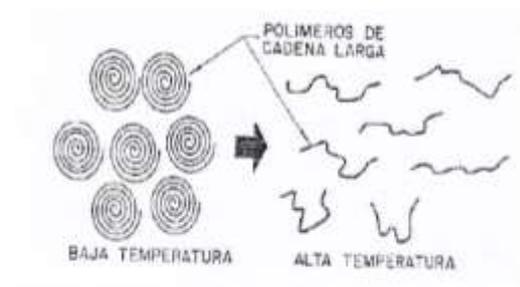


Fig. 2. Polímeros a baja y alta temperatura.

Entre los principales mejoradores del índice de viscosidad son polímeros de metacrilato y copolímeros, polímeros de acrilato, polímeros de olefinas y de estireno butadieno. El grado de mejora del índice de viscosidad a partir de estos materiales es una función de la distribución del peso molecular del polímero.

Los mejoradores del índice de viscosidad se utilizan en los aceites de motor, fluidos de transmisión automática, fluidos para tractores multipropósito y fluidos hidráulicos. También se utilizan en lubricantes para engranajes de automoción. Su uso permite la formulación de productos que proporcionan una lubricación satisfactoria en un

intervalo de temperatura mucho más amplio de lo que es posible con aceites minerales ^[18,19,20].

2.6.8 Depresores del punto de fluidez:

El punto de fluidez es la temperatura más baja, en la que el aceite puede fluir, La mayoría de los aceites minerales contienen algo de cera disuelta y, como un aceite se enfría, esta cera comienza a separarse como el cristal que se entrelazan para formar una estructura rígida que atrapa el aceite en pequeños bolsillos en la estructura que restringen el flujo del aceite. Cuando a un aceite procedente de crudos parafínicos se le somete a temperaturas bajas, sufre un cambio notable en su estado físico, consistente en una congelación total. Los depresores del punto de fluidez son productos químicos que modifican el proceso de cristalización de la parafina, de tal modo que el aceite pueda fluir a baja temperatura.

Se utilizan dos tipos generales de depresores del punto de fluidez, los cuales son polímeros alquilaromáticos que se adsorben en los cristales de parafina a medida que se forman, impidiendo que crezcan y adherirse entre sí y los polimetacrilatos que son los que co-cristalizan con cera para evitar el crecimiento de cristales.

Los aditivos no previenen por completo el crecimiento de cristales de cera, sino más bien disminuyen la temperatura a la que se forma una estructura rígida ^[5,20].

2.6.9 Detergentes y dispersantes:

Son sales metálicas de ácidos orgánicos que contienen frecuentemente asociados exceso de base, por lo general en forma de carbonato. Los dispersantes son libres de metales y son de pesos moleculares más altos que los detergentes. Los dos tipos de aditivos funcionan en conjunto, constituyen la clase general de aditivos llamados

estabilizadores y agentes de control de depósito. Estos aditivos están diseñados para controlar la formación de depósitos, ya sea mediante la inhibición de la descomposición oxidativa del lubricante o suspendiendo los productos perjudiciales ya formados en el lubricante.

Los productos finales de la combustión y descomposición del lubricante incluyen ácidos orgánicos e inorgánicos, aldehídos, cetonas, y otros materiales oxigenados. Los ácidos tienen la propensión a atacar las superficies de metal y causar el desgaste corrosivo. Los detergentes, especialmente detergentes básicos, contienen base de reservas que neutralizan los ácidos fuertes presentes en el lubricante (por ejemplo, ácido sulfúrico y nítrico producido en los motores de combustión interna como resultado de procesos de combustión) para formar sales. Aunque esto disminuye la tendencia corrosiva de los ácidos, la solubilidad de las sales en el lubricante es todavía baja.

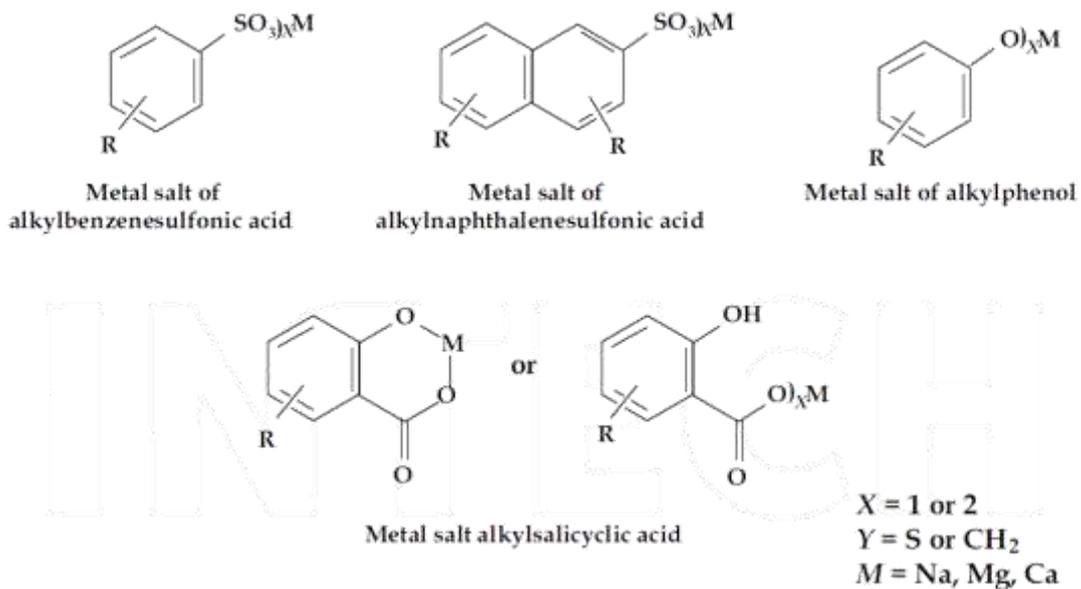
Los detergentes como su nombre lo indica actúan como un jabón tiene la capacidad para asociarse con las sales lavando las partes internas del motor, este detergente rodea al agente contaminante (gomas, lacas o barnices) y lo despega de la superficie arrastrándolo hacia el depósito (cárter) donde las partículas de mayor tamaño se depositan en el fondo y las de menor tamaño se mantienen en suspensión en el aceite hasta su paso por el filtro, estas partículas son muy pequeñas y no pueden ocasionar una obstrucción de los conductos de la lubricación. A partir de aquí se desenvuelve el aditivo dispersante evitando que estas partículas se unan formando grumos peligrosos para el motor, esto lo consigue cubriendo las partículas con una película que es capaz de repeler a otras partículas.

Sin embargo, en este sentido, los detergentes no son tan eficaces como dispersantes debido a su peso molecular más bajo. Los dispersantes y detergentes juntos constituyen la mayor parte, alrededor de 45 a 50%, del volumen total de los aditivos lubricantes fabricados. Esto es una consecuencia de su uso importante en

los aceites de motor, fluidos de transmisión, y el tractor fluidos hidráulicos, todos los cuales son lubricantes de alto volumen.

Como la mayoría de los aditivos detergentes contienen una funcionalidad polar de superficie activa y un grupo hidrocarburo oleófilo, con un número apropiado de átomos de carbono para asegurar una buena solubilidad en el aceite. Los grupos polares comunes presentes en las moléculas de detergente son sulfonato, fenato, y carboxilato. Sin embargo, los aditivos que contienen salicilato y tiofosfonato grupos funcionales también se utilizan a veces.

2.6.9.1 Estructuras de sales neutras (jabones).



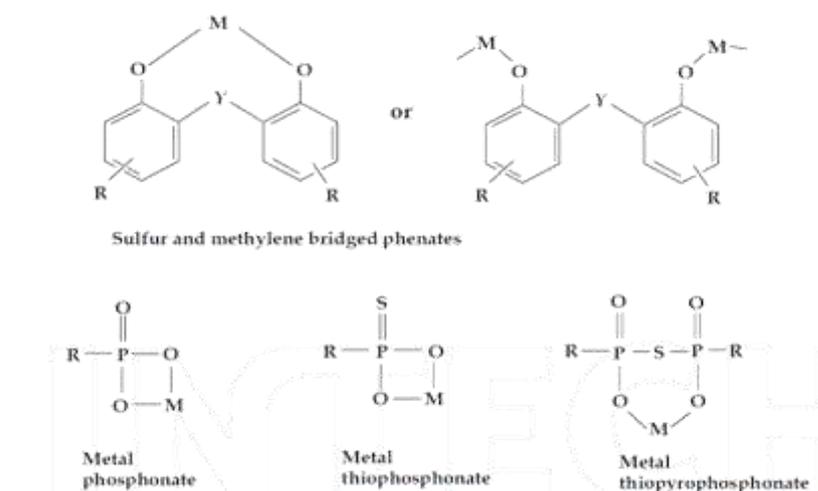


Fig. 3. Estructura química de los detergentes más comunes.

Los metales comunes que pueden ser utilizados para hacer detergentes neutros o básicos incluyen sodio, potasio, magnesio, calcio, y bario. El calcio y el magnesio encuentran uso más extenso como aditivos de lubricantes, con una preferencia para el calcio, debido a su menor costo. El uso de detergentes de bario derivado se frenó debido a la preocupación por la toxicidad de bario.

Técnicamente, se puede usar óxidos, hidróxidos y carbonatos para la fabricación de detergentes neutros (no-sobrealcalinizados); para los detergentes, los óxidos no sobrealcalinizados e hidróxidos son las bases preferidas. Para sodio, calcio, y los detergentes de bario, hidróxido de sodio, hidróxido de calcio e hidróxido de bario se utilizan a menudo.

Como se ha mencionado los disolventes y los dispersantes trabajan juntos donde los dispersantes son complemento de los detergentes, cuando el motor se encuentra en las temperaturas habituales de funcionamiento actúa los detergentes y por otro lado los dispersantes trabajan cuando las temperaturas son bajas ^[19,20].

2.6.10 La naturaleza multifuncional de aditivos:

Los aditivos pueden realizar más de una función como por ejemplo el dialquilditiofosfato de zinc, conocido principalmente por su acción antidesgaste también es un inhibidor potente de la oxidación y corrosión, los polímeros de estireno-éster y polimetacrilatos funcionalizados pueden actuar como modificadores de viscosidad, dispersantes, y depresores del punto de fluidez, los sulfonatos básicos, además de actuar como detergentes, funcionan como inhibidores de la herrumbre y la corrosión. Lo hacen mediante la formación de películas superficiales de protección y neutralizando los ácidos que se derivan de la quema de combustibles, la oxidación del lubricante, y la degradación del aditivo.

2.7 Parámetros para la determinación de la degradación de los lubricantes.

2.7.1 Viscosidad:

Se define como la resistencia que un líquido ofrece al fluir o permitir movimiento, debido a la influencia de una fuerza externa, a una temperatura determinada. Cuando la temperatura aumenta el aceite se hace más fluido por lo tanto menos viscoso.

La viscosidad es la propiedad física más importante que define a un aceite lubricante, determinando el establecimiento de la capa de lubricación. Si se emplea un aceite excesivamente viscoso para los requerimientos de trabajo, las pérdidas mecánicas aumentan debido a un mayor rozamiento. La selección de un lubricante de una viscosidad más baja de la requerida puede dar lugar a desgaste en las piezas por pérdida de la capa de lubricación.

Para que la lubricación sea buena conviene que esta característica se seleccione de acuerdo a la velocidad, carga y temperatura de la parte de la máquina que se va a lubricar. Por ejemplo, las altas velocidades, cargas y temperaturas bajas requieren de un aceite de baja viscosidad (Albarracín, 2003) ^[2,5].

2.7.2 Densidad:

La densidad es la relación existente entre la masa de lubricante y el volumen ocupado, medido a una temperatura constante. La densidad varía en función de la naturaleza del lubricante, los aceites de base parafínica tienen menor densidad que los de tipo aromático o nafténico. En el mantenimiento de instalaciones no se suele realizar un seguimiento de la densidad del lubricante debido al elevado volumen de aceite requerido para realizar la determinación (100 mL aproximadamente) y a la poca información que da su medida, la densidad de un lubricante no guarda relación alguna con su calidad de lubricante. La variación de la densidad de un aceite vendría dada por una degradación por el uso del mismo (la pérdida de compuestos volátiles daría lugar a un aumento en la densidad) o por la entrada de contaminantes, que puede dar lugar tanto a un aumento como a una disminución de densidad. La densidad de los lubricantes se expresa como densidad específica o densidad API (según norma del Instituto Americano de Petróleo), los aceites de grado API por encima de 10 tendrán una densidad superior al agua y los de grado por debajo de 10 una densidad menor a la unidad ^[2,21].

2.7.3 Punto de inflamabilidad:

Hace referencia a la temperatura mínima a la cual el aceite despiden vapores inflamables que pueden sufrir combustión ante la presencia de una chispa o llama. La inflamabilidad de un aceite da una orientación sobre la volatilidad del mismo, e indica su homogeneidad. Si el valor de la inflamabilidad aumenta con el funcionamiento, esto significa que el aceite se ha oxidado, ocasionando un aumento

de la viscosidad del producto, que altera las condiciones del lubricante hasta el punto de que ya no es adecuado para el tipo de servicio que presta. En el caso contrario, si el valor del punto de inflamación disminuye, indica que se ha producido cierta alteración del aceite, lo cual puede ser indicio de contaminación de combustible [5,19,21].

2.7.4 Capacidad detergente:

En los motores de combustión interna el aceite se ve sometido a condiciones extremas de temperatura, que en menor o mayor grado provocan la oxidación del aceite, dando lugar a la formación de contaminantes insolubles en él; por otra parte, durante la combustión incompleta del combustible, se producen residuos carbonosos y otros contaminantes que pasan al aceite. La capacidad detergente de un lubricante es la capacidad que tiene para evitar o reducir la formación de depósitos carbonosos en el motor (alojamientos de los segmentos, falda de los pistones, guías y vástagos de las válvulas) y manteniendo en suspensión estos depósitos. La capacidad detergente de un aceite nuevo va disminuyendo a medida que dicho lubricante se va utilizando. El equipo analítico empleado en los laboratorios especializados para la cuantificación de la capacidad detergente es un equipo fotométrico, el cual calcula el área de una mancha de lubricante sobre un papel absorbente, determinando posteriormente mediante patrones internos la capacidad detergente de la muestra [2,15].

2.7.5 Color:

El control del color de los lubricantes industriales como herramienta de diagnóstico se fundamenta en la comparativa de la tonalidad del lubricante usado frente al nuevo. Con el uso, debido a fenómenos oxidativos el color inicial amarillo claro se va tornando a anaranjado llegando incluso a colores marrones, cuanto mayor es la coloración del lubricante más elevado es este deterioro químico del aceite. Esta

comparación en aceites para motores de combustión interna y en particular para motores Diesel no es utilizada ya que la presencia de materia carbonosa en suspensión enmascara a cualquier coloración debida a la oxidación del aceite [2].

2.7.6 Formación de espumas:

Es el resultado de aire que llega a ser absorbido y retenido por el aceite. Es importante evaluar la tendencia a formar espuma de los aceites lubricantes. La espuma en un lubricante es muy poco deseable ya que una baja propiedad antiespumante puede dar lugar a graves problemas debido a que está compuesta por burbujas que reducen la presión del aceite, no lubrican y son compresibles, resultando en un flujo pobre de aceite hacia las partes lubricadas. Con frecuencia los aceites de turbinas y de aplicaciones hidráulicas contienen inhibidores de espuma para evitar estos problemas [7].

2.7.7 Demulsibilidad:

El parámetro de demulsibilidad cuantifica cuan rápido es capaz el aceite lubricante de separarse del agua, esta propiedad está relacionada con la aptitud del lubricante cuando es utilizado para lubricar sistemas en presencia de agua (turbinas de vapor y determinadas operaciones hidráulicas). Es importante que no se generen emulsiones aceite-agua sino que el aceite sea capaz de separar ambas fases y permita que el agua de contaminación sedimente en el fondo de los depósitos de lubricantes. La entrada de agua de refrigeración al circuito de lubricación de instalaciones industriales es una posible contaminación que puede dar lugar a corrosiones y si esta concentración es muy elevada genera graves fallas de lubricación [2,7].

2.7.8 Número ácido total (TAN):

Es una medida de la acidez total que tiene el aceite después de ser usado. Esta acidez se incrementa debido a la degradación que sufre el aceite durante su vida útil. Este parámetro cuantifica tanto la cantidad de ácidos orgánicos existentes en el lubricante como los ácidos fuertes inorgánicos, expresándose en miligramos de KOH por gramo de aceite. Más de 3mg KOH/g de acidez en lubricantes causa corrosión de metales y emulsificación de los aceites a altas temperaturas, en múltiples aplicaciones (compresores, turbinas, hidráulicos, etc).

En el caso de un lubricante nuevo desprovisto de aditivos, un índice de acidez o neutralización bajo inferior a 0,1 indica que el lubricante carece de los ácidos minerales que puedan permanecer tras el proceso de refinación. No obstante los lubricantes para servicios pesados contienen aditivos ácidos o alcalinos y pueden dar índices de acidez engañosos. Todo lubricante que haya sido utilizado en un motor dará un índice de acidez superior al correspondiente a su estado nuevo, puesto que el funcionamiento lo oxida y produce ácidos orgánicos. Algunos manuales de instrucción prescriben la sustitución del lubricante cuando el índice de neutralización sobrepase un máximo especificado, comprendido entre 0,5 y 1,5.

TAN ha sido considerado como un importante indicador de la calidad del aceite, específicamente en términos de estado oxidativo. En presencia de oxígeno, que es ubicua en la mayoría de entornos de lubricación, los hidrocarburos que componen el aceite de base pueden reaccionar para formar productos que contienen carbonilo (productos de oxidación primaria), que se someten posteriormente la oxidación adicional para producir ácidos carboxílicos (productos de oxidación secundarios), lo que resulta en aumento de los valores TAN y una disminución del número básico total TBN.

Además, con el tiempo y la temperatura, los productos de oxidación formados pueden polimerizar, lo que lleva a un marcado incremento en la viscosidad [5,21,22].

2.7.9 Número Básico total (TBN):

Entre las pruebas de rutina realizadas para el seguimiento de la condición de lubricantes es la medición del número básico total (TBN), que representa la alcalinidad total contribuido a un aceite por el paquete de aditivos. El TBN es una medida del potencial que tiene el aceite para neutralizar los ácidos que se van formando principalmente ácido sulfúrico y ácido nítrico, procedentes de la combustión y de la oxidación del aceite a temperaturas elevadas. El TBN se expresa en miligramos de hidróxido potásico (KOH), por gramo de aceite analizado [19].

