

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA
Departamento de Máquinas y Motores Térmicos



**PROGRAMA DE DOCTORADO EN SISTEMAS
PROPULSIVOS EN MEDIOS DE TRANSPORTE**

TESIS DOCTORAL

*Contribución al desarrollo y mejora para la cuantificación
de la degradación en aceites lubricantes usados de MCIA a
través de la técnica de espectrometría infrarroja por
transformada de Fourier (FT-IR)*

Autor:

D. Yesid Antonio Gómez Estrada

Director:

Dr. D. Bernardo Tormos Martínez

Valencia, Febrero de 2013

Capítulo 1

Introducción

Índice

1.1	<i>Introducción</i>	21
1.2	<i>Objetivos y alcances de la tesis</i>	23
1.3	<i>Justificación de la tesis</i>	25
1.4	<i>Planteamiento de la tesis</i>	25
1.5	<i>Referencias</i>	27

1.1 Introducción

El análisis de aceite, como una de las herramientas dentro del mantenimiento predictivo, permite obtener una indicación precisa del estado de un sistema lubricado y en concreto de un motor de combustión interna alternativo (MCIA) sin necesidad de que éste se encuentre fuera de servicio [1]. A través de esta técnica se pueden evaluar distintos parámetros como son la oxidación, nitración, viscosidad, metales de desgaste, conteo de partículas, número total ácido (TAN), número total básico (TBN), contenido de agua, materia carbonosa, sulfatación, contaminación de glicol, agotamiento de aditivos y dilución (gasolina - gasóleo) entre otros, los cuales están relacionados con unas determinadas técnicas analíticas. Dicha información permite correlacionar y predecir potenciales fallos del motor y garantizar que los aceites lubricantes sean cambiados sólo cuando es necesario, por lo general cuando algún parámetro crítico esté fuera de especificaciones.

Dentro de los parámetros críticos en los aceites lubricantes de MCIA están aquellos relacionados con la degradación oxidativa del aceite, ya que desencadenan una variedad de reacciones que aceleran de manera exponencial la reducción de su vida útil. Los MCIA son verdaderos reactores químicos, donde el lubricante está sometido a condiciones muy severas de operación, tales como la temperatura, presencia de gases de combustión y material contaminante dentro del mismo sistema, iniciando con ello un severo proceso de degradación oxidativa del aceite. Este proceso sufre una aceleración considerable por la presencia de algunos metales como el cobre y de algunos compuestos oxidados del aceite, los cuales actúan como catalizadores muy activos en este proceso de degradación, pudiendo ocasionar un mal funcionamiento del motor. De igual manera la degradación esta correlacionada por la presencia de un alto factor de estrés del aceite (OSF) [2-4], que ha sido una medida utilizada en este trabajo para comparar las distintas configuraciones de los motores

estudiados y que relaciona distintas variables de diseño y operación como son: potencia del motor, cilindrada del motor, volumen del cárter y periodo de cambio del aceite.

Para monitorizar la degradación oxidativa en MCIa resulta prioritario cuantificar variables tales como la oxidación, nitración, TAN, TBN, desgaste de metales, paquetes de aditivos antioxidantes y antidesgaste para valorar el estado del aceite lubricante.

Durante el desarrollo de la presente tesis son estudiadas y utilizadas fundamentalmente tres técnicas analíticas para el estudio de los parámetros presentados previamente, a excepción de la medida de los metales de desgaste: La espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR), para cuantificar los niveles de oxidación, nitración y paquetes de aditivos [5, 6], la voltamperometría lineal de barrido, para medir el agotamiento de los paquetes aditivos antioxidantes y la potenciometría, para llevar a cabo la medida de los niveles de TAN y TBN. El desgaste de los metales es cuantificado a través de la técnica de espectroscopía de emisión atómica por plasma de acoplamiento inductivo ICP-AES, estando fuera del alcance de esta tesis.

Dentro de estas tres técnicas analíticas, se hará especial énfasis en la técnica de FT-IR para el estudio de la degradación de aceites lubricantes de MCIa, la cual ha jugado un papel importante en la obtención de información detallada sobre la composición química del lubricante a lo largo de su vida útil [7-9].

1.2 Objetivos y alcances de la tesis

La presente Tesis Doctoral realiza un estudio sobre la degradación por oxidación en aceites lubricantes usados de MCIA bajo condiciones reales de operación, a través de la medida de distintos parámetros físico-químicos y diferentes técnicas analíticas, que permitan contar con un conocimiento más profundo sobre la evaluación e interpretación de los resultados que se obtienen de este proceso degradativo.

Con el fin de alcanzar este objetivo, se plantean los siguientes objetivos específicos en la presente tesis doctoral:

- Estudiar de manera comparativa el proceso de degradación en MCIA que utilizan como combustible GNC y gasóleo, identificando el comportamiento de los parámetros de oxidación, nitración, paquetes de aditivos antioxidantes, viscosidad, acidez y efectos de los rellenos.
- Aplicar las técnicas de espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR), la voltamperometría, la potenciometría lineal de barrido, a fin de detectar los parámetros que ofrecen una mayor representatividad de la condición actual del aceite lubricante y que permitan establecer una correlación entre sí.
- Evaluar el comportamiento de distintas formulaciones de aceites lubricantes de MCIA que emplean GNC, utilizando como principal herramienta analítica la técnica de FT-IR.
- Evaluar económicamente el impacto de la utilización de formulaciones de mejores calidades y prestaciones.
- Evaluar los efectos de la temperatura y la contaminación por biodiesel en la degradación de aceites lubricantes de MCIA bajo condiciones controladas.

- Identificar las zonas espectrales que presentan una mayor variabilidad frente a los problemas de degradación oxidativa del aceite lubricante.
- Evaluar los efectos del cambio de rangos espectrales sobre la medición de los niveles de oxidación y nitración en aceites lubricantes.
- Obtener una metodología óptima por FT-IR para el análisis de aceites usados en MCIA, que permita cuantificar eficazmente la degradación del aceite lubricante, basada en la potencialidad que ofrece esta técnica analítica.

El trabajo llevado en esta tesis se ha realizado en una flota de transporte urbano que cuenta con 480 autobuses que están equipados con motores GNC y Diesel. Los motores que fueron seleccionados para llevar a cabo el estudio en campo presentaron las mismas condiciones de operación durante todo el estudio y utilizaron en todo momento las formulaciones de aceites recomendadas por sus fabricantes. Durante este estudio, no se llevo un control exhaustivo del desgaste del motor; sin embargo se analizaron a través de la técnica de ICP-AES algunas muestras que fueron tomadas al finalizar el periodo de servicio en motores GNC donde se deberían encontrar los valores más críticos de los distintos metales analizados para estas tipologías de motores. Por esta razón, se propone llevar a cabo en futuros trabajos de investigación el análisis de los metales de desgaste para todas las muestras como parte fundamental y contrastar con los resultados obtenidos a través de la técnica de FT-IR.

1.3 Justificación de la tesis

El estudio de la degradación de los aceites lubricantes de MCIA es uno de los principales temas de interés durante los últimos años y sobre todo en flotas de transporte urbano, donde la implementación de planes de mantenimiento predictivo utilizando la herramienta de análisis de aceites tiene una mayor repercusión desde el punto de vista de los costes de mantenimiento. Esta herramienta permite monitorizar la condición del estado del aceite lubricante en servicio y diagnosticar el estado del motor. Resulta ampliamente conocida y contrastada la ventaja que ofrece el mantenimiento predictivo frente al clásico mantenimiento correctivo / preventivo, por su mayor eficiencia y flexibilidad.

La técnica de FT-IR tiene un gran potencial dentro del campo del análisis de aceites debido a su rapidez de respuesta, la facilidad de uso y coste de los ensayos, así como el volumen de información tanto a nivel cualitativo como cuantitativo, permitiendo tener un amplio conocimiento del estado real del lubricante y evaluar con gran precisión la degradación a que puede estar expuesto el motor [10, 11]. Además de su gran potencial, existe un amplio margen de mejora y profundización en esta técnica analítica, permitiendo llevar a cabo futuros trabajos de investigación en esta línea.

1.4 Planteamiento de la tesis

Esta tesis consta de cuatro partes, a saber:

La primera parte de la tesis muestra una breve introducción al análisis de aceite como herramienta fundamental en el campo de los MCIA para el monitorizado de los mismos, los objetivos, alcances y planteamiento de la investigación.

Durante la segunda parte de la tesis se hace un estudio de los aspectos fundamentales asociados a la degradación en aceites lubricantes de MCIA como son sus causas, efectos y mecanismos de reacción, entre otros aspectos.

La tercera parte se centrará en las características y fundamentos de las principales técnicas analíticas dentro del campo de análisis de aceite para el estudio de la degradación en lubricantes de MCIA, como son la técnica de FT-IR, la voltamperometría lineal de barrido y la potenciometría, utilizadas para la medida de aspectos intrínsecos de la degradación de un lubricante en este tipo de motores como los niveles de oxidación, nitración, agotamiento de los aditivos antioxidantes, reserva básica y nivel de acidez, los cuales son parámetros esenciales en el estudio.

La cuarta parte se centra en la medida de la degradación en aceites lubricantes usados de MCIA a través de la técnica de FT-IR, llegando a plantear una metodología de trabajo propia e identificando zonas espectrales específicas para la cuantificación de potenciales problemas de degradación, permitiendo obtener una medida bastante fiable de este tipo de problemática en aceites lubricantes usados para MCIA.

La parte final de la tesis, muestra en detalle los trabajos en campo y laboratorio que fueron llevados a cabo para el estudio de la degradación de aceites lubricantes en motores Diesel y GNC durante un tiempo aproximado de 24 meses, así como la utilización de varias formulaciones de aceites lubricantes y procesos degradativos bajo condiciones controladas, los cuales permitieron llevar a cabo la evaluación de diferentes procedimientos de medida a través de la técnica de FT-IR entre otras.

1.5 Referencias

- [1] Tormos, B. (2002). Tesis Doctoral: Contribución al diagnóstico de motores Diesel basado en el análisis del lubricante usado. Universidad Politécnica de Valencia.
- [2] Dowson, D., Priest, M., Dalmaz, G. & Lubrecht, A. (2005). *Life Cycle Tribology*, 1st edition, Leeds, West Yorkshire: Elsevier.
- [3] Taylor, R., Mainwaring, R. & Mortier, R. (2005). Engine Lubricant Trends Since 1990. *Journal of Engineering Tribology*, CCXIX (5), 331-346.
- [4] Macián, V., Tormos, B., Salavert, J. & Gómez, Y. (2010). Comparative Study of Engine Oil Performance on CNG/Diesel Engines on an Urban Transport Fleet. West Conshohocken, PA: SAE Technical Paper 2010-01-2100.
- [5] Powell, J. & Compton, D. (1993). Automated FTIR Spectrometry for Monitoring Hydrocarbon-Based Engine Oils. *Lubrication Engineering*, 49, 3, pp. 233-239.
- [6] Toms, A., & Powell, J., "Molecular Analysis of Lubricants by FT-IR Spectrometry," *PIPM Technology*, X, 4, August 1997, pp. 58-64.
- [7] Coates, J. & Setti, L. (1983). Condition monitoring of crankcase oils using computer aided infrared spectroscopy. West Conshohocken, PA: SAE Technical Paper 831681.
- [8] Stadtmiller, W.H. & Smith, A.N. (1986). Infrared spectroscopy as a tool for monitoring oil degradation. *Aspects of Lubricant Oxidation. Petroleum Products, Lubricants, and Fossil Fuels Collection*. pp. 57-78.

[9] Toms, A. (1994). A Preliminary Report on the Evaluation of FTIR for Lubricant Condition and Contamination Determination in Support of Machinery Condition Monitoring. I. Synthetic Lubricants. Condition Monitoring. Swansea, UK: Pineridge Press, pp. 520-531.

[10] Toms, A. (1994). Fourier transform infrared (FT-IR) Final Report Technical Support Center - Joint Oil Analysis Program, JOAP-TSC-95-01 Bio-Rad FTS7, Pensacola, FL: Squalls, M.

[11] Toms, L. A & Toms, A. M. (2008). Machinery Oil Analysis: Methods, Automation & Benefits, 3rd edition, STLE.

Capítulo 2

*Degradación de Aceites
Lubricantes de MCIA*

Índice

2.1	<i>Introducción</i>	35
2.2	<i>Variables que afectan a la degradación</i>	35
2.2.1	<i>Oxidación</i>	35
2.2.2	<i>Nitración</i>	54
2.2.3	<i>Contaminación</i>	56
2.3	<i>Referencias</i>	66

Índice de Figuras

<i>Figura 2 - 1: Tipo de oxidación en el motor</i>	<i>37</i>
<i>Figura 2 - 2: Aditivos antioxidantes tipo fenólico.....</i>	<i>49</i>
<i>Figura 2 - 3: Aditivos antioxidantes tipo amínico (feonotiazina)</i>	<i>50</i>
<i>Figura 2 - 4: Aditivos antioxidantes tipo fosfatos orgánicos.....</i>	<i>50</i>
<i>Figura 2 - 5: Aditivos antioxidantes ZDDP</i>	<i>50</i>
<i>Figura 2 - 6: Aditivo antioxidante a base de azufre (Dibenzyl Sulfide).....</i>	<i>51</i>
<i>Figura 2 - 7: Aditivo antioxidante a base de azufre (Dialkylphenol Sulfide)</i>	<i>51</i>
<i>Figura 2 - 8: Aditivo antioxidante a base de fosforo (Triaryl Phosphate)</i>	<i>51</i>
<i>Figura 2 - 9: Aditivo antioxidante a base de fosforo (Aryl diacid Phosphate).....</i>	<i>52</i>
<i>Figura 2 - 10: Aditivo antioxidante a base de fosforo (Triaryl Phosphite)</i>	<i>52</i>

Índice de Tablas

<i>Tabla 2 - 1: Resistencia frente a la oxidación de los compuestos orgánicos.....</i>	<i>48</i>
<i>Tabla 2 - 2: Propiedades de los distintos tipos de hidrocarburos.....</i>	<i>49</i>
<i>Tabla 2 - 3: Origen de Partículas Metálicas en el Motor</i>	<i>64</i>
<i>Tabla 2 - 4: Límites de las principales propiedades y presencia de desgaste en un MCIA dado por fabricantes</i>	<i>65</i>

2.1 Introducción

Las condiciones de operación de los MCIA presentan características muy particulares que afectan la degradación de los aceites lubricantes debido a las exigentes condiciones de temperatura, presencia de gases de combustión, metales, productos ácidos provenientes de su misma descomposición entre otros. Estas condiciones hacen sin lugar a duda, que esta aplicación sea una de las más problemáticas a las que se puede someter un aceite lubricante.

La degradación de los aceites podemos definirla como el proceso por el cual se va reduciendo la capacidad del aceite para cumplir sus funciones básicas tales como: la lubricación, la refrigeración, la limpieza, la protección y el sellado. Factores como la oxidación, la nitración, temperatura, contaminación, grandes velocidades de cizallamiento, ambientes corrosivos, pérdidas de los paquetes aditivos, etc., favorecen el incremento de la velocidad de la degradación del aceite lubricante.

El presente capítulo se centrará en el estudio de los parámetros principales que afectan el proceso de degradación del aceite lubricante en MCIA como son la oxidación, nitración y la contaminación.

2.2 Variables que afectan a la degradación

2.2.1 Oxidación

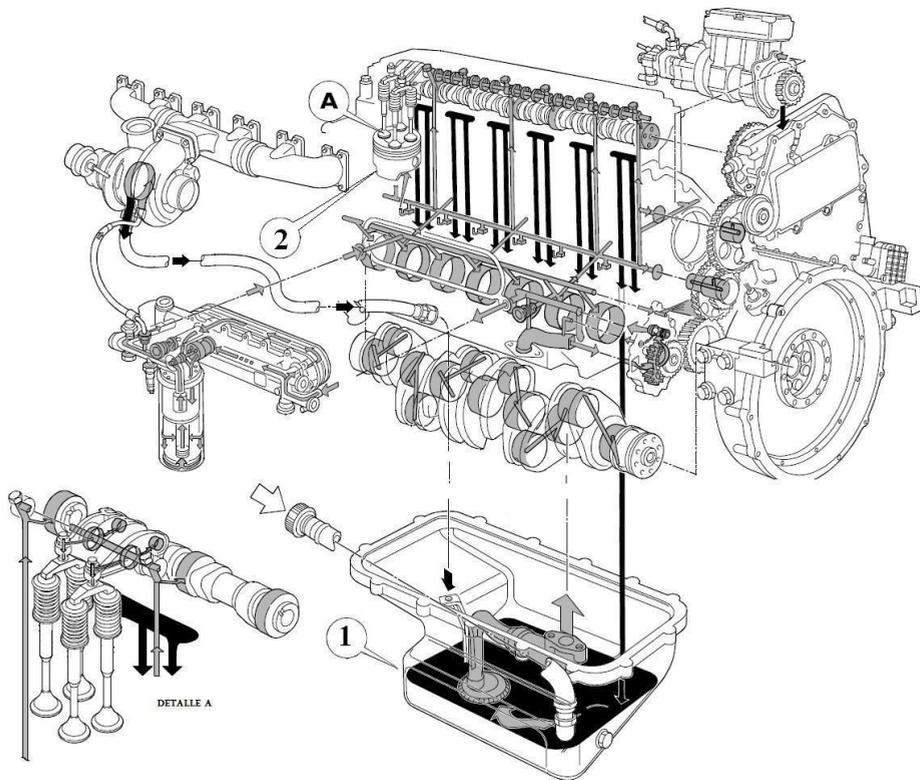
La oxidación es una reacción química que produce un cambio en la estructura molecular del aceite lubricante al ponerse en contacto con un elemento oxidante, cuya reacción es considerada como la más predominante en los aceites lubricantes de motores de

combustión interna (MCIA). Esta reacción química trae consigo la formación de productos ácidos (óxidos e hidroperóxidos) que posteriormente desencadenan una serie de reacciones químicas como el ataque a componentes metálicos, la formación de compuestos poliméricos que conducen a la formación de lodos, lacas, barnices, y en general, depósitos en el motor.

Este proceso de degradación oxidativa del aceite lubricante estará sometido a reacciones de oxidación y reducción, también conocidas como reacciones redox. Las reacciones redox son básicamente las reacciones de transferencia de electrones, las cuales se llevan a cabo entre un conjunto de elementos químicos, uno oxidante y uno reductor. Para que se dé una reacción de este tipo en cualquier medio debe haber un elemento capaz de ceder electrones y otro que los acepte, además de otros factores que pueden acelerar este proceso como la temperatura de la reacción.

Dentro de un MCIA existen dos zonas bastante diferenciadas: en una se evidencian grandes concentraciones de un elemento oxidante, como el oxígeno y otra en donde se dan condiciones de elevadas temperaturas, las cuales conducen el desarrollo de reacciones de oxidación. El cárter del motor, es el lugar donde existe un gran volumen de oxígeno, y donde se lleva a cabo una de las reacciones de oxidación conocida como "Bulk oxidation" [1] (Figura 2-1), al presentarse básicamente elevadas concentraciones de oxígeno, el cual es uno de los mejores oxidantes que existe debido a su elevada electronegatividad, es decir, es capaz de adquirir una carga negativa con más facilidad, lo que dará lugar a la formación de ácidos fuertes en el momento de oxidar al lubricante; por otra parte, la cámara de combustión es la zona que presenta mayores temperaturas dentro del todo el circuito de lubricación, donde se alcanzan temperaturas promedio del aceite entre 200 °C y 300 °C, llegando a promoverse otro tipo de oxidación del aceite lubricante llamada "Thin film oxidation" [2] (Figura 2-1). Estos tipos de oxidación, son sin lugar a dudas más evidentes en aceites lubricantes de motor, que en otro tipo de

aplicaciones, al encontrarse el aceite en condiciones de operación mucho más severas.



1. Bulk Oxidation; 2. Thin Film Oxidation

Figura 2 - 1: Tipo de oxidación en el motor.

Además de estos dos factores (presencia de oxígeno y elevadas temperaturas) existen otros factores que afectan de una u otra manera el proceso de degradación oxidativa del aceite, como es el caso de las partículas metálicas que pueden estar presentes en el seno del lubricante, entre las que se destacan: el cobre, compuestos ferrosos, además de materias extrañas y otros productos de la oxidación, que hacen de este proceso el mayor problema de la degradación del aceite lubricante de MCI.

Causas del proceso de oxidación

La principal variable que afecta este proceso es la presencia de oxígeno en el interior del circuito de lubricante que reacciona de forma lenta a temperatura ambiental, pero que a medida que la temperatura del aceite se incrementa ocasiona un aumento de la velocidad de reacción de oxidación.

La temperatura es sin lugar a dudas la otra variable más importante que afecta este proceso bajo dos premisas; la energía de activación, y por otra parte la velocidad de reacción, que están influenciadas de manera directamente proporcional. Esta relación no es lineal, llegándose en algunos casos a duplicar la tasa de oxidación en el aceite lubricante por cada 10 °C de incremento de la temperatura [3].

Cuando los aceites lubricantes están expuestos a altas temperaturas en presencia de oxígeno (aire), el aceite empieza a sufrir un proceso de oxidación en el cual las cadenas de hidrocarburos que están en el aceite reaccionan con el oxígeno para formar entre otras sustancias derivados de ácidos orgánicos tales como aldehídos y cetonas en mayores concentraciones y ésteres en concentraciones más bajas. Por otra parte, atendiendo a los diferentes tipos de combustión (ciclos termodinámicos), características de los combustibles, estequiometrías de mezclas, se llegan a producir mayores tasas de degradación en algunas aplicaciones como son los aceites de motor para vehículos GNC como se ha podido evidenciar de manera experimental en varios estudios [4-6].

Todos estos productos del proceso de oxidación llegan a producir cambios muy significativos dentro del espectro del aceite lubricante cuando éste es analizado en el infrarrojo medio, presentando variaciones de absorbancia en la zona comprendida entre 1.800 cm^{-1} y 1.670 cm^{-1} [7]. Si bien es cierto que estos productos provenientes de la reacción de oxidación del aceite son propios de este proceso degradativo, la medida de dichos productos para evaluar el estado del aceite, puede

verse afectada por la presencia de otros compuestos que ocasionen vibraciones en la misma frecuencia. Tal es el caso por ejemplo de la dilución por combustible, cuando el tipo de motor utiliza mezclas de biodiesel, las cuales se caracterizan por presentar compuestos de tipo éster dentro de su estructura. Los problemas de dilución por combustible se han estudiado durante mucho tiempo por diferentes metodologías de medición tales como: cromatografía de gases (GC), punto de inflamación, espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR), Fuel sniffer o variaciones de la viscosidad cinemática [8-11].

En el campo de la automoción, los combustibles fósiles convencionales se caracterizan por tener dentro de sus estructuras una gran variedad de compuestos alifáticos ramificados, compuestos aromáticos y muchos otros compuestos orgánicos de estructuras muy parecidas a las bases lubricantes, los cuales no presentan efectos o cambios significativos en el rango espectral donde son cuantificados los efectos de la oxidación de los aceites lubricantes. Estos compuestos aromáticos, por el contrario, presentan frecuencias de vibración muy características a raíz de los átomos de hidrógeno adyacentes en un anillo aromático para-sustituido, en los rangos espectrales entre 815 cm^{-1} y 745 cm^{-1} , los cuales son utilizados para identificar los problemas típicos de dilución por combustibles como la gasolina y el gasóleo [12]. Cuando un combustible de este tipo presenta concentraciones muy bajas en compuestos aromáticos, la detección de los problemas de dilución por FT-IR puede ser una tarea muy complicada de realizar, por lo que se acude a otro tipo de técnica como las mencionadas anteriormente.

Sin embargo, esta situación se ve alterada cuando se empiezan a incorporar compuestos a estos combustibles que presentan frecuencias de vibración en otras zonas dentro del rango espectral, especialmente aquellos que poseen compuestos de tipo éster como es el caso de los biodiesel. Hoy en día, en el

caso de Europa, según normativa se permite hasta un máximo de un 7% v/v de biodiesel en el gasóleo comercial sin indicarlo específicamente [13]. Los ésteres, como es sabido, presentan frecuencias de vibración en la región del espectro situada aproximadamente a 1.745 cm^{-1} , presentando grandes efectos en la cuantificación del nivel de oxidación frente a un potencial problema de dilución en motores Diesel, utilizando un biodiesel. Este efecto será más grave en función del mayor grado de mezclas de biodiesel en el combustible, pero por el contrario, hace de la metodología de FT-IR, una herramienta muy poderosa para detectar este tipo de problemas.

Consecuencias del proceso de oxidación

La oxidación del aceite provoca cambios en sus propiedades fundamentales, tanto físicas como químicas que pueden ser en algunos casos cuantificables de manera directa o indirecta. Algunos de estas alteraciones son las siguientes:

Acidez: Incremento de la acidez del aceite debido a los productos ácidos que se forman en el proceso de óxido - reducción del aceite [14]; los cuales hacen que el aceite lubricante se vuelva más agresivo con las superficies metálicas, modificando su capacidad de formar una película de lubricación, lo que conduce a un mayor potencial de desgaste del motor. Suelen ser medidos mediante un parámetro como el TAN, a través de un estándar bastante normalizado y conocido como el ASTM D 664 [15]. En paralelo a este aumento de la acidez se presenta una caída de la alcalinidad valorada por el TBN, que usualmente es medido por medio del estándar ASTM D 2896 [16], el cual podría utilizarse como una medida indirecta de esta alteración.

Viscosidad: La oxidación del aceite lubricante produce un incremento de la viscosidad del mismo como consecuencia del fenómeno de polimerización al ser sometido éste a altas temperaturas [17]. Dependiendo del tipo de aplicación en MCI,

se observan comportamientos diferentes en relación a esta variable, evidenciándose de una manera mas clara el efecto de cizallamiento (lo que se traduce en una caída de la viscosidad) en motores Diesel que en motores GNC como se ha podido estudiar en varios trabajos [5].

