



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA




Escuela Técnica Superior de Ingeniería del Diseño

Trabajo fin de grado

Medida de la acidez (TAN) mediante espectrometría infrarroja (FTIR) en aceites lubricantes de MCI A

Grado en Ingeniería Aeroespacial

Autor: Marín Re, Juan Diego

Tutor: Tormos Martínez, Bernardo Vicente

Cotutor: García Barberá, Antonio

Valencia, 12 de septiembre de 2019

A mis padres y mis hermanos que pusieron todo lo que estaba en su mano para que nada se interpusiera en mi camino.

A Toni por su dedicación y su esfuerzo, sin ti este trabajo no habría sucedido.

A Juanto que siempre ha aportado todo lo que ha podido sin pedir nada a cambio.

Resumen

El presente trabajo se centra en la obtención del índice TAN (de las siglas en inglés Total Acid Number) en aceites lubricantes empleados en motores de combustión interna alternativos (MCIA). Dicho índice se obtiene mediante un método termométrico, acorde con la norma ASTM D8045, el cual permite correlacionar la señal térmica de la muestra con el contenido en TAN que ésta presente.

El procedimiento que seguir para cumplir con la norma ASTM D8045 implica un coste de volumen de muestra, reactivos y coste experimental notable. Por esa razón, en el trabajo se emplea la espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) para tratar de obtener el índice TAN empleando la menor cantidad de muestra y tiempo en el laboratorio posible. Este procedimiento permite el ahorro de reactivos, dado que sólo requiere una pequeña cantidad de muestra.

Mediante la espectroscopia FTIR, se requiere un análisis espectral para obtener una señal o conjunto de señales que se correlacionen con el valor del TAN obtenido acorde con la norma ASTM D8045. Una vez seleccionada la región y el procedimiento de cálculo, será posible establecer un protocolo rápido y sencillo que permita obtener el valor del TAN de forma fiable y precisa.

Resum

El treball es centra en l'obtenció del índex TAN (de l'anglès, Total Acid Number) en olis lubricants emprats en motors de combustió interna alternatius (MCIA). Aquest índex s'obté mitjançant un mètode termomètric, segons la norma ASTM D8045, el qual permet correlacionar la senyal tèrmica de la mostra amb el índex TAN que esta presenta.

El procediment a seguir per complir amb la norma ASTM D8045 implica un cost de volum de mostra, reactius i cost experimental notables. Per aquesta raó, en el treball s'empra la espectroscòpia Infraroja per Transformada de Fourier (FTIR) per tractar d'obtindre l'índex TAN fent ús de la menor quantitat de mostra y temps en el laboratori possible. Aquest procediment permet l'estalvi de reactius, ja que sols requereix una petita quantitat de mostra.

Mitjançant l'espectroscòpia FTIR, es requereix un anàlisi espectral per obtenir una senyal o conjunt de senyals que es correlacionen amb el valor de TAN obtingut d'acord amb la norma ASTM D8045. Un cop seleccionada la regió y el procediment de càlcul, serà possible establir un protocol ràpid i senzill que permetra obtenir el valor de TSN de forma fiable y precisa.

Abstract

The present essay is focused on obtaining TAN index (Total Acid Number) in engine oils used in internal alternative combustion engines. Said index is obtained using a thermometric method, in compliance with the standard ASTM D8045. This method allows the correlation between the thermal signal and the TAN value of the sample.

The following of the standard means that there is a volume, reagents and experimental cost that cannot be ignored. Due to this, in this essay, Fourier transformed infrared spectroscopy is used to try to obtain TAN value using the least amount of sample and time in the laboratory possible.

The use of infrared spectroscopy requires a spectral analysis in order to obtain a signal or a collection of signals that are related to the TAN value obtained according to the standard. Once the region of the spectrum and the procedure of calculus is determined, it will be possible to develop a fast and simple way to obtain TAN value that is reliable and accurate.

Índice

1. Introducción.....	10
1.1 Motivación.....	13
1.2 Objetivos.....	13
1.3 Estado del arte.....	14
2. Espectrometría infrarroja.....	17
2.1 Funcionamiento de los espectrómetros infrarrojos por transformada de Fourier. 18	
3. Técnicas de medida de TAN.....	22
3.1 Comparación entre la valoración potenciométrica y la valoración termométrica. 22	
3.2 El sensor de temperatura.....	25
3.3 Determinación termométrica de acuerdo con la norma ASTM D8045.....	26
4. Estrategia para obtener la correlación entre FTIR y TAN.....	29
4.1 Aceites usados para calibrar el método.....	31
5. Búsqueda de la correlación entre los parámetros elegidos y el TAN.....	34
6. Comparativa entre la obtención de TAN por el método no normalizado y el método ASTM D8045.....	39
7. Nueva estrategia para la búsqueda de la correlación.....	42
7.1 Reducción del número de datos.....	43
7.2 Tratamiento estadístico de los datos.....	45
7.2.1 Modelos usados para la búsqueda de la correlación.....	47
7.2.2 Modelos obtenidos.....	48
7.3 Desarrollo del nuevo modelo.....	57
8. Validación del modelo.....	61
9. Conclusión.....	68
10. Presupuesto.....	69
10.1 Mano de obra.....	69
10.2 Coste experimental.....	70
10.3 Total.....	71
11. Pliego de condiciones.....	72

11.1	Introducción	72
11.2	Artículo I: Obligaciones y derechos de los trabajadores	72
11.3	Artículo II Seguridad estructural.....	73
11.4	Artículo III: Superficies y cubicación.....	73
11.5	Artículo IV. Suelos, techos y paredes.....	74
11.6	Artículo V Puertas y salidas.....	74
11.7	Artículo VI. Iluminación. Disposiciones generales.....	75
11.8	Artículo VII. Iluminación de emergencia.....	75
11.9	Artículo VIII. Ventilación, temperatura y humedad.....	75
11.10	Art. IX. Protección contra contactos en las instalaciones y equipos eléctricos. 76	
11.11	Artículo X Almacenamiento, manipulación y transporte de materias inflamables. 78	
11.12	Artículo XI Medios de prevención y extinción.....	79
11.13	Art. XII. Trabajos con riesgos especiales. Normas generales.....	81
11.14	Art. XIII Sustancias irritantes, tóxicas o infecciosas.....	82
11.15	Art. XIV Protección del aparato respiratorio.....	84
12.	Bibliografía	86
	Anexo de tablas	88

Índice de ilustraciones

Ilustración 1. Gasto anual estimado en mantenimiento aeronáutico (McFadden & Worrells, 2012)	10
Ilustración 2. Gasto en mantenimiento aeronáutico por segmento en 2016 (IATA's Maintenance Cost Task Force, 2017)	11
Ilustración 3. Descomposición de la luz al atravesar un prisma	18
Ilustración 4. Interferómetro de Michelson	19
Ilustración 5. Interferograma	20
Ilustración 6. Espectro infrarrojo de una muestra de aceite	20
Ilustración 7. Espectrómetro PAL usado para las mediciones	21
Ilustración 8. Curva de valoración ideal	24
Ilustración 9. Curva de titración real para un aceite	25
Ilustración 10. Estrategia diseñada para la búsqueda de métodos	29
Ilustración 11. Área bajo la curva sin línea base	30
Ilustración 12. Área bajo la curva con una línea base (derecha)	30
Ilustración 13. Área bajo la curva con una línea base (izquierda)	30
Ilustración 14. Área bajo la curva con dos líneas base	30
Ilustración 15. Ajuste de TAN vs Área 2000-1600	36
Ilustración 16. Espectro infrarrojo completo de la muestra del bus 7098 con 5000 km de uso del aceite	44
Ilustración 17. Espectro infrarrojo de 123 valores de la muestra 7098 anterior	44
Ilustración 18. Espectro infrarrojo con 94 valores de la muestra 7098 anterior	45
Ilustración 19. Valores predichos vs reales para el modelo de Cochrane-Orcutt	51
Ilustración 20. Valores predichos vs reales para el modelo de mínimos cuadrados	53
Ilustración 21. Valores predichos vs reales para el modelo de paso hacia adelante	53
Ilustración 22. Valores predichos vs reales para el modelo de Cochrane-Orcutt con las variables significativas	58
Ilustración 23. Valores predichos vs reales para el modelo de mínimos cuadrados con las variables significativas	60
Ilustración 24. TAN medido vs TAN predicho por el modelo Cochrane-Orcutt	63
Ilustración 25. TAN medido vs TAN predicho por el modelo de mínimos cuadrados	65
Ilustración 26. Aceites G Cochrane-Orcutt $r^2=72.9\%$	65
Ilustración 27. Aceites H Cochrane-Orcutt $r^2=82.68\%$	66
Ilustración 28. Aceites G mínimos cuadrados $r^2=72.9\%$	66
Ilustración 29. Aceites H mínimos cuadrados $r^2=82.94\%$	67

Índice de tablas

Tabla 1. Instrumentación para la valoración termométrica.....	26
Tabla 2. Productos para la valoración termométrica.....	26
Tabla 3. Cantidad de muestra necesaria en función del TAN estimado.....	27
Tabla 4. Parámetros de la valoración.....	27
Tabla 5. Parámetros seleccionados para la primera búsqueda.....	30
Tabla 6. Formulación de los aceites usados.....	31
Tabla 7. Aceites usados en la primera fase.....	33
Tabla 8. TAN de aceites de la primera fase, serie de buses MBV.....	34
Tabla 9. TAN de aceites de la primera fase, serie de buses SCANIA.....	34
Tabla 10. TAN de aceites de la primera fase, serie de buses MAN.....	34
Tabla 11. Parámetros medidos para el aceite 6226 con 5000 km.....	35
Tabla 12. Ajustes de los parámetros para todos los aceites.....	37
Tabla 13. Comparación entre TAN por ambos métodos.....	40
Tabla 14. Aceites incorporados para la creación del modelo, serie 6000.....	42
Tabla 15. Aceites incorporados para la creación del modelo, serie 7000.....	42
Tabla 16. Aceites incorporados para la creación del modelo, serie 8000.....	43
Tabla 17. Aceites incorporados para la creación del modelo, serie 6000.....	43
Tabla 18. Parámetros del modelo lineal obtenido por Cochrane-Orcutt.....	50
Tabla 19. Parámetros del modelo lineal obtenido por mínimos cuadrados.....	52
Tabla 20. Parámetros del modelo lineal obtenido por el método de un paso hacia adelante.....	53
Tabla 21. Variables con significancia estadística para el modelo Cochrane-Orcutt.....	55
Tabla 22. Variables con significancia estadística para el modelo de mínimos cuadrados.....	56
Tabla 23. Modelo obtenido usando Cochrane-Orcutt usando las variables con significancia estadística.....	57
Tabla 24. Modelo obtenido usando Cochrane-Orcutt usando las variables con significancia estadística.....	59
Tabla 25. TAN medido para los aceites usados en la validación del modelo, 5000 y 15000 km.....	61
Tabla 26. TAN medido para los aceites usados en la validación del modelo, 30000 km.....	61
Tabla 27. TAN medido y TAN predicho por Cochrane-Orcutt para los aceites de validación.....	63

Tabla 28. TAN medido y TAN predicho por mínimos cuadrados para los aceites de validación.....	64
--	----

1. Introducción

El sector aeronáutico es uno de los medios de transportes existentes más utilizados en la actualidad y presenta una serie de peculiaridades y características que hacen que destaque por encima de los demás medios de transporte existentes.

En una primera aproximación, el hecho más notorio es el elevado precio que presentan sus vehículos (en especial aquellos de gran capacidad) y el riesgo que conlleva un accidente a lo largo de un trayecto. Estos dos aspectos son los detonantes que justifican la inversión en el mantenimiento de las aeronaves y, por tanto, el gran peso dentro del sector que conlleva dicha tarea.

Así pues, el gasto en mantenimiento de las aerolíneas ha experimentado un importante incremento a lo largo de las últimas décadas (Ilustración 1). En 2002 el coste total del MRO (de las siglas en inglés, Maintenance Repair and Overhaul) se situó alrededor de los 37,8 mil millones de dólares mientras que el gasto predicho para el año 2020 es de 65,3 mil millones de dólares (McFadden & Worrells, 2012)

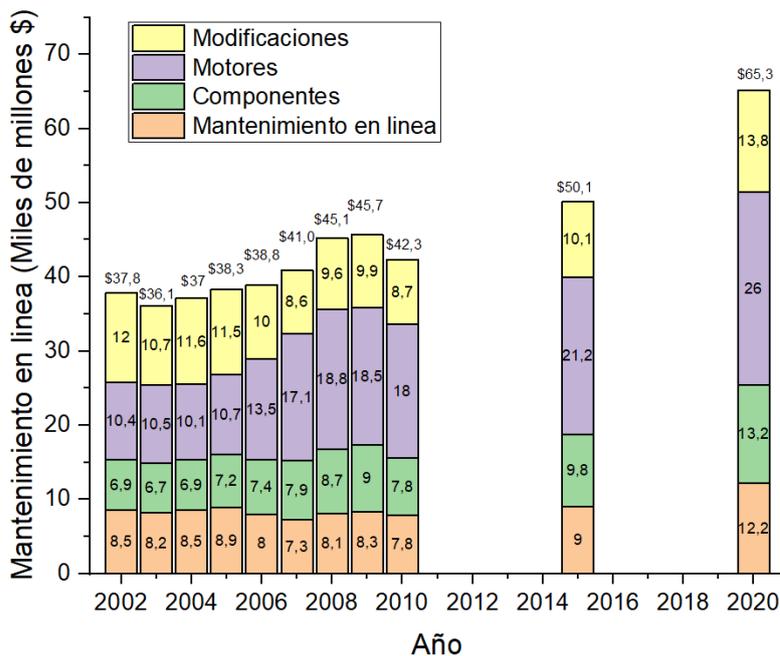


Ilustración 1. Gasto anual estimado en mantenimiento aeronáutico (McFadden & Worrells, 2012)

En el año 2016 el gasto de mantenimiento de las aerolíneas fue de 67,6 mil millones de dólares, representando esta cantidad un 9,5% de los costes totales de operación (IATA's Maintenance Cost Task Force, 2017).

Este aumento de los costes y crecimiento del sector justifica la necesidad de buscar soluciones y alternativas más eficientes y menos costosas a los procedimientos de mantenimientos actuales.

La mayor parte del gasto en mantenimiento se concentra en los motores, representando estos el 39 % de los costes totales (Ilustración 2). De entre los muchos factores que influyen en el buen funcionamiento de un motor, el lubricante se encuentra entre los más importantes.

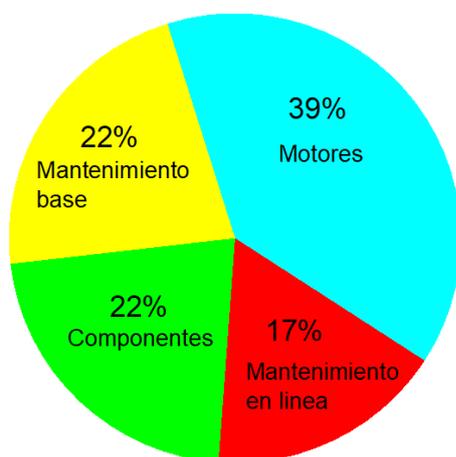


Ilustración 2. Gasto en mantenimiento aeronáutico por segmento en 2016 (IATA's Maintenance Cost Task Force, 2017)

Dentro del amplio catálogo de vehículos aeroespaciales existentes podemos distinguir entre: vehículos que portan un motor de combustión interna y vehículos que usan un motor de turbina. Sin embargo, incluso los aviones que utilizan motores a reacción disponen de motores de combustión interna alternativa (MCIA), ya sea en forma de motor de arranque o unidad de potencia auxiliar (APU), y es importante conocer y determinar el estado de sus aceites lubricantes en todo momento, dado que a través de él es posible extraer el estado del propio motor.

Los lubricantes tienen por objetivo lubricar y refrigerar los elementos con movimiento relativo dentro de los motores. Y, como cualquier elemento perecedero, el uso de este lo consume

o modifica. Por ello, cuándo el lubricante muestra signos de disminución o (en el peor de los casos) pérdida de sus propiedades se retira de la máquina y se repone por lubricante nuevo. El intervalo de tiempo entre cambios se conoce como la vida útil del lubricante.

Tradicionalmente la vida útil de un lubricante viene definida por el fabricante del lubricante o el de la máquina en la que se usa dicho lubricante. Sin embargo, esta no debería ser la pauta o norma usada ya que los aceites se ven sometidos a condiciones de funcionamiento muy distintas.

La velocidad a la que un lubricante se degrada es función de muchas variables. Las condiciones ambientales, el combustible usado en la máquina, la presencia de ácidos con los que reaccione el aceite, la rotura de partes de la maquinaria que producen infiltraciones de partículas metálicas en el lubricante, etc.

Si un lubricante opera en condiciones ambientales favorables, en una máquina nueva o bien cuidada, es muy probable que cuando se realice el cambio de aceite se esté desperdiciando lubricante al que todavía le queda vida útil. Por otro lado, aceites que trabajen en máquinas viejas, mal mantenidas o en condiciones poco favorables, es posible que pierdan su capacidad de lubricación antes de que se realice el cambio. Esto resulta en una lubricación pobre de la máquina que puede provocar fallos desde leves hasta catastróficos.

Es por estos motivos que es necesario buscar otros métodos a través de los cuales se pueda determinar cuándo es necesario cambiar un lubricante y cuándo le queda vida útil. Los parámetros más importantes que se deben controlar en un lubricante son el índice de viscosidad, el TAN y el TBN. Conociendo estos tres parámetros se puede caracterizar el estado de un aceite de forma precisa. Si es necesaria más información se pueden hacer pruebas específicas para estudiar otros parámetros característicos como el flash point, el contenido de agua o de hollín, etc.

EL TAN es una medida de todos los constituyentes ácidos presentes en un aceite, esto incluye los componentes ácidos del aceite limpio y los formados durante la combustión y la oxidación del aceite. Dado que es uno de los parámetros más aceptados para monitorizar el estado de un aceite lubricante muchas de las pruebas diseñadas para comprobar el estado de éstos incluyen medidas de TAN.

Además de los ácidos presentes en el aceite, muchas de las propiedades de los lubricantes están definidas por el valor de TAN. Por ejemplo, los biodiesel que actúan como lubricantes en los motores en los que se emplean alcanzan la mínima resistencia de fricción a un TAN de 200, 0,5 y 4,5 (Gil, Pieniak, Walczak, Ignaciuk, & Sawa, 2014).

Por otro lado, la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) ha sido una herramienta muy útil a la hora de analizar aceites lubricantes debido a la gran variedad de

información que es capaz de proporcionar, siempre y cuando se disponga de las metodologías y procedimientos de tratamiento de datos correctos para poder extraer dicha información. Por ejemplo, es posible determinar la viscosidad de un lubricante sin recurrir a un viscosímetro, simplemente a través del espectro se es capaz de proporcionar el valor del parámetro en cuestión (Bhagat & Kumar, 2015).

Por norma general, el método estándar usado para obtener el TAN está normalizado a través de la norma ASTM D8045. Se trata de un método donde el valor de acidez se obtiene por valoración termométrica. Sin embargo, este procedimiento requiere el uso de reactivos y es costoso tanto temporal como económicamente hablando. Además, es un ensayo destructivo, es decir, la muestra que se utiliza para obtener la acidez queda inutilizada.

En el presente trabajo se pretende encontrar una relación entre algunos valores del espectro infrarrojo y el valor de TAN obtenido según la norma anteriormente citada, de forma que se pueda obtener un modelo que calcule el valor del TAN a través del espectro infrarrojo.

Este modelo puede resultar de mucha utilidad ya que obtener un espectro infrarrojo requiere un menor tiempo y cantidad de muestra que no por el procedimiento termométrico. Además, cabe recordar el hecho de que con la espectroscopia FTIR se obtienen otros parámetros de interés. Así pues, empleando este modelo sería posible detectar problemas en un motor o un sistema hidráulico por un cambio repentino o una evolución de la acidez del lubricante fuera de lo normal.

1.1 Motivación

Los distintos métodos usados actualmente para la determinación del TAN: colorimetría, termometría, potenciometría, necesitan de la extracción del aceite de la aeronave y un análisis en un laboratorio.

Estos métodos son costosos, contaminantes y destructivos. El desarrollo de un modelo que permita conocer el estado de un aceite, a través de su acidez, a partir de su espectro infrarrojo, sin necesidad del análisis en un laboratorio, permitiría establecer un sistema de análisis en las aeronaves. Este sistema facilitaría la monitorización de los aceites a los técnicos de mantenimiento y a la tripulación de la aeronave.

Además, la constante miniaturización de las tecnologías ha permitido el diseño y construcción de espectros FTIR portátiles que permitirían al operario encargado de las tareas de mantenimiento realizar un análisis del estado del lubricante en la misma máquina de forma rápida y sencilla.

1.2 Objetivos

El objetivo principal del trabajo es el de desarrollar una correlación entre el espectro infrarrojo de los aceites y su acidez. Para ello, se dispone de muestras proporcionadas por la Empresa Municipal de Transportes de Valencia (EMT). Estos aceites, procedentes de la flota de autobuses de transporte urbano, nos permiten caracterizar el modelo para la obtención del TAN.

El modelo será validado con una selección de muestras distintas a las usadas para su calibración, de esta forma se comprobará su eficiencia y trazabilidad.

Como objetivo secundario, se realizará una comparación entre los dos métodos o protocolos de valoración termométrica para la determinación del índice TAN: el primero proporcionado por la empresa fabricante del sistema de valoración y el ya reflejado en la norma ASTM D8045.

1.3 Estado del arte

Los métodos para medir parámetros de los lubricantes a través de espectrometría infrarroja han estado disponibles desde los años 80, la aceptación que estos han tenido como métodos estándar para medir las propiedades de los lubricantes ha sido baja. Esto se debe a que los técnicos y los laboratorios están más familiarizados con los métodos tradicionales, físicos y quimiométricos, y no con la espectrometría infrarroja por transformada de Fourier.

A principios de los 90 el programa JOAP (Joint Oil Analysis Program), del departamento de defensa de los Estados Unidos de América, llevó a cabo una evaluación de la espectroscopia FTIR como forma de determinar la condición y la contaminación de los lubricantes. Este programa demostró que el análisis FTIR tiene el potencial de incrementar la cantidad y la calidad de información que se obtiene a través de los métodos químicos tradicionales. A partir de este estudio el ejército de los Estados Unidos adoptó los sistemas de monitorización lubricantes por FTIR en múltiples laboratorios (Dong, Quantitative condition monitoring of lubricating oils by fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, 2000).

La espectroscopia FTIR se ha aplicado con éxito al análisis de lubricantes, tanto en aquellos con base mineral como con base sintética o combinaciones de ambas. Esta espectroscopia es capaz de proporcionar información sobre los cambios relativos en los niveles de contaminantes como agua, combustible, refrigerante (por ejemplo, etilenglicol) y proporcionar medidas cualitativas del hollín, nitrógeno, oxígeno y productos que contienen sulfuro. Sin embargo, la capacidad de obtener medidas cuantitativas a través del FTIR puede ser limitada, en particular cuando el aceite base y el paquete de aditivos no están definidos o referenciados, ya que las contribuciones de estos al espectro pueden causar problemas a la hora de interpretar los datos. Esto se ve complicado por el hecho de que la mayoría de los contaminantes y productos de la degradación que son importantes a la hora de monitorizar el estado de un lubricante se

desarrollan lentamente y en pequeñas cantidades que pueden interferir espectroscópicamente entre sí.

Existen dos formas de abordar el análisis, disponiendo del lubricante limpio como referencia, o sin tenerlo. Tener el lubricante sin usar es la mejor opción, ya que te permite encontrar los cambios producidos en el espectro a lo largo del uso del lubricante y de ahí obtener los contaminantes presentes en este.

Sin el aceite de referencia, la monitorización de la condición de los aceites requiere que los parámetros base de la degradación del aceite estén establecidos y los aceites que se requieran analizar deben contrastarse con los valores referencia de los parámetros de degradación. De este modo, si existe una divergencia entre el valor de un parámetro de referencia cuando el aceite está usado es una señal inequívoca que el aceite ha sufrido degradación.

Los estudios que buscan obtener el valor del TAN directamente del espectro abordan el problema utilizando distintos métodos estadísticos en un mismo trabajo. De esta forma consiguen obtener el mejor resultado posible con los datos obtenidos sin riesgo de cometer errores o imprecisiones por el modelo matemático.

Leal de Rivas, Vivancos, Ordieres Meré, & Capuz Rizo, afrontan el problema sabiendo de antemano las bandas del espectro infrarrojo que interaccionan con los componentes que están históricamente relacionados con el valor del TAN. Estos componentes resultantes de la oxidación son: hiperóxidos, peróxidos alcalinos, peróxidos dialcalinos, alcoholes, ácidos carboxílicos, cetonas, aldehídos, hidroxicetonas, cetoaldehídos y compuestos oxigenados insaturados.

Estos compuestos interaccionan con la radiación IR (infrarroja), generando bandas de absorción a diferentes números de onda: 3100–3600 cm^{-1} ; 2500–3200 cm^{-1} ; 1650–1730 cm^{-1} ; 1680–1710 cm^{-1} ; 1700–1740 cm^{-1} ; 1050–1450 cm^{-1} and 1000–1250 cm^{-1} .

Los métodos estadísticos que usados varían, pero suelen usarse mínimos cuadrados, regresiones de componentes principales y mínimos cuadrados parciales. Para poder aplicar estos modelos, primero reducen la cantidad de variables usando análisis de componentes independientes ya que les proporciona mejores resultados que el análisis de componentes principales.

Dado que trabajan sin aceite limpio como referencia, miden primero la muestra sin tratar y después la someten a una reacción estequiométrica y comparan los resultados. Como resultado de este procedimiento, obtienen un total de 25 variables relevantes y un ajuste de 0,759.

Felkel, Dörr, Glatz, & Varmuza, para la selección de las bandas del espectro usan la experiencia y seleccionan las bandas que interactúan de forma fuerte con los enlaces C-H y C-C.

Aplicando mínimos cuadrados parciales obtienen 54 variables que combinadas en 5 componentes definen un 95% de la varianza.

Van de Voort, Pichuk, Davies, & Tagizadeh se centran en la caracterización de un método para medir TAN y TBN. El método consiste en añadir una base fuerte para convertir los ácidos a sus sales, de forma que la cantidad de base consumida es proporcional al TAN del aceite. A continuación, añaden ácido carboxílico débil para reaccionar con la base sobrante. Los ácidos carboxílicos y las sales que no han reaccionado se pueden observar en la banda del espectro infrarrojo entre 1800 y 1500 cm^{-1} .