El contenido de azufre en los combustibles es el principal factor considerado para determinar el valor del TBN contenido en un lubricante, tal como muestra la figura 4.

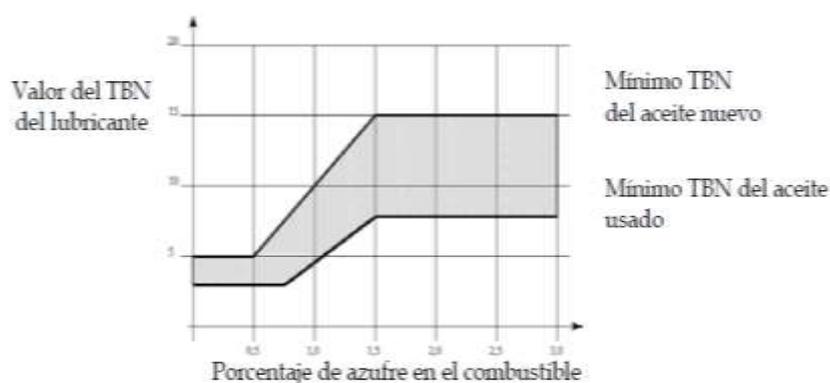


Fig. 4. TBN recomendado en función del contenido de azufre en el combustible [2].

La reserva alcalina de un lubricante puede verse reducida por distintos factores:

- Reacción con productos ácidos de combustión.
- Dilución por combustible.
- Dilución por agua.
- Degradación térmica.
- Adición de lubricante de TBN inferior.

De igual modo, también existen factores que pueden provocar un incremento en el valor del TBN:

- Pérdida de compuestos volátiles y consecuente concentración del lubricante.
- Adición de lubricante de TBN superior.

El TBN está íntimamente relacionado con la capacidad detergente y dispersante del aceite por lo que un aceite con un TBN de 12 posee una capacidad de limpieza del motor del 90%, y conforme el aceite se va degradando por el uso el TBN también disminuye tanto así que un TBN de 4 apenas tiene una eficiencia del 60%.

El control del TBN es muy importante para poder determinar cómo se desenvuelve el motor durante su vida útil y también podemos saber hasta qué punto el aceite puede ser usado, conforme se prolonga la vida útil del motor se asevera el desgaste de sus elementos (paredes de los cilindros) permitiendo que una mayor cantidad de gases de la combustión migren hacia el cárter incrementando los depósitos en el aceite, los cuales a su vez permiten una disminución del TBN.

2.8 Interpretación de análisis de aceite según la condición del lubricante

Para analizar los problemas encontrados en los equipos en base a la condición del lubricante, se basará en los índices condenatorios, los cuales son dados a conocer por los fabricantes de equipos y de lubricantes. En la tabla 4 se puede apreciar una

referencia de índices condenatorios porcentuales dependiendo de tipo de equipo. Se observa también los análisis necesarios y sus respectivas normas ASTM ^[8].

Tabla 5. Índice condenatorio en función de la condición del lubricante.

Ensayos.	Unidad de medida.	Método ASTM.	Motores.	Sistemas Hidráulicos.	Sistemas de engranajes.
Viscosidad a 40°C y 100 ° C	Cst	D-445	± 10% precaución ±15% critico	+ 20 % máximo. -10% mínimo	+ 20 % máximo -10% mínimo
Punto de inflamación	°C	D-92	-15 °C precaución -30 °C critico	-	-
TBN	mg KOH/g	D-2896	-45% precaución -65 % critico	-	-
TAN	mg KOH/g	D-974	-	1,5 critico	-
Oxidación	Abs/%mm	E-22412	30% critico	0,4 abs/0,1 mm sobre la última muestra	0,2 abs/0,1 mm sobre la última muestra

2.9 Importancia del mantenimiento de los lubricantes.

El mantenimiento es el conjunto de acciones o técnicas que permiten conservar o restablecer un equipo en un estado específico y asegurar un determinado servicio con un coste mínimo y la máxima seguridad. Modernos equipos deben ser lubricados con el fin de prolongar su vida útil, el mantenimiento regular es necesario para asegurar que el equipo opere correctamente, previniendo la probabilidad de la ocurrencia de una falla en el motor, sin las rutinas adecuadas de cambio de aceite y filtros, el aceite se satura de impurezas y partículas contaminantes evitando el funcionamiento correcto ^[2]. Existen cuatro tipos de mantenimiento:

2.9.1 Mantenimiento correctivo:

Reemplaza los componentes cuando fallan, es decir arregla los sistemas cuando se produce el error.

2.9.2 Mantenimiento preventivo:

Reemplaza los componentes antes de que fallen, arregla los equipos antes de su fecha prevista de fallo.

2.9.3 Mantenimiento predictivo:

Adopta acciones correctoras cuando el monitoreo de la condición detecte problemas. Monitorea la condición para detectar fallos potenciales para disponer las tareas de mantenimiento.

2.9.4 Mantenimiento proactivo:

Evita los problemas de mantenimiento identificando y corrigiendo las causas raíz del fallo. Evitan las situaciones que originan el fallo prematuro de los componentes, se reducen los costes totales de mantenimiento ^[23].

Los principales objetivos del mantenimiento son:

- Reducir al máximo los costes debidos a las paradas por averías accidentales de la maquinaria que comporten pérdidas de producción o de servicios, incluyendo en tales costes los correspondientes al propio mantenimiento.
- Limitar el deterioro de la maquinaria y en consecuencia reducir faltas de calidad en el producto o en el servicio.

- Asegurar que el equipo tenga una mayor eficacia y prolongar los daños causados por el desgaste.
- Reducir el consumo de aceite y el riesgo de falla, aumentando el periodo de cambios de aceite.

2.10 Métodos analíticos para la determinación de la degradación de los lubricantes.

Dentro de las herramientas de análisis de los lubricantes existe un gran número de ensayos analíticos (cualitativos y cuantitativos), los cuales son utilizados para identificar y medir en el aceite lubricante los agentes que pueden actuar como iniciadores y precursores del proceso degradativo en muestras de aceites lubricantes usados. Cada uno de estos ensayos está enmarcado dentro de una técnica de análisis fisicoquímico instrumental como puede ser principalmente la espectroscopia, la voltamperometría lineal de barrido y la potenciometría ^[10].

De acuerdo a la literatura consultada se han venido desarrollando metodologías para el análisis de lubricantes por espectrofotometría de infrarrojo con transformada de Fourier. El menor costo de los sistemas (FTIR), junto con la capacidad de obtener en corto tiempo datos de mayor calidad ha hecho de esta técnica atractiva para aplicaciones de análisis de rutina.

Sin embargo a pesar de ser una excelente técnica presenta limitaciones y debe aplicarse con las medidas apropiadas para asegurar la generación apropiada e interpretación de los datos, una de ellas es que los resultados numéricos de todos los parámetros que se determinan (con la excepción de hollín), se ven afectados por la huella digital molecular del lubricante base y el paquete de aditivos. Es decir, los aditivos y el aceite base tienen características espectrales que interfieren con los picos que se desarrollan cuando el lubricante está contaminado u oxidado durante el

uso. La magnitud de los picos que se desarrollan son típicamente más pequeños o de magnitud similar a las que se encuentran en el aceite sin usar.

Los parámetros analizados típicamente usando FTIR se enumeran en la Tabla 3. Esta tabla presenta los parámetros de interés y la información sobre la obtención y el uso de ellos ^[24].

Tabla 6. Parámetros analizados por FTIR.

Parámetro de interés.	Localización espectral (~ cm⁻¹).	Tipo de medición.	Tradicional medición.
Hollín.	2000	Huella del Carbono (motores diesel).	Insolubles totales, análisis termo gravimétrico
Oxidación (Carbono).	1700	Degradación del aceite.	Número Básico Total. Número ácido Total. Viscosidad.
Nitración.	1630	Degradación del aceite (solo motores).	Número Básico Total. Número ácido Total. Viscosidad.
Sulfonación.	1150	Degradación del aceite (solo motores).	Número Básico Total. Número ácido Total. Viscosidad.
Agua.	3400	Escaneo de contaminantes	Prueba de resquebrajadura. Karl-Fisher

Tabla 7. Parámetros analizados por FTIR (Continuación).

Combustible Diesel.	800	Escaneo de contaminantes	Punto de inflamabilidad. Viscosidad. Cromatografía de gases.
Gasolina.	750	Escaneo de contaminantes	Punto de inflamabilidad. Viscosidad. Cromatografía de gases.
Anticongelante (glicol).	880	Escaneo de contaminantes	Ensayo colorimétrico. Cromatografía de gases.
Aditivo antidesgaste.	960	Agotamiento de aditivos.	Zinc elemental.

Tres clases de reacciones son dominantes en el proceso de degradación del aceite para nuestro estudio:

2.10.1 La reacción con el oxígeno.

En todos los lubricantes, los compuestos orgánicos expuestos a altas temperaturas y presiones en presencia de oxígeno conducen a la formación de enlaces carbono-oxígeno, que entonces conduce a la formación de ácidos carboxílicos.

Hay una amplia variedad de subproductos producidos durante en proceso de oxidación tales como ésteres, cetonas, aldehídos y carbonatos o ácidos carbónicos durante la combustión. La distribución y composición de todos estos compuestos son muy complejas. Algunos compuestos se disuelven en el aceite y otros permanecen suspendidos debido a los aditivos de suspensión en el aceite. Los ácidos carboxílicos contribuyen a la acidez del aceite y su formación pueden ser medidos usando el número ácido total (TAN) o indirectamente por el número básico total (TBN), que evalúa el consumo de aditivo de reserva básica en el aceite.

El método FTIR determina el nivel de la oxidación por una respuesta general en el carbonilo (C =O) en la región entre 1800 a 1670 cm^{-1} . En esta región, la energía infrarroja es absorbida debido a los enlaces de oxígeno de carbono en el aceite oxidado. Muy pocos compuestos que se encuentra en los nuevos lubricantes derivados del petróleo tienen absorbancias significativas en esta área. El monitoreo de esta región es por lo tanto una medida directa del nivel de oxidación, en comparación con una técnica secundaria tal como el TAN (número de acidez total), que toma en cuenta todas las especies ácidas en el aceite ^[25].

2.10.2 La reacción con el nitrógeno.

Cuando los compuestos orgánicos están expuestos a altas temperaturas y presiones en presencia de nitrógeno y oxígeno, además de los productos de oxidación, también se forman productos de nitración . Estos se presentan generalmente en forma de óxidos de nitrógeno tales como NO, NO₂ y N₂O₄. Además de causar espesamiento del aceite y aumento de la acidez, los productos de nitración son la causa principal de la acumulación de barnices y lodos debido a la formación de compuestos de peso molecular alto. Un aumento del índice de nitración de un aceite puede indicar desintonización (es decir, relaciones de combustible / aire incorrectos). También se puede reflejar en las condiciones de operación, es decir, cargas elevadas y baja temperatura de funcionamiento. Los ácidos presentes en el aceite pueden ser detectados por TAN o, los niveles de TBN y los productos de alto peso molecular pueden ser detectados mediante la medición de cambios en la viscosidad. Los productos de nitración se pueden controlar mediante FTIR ya que tienen una absorbancia característica de entre 1650 a 1600 cm^{-1} , la región inferior a la de los productos de oxidación ^[25,26].

2.10.3 La reacción con el azufre.

Los compuestos de azufre se encuentran típicamente en los aceites crudos y también se pueden usar como aditivos en aceites lubricantes para lograr ciertas propiedades deseadas. Los subproductos de sulfatos tales como SO_2 y SO_3 se forman por la oxidación durante la combustión de estos compuestos que contienen azufre, también provienen de la oxidación de los aditivos que contienen azufre en el aceite. A menudo, la medición de la viscosidad del aceite se utiliza para obtener información sobre las capacidades de lubricación del aceite. La viscosidad sin embargo no es específica para los procesos de oxidación, por lo tanto, las mediciones de TAN y TBN se utilizan además de mediciones de la viscosidad para vigilar la degradación del aceite, debido a las especies normalmente ácidas formadas durante la oxidación para producir ácidos inorgánicos tales como el ácido sulfúrico (H_2SO_4), estos ácidos se neutralizan, y por lo tanto agotan la reserva básica en el paquete de aditivos del aceite.

La sulfatación se mide por FTIR de la misma manera como la oxidación y la nitración, mediante la supervisión del aumento de sus absorbancias infrarrojas características, que se encuentra entre 1180 y 1120 cm^{-1} [25,26].

2.11 Espectroscopía

Es el estudio de la interacción entre la radiación electromagnética y la materia, con absorción o emisión de energía radiante. Esta técnica instrumental es ampliamente utilizada por los físicos y químicos para poder determinar la composición cualitativa y cuantitativa de una muestra. Para esto la muestra es estimulada al aplicarle energía ya sea en forma de calor, luz, energía eléctrica, u otras, antes de la aplicación de este estímulo, el analito estará en su estado fundamental o estado de energía más bajo, luego del estímulo donde cada especie puede absorber sus propias frecuencias características de la radiación se produce una transición a un estado

mayor de energía o a un estado excitado, entonces se obtiene información sobre el analito al medir la radiación electromagnética emitida al regresar a su estado fundamental o al cuantificar la radiación electromagnética que se absorbe como resultado de la excitación. La medida de esta energía aportará información sobre su identidad y concentración.

El proceso de absorción sigue una ley denominada ley de Beer-Lambert la cual nos indica cuantitativamente la forma en que el grado de atenuación depende de la concentración de las moléculas absorbentes y de la longitud del trayecto en el que ocurre la absorción.

Cuando la luz atraviesa un medio que contiene un analito absorbente, disminuye su intensidad como consecuencia de la excitación del analito. Cuanto más largo sea el medio por el que pasa la luz (longitud del trayecto de la luz) en el caso de una solución del analito de concentración dada, existirán más moléculas o átomos absorbentes en el trayecto y por lo tanto, mayor será la atenuación.

Según la ley de Beer la absorbancia es directamente proporcional a la concentración de la especie absorbente c y la longitud de trayecto b del medio de absorción según la ecuación:

$$A = abc \quad \text{Ecuación \#1}$$

Donde a es la constante de proporcionalidad llamada absorptividad.

Cuando se expresa la concentración en moles por litro la constante de proporcionalidad se llama absorptividad molar.

$$A = \epsilon bc \quad \text{Ecuación \#2}$$

La transmitancia T de la solución es la fracción de radiación incidente que se transmite en la solución debido a las interacciones de los fotones con las partículas absorbentes, la fuerza radiante del haz se reduce de P_0 a P .

$$T = P/P_0 \quad \text{Ecuación \#3}$$

La absorbancia A de una solución se relaciona con la transmitancia de manera logarítmica ^[27].

$$A = \log P_0/P = \log P_{\text{solvente}}/P_{\text{solución}} \quad \text{Ecuación \#4}$$

Los términos P_0 y P se refieren a la energía de un haz que ha cruzado celdas que contienen el blanco (solvente) y el analito respectivamente.

2.11.1 Espectroscopia en el IR

La espectroscopia IR es una poderosa herramienta para identificar compuestos orgánicos e inorgánicos con excepción de las moléculas homonucleares, todas las especies absorben en el infrarrojo por lo que esta espectrometría ofrece la posibilidad de determinar un gran número de sustancias, además cada especie molecular tiene un espectro de absorción IR característico con la excepción de las moléculas quirales en estado cristalino ^[27].

La espectroscopia infrarroja se basa en el hecho de que los enlaces químicos de las sustancias tienen frecuencias de vibración específicas, que corresponden a los niveles de energía de la molécula. Estas frecuencias dependen de la forma de la superficie de energía potencial de la molécula, la geometría molecular, las masas atómicas y, posiblemente, el acoplamiento vibracional ^[28].

La energía de la radiación IR excita las transiciones vibracionales y rotacionales, pero no es suficiente para excitar las transiciones electrónicas. La molécula al absorber la radiación IR, cambia su estado de energía vibracional y rotacional. Las transiciones entre dos estados rotacionales requieren muy poca energía, por lo que solo es posible observarlas específicamente en el caso de muestras gaseosas. En el caso del estudio del espectro IR de muestras sólidas y líquidas solo se tienen en cuenta los cambios entre estados de energía vibracional ^[29].

Para absorber radiación en el infrarrojo una molécula debe sufrir un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de un movimiento de rotación o vibración, en estas circunstancias, el campo eléctrico alterno de la radiación puede interactuar con la molécula y provocar cambios en la amplitud de alguno de estos movimientos. Entonces cuando la molécula vibra se produce una constante variación del momento dipolar lo que origina un campo que puede interactuar con el campo eléctrico asociado a la radiación. Si la frecuencia de la radiación coincide con la frecuencia de vibración natural de la molécula, tendrá lugar una transferencia de energía que origina un cambio en la amplitud de la vibración molecular, de manera análoga la rotación de las moléculas asimétricas alrededor de sus centros de masa produce una variación periódica en el dipolo que puede interactuar con la radiación. Los espectros de absorción, emisión y reflexión en el IR de especies moleculares son el resultado de estas transiciones energéticas de vibración y traslación ^[27,28].

Aunque el espectro IR se extiende desde 10 a 14300 cm^{-1} desde un punto de vista funcional se divide en tres zonas: IR lejano, donde se producen las absorciones debidas a cambios rotacionales, el IR medio donde tienen lugar las vibraciones fundamentales y el IR cercano donde se producen absorciones debido a sobretonos y combinaciones de las bandas fundamentales.

En los laboratorios modernos existen tres tipos de instrumentos de IR: espectrómetros de dispersión (o espectrofotómetros), espectrómetros de

transformada de Fourier (FTIR) y fotómetros de filtro. Los dos primeros se utilizan para obtener espectros completos en identificaciones cualitativas, mientras que los fotómetros de filtro están diseñados para tareas cuantitativas. Los instrumentos de filtro y de transformada de Fourier son no dispersivos, en el sentido de que no utilizan una rejilla o prisma para dispersar la radiación en sus longitudes de onda.

La mayoría de los instrumentos para las medidas en el infrarrojo medio son del tipo de transformada de Fourier. Este tipo de instrumento ha generado un incremento en el número y tipo de aplicaciones de la radiación infrarroja, estos son relativamente más económicos que los equipos dispersivos, con un aumento en la relación señal/ruido y límites de detección ^[27].