Metales de desgaste: Estos productos ácidos que se generan como consecuencia del proceso de oxidación producen corrosión (por ejemplo, pitting) lo cual aumenta el desgaste en las superficies internas del motor como pueden ser los cojinetes, los cuales al estar fabricados o recubiertos con metales blandos (como el caso del cobre) son fácilmente atacados por estos productos ácidos. Tanto los metales de desgaste como aquellos que están presentes en el aceite como parte de los paquetes de aditivos, son cuantificados a través de la técnica de ICP-AES, utilizando distintos estándares como la ASTM D 5185 [18], que es muy conocida y aplicada a nivel mundial. Las partículas metálicas de elementos tales como cobre, hierro y plomo, actúan además como catalizadores de este proceso aumentando la velocidad de oxidación del aceite.

Aditivos: Los aceites lubricantes para MCI A necesitan una base con un alto nivel de estabilidad a la oxidación, combinada con unos paquetes de aditivos que optimicen su resistencia a la oxidación. Estos paquetes de aditivos son los primeros en verse afectados cuando se inicia el proceso de degradación oxidativa del aceite lubricante. Unos de los principales aditivos que disminuyen su concentración son los aditivos antioxidantes, llegando hasta valores inferiores al 10% de su concentración inicial al llegar al periodo de cambio. Estos aditivos están fabricados fundamentalmente a partir de compuestos amínicos y compuestos de tipo fenólico, los cuales presentan buenas propiedades para inhibir la reacción de oxidación. Otros aditivos que presentan propiedades antioxidantes son aquellos a base de zinc y fósforo como es el caso del dialquíl ditiofosfato de zinc (ZDDP). Ésta es una sal órgano metálica, compuesta de zinc, azufre y fósforo. Forma una capa de sulfato de hierro en la superficie de las piezas,

donde el azufre puede actuar para atraer el zinc, dejando tres capas suaves para evitar contacto acero-acero. Un aceite típico para motores Diesel (API CI-4) contiene alrededor de 1.550 ppm de zinc y 1.450 ppm de fósforo, mientras que un aceite formulado solamente para motores gasolina (API SL) normalmente tiene menos, cerca de 1.000 ppm para el zinc y 900 ppm para el fósforo.

Otros aditivos que también se ven afectados por este proceso de oxidación son los aditivos detergentes / dispersantes, los cuales están formulados a base de calcio y magnesio; estos dos aditivos son utilizados para neutralizar los ácidos formados, mantener los contaminantes y lodos en suspensión hasta llegar al filtro, sin dejar que se aglomeren y formen grumos, ni que se adhieran a las superficies metálicas. Cuando más productos ácidos lleguen a formarse por la baja calidad del combustible, la temperatura en el motor o combustión incompleta, más rápido se degradan los detergentes / dispersantes. Ambos aditivos trabajan bien para este propósito, pero el magnesio deja mayores cantidades de cenizas sulfatadas al quemarse, causando problemas de cierre de válvulas y depósitos en el motor. En las aplicaciones de motores a gasolina, es muy importante controlar el nivel de estos aditivos por su probabilidad de formar depósitos.

Molibdeno. Algunos aceites para motores contienen bisulfuro de molibdeno para reducir el desgaste en altas temperaturas y presiones. En estas formulaciones el molibdeno actúa con el ZDDP para proveer la máxima protección posible.

Boro. El Boro es utilizado en algunas formulaciones de aceites sintéticos grupo V actuando como aditivo antidesgaste y modificador de fricción.

Los aditivos presentes en el aceite lubricante son cuantificados a través del estándar ASTM D 5185, aunque en algunos casos es utilizada la técnica de FT-IR para medir estos a través del estándar ASTM E 2412 y otros estándares que han sido desarrollados a partir de esta práctica como es el caso de la ASTM D 7412 y la

ASTM D 7414 [19, 20]. Para todos los casos se debe conocer la concentración inicial de cada aditivo para poder determinar con exactitud su agotamiento.

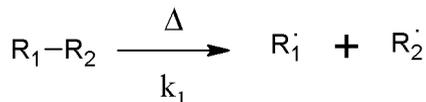
Depósitos carbonosos: estos incrementan en fases avanzadas de la oxidación.

Color del aceite: el proceso de oxidación produce un oscurecimiento del aceite, pasando del tono traslucido a ser totalmente opaco como sucede en mayor proporción en los motores Diesel, por el efecto del hollín (soot). En el caso de los motores GNC el aceite toma un color bastante rojizo al término de su vida útil.

Mecanismos de reacción de la oxidación

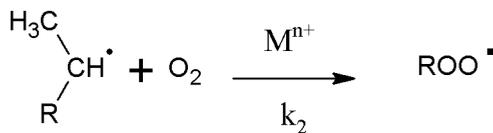
La reacción de oxidación se inicia con la rotura de la molécula para formar radicales libres, lo que se produce cuando se da una transferencia de energía en forma de calor, luz UV, o esfuerzo cortante en las moléculas del hidrocarburo [21]. Este proceso puede verse catalizado por la presencia de algunos iones metálicos y los altos niveles de temperatura a los que es sometido el aceite; de igual manera dicha rotura del enlace R-H para formar dos nuevos radicales está determinada por la fuerza del enlace C - H. Hidrógenos terciarios, o aquellos en la posición alfa a un doble enlace carbono - carbono o anillos aromáticos, son más susceptibles ⁽¹⁾. Esta primera etapa conocida como la etapa de iniciación se podría representar mediante la siguiente reacción química [1]:

¹ Un átomo de carbono primario, es aquel que está unido a un solo carbono adicional; uno secundario, a otros dos; y uno terciario, a tres átomos de carbonos. De igual manera están designados los átomos de hidrógeno, si este está unido a un átomo de carbono primario, secundario o terciario. La posición alfa se refiere al primer átomo (principalmente carbono) unido al grupo funcional. Por extensión, el segundo átomo está en la posición beta, y así consecutivamente.

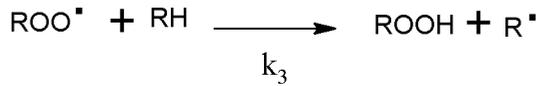


Reacción 2 - 1

La segunda etapa de la oxidación del aceite está identificada por la presencia de oxígeno en ella y es conocida como la etapa de propagación. El oxígeno presente ataca los radicales alquilo en una reacción irreversible y se forman los radicales alquíl peróxidos, los cuales son sustancias que presentan un enlace oxígeno-oxígeno y que contienen el oxígeno en estado de oxidación -1, y que generalmente se comportan como sustancias oxidantes. Esta etapa, al igual que la etapa de iniciación, estará influenciada por la presencia de algunos iones metálicos y los niveles de temperatura que se dan en distintas zonas como la camisa ó alojamientos de los segmentos, donde la película de aceite se ve expuesta a temperaturas del orden de los 200 °C - 300 °C por periodos breves de tiempo. Esta segunda etapa se da de una manera muy rápida; la velocidad de reacción depende de los radicales sustituyentes. La etapa de propagación está dada por una segunda reacción, en la cual se une la molécula de hidrógeno del hidrocarburo al radical alquíl peróxido para formar el hidroperóxido y otro radical alquilo. Por lo general las concentraciones de los radicales alquíl peróxido son mayores que los radicales alquilo por la alta velocidad de reacción con el oxígeno, algo que no sucede con la reacción con el hidrocarburo. Esta etapa se podría representar mediante la siguiente reacción química [1]:



Reacción 2 - 2



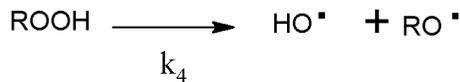
Reacción 2 - 3

Donde:

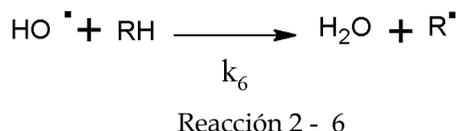
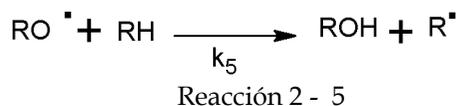
M^{n+}	=	Fe, Cr, Cu, ó Mn.
R^\bullet	=	Radical alquilo.
ROO^\bullet	=	Radical alquil peróxido.
ROOH	=	Radical hidroperóxido.

La tercera etapa dentro del mecanismo de reacción de la oxidación del aceite tiene que ver con la formación de radicales alcóxi e hidróxi. Estos radicales posteriormente reaccionan con otras moléculas de hidrocarburos para formar más radicales alquilo, alcoholes y agua. Los radicales alcóxi secundarios y terciarios pueden formar fácilmente aldehídos y cetonas respectivamente, que son los productos que llegan a obtenerse en mayores concentraciones. También llegan a formarse aunque en menores concentraciones los productos de tipo éster. Los aldehídos y cetonas condensan fácilmente y conducen a la formación de lodos y depósitos de barnices en el motor. Las reacciones que suceden en esta etapa son las siguientes [1]:

Formación de radicales



Reacción 2 - 4

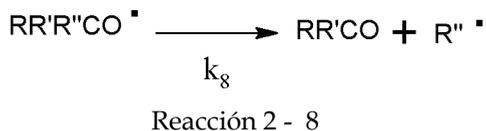
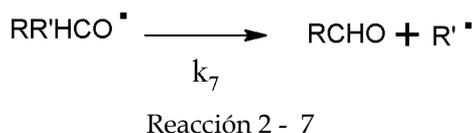


Donde:

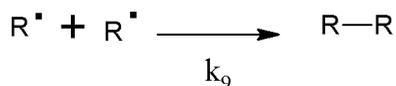
RO• = Radical alcóxi

HO• = Radical hidróxi

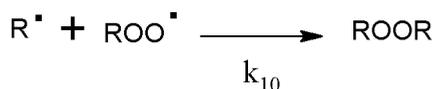
Formación de Aldehídos y Cetonas



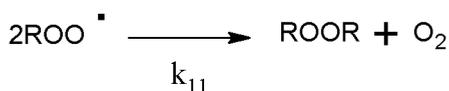
La última etapa, conocida como etapa de terminación ocurre con la combinación de los radicales. Dos radicales alquilo se pueden unir para formar una molécula de hidrocarburo. Alternativamente, un radical alquíl peróxido para formar un peróxido. De cualquier forma, los radicales peróxidos son fácilmente convertibles a radicales alquíl peróxido [1].



Reacción 2 - 9



Reacción 2 - 10



Reacción 2 - 11

Donde:

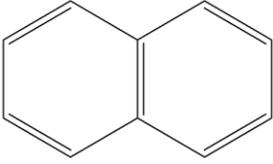
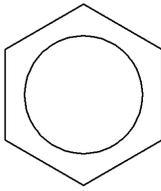
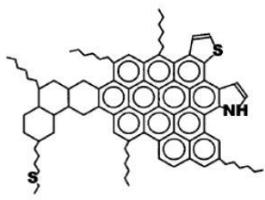
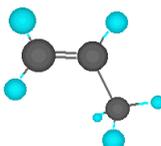
ROOR = Peróxido

Mecanismo para reducir el proceso de la oxidación

Desde el punto de vista funcional, la estabilidad a la oxidación del aceite es una de las características más importantes, y a sabiendas que las metodologías que se pueden poner en práctica para la eliminación de los productos intermedios del procesos de degradación no son utilizadas por su complejidad en el ámbito de los MCI A, la utilización de diferentes tipos de bases lubricantes y los paquetes de aditivos antioxidantes juega un papel esencial en la formulación de aceites de automoción y más aún en aceites para motores GNC.

El tipo de hidrocarburo, y en particular la base lubricante tendrá un comportamiento característico frente la resistencia a la oxidación, como se aprecia en la Tabla 2 - 1.

Tabla 2 - 1: Resistencia frente a la oxidación de los compuestos orgánicos.

<p>Parafinas $C_n H_{2n+2}$</p>	<p>Mayor resistencia</p>  <p>Menor Resistencia</p>
<p>Naftalénos</p>  <p>$C_n H_{2n}$</p>	
<p>Aromáticos</p>  <p>$C_n H_n$</p>	
<p>Asfalténos</p> 	
<p>Insaturados</p> 	

En el caso particular de los MCIA, se utilizan usualmente los tres primeros tipos de hidrocarburos para la obtención de las bases lubricantes, denominándose de origen parafínico, nafténico y aromático. Estos presentan las siguientes características:

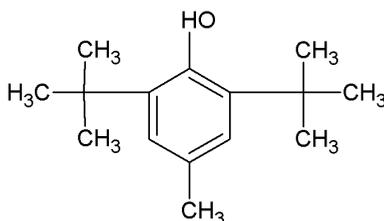
Tabla 2 - 2: Propiedades de los distintos tipos de hidrocarburos.

Parafínicos	Nafténicos	Aromáticos
Baja densidad	Elevada densidad	Densidad muy alta
Punto de congelación alto (necesidad de desparafinar o aditivar con productos depresores del punto de congelación)	Punto de congelación bajo (ausencia de punto de niebla).	Punto de congelación muy bajo
Índice de viscosidad alto	Bajo índice de viscosidad	Índice de viscosidad muy bajo
Volatilidad baja (alto punto de inflamación)	Volatilidad alta (bajo punto de inflamación)	Gran volatilidad
Carbono Conradson medio, adherente y de aspecto granuloso	Carbono Conradson bajo, poco adherente y de aspecto pulverulento	Carbono Conradson elevado
Oxidación retardada con formación de ácidos más o menos corrosivos	Menor acción corrosiva pero da formación de precipitado.	Gran oxidabilidad y precipitación de productos insolubles
Sin poder disolvente frente a sustancias de degradación del aceite	Poder disolvente frente a productos de degradación del aceite.	Alto poder disolvente
Punto de anilina elevado	Punto de anilina bajo	Punto de anilina muy bajo

Los aditivos son sustancias que añadidas al lubricante en pequeñas proporciones contribuyen a mejorar sus propiedades o características básicas. Suelen ser de origen natural o añadidos artificialmente al lubricante. Para el caso particular de los aceites de motor, estos pueden llegar a tener concentraciones superiores al 20% m/m [9].

Algunos de los aditivos más utilizados para esta aplicación son los siguientes:

- Fenólicos



2,6 diterbutil para cresol

Figura 2 - 2: Aditivos antioxidantes tipo fenólico

- Amínicos

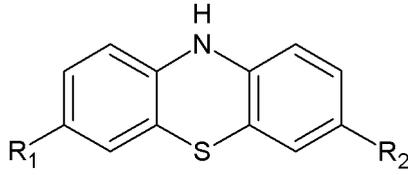


Figura 2 - 3: Aditivos antioxidantes tipo amínico (feontiazina)

- Fosfatos orgánicos

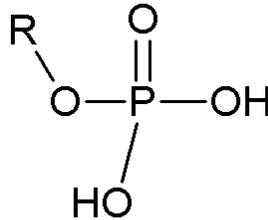


Figura 2 - 4: Aditivos antioxidantes tipo fosfatos orgánicos

- Ditio fosfatos de zinc

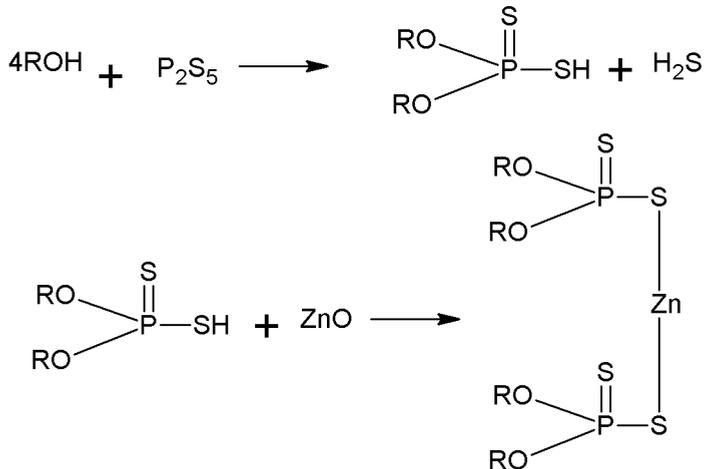


Figura 2 - 5: Aditivos antioxidantes ZDDP

• Azufre

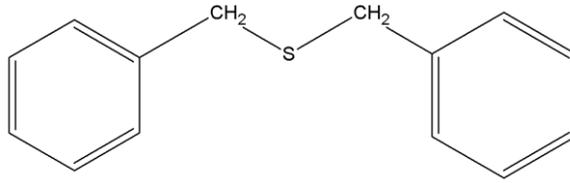


Figura 2 - 6: Aditivo antioxidante a base de azufre (Dibenzyl Sulfide)

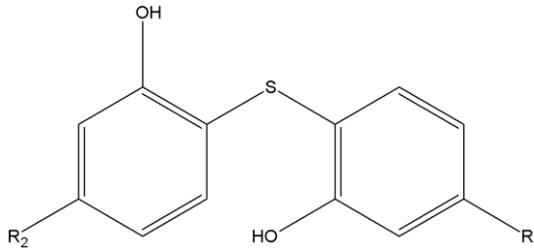


Figura 2 - 7: Aditivo antioxidante a base de azufre (Dialkylphenol Sulfide)

• Fosforo

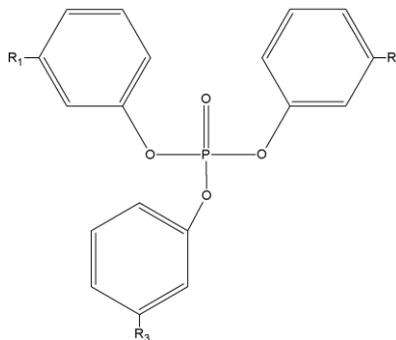


Figura 2 - 8: Aditivo antioxidante a base de fosforo (Triaryl Phosphate)

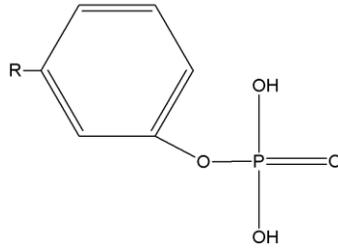


Figura 2 - 9: Aditivo antioxidante a base de fosforo (Aryl diacid Phosphate)

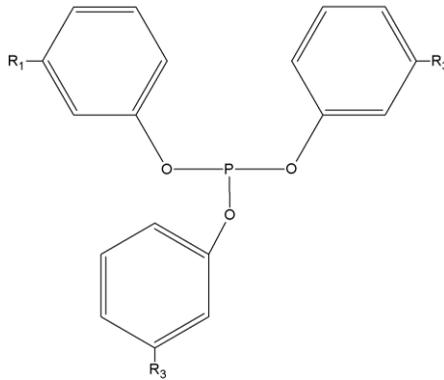


Figura 2 - 10: Aditivo antioxidante a base de fosforo (Triaryl Phosphite)

A continuación se resumen los factores que pueden ayudar a mejorar la resistencia a la oxidación como son:

Composición química

(Tipo de base lubricante y paquetes de aditivos)

- Selección del aceite base: los aceites sintéticos son más resistentes a la oxidación que los minerales, y dentro de estos, los parafínicos son más resistentes que los aromáticos o nafténicos.
- Uso de aditivos antioxidantes.

- Un elevado índice de viscosidad.
- Un elevado valor de TBN puede ralentizar el proceso de oxidación del aceite, siempre y cuando este no sea un valor que deba controlarse según la tecnología utilizada (tipo de combustible).

Tratamientos químicos

- Refinado cuidadoso que elimine todas las sustancias favorecedoras de la oxidación y que facilite la acción de los inhibidores de este proceso.
- Eliminación de los peróxidos e hidroperóxido por medio de un proceso de filtración simple del aceite, en el cual se puede utilizar un solvente inerte de bajo peso molecular por ejemplo: agua o un hidrocarburo alifático².
- Utilizando métodos avanzados pueden eliminarse los ácidos y otras sustancias polares insolubles (como el barniz) mediante separadores electrostáticos, resinas de intercambio de iones y alúmina activada.
- Lodos y otras sustancias insolubles pueden eliminarse mediante el uso de los absorbentes de alta densidad como la celulosa comprimida [22].

Con la eliminación de estas sustancias, las cuales algunas de ellas suelen ser catalizadores del proceso de oxidación del aceite, se contribuye a prolongar la vida del aceite, aunque muchas de estas técnicas no son en realidad aplicadas en la industria automotriz dada su complejidad.

² Los hidrocarburos alifáticos son compuestos orgánicos constituidos por carbono e hidrógeno cuyo carácter no es aromático. Los compuestos alifáticos acíclicos más sencillos son los alcanos, agrupaciones hidrocarbonadas lineales de fórmula $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$

Sistema de lubricación

- Control de los niveles de temperatura dentro del circuito de lubricación a través de los intercambiadores de calor.
- Seleccionar de manera idónea el tipo de material para la construcción del intercambiador de calor del aceite; con el fin de minimizar los posibles riesgos de interacción con el aceite cuando éste presente cierto grado de oxidación por efecto de otras variables.

2.2.2 Nitración

La nitración al igual que la oxidación, son reacciones que están muy ligadas a la presencia de oxígeno y a las elevadas temperaturas a las que está sometido el aceite lubricante dentro del circuito de lubricación, pero sobre todo a los productos de los gases de combustión como son los óxidos de nitrógeno (NO_x) que llegan a estar en contacto con el aceite lubricante.

La nitración también limita la vida útil del lubricante, especialmente en sistemas donde se cuenta con elevadas temperaturas de combustión, como sucede en los motores estacionarios a gas. La nitración es una de las pocas variables que afectan la degradación oxidativa del aceite y que no se ha estudiado detalladamente como los procesos de oxidación en MCI.

El óxido nítrico (NO) y el dióxido de nitrógeno (NO₂) son los gases más abundantes en el gas de soplado (blow by). Estos gases reaccionan con la base y los aditivos del aceite de motor en la zona donde se presentan las máximas temperaturas (cámara de combustión) y en el cárter de aceite, para formar compuestos de nitrógeno inestables y órgano-nitratos. Estos compuestos al entrar en contacto con el aceite, reaccionan y aceleran su degradación al aumentar la velocidad de formación de lodos y barnices. Básicamente la nitración es el proceso por el cual se efectúa la unión del grupo nitro (-NO₂) a un átomo de carbono, lo que

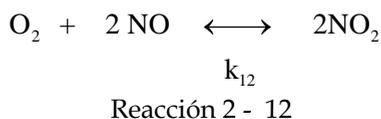
generalmente tiene efecto por substitución de un átomo de hidrógeno.

El grupo nitro reemplaza a un átomo de hidrógeno, sin embargo puede reemplazar a otros átomos o grupos de átomos. Este proceso de nitración es altamente exotérmico (el calor de reacción varía en función del hidrocarburo a nitrar).

Mecanismos de reacción de la nitración

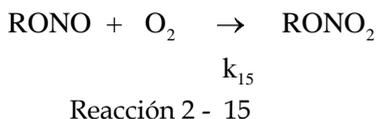
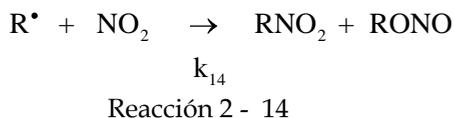
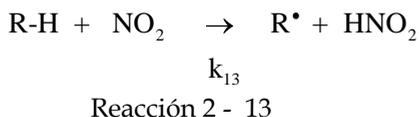
A continuación se presentará el mecanismo de reacción del proceso de nitración.

En este proceso existen dos compuestos esenciales como se ha mencionado previamente como son el óxido nítrico (NO) y el dióxido de nitrógeno (NO₂). Estos gases existen en equilibrio de acuerdo con la siguiente ecuación:



El equilibrio de óxido nítrico a dióxido de nitrógeno se desplaza hacia la formación de productos a bajas temperaturas. El óxido nítrico es el óxido de nitrógeno predominante en los gases de soplado debido a la alta temperatura y baja concentración de oxígeno. La baja temperatura y el alto contenido de oxígeno en el cárter, junto con un elevado tiempo de residencia proveen amplias oportunidades para que el óxido nítrico se convierta en dióxido de nitrógeno para luego reaccionar con el aceite formando precursores de depósitos y resinas.

Una secuencia posible de estas reacciones se muestra a continuación:



La velocidad de nitración obviamente depende de la cantidad de NOx que se tenga en el sistema de lubricación y de la temperatura de la reacción la cual acelera este proceso de manera exponencial.

Cuando es analizada esta variable por medio de la técnica de FT-IR, los productos de la nitración presentan frecuencias de absorción entre 1.600 cm⁻¹ y 1.650 cm⁻¹ dentro de su rango espectral [12].

2.2.3 Contaminación

Se llaman contaminantes a todas las sustancias extrañas que contiene el aceite, bien sean generadas por el propio aceite o bien añadidas por el sistema, las cuales pueden ser internas o externas al sistema y estar en estado líquido, gaseoso, sólido o semisólido.

Estos contaminantes pueden afectar las prestaciones del aceite, degradándolo y agotando el paquete de aditivos. Los contaminantes atacan químicamente a los componentes de los equipos y del sistema de lubricación, y crean acumulaciones de lodos o incrustaciones de barnices, lo que dificulta la circulación del aceite, el movimiento de algunos elementos, y en definitiva, la degradación acelerada del aceite. A efectos económicos, esto afecta de varias maneras:

- Disminución de los periodos de cambio establecidos por el fabricante del equipo.
- Consumo innecesario de lubricantes.
- Generación y acumulación de residuos.
- Mantenimiento correctivo debido a averías provocadas por mala lubricación.
- Productividad disminuida.
- Mayores costes en las operaciones de mantenimiento.
- Falta de fiabilidad en el motor.

Una gran parte de los fallos de componentes debidos a lubricación son causados por contaminantes.

Varios tipos de contaminantes pueden aparecer en el aceite usado, los cuales son dañinos y causan desgaste en el motor. A través de las distintas técnicas de análisis de aceites se puede cuantificar esta contaminación en partes por millón (ppm) o en porcentajes según el tipo de contaminante y de aplicación del lubricante. A continuación se hará una clasificación de los contaminantes principales que pueden afectar el procesos de degradación de los aceites lubricantes de MCIA.