Los estudios sobre las aplicaciones del espectro infrarrojo no se limitan a la obtención del TAN, existen muchos estudios sobre la relación entre los parámetros del espectro y el valor del TBN, así como entre el espectro y la viscosidad.

Bhagat & Kumar, buscan la viscosidad del aceite con el espectro infrarrojo, lo consiguen con un ajuste de 0,99 con solo la absorbancia a una longitud de onda, 1750 cm^{-1} .

Wolak, evalúa la evolución del TBN de distintos aceites haciendo uso del espectro infrarrojo. Usando solamente las longitudes de onda asociadas a determinados aditivos como EP (de Extreme Pressure, en español extrema presión) o AW (del inglés Antiwear, antidesgaste) para relacionar estos picos con el valor real del TBN. Confirma a través del FTIR el proceso de envejecimiento de los aceites como consecuencia de tres procesos: la oxidación, visible entre 1660 y 1800 cm^{-1} , la sulfatación en 1150 cm^{-1} y la nitración entre 1610 y 1650 cm^{-1} . Como resultado final obtiene un modelo lineal que permite obtener el TBN directamente a través del espectro infrarrojo.

Otras investigaciones (Kumar Bhagar & Kumar, 2017) buscan desarrollar un método que, a partir del espectro infrarrojo, proporcione el valor del TBN, obtienen una ecuación polinómica que relaciona el valor de la absorbancia a 1620 cm^{-1} con el TBN con un ajuste del 0,879 y (Dong, y otros, 2001) un ajuste del 0,98 sometiendo las muestra a distintas reacciones químicas y comparando los espectros.

Se puede apreciar que existen diferencias significativas entre los métodos usados en los diferentes proyectos. Esto se debe a que a pesar de que se sabe que el espectro infrarrojo contiene la información necesaria para extraer los parámetros, no está definido de forma precisa el mejor acercamiento al problema.

2. Espectrometría infrarroja

La luz del espectro infrarrojo tiene múltiples aplicaciones. La espectroscopia infrarroja es el método que se usa para determinar las estructuras de las moléculas a través de la absorción característica de cada una.

El rango de números de onda en la región infrarroja se encuentra localizado entre 12800 y 10 cm^{-1} . Se puede dividir en el infrarrojo cercano entre 12800 y 4000 cm^{-1} , el infrarrojo medio entre 4000 y 200 cm^{-1} y el infrarrojo lejano entre 1000 y 50 cm^{-1} . El infrarrojo medio es el rango del espectro infrarrojo que es capaz de aportar información sobre la estructura de un amplio rango de compuestos orgánicos.

Cuando una molécula orgánica absorbe radiación del rango infrarrojo medio, esta radiación se convierte en formas discretas de energía vibracional. La frecuencia (o longitud de onda) o la posición de la banda de absorción dependen de las masas relativas de los átomos, las fuerzas constantes de los enlaces y la geometría de los átomos. La intensidad de la banda se puede expresar como transmitancia o absorbancia y son proporcionales a la concentración de la molécula.

La absorción se debe a que el espectro infrarrojo es también el espectro vibracional molecular. Al ser expuesta a la luz infrarroja, las moléculas de la muestra absorben radiación de longitudes de onda específicas. Debido a la absorción de la luz, las moléculas pasan de un estado de energía base a un estado excitado. La frecuencia del pico de absorción está relacionada con el salto de energía. El número de picos de absorción están relacionados con el número de grados de libertad vibracionales de la molécula. La intensidad de los picos de absorción está relacionada con el cambio del dipolo y la posibilidad de transición entre niveles de energía.

Debido a estos fenómenos, analizando el espectro infrarrojo, se puede obtener información abundante sobre la estructura de una molécula.

Los espectrómetros infrarrojos han ido evolucionando a lo largo del tiempo. La primera generación de espectrómetros fue inventada a finales de los años 50 y usaba la separación de la luz a través de un prisma (Ilustración 3). El rango de medida era muy pequeño, la reproducibilidad de la medida era pobre y los requerimientos de la muestra para poder ser analizada eran muy estrictos. Es por esto por lo que la primera generación de espectrómetros no se usa.

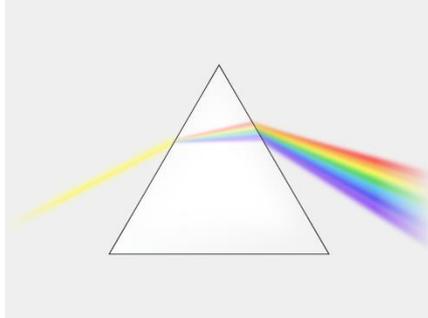


Ilustración 3. Descomposición de la luz al atravesar un prisma

La segunda generación nació en los años 60. Esta mejora la generación anterior, pero sigue teniendo defectos muy marcados como una baja sensibilidad, baja velocidad de escaneo y poca precisión de longitud de onda. La tercera generación es la generación de los espectrómetros infrarrojos por transformada de Fourier.

2.1 Funcionamiento de los espectrómetros infrarrojos por transformada de Fourier.

Los espectrómetros FTIR constan de una fuente, un interferómetro, un compartimento para la muestra, un amplificador, un espejo móvil y uno fijo.

Un FTIR está basado en el interferómetro de Michelson (Ilustración 4) que consiste en un separador de haz, un espejo fijo y un espejo móvil en la dirección del haz capaz de desplazarse de forma muy precisa. El separador de haz transmite la mitad de la radiación que le llega y refleja la otra mitad. Uno de los dos haces que salen del separador rebota en el espejo fijo y el otro rebota en el espejo móvil. Ambos espejos están orientados de forma que los haces vuelven al separador de haces. Al juntarse los haces se obtiene la figura de interferencia, al ser los haces de luz coherente, lo que permite medir pequeñas variaciones en los caminos seguidos por los haces.

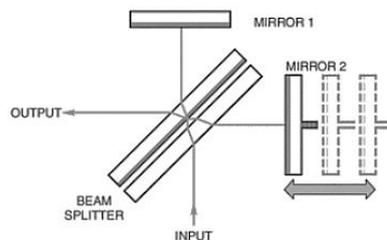


Ilustración 4. Interferómetro de Michelson

El OPD u Optical Path Difference (en inglés) es la diferencia entre la distancia viajada por los dos haces a través de los dos brazos del interferómetro. Es igual al producto de la distancia viajada por el espejo móvil y n , el índice de refracción del medio que se encuentra dentro de los brazos del interferómetro. Si el haz que rebota en el espejo móvil ha viajado 2Δ más lejos que el haz que ha rebotado en el espejo fijo el OPD es:

$$OPD = 2\Delta n$$

FTIR tiene un punto de referencia, el punto en el que el espejo móvil y el espejo fijo se encuentran a la misma distancia del separador de haz. Este punto se llama Zero Path Difference (ZPD).

El interferograma, visible en la Ilustración 5, es como se llama al formato de la señal adquirida por un espectrómetro FTIR. Es una señal muy compleja. A medida que el OPD se incrementa, diferentes longitudes de onda producen picos en diferentes posiciones, y para una señal de ancho de banda nunca se vuelven a alcanzar los mismos picos. Por esto a medida que nos alejamos del centro de la señal el interferograma se convierte en una compleja señal oscilatoria de amplitud decreciente.

El eje x del interferograma representa el OPD. Cada señal individual del espectro contribuye a una señal sinusoidal con una frecuencia inversamente proporcional a la longitud de onda. Esto hace que se defina como unidad de medida del espectro la longitud de onda (nm) expresada mediante la letra griega lambda (λ).

La ventaja de usar la longitud de onda para definir el espectro es que está directamente relacionada con los niveles de energía. No obstante, cuándo se habla del espectro de un aceite lubricante, es más común trabajar con número de onda (ν), de unidad cm^{-1} . Ambos parámetros están relacionados, dado que son inversamente proporcionales

$$\nu = 1/\lambda$$

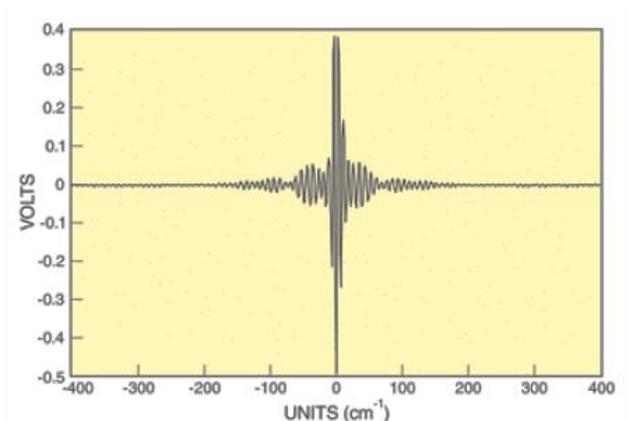


Ilustración 5. Interferograma

Un espectro a 4000 cm^{-1} representa una transición entre dos niveles moleculares separados por dos veces la energía de una transición en el espectro a 2000 cm^{-1} .

Una vez que se obtiene el interferograma, es necesario que se transformen los datos a un espectro. Esta transformación se obtiene a través de la transformada de Fourier lejana. Una vez transformada la señal queda como se puede observar en la Ilustración 6.

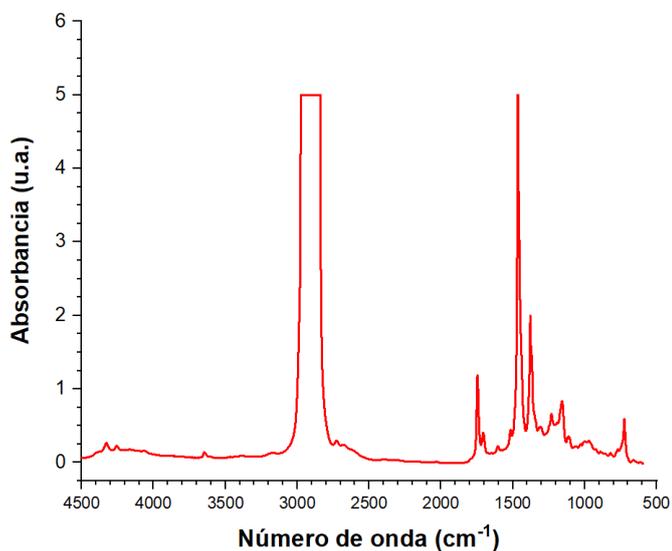


Ilustración 6. Espectro infrarrojo de una muestra de aceite

La región plana que se observa entre 3150 y 2800 cm^{-1} está provocada por la saturación de la señal ya que supera la absorbancia máxima que es capaz de medir el espectrómetro con el que se ha analizado la muestra.

Para la obtención de los espectros infrarrojos de este trabajo se ha utilizado el espectrómetro de región media infrarroja "*Portable Analyzer for Lubrication (PAL™)*" (Ilustración 7). Este fue diseñado para tener las capacidades de un espectrómetro FTIR tradicional, pero sin la complejidad y los requerimientos de mantenimiento de otros espectrómetros profesionales.



Ilustración 7. Espectrómetro PAL usado para las mediciones

3. Técnicas de medida de TAN

La titración o valoración es una técnica analítica química cuyo uso se remonta a la mitad del siglo XVIII. Se define como la reacción de un volumen conocido de un reactivo con una concentración dada, el titulador o valorante, con otro reactivo contenido en una muestra, el titrado, para determinar la cantidad de analito en la muestra. El punto en el que se han añadido cantidades estequiométricas de titulador a la muestra se conoce como el punto de equivalencia. El volumen de titulador añadido hasta este punto se usa para calcular la cantidad de analito presente en la muestra.

Los métodos clásicos de valoración usan cambios de color debidos a indicadores químicos para determinar el punto de equivalencia. El problema principal del uso del color es que la determinación del punto de equivalencia está basada en la interpretación subjetiva del cambio del color, es por esto por lo que se han desarrollado métodos alternativos para determinar el punto de equivalencia de forma precisa.

La valoración termométrica es una de muchas formas de valoración instrumentales en las que el punto de equivalencia se puede localizar de forma precisa sin necesidad de una interpretación subjetiva. El cambio de entalpia es una propiedad universal de las reacciones químicas, es por esto por lo que la observación del cambio de temperatura es una forma válida de monitorizar este proceso.

3.1 Comparación entre la valoración potenciométrica y la valoración termométrica.

La valoración potenciométrica ha sido la principal forma de valoración automatizada a lo largo del pasado siglo, por tanto, es interesante comparar sus características con las de la valoración termométrica.

La valoración potenciométrica usa un cambio en la energía libre del sistema, es necesario medir un término dependiente de la energía libre:

$$\Delta G^0 = -R T \ln K \quad (1)$$

Siendo ΔG^0 la variación de la energía libre, R la constante universal de los gases, T la temperatura en Kelvin y K la constante de equilibrio a la temperatura T.

Para que en una reacción se pueda aplicar valoración potenciométrica, el cambio en la energía libre debe ser suficientemente grande como para que un sensor pueda responder con un cambio en la curva en la que se representa la respuesta del sensor frente a la cantidad de titulador añadido.

La energía libre es solo uno de los tres parámetros presentes en la descripción de cualquier reacción química:

$$\Delta H^0 = \Delta G^0 + T\Delta S^0 \quad (2)$$

Donde ΔH^0 es el cambio en la entalpía, ΔG^0 es el cambio en la energía libre, ΔS^0 es el cambio en la entropía y T es la temperatura en Kelvin.

En cualquier reacción en la que la energía libre no es opuesta por el cambio de entropía, el cambio de entalpía será significativamente mayor que el de la energía libre. Es por esto por lo que la valoración basada en el cambio de temperatura mostrará un cambio de pendiente en la curva mayor que aquellas valoraciones que usen solo los cambios de energía libre.

La valoración termométrica es el método usado en el presente trabajo y responde a los cambios de temperatura producidos por una reacción exotérmica.

El procedimiento seguido es el siguiente: el valorante se añade a velocidad constante al analito hasta que la reacción se complete. Cuando la valoración llega a su totalidad se produce un cambio de la tendencia de la temperatura, momento en el que la pendiente de la curva cambia, cuando esto ocurre se ha alcanzado el punto de equivalencia.

Considerando una reacción:



Donde A es el titulador (valorante), B el analito y P el producto. Siendo a, b, p el número de moles de cada componente.

Cuando se completa, la reacción produce un calor molar de reacción ΔH , que se traduce en un cambio de temperatura medible. En un sistema ideal en el que no existen intercambios de calor con el ambiente como en la Ilustración 8, el progreso de la reacción se observa como un incremento o decremento constante de temperatura, dependiendo de si ΔH es negativa o positiva, es decir, si la reacción es exotérmica o endotérmica.

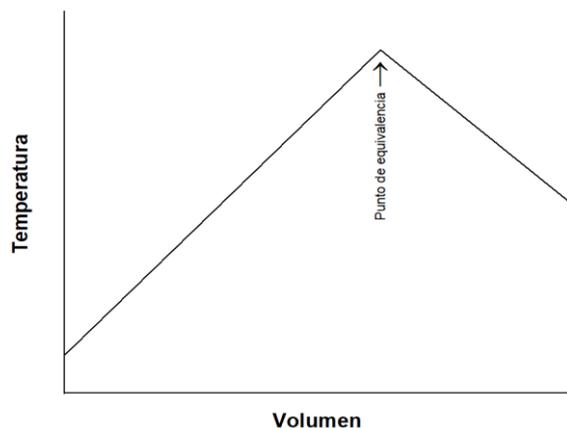


Ilustración 8. Curva de valoración ideal

La forma de las curvas obtenidas experimentalmente no es igual a la ideal porque algunas de las influencias ambientales pueden modificar la respuesta. Sin embargo, siempre se encontrará una curvatura en el punto de equivalencia de la reacción. El cambio de pendiente de la curva depende de la magnitud del cambio de entalpía. Si la parte de la gráfica antes y después de la curva es suficientemente lineal, el punto de equivalencia será el lugar en el que intersecten las rectas tangentes a la gráfica a ambos lados del punto del cambio de pendiente.

En un sistema no ideal como en el que trabajamos en el laboratorio, las influencias del ambiente pueden ser las siguientes:

- Transferencias de calor con el exterior del sistema a través de las paredes del recipiente.
- Diferencias de temperatura entre el valorante y el analito.
- Pérdidas por evaporación desde la superficie del fluido que está siendo agitado.
- Calor de disolución al mezclar los componentes.
- Calor introducido por la acción mecánica de la hélice que remueve la mezcla.
- Calor producido por el propio termistor.

Estas dos últimas influencias son prácticamente despreciables.

Considérese una reacción que es no estequiométrica en el equilibrio dónde A es el titulador y B el analito que se desea conocer. Al principio, el analito B está en exceso y la reacción avanza hacia los productos (P). Debido a que la adición del A es a ritmo constante, el incremento de temperatura registrado también lo es, por lo que la curva es lineal hasta que el volumen de A se acerca al que se requiere para alcanzar el punto de equivalencia. Ahora, de forma similar, está en exceso se obtiene una disminución lineal de la temperatura. Por tanto, la intersección de las tangentes de ambas curvas nos proporciona el punto de equivalencia.

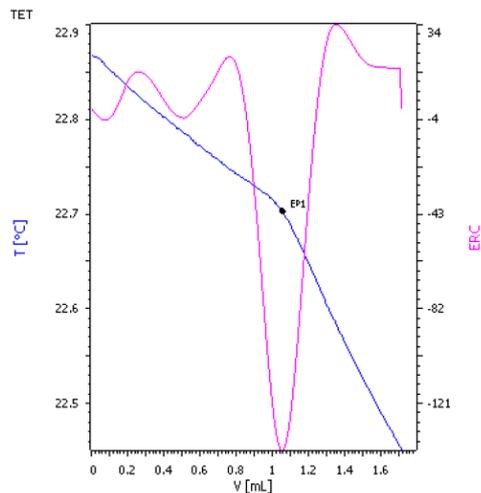


Ilustración 9. Curva de titración real para un aceite

Un elemento crítico en la automatización de las valoraciones es la habilidad de localizar el punto de equivalencia con un alto grado de reproducibilidad. Este punto se determina derivando la curva de la temperatura en función del volumen de titulador añadido. La segunda derivada localiza la intersección de las tangentes de las curvas inmediatamente anterior y posterior al cambio de pendiente.

3.2 El sensor de temperatura

El sensor de temperatura es uno de los elementos más importantes de la valoración. Existen tres tipos principales de sensores: termistores, termopares y sensores RTD. Cada uno de ellos presenta unas virtudes y/o limitaciones diferentes que determinan su aplicabilidad en unas aplicaciones u otras.

Los termopares permiten rangos de medida amplios y respuestas precisas, sin embargo, no disponen de la rapidez de respuesta que es necesaria en estas medidas. Los sensores RTD son sensores muy robustos con aplicaciones industriales, pero no disponen ni de la precisión ni la rapidez de respuesta necesarias.

Es por esto por lo que los termistores son los sensores de temperatura más adecuados para la medida en la valoración. Estos sensores presentan grandes cambios de resistencia eléctrica para variaciones de temperatura pequeñas. El termistor usado está encapsulado en un

medio aislante eléctrico que posee una capacidad de transmitir calor y una resistencia a ataques químicos que le permiten cumplir su función en un entorno hostil.

El circuito eléctrico al que está conectado permite maximizar la sensibilidad del sensor a través de lo cual se alcanza una sensibilidad que detecta cambios de hasta 10^{-5} K.

Una de las ventajas de los termistores es también uno de sus inconvenientes, la capacidad de responder rápidamente a cambios de temperatura muy pequeños hace que la señal pueda presentar ruido. Antes de aplicar la derivada a la curva es necesario suavizar digitalmente la señal para poder localizar correctamente el punto de equivalencia.

Puede ser necesario añadir catalizadores para que el cambio de temperatura en el punto de equivalencia este bien definido.

3.3 Determinación termométrica de acuerdo con la norma ASTM D8045

Para la valoración son necesarios distintos componentes, entre reactivos, materiales y equipamiento específico especificados en la Tabla 1 y la Tabla 2.

Equipamiento y materiales
Valorador termométrico
Bureta de 10 ml para el valorante
Bureta de 50 ml para añadir el solvente
Agitador para remover la mezcla de forma intensiva

Tabla 1. Instrumentación para la valoración termométrica.

Productos químicos necesarios
Hidróxido de potasio en concentración 0.1 mol/L en isopropanol
Isopropanol
Xileno (mezcla de isómeros)
Paraformaldehído de pureza superior al 95%
Acido benzoico

Tabla 2. Productos para la valoración termométrica.

Las soluciones usadas son:

- Titulador o Valorante: Hidróxido de potasio en concentración 0.1 mol/L.
- Solvente: mezcla 1:3 (v/v) de Isopropanol y Xileno.

Se pesa la cantidad de muestra necesaria en función del TAN esperado (Tabla 3) en un recipiente de valoración. Se añaden 60 ml de solvente y 0,5 g de paraformaldehído. La disolución se mezcla durante 30 segundos antes de que comience la valoración con el valorante.

TAN esperado [mg KOH/g muestra]	Peso de la muestra [g]
0,05 – 0,99	10 – 20
1,00 – 4,99	5
5,00 – 15,00	1

Tabla 3. Cantidad de muestra necesaria en función del TAN estimado.

Los parámetros que se deben definir en el software son:

Parámetros	
Pausa	30 s
Velocidad de giro	15
Ratio de añadido del Dosino	2 mL/min
Factor de filtrado de la señal	50 – 70
Damping hasta	0.2 mL
Slope	Off
Volumen añadido después de la parada	0,5
Comienzo de la evaluación	0 mL
Punto de equivalencia	Exotérmico
Criterio EP	-50

Tabla 4. Parámetros de la valoración

El valor del TAN se calcula con la siguiente fórmula

$$TAN = \frac{V_{EP1} - Blank \times C_{KOH} \times f \times M_A}{m_s}$$

Siendo:

- TAN: Total acid number (número ácido total)
- V_{EP1} : Valorante consumido en mililitros hasta el punto de equivalencia
- Blank: Cantidad consumida para la cantidad de solvente
- C_{KOH} : Concentración del valorante en mol/L
- F: Factor de corrección
- M_A : Masa molar de KOH, 56,106 g/mol
- m_s : masa de la muestra en gramos (g)

El valor final del TAN de la muestra es proporcionado por el software, que realiza los cálculos pertinentes con los valores introducidos manualmente para cada caso.

El método expuesto es el método acorde con la norma ASTM D8045 que proporciona Metrohm actualmente en el "Application Bulletin AB-404_2". El método que Metrohm proporcionaba antes de este, "Application Bulletin AB-404_1"; era el que se usaba en el laboratorio de combustibles y lubricantes del CMT-Motores Térmicos. La diferencia entre ambos radica principalmente en el valorante y el solvente.

En el nuevo método el solvente es una mezcla de proporciones 3 a 1 en volumen de Xileno e Isopropanol respectivamente, mientras que en el antiguo el solvente estaba compuesto por una mezcla de Isopropanol y Tolueno a partes iguales.

El valorante usado anteriormente era hidróxido de tetrabutilamonio (TBAH o TBAOH) en concentración 0.1 mol/L en Isopropanol/Metanol 50/50. En el método nuevo este elemento es Hidróxido de Potasio (KOH) en concentración 0.1 mol/L en Isopropanol.

La diferencia entre los resultados obtenidos con ambos métodos se discutirá más adelante.

4. Estrategia para obtener la correlación entre FTIR y TAN

Como ya se ha explicado existen multitud de maneras de abordar el problema de la obtención de una correlación entre el espectro infrarrojo y la acidez de un lubricante.

En primer lugar, se optó por buscar una correlación entre algún parámetro concreto del espectro y el valor del TAN. Inicialmente la estrategia se basó en, usando el conocimiento ya presente en la literatura, medir para cada aceite distintas áreas entre bandas del espectro y distintas alturas de pico, para luego representarlas frente al valor de la acidez y estudiar cuál nos proporcionaba el mejor resultado.

Esta forma de trabajo no es la estrategia estándar que se suele utilizar para abordar este problema, de forma que cuando se propuso, se diseñó un plan para poder continuar con el trabajo si el método elegido no era el correcto (Ilustración 10. Estrategia diseñada para la búsqueda de métodos).

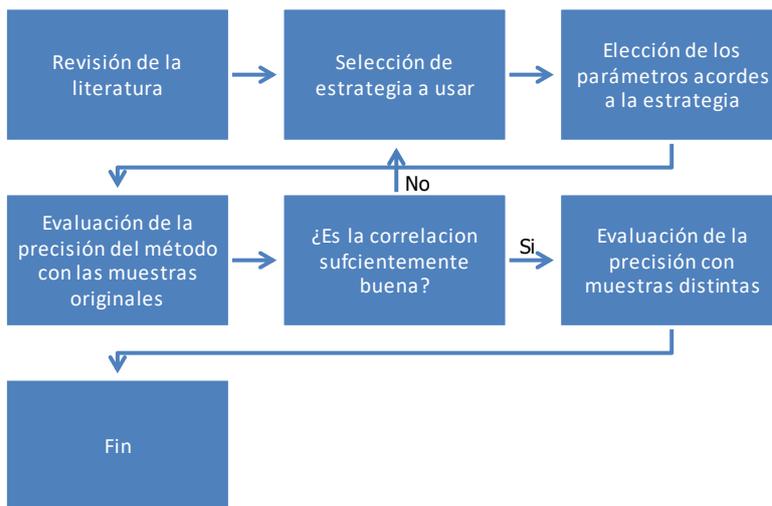


Ilustración 10. Estrategia diseñada para la búsqueda de métodos

Los parámetros entre los cuales se buscó inicialmente con el fin de encontrar uno que estuviera directamente relacionado con el TAN fueron los representados en la Tabla 5.

Modo de trabajo	Zona del espectro (cm ⁻¹)
Área bajo la curva	2000 - 1600
	900 - 600
	1800 - 600
	4000 - 2500
	3200 - 400
	1850 - 1550
	1350 - 950
Altura de pico	1565
	2109
	1672

Tabla 5. Parámetros seleccionados para la primera búsqueda

Todas las áreas y los picos fueron obtenidos sin línea base y con una y dos líneas base.