La espectrometría infrarroja por transformada de Fourier es una técnica de análisis para obtener el espectro infrarrojo con mayor rapidez. Los instrumentos de transformada de Fourier al no contener elemento de dispersión, detectan y miden todas las longitudes de onda de forma simultánea con un interferómetro de Michelson, este dispositivo ingenioso utiliza un espejo móvil, cuya velocidad se controla por un láser, que también actúa como una referencia de longitud de onda. El detector mide entonces la suma de todas las frecuencias en el tiempo dando como resultado un patrón de interferencia dependiente del tiempo, llamado un interferograma. Se utiliza una transformada de Fourier para convertir esta señal a un espectro de absorbancia. La relación entre el espectro de absorbancia y el espectro de fondo de la celda de vacío permite eliminar la contribución de contaminantes atmosféricos como el CO₂ y el vapor de agua. Todo este proceso tarda tan sólo 1,5 segundos por barrido lo cual permite realizar múltiples exploraciones en la misma muestra y amplificar las diferencias de señal por lo que se pueden detectar variaciones del orden de minutos, dando una mayor precisión ^[25].

La aplicación de los métodos infrarrojo al análisis cuantitativo tiene varios inconvenientes, entre ellos figura el incumplimiento de la Ley de Beer y la

complejidad de los espectros por el aumento de la probabilidad de solapamiento de los picos de absorción. Las cubetas estrechas que se requieren para algunos análisis son poco prácticas y conducen a grandes incertidumbres analíticas.

2.11.2 Espectroscopia FTIR por transmisión.

Tradicionalmente los espectros IR se han utilizado para analizar las sustancias por medio de la transmisión directa de la radiación a través de la muestra. En algunos casos se requiere una preparación de las muestras sólidas y líquidas con el fin de obtener un espectro de buena calidad, en general la preparación de muestras líquidas es relativamente más fácil que en sólidos, pero ambos sufren problemas de reproducibilidad dada la complejidad en la preparación de las muestras en la necesidad de una longitud de trayectoria constante para el análisis cuantitativo. Los líquidos se analizan tradicionalmente como películas delgadas en celdas, una celda consta de dos ventanas transparentes IR. Con frecuencia las celdas son desmontables con espaciadores de teflón que permiten variar la longitud del camino óptico, se utiliza generalmente para producir una película del espesor o longitud de trayectoria deseada. La preparación puede ser muy complicada y consumir mucho tiempo, los materiales son frágiles e higroscópicos y un mal manejo o almacenamiento inadecuado pueden afectar la calidad de las medidas ^[30].

La mayoría de las celdas para el infrarrojo tienen caminos ópticos muy cortos que son difíciles de reproducir exactamente. Además las ventanas de las celdas son atacadas fácilmente por los contaminantes de la atmósfera y los disolventes; de modo que sus características de transmisión cambian continuamente con el uso. Por estas razones, al trabajar en el infrarrojo, a menudo se prescinde totalmente de un absorbente de referencia, ya que este tiene la ventaja de anular en gran parte los efectos de la pérdida de radiación por reflexión en las distintas interfaces, por la dispersión y la absorción del disolvente, y la absorción en las ventanas del

recipiente. La intensidad del haz que atraviesa la muestra se compara con la de un haz sin obstáculos.

Para el trabajo cuantitativo, es necesario corregir los efectos de la radiación dispersada y absorbida por el disolvente y la cubeta para ello se utilizan dos métodos, el primero llamado cubeta dentro/cubeta fuera se obtienen sucesivamente los espectros del disolvente puro y de la disolución del analito con respecto al haz de referencia sin obstáculos. Se utiliza la misma cubeta para ambas disoluciones. Se determina entonces la transmitancia de cada disolución respecto a la del haz de referencia, en un máximo de absorción del analito.

Estas transmitancias se pueden escribir como:

$$T_o = P_o/P_t \quad \text{y} \quad T_s = P/P_t$$

Donde P_t es la potencia del haz sin obstáculos y T_o y T_s son las transmitancia del disolvente y de la disolución del analito respectivamente, respecto a esta referencia. Si P_t permanece constante durante las dos medidas, entonces puede obtenerse la transmitancia de la muestra frente al disolvente dividiendo ambas ecuaciones es decir:

$$T = T_s/T_o = P/P_o \quad \text{Ecuación \#5}$$

Otra forma posible de obtener P_o y T es el método de la línea de base, en el cual se supone que la transmitancia del disolvente es constante, o al menos cambia linealmente entre los puntos de mínima absorción que limitan al pico de absorción [31].

2.12 Metodología analítica y su aplicación en el análisis de lubricantes (ASTM)

Existen normas de calidad aceptadas, relativas al análisis de lubricantes que ya han sido publicadas, entre las más consultada se encuentra la ASTM internacional (sociedad americana para pruebas y materiales), es líder en el desarrollo y entrega de normas internacionales de consenso voluntario que respaldan la investigación, el diseño, la fabricación y el comercio. Creada en 1898, la ASTM internacional es una de las organizaciones normalizadoras más grandes y más diversas del mundo.

La norma ASTM se divide en diversas secciones, algunas de estas son la sección de plástico, cauchos, textiles, pinturas, recubrimientos e hidrocarburos aromáticos, tecnología de agua y medios ambientales, métodos de pruebas de metales y procedimientos analíticos, métodos generales e instrumentación, productos de hierro y acero, productos de petróleo, lubricantes y combustibles fósiles entre otros. Algunos artículos de la norma ASTM referentes al cálculo del TBN en lubricantes son el D 2896 y D 4739.

Las metodologías que se reportan son consideradas monografías oficiales, ya que han sido estrictamente verificadas y representan una garantía de que los resultados obtenidos luego de su implementación serán confiables ^[33].

Cuando las técnicas analíticas no aparecen reportadas en las monografías oficiales o no se cuenta con las condiciones analíticas establecidas en los mismos se pueden plantear nuevas metodologías analíticas, sin embargo es importante que durante el desarrollo de dichas metodologías se tome en cuenta la sencillez y la menor generación de costos, se deben proporcionar resultados confiables que permitan garantizar la calidad del lubricante. La validación de métodos analíticos representa esa confiabilidad en la metodología desarrollada.

2.13 Validación de un método analítico

Es realizar un conjunto de pruebas de manera de comprobar varios aspectos del comportamiento del método y establecer que sirva para el fin previsto, la validación implica la demostración de la determinación de las fuentes de variabilidad y del error sistemático y aleatorio de un procedimiento, no solo dentro de la calibración sino en el análisis de muestras reales. Un método validado nos da la seguridad de que el mismo sea estable, confiable y robusto dado que estas características son esenciales para mantener altos niveles de calidad en los resultados del análisis ^[34].

2.14 Tipos de validación

A continuación se mencionan tres tipos de validación.

2.14.1 Validación prospectiva

Se realiza cuando se trata del diseño o de la adecuación de un método de análisis para un producto o proceso determinado.

2.14.2 Validación retrospectiva

Se realiza cuando un método analítico que se ha venido utilizando durante mucho tiempo, no dispone de la evidencia experimental y documentada sobre su validez.

2.14.3 Revalidación o post-validación.

Se realiza cuando un método validado ha sido modificado en alguno de los pasos del procedimiento establecido, o se ha variado alguno de los instrumentos, reactivos, o materiales empleados originalmente.

2.15 Parámetros de interés para la validación del método.

Existen muchos parámetros de calidad en una validación que determinan el rendimiento de un método analítico, de los cuales dos de ellos serán detallados a continuación:

2.15.1 Precisión

Es el grado de concordancia entre los resultados independientes de una medición, obtenidos en condiciones estipuladas ya sea de repetibilidad o de reproducibilidad y depende de la distribución de los resultados sin estar relacionada con el valor verdadero. Hay tres niveles para determinar la precisión del método ^[34].

2.15.2 Repetibilidad:

Coincidencia entre los resultados de mediciones sucesivas realizadas en las mismas condiciones de medición.

2.15.3 Reproducibilidad:

Coincidencia entre los resultados de mediciones realizadas en diferentes condiciones de medición en un mismo laboratorio o entre dos laboratorios.

2.15.4 Precisión Intermedia:

Medida de la precisión de los resultados de un método en condiciones diferentes de analista, día, equipo y lote de reactivos dentro del mismo laboratorio. No es necesario determinar precisión intermedia cuando se ha determinado reproducibilidad.

2.15.5 Exactitud

Es el grado de proximidad entre el resultado de un test individual generado por el método y el valor verdadero. Representa el grado en que un método analítico es exacto para los fines propuestos ^[35].

Entre los procedimientos para determinar la exactitud de un método de análisis están los siguientes:

- Comprobar este parámetro utilizando un estándar de referencia.
- Aplicar el método analítico a una muestra o mezcla de excipientes a las que se añaden cantidades conocidas de un analito.
- Comparar el método propuesto con otro cuya exactitud haya sido ya establecida.
- Deducir a partir de los datos de especificidad y linealidad.

3 ANTECEDENTES

3.1 Sociedad Americana para Pruebas y Materiales. ASTM D 4739-02(2002) ^[36]

La ASTM D 4739-02 describe el análisis para determinar el TBN en lubricantes por una valoración potenciométrica (ácido-base) usando HCl como valorante.

La muestra se disuelve en una mezcla de tolueno, alcohol isopropílico, cloroformo, y una pequeña cantidad de agua y se valora potenciométricamente con solución de ácido clorhídrico alcohólico. Los resultados de la prueba de este procedimiento se obtienen mediante el modo de titulación de incremento fijo y adiciones de tiempo fijos de la valorante.

Titulación potenciométrica

Automática o manual, con capacidad de agregar incrementos fijos de valorante a intervalos de tiempo fijos.

Electrodos y reactivos

Electrodo de vidrio indicador de pH 0 a 14.

Electrodo de referencia, de plata / cloruro de plata (Ag / AgCl); el electrodo de referencia, debe estar lleno con una solución (1- 3) M de LiCl en etanol.

Buffer, ácido no acuoso (solución A). Añadir 10 ml de solución tampón a 100 ml de solvente de titulación. Utilizar dentro 1 h.

Buffer, básico no acuoso (solución B). Agregar 10 ml de solución tampón a 100 ml de solvente de titulación. Utilizar dentro 1 h.

Buffer Solución A. Pesar con precisión $24,2 \pm 0,1$ g de 2,4,6-trimetil piridina, y transferir a un matraz aforado de 1 L que contenga 100 mL de alcohol isopropílico anhidro. Usando un cilindro graduado, añadir al matraz, agitando continuamente su contenido, $150 / N_{\text{HCl}} \pm 5$ mL de solución alcohólica de HCl 0,2 M (N_{HCl} siendo la molaridad exacta de la solución de HCl encontrado por la normalización). Diluir hasta la marca de 1000 mL con alcohol isopropílico anhidro, y mezclar bien. Use dentro de 2 semanas.

Buffer Solución B. Pesar con precisión $27,8 \pm 0,1$ g de m-nitrofenol y transferir a un matraz aforado de 1 L que contenga 100 mL de alcohol isopropílico anhidro. Usando un cilindro graduado, añadir al matraz, agitando continuamente su contenido, $50 / N_{\text{KOH}} \pm 1$ ml de solución alcohólica de KOH 0,2 M. (N_{KOH} siendo la molaridad exacta de la solución de KOH encontrado por la normalización). Diluir hasta la marca de 1000 ml con alcohol isopropílico anhidro y mezclar bien. Use dentro de 2 semanas.

Solución de ácido clorhídrico, Standard Alcohólica (0,1M). Mezclar 9 ml de ácido clorhídrico (HCl, sp gr 1,19), con 1 L de alcohol isopropílico anhidro. Estandarizar la frecuencia suficiente para detectar los cambios normalidad de 0,0005 por valoración potenciométrica de aproximadamente 8 mL (medido con precisión) de la solución de KOH 0,1 M alcohólica diluida con 125 ml de agua desionizada.

Solución de ácido clorhídrico, Standard Alcohólicas (0,2 M). Preparar y estandarizar como se describió anteriormente, pero el uso de 18 mL de HCl (sp gr 1,19).

Cloruro de Litio (electrolitos). Prepare una solución saturada de cloruro de litio (LiCl) en alcohol isopropílico.

Solución de hidróxido de potasio, Standard alcohólico (0,1 M). Añadir 6 g de hidróxido de potasio (KOH), a aproximadamente 1 L de alcohol isopropílico anhidro. Hierva a fuego lento durante 10 minutos para efectuar la solución. Deje reposar la solución durante 2 días y después se filtra el líquido sobrenadante a través de un embudo de vidrio sinterizado bien. Guarde la solución en una botella resistente

químicamente. Dispense de una manera tal que la solución está protegida de dióxido de carbono atmosférico (CO_2) por medio de un tubo de protección que contienen cal de sosa o soda silicato no fibroso absorbente y de tal manera que no entre en contacto con el corcho, caucho, o grasa llave de paso saponificable. Estandarizar la frecuencia suficiente para detectar cambios de normalidad de 0,0005 por titulación potenciométrica de cantidades pesadas de ftalato ácido de potasio disueltos en agua desionizada.

Solución de hidróxido de potasio, Standard Alcohólica (0,2 M). Preparar, almacenar y estandarizar como se indicó en el apartado anterior, pero con el uso de 12 a 13 g de KOH hasta aproximadamente 1L de alcohol isopropílico anhidro.

Titulación Solvente. En un recipiente ambar, añadir 30 mL de agua a 1 L de alcohol isopropílico y mezclar bien. Añadir 1 L de tolueno y cloroformo y mezclar bien.

Pruebas de Electrodo. Se prueban por inmersión de los electrodos en una mezcla bien agitada de 100 mL de la titulación disolvente y 1,0 a 1,5 mL de solución alcohólica de KOH 0,1 M. El potencial entre los electrodos debe cambiar por más de 0.480 V de la potencial entre los mismos electrodos cuando se sumerge en la solución tampón ácida no acuosa.

3.2 Sociedad Americana para Pruebas y Materiales. ASTM D-2896-11 (2011) ^[37]

La ASTM D-2896-11 describe el análisis para determinar el TBN en lubricantes por una valoración potenciométrica (ácido-base) usando HClO_4 como valorante.

A continuación se presentan las condiciones analíticas recomendadas:

Electrodos y reactivos

Cable PHG311-9 + CL114: Electrodo de vidrio de pH.

REF251: Electrodo de referencia de Red Rod, doble unión.

Adaptador Legacy: El cable PHG311 (electrodo de trabajo) está enchufado en el conector BNC con el cable CL114.

Titulante: HClO_4 0,1 eq / L: Se recomienda comprar una solución de ácido perclórico 0,1 N comercial. De lo contrario, mezclar 8,5 ml al 70 o 72% de ácido perclórico con 500 ml de ácido acético glacial y 30 ml de anhídrido acético. Diluir hasta 1L con ácido acético glacial y deje reposar la solución durante 24 horas.

Titulación del disolvente: Clorobenceno + ácido acético; Añadir un volumen de ácido acético glacial a dos volúmenes de clorobenceno.

Solución de llenado para el electrodo de referencia: solución saturada de NaClO_4 en ácido acético glacial.

Estándar para la calibración valorante: ftalato ácido de potasio.

Agua desionizada

Preparación, pruebas y almacenamiento de electrodos.

El compartimento exterior del electrodo de referencia tiene que ser llenado con una solución de perclorato de sodio saturado.

Se recomienda comprobar el comportamiento del electrodo cuando se coloque en uso, o cuando se instalan nuevos electrodos, y vuelva a probar a intervalos a partir

de entonces. Sumergir los electrodos en una mezcla bien agitada de 60 ml de ácido acético glacial más 0,1 g de ftalato ácido de potasio y registrar la lectura.

Enjuague los electrodos con clorobenceno y sumergirse en un 50 ml de ácido acético glacial, más 0,75 ml de solución 0,1 N HClO_4 . La diferencia entre las lecturas tiene que ser al menos 0,3 V. Cuando no esté en uso, guarde los dos electrodos en agua desionizada.

3.3 Jun Dong, Frederick Van De Voort y colaboradores (1999) ^[4]

Desarrollaron un método espectroscópico por transformada de Fourier (FT-IR) para la determinación rápida y cuantitativa del número básico total (TBN) en lubricantes, midiendo el grupo funcional COO^- de la sal producida cuando el ácido trifluoroacético (TFA) reacciona con los constituyentes básicos presentes en el aceite. La cuantificación se basa en un espectro diferencial derivado de dos aceites recogido por separado, los cuales fueron tomados antes y el otro después de la adición de una solución del reactivo TFA, el primer espectro se resta del segundo y se obtiene el espectro diferencial.

El protocolo de análisis consistió en la realización de una curva de calibración con valores de TBN entre 0 – 20 mg KOH/g, estos se prepararon por gravimetría, añadiéndole Dinonilnaftaleno Sulfonato de Bario (BaDNS) concentrado al aceite lubricante de base PAO sin aditivos. Para el análisis FTIR, se requieren aproximadamente 10 ml del aceite lubricante.

Este protocolo se realizó tanto para los estándares de calibración y las muestras a ser analizadas. Se utilizaron 5 ml de aceite, enjuagaron y cargaron la celda de flujo y escanearon el espectro de absorbancia del aceite (AS_1). A la otra porción de 0,5 g de la muestra de aceite se agregaron 5 ml de la solución del reactivo TFA/hexanol y se

mezclaron, luego lo dejaron reposar y cargaron la celda de flujo con la muestra preparada y registraron su espectro de absorbancia (AS_2). Se restan los espectros de absorbancia obtenidos AS_1-AS_2 para producir un espectro diferencial AS_3 .

La ecuación de regresión lineal fue la siguiente $TBN = -4,35 + 21.44A$ Dónde TBN= número básico total, $A = (\text{absorbancia a } 1672 \text{ cm}^{-1}) - (\text{absorbancia a } 2110 \text{ cm}^{-1})$, con un $R = 0,9998$ $R =$ Coeficiente de correlación, y $SD = 0,160$. $SD =$ Desviación Estándar. Ecuación #1.

La respuesta altamente lineal de absorbancia a 1672 cm^{-1} a los cambios en TBN es indicativo de que el producto de reacción ácido / base procede a finalizar con la estequiometría esperada sobre el rango de TBN abarcado por los estándares de calibración (0-20 mg KOH / g). La regresión SD de 0,16 mg KOH / g representa un coeficiente de variación (CV) de <2% en el intervalo analítico.

Se utilizaron varios enfoques para validar el método FTIR. Para evaluar la reproducibilidad, se seleccionaron tres aceites de motor y se analizaron por duplicado en tres diferentes días, obteniéndose buenos resultados en términos de reproducibilidad (0,17 mg KOH/g). Aceites de motor diesel seleccionada se analizaron por el método potenciométrico ASTM así como por el método de FTIR para obtener una medida relativa de la exactitud. La precisión también se evaluó mediante la adición estándar, donde los distintos niveles de otro detergente básico, sobrebásificados con BaDNS, y se añadieron a los nuevos aceites de motor, obteniéndose un valor de $\pm 0,20$ mg KOH/g. Varios aceites nuevos y usados, incluyendo el aceite sin aditivos, aceite de los frenos, y una serie de aceites de motor diesel de locomotora que varían en viscosidad y composición del paquete de aditivos, se analizaron para TBN por el método de titulación potenciométrica ASTM D-2896 usando HCl como reactivo de valoración, así como por el método FTIR TBN, la ecuación de regresión lineal 2 obtenida: $FTIR \text{ TBN} = 3,57 + 0,7374 \text{ ASTM TBN}$; $R = 0,97$; $SD = 0,77$.