Tipos de contaminación

Para detallar cada uno de los posibles contaminantes en el aceite lubricante, se clasifican estos según el estado en que se encuentran de la siguiente manera:

- Líquidos.
- Gaseosos.
- Sólidos.
- Semisólidos.

Líquidos

Los contaminantes líquidos pueden clasificarse principalmente en dos tipos:

1. Rellenos de aceite erróneo.

El aceite puede contaminarse debido a rellenos de un aceite equivocado. Esto puede tener distintas consecuencias, en función de los aceites mezclados.

Al mezclar aceites de distinta viscosidad, se tendrá un aceite de viscosidad intermedia entre la de los dos aceites, el contaminante y el contaminado, lo cual puede provocar problemas de bombeabilidad y afectar a otras características que afectan a la viscosidad.

Si el aceite añadido tiene distinta base y/o un paquete de aditivos incompatible con el del aceite que se añade, se formará un precipitado generado por la interacción de los aditivos. Un análisis espectrográfico del aceite revelará la presencia de aditivos ajenos a los del aceite original, indicando la contaminación por aceite erróneo.

2. Ingreso de agua al circuito de lubricación.

El agua afecta a la lubricación tanto física como químicamente. El agua es el peor contaminante del aceite; de hecho es incluso más dañina que las partículas sólidas.

La presencia de agua dentro del sistema de lubricación puede deberse a:

- a. Fuga dentro del sistema de refrigeración.
- b. Por los respiraderos, retenes y el sistema de enfriamiento.
- c. Posible condensación (humedad en el motor cuando se enfría).

- d. Filtrándose a través de los sellos, o bien entrado a través de respiraderos disuelta en el aire y condensándose en espacios libres, o ser producto de la combustión de algún hidrocarburo.

Dentro del sistema, el agua puede encontrarse de tres formas: libre, emulsionada y disuelta.

- a. Cuando el agua esta disuelta en el aceite, las moléculas de agua están completamente mezcladas con las del aceite. En este estado, la presencia del agua en el aceite resulta muy difícil de detectar.
- b. Cuando la cantidad de agua disuelta en el aceite supera la cantidad que puede disolver el aceite, este se satura. En este estado, el agua se separa en forma de pequeñas gotas, lo que es conocido como emulsión.
- c. Si continúa aumentando la cantidad de agua en el aceite, el aceite y el agua se separarán en dos fases, originándose una capa de agua bajo la de aceite con agua emulsificada. En la mayor parte de los casos, el agua se depositará en el fondo.

El agua libre y la emulsificada son las dos fases más dañinas para el aceite. En los casos de MCIA es muy difícil llegar a tener una saturación de agua que permita tener agua en estado libre.

La presencia de agua dentro del sistema de lubricación tiene las siguientes consecuencias:

- El agua afecta a la formación de la capa de lubricación. Debido a la incomprensibilidad del agua, esta puede desplazar al aceite en zonas donde se forma una capa de lubricación muy fina, provocando la pérdida de la capa de lubricación hidrodinámica, dejando las piezas susceptibles al desgaste abrasivo, adhesivo y fatiga.
- Actúa como catalizador de la formación de ácidos, óxidos y otras sustancias dañinas con la presencia de metales como hierro, cobre y plomo.

- Causa herrumbre y aumenta el potencial corrosivo de los ácidos. La herrumbre forma residuos en el aceite y agujeros en la superficie del metal, los cuales debilitan el material. Esta hace que las emulsiones sean estables y facilita la formación de espuma, reduciendo la eficiencia del lubricante, la capacidad de disipación del calor y la resistencia a la oxidación. Además, la herrumbre es abrasiva y puede ocasionar obstrucciones debido a la acumulación de la misma o atascamiento de algunos componentes.
- En condiciones de extrema presión y temperatura, como pueden darse en los cojinetes de apoyo a alta velocidad, el agua puede vaporizarse instantáneamente, dejando el cojinete sin aceite y provocando un profundo desgaste.
- En ciertos aceites sintéticos, como los ésteres de fosfato o los ésteres dibásicos, reaccionan con el agua destruyéndose el aceite base y formándose ácidos.
- Reacciona con algunos aditivos como los sulfurosos, antidesgaste, de extrema presión y los fenólicos, los cuales son rápidamente hidrolizados por el agua, destruyéndose el aditivo y formándose ácidos. Estos ácidos pueden, a su vez, producir desgaste por corrosión, particularmente en las aleaciones que contienen metales blandos, como el cobre. Otros aditivos, como los agentes desemulsificantes, dispersantes, detergentes e inhibidores de la herrumbre, pueden acabar siendo eliminados por la excesiva humedad. Esto hace que se precipiten y formen lodos, que a largo plazo pueden obstruir filtros y orificios de pequeño diámetro y que se reduzca la desemulsibilidad agua/aceite.
- Cuando hay agua libre en el cárter, pueden crearse microorganismos que degradan el aceite, formando ácidos que causan oxidación y obstruyen el filtro.

El contenido de agua se puede determinar por varios métodos, distinguiéndose entre los métodos de laboratorio y de taller.

En laboratorio según la norma ASTM D 95 [23], mediante la cual se obtiene una mezcla de aceite y un solvente hidrocarburo que se destilan, condensan y son recogidos en una trampa calibrada. Para los casos en los que la presencia de agua a controlar es en muy pequeñas concentraciones, se utiliza el método de valoración de aceite mediante el reactivo de Karl Fisher, según la norma ASTM D 1744 [24]. Otro método analítico es a partir de la técnica de FT-IR, siguiendo el estándar ASTM E 2412, donde los enlaces O-H presentan vibraciones muy características dentro del rango espectral del aceite lubricante.

Los métodos de taller para conocer de forma cualitativa el contenido de agua pueden ser:

El *método de crepitación* en plancha caliente, indicativo de presencia de agua en cantidades superiores a 0,05%. La intensidad del chisporroteo obtenido es indicativa de la cantidad de agua contaminante. Evidentemente este método no se puede utilizar en aplicaciones donde la mínima cantidad de presencia de agua pueda ser peligrosa para el funcionamiento de la máquina pero permitiría realizar un control rápido y simple de presencia de cantidades significativas de agua, sirviendo como un control de prueba pasa no pasa.

Se puede determinar presencia de agua en el aceite utilizando equipos para la medida de la *constante dieléctrica*. La presencia de agua en el aceite provoca un aumento importante de dicha constante debido a la elevada polaridad del agua (con una constante dieléctrica de aproximadamente 80 a 25 °C) [25]. Existen estudios realizados sobre el mismo que señalan la posibilidad de determinar concentraciones en un rango entre 0,1 y 2% de agua. Valores superiores a esta producen fuertes fluctuaciones sobre las medidas.

El *método de la mancha*, sensible a concentraciones de agua muy elevadas (superiores al 5%) y fundamentalmente cuando el aceite contenga impurezas que floculen en presencia de la misma.

La presencia de agua dentro del sistema de lubricación es una importante causa de fallos de lubricación, fallo de componentes y falta de fiabilidad en el motor. Como todos los contaminantes, lo importante no es sólo reconocer su presencia, sino tomar medidas para eliminar o controlar la fuente. El nivel de agua debe mantenerse por debajo del nivel de saturación en todo momento, lo cual beneficiará enormemente la vida de los lubricantes y del motor.

Gaseosos

Los gases pueden entrar de diferentes maneras y provenir de diferentes fuentes, dependiendo del tipo de aplicación. En el caso concreto de los MCIA, los principales gases que pueden afectar el comportamiento del aceite lubricante son la presencia de oxígeno y los óxidos de nitrógeno (NO y NO₂), los cuales se han detallado previamente sus mecanismos de reacción con el aceite lubricante y sus efectos. Algunos, como el ácido sulfhídrico, que puede provenir de un proceso de combustión, pueden llegar a disolverse en el aceite, aumentando su acidez, y degradando el aceite. Todos estos gases deben ser controlados con el fin de minimizar la degradación del aceite lubricante.

Partículas sólidas

Las partículas sólidas pueden ser originadas por el sistema o entrar en él desde fuera. Puede tratarse de virutas metálicas, polvo, fragmentos de desgaste de piezas metálicas, fragmentos de sellos, productos de la degradación del aceite o productos de la degradación del equipo. Si su tamaño es similar al de la capa de aceite pueden erosionar superficies, reduciéndose la vida de los componentes, que puede verse drásticamente reducida debido a la acción de las partículas, bien debido a fallos de lubricación (falta de lubricante en el elemento a lubricar), debido a obstrucciones que impiden que llegue la cantidad necesaria de lubricante o

porque la partícula es de tamaño ligeramente mayor que la de la capa de lubricación y crea un punto de fricción, bien debido a desgaste erosivo provocado por las partículas, o bien debido a la acción química favorecida por partículas químicamente activas. A continuación se identificaran los más importantes.

Silicio: El silicio es un indicador de presencia de polvo en el sistema, lo que indica un problema con los filtros de aire. El silicio actúa un agente abrasivo por su dureza y destroza las camisas, los segmentos y todos las partes susceptibles de fricción.

Sodio: La presencia de sodio puede entrar en algunos casos con la humedad del aire al motor, pero generalmente es un residuo de agua. Esta agua puede haber entrado por una empaquetadura o simplemente por lavado del motor con agua a alta presión.

Potasio: La contaminación por potasio es similar a lo que ocurre con el sodio, pero en menor cantidad.

Aluminio: la presencia de aluminio dentro del aceite obedece principalmente al desgaste de algún componente dentro del motor, o por estar presente en el aire que ingresa al sistema, aunque las concentraciones de aluminio en el aire están en concentraciones muy bajas del orden de 0,4 y 8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Existen diversos métodos de detección de partículas. Según el método que se emplee se puede conocer la cantidad, tamaño y composición de las mismas. Estos tres parámetros son tenidos en cuenta para evaluar la existencia de problemas: excesiva fricción entre elementos, corrosión química de los sellos o degradación química del aceite.

Sustancias semisólidas

Los productos semisólidos son generalmente productos de la oxidación o de la polimerización térmica, material carbonoso, microorganismos o productos de la reacción del aceite con los aditivos o el agua, o fragmentos de sellos degradados. En los sistemas de lubricación, éstas y otras partículas contribuyen a la formación de lodos, que al acumularse pueden provocar obstrucciones y los consiguientes fallos de lubricación.

Otro tipo de contaminación

A continuación se muestran los orígenes más comunes de los materiales que pueden estar presentes en el lubricante al momento de llevar a cabo un análisis del mismo por medio de la técnica de ICP-AES. Hay que tener presente la utilización de nuevos materiales que son empleados para la construcción de los distintos componentes del motor.

Tabla 2 - 3: Origen de Partículas Metálicas en el Motor.

	Hierro	Cobre	Plomo	Aluminio	Silicio	Cromo	Estaño	Sodio	Potasio
Anillos	X					X			
Árbol de levas	X								
Bielas	X								
Bomba de aceite	X			X					
Bujes		X		X			X		
Bujes de bielas		X	X	X			X		
Bujes de bomba de aceite				X					
Camisa	X					X			
Carcasa	X			X					
Cigüeñal	X								
Cojinetes		X	X	X			X		
Cojinetes anti-fricción	X					X			
Enfriador de aceite		X							
Guías de válvulas	X	X							
Pistones	X			X					
Tren de válvulas	X								
Turbo	X			X					
Válvula escape	X					X			

Finalmente se relacionan en este capítulo los límites de los principales elementos y propiedades que son encontrados al momento de llevar a cabo en análisis de aceite. Éstos están dados por los fabricantes.

Tabla 2 - 4: Límites de las principales propiedades y presencia de desgaste en un MCIA dado por fabricantes.

Ensayo	Valores típicos Fabricantes	Waukesha	Caterpillar
Al	10 ppm	Según tendencia	Según tendencia
B	50% aceite nuevo	Según tendencia	Según tendencia
Ca	50% aceite nuevo	Según tendencia	Según tendencia
Cl	>800 ppm	> 900 ppm	Según tendencia
Cr	5 ppm	Según tendencia	Según tendencia
Cu	15 ppm	Según tendencia	Según tendencia
Fe	20 ppm	Según tendencia	Según tendencia
Glicol	>200 ppm	Trazas	Trazas
H ₂ O	>1.000 ppm	>1.000 ppm	>5.000 ppm
Insolubles	> 1%	>1%	-
Mg	50% aceite nuevo	Según tendencia	Según tendencia
Mo	5 ppm	Según tendencia	Según tendencia
Na	25 ppm	Según tendencia	Según tendencia
Ni	3 ppm	Según tendencia	Según tendencia
Nitración	20 abs/cm	25 abs/cm	20 abs/cm
Oxidación	20 abs/cm	25 abs/cm	20 abs/cm
P	50% aceite nuevo	Según tendencia	Según tendencia
Pb	20 ppm	Según tendencia	Según tendencia
Si	4-7 ppm	Según tendencia	Según tendencia
Sn	5 ppm	Según tendencia	Según tendencia
T.A.N	+2,5 del aceite Nuevo	+2,5 del aceite Nuevo	+2 aceite nuevo
T.B.N	50% aceite nuevo y >2	50% aceite nuevo y >2	50% aceite nuevo
Viscosidad	+/- 20% aceite nuevo	-20% +30% aceite nuevo	+ 3 cSt aceite nuevo a 100°C
Zn	50% aceite nuevo	Según tendencia	Según tendencia

2.3 Referencias

- [1] Rudnick, L. (2003). *Lubricant Additives - Chemistry and Applications*, 1st edition, New York: CRC Press Taylor & Francis Group.
- [2] Adamczewska, J & Love, C. (2005). Oxidative Stability of Lubricant Measured by PDSC CEC L-85-T-99 Test Procedure. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* , LXXX (3), 753-759.
- [3] Wooton, D. (2007). The lubricant's nemesis - oxidation. *Practicing Oil Analysis Magazine*. IX, 5-6.
- [4] Semi, A & Rosli, A. (2009). Combustion Temperature Effect of Diesel Engine Cover to Compressed Natural Gas Engine. *American Journal of Engineering and Applied Sciences* , II (1), 212-216.
- [5] Macián, V., Tormos, B., Salavert, J & Gómez, Y. (2010). Comparative Study of Engine Oil Performance on CNG/Diesel Engines on an Urban Transport Fleet. West Conshohocken, PA: SAE Technical Paper 2010-01-2100.
- [6] Macián, V., Tormos, B., Redón, P & Ballester, S. (2008). Behavioural study of engine oil lubricants in gas engines used in urban transport fleets. San Sebastián: LUBMAT - Lubrication, Maintenance and Tribotechnology.
- [7] Van de Voort, F., Ismail, A., Sedman, J & Emo, G. (1994). Monitoring the Oxidation of Edible Oils by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, III(1), pp. 243-253.
- [8] Hiltz, J., Veino, D & Haggett, R. (1989). A study of fuel dilution of diesel lubricating oil by gas chromatography/mass spectrometry. Canada: L.J Leggat.

- [9] Tormos, B. (2002). Tesis Doctoral: Contribución al diagnóstico de motores Diesel en basado en el análisis del lubricante usado. Universidad Politécnica de Valencia.
- [10] Mortier, R., Fox, M & Orszulik, S. (2010). Chemistry and Technology of Lubricants, 3rd edition, London: Springer.
- [11] ASTM D 445. (2012). Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity). West Conshohocken, PA: ASTM International.
- [12] ASTM E 2412. (2004). Standard Practice for Condition Monitoring of Used Lubricants by Trend Analysis Using Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectrometry. West Conshohocken, PA: ASTM International.
- [13] UNE-EN590. (2010). Combustibles para automoción. Combustibles para motor Diesel (gasóleo). Requisitos y métodos de ensayo. UE: AENOR - Normas UNE - EN.
- [14] Oliveira, J., Garcia, I., Gouveia, A., Sobrinhoc, E., Fernandes, V & Silva, A. (2004). Thermoanalytical and Rheological Characterization of Automotive Mineral Lubricants after Thermal Degradation. FUEL - The Science and Technology of Fuel, LXXXIII (13), 2393-2399.
- [15] ASTM D 664. (2011). Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration. West Conshohocken, PA: ASTM International .
- [16] ASTM D 2896. (2011). Standard Test Method for Base Number of Petroleum Products by Potentiometric Perchloric Acid Titration. West Conshohocken, PA: ASTM International.
- [17] Owranga, F., Mattsson, H., Olsson, J & Pedersen, J. (2004). Investigation of Oxidation of a Mineral and a Synthetic Engine Oil. Thermochemica Acta , CDXIII (10), 241-248.

[18] ASTM D 5185. (2009). Standard Test Method for Determination of Additive Elements, Wear Metals, and Contaminants in Used Lubricating Oils and Determination of Selected Elements in Base Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES). West Conshohocken, PA: ASTM International.

[19] ASTM D 7214. (2006). Standard Test Method for Determination of the Oxidation of Used Lubricants by FT-IR Using Peak Area Increase Calculation. West Conshohocken, PA: ASTM International.

[20] ASTM D 7414. (2009). Standard Test Method for Condition Monitoring of Oxidation in In-Service Petroleum and Hydrocarbon Based Lubricants by Trend Analysis Using Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectrometry. West Conshohocken, PA: ASTM International.

[21] Pospilsi, J. (1995). Advance in polymer science. Ed. Springer. CXXIV. pp. 87-190.

[22] De la Hoz, A. (2010) Tesis Doctoral: Regeneración de Biolubricantes Degradados por Oxidación mediante Adsorción en Sólidos Microporosos. Universidad del País Vasco.

[23] ASTM D 95. (2010). Standard Test Method for Water in Petroleum Products and Bituminous Materials by Distillation. West Conshohocken, PA: ASTM International.

[24] ASTM D 1744. (2000). Standard Test Method for Determination of Water in Liquid Petroleum Products by Karl Fischer Reagent. West Conshohocken, PA: ASTM International.

[25] Sharp, K.A. (2001). Water: Structure and properties. Encyclopedia of life sciences. John Wiley & sons, ltd. www.els.net. Pennsylvania, USA.

Capítulo 3

Técnicas Analíticas

Índice

3.1	<i>Introducción</i>	75
3.2	<i>Técnicas analíticas</i>	76
3.2.1	<i>Técnicas Ópticas</i>	77
	<i>Espectroscopia infrarroja</i>	80
	<i>Espectroscopía atómica de emisión</i>	105
	<i>Fluorescencia de Rayos X (XRF)</i>	109
	<i>Quimiluminiscencia</i>	110
	<i>Oxidación química mediante colorimetría</i>	112
3.2.2	<i>Técnicas electroquímicas</i>	113
	<i>TAN</i>	114
	<i>TBN</i>	114
	<i>Voltamperometría</i>	116
3.2.3	<i>Técnicas cromatográficas</i>	120
	<i>Cromatografía en Columna</i>	120
	<i>Cromatografía de Gases (GC)</i>	120
	<i>Cromatografía Líquida (HPLC High Performance Liquid Chromatography)</i>	120
3.2.4	<i>Métodos Térmicos</i>	121
	<i>Calorimetría diferencial de barrido (DSC)</i>	121
	<i>RBOT (ASTM D 2272)</i>	122
	<i>TOST (ASTM D 943)</i>	122
3.2.5	<i>Otras técnicas analíticas</i>	123
	<i>Viscosidad Cinemática</i>	123
	<i>Corrosión al Cobre (ASTM D 130)</i>	126
	<i>Insolubles</i>	127
	<i>Densidad</i>	127
	<i>Ferrografía</i>	128
3.3	<i>Referencias</i>	133

Índice de Figuras

<i>Figura 3 - 1: Efecto del cambio de medio en un haz de radiación</i>	78
<i>Figura 3 - 2: Espectrofotómetro</i>	82
<i>Figura 3 - 3: Relación Absorbancia vs Concentración</i>	85
<i>Figura 3 - 4: Relación Transmitancia vs Concentración</i>	85
<i>Figura 3 - 5: Relación ideal entre absorbancia, la concentración y desviaciones de la misma</i>	86
<i>Figura 3 - 6: Movimientos vibracionales de la molécula del agua</i>	87
<i>Figura 3 - 7: Regiones de absorción de enlaces C - C y C - H</i>	88
<i>Figura 3 - 8: Espectro IR en función de la Transmitancia</i>	89
<i>Figura 3 - 9: Espectro IR en función de la Absorbancia</i>	89
<i>Figura 3 - 10: Interferómetro de Michelson</i>	90
<i>Figura 3 - 11: Interferencia constructiva de dos ondas</i>	91
<i>Figura 3 - 12: Interferencia destructiva de dos ondas</i>	92
<i>Figura 3 - 13: Interferograma</i>	93
<i>Figura 3 - 14: Interferograma producido por un haz compuesto por 3 frecuencias diferentes</i>	94
<i>Figura 3 - 15: Espectro producido por transformada de Fourier</i>	94
<i>Figura 3 - 16: Interferograma y espectro de simple haz de una muestra de poliestireno.</i>	96
<i>Figura 3 - 17: Efecto de reflexión especular</i>	97
<i>Figura 3 - 18: Reflexión de radiación por una superficie</i>	99
<i>Figura 3 - 19: Técnica de reflexión interna. a) Reflexión interna simple en un prisma. b) Características de la reflexión en dependencia del ángulo de incidencia. c) método de reflexión múltiple.</i>	102

<i>Figura 3 - 20: Penetración de la onda evanescente en la muestra</i>	<i>104</i>
<i>Figura 3 - 21: Espectros de una lámina de cloruro de polivinilo (PVC) obtenidos mediante la técnica de transmisión tradicional (arriba) y por ATR (abajo).</i>	<i>105</i>
<i>Figura 3 - 22: Mecanismo de Fluorescencia de Rayos-X. Generación de una especie con carga +1.</i>	<i>110</i>
<i>Figura 3 - 23: Equipo de TAN / TBN ORION 950</i>	<i>115</i>
<i>Figura 3 - 24: Grafica de la Intensidad Vs Potencial aplicado</i>	<i>116</i>
<i>Figura 3 - 25: Equipo RULER (Fluítex)</i>	<i>118</i>
<i>Figura 3 - 26: Voltamperograma de un aceite lubricante</i>	<i>118</i>
<i>Figura 3 - 27: Aditivos antioxidantes típicos en aceites de motor</i>	<i>119</i>
<i>Figura 3 - 28: Baño de viscosidad cinemática</i>	<i>124</i>
<i>Figura 3 - 29: Tipos de viscosímetros capilares.....</i>	<i>125</i>
<i>Figura 3 - 30: Tabla de colores según normativa ASTM D 130.....</i>	<i>127</i>

Índice de Tablas

<i>Tabla 3 - 1: Métodos espectroscópicos</i>	79
<i>Tabla 3 - 2: Métodos no espectroscópicos</i>	79
<i>Tabla 3 - 3: Espectros electromagnéticos</i>	80
<i>Tabla 3 - 4: Métodos atómicos de emisión</i>	106
<i>Tabla 3 - 5: Longitudes de onda</i>	109

3.1 Introducción

Desde después de la II Guerra Mundial aparece el uso de la herramienta de análisis de aceite dentro del campo ferroviario para el control del estado de los motores y poco a poco comienza a extenderse a otros campos de aplicación y a otros países y actualmente está implantado en el campo aeronáutico, flotas de transportes y militar, donde se conoce generalmente como JOAP (Joint Oil Analysis Program). Gracias al desarrollo de esta técnica de análisis de aceite ésta se ha convertido en una herramienta fundamental para llevar a cabo el mantenimiento predictivo en MCI. [1-3]

Durante todo este tiempo han sido desarrollados un gran número de análisis para medir los procesos de degradación descritos en el capítulo anterior en motores de combustión interna alternativos, en especial aquellos que están relacionados con la degradación oxidativa del aceite lubricante. A través de estos análisis se identificarán algunas variables que tienen mayor importancia dentro del proceso de degradación del aceite, así como otras que afectan exclusivamente la cuantificación de la medida sin afectar en sí el proceso oxidativo del aceite.

Se ha podido profundizar en el conocimiento de la degradación de los aceites en motores de combustión interna alternativos (quienes presentan una mayores exigencias frente a otro tipo de aplicaciones de aceites lubricantes) a través de las técnicas de análisis de aceites, y específicamente la técnica de FT-IR, para la medición de los niveles de oxidación, nitración, agotamiento de los paquetes de aditivos antidesgaste, permitiendo a partir de estos resultados incrementar la fiabilidad de los motores, conocer con exactitud el tiempo límite de actuación, reducir los tiempos de parada y, sobre todo, profundizar en los mecanismos de reacción del proceso de degradación de los aceites lubricantes que en algunas aplicaciones como en los motores GNC es un problema muy significativo.

Dentro de estas herramientas de análisis de aceites existen un gran número de ensayos analíticos (cualitativos y cuantitativos), los cuales son utilizados para identificar y medir en el seno del aceite lubricante los agentes que pueden actuar como iniciadores y precursores del proceso degradativo en muestras de aceites lubricantes usados. Cada uno de estos ensayos está enmarcado dentro de una técnica de análisis físico-químico instrumental como puede ser principalmente la espectrometría, la voltamperometría lineal de barrido y la potenciometría. También serán estudiadas otras técnicas analíticas que están relacionadas con efectos del proceso oxidativo del aceite.

3.2 Técnicas analíticas

El presente capítulo se centrará en el estudio de las técnicas analíticas que están relacionadas con la medida de las variables afectadas por la degradación oxidativa del aceite, tanto de manera directa como indirecta. Así mismo se estudiarán algunas técnicas relacionadas con pruebas de ensayos degradativos de los aceites lubricantes. Los ensayos que serán estudiados en éste capítulo están divididos de acuerdo al tipo de técnica analítica como se detalla a continuación:

- *Técnicas ópticas:* Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR), espectroscopia atómica de emisión de plasma, fluorescencia de rayos X (XRF), oxidación química mediante colorimetría y quimiluminiscencia.
- *Técnicas electroquímicas:* Voltamperometría lineal de barrido (Número de RUL-“Remaining Useful Life”) y Potenciometría (TAN y TBN).