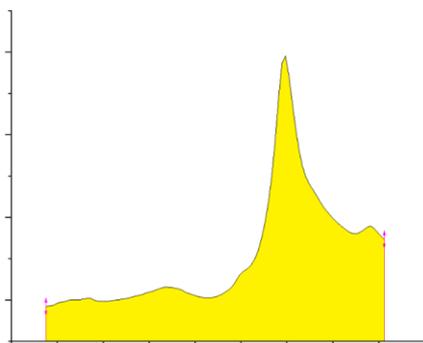


Ilustración 11. Área bajo la curva sin línea base

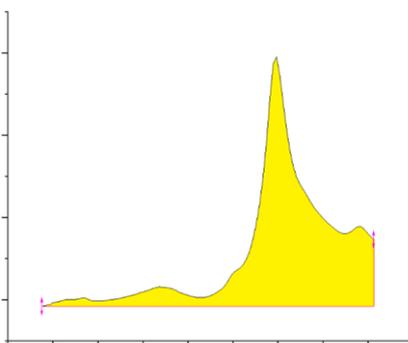


Ilustración 12. Área bajo la curva con una línea base (derecha)

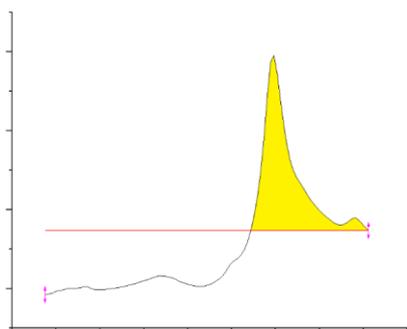


Ilustración 13. Área bajo la curva con una línea base (izquierda)

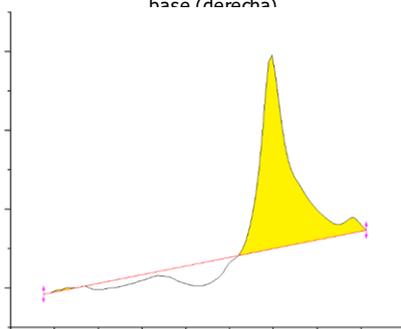


Ilustración 14. Área bajo la curva con dos líneas base

4.1 Aceites usados para calibrar el método

Los lubricantes de los que se disponía en la fecha en la que se realizó el trabajo en el laboratorio de combustibles y lubricantes del CMT-Motores Térmicos eran lubricantes de motor de autobús procedentes de la flota de vehículos de la empresa de transporte público valenciana EMT.

A pesar de que estos aceites no son aceites usados en aviación al ser utilizados en MCIA nos sirven para calibrar una correlación aplicable a todos los aceites que se usan en motores de combustión interna alternativa de distintos aviones. Ya sea como principal forma de propulsión, como generador de potencia auxiliar para los sistemas o como motor de arranque.

Los aceites proporcionados por la EMT son tres, los cuales difieren entre ellos al poseer y presentar una formulación y propiedades diferentes.

Identificación	Aceite
D	5W30 API CJ-4
G	5W30 API CK-4
H	5W30 API FA-4

Tabla 6. Formulación de los aceites usados

Estos aceites han sido usados en dos tipos de motores distintos, motores diésel y de gas natural comprimido.

Todos los aceites han sido usados en todos los motores, con la excepción del aceite D que no fue usado en los motores GNC (gas natural comprimido). Esto nos da una combinación total de 5 casos de aceites, los tres aceites usados en un motor diésel y los G y H usados en GNC.

Además de en distintos motores, la EMT trabaja con distintas marcas de autobuses de forma que los aceites han trabajado en autocares MAN, SCANIA y MBV. Esta variedad nos permite estar seguros de que el modelo que creamos no sea específico de unas condiciones de funcionamiento del aceite si no que se adapta a múltiples casuísticas.

De todos los aceites se extrae una muestra cada 5000 km hasta los 30000 km.

Los aceites usados en la primera fase, fase de creación del modelo, son:

ID	Tipología	Motor	Aceite
6226_5000	MBV	Diesel	G
6226_10000	MBV	Diesel	G

6226_15000	MBV	Diesel	G
6226_25000	MBV	Diesel	G
6226_30000	MBV	Diesel	G
7099_5000	SCANIA	Diesel	G
7099_10000	SCANIA	Diesel	G
7099_15000	SCANIA	Diesel	G
7099_20000	SCANIA	Diesel	G
7099_25000	SCANIA	Diesel	G
7099_30000	SCANIA	Diesel	G
6230_5000	MBV	Diesel	D
6230_10000	MBV	Diesel	D
6230_15000	MBV	Diesel	D
6230_25000	MBV	Diesel	D
6230_30000	MBV	Diesel	D
6232_5000	MBV	Diesel	D
6232_10000	MBV	Diesel	D
6232_15000	MBV	Diesel	D
6232_25000	MBV	Diesel	D
6232_30000	MBV	Diesel	D
7098_5000	SCANIA	Diesel	H
7098_10000	SCANIA	Diesel	H
7098_15000	SCANIA	Diesel	H
7098_20000	SCANIA	Diesel	H
7098_25000	SCANIA	Diesel	H
7098_30000	SCANIA	Diesel	H
7104_5000	SCANIA	Diesel	H
7104_10000	SCANIA	Diesel	H
7104_15000	SCANIA	Diesel	H
7104_20000	SCANIA	Diesel	H
7099_25000	SCANIA	Diesel	H
7104_30000	SCANIA	Diesel	H
9407_5000	MAN	Gas	H
9407_10000	MAN	Gas	H
9407_15000	MAN	Gas	H
9407_20000	MAN	Gas	H
9407_25000	MAN	Gas	H
9407_30000	MAN	Gas	H
9408_5000	MAN	Gas	H
9408_10000	MAN	Gas	H
9408_15000	MAN	Gas	H
9408_20000	MAN	Gas	H
9408_25000	MAN	Gas	H
9408_30000	MAN	Gas	H
9410_5000	MAN	Gas	G
9410_10000	MAN	Gas	G

9410_15000	MAN	Gas	G
9410_20000	MAN	Gas	G
9410_25000	MAN	Gas	G
9410_30000	MAN	Gas	G
9421_5000	MAN	Gas	G
9421_10000	MAN	Gas	G
9421_15000	MAN	Gas	G
9421_20000	MAN	Gas	G
9421_25000	MAN	Gas	G
9421_30000	MAN	Gas	G

Tabla 7. Aceites usados en la primera fase.

Cada aceite fue analizado en el espectrómetro tres veces para asegurar una medida correcta, además el espectrómetro es capaz de proporcionarnos los valores de los parámetros anteriormente mencionados, áreas y alturas de pico.

5. Búsqueda de la correlación entre los parámetros elegidos y el TAN

En primer lugar, se analizaron las 57 muestras de aceite obteniendo su valor de TAN según la norma ASTM D8045 por el protocolo de Metrohm actualizado. Los valores de acidez obtenidos para cada aceite son los presentes en la Tabla 8, la Tabla 9 y la Tabla 10

Kilometraje	Bus	TAN	Kilometraje	Bus	TAN	Kilometraje	Bus	TAN
5000	6226	1,08	5000	6230	0,91	5000	6232	0,67
10000	6226	1,35	10000	6230	0,94	10000	6232	0,61
15000	6226	1,59	15000	6230	0,99	15000	6232	0,81
25000	6226	1,67	25000	6230	1,51	25000	6232	1,24
30000	6226	1,86	30000	6230	1,49	30000	6232	1,36

Tabla 8. TAN de aceites de la primera fase, serie de buses MBV

Kilometraje	Bus	TAN	Kilometraje	Bus	TAN
5000	7098	0,77	5000	7099	0,79
10000	7098	0,89	10000	7099	1,21
15000	7098	1,17	15000	7099	1,48
20000	7098	1,38	20000	7099	1,49
25000	7098	1,44	25000	7099	1,56
30000	7098	1,44	30000	7099	1,46

Tabla 9. TAN de aceites de la primera fase, serie de buses SCANIA

Kilometraje	Bus	TAN	Kilometraje	Bus	TAN
5000	9407	1,16	5000	9408	1,06
10000	9407	1,35	10000	9408	1,16
15000	9407	1,37	15000	9408	1,3
20000	9407	1,51	20000	9408	1,42
25000	9407	1,56	25000	9408	1,42
30000	9407	1,45	30000	9408	1,36

Tabla 10. TAN de aceites de la primera fase, serie de buses MAN

Para las mismas muestras se obtuvieron los parámetros del espectro que habían sido seleccionados previamente.

Componente	Valor
2000-1600_Area (<i>Abs·cm⁻¹/0.1mm</i>)	80,83
2000-1600_Area_BL1 (<i>Abs·cm⁻¹/0.1mm</i>)	72,42
2000-1600_Area_BL2 (<i>Abs·cm⁻¹/0.1mm</i>)	0,00
900-600_Area (<i>Abs·cm⁻¹/0.1mm</i>)	41,63
900-600_Area_BL1 (<i>Abs·cm⁻¹/0.1mm</i>)	35,33
900-600_Area_BL2 (<i>Abs·cm⁻¹/0.1mm</i>)	15,02
1569_Peak (<i>Abs·cm⁻¹/0.1mm</i>)	3,91
1569_Peak_BL1 (<i>Abs·cm⁻¹/0.1mm</i>)	3,85
1569_Peak_BL2 (<i>Abs·cm⁻¹/0.1mm</i>)	3,59
2109_Peak (<i>Abs·cm⁻¹/0.1mm</i>)	0,10
2109_Peak_BL1 (<i>Abs·cm⁻¹/0.1mm</i>)	0,03
2109_Peak_BL2 (<i>Abs·cm⁻¹/0.1mm</i>)	0,01
1800-600_Area (<i>Abs·cm⁻¹/0.1mm</i>)	543,55
1800-600_Area_BL1 (<i>Abs·cm⁻¹/0.1mm</i>)	518,36
1800-600_Area_BL2 (<i>Abs·cm⁻¹/0.1mm</i>)	494,12
4000-2500_Area (<i>Abs·cm⁻¹/0.1mm</i>)	1120,76
4000-2500_Area_BL1 (<i>Abs·cm⁻¹/0.1mm</i>)	938,77
4000-2500_Area_BL2 (<i>Abs·cm⁻¹/0.1mm</i>)	814,22
4000-3200_Area (<i>Abs·cm⁻¹/0.1mm</i>)	161,16
4000-3200_Area_BL1 (<i>Abs·cm⁻¹/0.1mm</i>)	18,26
4000-3200_Area_BL2 (<i>Abs·cm⁻¹/0.1mm</i>)	0,00
1850-1550_Area (<i>Abs·cm⁻¹/0.1mm</i>)	82,61
1850-1550_Area_BL1 (<i>Abs·cm⁻¹/0.1mm</i>)	62,67
1850-1550_Area_BL2 (<i>Abs·cm⁻¹/0.1mm</i>)	2,19
1350-950_Area (<i>Abs·cm⁻¹/0.1mm</i>)	190,25
1350-950_Area_BL1 (<i>Abs·cm⁻¹/0.1mm</i>)	132,96
1350-950_Area_BL2 (<i>Abs·cm⁻¹/0.1mm</i>)	56,25
1672_Peak (<i>Abs·cm⁻¹/0.1mm</i>)	0,43
1672_Peak_BL1 (<i>Abs·cm⁻¹/0.1mm</i>)	0,43
1672_Peak_BL2 (<i>Abs·cm⁻¹/0.1mm</i>)	0,14

Tabla 11. Parámetros medidos para el aceite 6226 con 5000 km

La Tabla 11 representa los valores de los parámetros medidos para el aceite 6226 con 5000 km de uso en su primera medida en el espectro infrarrojo. El resto de los parámetros están disponibles en el anexo.

La notación usada para definir cada medida e: valores entre los que se calcula el área o el valor en el que se mide el pico, a continuación, si es área o pico (Peak) y si se usa una línea base (BL1) dos líneas base (BL2) y nada si no se usa línea base.

Una vez obtenidos ambos parámetros procedimos con la búsqueda de la correlación. Para cada iteración de medida de cada aceite graficamos el valor del TAN junto con el valor del parámetro. En cada gráfica se representa un aceite, pero todas sus muestras, es decir, para el aceite 6226 representamos su muestra a 5000 a 10000 a 15000 a 25000 y a 30000 km.

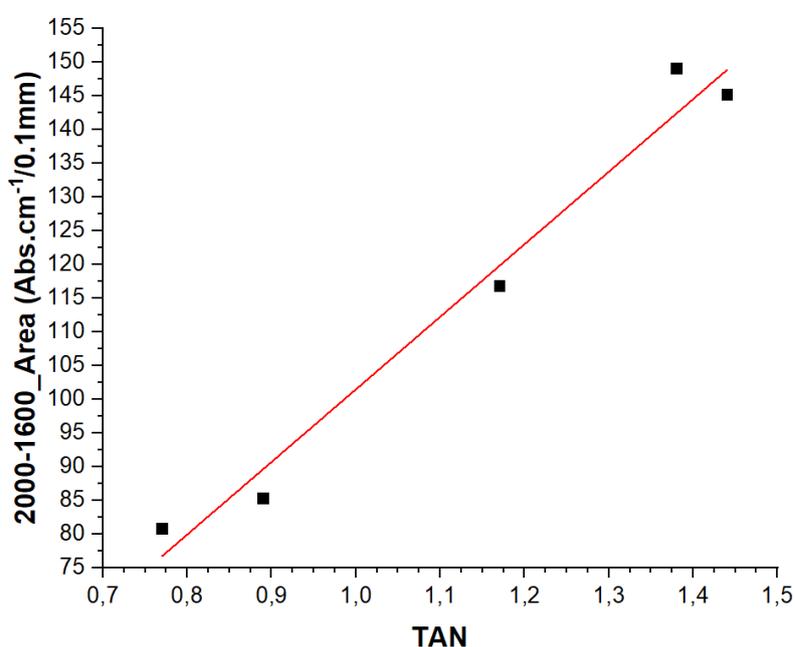


Ilustración 15. Ajuste de TAN vs Área 2000-1600

En la Ilustración 15 observamos el ajuste del aceite 6226 con todas sus muestras. Se representa el valor de los parámetros en la medida del espectro infrarrojo versus el valor de la acidez. En este caso el ajuste es muy bueno como se puede observar en el valor de r^2 que es igual a 0,975.

El mismo proceso se siguió para todos los aceites con todas sus muestras una vez por cada medida del espectro. Los valores de r^2 de cada ajuste se pueden observar en la Tabla 12. Los valores por encima de 0,9 están resaltados en color amarillo.

Aceite- Medida	6226-			6230-		6230-			7098-			7099-			9407-			9408-			
	FTIR 1	FTIR 2	FTIR 3	FTIR 1	FTIR 2	FTIR 3	FTIR 1	FTIR 2	FTIR 3	FTIR 1	FTIR 2	FTIR 3	FTIR 1	FTIR 2	FTIR 3	FTIR 1	FTIR 2	FTIR 3	FTIR 1	FTIR 2	FTIR 3
2000-1600_Area	0,975	0,976	0,99	0,82	0,86	0,88	0,895	0,886	0,874	0,709	0,5	0,73	0,567	0,55	0,516	0,4	0,08	0,018	0,29	0,37	0,09
900-600_Area	0,77	0,85	0,8	0,46	0,57	0,59	0,739	0,76	0,75	0,71	0,4	0,35	0,566	0,57	0,54	0,07	0	0,019	0,16	0,15	0,11
1569_Peak	0,12	0,04	0,04	0,1	0,175	0,1	0,04	0,47	0,478	0,002	0,003	0,23	0,538	0,183	0,28	0,1	0,089	0	0	0,15	0,006
2109_Peak	0,96	0,95	0,988	0,859	0,87	0,898	0,9	0,892	0,878	0,64	0,468	0,73	0,54	0,53	0,48	0	0	0,03	0	0	0,17
1800-600_Area	0,917	0,95	0,95	0,7	0,76	0,79	0,865	0,839	0,84	0,809	0,61	0,72	0,579	0,57	0,54	0,16	0,039	0,03	0,5	0,56	0,04
4000-2500_Area	0,87	0,87	0,94	0,8859	0,85	0,885	0,91	0,91	0,9	0,677	0,688	0,7	0,54	0,53	0,51	0,1	0,05	0,3	0,7	0,08	0,64
4000-3200_Area	0,959	0,95	0,97	0,896	0,87	0,899	0,905	0,9	0,89	0,76	0,835	0,8	0,53	0,53	0,51	0,68	0,02	0,01	0,43	0	0,46
1850-1550_Area	0,97	0,978	0,989	0,808	0,848	0,866	0,8898	0,88	0,869	0,74	0,565	0,74	0,57	0,57	0,53	0,44	0,19	0,08	0,59	0,67	0,48
1350-950_Area	0,858	0,91	0,89	0,678	0,75	0,7687	0,85	0,855	0,8457	0,76	0,55	0,63	0,58	0,57	0,54	0,2	0,0737	0,09	0,84	0,9	0,86
1672_Peak	0,97	0,97	0,99	0,88	0,896	0,9128	0,9391	0,93	0,917	0,78	0,83	0,77	0,566	0,56	0,52	0,78	0,53	0,74	0,6	0,9	0,59
2000-1600_Area_BL1	0,82	0,889	0,915	0,95	0,929	0,952	0,964	0,934	0,9	0,699	0,53	0,84	0,544	0,53	0,48	0,7	0,68	0,77	0,93	0,86	0,91
900-600_Area_BL1	0,15	0	0,04	0,49	0,24	0,353	0,823	0,844	0,8779	0,59	0,64	0,12	0,35	0,43	0,34	0,14	0,02	0,2	0,91	0,34	0,89
1569_Peak_BL1	0,04	0	0	0	0,04	0,01	0,02	0,682	0,69	0,01	0	0,18	0,37	0,07	0,16	0,099	0,08	0	0	0,16	0
2109_Peak_BL1	0,82	0,86	0,868	0,919	0,893	0,928	0,9322	0,923	0,9	0,72	0,86	0,87	0,51	0,51	0,49	0,47	0	0,35	0,53	0,11	0,76
1800-600_Area_BL1	0,84	0,9	0,888	0,819	0,81	0,8815	0,954	0,9163	0,901	0,87	0,76	0,899	0,54	0,53	0,1499	0,22	0,14	0,44	0,94	0,76	0,94
4000-2500_Area_BL1	0,017	0,02	0,26	0,908	0,66	0,795	0,9	0,87	0,88	0,65	0,8	0,52	0,47	0,48	0,53	0,06	0,31	0,3	0,65	0,018	0,04
4000-3200_Area_BL1	0,91	0,91	0,94	0,95	0,84	0,838	0,978	0,981	0,956	0,719	0,52	0,28	0,31	0,319	0,37	0,55	0,24	0,64	0,55	0,018	0,12
1850-1550_Area_BL1	0,5	0,38	0,47	0,16	0,19	0,233	0,56	0,659	0,54	0,968	0,9	0,8	0,9	0,92	0,95	0,65	0,62	0,74	0,929	0,84	0,91
1350-950_Area_BL1	0,8	0,84	0,82	0,855	0,87	0,883	0,9449	0,9337	0,921	0,837	0,79	0,91	0,65	0,627	0,61	0,55	0,5	0,54	0,87	0,87	0,87
1672_Peak_BL1	0,972	0,97	0,991	0,88	0,896	0,9128	0,939	0,93	0,9213	0,78	0,58	0,77	0,565	0,56	0,52	0,78	0,53	0,74	0,6	0,9	0,59
2000-1600_Area_BL2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
900-600_Area_BL2	0,91	0,98	0,4	0,991	0,9558	0,9359	0,79	0,829	0,81	0,68	0,65	0,64	0,66	0,45	0,67	0,67	0,66	0,62	0,72	0,6	0,28
1569_Peak_BL2	0,04	0	0	0,01	0,059	0,016	0,014	0,67	0,68	0,01	0	0,17	0,38	0,07	0,19	0,1	0,088	0	0,014	0,17	0
2109_Peak_BL2	0,35	0,34	0,34	0,38	0,3	0,3829	0,19	0	0	0,23	0,23	0	0	0	0	0,71	0,29	0,62	0,86	0,29	0,71
1800-600_Area_BL2	0,05	0,05	0,04	0,02	0,027	0,053	0,689	0,72	0,818	0,58	0,57	0,68	0,59	0,58	0,67	0,016	0	0,11	0,91	0,89	0,94
4000-2500_Area_BL2	0,67	0,59	0,6776	0,11	0,01	0,027	0,658	0,46	0,4989	0,04	0,07	0	0,34	0,24	0,27	0,02	0,23	0,15	0,15	0,19	0,19
4000-3200_Area_BL2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1850-1550_Area_BL2	0,9	0,945	0,92	0	0	0	0	0	0	0,967	0,96	0,9668	0,8448	0,83	0,8	0,97	0,76	0,85	0,71	0,67	0,656
1350-950_Area_BL2	0,89	0,9	0,909	0,98	0,983	0,98	0,982	0,974	0,974	0,926	0,9	0,8999	0,69	0,67	0,68	0,85	0,81	0,8	0,856	0,85	0,85
1672_Peak_BL2	0,027	0	0,21	0,07	0,03	0,07	0,44	0,549	0,6	0,519	0,11	0	0,25	0,66	0,62	0,13	0,02	0,05	0,048	0,13	0,966

Tabla 12. Ajustes de los parámetros para todos los aceites

Una vez que obtenemos los ajustes para todas las muestras procedemos al análisis de los resultados obtenidos.

Para los parámetros obtenidos sin línea encontramos multitud de parámetros que se corresponden con la acidez de los aceites de la gama 6000. El pico en 2109 cm^{-1} , el área bajo la curva entre 4000 y 3200 cm^{-1} y el pico en 1672 cm^{-1} son los que mejor funcionan para estos aceites.

Observando su correspondencia con el resto de los aceites se revela la poca efectividad de estas mediciones para obtener la acidez de dichos aceites.

Entre los parámetros obtenidos con una línea base los resultados mejoran con respecto a los anteriores. Sin embargo, los que se encuentran relacionados con la acidez de los aceites 6000, como el área bajo la curva entre 3200 y 1550 cm^{-1} o el pico en 2109 cm^{-1} , no funcionan bien con el resto de los aceites.

Algunos parámetros proporcionan ajustes aceptables para aceites distintos de los 6000, véase el área bajo la curva entre 1850 y 1550 cm^{-1} .

La mejora entre el uso de una sola línea base y el uso de dos es prácticamente inexistente, excepto para el área entre 1350 y 950 cm^{-1} , y para algunos parámetros empeora la correlación obtenida con una sola línea base.

Puesto que el objetivo planteado al comienzo del trabajo es el de buscar una correlación que nos permita medir la acidez de todos los aceites de MCIJA sin necesidad de caracterizarla para cada formulación de aceite. Este método no sirve nuestro propósito ya que no encontramos un parámetro entre los seleccionados que sirva para todos los aceites usados.

6. Comparativa entre la obtención de TAN por el método no normalizado y el método ASTM D8045

En el laboratorio de combustibles y lubricantes del CMT-Motores Térmicos se usó como método para obtener el TAN el protocolo proporcionado por Metrohm (empresa que diseñó el sistema de valoración termométrica) en el "Application Bulletin AB-404_1". Este método no se hallaba aún reflejado en ninguna norma o estándar, por esa razón, recientemente se definió la norma ASTM D8045, la cual reconocía una metodología para la determinación del índice TAN en aceites lubricantes de motor mediante un procedimiento de valoración termométrica. De este modo, Metrohm publicó unas nuevas pautas para cumplir con la normativa nueva recogidas en su "Application Bulletin AB-404_2".

Bus_Kilometraje	TAN método no normalizado	TAN método ASTM D8045
6226_5000	2,34	1,08
6226_10000	2,90	1,35
6226_15000m	3,08	1,59
6226_25000	2,50	1,67
6226_30000	1,97	1,86
7099_5000	1,05	0,79
7099_10000	2,57	1,21
7099_15000	1,91	1,48
7099_20000	2,8	1,49
7099_25000	3,04	1,56
7099_30000	2,66	1,46
6230_5000	1,67	0,91
6230_10000	1,57	0,94
6230_15000	2,76	0,99
6230_25000	3,08	1,51
6230_30000	2,70	1,49
6232_5000	1,75	0,67
6232_10000	2,03	0,61
6232_15000	2,66	0,81
6232_25000	2,15	1,24
6232_30000	3,24	1,36
7098_5000	1,80	0,77
7098_10000	1,50	0,89

7098_15000	1,97	1,17
7098_20000	3,04	1,38
7098_25000	2,65	1,44
7098_30000	2,17	1,44
7104_5000	1,28	1,01
7104_10000	2,55	1,52
7104_15000	2,57	1,61
7104_20000	2,58	1,62
7104_25000	2,81	1,63
7104_30000	3,47	1,67
9407_5000	2,16	1,16
9407_10000	2,24	1,35
9407_15000	3,06	1,37
9407_20000	2,33	1,51
9407_25000	2,83	1,56
9407_30000	4,21	1,45
9408_5000	2,36	1,06
9408_10000	3,16	1,16
9408_15000	2,89	1,30
9408_20000	3,02	1,42
9408_25000	2,93	1,42
9408_30000	3,14	1,36
9410_5000	2,01	0,88
9410_10000	2,12	1,08
9410_15000	2,21	1,28
9410_20000	2,55	1,28
9410_25000	2,92	1,4
9410_30000	3,07	1,38
9421_5000	2,68	1,07
9421_10000	2,69	1,20
9421_15000	2,79	1,6
9421_20000	3,27	2,03
9421_25000	4,17	1,88
9421_30000	4,45	2,25

Tabla 13. Comparación entre TAN por ambos métodos

Como se puede observar en la Tabla 13 los resultados obtenidos para el valor de la acidez con el primer método son más altos que los valores obtenidos por el método actual. Esto nos indica claramente que el método recogido en el "Application Bulletin AB-404_1" sobreestima la

acidez de los lubricantes que mide. Además, no siguen las tendencias de la misma forma que el método actual que, por otro lado, es más preciso.

A la hora de evaluar la reproducibilidad de las medidas, el nuevo método devuelve el mismo valor independientemente del número de veces que se repita la medida con un rango de $\pm 0,01$ mientras que el anterior método presentaba una variación en el resultado de la medida $\pm 0,2$. Esto nos indica que el método nuevo es más fiable y más robusto.

7. Nueva estrategia para la búsqueda de la correlación

Una vez constatado que nuestro primer acercamiento al problema no nos proporciona el resultado deseado, se planteó una nueva estrategia.