Claramente, los dos métodos se complementan entre ellos; sin embargo, la constante de proporcionalidad obtenida (0,74) es sustancialmente menor que el valor ideal de 1,0. Esta comparación indica que ambos métodos miden los componentes básicos en el aceite, pero que sus respuestas difieren en algún grado y la intercepción indica que el método FTIR dará resultados falsos positivos en TBN en el rango bajo. Por otro lado, la adición estándar de Ba(OH)_2 sobrebasificada con BaDNS al aceite de motor diesel produce una relación lineal 1: 1, como se indica por la siguiente ecuación de regresión 3: $\Delta\text{FTIR TBN} = -0,2 + 0,97 (\Delta\text{TBN})$ $R = 0,998$ $SD = 0,20$.

Sobre la base de adición estándar, la SD de regresión indica que la exactitud del método FTIR es de alrededor de (0,20mg KOH / g) y la ecuación de regresión muestra que los resultados de FTIR no están sesgados. En consecuencia, para determinar si el aparente sesgo del método indicado por la ecuación 2 puede ser atribuible a proporciones de error aleatorio entre la pendiente y la intercepción, la ecuación de regresión lineal que relaciona los datos de FTIR y ASTM TBN se forzó a través del origen, produciendo la siguiente ecuación 4: $\text{FTIR TBN} = 1,024 \text{ ASTM TBN}$; $R=0,97$; $SD= 1,55$.

La pendiente de la ecuación 4 es mucho más cercana al valor ideal de 1 que la ecuación 2, y por lo tanto se concluyó que esta ecuación representa mejor la relación entre los resultados FTIR y ASTM TBN.

En comparación con los métodos estándar de ASTM, el método FTIR para la determinación de TBN es simple, versátil, y eminentemente adecuado para monitorización de estado.

3.4 Ehsan Sadia, Sedman Jackeline, Van de Voort Frederick y colaboradores (2012) ^[38].

Desarrollaron un método automatizado para la determinación del contenido de base en aceites en servicio por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier. El método utiliza una solución al 5 % de ácido trifluoroacético en 1-propanol (TFA/1-P) que se añade al aceite de heptano-diluido para que reaccione con la base presente y medir la absorción (COO^-) del anión producido, la curva de calibración la realizaron por gravimetría pesando con precisión la base 1-metilimidazol y se añade a una premezcla 1: 3.333 (v / v) de solución de heptano-TFA / P. La concentración de 1-metilimidazol en los estándares de calibración se expresa en mEq base / ml y se denomina unidad de basicidad (UB).

El protocolo estandarizado ideado para el análisis de la muestra, ya sea en el manual o el modo de inyector automático consta de un peso de ~ 2,0 g de aceite en un vial con tapón de rosca de 30 ml, se adiciona 4,5 ml de heptano para diluir la muestra y la adición de la solución del reactivo TFA/P. El vial se tapa y se agita durante 2 segundos.

El instrumento utilizado es un COAT (continuo análisis de aceite y Tratamiento) analizador FTIR (Thermal-Lube, Inc.), que integra un espectrómetro, un muestreador automático, y un micro-bomba para facilitar el análisis de la muestra automático. Este sistema de análisis multifuncional es controlado por un ordenador portátil y se puede configurar y programar para realizar un análisis cuantitativo del contenido de base de ácido o el análisis de H_2O . El sistema COAT es controlado por la Plataforma Método universal de infrarrojos de Evaluación, un paquete de software propietario desarrollado por Thermal-Lube para el desarrollo de la metodología y la aplicación. Para el presente estudio, el espectrómetro fue equipado con una célula de flujo de transmisión de CaF_2 100 micras.

Después de la experimentación considerable, optimización, y en última instancia la normalización, se utilizó el método FTIR en el modo para el análisis del contenido de base para analizar una amplia gama de aceites en servicio y nuevos para motores, así como la base de aditivos y P-100 aceite base enriquecida con 1-metilimidazol. Estas muestras también se analizaron de forma independiente por el Laboratorio de Análisis de Fluidos Hewitt usando la norma ASTM D2896 sin la divulgación de los valores a la otra parte hasta que todos los análisis se completaron. Todos los análisis FTIR se llevaron a cabo por duplicado en días separados. Las muestras seleccionadas también se realizaron por duplicado por ASTM D2896 para permitir una comparación estadística directa de la reproducibilidad de los dos métodos.

Los resultados indicaron que la reproducibilidad del método FTIR es excelente, siendo del orden de $\pm 0,10$ mg KOH / g de aceite, teniendo en consideración la preparación de la muestra, la manipulación, y el análisis en días separados.

Para minimizar las interferencias espectrales, todos los espectros se transforman en segundo espectros derivados utilizando un algoritmo de separación del segmento. Cualquier efecto de desplazamiento del disolvente que resulta de la muestra por la miscibilidad se representa espectralmente mediante la medición de los cambios en la banda del sobretono 1-propanol a 1936 cm^{-1} . La variedad de aceites que fueron analizados para el contenido de base, expresada en mEq base/g de aceite, se convirtió al número de base en unidades (mg KOH / g de aceite) para facilitar la comparación directa con ASTM D2896 de los resultados para las mismo muestras. Se obtuvieron relaciones lineales entre las medidas por FTIR y D2896. Con los métodos ASTM se producen valores más altos del número de base por factores de aproximadamente 1,5 y 1,3, respectivamente. Por lo tanto, el método FTIR para determinar el contenido de base se correlaciona bien con los procedimientos potenciométricos de la ASTM y con mucho mayor rendimiento, promete ser un útil medio alternativo de determinar rápidamente la alcalinidad de reserva en los laboratorios de monitoreo de condición de aceite comerciales.

3.5 Winterfield Craig y Van de Voort Frederick (2014) ^[39]

La Fluid Life Corporation (FLC) evaluó e implemento métodos basados en la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier utilizando lo Norma de la Sociedad Americana para Pruebas y Materiales la cual se basa en reacciones estequiométricas para la determinación del número básico para aceites nuevos y en servicio de base mineral. Las muestras de aceite que la FLC analiza rutinariamente se restringieron a los aceites de base mineral, aunque otros aceites por ejemplo (éster) también se pueden analizar utilizando las calibraciones y procedimientos alternativos, para el análisis del número básico la mayor parte de las muestras son aceites en uso de motores que representa una amplia gama de aplicaciones de equipos (minería, transporte, generadores, marina, etc.) utilizando predominantemente diesel (~ 70%) o gas natural (~ 30 %) como combustibles, la mayoría siendo de grado SAE 40 y 15W40 pero se extiende a la mayoría de los otros grados comunes con casi todos los principales proveedores de lubricantes representados.

La metodología original se basó en la preparación de la muestra por gravimetría suponiendo que la preparación volumétrica podría limitar la exactitud de las muestras debido a la variabilidad de la viscosidad. Se demostró que una jeringa volumétrica en conjunción con la calibración gravimétrica podría dispensar el volumen requerido para dentro de $\pm 3\%$ para una amplia gama de densidades y viscosidades, incluyendo la organización estándar internacional (ISO) 680 aceites para engranajes. Esta jeringa a volumen constante se utilizó para dispensar el volumen de la muestra correcta en un vial automuestreador después que las muestras de aceite se han homogeneizado durante 15 minutos con un agitador. Para el análisis del número básico, se diluyeron muestras con una relación 4: 1 en alcohol, y una solución al 5% de ácido trifluoroacético (TFA) envejecida, se añadió en una proporción de 2: 1 a las muestras diluidas. Las muestras se agitaron y se cargan en el inyector automático para el análisis. El envejecimiento de la solución de

TFA durante 48 h se requiere para asegurar que la esterificación del propanol es completa a asegurar que se obtienen los espectros estables.

La solución del reactivo diluido es precargado en las dos primeras ranuras del automuestrador del equipo para asegurar que se obtiene un espectro de referencia de buena calidad. Este espectro se resta de todos los espectros de la muestra posterior para eliminar la mayor parte de la contribución espectral disolvente para producir un espectro diferencial de la muestra. La sustracción espectral se ajusta automáticamente para cualquier desplazamiento significativo causado por la muestra mediante la medición de la banda del sobretono del disolvente. Un derivado se toma del espectro diferencial tanto para acentuar los cambios espectrales inducidos por la reacción estequiométrica, así como minimizar las contribuciones espectrales del aceite.

La calibración primaria fue preparada utilizando estándares de referencia gravimétricamente añadido 1-metilimidazol a un aceite de base mineral libre de aditivos, que se diluye con alcohol y después se trató con la solución del reactivo correspondiente 5% de TFA /1-P. El segundo espectro derivado diferencial obtenido fue evaluados por sus correspondientes cambios espectrales en las regiones donde se espera la respuesta.

La calibración primaria cubrió una gama de 0 a 15 mg KOH/g. La ecuación de regresión lineal de ajuste óptimo que obtuvieron fue la siguiente: $FTIR_{BN} = -0,387 + 54,23 * Abs_{1653\text{ cm}^{-1}}$ SD= 0,19 $R^2=0,998$.

La relación estequiométrica obtenida es simple y directa entre la concentración de la base añadida y los cambios espectrales IR resultantes que tiene lugar en el espectro diferencial. El análisis de estos estándares por parte de los métodos ASTM correspondientes arrojó resultados que coincidían con la gravimetría para los valores del número básico.

Los dos métodos ASTM comúnmente utilizado para determinar el número básico por la norma ASTM D2896 utilizando ácido perclórico y D4739 usando HCl. Cuando tal como se analiza 1-metilimidazol un estándar puro, el método FTIR para el número básico, cualquiera de los dos métodos ASTM producirán el mismo resultado. Sin embargo, para muestras reales del petróleo, que pueden contener una variedad de componentes básicos que tienen un intervalo de pKb, estos pueden reaccionar con el ácido perclórico que es muy fuerte, pero no necesariamente con HCl que es más débil, lo que resulta en diferentes valores del número básico para la misma muestra utilizando los métodos ASTM.

Para la determinación del número básico, 284 muestras de aceites en servicio del motor fueron analizadas siguiendo el método FTIR BN cuantitativa FLC así como por ASTM D4739.

La mejor relación de regresión ajuste lineal entre los resultados de FTIR y ASTM que obtuvieron fue la siguiente: $FTIR_{BN} = -0,024 + 1,0063 * ASTM_{BN}$ $SD=0,17$ $R^2=0,9609$.

Los resultados indican que los datos operacionales obtenidos para ambos métodos están relacionados linealmente, con un número básico casi ideal con una pendiente de 1,0. Por lo tanto, estadísticamente, los resultados obtenidos para muestras comerciales representativos se ejecutan en paralelo tanto por la ASTM y los métodos de FTIR son efectivamente idénticos y pueden ser considerados totalmente intercambiables.

Estadísticamente, obtuvieron que el método FTIR tiene una coincidencia directa con los métodos ASTM, con un rendimiento superior en términos de rendimiento analítico, el tiempo de preparación y el uso de solventes. Análisis FTIR BN es un avance significativo viable para el análisis del lubricante en servicio, proporcionando un medio económico en lugar de procedimientos tediosos y costosos convencionales

4 JUSTIFICACIÓN

La lubricación es fundamental para la operación eficiente de casi todas las máquinas, sin ella las superficies de las piezas en movimiento relativo colapsarían, impidiendo el movimiento.

Mediante el monitoreo de un lubricante en uso es posible maximizar los períodos de cambio del lubricante, logrando ahorros en los costos. Adicionalmente, permite extender la vida útil del equipo reponiendo el lubricante antes de que éste merme su potencial de trabajo al evitar que se opere en condiciones desfavorables que podrían llevar a paradas innecesarias. Es por ello que disponer de un monitoreo programado y adecuado, puede resultar en enormes ventajas y economía, ya que permitirá la detección temprana de fallas y el aumento en la confiabilidad de operación.

Entre las pruebas de rutina realizadas para el seguimiento de la condición de lubricantes esta la medición del número básico total (TBN), que representa la alcalinidad total aportado a un aceite por el paquete de aditivos. El TBN es una medida del potencial que tiene el aceite para neutralizar los ácidos que se van formando producto de la combustión y de la oxidación del aceite a temperaturas elevadas.

Tradicionalmente, el número de Básico Total (TBN) se mide mediante titulaciones potenciométricas (ASTM D 4739-02 (2002) y ASTM D-2896-11 (2011)). Sin embargo, estos métodos son complejos y costosos, requieren cantidades relativamente grandes de muestra, técnicos bien capacitados, y producen desechos que son contaminantes al medio ambiente.

Se quiere proponer un método alternativo por espectroscopia FTIR para la determinación del número básico total (TBN) en los lubricantes nuevos y en uso que sea simple, rápido, reproducible, de bajo costo y menos contaminante que los métodos oficiales ASTM. Para ello se desarrollará un esquema de validación para obtener información acerca de la precisión y la exactitud inherente al método.

5 OBJETIVOS

5.1 Objetivo General

Desarrollar y validar una metodología analítica para la determinación del número básico total (TBN) en lubricantes utilizando la técnica espectroscópica de FTIR.

5.2 Objetivos Específicos

- Implementar un sistema de flujo continuo para el análisis del número básico total en lubricantes mediante FTIR.
- Validar la metodología propuesta.

6 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

6.1 Instrumentación

El instrumento utilizado en este estudio fue un Espectrómetro de Thermo Electron Corporation, Modelo Nicolet 380 FT-IR, con software Omnic[®]. Se utilizó una celda de transmisión de paso óptico variable provista con ventanas de Fluoruro de calcio (CaF₂). Los espectros fueron adquiridos en un intervalo de frecuencias entre 2500 y 1500 cm⁻¹, con una resolución de 4 cm⁻¹ y 32 barridos. La longitud del camino óptico fue de 0,02602cm, el cual fue determinado a partir del patrón de difracción de la celda vacía.

6.2 Otros instrumentos utilizados

- Balanza analítica digital Mettler Toledo, modelo AG 245
- Vortéx Genie 2 MIXER Model VM-1000.
- Baño de ultrasonido, Sonicor, modelo SC 200.

6.3 Reactivos y muestras.

Los solventes utilizados para el desarrollo de la metodología fueron los siguientes:

- 1-Heptanol 98% de Sigma-Aldrich.
- Ácido trifluoroacético (TFA) 99% de Sigma-Aldrich.
- Cloroformo (99-99,4) % Riedel de Haën.

Estándar secundario, aditivo para motor Diesel (TBN= 203,39), utilizado para la preparación de los patrones, validado por la norma oficial ASTM D-2896 y suministrado por la empresa motorkote de Venezuela.

Muestra sin aditivo de base 15 W 40 que fue preparado a partir de una mezcla de aceites vírgenes 550-N y 150-N en una relación aproximadamente de 49,245 g y 100,755 g suministrados por la empresa Afton Chemicals de Venezuela.

Solución reactante de ácido trifluoroacético (TFA) al 1,9 % se preparó mezclando 28 mL de una solución de TFA/Heptanol al 14 % v/v con 172 mL del aceite base sin aditivo. Esta solución se debe preparar por lo menos 12 h antes de su uso para permitir que los dímeros de TFA se puedan disociar y luego es estable durante largos periodos de tiempo a temperatura ambiente. Se utiliza el heptanol en el TFA como un portador para ayudar en su dispersión.

En la tabla 6 se presenta la descripción de las muestras analizadas, todas ellas productos comerciales de bases minerales y semi-sintéticas.

Tabla 6. Especificaciones de las muestras.

Muestra	Viscosidad	Componentes
1	15W-40 de base mineral para motor a gasolina.	Mezcla de bases minerales y aditivos.
2	15W-40 de base mineral para motor Diesel.	Aceite Básico refinado de alto índice de viscosidad.
3	15W-40 de base sintética para motor a gasolina.	Mezcla de aceite mineral y sintético y de ingredientes activos a base de compuestos de Calcio, Fósforo, Zinc y polímeros.
4	Base recuperada de aceite para motor Diesel.	Mezcla de aceites.
5	20W-50 de base semisintética para motor a gasolina.	Mezcla de bases minerales altamente refinados con bases sintéticas Polialfaolefinas (PAO).
6	20W-50 de base mineral para motor a gasolina y gas y vehículos livianos con motores Diesel.	Aceites minerales básicos y aditivos a base de compuestos de Calcio, Fósforo, Zinc y polímeros.
7	motor 2t agua.	Bases lubricantes refinadas y aditivos de alta calidad.

8	20W-50 de base mineral para motor diesel y gasolina	Mezcla de bases minerales altamente refinados y aditivos importados.
9	15W-40 de base mineral para motor diesel y gasolina	Mezcla de bases minerales altamente refinados y aditivos importados.
10	Motor Diesel	Aceite Básico refinado de alto índice de viscosidad.

6.4 Implementación del sistema de flujo continuo

La instalación y prueba del sistema de flujo continuo arrojó resultados negativos, mayor gasto de solventes de lo esperado y un alto consumo de tiempo para realizar los análisis. Se decidió llenar la celda de manera manual mediante el uso de jeringas de vidrio, ahorrando tiempo y pérdidas innecesarias de solventes.

6.5 Calibración / Protocolo de análisis.

Los patrones de calibración se prepararon por gravimetría mediante la adición del aditivo para motor Diesel (TBN= 203,39 mg KOH/g aceite) a un lubricante sin aditivo (básico) 15W-40. El rango de concentraciones seleccionado fue entre 3 y 25 mg KOH/g aceite (Tabla 8), ya que en este intervalo se encuentran las muestras típicas de aceites lubricantes a analizar ^[4].

Los patrones son colocados 5 minutos en el vortéx, 15 minutos en ultrasonido y dejándose en reposo por 24 h antes de agregarle la solución reactante TFA, para asegurar la homogeneidad de la mezcla.

Se tomó una porción de aproximadamente 0,5 g del patrón y 5 g de la solución reactante TFA, se mezcló en el vortéx por un minuto y se colocaron 10 minutos en el ultrasonido y se dejó en reposo por una hora para su posterior medición.

Tabla 8. Preparación de los patrones para la curva de calibración.