- *Técnicas cromatográficas:* Cromatografía en columna, cromatografía de gases (GC), cromatografía líquida (HPLC - High Performance Liquid Chromatography).
- *Otras técnicas analíticas:* Dentro de estas técnicas se describirán aquellas que se utilizaron en el desarrollo de esta tesis como la viscosidad cinemática; así como otras técnicas que juegan un papel muy importante para cuantificar productos del proceso de oxidación del aceite lubricante, tanto de manera directa como indirecta como son corrosión al cobre, insolubles, densidad y la ferrografía.
- *Métodos térmicos:* DSC - Calorimetría diferencial de barrido RPVOT - Oxidation Stability of Steam Turbine Oils by Rotating Pressure Vessel y TOST - Turbine Oil Stability Test.

3.2.1 Técnicas Ópticas

Las técnicas ópticas son todas aquellas que implican la medida de la radiación electromagnética emitida por la materia o que interacciona con ella. Los métodos ópticos de análisis cubren un amplio campo de aplicaciones debido a su rapidez en la respuesta, a la facilidad de los ensayos, a la cantidad de instrumentación disponible y a sus grandes desarrollos.

La radiación electromagnética se propaga fácilmente a través del vacío, a diferencia de otros fenómenos ondulatorios, como el sonido. Esta propagación disminuye a causa de la interacción entre el campo electromagnético de la radiación y los electrones enlazantes de la materia (la longitud de onda disminuye cuando la radiación pasa de un medio a otro como se puede observar en la figura 3 - 1).

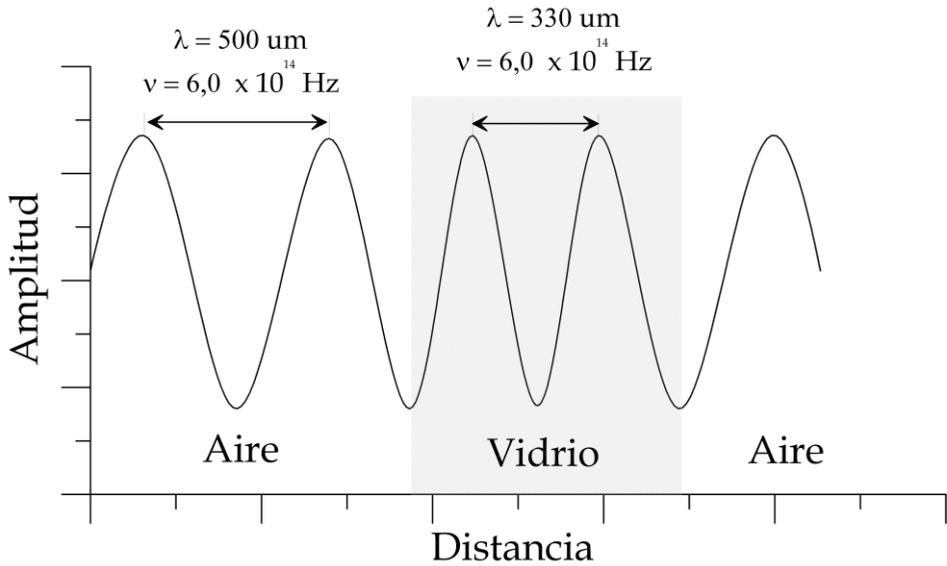


Figura 3 - 1: Efecto del cambio de medio en un haz de radiación.

Sin embargo, para describir cuantitativamente determinadas interacciones con la materia (asociadas a la absorción o emisión de energía radiante), se hace necesario considerarla como un flujo de partículas, llamados fotones (dualidad onda-corpúsculo). La energía del fotón es proporcional a la frecuencia de la radiación (relación de Einstein-Planck), de modo que un haz de radiación puede ser más o menos intenso en función de la cantidad de fotones por unidad de área, pero la energía del fotón es siempre la misma para una determinada frecuencia [4, 5].

Las técnicas ópticas se pueden clasificar como se muestra en las tablas 3 - 2 y 3 - 3.

Tabla 3 - 1: Métodos espectroscópicos.

		Técnicas basadas en la absorción de radiación	Técnicas basadas en la emisión de radiación
A nivel	Molecular	UV-visible y microondas	Luminiscencia (fluorescencia y fosforescencia)
	Atómico	Absorción atómica, rayos x	La espectrometría de emisión, fotometría de llama, fluorescencia de rayos x y la fluorescencia atómica

Los métodos espectroscópicos son aquellos en los que existe intercambio de energía entre la radiación electromagnética y la materia. Los espectros se miden por las transiciones entre distintos niveles energéticos.

Tabla 3 - 2: Métodos no espectroscópicos.

Tipos de Técnicas basadas en	Dispersión de radiación	Refracción de radiación	Difracción de radiación	Rotación óptica
Ejemplos	Turbidimetría, nefelometría	Refractometría, interferometría	Rayos x, electrones	Polarimetría, dicroísmo circular

Los métodos no espectroscópicos son aquellos en los que no hay intercambio de energía, sino cambios en la dirección o en las propiedades físicas de la radiación electromagnética.

Dentro del campo del análisis de aceites lubricantes, algunas de estas técnicas presentan una mayor relevancia debido a sus prestaciones y sobre todo a la capacidad de cuantificar aquellas variables que tienen una relación directa con la degradación de los aceites lubricantes de MCI, como se pueden ver a continuación.

Espectroscopia infrarroja

La espectrometría de absorción y reflexión en el infrarrojo medio es la principal herramienta para la determinación estructural de especies orgánicas y bioquímicas [6]. A continuación se detallarán los principios de funcionamiento y sus principales características.

Principios de la Espectroscopia Infrarroja

Espectro Electromagnético

Como se detalla en la Tabla 3 - 3, el espectro electromagnético abarca un intervalo enorme de longitudes de onda y de frecuencias (así como de energías), las cuales están relacionadas con diferentes metodologías que son utilizadas para generar y detectar las distintas clases de radiación que pueden ser medidas. De hecho, precisa de una escala logarítmica para poder representar el intervalo tan grande de longitudes de ondas que es capaz de medir.

Tabla 3 - 3: Espectros electromagnéticos.

Banda	Longitud de onda (m)	Frecuencia (Hz)	Energía (J)
Rayos gamma	< 10 pm	> 30,0 EHz	> $20 \cdot 10^{-15}$ J
Rayos X	< 10 nm	> 30,0 PHz	> $20 \cdot 10^{-18}$ J
Ultravioleta extremo	< 200 nm	> 1,5 PHz	> $993 \cdot 10^{-21}$ J
Ultravioleta cercano	< 380 nm	> 789 THz	> $523 \cdot 10^{-21}$ J
Luz Visible	< 780 nm	> 384 THz	> $255 \cdot 10^{-21}$ J
Infrarrojo cercano	< 2,5 μ m	> 120 THz	> $79 \cdot 10^{-21}$ J
Infrarrojo medio	< 50 μ m	> 6,00 THz	> $4 \cdot 10^{-21}$ J
Infrarrojo lejano	< 1 mm	> 300 GHz	> $200 \cdot 10^{-24}$ J
Microondas	< 30 cm	> 1 GHz	> $2 \cdot 10^{-24}$ J
Ultra Alta Frecuencia - Radio	< 1 m	> 300 MHz	> $19,8 \cdot 10^{-26}$ J
Muy Alta Frecuencia - Radio	< 10 m	> 30 MHz	> $19,8 \cdot 10^{-28}$ J
Onda Corta - Radio	< 180 m	> 1,7 MHz	> $11,22 \cdot 10^{-28}$ J
Onda Media - Radio	< 650 m	> 650 kHz	> $42,9 \cdot 10^{-29}$ J
Onda Larga - Radio	< 10 km	> 30 kHz	> $19,8 \cdot 10^{-30}$ J
Muy Baja Frecuencia - Radio	> 10 km	< 30 kHz	< $19,8 \cdot 10^{-30}$ J

Cuando una molécula absorbe energía de una radiación electromagnética, puede sufrir varios tipos de excitación:

- Excitación electrónica.
- Excitación rotacional.
- Excitación que induce cambios del spin nuclear.
- Excitación de deformación de enlace.
- Ionización.

Todas estas absorciones aparecen en regiones diferentes del espectro electromagnético, como se ha detallado en la Tabla 3 - 3.

Cuando una molécula absorbe radiación electromagnética y pasa de un estado de baja energía a otro de energía mayor, la frecuencia de la radiación absorbida viene dada por la ecuación:

$$E = h \nu$$

E es la energía absorbida, ν es la frecuencia de la radiación electromagnética y h es la constante de Planck = $6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s. La energía también se puede expresar en función de la longitud de onda de la radiación con la ecuación:

$$E = h \cdot \nu = h \frac{c}{\lambda}$$

Siendo λ la longitud de onda y c la velocidad de la luz. En el espectro se utiliza el inverso de la longitud de onda, con unidades de cm^{-1} , para señalar la posición de las bandas de absorción ya que sus valores numéricos son de manejo más cómodo. En la Tabla 3 - 3, se podrán ver los distintos espectros electromagnéticos.

Las regiones ultravioleta e infrarroja están divididas en varias subregiones, como se observa en la Tabla 3 - 3. La energía de excitación es inversamente proporcional a la longitud de onda, por lo que las radiaciones de menor energía corresponden a las de mayor longitud de onda.

Cada tipo de excitación requiere una cantidad de energía determinada, por lo tanto, para que ocurra una transición determinada se absorbe energía de una longitud de onda característica.

Espectros Infrarrojos

De las tres zonas del espectro infrarrojo, la región comprendida entre 2,5 y 16 μm (4.000 cm^{-1} a 400 cm^{-1}) es la utilizada para el estudio estructural de las moléculas de tipo orgánicas.

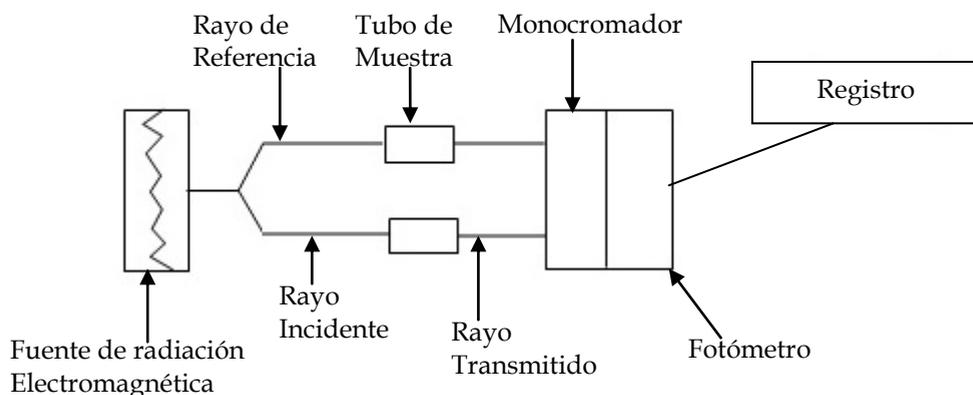


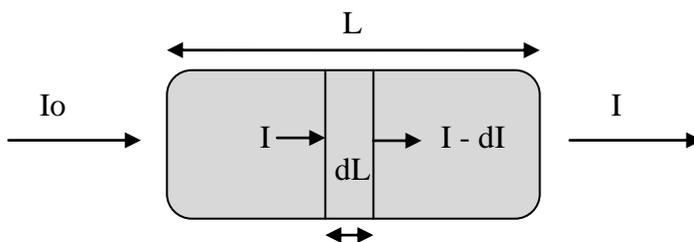
Figura 3 - 2: Espectrofotómetro.

El principio de funcionamiento de un espectrofotómetro como se observa en la Figura 3 - 2 se basa en que el rayo de referencia tiene la misma intensidad que el rayo incidente, lo cual permite conocer la intensidad de la radiación que entra en el tubo de muestra. La diferencia entre la intensidad del rayo de referencia y la del rayo transmitido mide la cantidad de radiación absorbida. La frecuencia de la radiación varía automática y continuamente por medio de un monocromador. Las intensidades relativas de los rayos de referencia y transmitidos se comparan en el fotómetro y en el registro aparece el porcentaje de transmisión en función del número de onda.

Para cuantificar la absorción de la radiación en espectroscopia IR se utilizan de manera habitual dos magnitudes diferentes. Éstas se denominan transmitancia (**T**) y absorbancia (**A**). Las medidas en transmitancia son útiles cuando se pretende identificar un compuesto correlacionando las bandas del espectro IR de un patrón con la muestra analizada.

La otra magnitud que es utilizada para cuantificar el espectro es la absorbancia, la cual se define como la cantidad de intensidad de luz que absorbe la muestra. Cuando un haz de luz incide sobre un cuerpo translúcido, una parte de esta luz es absorbida por el cuerpo y el haz de luz restante lo atraviesa. A mayor cantidad de luz absorbida mayor será la absorbancia del cuerpo y menor cantidad de luz será transmitida por dicho cuerpo. Como se ve, la absorbancia y la transmitancia son dos aspectos que suelen utilizarse para definir el mismo fenómeno. A diferencia de la transmitancia, la absorbancia está relacionada linealmente con la concentración de los elementos que pueden estar presentes en la muestra y por tanto puede utilizarse con fines de análisis cuantitativo, con la ventaja añadida de que es una medida aditiva.

Para definir estas magnitudes, se hará referencia a la *Ley de Beer - Lambert*, la cual plantea una ecuación matemática que expresa cómo la materia absorbe la luz y es el fundamento de los métodos de análisis cuantitativos por espectrometría IR.



La disminución de la intensidad de la radiación, dI , es proporcional a la propia intensidad incidente, I , a la cantidad de

material de absorción en su trayectoria (concentración), C , y al espesor dL :

$$dI = -kICdL$$

$$\frac{dI}{I} = -kC dL$$

$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = \int_L^0 kC dL$$

$$\ln \frac{I}{I_0} = -kCL$$

$$2,3 \log_{10} \frac{I}{I_0} = -kCL$$

$$-\log \frac{I}{I_0} = \varepsilon CL$$

$$-\log_{10} \frac{I}{I_0} = -\log_{10} T = A$$

$$A = -\log_{10} T = 2 - \log_{10} T \%$$

Donde T es la transmitancia expresada en porcentaje, A es la absorbancia, I es la intensidad de la radiación después de atravesar la muestra e I_0 es la intensidad inicial, L es el grosor de la celda que contiene la muestra o paso óptico, ε es la absorptividad y C es la concentración de la sustancia a cuantificar.

La Figura 3 - 2 y Figura 3 - 3 muestran la relación lineal y logarítmica de la concentración con la absorbancia y transmitancia respectivamente:

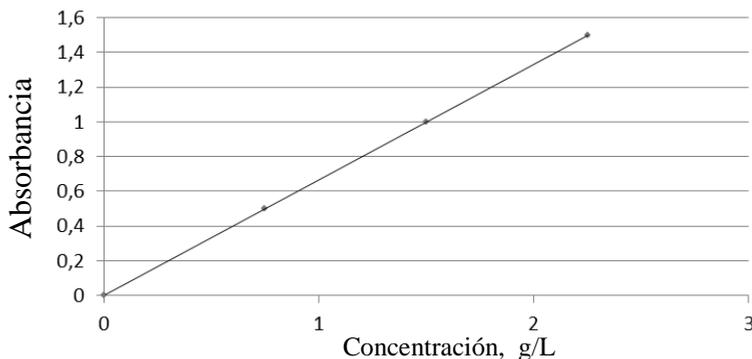


Figura 3 - 3: Relación Absorbancia vs Concentración.

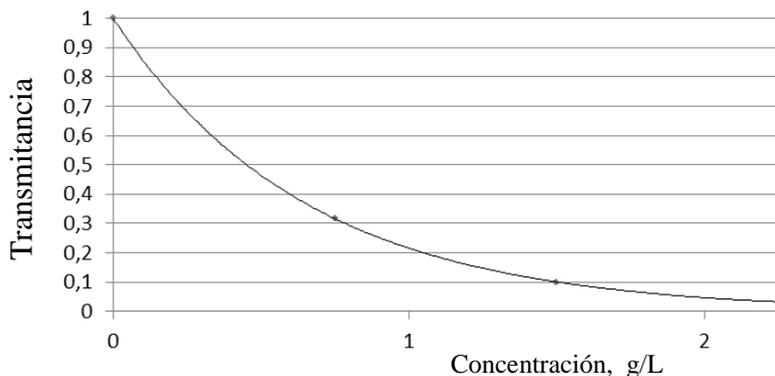


Figura 3 - 4: Relación Transmitancia vs Concentración.

Como ilustra la Figura 3 - 5, existen desviaciones de esta ley a causa de:

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

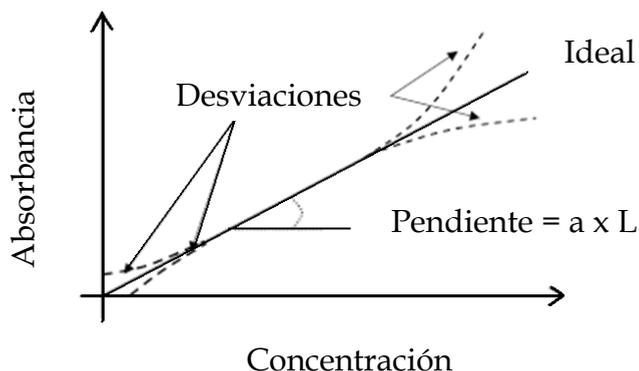


Figura 3 - 5: Relación ideal entre absorbancia, la concentración y desviaciones de la misma.

En los espectros infrarrojos se registra el porcentaje de luz transmitida, no el de luz absorbida, por lo que los máximos de absorción aparecen como mínimos en el registro gráfico. En muchas partes del espectro la transmitancia es aproximadamente del 100 % lo que indica que la molécula es transparente a radiaciones de dichas frecuencias.

Las diferentes combinaciones de masas atómicas y energías de enlaces constituyen sistemas que vibran a diferentes frecuencias cuando la molécula absorbe radiación electromagnética.

Los diferentes movimientos vibracionales del átomo en la misma molécula producen absorción a diferentes números de onda. En el caso de la molécula de agua, los dos hidrógenos no vibran independientemente, sino con movimientos acoplados como los de dos péndulos que oscilaran sobre la misma varilla. Este acoplamiento produce un movimiento simétrico en el que los dos hidrógenos se acercan o separan del oxígeno al mismo tiempo, y un movimiento anti-simétrico en el que un hidrogeno se acerca al oxígeno mientras que el otro se separa. Para producir un cambio en estos movimientos se requiere una absorción de energía diferente y cada cambio produce absorción en la región infrarroja a frecuencias diferentes y características.

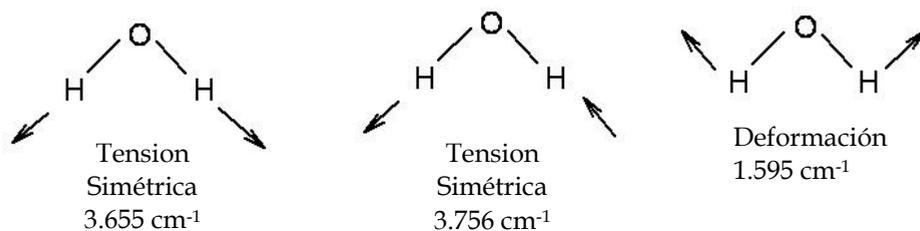


Figura 3 - 6: Movimientos vibracionales de la molécula del agua.

En las moléculas orgánicas hay muchos enlaces C - C, C - H y las frecuencias de sus vibraciones se acoplan originando espectros muy complicados, pero afortunadamente presentan ciertos aspectos característicos que dan bastante información estructural de cada uno de ellos:

- Los enlaces C - H dan bandas de absorción intensas a 2.900 cm⁻¹ (tensión) y a 1.450 cm⁻¹ (deformación). Prácticamente todas las moléculas orgánicas producen estas bandas.
- El triple enlace C ≡ C es más fuerte que el doble C = C por lo que su tensión requiere más energía y por lo tanto absorbe a valores más altos de número de onda (cm⁻¹) que el doble y éste más que el sencillo C - C.
- La región entre 1.200 a 700 cm⁻¹ (8 a 14 μm) constituye una fuerte evidencia de la identidad de los compuestos que producen los espectros. La mayoría de los enlaces sencillos originan bandas de absorción a estas frecuencias; como sus energías son aproximadamente iguales, se producen interacciones fuertes entre los enlaces vecinos. Las bandas de absorción son, por tanto, la combinación de estas distintas interacciones y dependen de la estructura del esqueleto completo de la molécula. Debido a su complejidad, rara vez es posible la interpretación exacta de los espectros en esta región; por otra parte, esta

complejidad es la que conduce a la singularidad y por consiguiente a la utilidad de la región para fines de identificación. Esta región es en particular una característica propia para cada molécula, por eso esta zona del espectro se denomina "huella digital". [7]

En la Figura 3 - 7 se incluye un diagrama en el que están representadas las regiones de absorción en el infrarrojo de los enlaces carbono - carbono y carbono - hidrógeno.

Los enlaces triples $C \equiv C$ absorben a $2.100 - 2.300 \text{ cm}^{-1}$ y los dobles $C=C$ hacia 1.650 cm^{-1} .

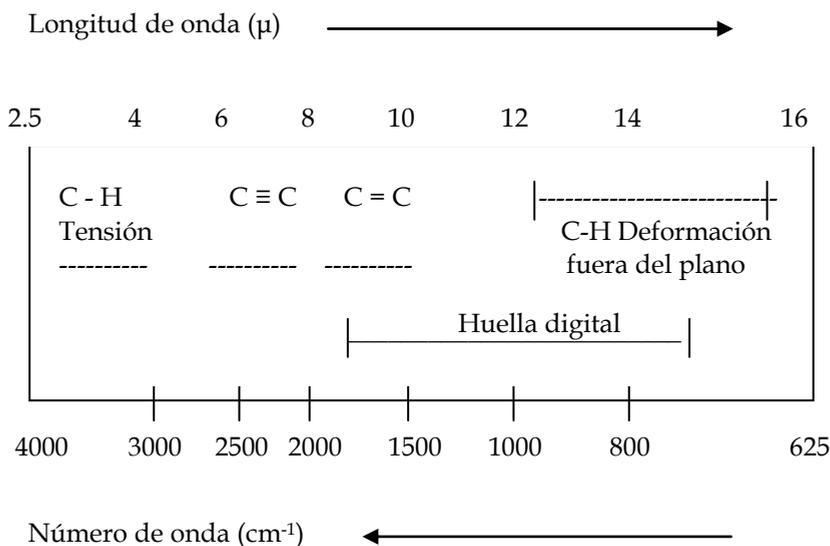


Figura 3 - 7: Regiones de absorción de enlaces C - C y C - H.

Características de un espectro

El espectro infrarrojo de un compuesto es una representación gráfica de los valores de longitud de onda (μ) o de frecuencia (cm^{-1}) frente a los valores de % de transmitancia (T) o de absorbancia (A), como se pueden ver en las figuras siguientes. La absorción de radiación IR por un compuesto a una longitud de onda dada, origina un descenso en el %T, lo que se pone de manifiesto en el espectro en forma de un pico o banda de absorción.

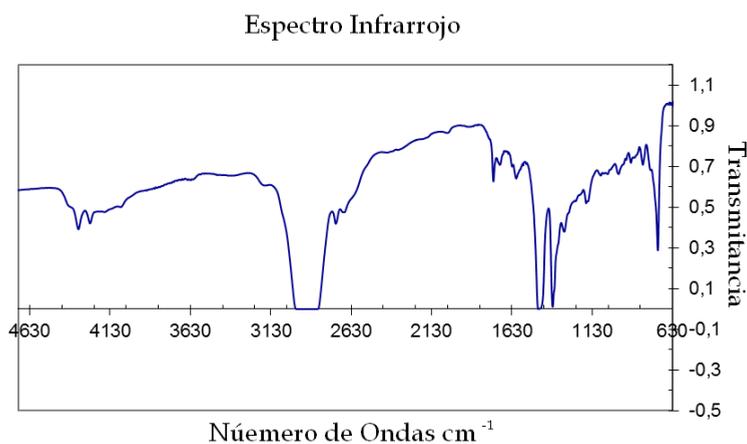


Figura 3 - 8: Espectro IR en función de la Transmitancia.

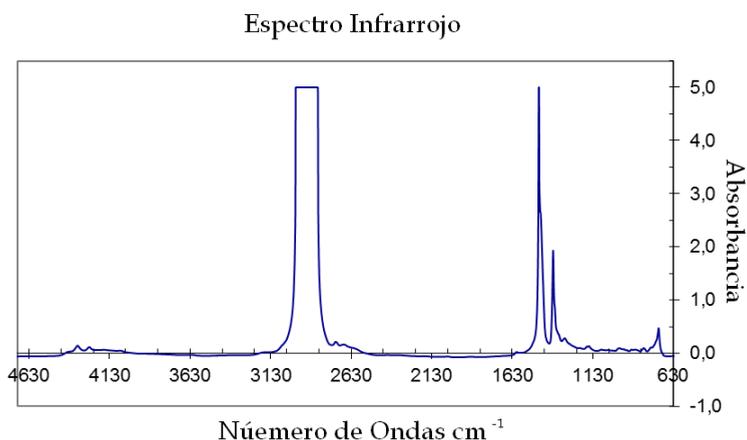


Figura 3 - 9: Espectro IR en función de la Absorbancia.

Equipo Infrarrojo por Transformada de Fourier

El interferómetro de Michelson (Figura 3-10) es el equipo en el cual se basaron los desarrollos de los equipos de FT - IR.