En muchas de las investigaciones anteriores sobre la búsqueda de una correlación entre la acidez y el FTIR se trabaja directamente con todos los puntos del espectro, tratados o sin tratar. Para poder trabajar con el espectro es necesario primero reducir el número de puntos con los que trabajamos.

Al obtener los datos del espectro de un aceite, disponemos de 2208 valores de la absorbancia del lubricante. Estas absorbancias se obtienen a longitudes de onda entre 4700 y 592 cm^{-1} separadas de forma equidistante a 1,8 cm^{-1} entre sí.

El primer paso a la hora de plantear la nueva estrategia fue medir más aceites ya que los métodos estadísticos funcionan mejor cuanto mayor sea la cantidad de datos con la que trabajen. Estos aceites y sus valores de TAN se pueden ver en las Tabla 14, Tabla 15, Tabla 16 y Tabla 17

Kilometraje	Bus	TAN	Kilometraje	Bus	TAN	Kilometraje	Bus	TAN
5000	6228	0,57	5000	6229	0,55	5000	6231	0,63
15000	6228	0,77	10000	6229	0,58	10000	6231	0,87
30000	6228	0,94	15000	6229	0,58	15000	6231	1,05
			25000	6229	0,88	20000	6231	1,12
			30000	6229	1,02	25000	6231	1,21
						30000	6231	1,28

Tabla 14. Aceites incorporados para la creación del modelo, serie 6000

Kilometraje	Bus	TAN	Kilometraje	Bus	TAN
5000	7104	1,01	5000	7107	0,73
10000	7104	1,52	10000	7101	1,04
15000	7104	1,61	15000	7101	1,19
20000	7104	1,62	25000	7101	1,21
25000	7104	1,63	30000	7101	1,38
30000	7104	1,67			

Tabla 15. Aceites incorporados para la creación del modelo, serie 7000

Kilometraje	Bus	TAN	Kilometraje	Bus	TAN
5000	8201	0,59	5000	8206	0,61
10000	8201	0,61	10000	8206	0,69
15000	8201	0,54	15000	8206	0,73
20000	8201	0,62	20000	8206	0,78
25000	8201	0,78	25000	8206	0,77
30000	8201	0,82	30000	8206	0,52

Tabla 16. Aceites incorporados para la creación del modelo, serie 8000

Kilometraje	Bus	TAN	Kilometraje	Bus	TAN
5000	9410	0,88	5000	9421	1,07
10000	9410	1,08	10000	9421	1,20
15000	9410	1,28	15000	9421	1,60
20000	9410	1,28	20000	9421	2,03
25000	9410	1,40	25000	9421	1,88
30000	9410	1,38	30000	9421	2,25

Tabla 17. Aceites incorporados para la creación del modelo, serie 9000

Con la adición de estos aceites disponemos de 94 muestras de motores de autobús que han trabajado en distintas condiciones de forma que nuestra correlación disponga de la robustez que buscamos.

7.1 Reducción del número de datos

Los valores del espectro infrarrojo de cada aceite son introducidos en el software Statgraphics que usamos para buscar nuestra correlación.

Para cada muestra disponemos de 2208 puntos (Ilustración 16) y solo disponemos de 94 muestras en total. La cantidad de puntos del espectro hace imposible tratar los datos disponiendo solo de 94 muestras. Es por esto por lo que se redujo el número de puntos del espectro.

En primer lugar, se eliminaron 17 de cada 18 valores del espectro consecutivos de forma que un espectro de 2208 puntos queda reducido a un espectro de 123 puntos visible en la Ilustración 17.

Este nuevo espectro mucho más simplificado mantiene las principales características del espectro original, pero con un volumen de datos que no es prohibitivo.

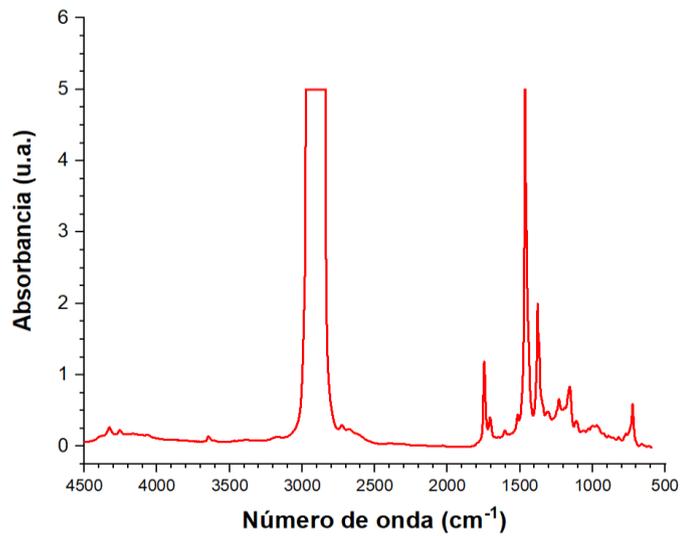


Ilustración 16. Espectro infrarrojo completo de la muestra del bus 7098 con 5000 km de uso del aceite

)

(

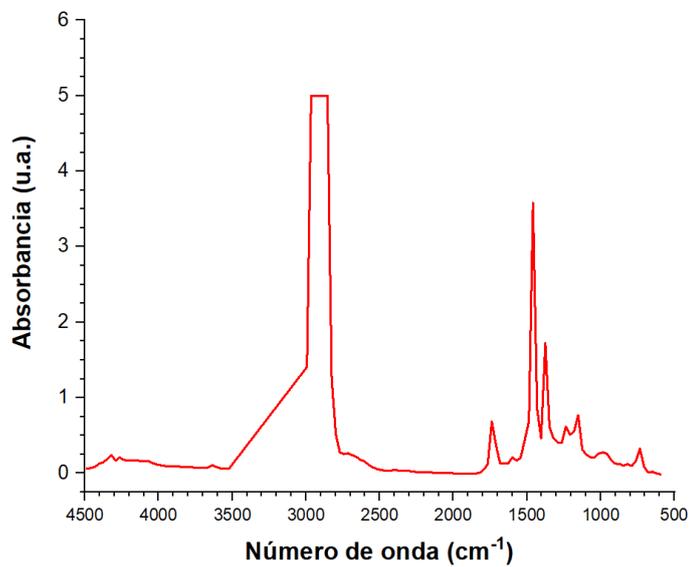


Ilustración 17. Espectro infrarrojo de 123 valores de la muestra 7098 anterior)

(

Comentado [AGB1]: Cambia el gráfico, hazlo más elegante y la línea del espectro en color rojo y más gruesa. Los títulos de los ejes también en negrita. Y la división de los ejes que sea: eje Y: 1 a 1 (con 3 divisiones intermedias), eje X una que permita una división lógica y no muy densa.

Comentado [AGB2]: Mismo comentario que en la figura anterior

Para reducir más el número de variables con las que trabajamos optamos por eliminar la parte central del espectro entre 3500 y 2000 cm^{-1} ya que esta franja de valores es muy similar para todos los aceites y no aporta información útil.

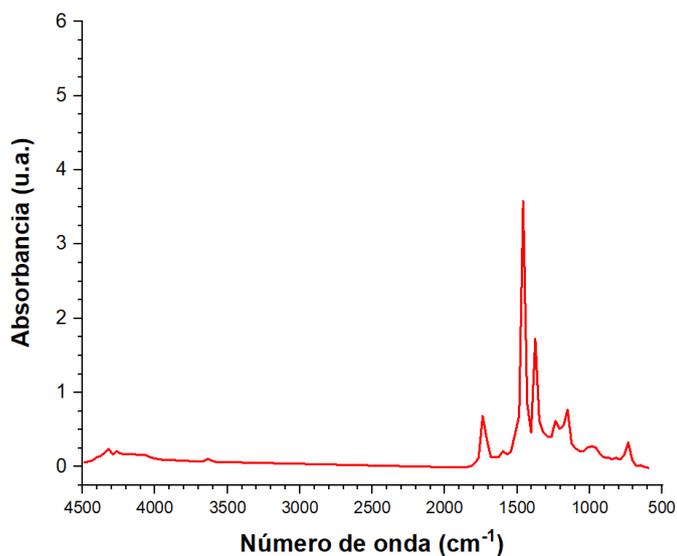


Ilustración 18. Espectro infrarrojo con 94 valores de la muestra 7098 anterior

En la Ilustración 18 el espectro final cuyos valores introduciremos en el software estadístico.

Aunque existe la posibilidad de perder información en el proceso de reducción de número total de datos, el tamaño de la muestra inicial hace imposible aplicar ningún proceso estadístico con solo 94 muestras de aceites y sus espectros.

7.2 Tratamiento estadístico de los datos

A pesar de que en el presente trabajo usamos el programa estadístico Statgraphics, es conveniente conocer los métodos detrás de los cálculos realizados por dicho programa.

Para entender el funcionamiento de los modelos de regresión múltiples es necesario conocer algunos conceptos estadísticos.

La desviación estándar es una medida que nos indica lo dispersos que están nuestros datos. Se calcula sumando el cuadrado de la distancia de cada punto a la media del conjunto, dividiendo la suma por el número de elementos en el conjunto menos 1 y calculando la raíz del resultado.

$$S = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(X_i - \bar{X})^2}{n - 1}}$$

(4)

n-1 se usa para calcular la desviación estándar de una muestra de un conjunto de datos mayor. Si se trabaja con el conjunto completo de datos se usa n.

La varianza es otra forma de medir la dispersión de los datos de un conjunto, es muy similar a la desviación estándar. La diferencia es que la varianza es el cuadrado de la desviación estándar y se expresa como:

$$S^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(X_i - \bar{X})^2}{n - 1}$$

(5)

La desviación estándar y la covarianza son medidas que solo se pueden aplicar a una dimensión, pero muchos conjuntos de datos tienen más de una dimensión. En este trabajo las dimensiones son absorbancia a cada número de onda y acidez. La covarianza es una medida de dos dimensiones.

$$cov(X, Y) = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})}{n - 1}$$

(6)

El valor de este parámetro no es muy relevante, lo que nos es útil es el signo de la covarianza. Si es positivo, implica que los dos valores del conjunto de datos crecen juntos, es decir, que cuando uno de los dos parámetros aumenta el otro también. Por otro lado, si el resultado es negativo, esto implica que cuando uno de los valores crece el otro decrece.

La regresión lineal o ajuste lineal es un modelo matemático usado para aproximar la relación de dependencia entre una variable dependiente y las variables independientes.

La regresión múltiple lineal nos permite trabajar con múltiples variables independientes, también existen métodos que permiten trabajar con varias variables dependientes, llamados modelos de regresión multivariable, sin embargo, para el presente trabajo solo disponemos de un variable dependiente de forma que usaremos métodos de regresión múltiple lineal.

Un modelo de regresión de lineal puede tener muchas formas, la más simple

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k + \epsilon \quad (7)$$

Otros modelos más complejos pueden incluir potencias de las variables independientes o efectos de interacción entre varias variables

$$y = \beta_0 + \beta_1 x + \beta_2 x^2 + \epsilon \quad (8)$$

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \epsilon \quad (9)$$

7.2.1 Modelos usados para la búsqueda de la correlación

Para poder calcular los parámetros del modelo existen múltiples métodos, en el presente trabajo se usaron tres de ellos, el modelo de mínimos cuadrados, el de Cochrane-Orcutt y paso hacia adelante.

El modelo de mínimos cuadrados es el más común para el desarrollo de este tipo de correlaciones.

Dado un conjunto de datos $\{(x_1, y_1), \dots, (x_N, y_N)\}$ se define el error asociado a $y = ax + b$ como

$$E(a, b) = \sum_{n=1}^N (y_n - (ax_n + b))^2 \quad (10)$$

Esto es N veces la varianza. Por tanto, el objetivo es encontrar valores de a y b que minimicen el error. Esto implica buscar valores de a,b tales que

$$\frac{\partial E}{\partial a} = 0, \quad \frac{\partial E}{\partial b} = 0 \quad (11)$$

Considérese una regresión múltiple lineal con k variables independiente $x_1 \dots x_k$ y una variable dependiente o respuesta y

$$y = b_0 + b_1x_1 + \dots + b_kx_k + E \quad (12)$$

Suponiendo n observaciones para cada variable. Es necesario que n sea mayor que k .

Si se piensa en las observaciones como puntos en un espacio de dimensiones $k+1$, el objetivo es encontrar un hiperplano en un espacio de $k+1$ dimensiones que minimiza la suma de los cuadrados de los residuales

$$\sum_{i=1}^n e_i^2 = \sum_{i=1}^n \left(y_i - \beta_0 - \sum_{j=1}^k \beta_j x_{ij} \right)^2 \quad (13)$$

El modelo de regresión múltiple lineal de Cochrane-Orcutt es muy similar al de mínimos cuadrados con la diferencia que evita la autocorrelación, esto es la correlación entre miembros de series de observaciones. Dado que el modelo de regresión lineal supone que no debe existir autocorrelación en los errores, es decir, el término de perturbación relacionado con una observación cualquiera no debería estar influenciado por el término de perturbación relacionado con cualquier otra observación es interesante usar también este modelo en el presente trabajo (Escalante Cortina, Mayorga Mogolon, & Vergara Schmalbach).

El procedimiento de un paso hacia adelante consiste en añadir en cada paso una variable independiente que no se encuentre en ya en la ecuación. Dichas variables se introducen secuencialmente, se comienza con la variable que mayor correlación tenga con el modelo y se añaden variables hasta que no queden variables que cumplan el criterio de entrada.

7.2.2 Modelos obtenidos

Tras la reducción del número de puntos del espectro por cada muestra, procedemos a su análisis estadístico.

En un primer acercamiento teórico al problema, decidimos que la forma de reducir los 87 puntos del espectro a solo los valores que tuvieran relevancia a la hora de obtener el TAN era mediante un análisis de componentes principales. Sin embargo, al aplicar este método el programa devuelve un error ya que los valores de los puntos del espectro son demasiado similares entre sí.

Una vez descartado el uso de componentes principales para obtener solo los puntos con relevancia estadística, decidimos aplicar directamente los métodos de regresión múltiple lineal. Estos métodos nos proporcionan una ecuación que es combinación lineal de las 87 variables que

calcula con la mayor precisión posible el valor del TAN de una muestra con los valores del espectro.

Los procedimientos usados para el ajuste de la regresión múltiple son, mínimos cuadrados ordinarios, selección paso a paso hacia adelante y optimización Cochrane-Orcutt.

Los valores Col_1, Col_2... son las absorbancias a las longitudes de onda del espectro con las que estamos trabajando. Estas longitudes son las 86 longitudes restantes después de la reducción de los puntos del espectro. Col_1 representa la absorbancia a 4599,48 cm^{-1} , Col 2 la absorbancia a 4571,56 cm^{-1} , hasta Col_86 que es el valor de la absorbancia a 621,644 cm^{-1} .

Al ser todos los modelos desarrollados modelos lineales, la ecuación de cada uno se construye multiplicando el valor de la columna estimación por el valor de la absorbancia a la longitud de onda correspondiente, la suma de todas las absorbancias multiplicadas por su parámetro más el término independiente dan el valor de TAN predicho.

Los modelos desarrollados por cada una de estas estrategias son:

Cochrane-Orcutt

Parámetro	Estimación	Valor-P	Parámetro	Estimación	Valor-P
CONSTANTE	-2,9001	0,4383			
Col_1	76,4995	0,0155	Col_44	32,2635	0,0468
Col_2	46,5986	0,1732	Col_45	-2,8564	0,8940
Col_3	-75,0473	0,0428	Col_46	-0,6528	0,8242
Col_4	-83,8882	0,0187	Col_47	-7,1473	0,4068
Col_5	-2,7684	0,9506	Col_48	7,4470	0,6441
Col_6	-130,6230	0,0023	Col_49	-20,4585	0,2676
Col_7	83,7698	0,0027	Col_50	-2,0668	0,7213
Col_8	15,5401	0,7749	Col_51	21,2697	0,0971
Col_9	12,9201	0,7239	Col_52	-44,9392	0,1167
Col_10	3,4405	0,8978	Col_53	13,8423	0,4194
Col_11	-43,6611	0,2388	Col_54	22,6199	0,2470
Col_12	-57,7793	0,0042	Col_55	-59,2380	0,0167
Col_13	20,2051	0,4882	Col_56	-0,0367	0,5739
Col_14	72,4452	0,0480	Col_57	-28,9667	0,0092
Col_15	164,8040	0,0013	Col_58	86,4913	0,0002
Col_16	-21,2000	0,6018	Col_59	5,3196	0,3002
Col_17	68,9471	0,1165	Col_60	25,3705	0,3363
Col_18	219,5850	0,0000	Col_61	-56,5587	0,0089

Col_19	-48,1518	0,2808	Col_62	39,9733	0,2162
Col_20	-351,4250	0,0001	Col_63	0,2078	0,9929
Col_21	19,3139	0,6342	Col_64	18,4777	0,3447
Col_22	-47,2158	0,4054	Col_65	-4,8231	0,7208
Col_23	-205,7780	0,0084	Col_66	27,2282	0,2040
Col_24	22,1629	0,5801	Col_67	-21,6514	0,0351
Col_25	135,9550	0,0501	Col_68	5,9408	0,7867
Col_26	70,6634	0,1862	Col_69	-48,4803	0,0145
Col_27	18,4794	0,5613	Col_70	64,2155	0,0053
Col_28	-36,6101	0,3145	Col_71	38,6808	0,3524
Col_29	110,1730	0,0119	Col_72	-30,7681	0,4560
Col_30	13,2944	0,7574	Col_73	60,7081	0,0608
Col_31	-15,9481	0,5215	Col_74	-47,775	0,0389
Col_32	-9,97193	0,5493	Col_75	8,1132	0,8750
Col_33	248,5110	0,0013	Col_76	-133,5490	0,0178
Col_34	-499,6650	0,0003	Col_77	-0,8239	0,9737
Col_35	173,2730	0,0037	Col_78	68,7234	0,0718
Col_36	31,9802	0,5090	Col_79	-90,3275	0,0059
Col_37	-381,9180	0,0535	Col_80	-63,7171	0,0586
Col_38	-293,7640	0,0291	Col_81	5,6417	0,8136
Col_39	635,7260	0,0475	Col_82	37,3906	0,0790
Col_40	287,8760	0,1555	Col_83	-28,5520	0,0644
Col_41	162,5980	0,3377	Col_84	107,8710	0,0001
Col_42	-135,5890	0,2927	Col_85	20,7058	0,2348
Col_43	-286,9750	0,0575	Col_86	-5,4385	0,2538

Tabla 18. Parámetros del modelo lineal obtenido por Cochrane-Orcutt

Este modelo proporciona una r^2 del 99,9059 %.

Como se puede ver en la Ilustración 19, el ajuste del TAN predicho por el modelo al valor real de TAN es prácticamente perfecto para las muestras que están incluidas en el modelo.

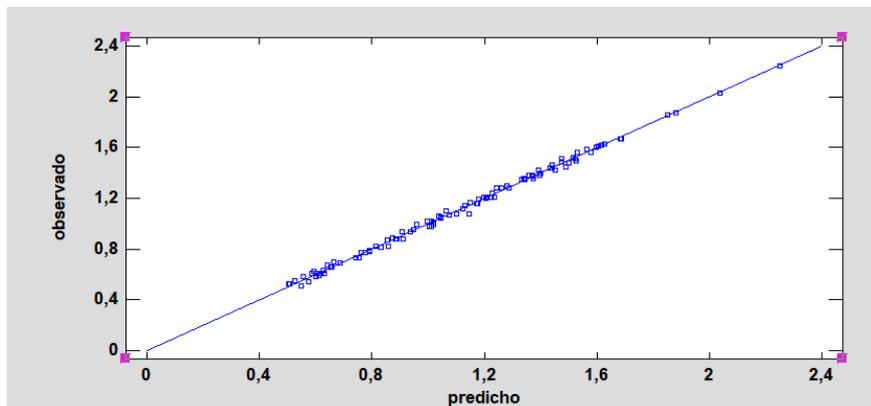


Ilustración 19. Valores predichos vs reales para el modelo de Cochrane-Orcutt

Mínimos cuadrados

Parámetro	Estimación	Valor-P	Parámetro	Estimación	Valor-P
CONSTANTE	-2,9001	0,4383			
Col_1	76,4995	0,0155	Col_44	32,2635	0,0468
Col_2	46,5986	0,1732	Col_45	-2,8563	0,8940
Col_3	-75,0473	0,0428	Col_46	-0,6528	0,8242
Col_4	-83,8882	0,0187	Col_47	-7,1473	0,4068
Col_5	-2,7684	0,9506	Col_48	7,4470	0,6441
Col_6	-130,6230	0,0023	Col_49	-20,4585	0,2676
Col_7	83,7698	0,0027	Col_50	-2,0667	0,7213
Col_8	15,5402	0,7749	Col_51	21,2697	0,0971
Col_9	12,9201	0,7239	Col_52	-44,9392	0,1167
Col_10	3,4404	0,8978	Col_53	13,8423	0,4194
Col_11	-43,6611	0,2388	Col_54	22,6199	0,2470
Col_12	-57,7793	0,0042	Col_55	-59,2380	0,0167
Col_13	20,2051	0,4882	Col_56	-0,0367	0,5739
Col_14	72,4452	0,0480	Col_57	-28,9667	0,0092
Col_15	164,8040	0,0013	Col_58	86,4913	0,0002
Col_16	-21,2000	0,6018	Col_59	5,31962	0,3002
Col_17	68,9472	0,1165	Col_60	25,3705	0,3363
Col_18	219,5850	0,0000	Col_61	-56,5587	0,0089
Col_19	-48,1518	0,2808	Col_62	39,9733	0,2162
Col_20	-351,4250	0,0001	Col_63	0,2078	0,9929
Col_21	19,3139	0,6342	Col_64	18,4777	0,3447

Col_22	-47,2158	0,4054	Col_65	-4,8231	0,7208
Col_23	-205,7780	0,0084	Col_66	27,2282	0,2040
Col_24	22,1629	0,5801	Col_67	-21,6514	0,0351
Col_25	135,9550	0,0501	Col_68	5,9408	0,7867
Col_26	70,6634	0,1862	Col_69	-48,4803	0,0145
Col_27	18,4794	0,5613	Col_70	64,2155	0,0053
Col_28	-36,6102	0,3145	Col_71	38,6808	0,3524
Col_29	110,1730	0,0119	Col_72	-30,7682	0,4560
Col_30	13,2944	0,7574	Col_73	60,7081	0,0608
Col_31	-15,9481	0,5215	Col_74	-47,775	0,0389
Col_32	-9,9719	0,5493	Col_75	8,1132	0,8750
Col_33	248,5110	0,0013	Col_76	-133,5490	0,0178
Col_34	-499,6650	0,0003	Col_77	-0,8239	0,9737
Col_35	173,2730	0,0037	Col_78	68,7234	0,0718
Col_36	31,9802	0,5090	Col_79	-90,3275	0,0059
Col_37	-381,9180	0,0535	Col_80	-63,7172	0,0586
Col_38	-293,7640	0,0291	Col_81	5,6418	0,8136
Col_39	635,7260	0,0475	Col_82	37,3906	0,0790
Col_40	287,8760	0,1555	Col_83	-28,5520	0,0644
Col_41	162,5980	0,3377	Col_84	107,8710	0,0001
Col_42	-135,5890	0,2927	Col_85	20,7058	0,2348
Col_43	-286,9750	0,0575	Col_86	-5,4385	0,2538

Tabla 19. Parámetros del modelo lineal obtenido por mínimos cuadrados

Este modelo proporciona una r^2 del 99,9059 %

Al igual que en el modelo anterior el ajuste es muy preciso para las muestras que están dentro del modelo.

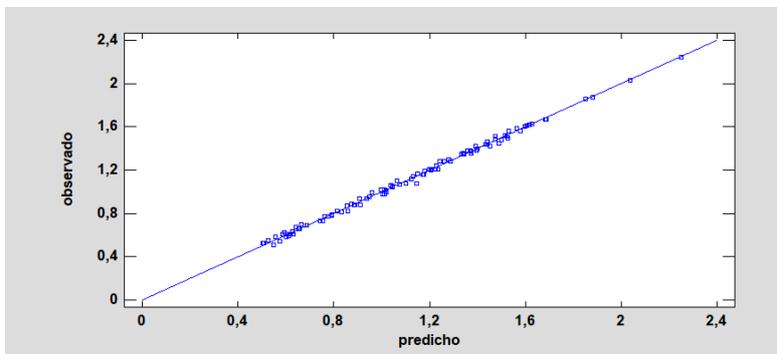


Ilustración 20. Valores predichos vs reales para el modelo de mínimos cuadrados

Paso hacia adelante

Parámetro	Estimación	Valor-P
CONSTANTE	0,5880	0,0323
Col_13	-31,4683	0,0000
Col_20	33,5222	0,0000
Col_52	-7,9588	0,0000
Col_56	0,1140	0,0079
Col_66	20,8498	0,0000
Col_67	-12,2369	0,0000

Tabla 20. Parámetros del modelo lineal obtenido por el método de un paso hacia adelante

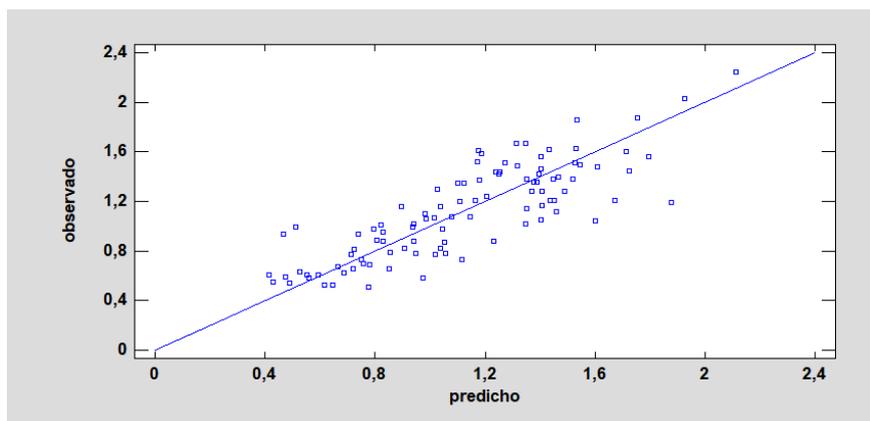


Ilustración 21. Valores predichos vs reales para el modelo de paso hacia adelante

Este modelo proporciona una r^2 del 88.7769 %.

Como se puede observar en la Ilustración 21 el ajuste no es tan bueno como el de los otros dos modelos, sin embargo, este modelo consta solo de 6 variables por lo que es esperable que la precisión sea menor.