Aditivo (g) \pm 0,0003	Básico 15W-40 (g) \pm 0,0003	Concentración (mg KOH/g) \pm 0,006	Patrón (g) \pm 0,0003	Reactante TFA \pm 0,0003	Concentración diluida \pm Error
0,1512	9,8541	3,074	0,5066	5,0136	0,2821 \pm 0,0006
0,2547	9,758	5,174	0,5113	5,0120	0,4789 \pm 0,0006
0,2547	9,758	5,174	0,5035	5,0013	0,4732 \pm 0,0006
0,2545	9,7533	5,172	0,5079	5,0016	0,4768 \pm 0,0006
0,3145	9,7083	6,382	0,5080	5,0100	0,5875 \pm 0,0007
0,4078	9,6106	8,279	0,5126	5,0134	0,7680 \pm 0,0007
0,4116	9,6056	8,357	0,5147	5,0329	0,7754 \pm 0,0007
0,5139	9,5155	10,422	0,5111	5,0262	0,9619 \pm 0,0008
0,5139	9,5155	10,422	0,5039	5,0194	0,9508 \pm 0,0008
0,6059	9,3944	12,323	0,5073	5,0112	1,1328 \pm 0,0009
0,7133	9,306	14,480	0,5119	5,0060	1,3433 \pm 0,0010
0,7498	9,2544	15,244	0,5057	4,9999	1,4002 \pm 0,0010
0,7498	9,2544	15,244	0,5063	5,0059	1,4002 \pm 0,0010
0,751	9,253	15,268	0,5058	5,0021	1,4021 \pm 0,0010
0,8017	9,2184	16,273	0,5024	5,0012	1,4855 \pm 0,0010
0,908	9,1168	18,422	0,5063	5,0000	1,6939 \pm 0,0012
1,0134	9,0149	20,553	0,5064	5,0044	1,8887 \pm 0,0013
1,0134	9,0149	20,553	0,5023	5,0021	1,8756 \pm 0,0013
1,0134	9,0149	20,553	0,5030	5,0132	1,8742 \pm 0,0013
1,0008	9,0097	20,334	0,5049	5,0029	1,8640 \pm 0,0012
1,104	8,9014	22,442	0,5093	5,0040	2,0731 \pm 0,0013
1,1585	8,8557	23,529	0,5140	5,0181	2,1862 \pm 0,0014
1,2589	8,7494	25,584	0,5093	4,9999	2,3651 \pm 0,0015
1,2589	8,7494	25,584	0,5000	5,0071	2,3228 \pm 0,0015

6.6 Adquisición de espectros

Para el llenado de la celda se procedió de la siguiente manera: se curó y se cargó con la muestra y se adquirió el espectro. Posteriormente, la celda es lavada con cloroformo y se le pasa una corriente de aire para evaporar el líquido sobrante antes de proceder a medir la siguiente muestra. Para el análisis se requiere aproximadamente 6 mL del patrón para curar y cargar la celda de flujo.

Cada patrón fue medido por duplicado, se tomó el primer espectro del aceite y se almacenó el espectro de absorbancia AS_1 .

Se curó y se cargó la celda con el patrón ya tratado con la solución reactante del TFA y se registró su espectro de absorbancia AS_2 .

Se restó el espectro AS_1 del espectro AS_2 multiplicado por un factor de 0,1087, el cual es el factor de dilución promedio de los patrones (aproximadamente 0,5 g del patrón en 5 g de la solución reactante de TFA), para producir el espectro diferencial AS_3 .

Para la elaboración de la curva de calibración se graficaron los valores de la altura del pico a 1672 cm^{-1} tomando como referencia la absorbancia a 2110 cm^{-1} ($Abs_{1672} - Abs_{2110}$) en función de los mg KOH/g aceite.

6.7 Medición de muestras

Una vez calibrado el sistema se procedió a la medición de las muestras. Se analizaron 10 muestras de diferentes bases (mineral, sintético y semisintético). Para su cuantificación se siguió el mismo procedimiento utilizado con los patrones.

6.8 Validación del método desarrollado

Para la validación de la metodología se evaluaron dos parámetros de calidad, la precisión y la exactitud.

La precisión del método se evaluó mediante la repetitividad de los resultados.

La exactitud fue evaluada por comparación de los resultados obtenidos usando el método propuesto con los reportados mediante la norma ASTM D-2896-11. Esta norma (D-2896-11) describe el análisis para determinar el TBN en lubricantes por una valoración potenciométrica (ácido-base) usando HClO_4 como valorante. Estos análisis fueron realizados por la empresa Chemiconsult.

A continuación se describe el procedimiento seguido en la norma ASTM D-2896-11:

Prueba de electrodos

Introduzca el electrodo en 60 ml de ácido acético glacial más 0,1 g de ftalato ácido de potasio ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$). Anote las lecturas.

Lave el electrodo con clorobenceno y sumérjalos en 50 ml de ácido acético glacial más 0,75 ml de HClO_4 0,1 N. Anote las lecturas.

La diferencia entre las dos lecturas debe ser al menos 0,3 V.

Los resultados reportados fueron los siguientes:

Primera lectura/mV: 175,9 - 197,0 - 200,7 - 245,0 - 158,1 - 151,2 - 159,6 = 183,9 mV

Segunda lectura/mV: 506,6 - 504,5 - 512,8 - 510,0 = 508,5 mV

Diferencia: 508,5 - 183,9 = 324,6 mV

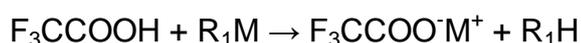
Estándar para la calibración valorante: ftalato ácido de potasio disuelto en solvente de titulación, Clorobenceno + ácido acético; Añadir un volumen de ácido acético glacial a dos volúmenes de clorobenceno.

7 RESULTADOS Y DISCUSIONES

7.1 Curva de Calibración

La espectroscopia infrarroja es una poderosa herramienta porque muchos grupos funcionales individuales pueden ser identificados y analizados cuantitativamente debido a su absorción a longitudes de onda específicas en la región infrarroja del espectro.

En la Figura 5 se muestra un espectro típico de un patrón de calibración, el cual exhibe una fuerte banda a 1672 cm^{-1} asociada a la vibración de tensión del grupo carbonilo de un anión carboxilato COO^- . El anión es producto de la reacción entre el ácido trifluoroacético (un ácido orgánico muy fuerte que se disocia completamente en medio acuoso), con la mayoría de los constituyentes básicos presentes en el aceite, según la siguiente reacción:



R_1M representa el tipo de aditivo utilizado en el aceite. Este puede ser un sulfonato neutro, un fenato o un salicilato ^[4] que son los aditivos más utilizados en la mayoría de los aceites lubricantes y se observa que el producto final para cualquiera de los casos será la sal del ácido trifluoroacético. Esto permite medir el anión producido y calcular el número básico total (TBN).

Cabe destacar que la frecuencia observada (1672 cm^{-1}) esta desplazada con respecto a la asociada normalmente con sales de ácidos carboxílicos de cadena larga (1656 cm^{-1}), en esta región la energía infrarroja es absorbida por los enlaces del oxígeno con el carbono en el aceite oxidado ^[40].

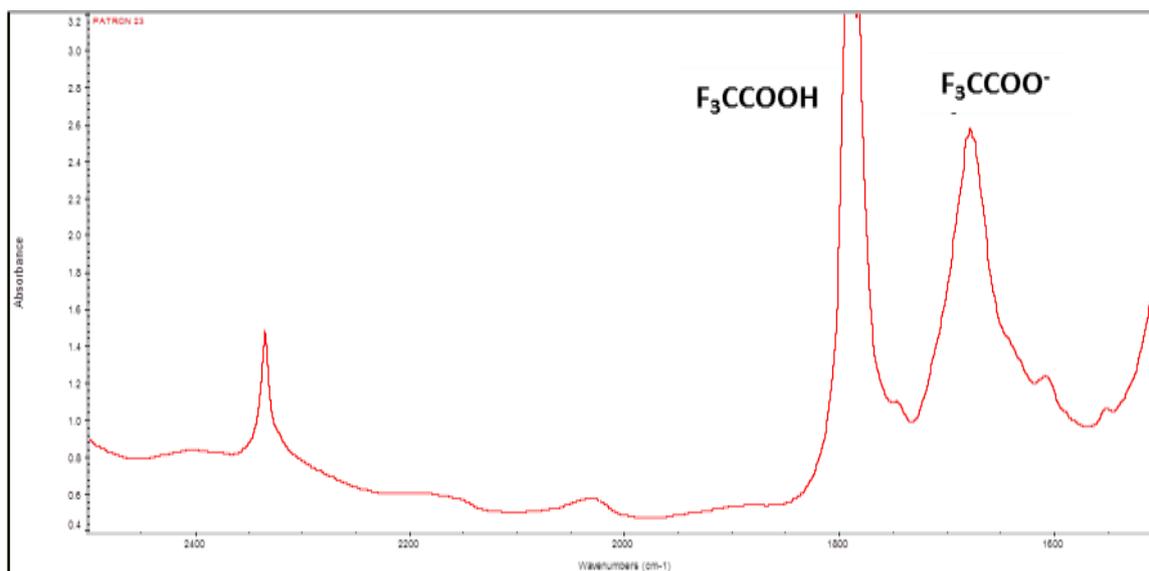


Fig. 5. Espectro de absorbancia de IR para el patrón de 23 mg KOH/g.

En las figuras 6 y 7 se muestran la curva de calibración en un rango de concentraciones de (3 – 25) mg KOH/g de aceite y el gráfico de residuales, respectivamente. En las Tablas 9-11 se presentan el resumen de datos de la curva de calibración, la estadística de la regresión y el análisis de varianza.

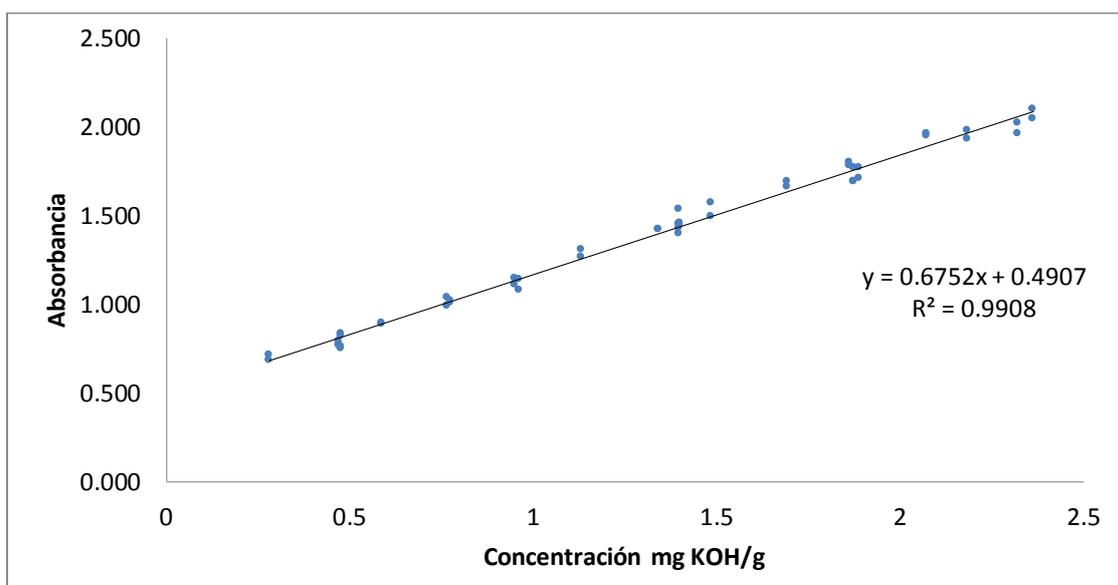


Fig. 6. Curva de calibración a una longitud de onda de 1672 cm^{-1} .

Tabla 9. Resumen de datos de la curva de calibración ($y=ax+b$).

Número de onda.	R^2	$S_{y/x}$	Pendiente (a)	S_a	Punto de corte(b)	S_b
1672 (cm^{-1})	0.9908	0.0417	0.675	0.009	0.490	0.01

Se observó un buen ajuste lineal con un coeficiente de correlación de 0,9908. Los errores estándar del punto de corte y la pendiente 0,009 y 0,047 respectivamente, no desacreditan el modelo. La gráfica de residuales mostró una distribución aleatoria alrededor de cero (Figura 7), sin presentar alguna tendencia sistemática que indique un modelo no adecuado. La dependencia lineal presentada por la absorbancia a 1672 cm^{-1} con los cambios en TBN, es indicativo de que el producto de reacción de ácido/base procede de acuerdo a la estequiometría esperada, sobre el rango de TBN abarcado por los estándares de calibración (3-25 mg KOH / g aceite).

En la tabla 11 se presentan los resultados del análisis de varianza de la regresión. Se encontró que el $F_{\text{calculado}} > F_{\text{critico}}$, por lo que se rechaza la hipótesis nula $H_0 a=0$ y $H_0 R^2=0$ y por lo tanto se acepta que hay una correlación entre los valores de absorbancia con la concentración.

Adicionalmente se tiene que la probabilidad de que la hipótesis nula $H_0 a=0$ y $H_0 b=0$ sea verdadera es respectivamente de $1.2E^{-34}$ y $1.6E^{-48}$, por lo que se rechaza H_0 en ambos casos y se acepta la hipótesis alternativa $H_1 a \neq 0$ y $H_1 b \neq 0$.

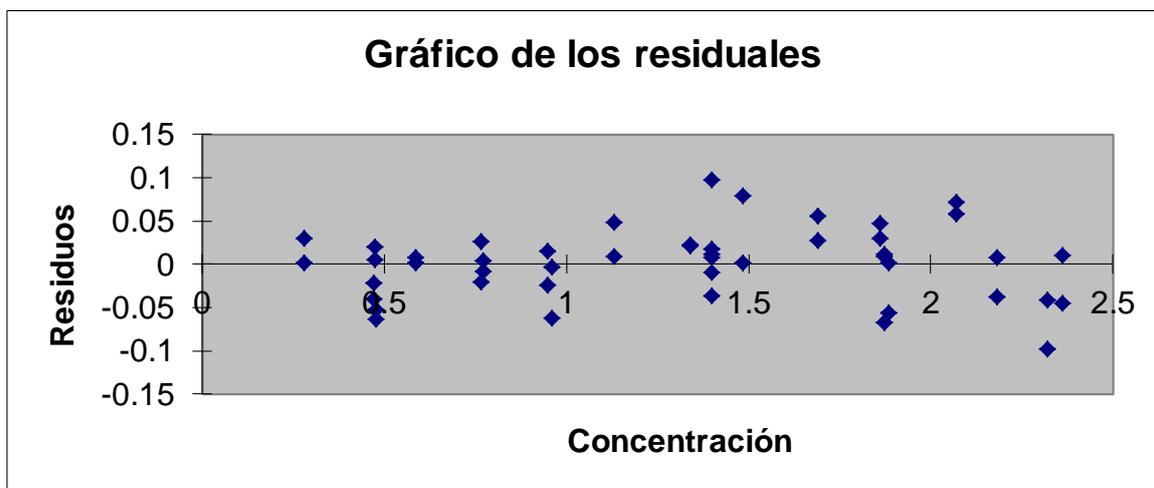


Fig. 7. Gráfico de residuales.

Tabla 10. Estadística de la regresión.

Coeficiente de correlación múltiple	0,9954
Coeficiente de determinación R^2	0,9908
R^2 ajustado	0,9906
Desviación estándar	0,0417

Tabla 11. Análisis de varianza.

	<i>Grados de libertad</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Valor crítico de F</i>
Regresión	1	8.645339302	8.645339302	4967.05	1.63E-48
Residuos	46	0.080064675	0.001740536		
Total	47	8.725403976			

	<i>Coefficientes</i>	<i>Desviación estándar</i>	<i>Estadístico t</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Inferior 95%</i>	<i>Superior 95%</i>
Intercepción	0.4906715	0.0141446	34.6897828	1.2E-34	0.46	0.51914
Pendiente	0.6752014	0.0095804	70.4773337	1.6E-48	0.66	0.69449

7.2 Límite de detección y límite de cuantificación

El valor para los límites de detección (LOD) y cuantificación (LOQ) se determinaron a partir de los datos de la curva de calibración, utilizando las ecuaciones ^[41]:

$$\text{LOD} = \frac{3(3\sigma)}{b} \quad \text{Ecuación\#4}$$

$$\text{LOQ} = \frac{10\sigma}{b} \quad \text{Ecuación\#5}$$

Donde

σ = desviación estándar de la regresión.

b = pendiente de la curva de calibración.

De acuerdo a los cálculos, los valores correspondientes al límite de detección y límite de cuantificación fueron 0,18 y 0,62 mg KOH / g aceite respectivamente.

El límite de detección de un procedimiento analítico nos indica la concentración más baja de analito que pueda detectarse pero no necesariamente cuantificarse bajo las condiciones experimentales establecidas y el límite de cuantificación la cantidad más baja de analito en una muestra que se puede determinar cuantitativamente.

7.3 Precisión del sistema

La precisión del sistema FTIR en la determinación de absorbancia a un número de onda dado, se realizó evaluando la dispersión de los valores de absorbancia obtenidos a partir de los espectros para los patrones y muestras respecto a la banda de absorción a 1672 cm^{-1} en días diferentes. (ver Tabla 12 y 13).

Se escogió una serie de patrones y se repitieron en fechas diferentes, hasta con un mes de diferencia en varios casos. Algunos de estos patrones fueron preparados nuevamente y otros solo fueron medidos a partir del patrón ya preparado. En general los coeficientes de variación en las medidas de absorbancia para cada grupo de patrones se encuentran por debajo del 4 % y para las muestras por debajo del 8 %.

Tabla 12. Precisión del sistema en la medida de la absorbancia de los patrones a diferentes fechas.

Concentración (mg KOH/g) \pm 0,006	Abs (1672- 2110) cm^{-1}	Promedio de absorbancia	Desviación Estándar	C.V.	Fecha
5.174	0.762 0.751	0,757	0,008	1,0	22/01/2016
5.174	0.770 0.789	0,780	0,013	1,7	1/2/2016
5.172	0.832 0.818	0,825	0,010	1,2	1/3/2016
8.279	0.989 1.036	1,013	0,033	3,3	20/01/2016
8.357	1.005 1.018	1,012	0,009	0,9	22/02/2016
10.422	1.136 1.077	1,107	0,042	3,8	22/01/2016
10.422	1.108 1.147	1,128	0,028	2,4	1/2/2016
15.244	1.533 1.448	1,491	0,060	4,0	22/01/2016
15.244	1.399 1.426	1,413	0,019	1,4	1/2/2016
15.268	1.445 1.454	1,450	0,006	0,4	22/02/2016
20.553	1.768 1.710	1,739	0,041	2,4	22/01/2016
20.553	1.690 1.690	1,690	0,00	0,0	1/2/2016
20.553	1.767 1.765	1,766	0,001	0,08	29/02/2016
20.334	1.779 1.797	1,788	0,013	0,7	22/02/2016
25.584	2.098 2.042	2,070	0,040	1,9	20/01/2016
25.584	1.961 2.017	1,989	0,040	2,0	22/01/2016

Tabla 13. Precisión del sistema en la medida de la absorbancia de las muestras a diferentes fechas.