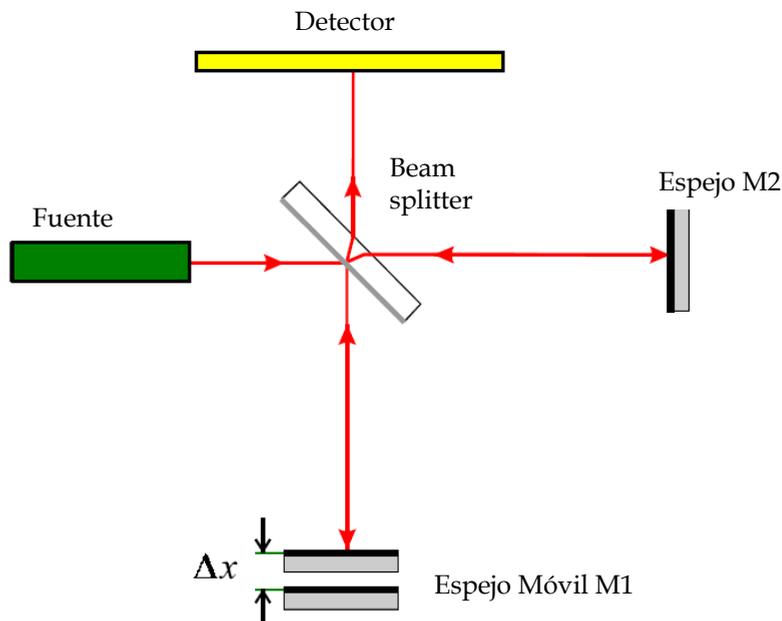


Figura 3 - 10: Interferómetro de Michelson.

Un interferómetro, en general, es aquel instrumento que utiliza la interferencia de las ondas luminosas para lograr una medición muy precisa de las longitudes de onda de estas. El interferómetro de Michelson está compuesto por dos espejos planos, un detector y un divisor del haz ("beam splitter"). A través de una fuente se hace incidir un haz de radiación sobre el beam splitter formando un ángulo de 45° . Este separador tiene la propiedad de transmitir la mitad de la radiación y reflejar la otra mitad. Los haces transmitido y reflejado se dirigen a los dos espejos orientados perpendicularmente a ambos haces. A continuación los haces son reflejados de regreso al divisor del haz. Si solo uno de los espejos está en posición, el haz reflejado por el espejo retorna al beam splitter y envía la mitad de la radiación original al detector. Si

ambos espejos están en posición se presentan fenómenos de interferencia en el beam splitter cuando los haces procedentes de ambos espejos se combinan [8, 9].

La interferencia es un fenómeno óptico que ocurre entre dos o más ondas ópticas que se encuentran en el espacio. Si estas ondas tienen la misma longitud de onda y se encuentran de modo que la cresta de una coincide con la cresta de la otra, entonces se dice que las ondas están en fase.

La máxima amplitud combinada de la onda es la suma de las amplitudes de las ondas individuales. Esto se denomina interferencia constructiva, tal como se aprecia en la Figura 3-11. Dos ondas interfieren constructivamente si se encuentran después de haber recorrido trayectorias que difieren en longitud por un múltiplo de una longitud de onda.

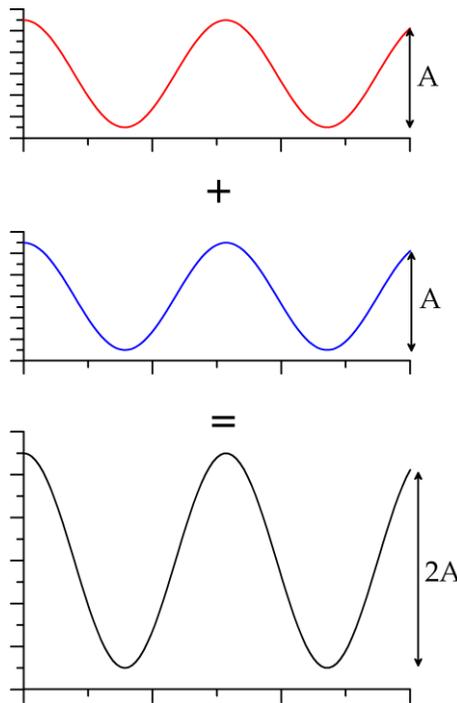


Figura 3 - 11: Interferencia constructiva de dos ondas.

El efecto opuesto, la interferencia destructiva mostrada en la Figura 3 - 12, se presenta cuando la cresta de una onda coincide con el valle de la otra. Las ondas están defasadas por media longitud de onda. El efecto neto es la cancelación de cualquier perturbación en tal punto. Este efecto puede ocurrir cuando las dos ondas se encuentran después de haber recorrido trayectorias que difieren en longitud por un múltiplo impar de medias longitudes de onda.

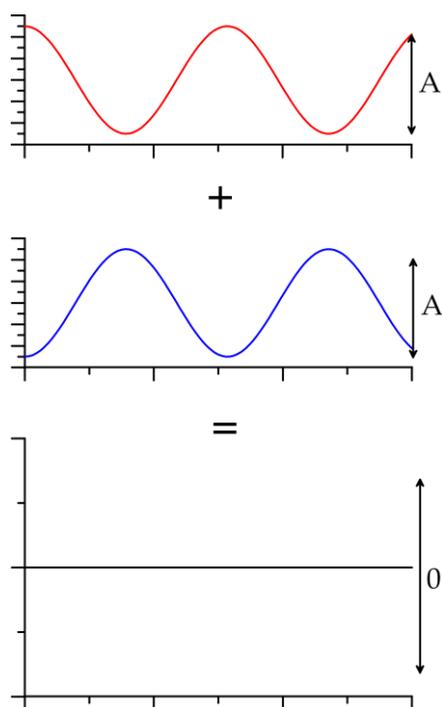


Figura 3 - 12: Interferencia destructiva de dos ondas.

El funcionamiento detallado del separador de haces es complejo, pero cuando los espejos están equidistantes del beam splitter se presenta la interferencia constructiva en el haz que se dirige al detector y destructiva para aquel que se dirige de retorno a la fuente. El paso óptico de ambos haces en el interferómetro es el mismo en este caso y la diferencia de pasos ópticos p , denominada retardo, es nula. La respuesta del detector es una función coseno denominada interferograma (Figura 3 - 13) como se muestra en la ecuación siguiente.

$$I(p) = I(V)(1 + 2\cos(2\pi pV)) = I(\lambda) \left(1 + 2\cos \pi \left(\frac{p}{\lambda} \right) \right)$$

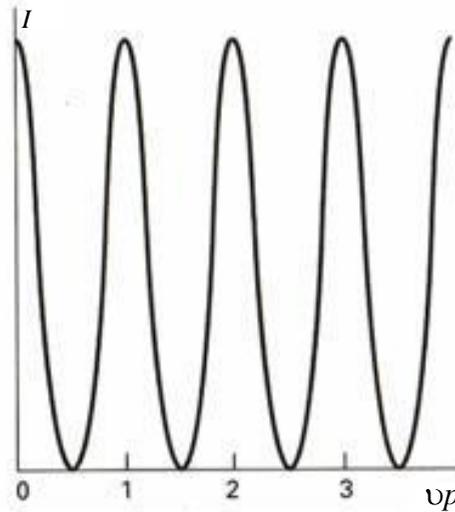


Figura 3 - 13: Interferograma.

La radiación total que entra al beam splitter procedente de los dos espejos es constante independientemente del retardo, lo que significa que la radiación total que se dirige de regreso a la fuente y al detector es constante.

En caso de utilizar otra fuente de radiación con diferente longitud de onda e intensidad, el interferograma sigue siendo una función coseno pero con diferente magnitud de los máximos a diferente longitudes de retardo. Si la radiación de ambos láseres entra al interferómetro, el interferograma será la suma de las dos ondas coseno anteriores. En la Figura 3 - 14 se muestra un haz compuesto de 3 radiaciones diferentes

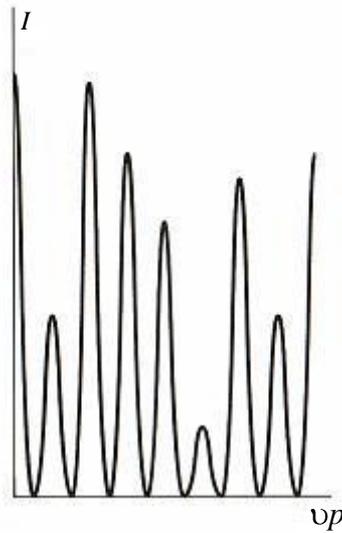


Figura 3 - 14: Interferograma producido por un haz compuesto por 3 frecuencias diferentes.

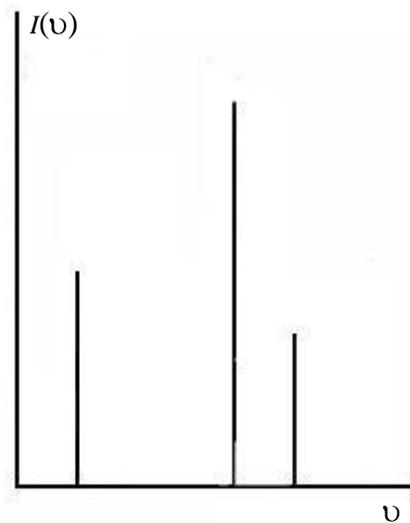


Figura 3 - 15: Espectro producido por transformada de Fourier.

Una fuente policromática puede ser considerada como una multitud de fuentes monocromáticas tipo láser muy próximas que cubren todo el rango de emisión de dicha fuente. El interferograma de una fuente policromática puede considerarse

como la suma de las ondas coseno de los componentes monocromáticos como se puede apreciar en la ecuación siguiente:

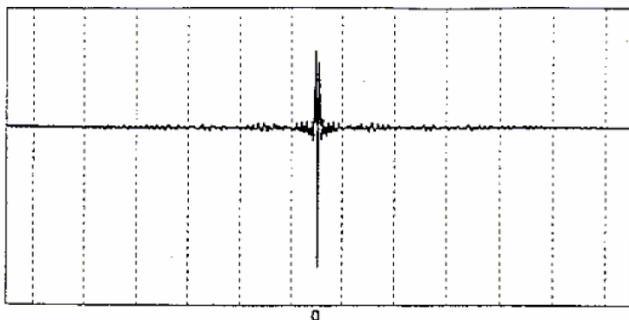
$$I(p) = \int_0^{\alpha} I(\nu)(1 + 2\cos(2\pi p\nu))d\nu$$

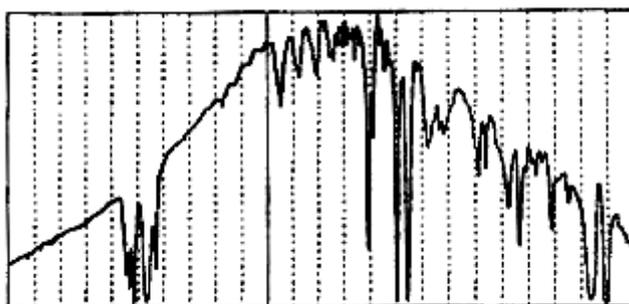
La dificultad consiste en encontrar como varía la intensidad con el número de onda, o sea el espectro $I(\nu)$, a partir del interferograma, lo cual se resuelve haciendo uso de la técnica estándar de las matemáticas conocida como transformación de Fourier, de la siguiente manera:

$$I(\nu) = 4 \int_0^{\alpha} \left[I(p) - \frac{1}{2}I(0) \right] \cos(2\pi p\nu) dp$$

La Figura 3-16 muestra un interferograma y el espectro equivalente obtenido por transformación de Fourier.

Espectroscopia IR





4000 3600 3200 2800 2400 2000 1800 1600 1400 1200 1000 800 600
cm⁻¹

Figura 3 - 16: Interferograma y espectro de simple haz de una muestra de poliestireno.

Para obtener un espectro en transmisión o absorbancia se debe registrar el espectro de la fuente o del blanco ("background"). La división punto a punto de las intensidades de este espectro entre las del tomado a la muestra permite obtener un espectro en transmisión o absorbancia de la muestra. Se busca una reducción del nivel de ruido respecto a la señal, lo cual se logra al adquirir un determinado número n de barridos que son promediados por la computadora. La resolución utilizada para llevar a cabo cada uno de los ensayos es constante sobre todo el rango espectral y se incrementa con el aumento del recorrido del espejo móvil.

Técnicas de reflexión en el infrarrojo

La reflexión de la radiación puede ser de tipo especular, reflexión difusa y reflexión total atenuada (ATR).

Reflexión especular

La reflexión especular es la más simple de las técnicas basadas en la reflexión. La reflexión especular se observa cuando el medio

reflectante es una superficie uniformemente pulida. En este caso, el ángulo de reflexión es idéntico al ángulo de incidencia de la radiación. En este caso se produce una reflexión directa de la radiación de la fuente que incide sobre la superficie de la muestra o de algún sustrato reflector, como se muestra en la Figura 3 - 17. Si la superficie contiene una sustancia capaz de absorber radiación del infrarrojo, la intensidad relativa de la reflexión es menor en las longitudes de onda donde la superficie absorbe que en las longitudes de onda en las que no hay absorción. Por ello, la representación gráfica de la reflectancia R , que es la fracción de la potencia radiante incidente que se refleja respecto a la longitud de onda o número de onda, proporciona un espectro para un compuesto que es similar, en su aspecto general, al espectro de transmisión de la especie [7].

Dado que en esta técnica la radiación pasa a través de dos capas de muestra, un ancho de capa de ésta de alrededor de 10 micrómetros es suficiente para obtener un espectro de buena calidad. No obstante, para algunas aplicaciones, el grueso de la capa puede resultar muy pequeño y la intensidad muy baja. En esos casos se utiliza un accesorio de reflexión múltiple, como el descrito para la técnica ATR.

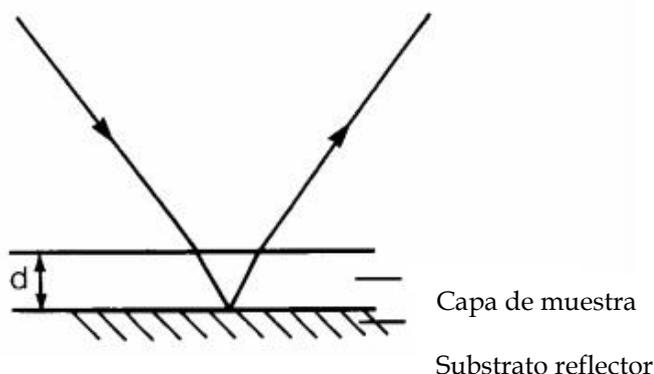


Figura 3 - 17: Efecto de reflexión especular.

En la reflexión especular actualmente se utilizan dos tipos de accesorios, los de ángulo de incidencia fijo y los de ángulo de incidencia variable. En el primer caso, el ángulo es usualmente de 12° respecto a la superficie de la muestra. Dependiendo de las características de esa superficie, se pueden generar patrones de interferencia que pueden ser utilizados para calcular el grosor de una capa de muestra de forma análoga a como los patrones de interferencia obtenidos al registrar el espectro IR de una celda vacía son utilizados para calcular su paso óptico.

Reflexión difusa

Espectrometría de reflectancia difusa

La espectrometría de reflectancia difusa en el infrarrojo por transformada de Fourier (DRIFTS) es una forma eficaz de obtener espectros en el infrarrojo directamente sobre muestras pulverizadas con un mínimo de preparación de la misma. Además de ahorrar tiempo en la preparación de la muestra, permite la obtención de datos de la región espectral del infrarrojo convencional de muestras que no han sufrido una alteración de su estado original apreciable [7].

La reflexión difusa es un proceso complejo que tiene lugar cuando la radiación electromagnética incide sobre la superficie de un material, puede ser absorbida, reflejada directamente por la vía de la reflexión especular o dispersada difusamente sobre un área amplia, tal y como se muestra en la Figura 3 - 18; siendo esta última la que se detecta y mide en la espectroscopia de reflexión difusa. Si el medio dispersante absorbe selectivamente a algunas frecuencias de la radiación incidente, éstas estarán atenuadas o no se encontrarán en la radiación dispersada. Registrando la radiación dispersada se obtiene un espectro similar al de transmisión. La técnica de reflexión difusa es una combinación de absorción y reflexión difusa.

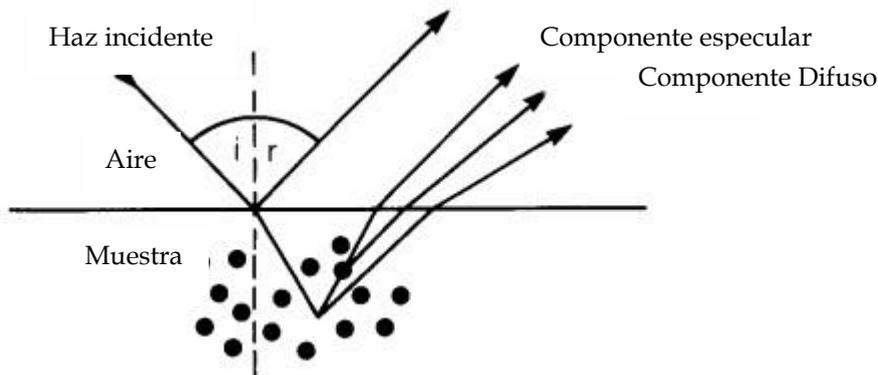


Figura 3 - 18: Reflexión de radiación por una superficie.

En este tipo de muestras tiene lugar una reflexión especular en cada superficie plana. Sin embargo, como hay muchas superficies de éstas y se encuentran aleatoriamente orientadas, la radiación se refleja en todas las direcciones. Es característico que la intensidad de la radiación reflejada sea más o menos independiente del ángulo de visión.

Se han desarrollado varios modelos para describir la intensidad de la radiación reflejada difusa en términos cuantitativos. El más utilizado de estos modelos lo desarrollaron Kubelka y Munk [9, 10]. Posteriormente se demostró que la intensidad de la reflectancia relativa para una potencia de $f(R'_\alpha)$ viene dada por:

$$f(R'_\alpha) = \frac{(1 - R'_\alpha)^2}{2R'_\alpha} = \frac{k}{s}$$

Donde R' es el cociente entre la intensidad reflejada por la muestra y la de un patrón no absorbente.

La cantidad k es el coeficiente de absorción molar del analito y s es el coeficiente de dispersión. Para una muestra diluida, k está relacionado con la absorptividad molar ϵ y la concentración molar del analito C mediante la relación:

$$k = 2,303 \cdot \epsilon \cdot C$$

Los espectros de reflectancia, por tanto, son una representación gráfica de $f(R'_a)$ frente al número de onda.

En la reflexión difusa los accesorios se diseñan para dispersar completamente la componente especular y registrar solamente la radiación emanada por dispersión difusa.

La ventaja más significativa de la técnica de reflexión difusa es que permite registrar espectros IR de muestras sólidas prácticamente sin tener que realizar manipulación alguna de la muestra, simplemente se pulverizan y mezclan la muestra y el KBr.

Espectros de buena calidad se obtienen utilizando pequeñas cantidades de muestra. De hecho, la técnica ofrece mejores resultados cuando se trabaja con bajas concentraciones. La técnica de reflexión difusa se utiliza esencialmente con propósitos cualitativos. Para determinaciones cuantitativas el espectro de reflexión tiene que ser convertido a las llamadas unidades de Kulbenka-Munk, las cuales son directamente proporcionales a la concentración del medio dispersante.

Reflexión total atenuada

La técnica de reflexión o reflectancia total atenuada (Attenuated Total Reflectance: ATR) se basa en el hecho de que cuando la radiación electromagnética que se propaga a través de un medio ópticamente denso llega a una interfase con un medio enrarecido (de menor índice de refracción) a un ángulo de incidencia mayor que el ángulo crítico, la radiación no escapa del medio denso sino que es totalmente reflejada internamente. Sin embargo, debido a la naturaleza ondulatoria de la radiación electromagnética, la reflexión no ocurre directamente en la interfase de los dos medios; la radiación realmente sale del medio más denso y se extiende una distancia corta del otro lado de la interfase en el medio enrarecido antes de retornar. La extensión con la cual la radiación penetra el medio enrarecido depende de la longitud de onda de la radiación, los índices de refracción de los dos medios y el ángulo de

incidencia a la interfase. Es conocido que la profundidad de penetración “d” es infinitamente larga al ángulo crítico, pero disminuye rápidamente para ángulos menores que éste. La penetración real puede ser calculada mediante la ecuación de Harrick [8]:

$$d = \frac{\lambda_1}{2\pi \left[\text{sen} \theta_1 - \left(\frac{n_2}{n_1} \right) \right]^{\frac{1}{2}}}$$

Donde:

λ_1 : Longitud de onda de la radiación incidente.

θ_1 : Ángulo de incidencia.

n_1 : Índice de refracción de la muestra.

n_2 : Índice de refracción del plato reflector.

Si un haz de radiación monocromática atraviesa un prisma de forma que el medio más denso está formado de algún material de elevado índice de refracción que trasmite la radiación infrarroja, y el medio enrarecido por una muestra, entonces la muestra absorberá algo de la radiación infrarroja incidente. El registro de la radiación cuando finalmente sale del medio más denso suministra un espectro muy similar al espectro convencional.

Así, cuando un haz de radiación monocromática atraviesa el prisma de forma que sea reflejada en su cara posterior, tal como se muestra en la Figura 3 - 19a, se pueden observar tres efectos diferentes en dependencia del ángulo de incidencia θ_1 del haz y la razón entre los índices de refracción del medio menos denso n_2 (muestra) al más denso n_1 (prisma), como se ilustra en la Figura 3 - 19b.

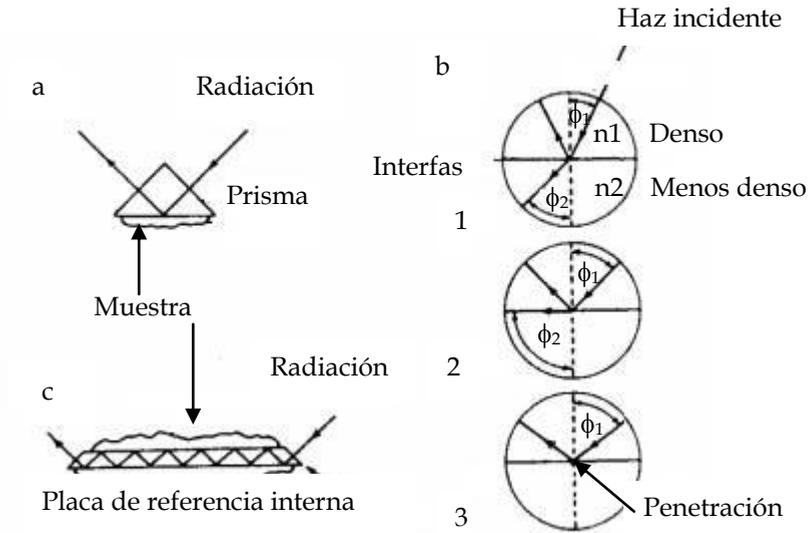


Figura 3 - 19: Técnica de reflexión interna. a) Reflexión interna simple en un prisma. b) Características de la reflexión en dependencia del ángulo de incidencia. c) método de reflexión múltiple.

1.-Si $\text{sen } \theta_1 < n_2/n_1$ se producirá alguna reflexión, pero la mayor parte del haz será refractado, siendo el ángulo de refracción $\theta_2 > \theta_1$.

2.-Si $\text{sen } \theta_1 = n_2/n_1$ el ángulo de refracción $\theta_2 = 90^\circ$ y la radiación se desplazará a lo largo de la interfase. En este caso θ_1 se denomina ángulo crítico θ_c .

3.-Si $\text{sen } \theta_1 > n_2/n_1$ el ángulo de refracción θ_2 es imaginario y la radiación se refleja hacia el medio más denso. Esta situación corresponde a la reflexión total interna.

En base a fundamentos teóricos y de la experiencia práctica se ha establecido que en la reflexión interna total hay una onda evanescente de igual frecuencia que la de la radiación reflejada, cuya amplitud decrece de forma logarítmica dentro del material menos denso más allá de la interfase. Esa onda evanescente es

capaz de interactuar con el medio absorbente en la zona posterior a la interfase, originando una reducción o atenuación de la radiación reflejada total.

Por medio de la utilización de esta técnica, la muestra es presionada contra una placa que trasmite la radiación IR, tal como se muestra en la Figura 3 - 19. La penetración controlada de la onda evanescente en la muestra hace que la radiación IR pueda ser selectivamente absorbida en la superficie de la muestra en contacto con la placa. El espectro de la radiación reflejada internamente es similar al espectro IR de absorción convencional de la muestra.

Para que ocurra un efecto ATR tiene que existir una gran diferencia entre los índices de refracción de la muestra y el medio. Dado que el índice de refracción de la mayoría de las sustancias orgánicas se encuentra entre 1 y 2, el del medio debe ser superior a 2. Un material muy utilizado es el KRS-5, cristal obtenido de la mezcla de bromuro y yoduro de talio con índice de refracción 2,4. Otros materiales utilizados son el cloruro y el bromuro de plata, el germanio y el seleniuro de zinc. Este último material es muy empleado para el análisis de muestras de aceites lubricantes de MCI. Estos cristales son sumamente frágiles, por lo que el trabajo con ellos debe ser muy cuidadoso. Dado que en la técnica ATR la absorción es débil, pueden incrementarse las intensidades de las bandas mediante la reflexión múltiple (hasta 25 veces) como se muestra en la Figura 3 - 19c. La intensidad de las bandas depende además del área y la eficiencia del contacto entre la muestra y el reflector.

Los espectros obtenidos mediante la técnica ATR son muy similares a los espectros de transmisión comunes, aunque existen algunas diferencias significativas. Una de ellas es causada por la profundidad de penetración de la radiación en la muestra. Esta penetración es función de la longitud de onda, siendo la profundidad de penetración del haz evanescente a longitudes de

onda cortas menor que a longitudes de onda más largas, como se muestra en la Figura 3 - 20.