Como se puede observar, tanto el modelo de mínimos cuadrados y el de Cochrane-Orcutt proporcionan modelos muy precisos que se ajustan a los valores de TAN, sin embargo, estos modelos están muy bien ajustados por la gran cantidad de variables con las que pueden trabajar.

Una comprobación simple nos permite confirmar que estos modelos no funcionan si se aplican a cualquier aceite que no estuviera incluido inicialmente en su construcción.

Para el aceite 6228 las predicciones del modelo Cochrane para las muestras 117, 208 y 256 son 0,95, 0,724 y 0,978 respectivamente, mientras que su valor real de TAN 0,57, 0,77 y 0,94.

Para el mismo aceite, las predicciones del modelo por mínimos cuadrados son peores, el valor de TAN que nos proporciona el modelo es de 0,73, 1,27 y 1,73 para unos valores que deberían ser 0,57, 0,77 y 0,94.

Las predicciones por el método de paso hacia adelante son -4,5, -3,7 y -3 para los valores de TAN originales de 0,57, 0,77 y 0,94.

Estos ajustes son muy pobres, una de las posibles causas de esto es la gran cantidad de datos que no son significativos estadísticamente pero que están incluidos en el modelo.

Dado que no se ha podido realizar un análisis de componentes principales, se va a utilizar una herramienta que nos proporciona el software Statgraphics dentro de su regresión múltiple, el valor P.

De acuerdo con Statgraphics "Para determinar si el modelo puede simplificarse, note que el valor-P más alto de las variables independientes es 0,9929. Puesto que el valor-P es mayor o igual que 0,05, ese término no es estadísticamente significativo con un nivel de confianza del 95,0% ó mayor. Consecuentemente, debería considerarse eliminar del modelo."

De esta forma, para los dos modelos que proporcionan una mayor precisión, mínimos cuadrados y Cochrane-Orcutt, se van a seleccionar solo las variables cuyo valor P sea inferior a 0,05 y se recalculará el modelo solo con éstas.

Este proceso tiene utilidad doble ya que no solo nos permite seleccionar variables con significancia estadística si no que nos permite reducir la complejidad del modelo desarrollado.

Los valores con $P < 0,05$ para el modelo de Cochrane-Orcutt están en la Tabla 21.

Nombre de la variable	Número de onda (cm^{-1})
Col_1	4599,5
Col_3	4543,6
Col_4	4515,7
Col_6	4459,9
Col_7	4431,9
Col_12	4292,3
Col_14	4236,5
Col_15	4208,6
Col_18	4124,8
Col_20	4069,0
Col_23	3985,2
Col_29	3817,7
Col_33	3605,5
Col_34	3577,6
Col_35	3549,6
Col_38	1961,9
Col_39	1933,9
Col_44	1794,3
Col_55	1487,2
Col_57	1431,3
Col_58	1403,4
Col_61	1319,7
Col_62	1291,7
Col_69	1096,3
Col_70	1068,4
Col_74	956,7
Col_76	900,9
Col_79	817,1
Col_84	677,5

Tabla 21. Variables con significancia estadística para el modelo Cochrane-Orcutt

Los valores con significancia estadística para el modelo de mínimos cuadrados están plasmados en la Tabla 22.

Nombre de la variable	Número de onda (cm ⁻¹)
Col_1	4599,5
Col_3	4543,6
Col_4	4515,7
Col_6	4459,9
Col_7	4432,0
Col_12	4292,3
Col_14	4236,5
Col_15	4208,6
Col_18	4124,8
Col_20	4069,0
Col_23	3985,2
Col_29	3817,7
Col_33	3605,5
Col_34	3577,6
Col_35	3549,6
Col_38	1961,9
Col_39	1933,9
Col_44	1794,3
Col_55	1487,2
Col_57	1431,4
Col_58	1403,4
Col_61	1319,7
Col_69	1096,3
Col_70	1068,4
Col_74	956,7
Col_76	900,9
Col_79	817,1
Col_84	677,5

Tabla 22. Variables con significancia estadística para el modelo de mínimos cuadrados

Con estas longitudes de onda se desarrollará el nuevo modelo para obtener el TAN de los aceites a través de su espectro.

7.3 Desarrollo del nuevo modelo

Haciendo uso de las nuevas variables, volvimos a ejecutar la regresión múltiple con los dos métodos. El modelo obtenido usando Cochrane-Orcutt está definido por los valores de la Tabla 23.

Parámetro	Estimación	Valor-P
CONSTANTE	1,8213	0,0487
Col_1	21,0490	0,0622
Col_3	-29,1160	0,0246
Col_4	-18,2279	0,0794
Col_6	3,4818	0,7617
Col_7	32,5566	0,0020
Col_12	-21,7866	0,0024
Col_14	6,8593	0,6057
Col_15	6,7569	0,5732
Col_18	1,8331	0,8879
Col_20	-14,2405	0,4149
Col_23	8,0131	0,6908
Col_29	-9,7447	0,3479
Col_33	21,7860	0,2160
Col_34	-10,0667	0,6564
Col_35	5,4656	0,7144
Col_38	-50,2418	0,2962
Col_39	33,1955	0,4884
Col_44	12,7167	0,0001
Col_55	-2,6471	0,2608
Col_57	0,6736	0,6608
Col_58	-5,6240	0,3003
Col_61	3,4581	0,4824
Col_62	0,9220	0,8848
Col_69	-3,6367	0,3427
Col_70	6,4596	0,1132
Col_74	-2,5381	0,4732
Col_76	12,6065	0,1933
Col_79	-7,5824	0,0519
Col_84	-0,6117	0,9145

Tabla 23. Modelo obtenido usando Cochrane-Orcutt usando las variables con significancia estadística

Siendo Col_1, Col_3... los valores de las absorbancias a las longitudes de onda antes detalladas. Este modelo proporciona una r^2 de 90,0784 % menor que el modelo original con 86 variables, pero es lo esperable al reducir el número de estas.

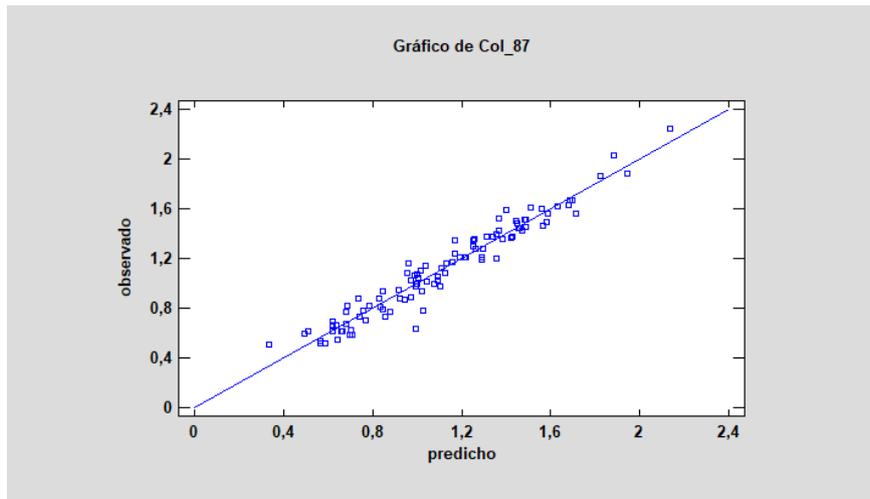


Ilustración 22. Valores predichos vs reales para el modelo de Cochrane-Orcutt con las variables significativas

Como se puede apreciar en la Ilustración 22 el ajuste sigue siendo muy bueno y el modelo predice bien las tendencias de los TANs.

El modelo obtenido con los parámetros cuyo valor p era menor que 0,05 se puede ver en la Tabla 24.

Parámetro	Estimación	Valor-P
CONSTANTE	1,8335	0,0448
Col_1	20,7759	0,0599
Col_3	-29,1996	0,0231
Col_4	-17,8143	0,0720
Col_6	3,8721	0,7268
Col_7	32,1663	0,0014
Col_12	-21,5387	0,0019
Col_14	6,8388	0,6043
Col_15	6,4341	0,5826

Col_18	1,4112	0,9107
Col_20	-13,5043	0,4153
Col_23	8,1710	0,6826
Col_29	-10,1787	0,3019
Col_33	21,1791	0,2121
Col_34	-9,6096	0,6658
Col_35	5,5844	0,7061
Col_38	-48,7581	0,2959
Col_39	31,6786	0,4949
Col_44	12,8704	0,0000
Col_55	-2,5436	0,2526
Col_57	0,7408	0,6102
Col_58	-5,9531	0,2232
Col_61	4,0497	0,1376
Col_69	-3,1919	0,1581
Col_70	6,0754	0,0465
Col_74	-2,4783	0,4778
Col_76	13,4834	0,0722
Col_79	-7,9500	0,0070
Col_84	-0,8448	0,8763

Tabla 24. Modelo obtenido usando Cochrane-Orcutt usando las variables con significancia estadística

Para este modelo la r^2 obtenida es del 90,0742 %, del mismo orden que la obtenida para el modelo anterior.

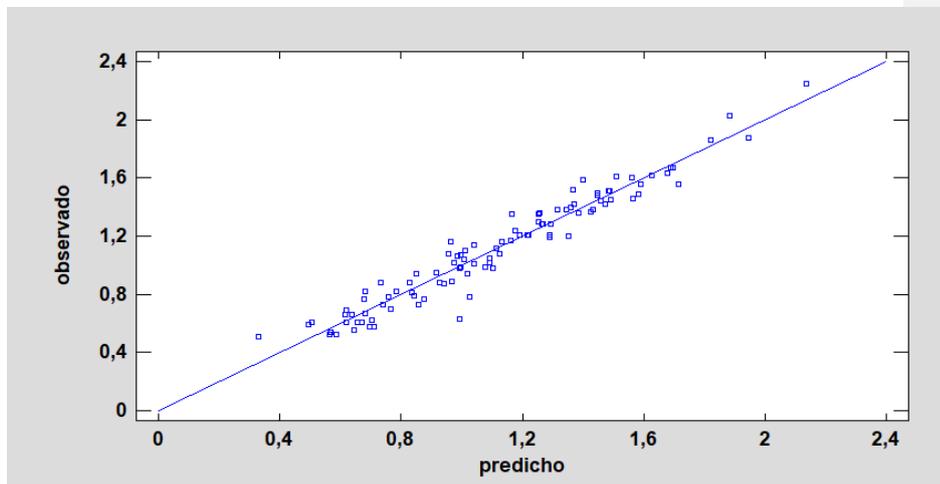


Ilustración 23. Valores predichos vs reales para el modelo de mínimos cuadrados con las variables significativas

En la Ilustración 23 se puede observar que el ajuste es muy similar al del modelo anterior y no hay ningún valor que se salga de las tendencias generales.

8. Validación del modelo

Una vez obtenidos los dos modelos con los que vamos a trabajar se debe proceder a la validación de estos. Para ello no pueden ser usados los aceites que participaron en la creación del modelo, se deben medir nuevos aceites con el fin de comprobar si nuestros modelos son adecuados. Para esto, los nuevos aceites usados y sus valores de TAN se pueden ver en las Tabla 25 y Tabla 26.

Bus	Kilometraje	Tipo de aceite	TAN	Bus	Kilometraje	Tipo de aceite	TAN
6225	5000	G	0,64	6225	15000	G	0,34
6224	5000	G	0,70	6223	15000	G	0,67
7106	5000	H	0,92	7106	15000	H	1,26
7102	5000	G	0,92	7105	15000	H	1,32
7097	5000	G	0,61	7103	15000	G	1,26
7105	5000	H	0,77	7097	15000	G	1,22
8209	5000	H	0,56	8209	15000	H	0,49
8202	5000	G	0,77	8202	15000	G	0,72
8208	5000	H	0,53	8205	15000	G	0,33
8205	5000	G	0,94	9418	15000	H	0,92
9425	5000	G	1,01	9416	15000	H	1,20
9406	5000	H	0,94	9422	15000	G	0,99
9411	5000	G	1,01	9423	15000	G	0,94
9419	5000	H	0,94				

Tabla 25. TAN medido para los aceites usados en la validación del modelo, 5000 y 15000 km

Bus	Kilometraje	Tipo de aceite	TAN
6223	30000	G	0,42
7106	30000	H	1,01
7105	30000	H	0,93
8202	30000	G	1,77
8208	30000	H	0,01
8205	30000	G	0,24
8209	30000	H	0,93
9425	30000	G	1,43
9415	30000	H	1,76
9417	30000	H	1,09
9424	30000	G	1,19

Tabla 26. TAN medido para los aceites usados en la validación del modelo, 30000 km

Estas muestras de aceite se eligieron buscando la máxima variedad posible, por esto son muestras de todas las series, desde 6000 hasta 9000, de tres kilometrajes muy diferentes, 5000, 15000 y 30000 km y las dos formulaciones de aceites G y H.

Estos valores de la acidez de los aceites para validar el modelo se obtuvieron en días muy calurosos en la ciudad de Valencia. Es por esto por lo que algunos valores de acidez son erróneos y se deben eliminar antes de proceder a la validación.

Las muestras que deben ser descartadas son las muestras tomadas a los 15000 km de funcionamiento de los aceites usados en los buses 6223, 6225, 8205, 8209 y las muestras tomadas a los 30000 km de funcionamiento de los aceites usados en los buses 6223, 8205, 8208.

Los valores de TAN predichos por el modelo Cochrane-Orcutt y los valores de TAN reales se pueden observar en la Tabla 27.

Bus	Kilometraje	TAN predicho	TAN medido
9425	5000	0,95064726	1,01
9411	5000	1,01039783	1,01
9419	5000	1,06447385	0,94
9406	5000	0,89160295	0,94
9418	15000	1,25980161	0,92
9416	15000	1,31735341	1,20
9422	15000	1,27756632	0,99
9423	15000	1,31717583	0,94
9417	30000	1,51107794	1,09
9415	30000	1,89840069	1,76
9424	30000	1,9672511	1,19
9425	30000	1,79024809	1,43
7097	5000	1,01060835	0,61
8205	5000	0,66726381	0,94
7102	5000	0,95350292	0,92
6224	5000	0,71125644	0,70
7105	5000	1,01310894	0,77
7106	5000	1,09514828	0,92
8209	5000	0,54077074	0,56
8202	5000	0,80502473	0,77
7097	15000	1,47158274	1,22
7106	15000	1,29746981	1,26
8208	5000	0,52839496	0,53

6225	5000	0,92482011	0,64
7103	15000	1,32710800	1,26
7105	15000	1,33822517	1,32
7106	30000	1,57057288	1,01
8202	15000	1,21338707	0,72
7105	30000	1,06350481	0,93
8209	30000	0,96498028	0,93
8202	30000	2,23343274	1,77

Tabla 27. TAN medido y TAN predicho por Cochrane-Orcutt para los aceites de validación

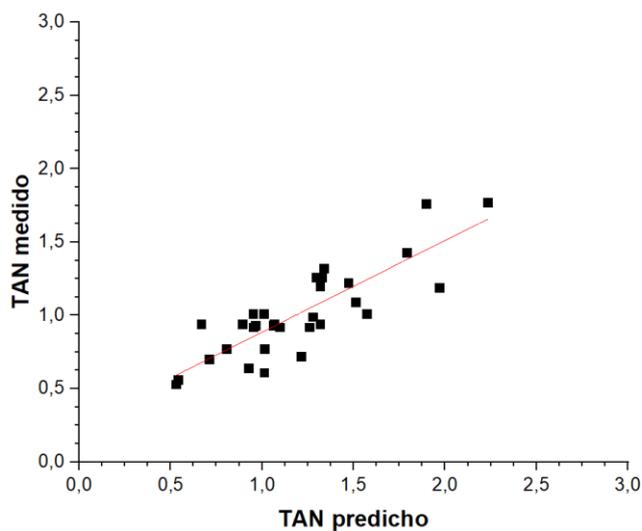


Ilustración 24. TAN medido vs TAN predicho por el modelo Cochrane-Orcutt

Los valores de TAN predichos por el modelo obtenido por el método de mínimos cuadrados y los valores de TAN reales se pueden observar en la Tabla 28.

Bus	Kilometraje	TAN predicho	TAN medido
9425	5000	0,95054167	1,01
9411	5000	1,01015132	1,01
9419	5000	1,06673758	0,94
9406	5000	0,89340921	0,94
9418	15000	1,26023562	0,92
9416	15000	1,3160753	1,20
9422	15000	1,27612487	0,99

Comentado [AGB3]: Ídem de la tabla anterior.

9423	15000	1,31851773	0,94
9417	30000	1,50876118	1,09
9415	30000	1,89783661	1,76
9424	30000	1,97040854	1,19
9425	30000	1,78622431	1,43
7097	5000	1,00812708	0,61
8205	5000	0,66703198	0,94
7102	5000	0,95144743	0,92
6224	5000	0,71206061	0,70
7105	5000	1,01350359	0,77
7106	5000	1,09372620	0,92
8209	5000	0,53999771	0,56
8202	5000	0,80113259	0,77
7097	15000	1,47617357	1,22
7106	15000	1,29694174	1,26
8208	5000	0,52764257	0,53
6225	5000	0,92564876	0,64
7103	15000	1,32872319	1,26
7105	15000	1,34317563	1,32
6223	15000	1,16641140	0,67
7106	30000	1,56961418	1,01
8202	15000	1,20804727	0,72
7105	30000	1,05144004	0,93
8209	30000	0,96184327	0,93
8202	30000	2,22379010	1,77

Tabla 28. TAN medido y TAN predicho por mínimos cuadrados para los aceites de validación

Para evaluar la precisión de los métodos restamos el valor de TAN real y el predicho dividimos por el valor real. De esta forma obtenemos la desviación en porcentaje de la predicción.

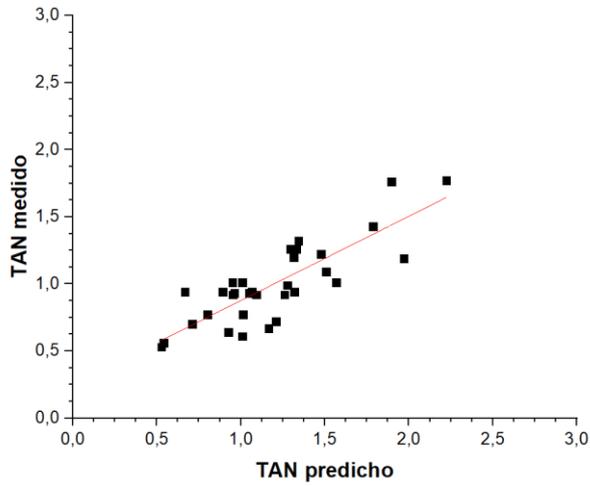


Ilustración 25. TAN medido vs TAN predicho por el modelo de mínimos cuadrados

Para el modelo de mínimos cuadrados, el ajuste es de 78,19 % al analizar el conjunto de los aceites. El modelo de Cochrane-Orcutt proporciona un ajuste del 78,09 % para todos los aceites usados en la validación.

Para comprobar su actuación detalle también analizamos cómo actúa el modelo prediciendo solamente TAN de aceites H y por otro lado TAN de los aceites G.

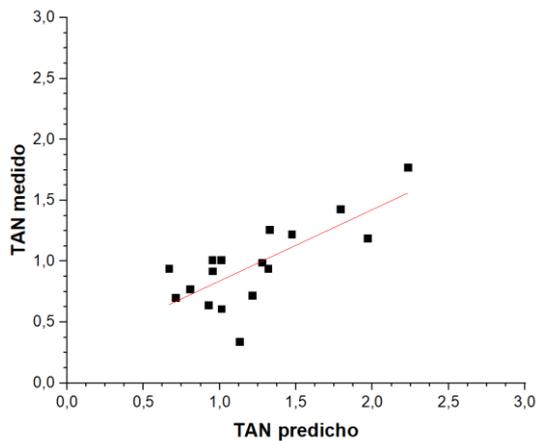


Ilustración 26. Aceites G Cochrane-Orcutt $r^2=72,9\%$

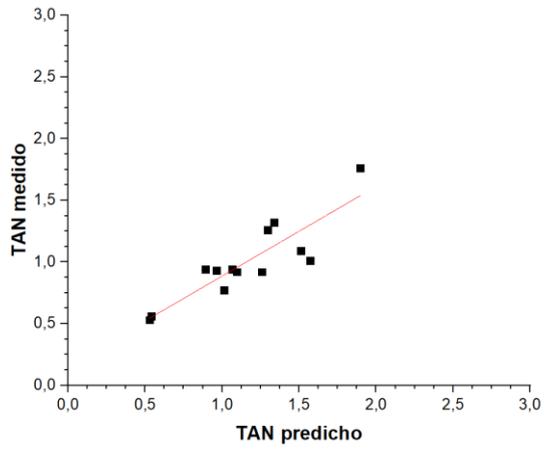


Ilustración 27. Aceites H Cochrane-Orcutt $r^2=82,68\%$

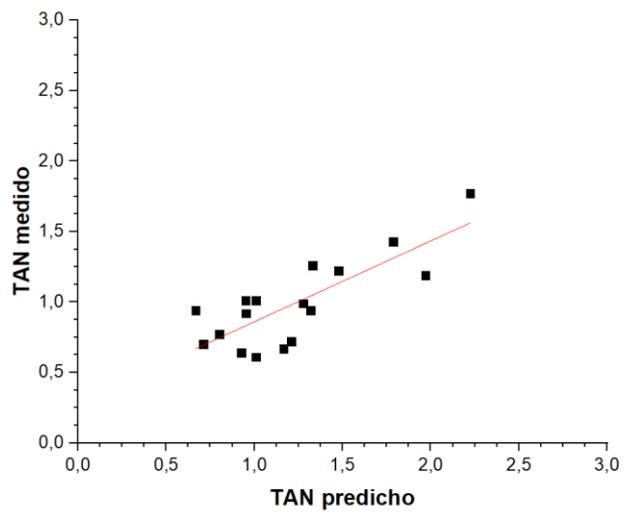


Ilustración 28. Aceites G mínimos cuadrados $r^2=72,9\%$

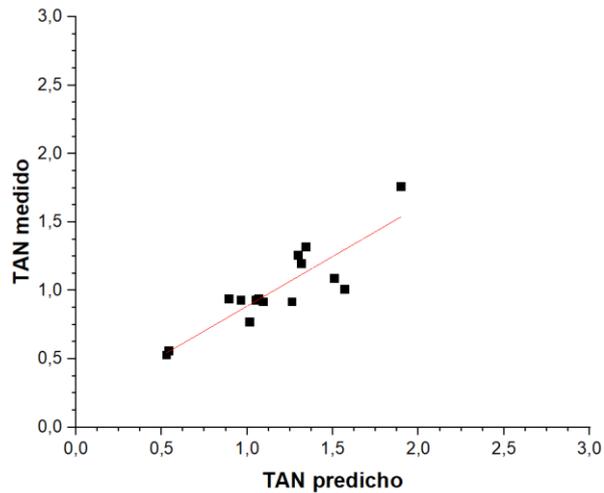


Ilustración 29. Aceites H mínimos cuadrados $r^2=82,94\%$

Al analizar la actuación de cada modelo por separado respecto a cada aceite, se aprecia que la ecuación desarrollada por mínimos cuadrados es mejor a la hora de predecir los valores de la acidez de todos los aceites sean del tipo que sean.

Por tanto, el modelo final que queda desarrollado para obtener la acidez es

$$\begin{aligned}
 TAN = & 1,8335 + 20,7759 \times Abs(4599,4837) - 29,1996 \times Abs(4543,6413) \\
 & - 17,8143 \times Abs(4515,7201) + 3,87209 \times Abs(4459,8777) \\
 & + 32,1663 \times Abs(4431,9565) - 21,5387 \times Abs(4292,3505) \\
 & + 6,83879 \times Abs(4236,5081) + 6,43409 \times Abs(4208,5870) \\
 & + 1,41125 \times Abs(4124,8234) - 13,5043 \times Abs(4068,9810) \\
 & + 8,17102 \times Abs(3985,2174) - 10,1787 \times Abs(3817,6902) \\
 & + 21,1791 \times Abs(3608,4891) - 9,60964 \times Abs(3577,5679) \\
 & + 5,58443 \times Abs(3549,6467) - 48,7581 \times Abs(1961,8614) \\
 & + 31,6786 \times Abs(1933,9402) + 12,8704 \times Abs(1794,3342) \\
 & - 2,5436 \times Abs(1487,2011) + 0,740852 \times Abs(1431,3587) \\
 & - 5,95306 \times Abs(1403,4375) + 4,04967 \times Abs(1319,6739) \\
 & - 3,19188 \times Abs(1096,3044) + 6,07538 \times Abs(1068,3832) \\
 & - 2,47833 \times Abs(956,6984) + 13,4834 \times Abs(900,8560) \\
 & - 7,94996 \times Abs(817,0924) - 0,84484 \times Abs(677,4864)
 \end{aligned}$$

(14)

Siendo $Abs(n)$ la absorbancia a la longitud de onda n .

9. Conclusión

De los dos objetivos iniciales propuestos para este trabajo. El primero ha sido cumplido y se ha demostrado que la nueva metodología planteada para la obtención del valor de TAN a través del método ASTM D8045 es mejor, más fiable y robusta que la anterior.

Respecto al principal objetivo, la formulación de un modelo que permita obtener el valor del TAN de un aceite a través de su espectro infrarrojo, se ha completado de forma satisfactoria. Dada la cantidad de muestras de las que disponíamos, el modelo obtenido que proporciona la acidez con una fiabilidad de alrededor del 80 % es un modelo que se puede implementar en sistemas para seguir su evolución ya que no es muy preciso, pero si sigue de forma acertada las tendencias de los aceites.

Como trabajos futuros queda planteada la ampliación del modelo mediante la incorporación de nuevas muestras de aceites procedentes de distintos usos y con distintas formulaciones. Además de la reevaluación de la selección de las 24 longitudes de onda cuya absorbancia forman el modelo. Con un volumen de muestras mayor, se puede aplicar una criba más detallada sin la necesidad de omitir 17 de cada 18 absorbancias en el paso inicial.

10. Presupuesto

Al tratarse de un trabajo experimental se dividirá el presupuesto en costes de personal y costes experimentales.