Muestras	abs (1676-2110) cm^{-1}	Promedio de absorbancia.	Desviación estándar.	C.V.	Fecha
1	1,008; 1,032	1,020	0,017	1,7	12/02/2016
1	0,990; 1,003	0,996	0,009	0,9	26/02/2016
1	1,033; 1,030	1,031	0,002	0,2	23/04/2016
2	1,426; 1,452	1,439	0,018	1,3	05/02/2016
2	1,498; 1,566	1,532	0,048	3,1	23/04/2016
2	1,640; 1,590	1,615	0,035	2,2	23/04/2016
4	0,791; 0,738	0,764	0,037	4,9	05/02/2016
4	0,798; 0,809	0,803	0,008	1,0	23/04/2016
4	0,772; 0,856	0,814	0,059	7,3	23/04/2016
5	1,099; 1,092	1,096	0,005	0,5	02/02/2016
5	1,109; 1,114	1,112	0,004	0,3	12/02/2016
5	1,154; 1,171	1,163	0,012	1,0	26/02/2016
5	1,198; 1,187	1,193	0,008	0,7	23/04/2016
6	1,151; 1,177	1,164	0,018	1,6	12/02/2016
6	1,131; 1,088	1,110	0,030	2,7	15/02/2016
6	1,060; 1,080	1,070	0,014	1,3	23/04/2016
7	0,963; 0,917	0,940	0,033	3,5	02/03/2016
7	0,876; 0,897	0,886	0,015	1,7	12/02/2016
7	0,905; 0,956	0,930	0,036	3,9	15/02/2016
7	0,869; 0,911	0,890	0,030	3,3	12/02/2016
7	0,873; 0,892	0,882	0,013	1,5	15/02/2016
8	1,061; 1,015	1,038	0,033	3,1	12/02/2016
8	1,041; 1,016	1,029	0,018	1,7	15/02/2016
8	0,971; 0,971	0,971	0	0	26/02/2016
9	1,205; 1,252	1,229	0,033	2,7	12/02/2016
9	1,101; 1,082	1,092	0,013	1,2	15/02/2016
9	1,028; 1,053	1,041	0,018	1,7	26/02/2016
9	1,075; 1,074	1,075	0,001	0,1	23/04/2016
10	1,330; 1,309	1,320	0,015	1,1	25/01/2016
10	1,385; 1,427	1,406	0,030	2,1	05/02/2016
10	1,377; 1,391	1,384	0,010	0,7	12/02/2016

7.4 Precisión de los resultados

La repetitividad se determinó con el análisis de muestras de diferentes marcas comerciales, realizado por un mismo analista, bajo condiciones iguales de equipo y reactivos, tomando las medidas en días diferentes.

En las Tablas 14 y 15 se presentan los resultados para el cálculo de la concentración en las muestras de aceites lubricantes comerciales por FTIR considerando el error por propagación y por su desviación estándar, respectivamente.

En la tabla 14 se puede apreciar los valores de las concentraciones de las muestras, los cuales fueron tomados a diferentes fechas y se observa que los resultados son constantes con el tiempo y con un coeficiente de variación no mayor al 1.3 %, los errores en esta tabla fueron calculados por propagación del error.

En la tabla 15 se observa que los resultados presentan mayor coeficiente de variación que para el caso de la tabla anterior ya que el error no fue propagado sino calculando su desviación estándar, como en este caso los errores son mayores es por esto que se decide reportar los valores como se representan en la tabla que contiene a todos los errores cometidos en general.

7.5 Exactitud

Para evaluar la exactitud del método, se contrastaron estadísticamente los resultados obtenidos en la determinación del Número Básico Total en las muestras comerciales de lubricantes con el método propuesto, con los resultados obtenidos aplicando la norma ASTM D-2896, y se realizó de dos maneras: aplicando la prueba t-student y gráficamente.

Tabla 14. Cálculo de la concentración en las muestras de aceites lubricantes comerciales por FTIR con propagación del error.

Muestras	X ₀ (mg/g)	X ₀ promedio (mg KOH/g)	S _{x0}	C.V
1	7,69; 7,06; 7,92	7.56	0.06	0.8
2	16,96; 19,24	18.10	0.06	0.3
4	1,97; 2,85; 3,12	2.65	0.07	2.6
5	9,41; 9,71; 10,87	10.00	0.06	0.6
6	10,97; 9,65; 9,32	9.98	0.06	0.6
7	5,9; 4,72; 5,68; 4,61; 4,79	5.14	0.06	1.2
8	8,09; 7,92; 6,59	7.53	0.06	0.8
9	9,24; 8,11; 8,85	8.73	0.06	0.7
10	14,48; 16,42; 15,74	15.55	0.06	0.4

X₀ (mg/g): Concentración para las muestras; S_{x0}: Error en la interpolación.

Tabla 15. Cálculo de la concentración en las muestras de aceites lubricantes comerciales por FTIR con su desviación estándar.

Muestras	X ₀ (mg/g)	X ₀ promedio (mg KOH/g)	Desviación estándar	C.V
1	7,69; 7,06; 7,92	7,56	0,45	6,0
2	16,96; 19,24	18,10	1,61	8,9
4	1,97; 2,85; 3,12	2,65	0,60	22,6
5	9,41; 9,71; 10,87	10,00	0,77	7,7
6	10,97; 9,65; 9,32	9,98	0,87	8,7
7	5,9; 4,72; 5,68; 4,61; 4,79	5,14	0,60	12,8
8	8,09; 7,92; 6,59	7,53	0,82	10,9
9	9,24; 8,11; 8,85	8,73	0,57	6,5
10	14,48; 16,42; 15,74	15,55	0,98	6,3

X₀ (mg/g): Concentración para las muestras

Fueron analizadas 9 muestras de diferentes marcas comerciales para la determinación del Número Básico Total en lubricantes para motores a gasolina y Diesel, como se puede apreciar en la tabla 16 se muestran los valores obtenidos por el método de la norma ASTM-D2896. Para la primera muestra se contaba con tres medidas individuales por lo que se reporta su promedio y su desviación estándar, las demás muestras se realizaron por duplicado, excepto la muestra número dos que fue analizado sin réplica debido a la disponibilidad de la empresa,

todos estos resultados se reportan con un error del 7% de acuerdo a la reproducibilidad reportada para el método.

Los resultados que se muestran en la tabla fueron calculados según la siguiente ecuación:

$$\text{TBN} = \frac{(V_{\text{HClO}_4} - V_{\text{blanco}}) \times \text{PM}_{\text{KOH}} \times N_{\text{HClO}_4}}{\text{gaceite analizado}} \quad \text{Ecuación \# 6}$$

Dónde:

V= Volumen

PM= Peso Molecular

N= Normalidad

HClO₄= Ácido perclórico

Tabla 16. Resultados del número básico total aplicando la norma ASTM D-2896.

Muestra	Volumen (mL)	Blanco (mL)	PM KOH (g/mol)	muestra (g)	TBN	Promedio (±S)	C.V
1	0,492	0,006	56,1	0,4654	7,52	7,08 ± 0,44	6,2
1	0,582			0,6249	6,63		
1	0,445			0,4449	7,10		
2	2,147	0,006	56,1	0,9718	16,06	16,06 ± 1,12	7,0
4	0,378	0,006	56,1	0,9151	3,00	2,59 ± 0,57	7,0
4	0,355			1,1504	2,18		
5	0,667	0,006	56,1	0,6296	7,56	9,56 ± 0,67	7,0
5	0,850			0,5255	11,56		
6	1,050	0,006	56,1	0,6424	11,70	11,09 ± 0,78	7,0
6	0,950			0,6474	10,50		
7	0,461	0,006	56,1	0,5984	5,47	5,68 ± 0,40	7,0
7	0,812			0,9845	5,89		
8	0,750	0,006	56,1	0,8176	6,55	6,72 ± 0,47	7,0
8	0,450			0,4636	6,89		
9	0,771	0,006	56,1	0,7365	7,48	7,38 ± 0,52	7,0
9	0,561			0,5491	7,27		
10	1,311	0,006	56,1	0,7130	14,90	14,90 ± 1,04	7,0
10	0,887			0,4808	14,91		

Debido a que no se cuenta con un estándar certificado para determinar la exactitud del método propuesto se determina mediante el contraste estadístico de los resultados obtenidos usando el método propuesto con los obtenidos por el método oficial de la norma (ASTM D-2896) en la determinación del número básico total en lubricantes.

Se procede según la prueba t-student, tomando como hipótesis nula que los dos métodos proporcionan el mismo resultado. El criterio de aceptación será si la t experimental es menor a la t tabulada, para (n-1) grados de libertad y un nivel de confianza del 95 %.

Tabla 17. Valores obtenidos en la determinación del número básico total en lubricantes para el contraste estadístico t-student.

Método ASTM-D 2896				Método FTIR		
Muestras	n	Promedio (mg/g)	Desviación estándar	n	Promedio (mg/g)	Error
1	3	7,56	0,45	3	7,08	0,44
2	2	18,10	1,61	1	16,06	1,12
4	3	2,65	0,60	2	2,59	0,18
5	3	10,00	0,77	2	9,56	0,67
6	3	9,98	0,87	2	11,09	0,78
7	5	5,14	0,60	2	5,68	0,40
8	3	7,53	0,82	2	6,72	0,47
9	3	8,73	0,57	2	7,38	0,52
10	3	15,55	0,98	2	14,9	1,04

Se aplicó la prueba de contraste F de Fisher para determinar diferencias en las desviaciones estándares de los métodos debidos a errores aleatorios ^[42].

Se propone la hipótesis nula $H_0: \sigma_1^2 = \sigma_2^2$

$$F = \frac{\sigma_1^2}{\sigma_2^2} \quad \text{Ecuación \# 7}$$

Con $\sigma_1^2 > \sigma_2^2$, Grados de libertad: numerador $v_1 = n_1 - 1$ denominador $v_2 = n_2 - 1$

En la tabla 17 se muestra los valores obtenidos para la prueba de contraste F. Como el valor de F experimental es menor al valor crítico, por tanto se puede decir que no hay diferencia significativa entre las dos varianzas a un nivel del 95%. Para uno solo de los casos y es la muestra 10 se encuentra que el valor de F experimental es mayor al valor crítico y por tanto se puede decir que si hay diferencia significativa entre las dos varianzas a un nivel del 95% y se procede a calcular la prueba t de una manera diferente.

Tabla 17. Valores obtenidos para la prueba de contraste F (entre los resultados para el análisis del número básico total, por el método propuesto y el método oficial).

Muestras	F _(exp)	F _(crítica)
1	1	19
4	1,08	199,5
6	1,06	199,5
7	4,1	224,6
8	11,7	199,5
9	14,9	199,5
10	19378,67	199,5

Ahora para decidir si la diferencia entre los dos promedios es significativa, es decir para contrastar la hipótesis nula de que $H_0: \bar{x} = \bar{x}$ o que una diferencia hipotética de las medias difiere significativamente de cero, se calcula el estadístico t para varianzas iguales ^[42].

$$t = \frac{(\bar{X}_1 - \bar{X}_2)}{s \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}} \quad \text{Ecuación \# 8}$$

Donde s se calcula a partir de la siguiente ecuación

$$s^2 = \frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{(n_1 + n_2 - 2)} \quad \text{Ecuación \# 9}$$

Y $t_{\text{crítica}}$ tendría $(n_1 + n_2 - 2)$ grados de libertad

Para el caso en donde si hay diferencia significativa entre las dos varianzas a un 95 %, entonces se procede con la siguiente ecuación para el estadístico de prueba

$$t = \frac{(\bar{X}_1 - \bar{X}_2)}{s \sqrt{\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}}} \quad \text{Ecuación \# 10}$$

$$\text{Con grados de libertad} = \frac{\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}}{\left(\frac{s_1^4}{n_1^2(n_1-1)} + \frac{s_2^4}{n_2^2(n_2-1)} \right)}$$

Ecuación # 11

Puesto que el valor experimental de / t / es menor al valor crítico (tabulado), la diferencia entre los dos resultados no es significativa a un nivel de confianza del 95% y se acepta la hipótesis nula (Tabla 18). Con estos resultados se podría decir que la exactitud del método propuesto es aceptable ya que el valor obtenido para el Número Básico Total en las muestras de lubricantes comerciales tanto por la metodología propuesta como por la metodología oficial, no difieren significativamente según los estadísticos de prueba, que sugieren que las diferencias se deben a errores aleatorios y no a errores sistemáticos.

Para las muestras 5 y 2 no se realizó el tratamiento estadístico debido a que en la muestra 5 los resultados obtenidos por la norma fueron muy variables y se tenía que haber realizado otra replica para obtener un resultado más confiable que el reportado y a la muestra 2 no se le realizó duplicado.

Tabla 18. Valores obtenidos para el estadístico de prueba t-student entre los resultados para el análisis del número básico total por el método propuesto y el método oficial.

Muestras	$/ t_{exp} /$	$t_{critica}$ (para dos colas)
1	1,30	2,78
4	0,10	3,18
6	1,42	3,18
7	1,16	2,57
8	1,30	3,18
9	3,12	3,18
10	1,13	4,30

En la tabla 21 se muestran los resultados de la determinación del Número Básico Total por FTIR y ASTM para proceder al método gráfico. En la figura 8 se evalúa el comportamiento de varios tipos de aceite por los dos métodos. Esta comparación indica que ambos métodos miden los componentes básicos presentes en el aceite y la intercepción indica que el método dará resultados falsos positivos en TBN para el rango bajo, claro está que el método FTIR es un seguimiento de los resultados obtenidos por el método potenciométrico ASTM, pero los resultados de los dos métodos arrojan resultados que no son exactamente iguales. En el procedimiento de ASTM, se requieren pequeñas adiciones de ácido, tomando cada uno para llegar al equilibrio antes de que la titulación pueda continuar. En contraste, el procedimiento de FTIR utiliza un exceso de TFA y la reacción se conduce rápidamente a la terminación. Esta diferencia entre los enfoques de la ASTM e IR puede explicar algunas de las diferencias en los resultados obtenidos.

La titulación potenciométrica de la norma ASTM hace uso de ácidos inorgánicos fuertes (HCl o HClO₄) para reaccionar completamente con los constituyentes básicos en el aceite. Sin embargo, para muestras reales del petróleo, que pueden contener una variedad de componentes básicos que tienen un intervalo de pK_b, éstos reaccionarían todos con el ácido perclórico que es el ácido más fuerte, pero no

necesariamente con el HCl que es más débil, lo que resulta en diferentes valores del número básico para la misma muestra utilizando el métodos ASTM. En este caso se utilizó la norma que tiene como agente valorante el HClO_4 , que se utiliza más para hacer control de calidad dada su fuerza ácida, utilizado por los fabricantes de aceite para controlar los aditivos incorporados en aceites lubricante. El método FTIR hace efectivamente lo mismo usando un ácido orgánico fuerte, TFA, que proporciona una señal de infrarrojos que se mide fácilmente. El método FTIR con TFA genera una reacción claramente estequiométrica y reproducible. La potencia del método radica en el uso de la espectroscopia diferencial, que permite eliminar las interferencias espectrales. Este beneficio se obtiene a expensas de tener que recoger dos espectros; sin embargo, el inconveniente de tener que realizar este paso adicional es compensado por ser capaz de utilizar una sola calibración para una amplia gama de aceites de base mineral, en lugar de tener que desarrollar calibraciones de aceite específico.

En la figura 9 se muestra el análisis de residuales con una distribución aleatoria alrededor de cero. En la tabla 23 se aprecia que la probabilidad de que la hipótesis nula $H_{0a}=0$ y $H_{0b}=0$ sea verdadera es respectivamente de 1.84E^{-6} y 0.72, por lo que se rechaza H_{0a} y se acepta la hipótesis nula $H_{0b}=0$.

Tabla 19. Resultados de la determinación del TBN por FTIR vs ASTM D-2896.

Muestras	FTIR (mg/g) \pm Desviación estándar	ASTM (mg/g) \pm Error
1	7,56 \pm 0,45	7,08 \pm 0,44
2	18,10 \pm 1,61	16,06 \pm 1,12
4	2,65 \pm 0,60	2,59 \pm 0,18
5	10,00 \pm 0,77	9,56 \pm 0,67
6	9,98 \pm 0,87	11,09 \pm 0,78
7	5,14 \pm 0,60	5,68 \pm 0,40
8	7,53 \pm 0,82	6,72 \pm 0,47
9	8,73 \pm 0,57	7,38 \pm 0,52
10	15,55 \pm 0,98	14,9 \pm 1,04

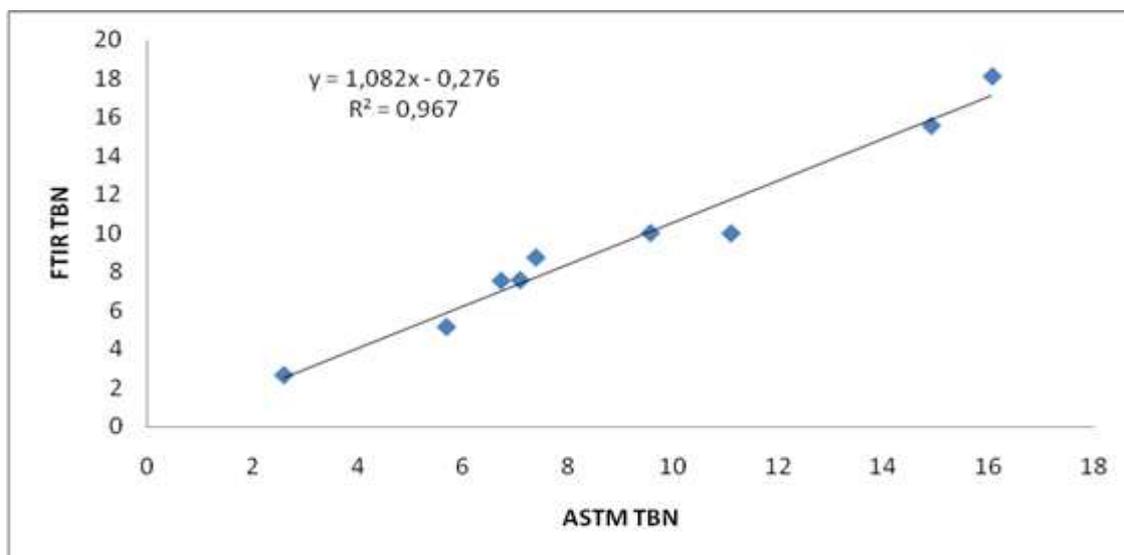


Fig. 8. Resultados de la determinación del TBN por FTIR vs ASTM.