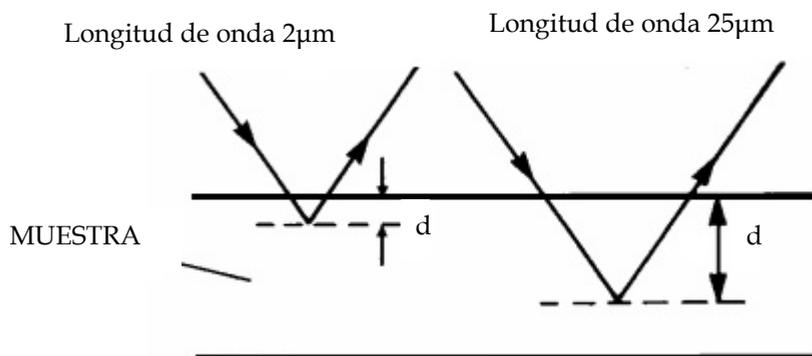


Figura 3 - 20: Penetración de la onda evanescente en la muestra.

Así, cuando se compara un espectro ATR con un espectro de transmisión, como se puede apreciar en la Figura 3 - 21, se observa que en la medida en que crece la longitud de onda de la radiación, se acentúan las intensidades de las bandas en el espectro ATR respecto al espectro IR ordinario. También, debido a que la penetración del haz evanescente es función inversa de $[\text{Sen } \theta' - (n_2^2 / n_1)]^{1/2}$ y dado que el índice de refracción de la muestra n_2 fluctúa en las cercanías de las bandas de absorción, se pueden producir deformaciones de las bandas. Esta dificultad se minimiza trabajando con valores de θ_1 elevados y separados del ángulo crítico.

La técnica ATR es de mucha utilidad para el registro de espectros IR de muestras difíciles de tratar mediante otros métodos de esta técnica de espectroscopía. La calidad del espectro obtenido puede ser influida por varios factores externos entre los cuales se destacan el efecto de la presión en el portador de la muestra, la textura de la superficie de la muestra y el índice de refracción de ésta.

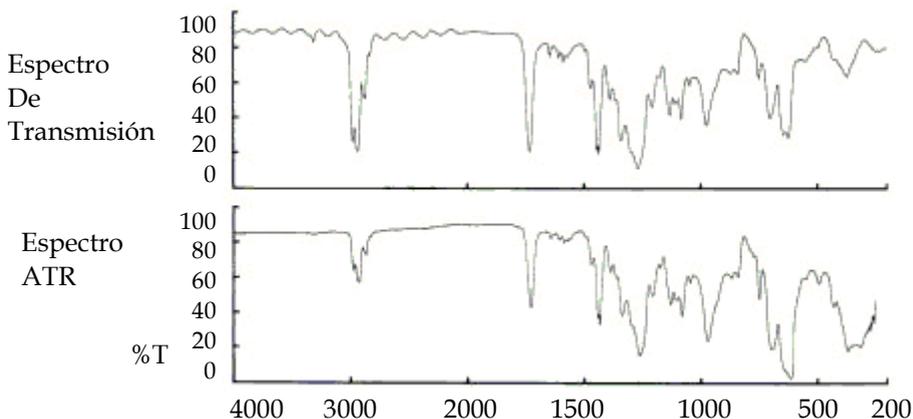
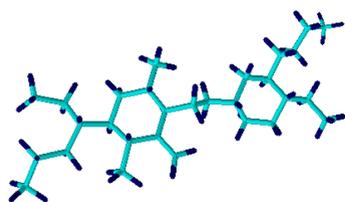


Figura 3 - 21: Espectros de una lámina de cloruro de polivinilo (PVC) obtenidos mediante la técnica de trasmisión tradicional (arriba) y por ATR (abajo).

Espectroscopía atómica de emisión

Los métodos atómicos por emisión se basan en la medida de radiación que emiten los átomos de una determinada muestra, en nuestro caso el aceite lubricante en el momento de ser excitado mediante aplicación de energía.



Muestra



Según el tipo de fuente que se utiliza para excitar a la muestra, se subdividen en diferentes tipos de técnicas espectroscópicas, como se muestra en la **Tabla 3 - 4**:

Tabla 3 - 4: Métodos atómicos de emisión.

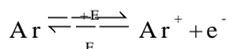
Técnica	Fuente de Energía
ICP	Plasma
Fluorescencia de rayos X	Rayos X
Espectrometría de emisión	Eléctrica
Fluorescencia atómica	Radiación electromagnética Llama
Fotometría de llama	Llama

El plasma constituye una fuente de excitación muy energética, habiéndose empleado tres tipos de fuentes de alimentación: de plasma acoplado inductivamente (ICP), de corriente continua (DCP) y de plasma inducido por microondas (MIP). Las fuentes más convencionales como la llama, presentan algunos inconvenientes como la imposibilidad de alcanzar bajas temperaturas, por lo que resulta imposible analizar elementos refractarios o elementos con grandes energías de excitación. Además los gases de la llama dan lugar a interferencias químicas y espectrales. Por otro lado, las fuentes de arco y chispa, las cuales permiten alcanzar elevadas temperaturas de excitación, pero los diferentes tipos de muestra se ven afectadas por la naturaleza de la descarga eléctrica. Así, se considerarán a continuación la espectrometría de emisión por plasma acoplado inductivamente (ICP) y la fluorescencia de rayos X como las de mayor importancia para su aplicación en el campo de análisis de aceites usados.

Espectrometría de Plasma

El espectrómetro de emisión de plasma es un equipo de análisis que creado a principios de 1970 [11 - 14], y que básicamente se puede definir como un sistema de análisis elemental por espectrometría en el que se usa un plasma como fuente de excitación, que permite alcanzar suficiente temperatura para promover a los átomos a su mayor nivel de energía electrónica, emitiendo radiación al volver a su estado fundamental en la zona del espectro entre 190 y 900 nm. Este está compuesto por un sistema de alimentación de gas, un generador eléctrico, un plasma, un sistema de introducción de muestra, un sistema óptico y un sistema de tratamiento de señal.

El plasma se define como un gas ionizado, esto es, una mezcla gaseosa que contiene una concentración significativa de cationes y de electrones. En el caso de utilizar argón, deberá establecerse el siguiente equilibrio:



Para originar el plasma es preciso un aporte externo de energía que promueve la ionización del gas y la mantenga de forma estacionaria. En función de cómo se hace el aporte de energía externa, se han definido tres tipos de fuentes de alimentación:

- a. Corriente continua (DCP).
- b. Campos de microondas (MIP).
- c. Radiofrecuencias (ICP).

El tercer tipo (ICP), es el que tienen una mayor aplicación desde el punto de vista analítico y es uno de los utilizados en la implementación de programas de mantenimiento predictivo

debido a que brinda información muy específica sobre los metales de degradación en un MCIA.

La fuente de ICP proporciona gran calidad en el análisis multielemental, pues se han obtenido excelentes resultados en diferentes ensayos, además de permitir trabajar casi con las mismas condiciones de operación para mucho de ellos. La mayor temperatura del ICP, permite la detección de elementos refractarios tales como fósforo y boro, presentes en algunos paquetes de aditivos en formulaciones de aceites lubricantes [15]. De igual forma, el mayor tiempo de retención del analito en la antorcha de plasma, hace que existan menores problemas de interferencia química.

El contenido de metales en el lubricante se suelen encontrar en rangos de ppm, por lo que las sensibilidades del equipo para muchos elementos de este tipo son ideales para detectar estas concentraciones. Suelen ser mejores que con la llama, arco o chispa, si bien no siempre más favorables que con horno de grafito.

El equipo funciona de forma automática, y el proceso de análisis consiste en que inicialmente se diluye la muestra el aceite con queroseno, de este modo se evita que la elevada viscosidad del aceite usado pueda afectar al proceso. Los patrones son preparados a partir de disoluciones de todos los metales analizados en fase orgánica, posteriormente estas muestras son analizadas con el equipo. A continuación se traza una recta de calibrado, que es utilizada por el equipo para cuantificar la concentraciones de los metales presentes.

A continuación se presentan las longitudes de onda para algunos metales, como se pueden detallar en la Tabla 3 - 5.

Tabla 3 - 5: Longitudes de onda.

Metal	Longitud de onda (nm)	Límite de detección (ppb)
Ag	328,068	3,00
Al	396,152	7,50
B	249,678	7,50
Ba	233,527	0,15
Ca	317,933	0,15
Cd	283,563	4,50
Cr	283,563	1,80
Cu	324,754	3,00
Fe	259,940	1,40
Mg	285,213	0,15
Mn	260,569	0,60
Mo	202,030	9,00
Na	589,592	4,50
Ni	231,604	15,00
P	213,618	100,00
Pb	220,353	75,00
Si	251,611	9,00
Sn	189,926	42,00
Ti	334,941	0,75
V	292,402	9,00
Zn	213,856	3,00

Fluorescencia de Rayos X (XRF)

Esta técnica consiste en introducir una pequeña cantidad de lubricante en un recipiente que es irradiado con rayos X. La radiación incidente ($h\nu$) ioniza un electrón interno de la especie (nivel K). Un electrón externo (inicialmente en un nivel X, arbitrario) puede llenar el espacio generado por el fotoelectrón.

Esta emisión de energía generada por la diferencia de energía entre los niveles externos e internos, aproximada por $E_X - E_K$, es la denominada radiación de fluorescencia, con fotones de energía correspondientes a dicha diferencia energética. En esta situación, el ión formado se encuentra en un estado excitado de gran energía y decae a un estado electrónico fundamental, liberando un fotón de energía correspondiente a la región de rayos-X. La especie iónica resultante tendrá carga +1, con un hueco en el nivel X.

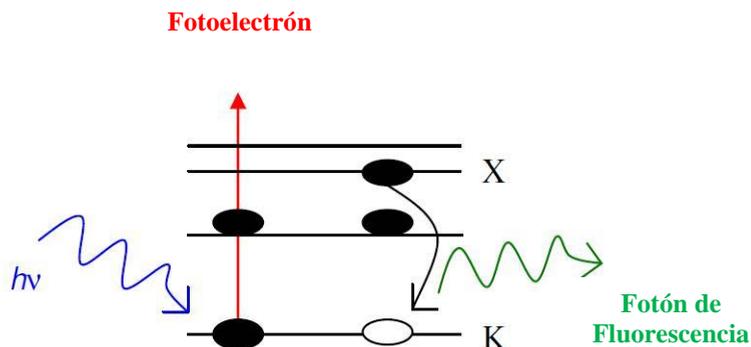


Figura 3 - 22: Mecanismo de Fluorescencia de Rayos-X. Generación de una especie con carga +1.

Analizando la energía emitida es posible determinar qué metales están presentes en el aceite lubricante y en qué concentraciones se encuentran.

Esta técnica analítica permite que las muestras puedan ser analizadas en estado líquido o sólido y que puedan medir diferentes rangos de concentraciones de metales en la misma muestra. [10, 16].

Quimiluminiscencia

La quimiluminiscencia se produce cuando una reacción química genera una especie electrónicamente excitada, que emite luz cuando vuelve al estado fundamental o que transfiere su energía a otra especie que, posteriormente, da lugar a una emisión.

Hace más de un siglo se descubrió que ciertos compuestos orgánicos relativamente sencillos eran capaces de presentar quimiluminiscencia. El tipo de reacción más sencilla de dichos compuestos para producir quimiluminiscencia se puede formular como:



Donde:

C^* representa a la especie C en el estado excitado.

Aquí, el espectro de luminiscencia es el del producto de reacción C. La mayoría de las reacciones quimioluminiscentes son considerablemente más complicadas de lo que indican las reacciones anteriores.

En quimiluminiscencia, la intensidad de radiación I_{CL} (fotones emitidos por segundo) depende de la velocidad de la reacción química (dC/dt) y de la eficacia cuántica de quimiluminiscencia Φ_{CL} (fotones emitidos por molécula que ha reaccionado). El último término es igual al producto de la eficacia cuántica de excitación Φ_{EX} (estados excitados por moléculas que han reaccionado) y la eficacia cuántica de emisión Φ_{EM} (fotones por estado excitado). Estas relaciones se describen mediante la ecuación:

$$I_{CL} = \Phi_{CL} \frac{\partial C}{\partial t} = \Phi_{EX} \Phi_{EM} \frac{\partial C}{\partial t}$$

Los sistemas quimioluminiscentes útiles en análisis, generalmente presentan valores de Φ_{CL} comprendidos entre 0,01 y 0,2.

Medida de la quimiluminiscencia

La instrumentación para las medidas de la quimiluminiscencia es notablemente sencilla y puede consistir tan sólo en un recipiente de reacción adecuado y un tubo fotomultiplicador. Generalmente no es necesario ningún dispositivo para seleccionar la longitud de onda, ya que la única fuente de radiación es la reacción química entre el analito y el reactivo. Diversos fabricantes de instrumentos ofrecen fotómetros quimioluminiscentes. La señal característica de un ensayo quimioluminiscente en función del tiempo alcanza rápidamente un máximo cuando la mezcla del analito y del reactivo es completa; a continuación la señal desciende de manera que se ajusta más o menos a una función exponencial. Normalmente, en el análisis cuantitativo la señal se integra para un período de tiempo fijo y se compara con patrones tratados de forma idéntica. Como medida alternativa se utilizan las alturas de los picos. A menudo se obtienen relaciones lineales entre la señal y la concentración, para intervalos de concentración de varios órdenes de magnitud.

Esta técnica permite proporcionar información acerca de la estabilidad a la oxidación del aceite y de los efectos de catálisis o inhibidores y también ofrece información fundamental sobre la cinética de la oxidación y de los mecanismos de reacción. Su principal desventaja son los altos costes asociados al equipo [7, 10, 16].

Oxidación química mediante colorimetría

Este método determina la capacidad de descomposición de los hidroperóxidos por parte de las especies antioxidantes presentes en la muestra. Se basa en la competencia existente entre el complejo de níquel bis [4-(dimetilamino) ditiobenzil] (BDN) y los antioxidantes para reaccionar con el tetrahidrofurano envejecido. A medida que reacciona el complejo BDN la disolución se va haciendo incolora de manera que la velocidad de reacción del BDN se puede medir mediante su velocidad de decoloración. Por

ello, la velocidad de decoloración de la disolución BDN en presencia de un antioxidante es dependiente de la capacidad del antioxidante para evitar la reacción entre el BDN y el tetrahidrofurano. Este análisis tiene como ventaja el hecho de utilizar la velocidad de decoloración del BDN comparada con el tiempo de inducción determinado mediante la técnica calorimétrica DSC (Calorimetría de barrido diferencial) lo que nos permite correlacionar ambas técnicas [10, 16].

3.2.2 Técnicas electroquímicas

La potenciometría es una de las técnicas dentro del campo de la electroquímica para la determinación de la cantidad de una sustancia presente en una solución. Esta técnica es utilizada para determinar la concentración de una especie electroactiva o de una disolución empleando dos elementos fundamentales. Por un lado, utiliza un electrodo de referencia que posee de manera inherente un potencial constante y conocido en relación con el tiempo. Por otra parte un electrodo de trabajo, el cual se caracteriza por contar con una gran sensibilidad en relación con la especie electroactiva.

Esta técnica permite:

- Determinación cuantitativa selectiva de muchos iones inorgánicos y orgánicos en solución.
- Determinación de iones en un estado de oxidación específico dentro de una muestra.
- Determinación de velocidades y mecanismos de reacción.
- Determinación cuantitativa de gases ácidos y básicos.
- Determinación cuantitativa de productos de reacción enzimáticos.

El potencial de un electrodo indicador adecuado puede utilizarse en forma muy conveniente para establecer el punto de equivalencia en una titulación, lo que se denomina una titulación potenciométrica y que aporta una información diferente a la de una medida potenciométrica directa. La titulación potenciométrica

se utiliza por dos normativas ASTM para llevar a cabo la medida de los niveles de acidez y alcalinidad, como se describe posteriormente.

El punto final potenciométrico puede utilizarse en muchas circunstancias y proporciona datos intrínsecamente más precisos que los que se obtendrían con la misma técnica empleando indicadores. Lamentablemente, este procedimiento toma más tiempo que una titulación con indicador.

TAN (Total Acid Number – ASTM D 664)

El aumento del Índice de acidez (TAN) puede indicar oxidación ó contaminación del aceite. Los ácidos orgánicos formados durante la oxidación del aceite pueden provocar la corrosión de los cojinetes, formación de productos indeseables como lodos, barnices etc. Los métodos analíticos utilizados son el ASTM D 664 potenciométrico y el ASTM D 974 colorimétrico. El TAN es un método que se utiliza para la determinación de constituyentes ácidos en productos petrolíferos y lubricantes solubles o casi solubles en mezclas de tolueno e isopropanol. Este test se utiliza para realizar un seguimiento de los cambios ocurridos en el aceite durante su uso bajo condiciones oxidantes a parte del color u otras propiedades del aceite resultante [17, 18].

TBN (Total Basic Number – ASTM D 2896)

El TBN es la reserva alcalina que posee un lubricante y se expresa por el número de neutralización, que se define como la cantidad de álcali o de ácido, expresada en mg de KOH, que se requieren para neutralizar el contenido, ácido o básico, de un gramo de muestra en las condiciones definidas en la especificación del ensayo.

El parámetro utilizado en la mayoría de las aplicaciones es el TBN (Total Base Number) o índice de basicidad total, el cual se compara con el valor original del aceite para comprobar su estado de degradación y la reserva alcalina que mantiene, la cual se utiliza

para neutralizar los ácidos procedentes de la combustión y de la oxidación del aceite a temperaturas elevadas.

Actualmente los métodos más utilizados para la medida de la basicidad son los métodos prescritos por las normas ASTM D 2896. Esta metodología permite la medición de tanto las bases medias como las bases fuertes presentes en los constituyentes del aceite, y puede decirse que proporciona la mejor medida del contenido de aditivo total en un aceite nuevo. Puede argumentarse que la basicidad débil no es particularmente útil para la neutralización de ácidos y la prevención de corrosión y formación de depósitos, por lo que para especificar la basicidad del aceite con relación al contenido de azufre del combustible es preferible la utilización de un test que mida únicamente la basicidad fuerte [19].

La medida de estas variables se llevaron a cabo a través de un equipo de titulación potenciométrica automática, ORION 950 Ross FASTQC Titrator (Figura 3 - 23).

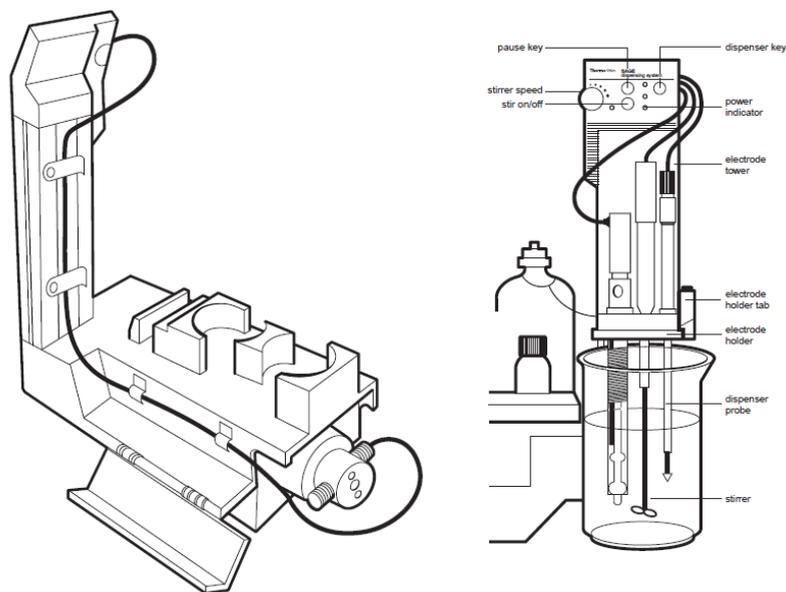


Figura 3 - 23: Equipo de TAN / TBN ORION 950.

Se utilizó una metodología de primera derivada. Dicho parámetro permite una estimación de lo que representa la oxidación del aceite en uso, aunque no es directamente una medida de la misma. Los estándares empleados han sido el ASTM D 664 para medir el nivel de TAN y el ASTM D 2896 para medir la reserva alcalina. Las soluciones de titulación utilizadas en este ensayo corresponden a las establecidas por las normativas para los cálculos de acidez (ASTM D 664) y alcalinidad (ASTM D 2896). [17, 19]

Voltamperometría

Estas técnicas abarcan un conjunto de técnicas que permiten obtener información de una especie a través de la medición de corriente en función de un potencial aplicado. Muchas veces, los electrodos utilizados en voltamperometría son micro electrodos¹. A través de esta técnica se obtiene una grafica llamada voltamperograma de barrido lineal, en la cual se representa la intensidad de corriente en función del potencial aplicado.

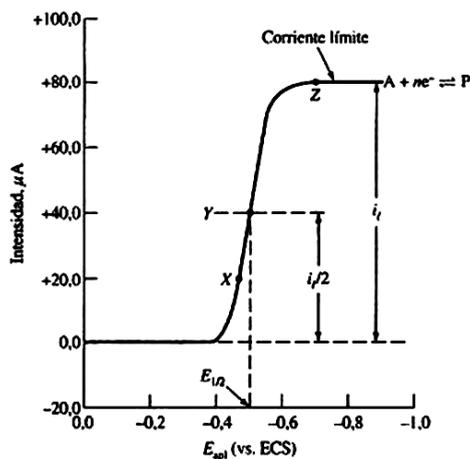


Figura 3 - 24: Grafica de la Intensidad Vs Potencial aplicado.

¹ También conocidos como electrodos de trabajo, y que se caracterizan por que su potencial se mantiene a un valor fijo controlado.

En la Figura 3 - 24 se observa la variación de la intensidad de corriente respecto de la diferencia de potencial aplicado, para una reacción electrofítica de reducción, en la cual un analito A se reduce para formar un producto P, utilizando un micro electrodo.

Con esta técnica se obtienen resultados de una manera muy rápida y además, se observa el comportamiento de los antioxidantes individualmente. Mediante la aplicación de un voltaje creciente se va realizando un barrido de potencial obteniéndose diferentes señales para cada antioxidante y con un área de pico proporcional a su concentración. La muestra se mezcla con el disolvente, el cual contiene un electrolito. El inconveniente de esta técnica es que no se puede interpretar de una manera adecuada los resultados cuando en el seno del lubricante se encuentran diferentes tipos de antioxidantes o una combinación de aceites base. Uno de los equipos más utilizado en este tipo de técnicas es el RULER® (Figura 3 - 25), desarrollado por la compañía FLUITEC. Este equipo basa sus ensayos en la técnica de la voltamperometría lineal de barrido. Esta técnica instrumental analítica permite oxidar o reducir compuestos disueltos en el seno de un disolvente mediante la aplicación de un potencial positivo o negativo, respectivamente. En este método voltamperométrico se varía el potencial aplicado con el tiempo y a esta variación se le llama velocidad de barrido pudiendo variar desde 1 mV/s hasta 1.000.000 V/s.

Una de las aplicaciones de esta técnica es determinar la concentración de aditivos antioxidantes (AO) en el seno de un lubricante aplicando un potencial positivo entre unos rangos de potencial (0,0 - 1,7 V) y velocidades de 0,1 V/s para oxidarlos. La oxidación de los AO se producirá en función de su potencial de oxidación (E_{ox}), definido como la facilidad que poseen para desprenderse de un electrón. Los resultados se expresan a través de un gráfico llamado voltamperograma (Figura 3 - 26).



Figura 3 - 25: Equipo RULER (Fluitec).

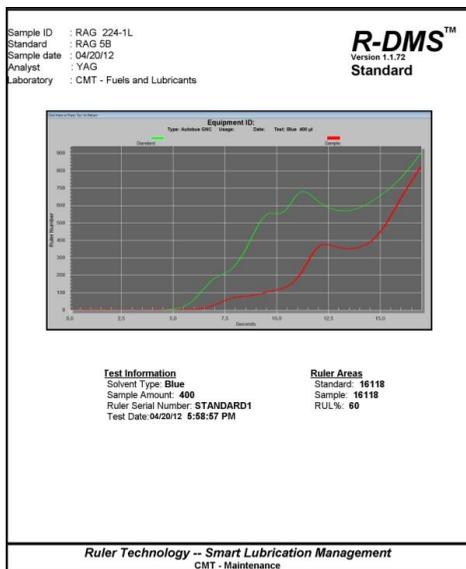


Figura 3 - 26: Voltamperograma de un aceite lubricante.

Como en la mayoría de los ensayos utilizados para diagnosticar el estado de un aceite lubricante, esta técnica hace un análisis comparativo de la concentración de los aditivos antioxidantes (AO) entre el aceite nuevo (línea de color verde) y el aceite usado (línea de color rojo), como se muestra en la Figura 3 - 26,

permitiendo expresar en unidades de porcentaje (%) la cantidad de aditivos que ha quedado después de un tiempo de uso en el aceite lubricante. La unidad de medida se conoce como Remaining Useful Life - RUL Number. Para todos los ensayos se utilizaron viales de color azul [20].

En el caso de los MCIA, los aditivos antioxidantes que suelen identificarse por medio de esta técnica corresponde a los grupos amínicos y ZDDP, los cuales presentan unos tiempo de oxidación entre 7 - 9 segundos para los aditivos de tipo amínicos y de 11 - 12 segundos los ZDDP (Figura 3 - 27). Los aditivos antioxidantes de tipo fenólicos son muy difíciles de detectar y además suelen confundirse con el ruido de fondo de la corriente [21-23].