10.1 Mano de obra

La mano de obra incluye el trabajo del estudiante y de los tutores. Dado que el trabajo fin de grado consta de 12 créditos, el tiempo dedicado al proyecto por parte del alumno es de 360 horas. Dichas horas se dedicaron a:

- Documentación
- Medidas en el laboratorio
- Tratamiento de los datos obtenidos
- Redacción de la memoria

Se realizaron 213 medidas en el trabajo a una media de 5 medidas por hora 42.6 horas de trabajo de laboratorio, 100 horas de documentación, 100 tratamiento de los datos y 57.4 redacción de la memoria. Se deben contabilizar también las horas de trabajo de ambos tutores.

Concepto	Tiempo (h)	Salario (€/h)	Coste total (€)
Ingeniero de grado	300	20	6000
Ingeniero doctor	20	60	1200
Ingeniero doctorando	40	40	1600

El coste total de mano de obra es de 8800 €

Concepto	Precio total	Periodo de amortización (años)	Periodo amortizado (meses)	Coste total de amortización (€)
Ordenador personal	800	5	10	133
Espectrómetro	24000	10	10	2000
Equipo de medida de TAN	8630	10	10	720
Balanza	3000	10	10	250

El coste total de amortización de equipos es de 3103 €.

10.2 Coste experimental

Dado que en este trabajo se realizan una gran cantidad de medidas experimentales es necesario tener en cuenta el precio de los componentes y los productos usados.

Producto	Comercial	€/unidad (sin IVA)	Cantidad	Precio total € (sin IVA)
Paraformaldehído, 95% 500 g	SIGMA-ALDRICH	29,20	1,00	29,2
n-Heptano 25L	QUIMA	67,06	1,00	67,06
Guantes nitrilo talla L 200 unidades	QUIMA	8,75	1,00	8,75
Pipetas Pasteur 4,5mL 500 unidades	QUIMA	9,24	1,00	9,2435
Frasco lavador de Isopropanol	QUIMA	7,28	1,00	7,28
Frasco lavador de Xileno	QUIMA	7,28	1,00	7,28
Isopropanol 10L	VWR	60,34	1,00	60,34
Tetra-n-butylammonium hydroxid solution in 2-isopropanol/metanol 1L	VWR	230,00	1,00	230
Potassium hydroxide solution in isopropanol 1L	VWR	83,00	1,00	83
Xileno Technical mezcla de isómeros 25L	VWR	75,60	3,00	226,8
Metanol 25L	VWR	50,00	1,00	50
Tolueno TECHNICAL 5L	QUIMA	22,64	1,00	22,64
Probeta 100 mL	VWR	25,00	1,00	25
Probeta 250 mL	VWR	60,00	1,00	60
Espátula-Cucharilla metálica	SCHARLAB	8,00	1,00	8
Mascara antigases	SCHARLAB	50,00	1,00	50
Gafas de seguridad	SCHARLAB	10,00	1,00	10
Vaso PPDO 150ml forma alta (12 unidades)	SCHARLAB	8,15	1,00	8,15
Vidrios reloj 50mm diámetro (10 unidades)	QUIMA	5,57	1,00	5,57
Bureta Dosino 10mL	Gomensoro	638,00	1,00	638,00
Frasco HDPE 1L sin tapón (112 unidades)	QUIMA	72,55	1,00	72,55
Tapón D34 (10 unidades)	QUIMA	1,49	1,00	1,49
Coste total				1680,35

El coste de los productos usados es de 1680,35 €

10.3 Total

Teniendo en cuenta el coste de cada apartado, el coste total del trabajo es de 11229,35€.

Concepto	Precio (€)
Mano de obra	8800
Amortización de equipos	3103
Productos	1680,35
Total	13583,35

11. Pliego de condiciones

11.1 Introducción

El presente Trabajo Fin de Grado consta de parte teórica y parte experimental, por lo tanto, a la hora de elaborar el pliego de condiciones se hará mención a los artículos relacionados con las obligaciones de los trabajadores y su seguridad e higiene en el puesto de trabajo así como los artículos relacionados con los riesgos del trabajo en el laboratorio. Tras cada artículo se explicará de qué manera se ha cumplido en el puesto en el que se ha realizado el proyecto.

11.2 Artículo I: Obligaciones y derechos de los trabajadores

Incumbe a los trabajadores la obligación de cooperar en la prevención de riesgos profesionales en la Empresa y el mantenimiento de la máxima higiene en la misma, a cuyos fines deberán cumplir fielmente los preceptos de esta Ordenanza y sus instrucciones complementarias, así como las órdenes e instrucciones que a tales efectos les sean dados por sus superiores.

Los trabajadores, expresamente, están obligados a:

Recibir las enseñanzas sobre Seguridad e Higiene y sobre salvamento y socorrismo en los centros de trabajo que les sean facilitadas por la Empresa o en las Instituciones del Plan Nacional.

Usar correctamente los medios de protección personal y cuidar de su perfecto estado y conservación.

Dar cuenta inmediata a sus superiores de las averías y deficiencias que puedan ocasionar peligros en cualquier centro o puesto de trabajo.

Cuidar y mantener su higiene personal, en evitación de enfermedades contagiosas o de molestias a sus compañeros de trabajo.

Someterse a los reconocimientos médicos preceptivos y a las vacunaciones o inmunizaciones ordenadas por las Autoridades Sanitarias competentes o por el Servicio Médico de Empresa.

No introducir bebidas u otras sustancias no autorizadas en los centros de trabajo, ni presentarse o permanecer en los mismos en estado de embriaguez o de cualquier otro género de intoxicación.

Cooperar en la extinción de siniestros y en el salvamento de las víctimas de accidentes de trabajo en las condiciones que, en cada caso, fueren racionalmente exigibles.

Todo trabajador, después de solicitar de su inmediato superior los medios de protección personal de carácter preceptivo para la realización de su trabajo, queda facultado para demorar la ejecución de éste, en tanto no le sean facilitados dichos medios, si bien deberá dar cuenta del hecho al Comité de Seguridad e Higiene o a uno de sus componentes, sin perjuicio, además, de ponerlo en conocimiento de la Inspección Provincial de Trabajo.

Todas estas condiciones se han cumplido durante la realización del proyecto en el instituto CMT-Motores Térmicos.

11.3 Artículo II Seguridad estructural.

Todos los edificios, permanentes o provisionales, serán de construcción segura y firme para evitar riesgos de desplome y los derivados de los agentes atmosféricos. Los cimientos, pisos y demás elementos de los edificios ofrecerán resistencia suficiente para sostener y suspender con seguridad las cargas para los que han sido calculados.

Se indicará por medio de rótulos o inscripciones las cargas que los locales puedan soportar o suspender, quedando prohibido sobrecargar los pisos y plantas de los edificios.

Tanto el edificio 6D de la UPV como el 8P, donde se ha desarrollado el trabajo, cumple todos los parámetros de la seguridad estructural.

11.4 Artículo III: Superficies y cubicación.

Los locales de trabajo reunirán las siguientes condiciones mínimas:

- Tres metros de altura desde el piso al techo.
- Dos metros cuadrados de superficie por cada trabajador.
- Diez metros cúbicos por cada trabajador.

No obstante, en los establecimientos comerciales, de servicios y locales destinados a oficinas y despachos la altura a que se refiere el apartado a) del número anterior podrá quedar reducida hasta 2,50 metros, pero respetando la cubicación por trabajador que se establece en el apartado c), y siempre que se renueve el aire suficientemente.

Para el cálculo de la superficie y volumen no se tendrán en cuenta los espacios ocupados por máquinas, aparatos, instalaciones y materiales.

Este artículo también se cumple en ambos edificios en los que se ha desarrollado el proyecto.

11.5 Artículo IV. Suelos, techos y paredes.

El pavimento constituirá un conjunto homogéneo, llano y liso sin soluciones de continuidad; será de material consistente, no resbaladizo o susceptible de serlo con el uso y de fácil limpieza. Estará al mismo nivel, y de no ser así, se salvarán las diferencias de altura por rampas de pendiente no superior al 10 %.

Las paredes serán lisas, guarnecidas o pintadas en tonos claros y susceptibles de ser lavadas o blanqueadas.

Los techos deberán reunir las condiciones suficientes para resguardar a los trabajadores de las inclemencias del tiempo.

Las salas en las que se realizó el trabajo cumplían con los requerimientos respectivos a los suelos, techos y paredes.

11.6 Artículo V Puertas y salidas.

- Las salidas y puertas exteriores de los centros de trabajo, cuyo acceso será visible o debidamente señalizado, serán suficientes en número y anchura para que todos los trabajadores ocupados en los mismos puedan abandonarlos con rapidez y seguridad.
- Las puertas de comunicación en el interior de los centros de trabajo reunirán las mismas condiciones.
- En los accesos a aquéllos no se permitirán obstáculos que interfieran la salida normal de los trabajadores, evitando en todo caso las aglomeraciones.
- La distancia máxima entre las puertas de salida al exterior no excederá de 45 metros.
- El ancho mínimo de las puertas exteriores será de 1,20 metros cuando el número de trabajadores que las utilicen normalmente no exceda de 50, y se aumentará el número de aquéllas o su anchura por cada 50 trabajadores más o fracción en 0,50 metros más.
- Las puertas que no sean de vaivén se abrirán hacia el exterior.
- Ninguna puerta de acceso a los puestos de trabajo o a sus plantas permanecerá cerrada de manera que impida la salida durante los períodos de trabajo.
- Las puertas de acceso a las escaleras no se abrirán directamente sobre sus escalones, sino sobre descansos de anchura igual a la de aquéllos.
- En los centros de trabajo expuestos singularmente a riesgos de incendio, explosión, intoxicación súbita y otros que exijan una rápida evacuación serán obligatorias dos salidas, al menos, al exterior, sitas en lados distintos de cada local.

Tanto el edificio 6D como el 8P de la UPV cumplen con la normativa de puertas y salidas.

11.7 Artículo VI. Iluminación. Disposiciones generales.

- Todos los lugares de trabajo o tránsito tendrán iluminación natural, artificial o mixta apropiada a las operaciones que se ejecuten.
- Siempre que sea posible se empleará la iluminación natural.
- Se intensificará la iluminación de máquinas peligrosas, lugares de tránsito con riesgo de caídas, escaleras y salidas de urgencia.
- Se deberá graduar la luz en los lugares de acceso a zonas de distinta intensidad luminosa.

La iluminación de los edificios 6D y 8P cumplen con las disposiciones generales.

11.8 Artículo VII. Iluminación de emergencia.

En todos los centros de trabajo se dispondrá de medios de iluminación de emergencia adecuados a las dimensiones de los locales y número de trabajadores ocupados simultáneamente, capaz de mantener al menos durante una hora, una intensidad de cinco lux, y su fuente de energía será independiente del sistema normal de iluminación.

11.9 Artículo VIII. Ventilación, temperatura y humedad.

En los locales de trabajo y sus anexos se mantendrán, por medios naturales o artificiales, condiciones atmosféricas adecuadas, evitando el aire viciado, exceso de calor y frío, humedad o sequía y los olores desagradables.

Las emanaciones de polvo, fibras, humos, gases, vapores o neblinas, desprendidos en locales de trabajo, serán extraídos, en lo posible, en su lugar de origen, evitando su difusión por la atmósfera.

En ningún caso el anhídrido carbónico o ambiental podrá sobrepasar la proporción de 50/10.000, y el monóxido de carbono, la de 1/10000.

En los locales de trabajo cerrados, el suministro de aire fresco y limpio por hora y trabajador será, al menos, de 30 a 50 metros cúbicos, salvo que se efectúe una renovación total del aire varias veces por hora, no inferior a seis veces para trabajos sedentarios ni diez veces para trabajos que exijan esfuerzo físico superior al normal.

La circulación de aire en locales cerrados se acondicionará de modo que los trabajadores no estén expuestos a corrientes molestas y que la velocidad del aire no exceda de 15 metros por minuto con temperatura normal, ni de 45 metros por minuto en ambientes muy calurosos.

En los centros de trabajo expuestos a altas y bajas temperaturas serán evitadas las variaciones bruscas por el medio más eficaz.

Cuando la temperatura sea extremadamente distinta entre los lugares de trabajo, deberán existir locales de paso para que los operarios se adapten gradualmente a unas y otras.

Se fijan como límites normales de temperatura y humedad en locales y para los distintos trabajos, siempre que el procedimiento de fabricación lo permita, los siguientes:

- Para trabajos sedentarios: De 17 a 22 grados centígrados.
- Para trabajos ordinarios: De 15 a 18 grados centígrados.
- Para trabajos que exijan acusado esfuerzo muscular: De 12 a 15 grados centígrados.

La humedad relativa de la atmósfera oscilará del 40 al 60 por 100, salvo en instalaciones en que haya peligro por generarse electricidad estática, que deberá estar por encima del 50 por 100.

Las instalaciones generadoras de calor o frío se situarán con la debida separación de los locales de trabajo para evitar en ellos peligros de incendio o explosión, el desprendimiento de gases nocivos, irradiaciones directas de calor o frío y las corrientes de aire perjudiciales al trabajador.

Todos los trabajadores estarán debidamente protegidos contra las irradiaciones directas y excesivas de calor.

Las salas en las que se ha desarrollado el trabajo cumplen con todas las condiciones de ventilación y humedad. En el laboratorio situado en el edificio 8P se disponía de ventilación extra para disipar los gases acumulados.

11.10 Art. IX. Protección contra contactos en las instalaciones y equipos eléctricos.

En las instalaciones y equipos eléctricos, para la protección de las personas contra los contactos con partes habitualmente en tensión se adoptarán algunas de las siguientes prevenciones:

Se alejarán las partes activas de la instalación a distancia suficiente del lugar donde las personas habitualmente se encuentran o circulen, para evitar un contacto fortuito o por la manipulación de objetos conductores, cuando éstos puedan ser utilizados cerca de la instalación.

Se recubrirán las partes activas con aislamiento apropiado, que conserven sus propiedades indefinidamente y que limiten la corriente de contacto a un valor inocuo.

Se interpondrán obstáculos que impidan todo contacto accidental con las partes activas de la instalación. Los obstáculos de protección deben estar fijados en forma segura y resistir a los esfuerzos mecánicos usuales.

Para la protección contra los riesgos de contacto con las masas de las instalaciones que puedan quedar accidentalmente con tensión, se adoptarán, en corriente alterna, uno o varios de los siguientes dispositivos de seguridad:

Puesta a tierra de las masas. Las masas deben estar unidas eléctricamente a una toma de tierra o a un conjunto de tomas de tierra interconectadas, que tengan una resistencia apropiada. Las instalaciones, tanto con neutro aislado de tierra como con neutro unido a tierra, deben estar permanentemente controladas por un dispositivo que indique automáticamente la existencia de cualquier defecto de aislamiento, o que separe automáticamente la instalación o parte de la misma, en la que esté el defecto de la fuente de energía que la alimenta.

De corte automático o de aviso, sensibles a la corriente de defecto (interruptores diferenciales), o a la tensión de defecto (relés de tierra).

Unión equipotencial o por superficie aislada de tierra o de las masas (conexiones equipotenciales),

Separación de los circuitos de utilización de las fuentes de energía, por medio de transformadores o grupos convertidores, manteniendo aislados de tierra todos los conductores del circuito de utilización, incluido el neutro.

Por doble aislamiento de los equipos y máquinas eléctricas.

En corriente continua, se adoptarán sistemas de protección adecuados para cada caso, similares a los referidos para la alterna.

Para evitar peligros por la electricidad estática, y especialmente que se produzcan chispas en ambientes inflamables, se adoptarán en general las siguientes precauciones:

La humedad relativa del aire se mantendrá sobre el 50 por 100.

Las cargas de electricidad estática que pueden acumularse en los cuerpos metálicos serán neutralizadas por medio de conductores a tierra. Especialmente se efectuará esta conexión a tierra:

En las instalaciones y equipos eléctricos de los edificios 6D y 8P se adoptaron las prevenciones necesarias para evitar los contactos eléctricos.

11.11 Artículo X Almacenamiento, manipulación y transporte de materias inflamables.

- Se prohíbe el almacenamiento conjunto de materias que al reaccionar entre sí puedan originar incendios.
- Sólo podrán almacenarse materias inflamables en los lugares y con los límites cuantitativos señalados por los Reglamentos técnicos vigentes.
- Los productos o materias inflamables se almacenarán en locales distintos a los de trabajo, y si éste fuera único, en recintos completamente aislados; en los puestos o lugares de trabajo, sólo se depositará la cantidad estrictamente necesaria para el proceso de fabricación,
- En los almacenes de materias inflamables, los pisos serán incombustibles o impermeables, a fin de evitar escapes hacia sótanos, sumideros o desagües.
- Antes de almacenar sustancias inflamables finamente pulverizadas, se comprobará su enfriamiento.
- El llenado de los depósitos de líquidos inflamables se efectuará lentamente y evitando la caída libre desde orificios de la parte superior, para evitar la mezcla del aire con los vapores explosivos.
- Los recipientes de líquidos o sustancias inflamables se rotularán indicando su contenido, peligrosidad y precauciones necesarias para emplearlos.
- Antes de almacenar envases de productos inflamables, se comprobará su cierre hermético y si han sufrido algún deterioro o rotura,
- El envasado y embalaje de sustancias inflamables se efectuará, siempre que sea posible, fuera de los almacenes donde procedan, con las precauciones y equipo personal de protección adecuado en cada caso.
- El transporte de materias inflamables se efectuará con estricta sujeción a las normas fijadas en disposiciones legales vigentes y acuerdos internacionales sobre tal materia, ratificados por el Estado español.

En el laboratorio de combustibles y lubricantes del edificio 8P se cumplen todos los requerimientos correspondientes al almacenamiento, transporte y manipulación de materias inflamables.

11.12 Artículo XI Medios de prevención y extinción.

En los centros de trabajo que ofrezcan peligro de incendios, con o sin explosión, se adoptarán las prevenciones que se indican a continuación, combinando su empleo, en su caso, con la protección general más próxima que puedan prestar los servicios públicos contra incendios.

1. Uso del agua:

Donde existan conducciones de agua a presión, se instalarán suficientes tomas o bocas de agua a distancia conveniente entre sí y cercanas a los puestos fijos de trabajo y lugares de paso del personal, colocando junto a tales tomas las correspondientes mangueras, que tendrán la sección y resistencia adecuada.

Cuando se carezca normalmente de agua a presión o ésta sea insuficiente, se instalarán depósitos con agua suficiente para combatir los posibles incendios.

En los incendios provocados por líquidos, grasas o pinturas inflamables o polvos orgánicos, sólo deberá emplearse agua muy pulverizada.

No se empleará agua para extinguir fuegos en polvos de aluminio o magnesio o en presencia de carburo de calcio u otras sustancias que al contacto con el agua produzcan explosiones, gases inflamables o nocivos.

En incendios que afecten a instalaciones eléctricas con tensión, se prohibirá el empleo de extintores de espuma química, soda ácida o agua.

2. Extintores portátiles:

En proximidad a los puestos de trabajo con mayor riesgo de incendio, colocados en sitio visible y accesible fácilmente, se dispondrán extintores portátiles o móviles sobre ruedas, de espuma física o química, mezcla de ambas o polvos secos, anhídrido carbónico o agua, según convenga a la causa determinante del fuego a extinguir.

Cuando se empleen distintos tipos de extintores serán rotulados con carteles indicadores del lugar y clase de incendio en que deban emplearse.

Se instruirá al personal, cuando sea necesario, del peligro que presenta el empleo de tetracloruro de carbono, y cloruro de metilo en atmósferas cerradas y de las reacciones químicas peligrosas que puedan producirse en los locales de trabajo entre los líquidos extintores y las materias sobre las que puedan proyectarse.

Los extintores serán revisados periódicamente y cargados según las normas de las casas constructoras inmediatamente después de usarlos.

3. Empleo de arenas finas:

Para extinguir los fuegos que se produzcan en polvos o virutas de magnesio y aluminio, se dispondrá en lugares próximos a los de trabajo, de cajones o retenes suficientes de arena fina seca, de polvo de piedra u otras materias inertes semejantes.

4. Detectores automáticos:

En las industrias o lugares de trabajo de gran peligrosidad en que el riesgo de incendio afecte a grupos de trabajadores, la Delegación Provincial de Trabajo podrá imponer la obligación de instalar aparatos de fuego o detectores de incendios, del tipo más adecuado: aerotérmico, termoelectrónico, químico, fotoeléctrico, radiactivo, por ultrasonidos, etc.

5. Prohibiciones personales:

En las dependencias con alto riesgo de incendio, queda terminantemente prohibido fumar o introducir cerillas, mecheros o útiles de ignición. Está prohibición se indicará con carteles visibles a la entrada y en los espacios libres de las paredes de tales dependencias.

Se prohíbe igualmente al personal introducir o emplear útiles de trabajo, no autorizados por la Empresa, que puedan ocasionar chispas por contacto o proximidad a sustancias inflamables.

Es obligatorio el uso de guantes, manoplas, mandiles o trajes ignífugos, y de calzado especial contra incendios que las Empresas faciliten a los trabajadores para uso individual.

6. Equipos contra incendios:

En las industrias o centros de trabajo con grave riesgo de incendio se instruirá y entrenará especialmente al personal integrado en el equipo o brigada contra incendios, sobre el manejo y conservación de las instalaciones y material extintor, señales de alarma, evacuación de los trabajadores y socorro inmediato a los accidentados.

El personal de los equipos contra incendios dispondrá de cascos, trajes aislantes, botas y guantes de amianto y cinturones de seguridad; asimismo dispondrá, si fuera preciso, para evitar específicas intoxicaciones o sofocación, de máscaras y equipos de respiración autónoma,

El material asignado a los equipos de extinción de incendios: escalas, cubiertas de lona o tejidos ignífugos, hachas, picos, palas, etc., no podrá ser usado para otros fines y su emplazamiento será conocido por las personas que deban emplearlo.

La empresa designará el Jefe de equipo o brigada contra incendios, que cumplirá estrictamente las instrucciones técnicas dictadas por el Comité de Seguridad para la extinción del fuego y las del Servicio Médico de Empresa para el socorro de los accidentados.

Tanto en el edificio 6D como en el 8P se disponían de todos los medios de extinción de incendios necesarios y se realizaron las revisiones correspondientes a lo largo de la realización del trabajo.

11.13 Art. XII. Trabajos con riesgos especiales.

Normas generales.

1. Los centros de trabajo donde se fabriquen, manipulen o empleen sustancias susceptibles de producir polvos, emanaciones, olores, gases o nieblas corrosivas o tóxicas, o radiaciones, que especialmente pongan en peligro la salud o la vida de los trabajadores, estarán sujetos a las prescripciones que se establecen en este capítulo.

2. Siempre que el proceso de fabricación lo permita, se emplearán las sustancias menos nocivas.

3. La manipulación y almacenamiento de estas materias, si los Reglamentos de pertinente aplicación no prescriben lo contrario, se efectuará en locales o recintos aislados y por el menor número de trabajadores posible adoptando las debidas precauciones.

4. La utilización de estas sustancias se realizará preferentemente en aparatos cerrados que impidan la salida al medio ambiente del elemento nocivo, y si esto no fuera posible, las emanaciones, nieblas, vapores y gases que produzcan se captarán por medio de aspiración en su lugar de origen para evitar su difusión.

5. Se instalará, además, un sistema de ventilación general, eficaz, natural o artificial, que renueve el aire de estos locales constantemente.

6. En las grandes fugas o escapes de gases producidos por accidentes o rotura de las instalaciones, máquinas, envases o útiles se adoptarán las siguientes precauciones:

- a) Los trabajadores evacuarán el local ordenadamente y con la máxima rapidez.
- b) Se aislará el peligro para impedir su propagación.
- c) Se atacará el peligro por los medios más eficaces.

7. En las dependencias en que se empleen o produzcan sustancias que originen riesgos específicos no señalados en esta Ordenanza, se indicará el peligro potencial con caracteres llamativos y las instrucciones a seguir para evitar accidentes o atenuar sus efectos.

8. El personal empleado en trabajos con riesgos especiales será instruido previamente por técnicos competentes y demostrará su suficiencia mediante un examen teórico-práctico.

9. Los recipientes que contengan sustancias explosivas, corrosivas, tóxicas o infecciosas, irritantes o radiactivas serán rotulados ostensiblemente, indicando su contenido y las precauciones para su empleo y manipulación por los trabajadores que deban utilizarlos, con los medios de protección personal indicados en el capítulo siguiente y sus concordantes en esta Ordenanza.

11.14 Art. XIII Sustancias irritantes, tóxicas o infecciosas.

1. En todos los locales de trabajo en que se empleen, manipulen o fabriquen sustancias irritantes o tóxicas, se instalará, siempre que sea factible, un dispositivo de alarma destinado a advertir las situaciones de riesgo inminente en los casos en que se desprendan cantidades peligrosas de dichos productos. Los trabajadores serán informados de la obligación de abandonar inmediatamente el local, oída la señal de alarma.

2. Estos locales, para facilitar su cuidadosa y repetida limpieza, reunirán las siguientes condiciones:

a) Las paredes, techos y pavimentos serán lisos e impermeables y estarán desprovistos de juntas o soluciones de continuidad.

b) Los suelos serán acondicionados con pendientes y canalillos de recogida que impidan la acumulación de líquidos vertidos y permitan su fácil salida.

c) No contendrán en su interior ningún objeto que no sea imprescindible para la realización del trabajo, y los existentes serán, en lo posible, de fácil limpieza.

d) Estarán contruidos y aislados de tal forma que las sustancias nocivas no penetren en los restantes locales de trabajo.

3. La limpieza de todo local en que se empleen productos irritantes o tóxicos se ajustará a las siguientes normas mínimas:

a) Será diaria y completa, alcanzando tanto a sus superficies estructurales como a sus bancos, mesas y equipos de trabajo.

b) Se realizará fuera de las horas de trabajo, si es posible.

c) Se efectuará por sistema de aspiración o, en su defecto, en húmedo.

4. Cuando se manipulen sustancias infecciosas, se extremarán las operaciones de limpieza, efectuándose después de las mismas una desinfección general, por procedimiento adecuado. Siempre que sea factible, la desinfección alcanzará también a los productos y sustancias antes de su manipulación.

5. Toda operación en que se utilicen o desprendan líquidos o gases irritantes o tóxicos será efectuada, a ser posible, en aparatos cerrados o se realizará bajo cubiertas con sistema de aspiración.