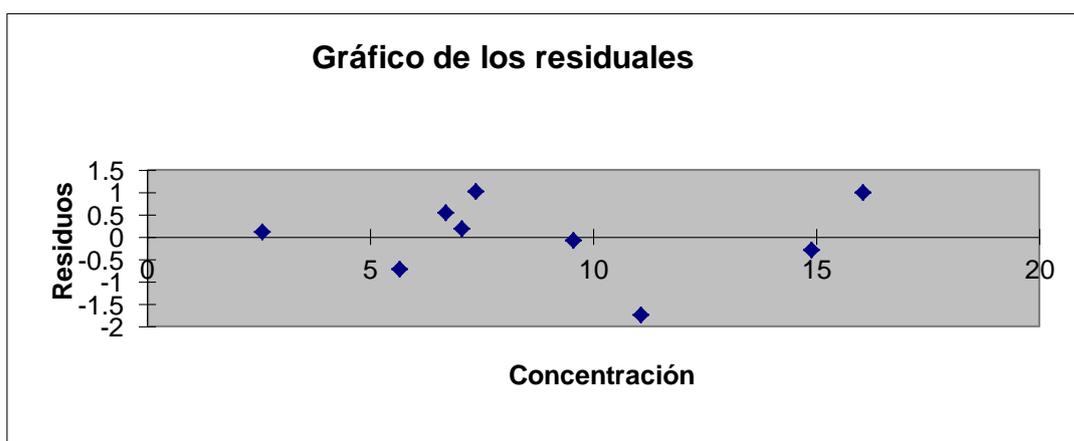


Fig. 9. Análisis de residuales.

Tabla 20. Estadística de la regresión.

Coefficiente de correlación múltiple	0,9836
Coefficiente de determinación R^2	0,9674
R^2 ajustado	0,9628
Desviación estándar	0,9286

Tabla 21. Análisis de varianza.

	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de los cuadrados	F	Valor crítico de F
Regresión	1	179,168383	179,168383	207,76566	1,84E-06
Residuos	7	6,03650612	0,86235802		
Total	8	185,204889			

	Coefficientes	Desviación estándar	Estadístico t	Probabilidad	Inferior 95%	Superior 95%
Intercepción	-0,27684366	0,74375558	-0,37222398	0,72073923	-2,03555	1,48
Pendiente	1,08230438	0,07508662	14,4140785	1,8428E-06	0,904753	1,26

La figura 9 se forzó a través del origen produciendo una mejor ecuación. En la tabla 25 se observa el análisis de varianza donde la pendiente de la recta sigue siendo igual a uno con una probabilidad de que sea cero de $4E^{-10}$ que es mucho mejor a la anterior y un R^2 de 0,9938 (Tabla 24) que representa mejor la linealidad de ambos resultados y por lo tanto, esta ecuación representa mejor la relación entre los resultados por ambos métodos. De acuerdo a lo anterior, R^2 0,9674 y pendiente 1,08, no existen diferencias significativas entre los resultados obtenidos por ambos métodos, siendo las diferencias observadas producto de errores aleatorios.

Tabla 22. Estadística de la regresión.

Coefficiente de correlación múltiple	0,9969
Coefficiente de determinación R^2	0,9938
R^2 ajustado	0,8688
Desviación estándar	0,8772

Tabla 23. Análisis de varianza.

	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de los cuadrados	F	Valor crítico de F
Regresión	1	986	986,3664	1281,8	3,44E-09
Residuos	8	6,16	0,769498		
Total	9	993			

	Coefficientes	Desviación estándar	Estadístico t	Probabilidad	Inferior 95%	Superior 95%
Intercepción	0	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A
Pendiente	1,05689095	0,03	35,80266	4E-10	0,988818	1,12496

En comparación con los métodos estándar de la ASTM, el método FTIR para la determinación del TBN es simple versátil y adecuada para la monitorización y el control de los aceites lubricantes.

7.6 ASTM vs FTIR

En las siguientes imágenes (Fig. 10-12) se pueden observar los espectros de FTIR obtenidos para algunas de las muestras de lubricantes.

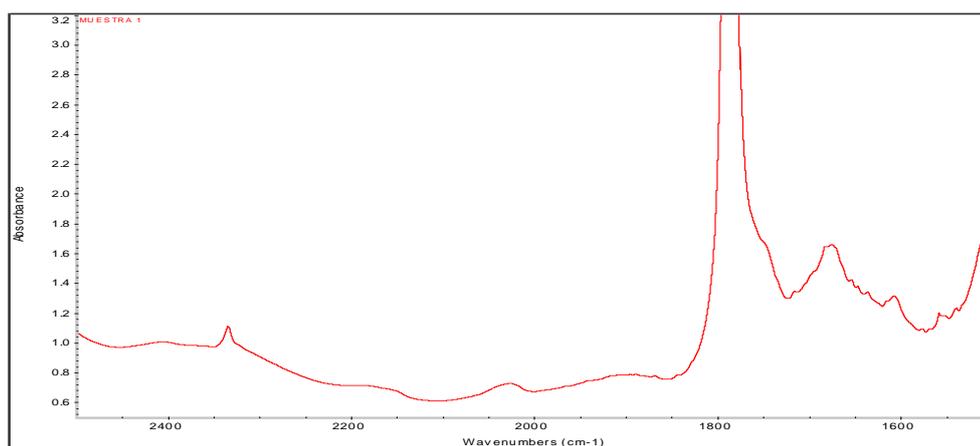


Fig. 10. Espectro de absorción para la muestra número 1 15w-40 de base mineral.

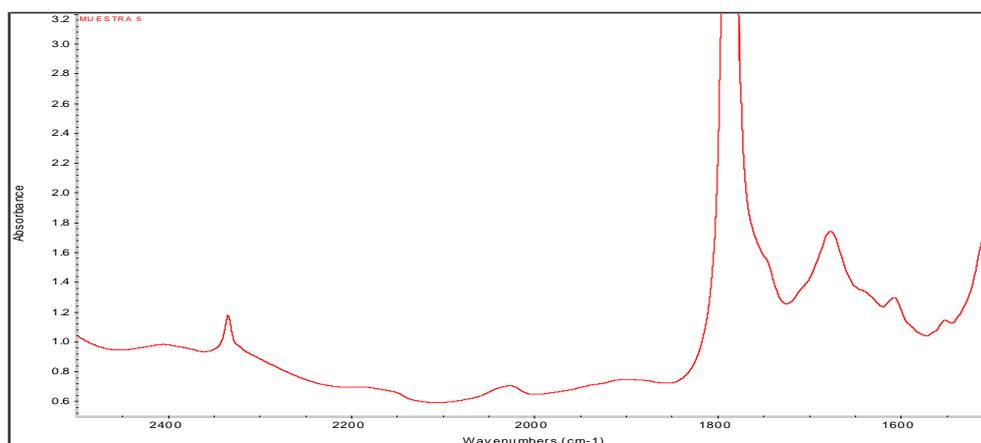


Fig. 11. Espectro de absorbancia para la muestra número 5 20w-50 de base semi-sintética.

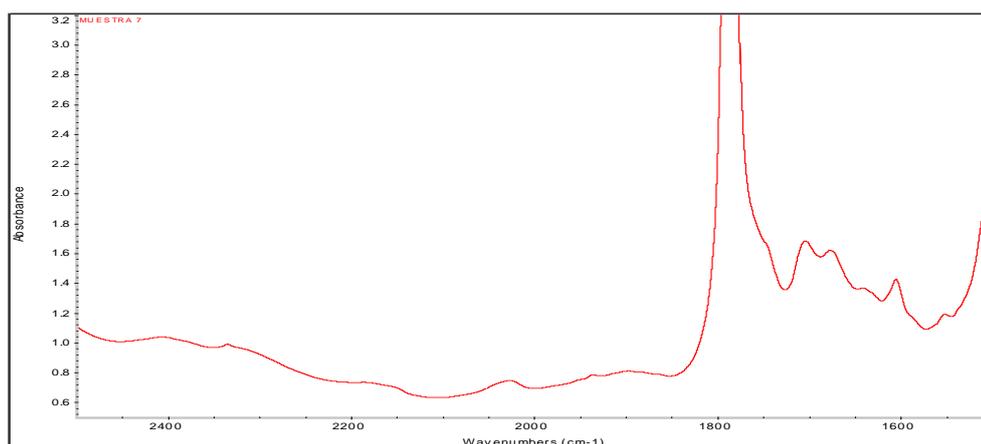


Fig. 12. Espectro de absorbancia para la muestra número 7 motor 2t agua (fuera de borda).

Se muestran estos tres espectros ya que son los que tienen diferentes tipos de bases, los demás lubricantes en estudio son todos de base mineral. Se observa en la figura 10 y 11 que el espectro es muy similar a pesar de que el aceite lubricante para un caso es de base mineral y para el otro es semi-sintético, para el caso de la figura 12 es un lubricante para motor de dos tiempos de agua, se nota en el espectro la aparición de dos picos uno a 1672 cm^{-1} que es el de nuestro caso de interés y el otro a 1700 cm^{-1} que corresponde a otras especies que contiene ya el aceite antes de hacerlo reaccionar con el TFA.

Para determinar los valores del TBN mediante la titulación potenciométrica ácido - base se procede a un tratamiento de la data experimental para poder determinar dicho valor, el proceso consiste en la medición y registro del potencial de la celda en milivoltios después de la adición del ácido estándar. La curva obtenida muestra uno o más puntos de inflexión donde la pendiente de la curva cambia de signo.

Existen tres métodos para la determinación del punto de equivalencia en estas titulaciones, que se representan en las figuras 13 y 14. El primero es el método directo que está representado en los gráficos como la curva de color azul el cual consiste en graficar los datos del potencial en función del volumen del reactivo. El punto de inflexión en la parte ascendente de la curva se estima visualmente y se toma como punto final.

El segundo método que está representado por la curva roja en los gráficos de la titulación es el método de la primera derivada el cual implica calcular el cambio de potencial por unidad de volumen de titulante, el grafico de estos datos en función del volumen promedio produce una curva con un máximo que corresponde al punto de inflexión.

Por último se tiene el tercer método que es el método de la segunda derivada representado en los gráficos como la curva verde donde se aprecia que los datos cambian de signo en el punto de inflexión. Ese cambio de signo es tomado como el punto final y se toma en el punto de intercepción de la segunda derivada con cero, ese punto es el que nos arroja una mayor precisión ^[43].

Para el caso de la muestra 9 que es una mezcla de bases minerales (Figura 13), así como para las demás muestras en estudio que son de la misma base se puede apreciar un solo punto de inflexión mientras que para la muestra 5 que es una

mezcla de aceites minerales con bases sintéticas polialfaolefinas (PAO) se muestran claramente 3 puntos de inflexión (Figura 14).

Se tomó como punto de inflexión el primer máximo de la primera derivada donde se hace cero con respecto a la segunda derivada, ya que el segundo y el tercer máximo arrojan valores muy altos y esto es debido a la presencia de especies menos básicas que el ácido va titulando a medida que culmina la reacción y con nuestra metodología el ácido no es capaz de ver todas estas especies, solo logra ver parte de las especies que se encuentran presente.

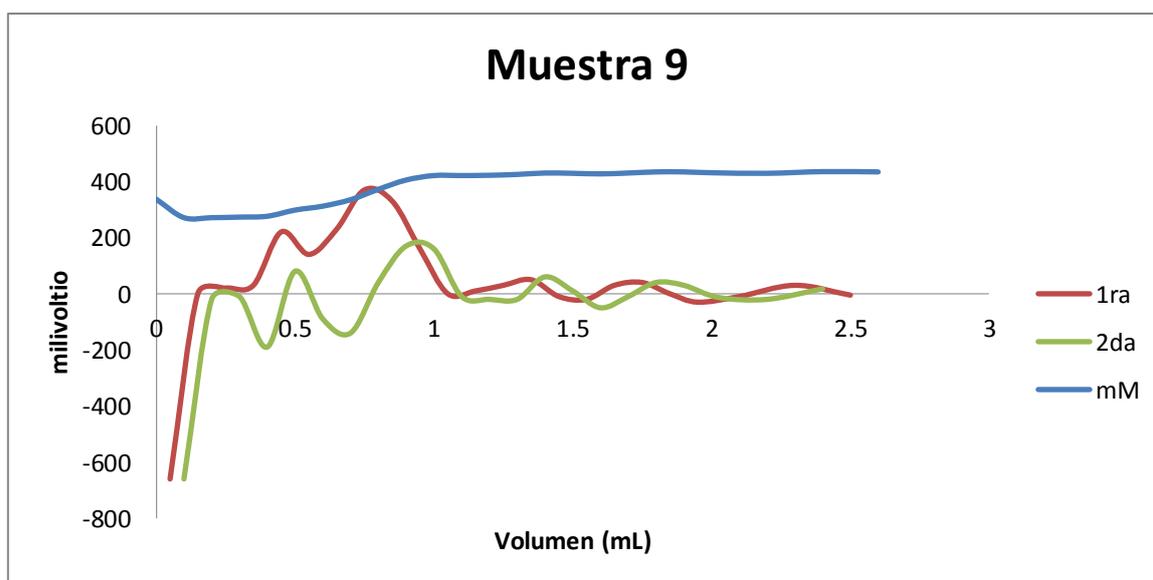


Fig. 13. Gráfico de la muestra 9, primera réplica (base mineral).

Dónde:

V= Volumen

mV= milivoltios

Vm= volumen medio

1ra= primera derivada

2da= segunda derivada

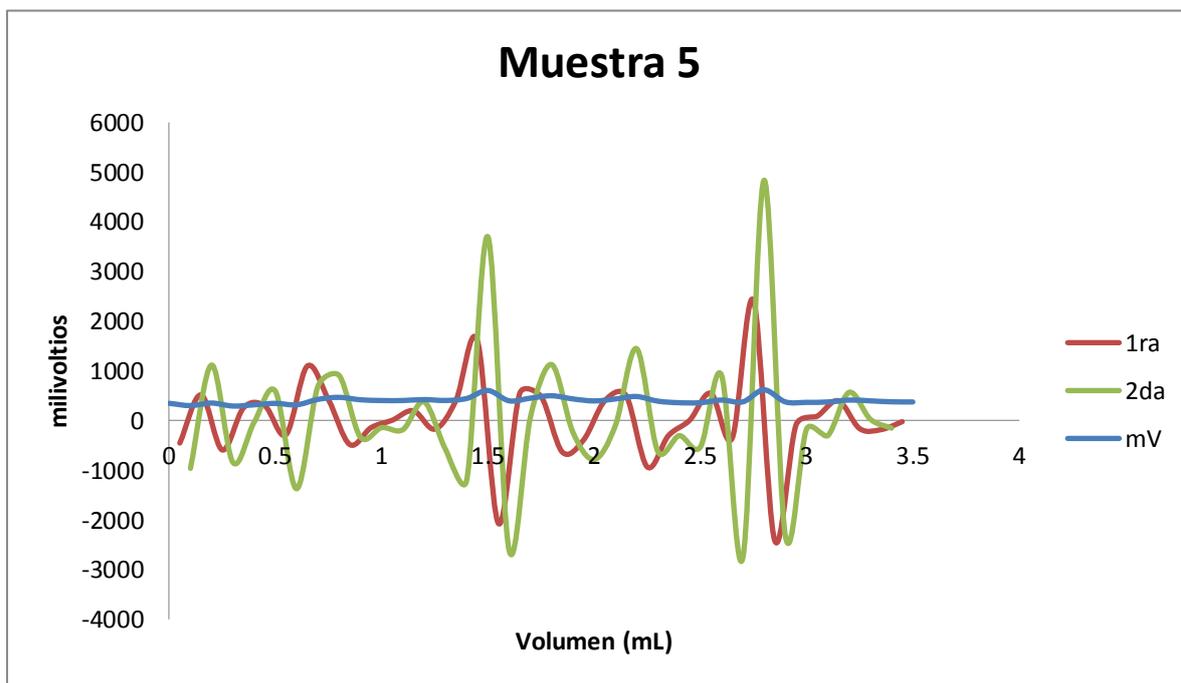


Fig. 14. Gráfico de la muestra 5, primera réplica (base semi-sintética).

Adicionalmente se realizó un estudio de un lubricante de base sintética obteniéndose los siguientes resultados como se puede observar en la tabla 24.

Tabla 24. Resultados con el lubricante de base sintética.

Muestra	Promedio (mg/g)	Desviación estándar
3 IR	15,71	0,58
3 ASTM	11,41	0,80

En la figura 15 se comparan dos espectros de aceites lubricantes de diferentes bases, uno de los espectros corresponde a un aceite de base mineral (muestra 6) y el otro de base sintética (muestra 3) con sus respectivos blancos, se puede notar que a pesar de que sus características espectrales son similares, dan valores muy diferentes con respecto a la metodología de la norma ASTM D 2896, este valor no

fue tomado para la realización de la curva de ambos métodos, por lo tanto se podría decir que nuestra metodología se limita solo a el estudio de aceites de base mineral de cualquier tipo ya sean más viscosos menos viscosos, de color más claro ó más oscuros y generan resultados satisfactorios en un tiempo relativamente corto, utilizando pequeñas cantidades de muestra y produciendo una menor cantidad de desechos.