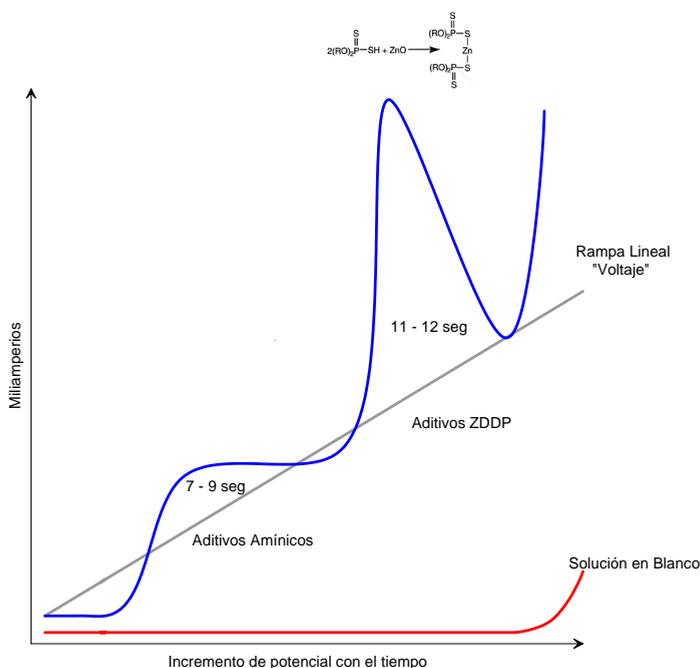


Figura 3 - 27: Aditivos antioxidantes típicos en aceites de motor.

La medida de ésta variable está basada en la normativa ASTM D 6810 Standard Test Method for Measurement of Hindered Phenolic Antioxidant Content in Non-Zinc Turbine Oils by Linear

Sweep voltammetry, y la normativa ASTM D 6971 Standard Test Method for Measurement of Hindered phenolic and Aromatic Amine Antioxidant Content in Non-zinc Turbine Oils by Linear Sweep voltammetry. [24, 25]

3.2.3 Técnicas cromatográficas

Cromatografía en Columna

La técnica consiste en la separación de los diferentes compuestos del lubricante, adsorbidos en una placa de alúmina, mediante la utilización de una variedad de disolventes con polaridades diferentes. Tras un tiempo de aproximadamente una hora, la placa es expuesta a un foco de luz ultravioleta identificando los diferentes compuestos presentes en la muestra. El problema de esta técnica es la gran cantidad de tiempo necesario para realizar el ensayo y la utilización de disolventes tóxicos. Se podrían cuantificar sus analitos disolviéndolos y analizarlos mediante cromatografía líquida o gaseosa.

Cromatografía de Gases (GC)

Con esta técnica se separan los diferentes compuestos que constituyen el lubricante en función de su punto de ebullición, posibilitando así identificar las diferentes sustancias de oxidación producidas durante la degradación del aceite. La ventaja de este método es debida a que posee un control de la temperatura muy preciso, flujo y otras condiciones permitiendo realizar un seguimiento continuo del proceso midiendo un simple parámetro: tiempo de retención [10].

Cromatografía Líquida (HPLC - High-Performance Liquid Chromatography)

La cromatografía de líquidos de alta eficacia es la técnica analítica de separación más ampliamente utilizada. Las razones de su gran

utilidad radica en su sensibilidad, su fácil adaptación a las determinaciones cuantitativas exactas, su capacidad para la separación de especies no volátiles y, sobre todo, su gran aplicabilidad a sustancias que son de gran interés en la industria como en este caso los hidrocarburos.

Dependiendo de las características del soluto, se utiliza un tipo de procedimiento mediante HPLC. En este caso, los hidrocarburos que son especies no polares se eligen con frecuencia la cromatografía de adsorción. Para solutos con masas moleculares superiores a 10.000, a menudo se utiliza la cromatografía de exclusión por tamaño, aunque ahora también es posible tratar estos compuestos con cromatografía de reparto en fase inversa.

Uno de sus principales inconvenientes es el consumo elevado de disolventes, los cuales suelen ser muy tóxicos [10].

3.2.4 Métodos Térmicos

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica térmica en la que se miden las diferencias en la cantidad de calor aportado a una sustancia y a una referencia en función de la temperatura de la muestra cuando las dos están sometidas a un programa de temperatura controlado. La diferencia básica entre la calorimetría de barrido diferencial y el análisis térmico diferencial estriba en que el primero es un método calorimétrico en el que se miden diferencias de *energía*. Por el contrario, en análisis térmico diferencial, se registran diferencias de temperatura. Los programas de temperatura para los dos métodos son similares. La calorimetría de barrido diferencial ha sido hasta ahora el método más ampliamente utilizado de todos los métodos térmicos.

Para obtener los datos en calorimetría de barrido diferencial se utilizan dos tipos de métodos. En la *DSC de potencia compensada* la muestra y el material de referencia se calientan por calentadores

separados aunque sus temperaturas se mantienen iguales mientras las temperaturas se aumentan (o disminuyen) linealmente. En la *DSC de flujo de calor*, se mide la diferencia en cantidad de calor que fluye hacia la muestra y hacia la referencia cuando la temperatura de la muestra se aumenta (o disminuye) linealmente. A pesar que los dos métodos proporcionan la misma información, la instrumentación de los dos es esencialmente diferente [10, 26, 27].

RPVOT (Rotating Pressure Vessel Oxidation Test - ASTM D 2272)

Este método utiliza un recipiente a presión con oxígeno para evaluar la estabilidad a la oxidación de aceites de turbina nuevos y usados teniendo la misma composición (aceite base y aditivos) en presencia de agua y cobre catalítico a 150°C. Este test ha sido utilizado durante años para determinar la vida remanente de los aceites en servicio. Tiempos típicos de este ensayo son de 2 a 30 horas, aunque se han dado tiempos de hasta 45 horas. A parte de este problema del excesivo tiempo de análisis también se pueden producir caídas de presión durante el ensayo.

La muestra del aceite, el agua, el cobre catalítico, que están en un recipiente de vidrio cubierto, se colocan en un segundo recipiente que cuenta con un medidor de presión. Este recipiente es cargado con oxígeno hasta una presión de 620 kPa y colocado en un baño a temperatura constante de 150 °C, girándolo axialmente a 100 r.p.m. con un ángulo de 30° sobre la horizontal. El tiempo que se necesita para alcanzar una caída de presión determinada en el medidor, es la estabilidad a la oxidación que presenta la muestra analizada. [10]

TOST (Turbine Oil Stability Test - ASTM D 943)

Este método se utiliza para evaluar la estabilidad a la oxidación de aceites de turbinas de vapor en presencia de oxígeno, agua, y metales (cobre y acero) a elevada temperatura. Este método es ampliamente usado y se utiliza para estimar la estabilidad a la

oxidación de lubricantes, especialmente aquellos que son propensos a la contaminación con agua. El test finaliza una vez el valor del TAN haya alcanzado 2 mg KOH/mg de muestra. Como resultado de esta dependencia, este test es considerado como inadecuado para el seguimiento del aceite en servicio, aunque hoy todavía se sigue usando como test específico de un aceite nuevo. Otro inconveniente es la volatilización de las fracciones de bajo peso molecular debido a la temperatura del ensayo [10].

3.2.5 Otras técnicas analíticas

Viscosidad Cinemática (ASTM D 445)

Es una de las propiedades más importantes de un lubricante que describe la resistencia que presenta a fluir, un líquido, a través de un orificio determinado. Ésta se encuentra estrechamente ligada con las fuerzas intermoleculares que conforman su estructura química por lo tanto se ve influenciada por las variaciones internas de su composición y estructura, origen del crudo y proceso de refinado, por condiciones externas como la presión y la temperatura y por la contaminación presente en el lubricante (carbonilla, agua, combustible, glicol, etc...).

Diversas técnicas de medición e instrumentos han sido desarrollados durante muchos años para la medición de la viscosidad. El más comúnmente usado en aplicaciones de ingeniería son los viscosímetros capilares y rotacionales. En general, los viscosímetros capilares son adecuados para fluidos newtonianos y viscosímetros rotacionales son adecuados para el estudio de propiedades de líquidos no ideales y en particular desviaciones de flujo newtoniano. Algunos de los viscosímetros tienen un baño de especial calentamiento, con el fin de controlar y medir la temperatura, por lo que las características de viscosidad-temperatura pueden ser obtenidas. En la mayoría de los casos se utiliza agua en el baño de calentamiento. El agua es adecuada para el rango de temperatura de entre 0 ° a 99 ° C. Para temperaturas

más altas se utilizan aceites minerales y para temperaturas bajas de hasta $-54\text{ }^{\circ}\text{C}$, son utilizados el alcohol etílico o acetona. Durante todos los ensayos que se llevaron a cabo en los distintos estudios de este proyecto se utilizaron viscosímetros capilares.

Los viscosímetros capilares se basan en el principio de que un volumen específico de fluido fluirá a través del capilar (ASTM D 445, ASTM D 2161) que está inmerso en un baño térmico. El tiempo necesario para que el volumen del fluido fluya permite calcular la “viscosidad cinemática”. El flujo a través del capilar debe ser laminar y las deducciones se basan en la ley de Poiseuille para un flujo constante y viscoso en un tubo. Los ensayos fueron realizados a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ y los resultados reportados en centistokes (cSt) (mm^2/s), pueden ser comparados directamente con la especificación de viscosidad del aceite nuevo. Mediante el monitorizado de esta variable podemos conocer si ha habido espesamiento del aceite (una clara indicación de oxidación) o pérdida de viscosidad (como consecuencia del cizallamiento de los aditivos mejoradores del índice de viscosidad o como efecto de la contaminación por combustible), como se podrá evidencia en las muestras de aceite lubricante en motores GNC y Diesel.



Figura 3 - 28: Baño de viscosidad cinemática.

Existe una gran variedad de viscosímetros capilares disponibles y algunos de ellos se muestran en la Figura 3 - 29.

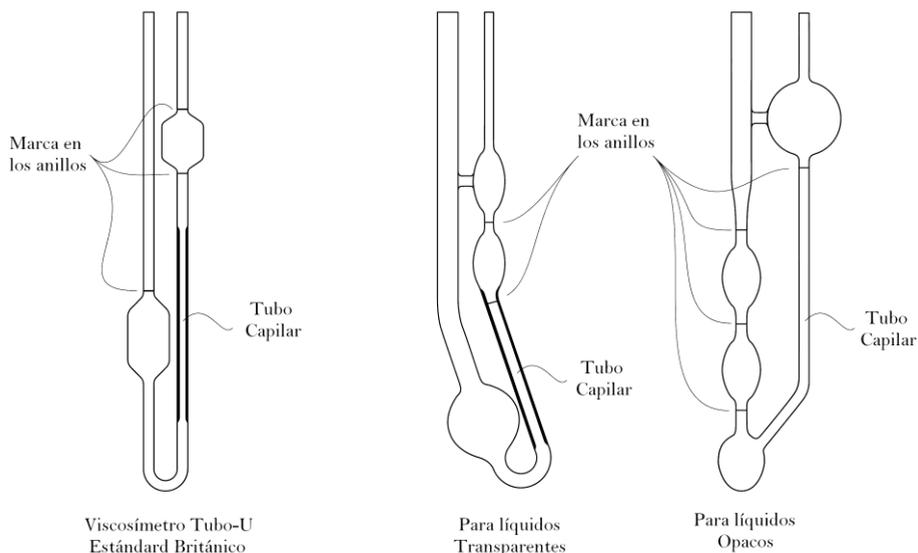


Figura 3 - 29: Tipos de viscosímetros capilares.

Partiendo que todos los aceites lubricantes presentan un comportamiento newtonianos, la viscosidad cinemática puede calcularse a partir de la fórmula:

$$\nu = \frac{\pi r^4 g l t}{8 L V} = k (t_2 - t_1)$$

ν , es la viscosidad cinemática [$\text{m}^2 \text{s}$];

r , es el radio del capilar [m];

l , es la altura media hidrostática [m];

g , es la gravedad [m/s^2];

L , es la longitud del capilar [m];

V , es el volumen del flujo del fluido [m^3];

t , es el tiempo de flujo a través del capilar, $t = (t_2 - t_1)$, [s];

k , es la constante del capilar que tiene que determinarse experimentalmente mediante la aplicación de un fluido con una viscosidad de referencia conocida, por ejemplo mediante la

aplicación de agua destilada. La constante capilar se da generalmente por el fabricante del viscosímetro.

t_1 y t_2 , son los tiempos medidos cuando el fluido pasa por las marcas de los capilares [28, 29].

Corrosión al Cobre (ASTM D 130)

Este método de ensayo cubre la determinación de la corrosión al cobre de aceites lubricantes y otros productos derivados del petróleo cuya presión de vapor no sea mayor de 124 kPa a 37,8 °C. Las muestras con presiones de vapor de más de 124 kPa pueden desarrollar presiones suficientes a 100 ° C para la rotura del recipiente de presión.

Las sustancias corrosivas son especialmente peligrosas con las aleaciones de cobre y plomo. El ataque de estas sustancias deja profundas marcas en la superficie de la aleación. Además estas aleaciones suelen usarse en cojinetes y otras aplicaciones de responsabilidad, con el consiguiente riesgo de rotura ante cargas de trabajo elevadas.

La corrosión en los motores se ha atribuido a algunos compuestos indeseables de azufre presentes en algunos productos derivados del petróleo. Esta técnica utiliza tiras de prueba de cobre. Este se basa en la decoloración de una lámina de cobre estándar que se introduce en la muestra de lubricante a una temperatura de 100 ° C durante un tiempo de 3 horas. Estas condiciones podrían ser variadas con el fin de hacer ensayos más severos. Al finalizar el tiempo en el cual se ha colocado la muestra con la tira de cobre y a la temperatura especificada, se compara ésta (tira de cobre) con una tabla de colores y se reportan los resultados en función de la similitud con los colores que están impresos en la figura siguiente [30].

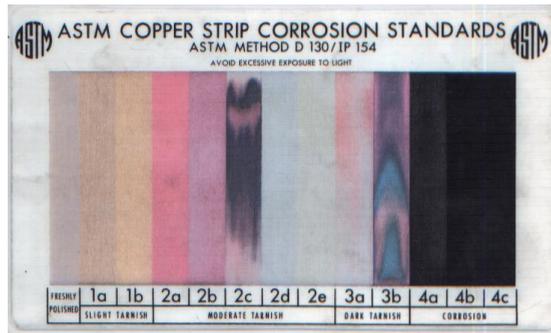


Figura 3 - 30: Tabla de colores según normativa ASTM D 130.

Insolubles

Este método se utiliza para determinar compuestos insolubles en tolueno y pentano de aceites lubricantes usados.

- Los insolubles en tolueno pueden dar una idea de la contaminación procedente del exterior, de productos carbonosos producidos en la degradación del producto o por materiales de corrosión.
- Los insolubles en pentano pueden dar una idea de los materiales no solubles en el aceite o de materia resinosa originada a partir de la degradación de los aditivos del aceite.

Una variación importante en los insolubles en pentano, insolubles en tolueno y resinas insolubles indica un cambio en el aceite que podría encaminarse a problemas en el sistema de lubricación [10].

Densidad (ASTM D 1298)

Propiedad relacionada con la naturaleza y el punto de destilación de la corriente base con la cual ha sido fabricado el lubricante. Se suele reflejar, para los lubricantes, como gravedad específica, definida como la relación entre la densidad del aceite lubricante con la densidad del agua, la cual es usualmente reportada a la

temperatura de 60 ° F (15,6 ° C). La densidad, por otra parte, es la masa de un volumen dado de aceite [kg/m³].

En la industria del petróleo se utiliza unidad que es derivado de la gravedad específica convencional denominada °API. La escala API se expresa en grados que en algunos casos son más convenientes de usar que las lecturas de gravedad específica. Los grados API se definen como:

$$^{\circ} API = \frac{141,5}{SG} - 131,5$$

Donde:

°API, Grados API.

SG, es la gravedad específica a 15,6 ° C (60 ° F).

La mediad de esta variable se realiza por medio del estándar ASTM D 1298 [31].

Ferrografía

La ferrografía es una técnica de análisis que aísla e identifica las partículas presentes en el lubricante, para poder realizar un diagnóstico del motor en base a las mismas; se divide en dos grupos principales según la forma de análisis: lectura directa y analítica.

Además de las técnicas ferrográficas, se pueden emplear equipos contadores de partículas que clasifican por tamaños y concentraciones las diferentes partículas en suspensión que se encuentran en el aceite. En último lugar se comentan los colectores de partículas, que son instalados en los circuitos de lubricación y se encargan de retener las partículas ferrosas generadas por el equipo; el análisis visual de los colectores permite estimar la gravedad del desgaste.

Ferrografía de Lectura Directa

Mediante esta técnica se calcula el número de partículas grandes y pequeñas presentes en el lubricante. Una mezcla de aceite lubricante y aceite fijador se vierte por un tubo precipitador a través de la zona de ensayo. En el tubo, una pequeña sección de cristal se apoya sobre un gran imán permanente. A medida que la muestra fluye a través del tubo, las partículas de desgaste precipitan según su tamaño relativo.

En el punto de entrada a la zona de ensayo se acumulan las partículas más grandes (L), de tamaño superior a las 5 micras, en un punto 5 milímetros hacia abajo desde el punto de entrada se concentran las partículas más pequeñas (S)², de un tamaño de 1 micrómetro o 2 micrómetros. Estos puntos son los lugares más sensibles para detectar un cambio en la condición de desgaste de la máquina.

Durante el ensayo, el ferrógrafo cuantifica las partículas en estas clasificaciones de tamaño, separando partículas de hasta 800 micrómetros. A medida que la muestra de lubricante pasa libremente a través del tubo, todas las partículas de suciedad de carbón no deseadas, son barridas por la acción del flujo.

La zona de ensayo incluye también dos haces de luz, cada uno de los cuales está dirigido contra los dos puntos donde se depositan las partículas grandes y pequeñas. A medida que las partículas se precipitan, una medida en la reducción de la intensidad de la luz indica la cantidad de partículas deterioradas depositadas en cada lugar. El nivel de iluminación se percibe, amplía, traduce y visualiza bajo el control del circuito interno del ferrógrafo.

Si una muestra solamente contiene partículas pequeñas las medidas de los canales L y S pueden ser prácticamente iguales.

² Las letras L y S hacen referencia a las palabras inglesas large y small respectivamente

Cuando las partículas entran en el tubo precipitador son influenciadas por el campo magnético; el vector de movimiento en la dirección del flujo es igual para todas las partículas (grandes o pequeñas) sin embargo, el vector de movimiento en dirección vertical es superior en las partículas grandes porque la fuerza de atracción del campo magnético es proporcional al volumen mientras que la resistencia al flujo en dirección horizontal es proporcional a la superficie.

Las partículas de mayor tamaño se desplazan muy rápidamente hacia abajo, por ello todas las partículas de tamaño superior a 5 micrómetros se depositan en la posición del primer sensor. Las partículas de menor tamaño migran de manera más lenta a través del fluido, recorriendo más espacio antes de depositarse sobre el tubo de vidrio. Se debe reseñar que si las lecturas de L y S son similares esto sería indicativo de que solamente existen partículas pequeñas en el lubricante.

La ferrografía directa consiste en una medición cuantitativa de la concentración de las partículas ferrosas en una muestra de fluido a través de la precipitación de esas partículas en un tubo de vidrio sometido a un fuerte campo magnético. Dos rayos de luz transportados por fibra óptica impactan sobre el tubo en dos posiciones correspondientes a la localización en la cual las partículas grandes y las pequeñas serán depositadas por el campo magnético. La luz es reducida en relación a las partículas depositadas en el tubo de vidrio y ésta reducción es monitoreada y medida electrónicamente. Dos conjuntos de lecturas son obtenidos de las grandes y pequeñas partículas (partículas por encima de 5 micras y partículas por debajo de 5 micras). Por lo general más de 20.000 partículas mayores de 5 micras indican una alerta de seguimiento y más de 40.000 son excesivas e indican problemas de desgaste en componentes ferrosos de la máquina.

Ferrografía Analítica

Esta técnica analiza de manera exhaustiva las partículas presentes en el lubricante, pudiendo inferir tanto el tipo de desgaste que está sufriendo el elemento lubricado, además de la composición metálica de las partículas, la cual está directamente relacionada con la zona específica que se está desgastando.

La ferrografía analítica se posiciona como una de las técnicas más importantes para el análisis de aceite. Cuando es implementada correctamente provee gran información de causa raíz. A pesar de sus capacidades es frecuentemente excluida de los programas de análisis de aceites, debido a que comparativamente, es bastante costosa. Además, es una prueba que requiere tiempo, paciencia y alta habilidad por parte del analista. Por lo tanto, este análisis representa costos significativos que no se presentan en otros análisis de aceites.

Por otra parte, los beneficios de la ferrografía analítica son muy representativos al lograr una clara identificación de modos de fallo que ningún otro análisis provee.

El principio de la ferrografía analítica consiste en separar sistemáticamente el material particulado suspendido en el lubricante sobre una plaqueta de vidrio. La plaqueta es examinada bajo el microscopio para distinguir tamaño, concentración, composición, morfología y condición superficial de las partículas ferrosas y no ferrosas que caracterizan el desgaste.

Las partículas presentes en el lubricante se pueden aislar mediante las siguientes técnicas:

Ferrografía tradicional: se realiza una separación magnética de las partículas, haciéndolas fluir por un plano inclinado. A través de esta técnica, las partículas son aisladas mediante el efecto de un campo magnético generado por un imán permanente. El proceso consiste básicamente en hacer fluir una muestra del aceite a

analizar sobre un cubreobjetos de vidrio, el campo magnético hace que las partículas se orienten sobre el vidrio.

Una vez terminado el ensayo, el cubreobjetos se puede llevar a un microscopio para el análisis en detalle de las diferentes partículas depositadas sobre él. Las partículas depositadas sobre el cubreobjetos de vidrio adoptan la siguiente distribución:

- Partículas ferrosas de mayor tamaño
- Partículas ferrosas de tamaño inferior a un micrómetro.
- Partículas no ferrosas distribuidas aleatoriamente sobre el vidrio.

Ferrógrafo rotatorio: también se realiza una separación magnética, junto con el empleo de la fuerza centrífuga (en lugar de la fuerza gravitatoria) para realizar una ordenación de las partículas. Este ferrógrafo es una variante del ferrógrafo tradicional, con la misma base de funcionamiento para la separación magnética de las partículas, pero utilizando la fuerza centrífuga como forma de aislarlas. El equipo deja caer la muestra en el centro de un vidrio circular, en cuya base existe un imán permanente, las partículas se orientan formando círculos concéntricos en función del tipo de material que las compone.

Filtrado con membranas: las partículas quedan retenidas sobre un filtro de membrana de un tamaño de poro definido. El filtrado del aceite lubricante se realiza con membranas orgánicas de acetato (o nitrato) de celulosa con un diámetro medio de poro que puede oscilar desde los 0,45 micrómetros a los 8 μm . El tamaño de la membrana es también variable pudiéndose seleccionar membranas entre el rango de los 15 y 60 milímetros de diámetro; la selección de uno u otro tamaño viene definido por la cantidad de aceite a filtrar y el grado de contaminación de la muestra. El proceso consiste básicamente en hacer circular la muestra de aceite a través de la membrana calibrada, empleando la aspiración por vacío para facilitar el flujo de lubricante [32].

3.3 Referencias

- [1] Toms, A. (1994). Fourier transform infrared (FT-IR) Final Report Technical Support Center - Joint Oil Analysis Program, JOAP-TSC-95-01 Bio-Rad FTS7, Pensacola, FL: Squalls, M.
- [2] Toms, A. (1994). FT-IR for the Joint Oil Analysis Program: Part I, Pensacola, FL: Squalls, M.
- [3] Toms, A. (1994). FT-IR for the Joint Oil Analysis Program: Part II. Uses, Advantages and Benefits, Pensacola, FL: Squalls, M.
- [4] Hernández, L., González, C. (2002). Introducción al Análisis Instrumental. Ed: Ariel Ciencia.
- [5] Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A. (2000). Principios de Análisis Instrumental. 5th edition. Ed.: Mc Graw Hill.
- [6] Colthup, N. B., Daly, L. H & Wiberley, S. E. (1990). Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy. 3rd edition. Ed. New York: Academic Press.
- [7] Skoog, Holler & Nieman. (2000). Principios de analisis instrumental. 5th edition. Ed. Mc Graw Hill.
- [8] Mirabella, F.M. (1993). Principles, Theory, and Practice of Internal Reflection Spectroscopy," Internal Reflection Spectroscopy-Theory and Applications, ed. F.M. Mirabella, Jr., Marcel Dekker, Inc. New York.
- [8] Hecht, E. (1998). Optics. 1st edition. Ed. Addison-Wesley.
- [9] Guenther, R. D. (1990). Modern Optics. Wiley.

- [10] Aranzabe, A., Ciria, J.I. (2004). Proceso de degradación de un lubricante y técnicas de análisis. Wearcheck Iberica. Tekniker. Artículos técnicos. <http://www.wearcheckiberica.es>
- [11] Boss, C. B.; Fredeen, K. J. Concepts, Instrumentation, and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry. Perkin Elmer Corporation. 1997.
- [12] Ediger, R. D.; Wilson, D. L. The Performance of an Inductively Coupled Plasma on the Model 5000 Atomic Absorption Spectrophotometer. Atomic Absorption Newsletter, Vol. 18, No. 2. (pp. 41-45). 1979.
- [13] Ediger, R. D.; Hoult, D. W. Highly Structured ICP Background Emission. Atomic Spectroscopy, Vol. 1, No. 2 (pp. 41-47) 1980.
- [14] Fassel, V. A. Quantitative Elemental Analyses by Plasma Emission Spectroscopy. Science, Vol. 202, (pp. 183-191). 1978.
- [15] Merryfield, R. N.; Loyd, R. C. Simultaneous Determination of Metals in Oil by Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry. Analytical Chemistry, Vol 51, No. 12. (pp. 1965-1968). 1979.
- [16] Aranzabe, A., Aranzabe, E., Marcaide, A., Ferret, R., Terradillos, J., Ameye, J. (2005) Comparing different analytical techniques to monitor lubricating grease degradation. 17th ELGI Annual General Meeting. Edinburgh (Scotland).
- [17] ASTM D 664. (2011). Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration. West Conshohocken, PA: ASTM International.