6. Los trabajadores expuestos a sustancias tóxicas, irritantes o infecciosas estarán provistos de ropa de trabajo y elementos de protección personal adecuados. Con respecto a estos equipos protectores se seguirán las siguientes prescripciones:

a) Serán de uso obligatorio, dictándose normas concretas y claras sobre forma y tiempo de utilización.

b) Se quitarán en todo caso antes de las comidas y al abandonar el local en que sea preceptivo su uso.

c) Se conservarán en buen estado de conservación y se limpiarán y esterilizarán al menos con periodicidad semanal o con mayor frecuencia, si fuera necesario.

d) Nunca se sacarán de la fábrica, depositándose después de su utilización en el lugar específicamente asignado.

7. Donde exista riesgo derivado de sustancias irritantes, tóxicas o infecciosas estará rigurosamente prohibida la introducción, preparación o consumo de alimentos, bebidas y tabaco.

8. Será obligatorio para los trabajadores expuestos a estos riesgos el lavado de manos, cara y boca antes de tomar alimentos o bebidas o de fumar o salir de los locales de trabajo; para ello dispondrán, dentro de la jornada laboral, de diez minutos para su limpieza personal antes de la comida y otros diez antes de abandonar el trabajo.

9. Los trabajadores serán informados verbalmente y por medio de instrucciones escritas, de los riesgos inherentes a su actividad, medidas a tomar para su propia protección y medios previstos para su defensa.

Durante la realización de las mediciones se cumplieron todas las condiciones necesarias para el trabajo con sustancias tóxicas.

11.15 Art. XIV Protección del aparato respiratorio.

1. Los equipos protectores del aparato respiratorio cumplirán las siguientes características:

- a) Serán de tipo apropiado al riesgo.
- b) Ajustarán completamente al contorno facial para evitar filtraciones.
- c) Determinarán las mínimas molestias al trabajador.
- d) Se vigilará su conservación y funcionamiento con la necesaria frecuencia y, en todo caso, una vez al mes.
- e) Se limpiarán y desinfectarán después de su empleo.
- f) Se almacenarán en compartimentos amplios y secos, con temperatura adecuada.
- g) Las partes en contacto con la piel deberán ser de goma especialmente tratada o de neopreno, para evitar la irritación de epidermis.

2. Los riesgos a prevenir del aparato respiratorio serán los originados por:

- a) Polvos, humos y nieblas.
- b) Vapores metálicos u orgánicos,
- c) Gases tóxicos industriales.
- d) Óxido de carbono.

3. El uso de mascarillas con filtro se autoriza sólo en aquellos lugares de trabajo en que exista escasa ventilación o déficit acusado de oxígeno.

Los filtros mecánicos deberán cambiarse siempre que su uso dificulte notablemente la respiración. Los filtros químicos serán reemplazados después de cada uso y, si no se llegaron a usar, a intervalos que no excedan de un año.

4. Los equipos respiratorios de aire inyectado o máscaras a manguera se emplearán para trabajos en atmósferas peligrosas o en lugares en que el abastecimiento de aire no pueda garantizarse, así como para trabajos en atmósferas con gas tóxico o emanaciones peligrosas que no puedan neutralizarse con respiradores de filtro.

5. El abastecimiento de aire de una máscara o respirador no se hará a presión que exceda a 1,75 kilogramos por centímetro cuadrado. La distancia entre la fuente de abastecimiento de aire y el aparato respirador no excederá de 45 metros.

6. 1) En los aparatos de respiración autónoma, el oxígeno de los cilindros será cargado a una presión que no exceda de 150 atmósferas y serán constantemente controlados por un manómetro que indique el oxígeno que contenga el cilindro. Cuando por su posición no pueda verse el manómetro por el usuario, será indispensable el uso de reloj, para calcular el tiempo de descarga.

2) Dispondrá de un regulador automático, cuyo funcionamiento se comprobará antes de su empleo, así como la presión existente en las botellas.

3) Irán dotados de válvula de seguridad y de reserva de emergencia.

4) Se observarán las tallas de descompresión procedentes al terminar su uso cuando fuese necesario.

5) Los respiradores se esterilizarán y se comprobará su debido funcionamiento y, sobre todo, la inexistencia de grietas o escapes en los tubos de goma.

6) Sólo podrán utilizarse dichos aparatos por personal experimentado y especialmente entrenado, singularmente en medios subacuáticos.

El laboratorio en el que se realizaron las mediciones disponía de los aparatos de protección del sistema respiratorio necesarios.

12. Bibliografía

- Bhagat, M. K., & Kumar, P. (2015). Estimation and Correlation Developed for Viscosity of Lubricating Oil Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *International Journal of Science and Research*.
- Dong, J. (2000, Agosto). Quantitative condition monitoring of lubricating oils by fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. Montreal, Canadá: Department of food and science and agricultural chemistry of McGill University.
- Dong, J., van de Voort, F., Yaylayan, V., Ismail, A., Pinchuk, D., & Taghizadeh, A. (2001). Determination of total base number (TBN) in lubricating oils by mid-FTIR spectroscopy. *Journal of the Society of Tribologists and Lubrication Engineers*.
- Escalante Cortina, R., Mayorga Mogolon, W., & Vergara Schmalbach, J. (n.d.). *MANUAL DE APLICACIÓN DEL MODELO DE REGRESION LINEAL MULTIPLE CON CORRECCIONES DE ESPECIFICACION USOS DE STATA 9.0, STATA 10.0, EVIEWS 5.0, SSPS 11.0*.
- Felkel, Y., Dórr, N., Glatz, F., & Varmuza, K. (2010). Determination of the total acid number (TAN) of used gas engine oils by IR and chemometrics applying a combined strategy for variable selection. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*(101), 14-22.
- Gil, L., Pieniak, D., Walczak, M., Ignaciuk, P., & Sawa, J. (2014, Marzo). Impact of acid number of fuels on the wear process of apparatus for fuel injection in diesel engines. *Advances in Science and Technology Research Journal*, 8(21), 54-57.
- IATA's Maintenance Cost Task Force. (2017). *Airline maintenance cost executive commentary*.
- Kumar Bhagar, M., & Kumar, P. (2017). Estimation and Correlation Developed For Total Base Number (TBN) Of Lubricating Oil Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Journal of Aerospace Engineering & Sciences*, 2, 22-35.
- Leal de Rivas, B., Vivancos, J., Ordieres Meré, J., & Capuz Rizo, S. F. (2017). Determination of the total acid number (TAN) of used mineral oils in aviation engines by FTIR using regression models. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*(160), 32-39.
- McFadden, M., & Worrells, D. (2012). Global Outsourcing of Aircraft Maintenance. *JATE*, 63-73.
- van de Voort, F., Pichuk, D., Davies, M., & Taghizadeh, A. (n.d.). FTIR Acid and Base Number Analyses: Their Potential to Replace ASTM Methods.
- Wolak, A. (2018). TBN performance study on a test fleet in real-world driving condition using present-day engine oils. *Measurement*(114), 322-331.

Anexo de tablas

En este anexo se presentan los valores de los parámetros de la primera fase para cada aceite.

Aceite 6226

	37-01	37-02	37-03	90-01	90-02	90-03	142-01	142-02	142-03	207-01	207-02	207-03	240-01	240-02	240-03
Componente	Valor	Valor	Valor	Valor	Valor	Valor	Valor	Valor	Valor	Valor	Valor	Valor	Valor	Valor	Valor
2000-1600_Area (Abs.cm-1/0.1mm)	80,835	78,014	76,569	85,278	79,091	86,863	116,833	117,065	121,098	149,125	148,522	150,271	145,231	148,788	149,989
2000-1600_Area_BL1 (Abs.cm-1/0.1mm)	72,425	69,693	70,97	72,822	66,717	74,009	76,796	79,551	82,552	107,166	108,538	109	109,561	109,25	109,52
2000-1600_Area_BL2 (Abs.cm-1/0.1mm)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
900-600_Area (Abs.cm-1/0.1mm)	41,637	41,479	39,964	44,711	44,635	45,672	66,145	65,242	68,387	66,887	66,148	66,73	60,652	63,616	64,151
900-600_Area_BL1 (Abs.cm-1/0.1mm)	35,339	35,248	35,772	35,384	35,369	36,046	36,164	37,15	39,523	35,466	36,207	35,825	33,941	34,009	33,846
900-600_Area_BL2 (Abs.cm-1/0.1mm)	15,024	15,055	15,014	14,202	13,969	13,887	13,199	12,986	16,592	10,548	11,842	11,317	11,44	11,439	11,383
1569_Peak (Abs.cm-1/0.1mm)	3,918	4,113	4,702	5	5	5	5	5	3,564	4,293	4,176	5	5	5	5
1569_Peak_BL1 (Abs.cm-1/0.1mm)	3,851	4,054	4,647	4,931	4,949	4,928	4,86	4,859	3,413	4,081	3,965	4,785	4,786	4,778	4,775
1569_Peak_BL2 (Abs.cm-1/0.1mm)	3,597	3,796	4,389	4,661	4,671	4,657	4,577	4,577	3,125	3,808	3,693	4,513	4,544	4,534	4,531
2109_Peak	0,101	0,092	0,088	0,103	0,079	0,103	0,176	0,179	0,188	0,265	0,264	0,269	0,268	0,276	0,28
2109_Peak_BL1 (Abs.cm-1/0.1mm)	0,034	0,033	0,033	0,033	0,028	0,031	0,036	0,038	0,037	0,05	0,05	0,051	0,05	0,05	0,05
2109_Peak_BL2 (Abs.cm-1/0.1mm)	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,008	0,008	0,008
1800-600_Area (Abs.cm-1/0.1mm)	543,558	541,712	537,015	570,331	560,72	573,322	658,159	658,769	663,721	705,171	703,712	708,312	671,345	684,668	689,239
1800-600_Area_BL1 (Abs.cm-1/0.1mm)	518,366	516,789	520,245	533,021	523,653	534,818	538,235	546,402	548,264	579,489	583,948	584,691	564,501	566,238	568,019
1800-600_Area_BL2 (Abs.cm-1/0.1mm)	494,126	496,83	498,783	512,756	513,35	513,779	516,405	521,386	518,538	521,934	523,277	523,224	494,282	496,416	497,519
4000-2500_Area (Abs.cm-1/0.1 mm)	1120,762	1114,969	1105,755	1130,205	1081,969	1126,893	1236,42	1257,19	1266,849	1441,049	1453,696	1463,806	1350,856	1359,131	1404,937
4000-2500_Area_BL1 (Abs.cm-1/0.1 mm)	938,779	946,731	942,49	945,087	935,522	943,507	939,652	955,149	953,365	1003,636	1016,506	1018,027	908,446	904,253	944,888

4000-2500_Area_BL2 (Abs.cm-1/0.1 mm)	814,22	814,055	810,954	798,772	802,876	806,128	768,835	775,176	779,739	768,582	779,347	778,885	671,297	668,206	707,031
4000-3200_Area (Abs.cm-1/0.1 mm)	161,168	158,331	155,343	175,766	142,258	166,453	250,927	261,747	262,865	374,782	376,385	382,502	381,364	386,691	391,195
4000-3200_Area_BL1 (Abs.cm-1/0.1 mm)	18,26	18,915	18,802	18,101	18,623	18,695	20,264	20,423	21,452	22,139	22,081	22,07	24,139	23,496	23,482
4000-3200_Area_BL2 (Abs.cm-1/0.1 mm)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1850-1550_Area (Abs.cm-1/0.1 mm)	82,618	80,762	79,664	87,433	83,494	88,869	111,993	112,047	115,144	136,167	135,635	136,861	130,994	133,712	134,621
1850-1550_Area_BL1 (Abs.cm-1/0.1 mm)	62,67	63,194	63,207	66,649	68,352	67,265	70,059	69,918	69,938	72,756	72,595	72,511	66,972	67,023	67,104
1850-1550_Area_BL2 (Abs.cm-1/0.1 mm)	2,191	2,043	2,339	2,973	2,469	4,495	5,197	6,084	5,933	12,279	12,245	12,192	13,944	13,806	13,787
1350-950_Area (Abs.cm-1/0.1 mm)	190,258	189,191	187,139	199,294	197,192	200,775	232,213	231,384	236,017	249,78	248,879	249,992	231,59	235,866	236,935
1350-950_Area_BL1 (Abs.cm-1/0.1 mm)	132,966	132,498	132,277	138,83	137,103	138,743	144,386	144,738	144,693	159,418	159,174	159,68	149,296	149,487	149,89
1350-950_Area_BL2 (Abs.cm-1/0.1 mm)	56,257	56,371	56,064	60,011	59,774	59,624	63,36	63,118	63,083	70,492	70,375	70,424	66,93	67,008	67,077
1672_Peak (Abs.cm-1/0.1 mm)	0,433	0,425	0,42	0,447	0,434	0,452	0,512	0,512	0,522	0,603	0,601	0,605	0,616	0,622	0,623
1672_Peak_BL1 (Abs.cm-1/0.1 mm)	0,433	0,425	0,42	0,447	0,434	0,452	0,512	0,512	0,522	0,603	0,601	0,605	0,616	0,622	0,623
1672_Peak_BL2 (Abs.cm-1/0.1 mm)	0,144	0,127	0,123	0,151	0,149	0,146	0,121	0,112	0,125	0,126	0,123	0,132	0,157	0,162	0,162

Aceite 6230

	6230-1	6230-2	6230-3	119-01	119-02	119-03	143-01	143-02	143-03	229-01	229-02	229-03	242-01	242-02	242-03
Componente	Valor	Valor	Valor	Valor	Valor	Valor	Valor	Valor	Valor						
2000-1600_Area (Abs.cm-1/0.1mm)	54,647	58,008	56,803	88,349	71,121	76,447	104,136	104,94	101,137	137,156	137,59	138,624	161,863	162,84	163,164
2000-1600_Area_BL1 (Abs.cm-1/0.1mm)	52,105	55,284	53,742	59,358	48,794	52,728	63,587	64,531	63,078	94,994	94,382	95,319	108,399	108,768	109,333
2000-1600_Area_BL2 (Abs.cm-1/0.1mm)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
900-600_Area (Abs.cm-1/0.1mm)	38,982	39,577	39,488	59,146	52,668	54,992	67,911	67,645	66,184	66,172	67,084	67,39	77,001	77,538	77,678
900-600_Area_BL1 (Abs.cm-1/0.1mm)	37,079	37,536	37,197	37,437	35,949	37,23	37,546	37,385	37,684	34,6	34,729	34,962	36,965	37,046	37,367
900-600_Area_BL2 (Abs.cm-1/0.1mm)	16,858	17,045	16,756	16,47	16,513	16,547	15,739	15,149	14,709	11,975	11,81	12,016	12,377	12,327	11,567

1569_Peak (Abs.cm-1/0.1mm)	5	5	5	5	3,997	5	4,179	5	4,017	5	5	5	5	5	5
1569_Peak_BL1 (Abs.cm-1/0.1mm)	4,944	4,936	4,939	4,866	3,907	4,897	4,01	4,828	3,855	4,747	4,748	4,745	4,693	4,691	4,691
1569_Peak_BL2 (Abs.cm-1/0.1mm)	4,739	4,733	4,735	4,655	3,685	4,679	3,79	4,614	3,635	4,562	4,559	4,556	4,498	4,496	4,493
2109_Peak	0,092	0,101	0,097	0,176	0,126	0,141	0,217	0,222	0,21	0,318	0,317	0,32	0,381	0,384	0,385
2109_Peak_BL1 (Abs.cm-1/0.1mm)	0,033	0,034	0,033	0,038	0,034	0,036	0,043	0,045	0,043	0,057	0,057	0,058	0,065	0,065	0,066
2109_Peak_BL2 (Abs.cm-1/0.1mm)	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,009	0,009	0,009	0,01	0,01	0,01
1800-600_Area (Abs.cm-1/0.1mm)	455,714	464,35	459,677	540,967	502,895	522,241	583,497	589,394	576,163	617,633	626,504	628,464	691,42	692,984	693,03
1800-600_Area_BL1 (Abs.cm-1/0.1mm)	448,102	456,188	450,51	454,13	436,017	451,193	462,039	468,355	462,164	491,342	497,082	498,749	531,276	531,018	531,785
1800-600_Area_BL2 (Abs.cm-1/0.1mm)	420,112	423,055	420,527	418,668	417,11	426,608	423,928	427,581	423,92	404,661	411,33	412,514	431,214	428,904	429,285
4000-2500_Area (Abs.cm-1/0.1 mm)	1046,183	992,861	1033,432	1230,184	1156,486	1184,629	1279,643	1315,648	1293,599	1531,318	1525,91	1534,17	1646,478	1652,97	1671,217
4000-2500_Area_BL1 (Abs.cm-1/0.1 mm)	877,285	810,981	857,088	933,909	937,831	942,126	920,572	946,539	942,332	1010,434	1007,18	1010,651	1026,923	1029,497	1045,996
4000-2500_Area_BL2 (Abs.cm-1/0.1 mm)	746,7	687,717	735,379	776,131	781,283	782,446	728,819	741,273	744,915	745,629	748,941	749,201	736,121	734,815	748,094
4000-3200_Area (Abs.cm-1/0.1 mm)	153,699	155,379	151,928	239,456	196,388	210,709	296,815	313,76	297,587	439,642	433,547	438,483	509,841	514,238	518,187
4000-3200_Area_BL1 (Abs.cm-1/0.1 mm)	21,502	22,087	21,021	22,977	22,501	23,622	23,966	24,945	24,492	31,004	29,169	29,503	34,008	34,589	35,276
4000-3200_Area_BL2 (Abs.cm-1/0.1 mm)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1850-1550_Area (Abs.cm-1/0.1 mm)	56,825	59,242	58,403	83,214	71,02	74,823	95,48	95,866	93,2	118,121	118,708	119,559	137,647	138,431	138,808
1850-1550_Area_BL1 (Abs.cm-1/0.1 mm)	40,013	39,965	40,031	43,115	44,108	43,972	44,713	44,44	44,736	42,426	43,045	43,25	45,479	45,689	46,1
1850-1550_Area_BL2 (Abs.cm-1/0.1 mm)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1350-950_Area (Abs.cm-1/0.1 mm)	133,091	135,152	134,489	167,986	156,404	159,981	184,328	183,896	181,468	196,103	198,055	199,248	221,779	222,765	223,699
1350-950_Area_BL1 (Abs.cm-1/0.1 mm)	88,915	89,887	89,399	96,309	94,409	95,039	101,126	101,939	101,232	112,139	112,962	113,757	122,661	123,132	124,018
1350-950_Area_BL2 (Abs.cm-1/0.1 mm)	11,349	11,425	11,265	12,392	12,405	12,31	15,515	15,475	15,675	27,663	27,943	28,033	30,224	30,273	30,483
1672_Peak (Abs.cm-1/0.1 mm)	0,378	0,382	0,382	0,44	0,403	0,415	0,486	0,486	0,479	0,588	0,59	0,593	0,655	0,658	0,659
1672_Peak_BL1 (Abs.cm-1/0.1 mm)	0,378	0,382	0,382	0,44	0,403	0,415	0,486	0,486	0,479	0,588	0,59	0,593	0,655	0,658	0,659
1672_Peak_BL2 (Abs.cm-1/0.1 mm)	0,239	0,228	0,237	0,233	0,195	0,213	0,195	0,182	0,198	0,21	0,211	0,215	0,206	0,21	0,207

Aceite 6232

	27-01	27-02	27-03	75-01	75-02	75-03	159-01	159-02	159-03	210-01	210-02	210-03	243-01	243-02	243-03
Componente	Valor	Valor	Valor	Valor	Valor	Valor	Valor	Valor	Valor	Valor	Valor	Valor	Valor	Valor	Valor
2000-1600_Area (Abs.cm-1/0.1mm)	46,832	47,522	38,194	75,634	80,781	84,387	130,689	132,69	124,867	175,937	179,348	179,679	203,82	204,089	205,215
2000-1600_Area_BL1 (Abs.cm-1/0.1mm)	46,717	45,653	38,797	59,967	65,519	66,904	73,378	76,594	68,468	117,883	119,942	119,2	130,838	131,553	132,72
2000-1600_Area_BL2 (Abs.cm-1/0.1mm)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
900-600_Area (Abs.cm-1/0.1mm)	37,503	37,773	35,417	49,209	48,945	50,329	80,788	79,647	79,169	84,2	84,849	85,764	94,18	94,048	94,592
900-600_Area_BL1 (Abs.cm-1/0.1mm)	37,417	36,373	35,868	37,477	37,516	37,237	37,872	37,64	36,935	40,727	40,364	40,475	39,528	39,731	40,305
900-600_Area_BL2 (Abs.cm-1/0.1mm)	17,495	17,03	16,955	15,821	15,543	15,271	15,104	15,269	15,131	14,158	13,85	13,722	12,372	11,737	12,063
1569_Peak (Abs.cm-1/0.1mm)	5	5	5	5	5	5	4,09	5	5	5	5	5	5	4,13	4,176
1569_Peak_BL1 (Abs.cm-1/0.1mm)	4,966	4,962	4,986	4,895	4,88	4,873	3,853	4,758	4,777	4,654	4,645	4,645	4,585	3,715	3,758
1569_Peak_BL2 (Abs.cm-1/0.1mm)	4,755	4,754	4,772	4,687	4,681	4,673	3,648	4,555	4,568	4,462	4,459	4,458	4,405	3,534	3,58
2109_Peak	0,064	0,073	0,043	0,147	0,168	0,176	0,295	0,303	0,277	0,428	0,44	0,439	0,507	0,508	0,511
2109_Peak_BL1 (Abs.cm-1/0.1mm)	0,028	0,032	0,028	0,038	0,043	0,043	0,051	0,053	0,049	0,072	0,074	0,072	0,08	0,08	0,08
2109_Peak_BL2 (Abs.cm-1/0.1mm)	0,011	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
1800-600_Area (Abs.cm-1/0.1mm)	440,249	439,042	422,693	508,498	513,611	520,342	645,789	656,617	641,115	734,214	735,13	739,016	785,394	783,327	785,845
1800-600_Area_BL1 (Abs.cm-1/0.1mm)	439,903	433,444	424,498	461,569	467,895	467,975	474,124	488,59	472,18	560,32	557,189	557,862	566,788	566,056	568,697
1800-600_Area_BL2 (Abs.cm-1/0.1mm)	420,4	413,749	416,049	424,226	421,179	420,273	419,906	427,685	424,314	443,409	437,053	440,681	433,909	432,42	433,517
4000-2500_Area (Abs.cm-1/0.1 mm)	1029,309	1078,97	1019,421	1215,008	1274,003	1269,884	1452,854	1459,655	1398,643	1757,677	1790,693	1775,112	1906,439	1908,077	1911,595
4000-2500_Area_BL1 (Abs.cm-1/0.1 mm)	906,954	940,017	928,207	961,975	985,43	970,051	972,618	965,214	945,755	1063,893	1079,681	1066,318	1090,255	1090,322	1089,605
4000-2500_Area_BL2 (Abs.cm-1/0.1 mm)	791,085	793,627	801,372	788,899	788,094	785,603	738,579	726,335	727,303	742,974	746,939	743,574	732,598	733,168	731,462
4000-3200_Area (Abs.cm-1/0.1 mm)	113,407	145,842	105,939	223,995	264,249	258,889	391,591	404,416	366,994	571,487	588,454	580,159	663,241	663,997	666,345
4000-3200_Area_BL1 (Abs.cm-1/0.1 mm)	22,532	22,628	22,263	23,591	24,078	23,78	27,143	26,839	24,441	40,699	43,534	41,421	47,792	47,192	48,052
4000-3200_Area_BL2 (Abs.cm-1/0.1 mm)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1850-1550_Area (Abs.cm-1/0.1 mm)	51,423	51,468	45,004	73,372	76,584	79,281	114,974	116,175	110,977	147,884	150,2	150,564	168,083	168,284	169,119
1850-1550_Area_BL1 (Abs.cm-1/0.1 mm)	41,293	40,065	40,668	41,855	40,746	41,153	44,036	43,558	44,264	44,253	43,867	44,066	43,743	43,761	43,836

1850-1550_Area_BL2 (Abs.cm-1/0.1 mm)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1350-950_Area (Abs.cm-1/0.1 mm)	128,506	128,14	123,061	153,952	154,781	157,721	204,856	204,464	201,628	233,891	235,274	236,336	253,953	254,254	255,017		
1350-950_Area_BL1 (Abs.cm-1/0.1 mm)	86,842	86,399	85,055	94,518	95,407	96,351	104,043	104,392	102,184	123,037	123,416	123,256	128,967	129,312	129,332		
1350-950_Area_BL2 (Abs.cm-1/0.1 mm)	11,808	11,434	11,617	11,446	11,28	11,333	13,565	12,782	12,806	22,527	22,435	22,423	26,715	26,828	26,677		
1672_Peak (Abs.cm-1/0.1 mm)	0,38	0,376	0,354	0,424	0,435	0,44	0,54	0,542	0,526	0,661	0,668	0,669	0,739	0,739	0,741		
1672_Peak_BL1 (Abs.cm-1/0.1 mm)	0,38	0,376	0,354	0,424	0,435	0,44	0,54	0,542	0,526	0,661	0,668	0,669	0,739	0,739	0,741		
1672_Peak_BL2 (Abs.cm-1/0.1 mm)	0,285	0,256	0,249	0,23	0,231	0,252	0,213	0,202	0,203	0,206	0,192	0,208	0,205	0,203	0,204		