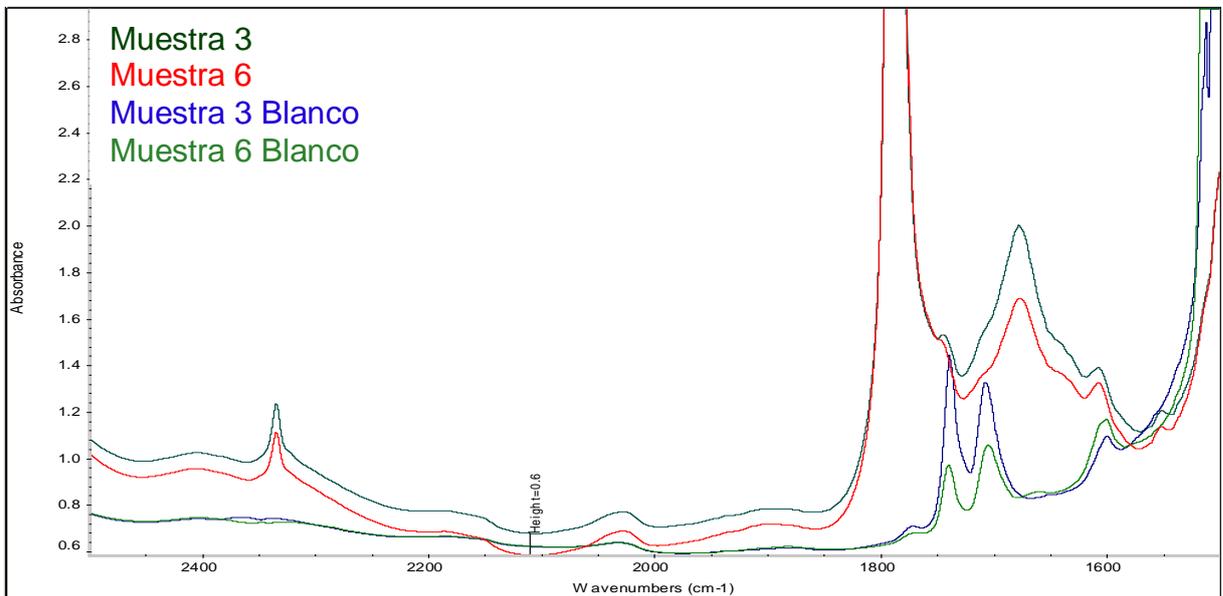


Fig. 15. Espectros FTIR de lubricantes de base sintética y mineral con sus respectivos blancos.

8 CONCLUSIONES

- Se desarrolló y validó una metodología analítica por espectroscopia FTIR con una celda de flujo de transmisión para la cuantificación del número básico total en lubricantes. La validación del método se realizó según el protocolo establecido por la norma ASTM D-2896.
- La reacción involucrada cumple con la estequiometría esperada para los estándares de la calibración.
- La rapidez de análisis de la metodología propuesta es mayor con respecto al método oficial norma ASTM D-2896 que es mediante una titulación potenciométrica ácido-base utilizando HClO_4 como agente valorante.
- Se encontró que la precisión de esta metodología es menor al 8% similar al valor reportado por la norma.
- Para la exactitud se comparó estadísticamente la media obtenida en la determinación del número básico total en lubricantes por la metodología propuesta con la metodología oficial de la norma ASTM D-2896, en la que no se encontró diferencias significativas a un nivel de confianza del 95 %.
- De acuerdo a los cálculos, los valores obtenidos para el límite de detección y límite de cuantificación fueron de 0,18 y 0,62 mg KOH/g aceite analizado. Para una linealidad observada en un rango de concentraciones que va desde 3 – 25 mg / g, con un coeficiente de determinación de 0,9908, para la banda de absorción que corresponde a la vibración de tensión del grupo carbonilo.

- El método está limitado en principio a muestras de aceites de base mineral, para muestras de motor a 2 tiempos también se obtuvieron buenos resultados y para el caso del aceite semisintético se aprecia en los gráficos de la titulación tres puntos de inflexión.

9 RECOMENDACIONES

- Realizar más análisis con aceites lubricantes semisintéticos y sintéticos para observar si su comportamiento es el mismo ó existe alguna diferencia entre ellos.
- Estudiar la implementación del diseño de flujo continuo mediante otro tipo de celda y con materiales más adecuados.

10 BIBLIOGRAFÍA

[1] Alvarez A, Cortes E & Alvarez F. Criterios para la selección y aplicación de lubricantes, Universidad Nacional de Colombia, Medellin. 1998. Pág. 9.

[2] Montoro Lino. Contribución al desarrollo y mejora de técnicas para la detección y análisis de partículas metálicas y contaminantes en aceites lubricantes usados. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Valencia, 2005. Pág. 4; 12; 16; 17; 20; 23; 26-29.

[3] Using Infrared spectroscopy for the determination of TAN and TBN in machinery lubrication oils. Spectro Scientific, 2013.

<http://www.spectrosci.com/product/q1100/?fileID=8a8081894571a87e0145b99a012e1034> [Consultado en Abril de 2015].

[4] Dong J, Van de Voort F, Yaylayan V & Ismail A. Determination of total base number (TBN) in lubricating oils by Mid-FTIR spectroscopy (Journal of the Society of Tribologists and Lubrication Engineers 21,111). Canadá, 1999.

[5] Leal Beatriz. Metodología para la caracterización de aceites usados en aviación basada en técnicas espectroscópicas. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Valencia, 2014. Pág. 63-71; 127-128.

[6] Principios básicos de la lubricación, Champion Lubricantes 2015. Disponible en <http://championchile.cl/wp-content/uploads/2015/04/Curso-de-Lubricacion.pdf> [Consultado en Mayo de 2015].

[7] Sánchez Francisco, Pérez Antonio, Sancho Joaquin & Rodríguez Pablo. Mantenimiento Mecánico de Máquinas. Universidad Jaime I. Publicaciones, ed. III, 2006. Pág. 27-29; 34; 36; 38.

[8] Mideros Alejandro. Diseño de un laboratorio de análisis de aceites lubricantes en la Espol para sustentar programas de mantenimiento predictivo. T.E.G. Escuela Politécnica Superior del Litoral, Facultad de Ingeniería Mecánica y Ciencias de la producción. Ecuador, 2013. Pág. 81; 156.

[9] Groover Mikell P. Fundamentos de Manufactura Moderna: Materiales, Procesos y Sistemas. Pearson, Prentice Hall. Primera Edición. México 1997. Pág. 107.

[10] Gomez Yesid. Contribución al desarrollo y mejora para la cuantificación de la degradación en aceites lubricantes usados de MCIA a través de la técnica de espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR). Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Valencia. Valencia, 2013. Pág. 49; 76; 100-103.

[11] Ordoñez Manuel. Mantenimiento de sistemas de refrigeración y lubricación de los motores térmicos. Innova, Primera edición. Malaga, 2012. Capitulo uno.

[12] Ingredientes y Servicios para la formulación de lubricantes y fluidos industriales. Lumar Química, 2013.

http://www.lumarquimica.com/es/polialfaolefinas_PAO.php [Consultado en Abril de 2015].

[13] Los mejores aceites sintéticos. Revista Machinery Lubrication en español. Noria Corporation, 2011. Disponible en

http://www.machinerylubrication.com/sp/son_mejores_los_aceites_sinteticos.asp
[Consultado en Abril 2015].

[14] Fundamentos de la Tecnología de Lubricantes Sintéticos. Noria Latín América, 2014. Disponible en <http://noria.mx/lublearn/fundamentos-de-la-tecnologia-de-lubricantes-sinteticos/> [Consultado en Mayo de 2015].

[15] Martínez Francisco. La Tribología Ciencia y Técnica para el mantenimiento. Editorial Limusa S.A. México, 2002. Pág. 108; 114.

[16] Lubricantes 2007-2008. Solomotores.es.tl. Disponible en <http://solomotores.es.tl/LUBRICANTES.htm> [Consultado en Mayo de 20015].

[17] Lubricating oil additives. Specialty Chemicals Update Program, 2012. Disponible en <https://www.ihs.com/products/chemical-lubricating-oil-scup.html> [Consultado en Abril de 2015].

[18] Dr Kopeliovich Dmitri. Additives in lubricating oils .Substech, 2012. Disponible en http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=additives_in_lubricating_oils
[Consultado en Abril de 2015].

[19] Cedillo Angel & Jaramillo Darly. Estudio de la incidencia del uso de filtros de aceites alternos en el envejecimiento prematuro del aceite del motor de combustión interna. T.E.G. Universidad Politécnica Salesiana Sede Cuenca. Ecuador, 2014. Pág. 28-30; 32-34; 39-41.

- [20] Ahmed Nehal & Nassar Amal. Lubricating oil additives. Egyptian Petroleum Research Institute. (Tribology-Lubricants and Lubrication). ISBN> 978-953-307-371-2.Egypt, 2011. Capítulo 10.
- [21] Kates Edgar & Luck William. Motores Diesel y de gas de alta compresión. Editorial Reverte S.A. Segunda edición. Barcelona, 1981.Pág 146-147.
- [22] Dong Jun, Van de Voort F & Ismail Ashraf. Raptic. Determination of the carboxylic acid contribution to the total acid number of lubricants by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Journal of the Society of Tribologists and Lubrication Engineers 21, 111). Canadá, 2000. Pág. 2-3.
- [23] Mantenimiento Predictivo-Proactivo a través del análisis del aceite. X semana de ingeniería las palmas de gran Canaria, 2002. Disponible en http://www2.ulpgc.es/hege/almacen/download/3/3206/Curso_Lubricantes.pdf [Consultado en Junio de 2015].
- [24] Garry Michael & Bowman John.FT-IR Analysis of used lubricating oils – General Considerations. Thermo Fisher Scientific.USA, 2007. Pág. 1.
- [25] Neil Robinson, Wearcheck. Monitoring oil degradation with infrared spectroscopy. Practicing Oil Analysis Magazine. November 2007. Pág. 2; 4; 5; 6.
- [26] Used lubricating oil analysis by FT-IR. Bruker, 2008.Disponible en https://www.bruker.com/fileadmin/user_upload/8-PDF-Docs/OpticalSpectroscopy/FT-

IR/ALPHA/AN/AN57_Lubricating_Oil_Analysis_EN.pdf [Consultado en Abril de 2015].

[27] Skoog Douglas, West Donald, Holler James, Crouch. Fundamentos de química analítica. Editorial Thomson. Octava edición. México. 2007. Pág 724; 727; 729.

[28] Espectrometría infrarrojo. Disponible en http://www.espectrometria.com/espectrometra_infrarroja [consultado en mayo de 2015].

[29] Macho Santiago. Metodologías analíticas basadas en espectroscopia de infrarrojo y calibración multivariante. Aplicación a la industria petroquímica. Tesis Doctoral. Universitat Rovira I Virgili, 2002. Pág 7, 21, 25, 27, 28, 30.

[30] PerkinElmer Life and Analytical Sciences, 2005. Technical Note FT_IR spectroscopy attenuated total reflectance (ATR). Disponible en http://www.utsc.utoronto.ca/~traceslab/ATR_FTIR.pdf[Consultado en marzo de 2015].

[31] Skoog Douglas, Holler James, Nieman T. Principios de Análisis Instrumental. Editorial McGraw Hill. Quinta edición. Madrid. 2001. Pág 445, 447-457.

[32] Romero Gamero. Desarrollo de nuevas metodologías analíticas en el control de calidad de la industria farmacéutica, 2002. (Tesis en línea).

[33] Khordor Daniel & Rincon Andrea. Comparación de los métodos de titulación potenciométrica y conductimétrica para la determinación del TAN y el TBN en aceites lubricantes. T.E.G. Facultad de Ingeniería. Universidad Rafael Urdaneta. Maracaibo, 2014. Pág 68.

[34] Licda Lucrecia Arriola. Validación de métodos analíticos, fisicoquímicos y microbiológicos. Guatemala, 2012. Pág 6, 45, 46, 53.

[35] Owen Tony. Fundamentos de la espectroscopia Uv-Visible moderna: Conceptos básicos. Agilent technologies. Alemania, 2000. Pág 83; 87; 88; 89; 91; 93.

[36] An American National Standard 2002. Standard Test Method Base Number Determination by Potentiometric Titration. Designation: D 4739 - 02 Disponible en <http://www.asiajuleh.com/astm/ASTM%20D%204739.pdf> [Consultado Junio de 2015].

[37] Hach Company/ Hachlange GmbH, 2011. Total Base Number Forward Titration (ASTM D2896-11). Disponible en <http://www.hach.com/asset-get.download.jsa?id=29641556322> [Consultado Junio de 2015].

[38] Ehsan Sadia, Sedman Jackeline, Van de Voort Frederick, Akochi Emmanuel, Yuan Tao & Djaouida Takouk. Analysis of Base Content in In-Service Oils by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. (Journal of Laboratory Automation) 17(3) 201–210 © 2012 Society for Laboratory.

[39] Winterfield Craig & Van de Voort Frederick. Automated Acid and Base Number Determination of Mineral-Based Lubricants by Fourier Transform Infrared

Spectroscopy: Commercial Laboratory Evaluation. (Journal of Laboratory Automation). © 2014 Society for Laboratory Automation and Screening.

[40] Dong, J. Van de Voort, F. R. Ismail, A. A. Akochi- Koble, E. and Pimchuk, D. Rapid Determination of the Carboxylic Acid Contribution to the Total Acid Number of Lubricants by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Lubr. Eng* 12-20 (2000).

[41] ICH Harmonised Tripartite Guideline, Validation of analytical procedures: text and methodology Q2(R1). International Conference on Harmonisation of Technical Requirements for Registration of Pharmaceuticals for Human Use. 2005.

[42] Miller N.J., Miller J.C., Estadística y Quimiometría para Química Analítica. Pearson Educación, S.A., Madrid. 2002.

[43] Hernandez, A. Valoraciones potenciométricas ácido-base. Granada, España. Universidad de Granada (2011).

11 APÉNDICE

- ❖ Ecuación para el cálculo del error de la pendiente

$$\frac{S_y}{x} = \sqrt{\frac{\sum(y_{abs} - y_{cal})^2}{n-2}} \quad \text{Ecuación \#12}$$

Y_{abs} = absorbancia.

Y_{cal} = y calculada.

n = número de medidas de la muestra.

- ❖ Ecuación de los errores de las muestras por la pendiente de la recta.

$$S_m = \frac{S_{y/x}}{b} \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{(y_m - y_{prom})^2}{b^2 \sum(x - x_{prom})^2}} \quad \text{Ecuación \#13}$$

$S_{y/x}$ = Error de la pendiente

b = pendiente de la recta

m = número de réplicas de la muestra

n = número de réplicas de los patrones

- ❖ Ecuación por propagación de los errores.

$$S_m = \sqrt{\frac{S_a^2}{a} + \frac{S_b^2}{b} + \frac{S_c^2}{c}} \quad \text{Ecuación \#14}$$

Tabla 25. Error de la pendiente de la recta.

concentración	X Conc diluida	Y abs 1676-21	Y calculada	Y abs-Ycal	(Y abs - Y cal) ²	(Xconc-Xprom)	(Xconc-Xprom) ²
3,07	0,28207	0,71086	0,68040	0,03047	0,00093	-1,05385	1,11061
	0,28207	0,68286	0,68040	0,00247	0,00001	-1,05385	1,11061
5,17	0,47894	0,76164	0,81329	-0,05164	0,00267	-0,85698	0,73442
	0,47894	0,75064	0,81329	-0,06264	0,00392	-0,85698	0,73442
5,17	0,47322	0,76964	0,80943	-0,03978	0,00158	-0,86270	0,74426
	0,47322	0,78864	0,80943	-0,02078	0,00043	-0,86270	0,74426
5,17	0,47681	0,83232	0,81185	0,02047	0,00042	-0,85912	0,73808
	0,47681	0,81832	0,81185	0,00647	0,00004	-0,85912	0,73808
6,38	0,58755	0,88935	0,88659	0,00276	0,00001	-0,74838	0,56007
	0,58755	0,89535	0,88659	0,00876	0,00008	-0,74838	0,56007
8,28	0,76797	0,98879	1,00838	-0,01959	0,00038	-0,56795	0,32257
	0,76797	1,03579	1,00838	0,02741	0,00075	-0,56795	0,32257
8,36	0,77537	1,00549	1,01337	-0,00788	0,00006	-0,56056	0,31423
	0,77537	1,01849	1,01337	0,00512	0,00003	-0,56056	0,31423
10,42	0,96192	1,13632	1,13930	-0,00298	0,00001	-0,37400	0,13988
	0,96192	1,07732	1,13930	-0,06198	0,00384	-0,37400	0,13988
10,42	0,95078	1,10832	1,13177	-0,02345	0,00055	-0,38515	0,14834
	0,95078	1,14732	1,13177	0,01555	0,00024	-0,38515	0,14834
12,32	1,13282	1,30361	1,25465	0,04896	0,00240	-0,20311	0,04125
	1,13282	1,26461	1,25465	0,00996	0,00010	-0,20311	0,04125
14,48	1,34331	1,41844	1,39673	0,02170	0,00047	0,00738	0,00005
	1,34331	1,42044	1,39673	0,02370	0,00056	0,00738	0,00005
15,24	1,40017	1,53308	1,43512	0,09797	0,00960	0,06424	0,00413
	1,40017	1,44808	1,43512	0,01297	0,00017	0,06424	0,00413
15,24	1,40015	1,39908	1,43510	-0,03602	0,00130	0,06423	0,00413
	1,40015	1,42608	1,43510	-0,00902	0,00008	0,06423	0,00413
15,27	1,40213	1,44548	1,43644	0,00904	0,00008	0,06620	0,00438
	1,40213	1,45448	1,43644	0,01804	0,00033	0,06620	0,00438
16,27	1,48550	1,57283	1,49271	0,08011	0,00642	0,14957	0,02237
	1,48550	1,49483	1,49271	0,00211	0,00000	0,14957	0,02237
18,42	1,69390	1,69043	1,63338	0,05705	0,00325	0,35797	0,12814
	1,69390	1,66143	1,63338	0,02805	0,00079	0,35797	0,12814
20,55	1,88870	1,76794	1,76487	0,00307	0,00001	0,55277	0,30555
	1,88870	1,70994	1,76487	-0,05493	0,00302	0,55277	0,30555
20,55	1,87558	1,68994	1,75602	-0,06608	0,00437	0,53966	0,29123
	1,87558	1,68994	1,75602	-0,06608	0,00437	0,53966	0,29123
20,55	1,87418	1,76714	1,75507	0,01206	0,00015	0,53825	0,28972
	1,87418	1,76514	1,75507	0,01006	0,00010	0,53825	0,28972
20,33	1,86401	1,77894	1,74821	0,03074	0,00094	0,52808	0,27887
	1,86401	1,79694	1,74821	0,04874	0,00238	0,52808	0,27887
22,44213725	2,07313	1,94814	1,88936	0,05877	0,00345	0,73720	0,54347
	2,07313	1,96214	1,88936	0,07277	0,00530	0,73720	0,54347
23,52931987	2,18616	1,97491	1,96566	0,00925	0,00009	0,85024	0,72290
	2,18616	1,92891	1,96566	-0,03675	0,00135	0,85024	0,72290
25,58353277	2,36508	2,09819	2,08643	0,01176	0,00014	1,02915	1,05915
	2,36508	2,04219	2,08643	-0,04424	0,00196	1,02915	1,05915
25,58353277	2,32278	1,96119	2,05787	-0,09669	0,00935	0,98685	0,97387
	2,32278	2,01719	2,05787	-0,04069	0,00166	0,98685	0,97387
n=48	1,33593	1,39269			0,08011		18,96336