Aceite 7098

	1-1	1-2	1-3	5-1	5-2	5-3	39-1	39-2	39-3	76-1	76-2	76-3	103-1	103-2	103-3	130-1	130-2	130-3
Componente	Valor	Valor	Valor	Valor	Valor	Valor	Valor	Valor	Valor									
2000-1600_Area (Abs.cm-1/0.1mm)	48,513	70,834	64,5	89,178	97,748	88,198	75,371	75,494	78,785	104,146	101,037	109,498	107,598	103,764	103,969	133,912	121,206	126,538
2000-1600_Area_BL1 (Abs.cm-1/0.1mm)	51,664	66,785	58,285	77,362	79,886	66,804	68,139	68,579	70,074	86,716	83,433	91,34	86,613	83,613	81,797	102,3	92,423	95,365
2000-1600_Area_BL2 (Abs.cm-1/0.1mm)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
900-600_Area (Abs.cm-1/0.1mm)	34,294	39,547	40,416	45,043	50,828	53,353	41,735	41,913	42,818	49,231	49,043	50,344	51,625	50,813	51,886	59,84	57,32	59,147
900-600_Area_BL1 (Abs.cm-1/0.1mm)	36,654	36,515	35,762	36,195	37,452	37,333	36,319	36,736	36,295	36,179	35,861	36,746	35,91	35,724	35,283	36,167	35,766	35,804
900-600_Area_BL2 (Abs.cm-1/0.1mm)	16,206	15,967	15,477	14,081	14,136	14,819	15,281	15,625	15,334	13,075	12,956	13,802	12,706	12,586	11,889	11,395	11,515	10,723
1569_Peak (Abs.cm-1/0.1mm)	5	5	5	3,438	3,392	3,369	5	5	5	5	5	5	3,937	3,656	5	4,12	4,766	5
1569_Peak_BL1 (Abs.cm-1/0.1mm)	5,008	4,948	4,968	3,349	3,286	3,29	4,956	4,956	4,947	4,888	4,897	4,874	3,821	3,55	4,896	3,94	4,619	4,839
1569_Peak_BL2 (Abs.cm-1/0.1mm)	4,748	4,703	4,713	3,096	3,022	3,013	4,682	4,682	4,675	4,619	4,626	4,608	3,542	3,266	4,613	3,667	4,335	4,56
2109_Peak	0,014	0,079	0,057	0,125	0,129	0,099	0,074	0,074	0,084	0,156	0,143	0,169	0,159	0,146	0,145	0,235	0,193	0,21
2109_Peak_BL1 (Abs.cm-1/0.1mm)	0,022	0,026	0,025	0,035	0,023	0,021	0,03	0,03	0,031	0,042	0,039	0,041	0,042	0,04	0,04	0,051	0,045	0,047
2109_Peak_BL2 (Abs.cm-1/0.1mm)	0,009	0,009	0,009	0,01	0,01	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009

1800-600_Area (Abs.cm-1/0.1mm)	481,924	522,181	521,028	554,437	584,715	576,386	554,423	555,807	558,493	599,956	597,187	607,67	605,551	598,256	604,447	658,414	640,267	648,863
1800-600_Area_BL1 (Abs.cm-1/0.1mm)	487,809	510,055	502,411	519,045	531,212	512,305	532,76	535,096	532,401	547,746	544,459	553,281	542,692	537,9	538,033	563,723	554,051	555,489
1800-600_Area_BL2 (Abs.cm-1/0.1mm)	488,789	487,725	493,919	486,728	499,476	499,465	518,984	520,979	515,72	510,333	512,008	509,363	508,014	508,523	511,483	507,443	513,356	510,328
4000-2500_Area (Abs.cm-1/0.1 mm)	953,208	1033,473	1038,605	1159,048	1104,114	1100,922	1041,776	1032,527	1048,969	1262,25	1230,495	1258,174	1277,313	1258,835	1251,492	1418,798	1344,69	1377,393
4000-2500_Area_BL1 (Abs.cm-1/0.1 mm)	908,362	889,226	926,19	939,57	887,928	928,65	900,869	892,066	892,628	991,452	980,819	968,977	1001,695	1003,92	999,463	1025,061	1016,409	1022,286
4000-2500_Area_BL2 (Abs.cm-1/0.1 mm)	808,262	801,876	805,882	810,851	794,318	805,625	753,54	746,93	740,971	799,674	797,472	799,661	801,399	806,409	809,415	797,338	800,16	792,801
4000-3200_Area (Abs.cm-1/0.1 mm)	65,606	112,438	115,328	183,801	144,557	152,17	151,143	149,815	162,853	255,233	233,798	249,196	264,377	250,999	245,018	349,51	302,829	325,658
4000-3200_Area_BL1 (Abs.cm-1/0.1 mm)	16,849	15,846	17,678	17,519	18,506	17,515	17,539	17,164	16,792	18,192	18,98	17,511	18,033	19,038	18,792	19,121	18,409	20,66
4000-3200_Area_BL2 (Abs.cm-1/0.1 mm)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1850-1550_Area (Abs.cm-1/0.1 mm)	58,205	73,982	70,12	89,03	96,455	90,072	80,702	80,879	83,204	101,879	99,887	105,762	105,285	102,753	103,1	124,429	115,786	119,452
1850-1550_Area_BL1 (Abs.cm-1/0.1 mm)	60,564	58,265	60,518	62,279	64,563	66,486	67,46	67,699	67,355	68,162	68,906	67,946	70,528	71,265	72,042	70,324	71,838	71,205
1850-1550_Area_BL2 (Abs.cm-1/0.1 mm)	0	0	0	1,161	0,218	0	3,798	3,709	3,605	6,119	6,326	6,392	7,016	7,482	7,381	8,393	8,547	8,325
1350-950_Area (Abs.cm-1/0.1 mm)	161,317	174,725	175,135	192,927	204,33	202,702	186,323	186,943	188,985	206,144	204,99	208,949	211,409	209,541	210,511	229,925	223,715	227,118
1350-950_Area_BL1 (Abs.cm-1/0.1 mm)	115,517	120,26	120,592	131,49	133,582	129,059	131,009	131,388	132,054	139,976	139,229	140,864	142,632	142,359	142,139	149,549	147,482	148,083
1350-950_Area_BL2 (Abs.cm-1/0.1 mm)	47,749	47,88	48,761	51,607	52,273	52,237	53,797	53,841	53,7	56,228	56,26	55,926	57,559	57,81	57,751	59,724	60,04	59,867
1672_Peak (Abs.cm-1/0.1 mm)	0,366	0,416	0,4	0,45	0,473	0,452	0,443	0,44	0,446	0,492	0,482	0,504	0,499	0,487	0,485	0,555	0,526	0,537
1672_Peak_BL1 (Abs.cm-1/0.1 mm)	0,366	0,416	0,4	0,45	0,473	0,452	0,443	0,44	0,446	0,492	0,482	0,504	0,499	0,487	0,485	0,555	0,526	0,537
1672_Peak_BL2 (Abs.cm-1/0.1 mm)	0,151	0,153	0,148	0,141	0,146	0,137	0,101	0,1	0,099	0,112	0,11	0,112	0,109	0,164	0,187	0,129	0,115	0,132

Aceite 7099

	6-1	6-2	6-3	54-1	54-2	54-3	161-1	161-2	161-3	176-1	176-2	176-3	190-1	190-2	190-3	222-1	222-2	222-3
Componente	Valor	Valor	Valor	Valor	Valor	Valor	Valor	Valor	Valor	Valor	Valor	Valor	Valor	Valor	Valor	Valor	Valor	Valor
2000-1600_Area (Abs.cm-1/0.1mm)	71,995	69,04	85,936	108,495	109,204	105,776	139,52	140,199	142,069	174,852	171,042	172,654	252,287	253,439	254,619	282,333	288,861	282,898

2000-1600_Area_BL1 (Abs.cm-1/0.1mm)	62,314	61,485	72,277	91,925	90,16	87,695	102,067	99,85	101,386	119,242	120,485	119,568	175,455	175,566	174,267	191,089	193,895	190,443
2000-1600_Area_BL2 (Abs.cm-1/0.1mm)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
900-600_Area (Abs.cm-1/0.1mm)	42,492	40,531	45,91	50,129	51,227	50,609	64,49	66,302	66,911	78,904	76,375	77,67	100,558	100,887	101,637	111,813	114,453	112,419
900-600_Area_BL1 (Abs.cm-1/0.1mm)	35,242	34,873	35,682	37,721	36,966	37,069	36,443	36,087	36,446	37,261	38,517	37,918	43,024	42,573	41,466	43,486	43,338	43,185
900-600_Area_BL2 (Abs.cm-1/0.1mm)	14,233	13,934	13,913	14,291	14,265	14,283	11,746	10,562	11,296	11,858	13,243	10,828	12,339	11,842	11,514	11,205	11,677	11,764
1569_Peak (Abs.cm-1/0.1mm)	3,418	3,441	3,563	5	5	5	4,097	4,386	3,602	5	3,343	5	5	5	5	5	5	5
1569_Peak_BL1 (Abs.cm-1/0.1mm)	3,372	3,403	3,481	4,871	4,87	4,878	3,902	4,189	3,401	4,72	3,071	4,724	4,528	4,525	4,522	4,454	4,438	4,453
1569_Peak_BL2 (Abs.cm-1/0.1mm)	3,103	3,134	3,225	4,61	4,609	4,615	3,622	3,907	3,12	4,449	2,791	4,45	4,279	4,275	4,272	4,21	4,196	4,204
2109_Peak	0,076	0,069	0,119	0,171	0,177	0,167	0,25	0,252	0,258	0,35	0,34	0,345	0,58	0,584	0,587	0,665	0,683	0,666
2109_Peak_BL1 (Abs.cm-1/0.1mm)	0,03	0,031	0,035	0,041	0,044	0,043	0,051	0,052	0,053	0,063	0,063	0,064	0,096	0,097	0,097	0,106	0,107	0,105
2109_Peak_BL2 (Abs.cm-1/0.1mm)	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009
1800-600_Area (Abs.cm-1/0.1mm)	526,409	519,382	551,147	618,996	619,203	613,668	680,153	685,521	683,664	762,683	742,323	753,972	921,213	926,578	931,072	995,546	1004,552	989,845
1800-600_Area_BL1 (Abs.cm-1/0.1mm)	497,411	496,751	510,236	569,364	562,16	559,509	567,967	564,66	561,803	596,111	590,888	594,961	691,076	693,321	690,388	722,239	720,094	712,911
1800-600_Area_BL2 (Abs.cm-1/0.1mm)	486,152	486,462	483,968	521,465	515,613	517,548	510,916	511,311	507,192	516,161	507,551	514,805	530,052	535,305	530,654	541,914	537,811	531,341
4000-2500_Area (Abs.cm-1/0.1 mm)	1096,747	1092,724	1166,741	1215,01	1207,097	1204,974	1448,957	1456,573	1467,194	1633,906	1609,164	1621,739	2012,222	2106,797	2099,894	2229,032	2246,246	2204,657
4000-2500_Area_BL1 (Abs.cm-1/0.1 mm)	953,707	958,951	956,481	923,298	904,764	917,435	1033,112	1037,189	1038,312	1062,41	1051,446	1055,27	1077,136	1165,986	1155,592	1161,931	1151,394	1137,358
4000-2500_Area_BL2 (Abs.cm-1/0.1 mm)	807,214	811,359	806,327	754,542	716,197	715,621	792,748	791,587	780,448	769,527	757,341	758,163	633,999	721,711	714,103	676,155	659,281	662,415
4000-3200_Area (Abs.cm-1/0.1 mm)	150,801	148,23	191,595	249,545	269,778	270,009	368,65	375,16	386,708	490,645	486,965	494,746	796,845	799,429	800,291	897,298	911,902	891,831
4000-3200_Area_BL1 (Abs.cm-1/0.1 mm)	19,09	18,644	18,543	18,026	17,936	19,322	21,973	23,383	25,548	31,154	30,672	32,759	61,581	60,583	60,101	69,702	71,885	68,305
4000-3200_Area_BL2 (Abs.cm-1/0.1 mm)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1850-1550_Area (Abs.cm-1/0.1 mm)	76,672	74,462	86,348	104,298	104,694	102,307	128,666	129,165	130,48	154,677	151,804	152,967	210,842	211,612	212,514	232,954	237,616	233,434
1850-1550_Area_BL1 (Abs.cm-1/0.1 mm)	63,01	62,968	61,606	65,581	65,76	65,776	70,198	70,179	70,125	70,763	70,306	70,209	69,342	69,182	69,187	69,355	69,266	69,409
1850-1550_Area_BL2 (Abs.cm-1/0.1 mm)	0	0,105	0,671	4,902	4,652	4,593	7,837	7,676	7,696	9,104	9,223	9,064	12,323	12,194	12,297	12,853	12,925	13,018
1350-950_Area (Abs.cm-1/0.1 mm)	184,572	182,312	192,15	208,969	209,809	208,323	237,724	238,936	240,146	264,942	261,283	262,508	319,092	319,862	320,875	342,378	346,974	343,382

1350-950_Area_BL1 (Abs.cm-1/0.1 mm)	128,118	128,92	130,411	141,157	140,753	140,353	151,268	150,936	151,05	158,592	157,944	157,892	177,977	178,424	178,57	184,425	185,099	184,581
1350-950_Area_BL2 (Abs.cm-1/0.1 mm)	52,432	53,031	52,166	56,842	56,73	56,987	60,947	60,833	60,842	63,148	63,151	62,83	69,682	69,736	69,821	71,02	70,944	71,313
1672_Peak (Abs.cm-1/0.1 mm)	0,406	0,398	0,435	0,504	0,502	0,495	0,566	0,564	0,567	0,65	0,644	0,648	0,846	0,846	0,848	0,91	0,92	0,908
1672_Peak_BL1 (Abs.cm-1/0.1 mm)	0,406	0,398	0,435	0,504	0,502	0,495	0,566	0,564	0,567	0,65	0,644	0,648	0,846	0,846	0,848	0,91	0,92	0,908
1672_Peak_BL2 (Abs.cm-1/0.1 mm)	0,148	0,148	0,151	0,119	0,133	0,131	0,132	0,125	0,108	0,145	0,109	0,108	0,092	0,113	0,113	0,074	0,094	0,076

Aceite 9407

	46-1	46-2	46-3	100-1	100-2	100-3	124-1	124-2	124-3	166-1	166-2	166-3	225-1	225-2	225-3	244-1	244-2	244-3
Componente	Valor																	
2000-1600_Area (Abs.cm-1/0.1mm)	37,812	37,697	43,617	46,764	64,203	60,948	43,202	45,318	45,9	53,849	56,181	60,159	42,779	42,134	42,285	48,23	55,323	46,333
2000-1600_Area_BL1 (Abs.cm-1/0.1mm)	62,848	63,194	62,559	68,517	70,096	67,617	71,289	71,275	71,105	75,401	75,09	74,289	70,387	70,476	71,056	72,325	70,837	72,71
2000-1600_Area_BL2 (Abs.cm-1/0.1mm)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
900-600_Area (Abs.cm-1/0.1mm)	29,497	30,131	31,362	31,744	39,525	34,484	30,236	31,567	31,478	40,361	41,89	43,377	27,314	26,791	27,347	32,526	32,8	31,726
900-600_Area_BL1 (Abs.cm-1/0.1mm)	48,245	49,225	45,547	48,033	43,939	39,478	51,269	51,004	50,353	56,499	56,051	53,958	47,988	48,015	48,892	50,569	44,418	51,477
900-600_Area_BL2 (Abs.cm-1/0.1mm)	13,078	13,064	13,05	10,195	10,765	11,13	11,053	10,913	10,585	9,274	8,483	5,241	9,184	9,781	9,373	7,418	7,636	7,733
1569_Peak (Abs.cm-1/0.1mm)	5	5	4,237	3,37	3,256	3,243	5	5	4,288	3,06	3,11	3,12	5	5	5	3,189	3,197	3,262
1569_Peak_BL1 (Abs.cm-1/0.1mm)	5,063	5,064	4,285	3,424	3,27	3,259	5,07	5,065	4,351	3,114	3,157	3,155	5,069	5,071	5,072	3,249	3,235	3,328
1569_Peak_BL2 (Abs.cm-1/0.1mm)	4,761	4,759	3,987	3,101	2,941	2,945	4,739	4,734	4,02	2,767	2,812	2,807	4,755	4,755	4,754	2,917	2,916	2,994
2109_Peak	0	0	0	0	0	0,002	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2109_Peak_BL1 (Abs.cm-1/0.1mm)	0,019	0,018	0,02	0,019	0,013	0,018	0,017	0,018	0,018	0,018	0,018	0,02	0,015	0,016	0,015	0,018	0,022	0,017

2109_Peak_BL2 (Abs.cm-1/0.1mm)	0,01	0,01	0,01	0,01	0,009	0,01	0,009	0,009	0,009	0,009	0,01	0,009	0,008	0,008	0,009	0,009	0,009	0,009
1800-600_Area (Abs.cm-1/0.1mm)	471,672	471,689	480,378	486,511	531,636	510,136	495,678	493,818	492,041	520,093	525,539	533,278	475,64	473,721	474,152	483,688	491,484	481,692
1800-600_Area_BL1 (Abs.cm-1/0.1mm)	540,928	541,994	531,782	545,834	539,929	524,666	572,706	564,8	560,949	576,649	574,815	569,511	551,867	552,316	553,662	549,793	533,645	554,428
1800-600_Area_BL2 (Abs.cm-1/0.1mm)	508,118	508,415	505,356	511,573	522,155	510,894	529,551	522,496	520,749	525,725	522,278	524,721	508,383	509,287	508,479	503,966	501,009	506,502
4000-2500_Area (Abs.cm-1/0.1 mm)	856,205	842,99	876,003	876,426	900,718	903,304	759,243	813,708	850,695	827,821	833,628	874,909	817,934	811,997	809,962	810,457	883,553	830,149
4000-2500_Area_BL1 (Abs.cm-1/0.1 mm)	900,392	891,87	896,77	910,071	898,485	910,403	828,06	868,926	900,101	874,362	862,771	876,891	887,105	878,092	888,144	854,861	884,714	885,639
4000-2500_Area_BL2 (Abs.cm-1/0.1 mm)	823,041	820,814	821,487	838,466	821,8	832,156	758,78	800,73	831,418	802,639	793,352	794,573	822,387	815,627	822,386	784,488	791,045	818,789
4000-3200_Area (Abs.cm-1/0.1 mm)	5,156	0	15,988	4,25	23,088	17,344	0	0	0	0,218	8,692	33,656	0	0	0	1,473	43,869	0
4000-3200_Area_BL1 (Abs.cm-1/0.1 mm)	19,368	19,533	19,536	19,663	18,545	21,132	22,876	24,486	22,952	25,047	24,24	23,173	22,288	21,654	22,113	22,562	21,362	22,618
4000-3200_Area_BL2 (Abs.cm-1/0.1 mm)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1850-1550_Area (Abs.cm-1/0.1 mm)	54,013	54,081	58,214	62,314	75,953	72,463	60,57	62,164	62,513	69,81	71,45	74,101	59,424	58,991	59,336	64,721	69,37	63,487
1850-1550_Area_BL1 (Abs.cm-1/0.1 mm)	72,761	73,175	72,399	78,603	80,367	77,456	81,602	81,601	81,388	85,948	85,61	84,682	80,097	80,215	80,881	82,764	80,988	83,238
1850-1550_Area_BL2 (Abs.cm-1/0.1 mm)	0,764	0,942	0,768	5,549	2,946	6,212	6,691	7,861	7,836	8,809	7,193	7,279	11,819	11,689	11,293	9,102	9,84	9,14
1350-950_Area (Abs.cm-1/0.1 mm)	167,038	167,829	170,871	178,824	195,645	186,823	178,328	180,179	180,754	195,252	196,686	198,913	169,363	169,19	170,378	181,047	183,19	180,542
1350-950_Area_BL1 (Abs.cm-1/0.1 mm)	129,993	129,955	131,099	139,74	143,729	142,747	142,596	142,906	143,262	148,941	148,588	148,648	139,473	139,988	140,373	146,315	147,636	146,98
1350-950_Area_BL2 (Abs.cm-1/0.1 mm)	56,579	56,505	56,423	63,315	64,137	63,222	66,571	68,62	68,972	72,775	72,246	72,008	68,541	68,711	68,902	68,687	68,429	69,302
1672_Peak (Abs.cm-1/0.1 mm)	0,343	0,342	0,356	0,373	0,416	0,406	0,388	0,392	0,39	0,402	0,405	0,415	0,409	0,406	0,407	0,425	0,439	0,42
1672_Peak_BL1 (Abs.cm-1/0.1 mm)	0,343	0,342	0,356	0,373	0,416	0,406	0,388	0,392	0,39	0,402	0,405	0,415	0,409	0,406	0,407	0,425	0,439	0,42
1672_Peak_BL2 (Abs.cm-1/0.1 mm)	0,183	0,192	0,195	0,201	0,206	0,198	0,191	0,198	0,196	0,171	0,161	0,169	0,219	0,23	0,228	0,224	0,209	0,221

Aceite 9408

	9-1	9-2	9-3	58-1	58-2	58-3	110-1	110-2	110-3	167-1	167-2	167-3	145-1	245-2	245-3	257-1	257-2	257-3
Componente	Valor																	
2000-1600_Area (Abs.cm-1/0.1mm)	41,451	36,515	45,038	43,259	46,939	50,094	36,944	53,83	42,06	56,017	58,059	56,868	45,866	44,359	48,042	45,392	44,826	43,918
2000-1600_Area_BL1 (Abs.cm-1/0.1mm)	55,35	56,678	55,441	58,449	57,724	57,402	65,258	62,953	64,5	69,705	69,381	69,969	72,26	72,325	72,28	72,367	72,56	72,417
2000-1600_Area_BL2 (Abs.cm-1/0.1mm)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
900-600_Area (Abs.cm-1/0.1mm)	32,546	32,301	33,358	32,425	33,623	34,358	30,708	34,528	32,287	42,199	42,759	43,224	32,835	32,251	33,978	31,855	31,748	31,027
900-600_Area_BL1 (Abs.cm-1/0.1mm)	42,954	47,4	41,147	43,8	41,699	39,83	51,911	41,36	49,09	52,448	51,237	53,034	52,6	53,193	52,128	52,054	52,516	52,367
900-600_Area_BL2 (Abs.cm-1/0.1mm)	12,815	12,74	13,098	12,353	12,18	12,348	12,084	11,521	10,989	10,128	10,862	13,294	8,628	8,043	8,202	8,834	8,19	8,346
1569_Peak (Abs.cm-1/0.1mm)	3,691	3,503	3,522	5	5	5	5	5	3,641	5	3,321	5	3,22	3,127	3,217	3,262	3,313	3,218
1569_Peak_BL1 (Abs.cm-1/0.1mm)	3,726	3,553	3,548	5,038	5,027	5,018	5,071	5,023	3,697	5,034	3,349	5,033	3,286	3,197	3,277	3,33	3,383	3,289
1569_Peak_BL2 (Abs.cm-1/0.1mm)	3,445	3,265	3,268	4,744	4,738	4,731	4,748	4,716	3,381	4,694	3,018	4,697	2,951	2,863	2,942	2,993	3,046	2,955
2109_Peak	0	0	0	0	0	0,004	0	0,001	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2109_Peak_BL1 (Abs.cm-1/0.1mm)	0,025	0,02	0,024	0,02	0,022	0,023	0,018	0,023	0,02	0,021	0,022	0,02	0,016	0,016	0,016	0,016	0,016	0,017
2109_Peak_BL2 (Abs.cm-1/0.1mm)	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,009	0,01	0,01	0,009	0,01	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009
1800-600_Area (Abs.cm-1/0.1mm)	459,485	453,61	465,678	465,97	472,312	478,93	469,129	496,294	472,741	525,954	520,551	526,155	481,289	477,949	487,127	482,082	483,217	476,932
1800-600_Area_BL1 (Abs.cm-1/0.1mm)	497,285	508,641	492,539	505,911	499,982	496,237	547,242	519,256	534,185	561,551	549,176	558,694	553,756	555,049	552,79	556,171	559,785	555,582
1800-600_Area_BL2 (Abs.cm-1/0.1mm)	474,905	477,35	475,052	482,761	481,954	482,309	504,554	500,886	496,022	517,897	507,026	513,485	505,016	504,844	505,375	509,144	511,183	508,35
4000-2500_Area (Abs.cm-1/0.1 mm)	929,09	861	918,055	891,507	896,718	895,521	826,408	931,403	888,268	865,061	886,464	870,135	821,071	810,173	809,096	824,484	815,596	820,638
4000-2500_Area_BL1 (Abs.cm-1/0.1 mm)	919,695	885,878	898,676	898,252	882,305	868,158	895,602	907,71	921,122	865,027	875,531	868,49	892,912	882,451	879,072	893,29	885,776	889,713

4000-2500_Area_BL2 (Abs.cm-1/0.1 mm)	817,575	819,294	828,289	825,671	814,917	806,488	825,415	829,181	841,826	785,417	786,343	787,916	820,108	813,261	801,909	823,079	816,575	822,161
4000-3200_Area (Abs.cm-1/0.1 mm)	58,854	13,944	44,998	23,354	35,03	36,943	0	46,221	15,698	34,071	47,001	35,567	0	0	0	0	0	0
4000-3200_Area_BL1 (Abs.cm-1/0.1 mm)	22,353	25,433	25,26	21,544	22,657	22,345	24,258	24,28	23,116	23,783	22,549	24,794	26,602	25,887	27,609	23,342	23,332	23,736
4000-3200_Area_BL2 (Abs.cm-1/0.1 mm)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1850-1550_Area (Abs.cm-1/0.1 mm)	54,595	51,474	57,283	56,864	59,341	61,494	54,205	65,78	57,685	69,6	70,967	70,275	62,869	61,787	64,475	62,507	62,235	61,423
1850-1550_Area_BL1 (Abs.cm-1/0.1 mm)	65,003	66,573	65,073	68,239	67,417	66,967	75,407	72,611	74,488	79,85	79,446	80,086	82,634	82,729	82,625	82,706	83,004	82,764
1850-1550_Area_BL2 (Abs.cm-1/0.1 mm)	0	0	0	0	0	0	2,767	2,531	2,469	5,193	4,59	4,414	9,174	8,406	9,516	9,339	9,361	9,368
1350-950_Area (Abs.cm-1/0.1 mm)	159,252	158,063	161,693	160,687	162,739	164,366	167,01	176,031	169,952	189,296	190,651	190,5	180,324	179,303	182,144	181,415	182,584	179,934
1350-950_Area_BL1 (Abs.cm-1/0.1 mm)	120,135	119,482	121,098	122,009	122,025	122,823	130,674	133,682	131,599	139,872	139,774	139,965	143,88	143,872	144,103	145,021	146,72	144,83
1350-950_Area_BL2 (Abs.cm-1/0.1 mm)	45,031	45,332	45,137	46,46	46,161	46,413	56,518	56,291	56,304	62,675	64,874	62,721	67,923	68,104	67,974	69,265	70,676	69,157
1672_Peak (Abs.cm-1/0.1 mm)	0,356	0,345	0,365	0,365	0,374	0,379	0,354	0,388	0,364	0,394	0,398	0,397	0,404	0,402	0,408	0,407	0,406	0,404
1672_Peak_BL1 (Abs.cm-1/0.1 mm)	0,356	0,345	0,365	0,365	0,374	0,379	0,354	0,388	0,364	0,394	0,398	0,397	0,404	0,402	0,408	0,407	0,406	0,404
1672_Peak_BL2 (Abs.cm-1/0.1 mm)	0,221	0,222	0,224	0,22	0,225	0,226	0,186	0,209	0,204	0,184	0,18	0,19	0,231	0,228	0,232	0,228	0,227	0,227