[18] ASTM D 974. (2012). Standard Test Method for Acid and Base Number by Color-Indicator Titration. West Conshohocken, PA: ASTM International.

[19] ASTM D 2896. (2011). Standard Test Method for Base Number of Petroleum Products by Potentiometric Perchloric Acid Titration. West Conshohocken, PA: ASTM International.

[20] Ciria J.I. Determinación de la vida útil remanente de un lubricante. Wearcheck Iberica. Tekniker. Technical document. <http://www.wearcheckiberica.es>

[21] Kauffman, R. (1998). Rapid, portable voltammetric techniques for performing antioxidant, total acid number (TAN) and Total base number (TBN) measurements. *Lubrication Engineering* , LIV (7), 39.

[22] Kauffman, R. (1994). Remaining useful life measurements of diesel engine oils, hydraulic fluids and greases using cyclic voltammetric methods. *Lubrication Engineering* , LI (12), 223.

[23] Kauffman, R., & Rhine, W. (1988). Development of a remaining useful life of a lubricant evaluation technique, part-I, differential scanning calorimetric techniques. *Lubrication Engineering* , XLIV (2), 154-160.

[24] ASTM D 6810. (2007). Standard Test Method for Measurement of Hindered Phenolic Antioxidant Content in Non-Zinc Turbine Oils by Linear Sweep Voltammetry. West Conshohocken, PA: ASTM International.

[25] ASTM D 6971. (2009). Standard Test Method for Measurement of Hindered Phenolic and Aromatic Amine Antioxidant Content in Non-zinc Turbine Oils by Linear Sweep Voltammetry. West Conshohocken, PA: ASTM International.

- [26] Adamczewska, J. & Love, C. (2005). Oxidative Stability of Lubricant Measured by PDSC CEC L-85-T-99 Test Procedure. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, LXXX(3), p. 753-759.
- [27] Bowman, W. & Stachowiak, G. (1996). Determining the Oxidation Stability of Lubricating Oils Using Sealed Capsule Differential Scanning Calorimetry (SCDSC). *Tribology International*, XXIX(1), pp. 27-34.
- [28] ASTM D 445. (2012). Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity). West Conshohocken, PA: ASTM International.
- [29] Caines, A., Haycock, R. (1996). *Automotive lubricants reference book*. Society of Automitive Engineers, Inc.
- [30] ASTM D 130. (2010). Standard Test Method for Corrosiveness to Copper from Petroleum Products by Copper Strip Test. West Conshohocken, PA: ASTM International.
- [31] ASTM D 1298. (2005). Standard Test Method for Density, Relative Density (Specific Gravity), or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method. West Conshohocken, PA: ASTM International.
- [32] Montoro, L. (2005). Tesis doctoral: Contribución al desarrollo y mejora de técnicas para la detección y análisis de partículas metálicas y contaminantes en aceites lubricantes usados. Universidad Politécnica de Valencia.

Capítulo 4

*Revisión Metodológica para la
Medida de la Oxidación por FT-IR*

Índice

4.1	Introducción.....	143
4.2	Evolución de la espectrometría infrarroja para la medida de la degradación en aceites lubricantes de MCIA.....	144
4.3	Revisión metodológica.....	148
4.3.1	ASTM E 2412 “Standard Practice for Condition Monitoring of Used Lubricants by trend analysis using Fourier transform Infrared (FT-IR) spectrometry”	148
4.3.2	ASTM D 7214 “Standard Test Method for Determination of the Oxidation of Used Lubricants by FT-IR Using Peak Area Increase Calculation”	159
4.3.3	ASTM D 7414 “Standard Test Method for Condition Monitoring of Oxidation in In-Service Petroleum and Hydrocarbon Based Lubricants by Trend Analysis Using Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectrometry”	161
4.4	Propuesta Metodológica.....	165
4.4.1	Metodología de medición	170
4.4.2	Características de las muestras y ensayos realizados.....	170
4.4.3	Procedimientos para degradación de las muestras en laboratorio.....	173
4.5	Resultados.....	176
4.5.1	Muestras procedentes de los motores en servicio real.....	176
4.5.2	Ensayos de degradación en el laboratorio	181
4.6	Conclusiones	186
4.7	Referencias	187

Índice de Figuras

<i>Figura 4 - 1: Región de la medida de la oxidación y nitración</i>	<i>150</i>
<i>Figura 4 - 2: Resultado de la medida del contenido de sulfatación.....</i>	<i>151</i>
<i>Figura 4 - 3: región de la medida del contenido de combustible.....</i>	<i>151</i>
<i>Figura 4 - 4: Resultado de la medida del contenido de agua</i>	<i>152</i>
<i>Figura 4 - 5: Resultado de la medida del contenido de soot.....</i>	<i>152</i>
<i>Figura 4 - 6: Región de la medida del contenido de glicol.....</i>	<i>153</i>
<i>Figura 4 - 7: Región para la medida del contenido de agua</i>	<i>154</i>
<i>Figura 4 - 8: Región para la medida del contenido del soot.....</i>	<i>154</i>
<i>Figura 4 - 9: Región para la medida de la oxidación, nitración, sulfatación y aditivos antidesgaste.....</i>	<i>155</i>
<i>Figura 4 - 10: Región para la medida de combustible</i>	<i>156</i>
<i>Figura 4 - 11: Región para la medida de glicol.....</i>	<i>157</i>
<i>Figura 4 - 12: Área del espectro que muestra el resultado de la resta automática de los espectros nuevo y usado.</i>	<i>160</i>
<i>Figura 4 - 13: Rango de medida de la oxidación (procedimiento A)</i>	<i>163</i>
<i>Figura 4 - 14: Rango de medida de la oxidación (procedimiento B).....</i>	<i>164</i>
<i>Figura 4 - 15: Equipo de FT-IR (A2 Technologies).....</i>	<i>165</i>
<i>Figura 4 - 16: Representación del PH y PA.....</i>	<i>167</i>
<i>Figura 4 - 17: Representación del PH y PA con una línea base (A)</i>	<i>168</i>
<i>Figura 4 - 18: Representación del PH y PA con una línea base (B)</i>	<i>168</i>
<i>Figura 4 - 19: Representación del PH y PA con dos líneas base.....</i>	<i>169</i>
<i>Figura 4 - 20: Medida errónea del PA.</i>	<i>169</i>
<i>Figura 4 - 21: Efecto de la temperatura en la zona de oxidación.....</i>	<i>174</i>
<i>Figura 4 - 22: Rangos para la detección de la dilución por biodiesel.....</i>	<i>175</i>
<i>Figura 4 - 23: Rangos convencionales para la detección de combustible</i>	<i>175</i>
<i>Figura 4 - 24: Resultados de motores de GNC con aceite A</i>	<i>176</i>
<i>Figura 4 - 25: Resultados de motores de GNC con aceite C.....</i>	<i>177</i>
<i>Figura 4 - 26: Resultados de los motores Diesel con aceite B.....</i>	<i>179</i>
<i>Figura 4 - 27: Problemas de dilución en motores Diesel con aceite B</i>	<i>180</i>
<i>Figura 4 - 28: Efecto de la temperatura en el aceite A</i>	<i>182</i>
<i>Figura 4 - 29: Efecto de la temperatura en el aceite B.....</i>	<i>182</i>
<i>Figura 4 - 30: Efecto de la temperatura en el aceite C.....</i>	<i>183</i>
<i>Figura 4 - 31: Efecto de la temperatura en el aceite D</i>	<i>183</i>
<i>Figura 4 - 32: efectos de la dilución de combustible (B20) en el aceite B</i>	<i>184</i>
<i>Figura 4 - 33: Efectos de la dilución de combustible (B20) en el aceite D.....</i>	<i>185</i>

Índice de Tablas

<i>Tabla 4 - 1: Rangos de medida – ASTM E 2412.....</i>	<i>149</i>
<i>Tabla 4 - 2: Parámetros para la medida de la oxidación.....</i>	<i>163</i>
<i>Tabla 4 - 3: Características principales del equipo de FT-IR.....</i>	<i>165</i>
<i>Tabla 4 - 4: Resumen de las metodologías utilizadas de medida por FT-IR.....</i>	<i>170</i>
<i>Tabla 4 - 5: Resumen de las principales características de los motores.....</i>	<i>171</i>
<i>Tabla 4 - 6: Principales características de los aceites nuevos.....</i>	<i>172</i>

4.1 Introducción

Durante el desarrollo de este capítulo, se hará una revisión metodológica de los estándares más utilizados que existen actualmente y se planteará una metodología a través de la técnica de FT-IR para evaluar específicamente la degradación de aceites lubricantes en motores de combustión interna alternativos (MCIA) en función del nivel de oxidación que presentan los mismos.

Uno de los métodos más comunes utilizados para medir el nivel de oxidación en aceites de motor usados es la técnica de espectrometría FT-IR [1]. Durante muchos años se ha utilizado para estudiar la degradación de los lubricantes [1-4] midiendo las variaciones de los perfiles de concentración a través de la región de absorción (1.820 cm^{-1} - 1.650 cm^{-1}) del grupo carbonilo ($\text{C} = \text{O}$) [5-6]. Todos los productos derivados que se han mencionado anteriormente tienen frecuencias de vibración muy características en esta región: cetonas (1.725 cm^{-1} a 1.705 cm^{-1}), ácido carboxílico (1.725 cm^{-1} a 1.700 cm^{-1}), y éster (1.750 cm^{-1} - 1.725 cm^{-1}) [2].

A pesar de los esfuerzos para estandarizar las mediciones de oxidación a través de normativas como la ASTM D 7214 y ASTM D 7414 [5-8], los laboratorios comerciales suelen utilizar procedimientos propios (usualmente basados en los estándares anteriormente relacionados) para la medición de esta variable. Ésta situación, sin lugar a duda, puede causar problemas en el momento de comparar y analizar los resultados de diversas procedencias, ya que un ligero cambio en la longitud de onda en la región carbonilo afectará al resultado final, lo que finalmente se puede traducir como la dificultad de poder establecer límites precisos de criticidad en una aplicación en particular, tal es el caso en la determinación de los niveles de oxidación y nitración en MCIA.

Con el fin de abordar esta problemática, éste capítulo ha sido desarrollado con el fin de proponer una metodología específica de FT-IR para MCIA, con el fin de controlar los niveles de oxidación y analizar los efectos de algunas variables como la degradación térmica, formulación de aceite base y dilución por combustible que puedan afectar de manera directa la medición del nivel de oxidación, permitiendo de esta manera identificar subzonas específicas que permitan mejorar la cuantificación y monitorización del aceite lubricante en MCIA.

Los datos utilizados para el desarrollo de este estudio se han obtenido a partir de motores GNC y Diesel bajo condiciones de funcionamiento real y mediante pruebas de simulación en laboratorio. El propósito es medir de manera aislada estos dos efectos, para lo cual dos tipos de motores se han utilizado: GNC, donde se espera que el lubricante sufra un mayor estrés térmico, como se ha podido evidenciar en estudios anteriores y no existe problemas potenciales de dilución; y motores Diesel, donde los problemas de dilución de combustible y menores condiciones de estrés térmico son predominantes. Por otra parte se ha simulado en el laboratorio de manera aislada los efectos del estrés térmico y la contaminación por combustible.

4.2 Evolución de la espectrometría infrarroja para la medida de la degradación en aceites lubricantes de MCIA

Los primeros trabajos que se llevaron a cabo sobre el estudio de los cambios espectrales en aceites lubricantes usados están asociados con el agotamiento de los paquetes de aditivos presentes en el mismo [9-11]. En 1983, Coates sugirió el uso de espectroscopia infrarroja como una medida rutinaria para controlar el estado de los aceites usados, en base a los estudios de la degradación oxidativa de los lubricantes de cárter utilizando tanto infrarrojo convencional como la técnica de FT-IR [12]. A partir de estos estudios, se pudo comprobar los beneficios que

ofrecía la técnica de FT-IR frente a otras técnicas, como una rápida adquisición del espectro y la capacidad de manipulación de datos, todo lo cual llevó a un rápido desarrollo de esta técnica analítica [13].

A finales de los años 80, Nicolet Instrument (hoy en día Thermo Instruments) comercializa un equipo de FT-IR diseñado para el análisis de aceites usados. Este sistema fue un espectrómetro FT-IR de sobremesa equipado con modo de reflexión ATR (reflectancia total atenuada), un sistema manual para introducir la muestra e incluía un software diseñado especialmente para realizar mediciones a través de la técnica de sustracción espectral. Este sistema fue adoptado por Caterpillar Inc. para analizar los aceites de sus motores Diesel dentro del programa de mantenimiento predictivo que esta empresa ofrecía a sus clientes.

La potencialidad de esta técnica de FT-IR fue de gran interés para las Fuerzas Armadas de Estados Unidos, por lo que se plantearon disminuir las pruebas de propiedades físicas (PPT), que formaban parte de las directrices planteadas por el Centro de Soporte Técnico (TSC) del Joint Oil Analysis Program (JOAP). El objetivo principal de JOAP era el uso coordinado de espectrometría de emisión atómica para controlar el desgaste de metales en maquinarias críticas, basada en parte en las PPT. A través de un equipo de FT-IR se llevó a cabo un seguimiento de los aceites lubricantes, con un sistema Nicolet ATR y que más tarde incluyó Digilab (ahora Varian). El estudio se centró en la definición de una metodología para FT-IR, en la estandarización del protocolo de análisis y en la ampliación de su alcance más allá de los aceites de motor, para incluir lubricantes de origen sintéticos [7], los cuales presentaban dentro de su estructura características muy particulares frente a los aceites de tipo mineral. Todos los sistemas de FT-IR se diseñaron principalmente para realizar un seguimiento de los parámetros monitorizados en las flotas de camiones y equipos industriales [3] y la evaluación cualitativa de evidencias de agotamiento en el espectro de sus paquetes de aditivos,

contenidos de oxidación, nitración, materia carbonosa (soot) o agua. Los primeros procedimientos recomendados por los fabricantes de los equipos de FT-IR requerían que el espectro de la muestra del aceite lubricante usado debía ser analizado con relación a su formulación original ó aceite de referencia [14-15], que se almacenaba en una base de datos de los equipos. Así, con este enfoque era analizado un espectro diferencial [16] en lugar del espectro del aceite usado por sí solo para evidenciar los cambios en la estructura química del aceite lubricante. A pesar de la espectroscopia diferencial, posteriormente se planteó un enfoque para monitorizar estos cambios en muestras individuales, ya que en la práctica se había demostrado ser un problema cuando se presentan aceites lubricantes usados de una procedencia indefinida. Esta fue una de las conclusiones de los estudios que se llevaron a cabo por el JOAP [7, 17], en el que se determinó una simple recta de tendencia para cada una de las variables controladas en el aceite lubricante [18]. La metodología desarrollada llegó a ser conocida como el protocolo JOAP y fue adoptado en última instancia por los militares de EE.UU. debido a su simplicidad, así como una mejor reproducibilidad global para el análisis de los aceites usados en relación con el enfoque diferencial [19]. Sin embargo, no existe una única manera de realizar la medición de las variables en un aceite lubricante en uso, por lo que, dependiendo del producto, la necesidad y las circunstancias, tanto el método diferencial del aceite de referencia, así como los procedimientos de tipo JOAP de recta de tendencia están en uso hoy en día [20].

Posteriores trabajos en 2004 se llevaron a cabo con el fin de contar con una práctica estándar por parte del comité técnico de normas de la ASTM E 13 (Espectroscopia molecular y cromatografía), que permitieron el desarrollo de la práctica estándar ASTM E 2412, *“Standard Practice for Condition Monitoring of Used Lubricants by trend analysis using Fourier transform Infrared (FT-IR) spectrometry”*, la cual ha servido como base para el desarrollo de varias metodologías para cuantificar la degradación de aceites lubricantes a través de la técnica de

FT-IR por medio de la medida de sus niveles de oxidación, nitración y sus paquetes aditivos. Posteriormente en el año 2006 se aprueba y se publica el primer estándar, ASTM D 7214, *“Standard Test Method for Determination of the Oxidation of Used Lubricants by FT-IR Using Peak Area Increase Calculation”*, el cual utiliza la metodología de FT-IR para determinar el nivel de oxidación en aceites de transmisión a través del incremento del pico del área. Recientemente se ha desarrollado un nuevo estándar, el ASTM D 7414, 2009, *“Standard Test Method for Condition Monitoring of Oxidation in In-Service Petroleum and Hydrocarbon Based Lubricants by Trend Analysis Using Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectrometry”*, el cual se fundamenta en las metodologías de cálculo que se presentaron en la ASTM E 2412 para calcular el nivel de oxidación en diferentes muestras de aceites lubricantes.

4.3 Revisión metodológica

A continuación se presentará una revisión de las metodologías ASTM que han sido desarrolladas para la cuantificación del nivel de oxidación en aceites lubricantes. Todos los resultados presentados en este epígrafe han sido referenciados de la misma normativa.

4.3.1 ASTM E 2412 *“Standard Practice for Condition Monitoring of Used Lubricants by trend analysis using Fourier transform Infrared (FT-IR) spectrometry”*

Con el objetivo de poder diagnosticar las condiciones de operación de cualquier equipo o maquinaria, este estándar cubre la determinación de diferentes contaminantes como: agua, materia carbonosa (soot), etilenglicol, combustibles, así como la degradación del aceite por oxidación y nitración, en aceites lubricantes de maquinaria y fluidos hidráulicos.

Las celdas utilizadas por este estándar pueden ser de seleniuro de cinc (ZnSe), fluoruro de bario (BaF₂), bromuro de potasio (KBr), o de otro material adecuado, con un paso de luz entre 0,080 a 0,120 mm. Fuera de este rango, las medidas realizadas por este tipo de celdas podrían presentar una baja sensibilidad o la no linealidad de los datos obtenidos.

Los rangos de medida utilizados por este estándar se presentan en la Tabla 4 - 1.

Tabla 4 - 1: Rangos de medida - ASTM E 2412.

Variable	Rango del Número de Onda	Línea base cm^{-1}	Reporte ¹
Agua	$3.500 - 3.150 \text{ cm}^{-1}$	$4.000 - 3.680 \text{ cm}^{-1}$ $2.200 - 1.200 \text{ cm}^{-1}$	Reportar el valor como es medido
Materia carbonosa (Soot)	2.000 cm^{-1}	Ninguna	Valor x 100
Oxidación	$1.800 - 1.670 \text{ cm}^{-1}$	$2.200 - 1.900 \text{ cm}^{-1}$ $650 - 550 \text{ cm}^{-1}$	Reportar el valor como es medido
Nitración	$1.650 - 1.600 \text{ cm}^{-1}$	$2.200 - 1.900 \text{ cm}^{-1}$ $650 - 550 \text{ cm}^{-1}$	Reportar el valor como es medido
Aditivos antidesgaste	$1.025 - 960 \text{ cm}^{-1}$	$2.200 - 1.900 \text{ cm}^{-1}$ $650 - 550 \text{ cm}^{-1}$	Reportar el valor como es medido
Gasolina	$755 - 745 \text{ cm}^{-1}$	$780 - 760 \text{ cm}^{-1}$ $750 - 730 \text{ cm}^{-1}$	Reportar el valor como es medido
Diesel (JP-5, JP-8)	$815 - 805 \text{ cm}^{-1}$	$835 - 825 \text{ cm}^{-1}$ $805 - 795 \text{ cm}^{-1}$	Reportar el valor como es medido
Productos sulfatados	$1.180 - 1.120 \text{ cm}^{-1}$	$2.200 - 1.900 \text{ cm}^{-1}$ $650 - 550 \text{ cm}^{-1}$	$(\text{Valor} + 2) \times 100$
Etilenglicol	$1.100 - 1.030 \text{ cm}^{-1}$	$1.130 - 1.100 \text{ cm}^{-1}$ $1.030 - 1.010 \text{ cm}^{-1}$	Reportar el valor como es medido

Las siguientes figuras muestran los resultados, mediante la metodología de "Direct Trending" (método tendencias), así como las interferencias que se pueden presentarse.

¹ Los valores se reportan en unidades de Abs/0,1mm

Los resultados que se presentaran a continuación están relacionados con los siguientes parámetros descritos en la Tabla 4 -1.

Los niveles de oxidación, nitración y los productos de sulfatación no son fácilmente cuantificables cuando se pretende utilizar la metodología de "Direct Trending", al tratar de comparar con muestras estándares. Los niveles de oxidación y nitración que existen en el rango espectral comprendido entre 1.800 cm^{-1} - 1.600 cm^{-1} , pueden llegar a acumularse gradualmente en el aceite como puede apreciarse en la Figura 4 - 1.

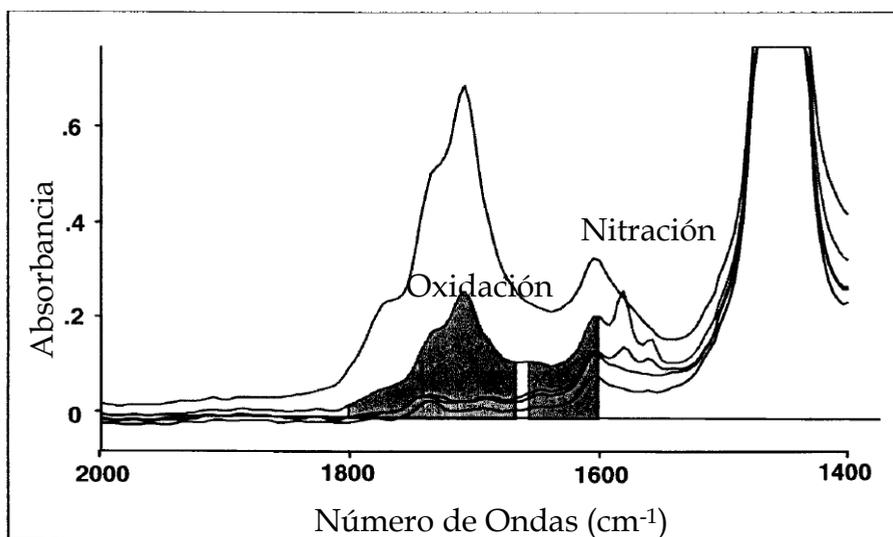


Figura 4 - 1: Región de la medida de la oxidación y nitración.

Los productos de sulfatación por su parte son identificados en el rango espectral comprendido entre 1.180 cm^{-1} - 1.120 cm^{-1} , como se muestran en la Figura 4 - 2.

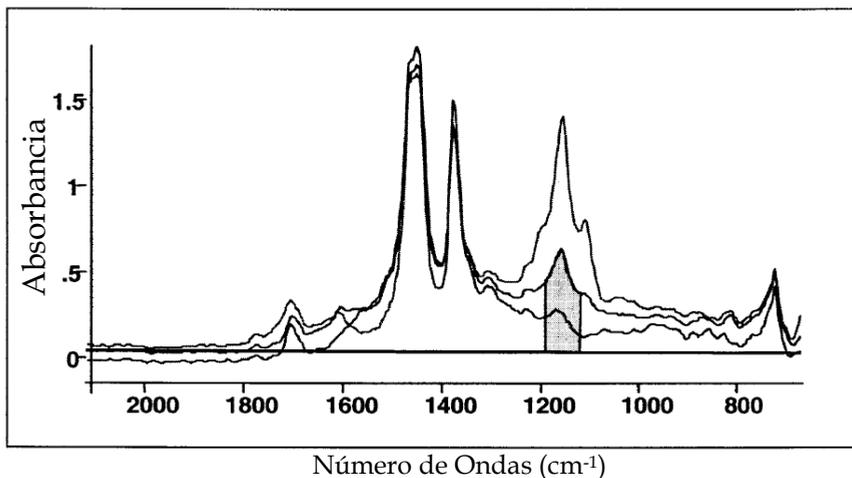


Figura 4 - 2: Resultado de la medida del contenido de sulfatación.

La contaminación por combustible en este tipo de aceite se mide a 810 cm^{-1} , como se puede observar en la Figura 4 - 3. También puede aparecer en los rangos comprendidos entre 700 cm^{-1} - 770 cm^{-1} , como una posible contaminación por gasolina. En todos los casos, estos picos obedecen a la presencia de compuestos de tipo aromáticos como se ha mencionado en el capítulo 2.

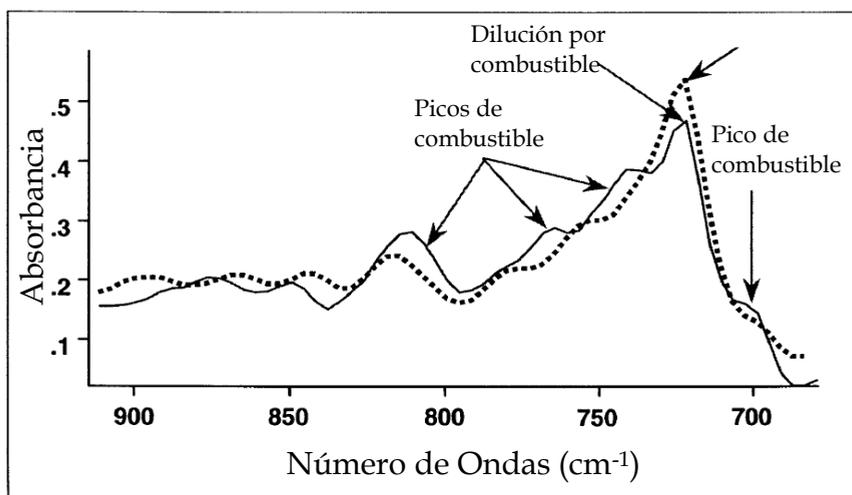


Figura 4 - 3: región de la medida del contenido de combustible.

La contaminación por agua es monitoreada midiendo el grupo hidroxilo (-OH), en el rango de medida entre 3.500 cm^{-1} - 3.150 cm^{-1} , como se muestra en la Figura 4 - 4.

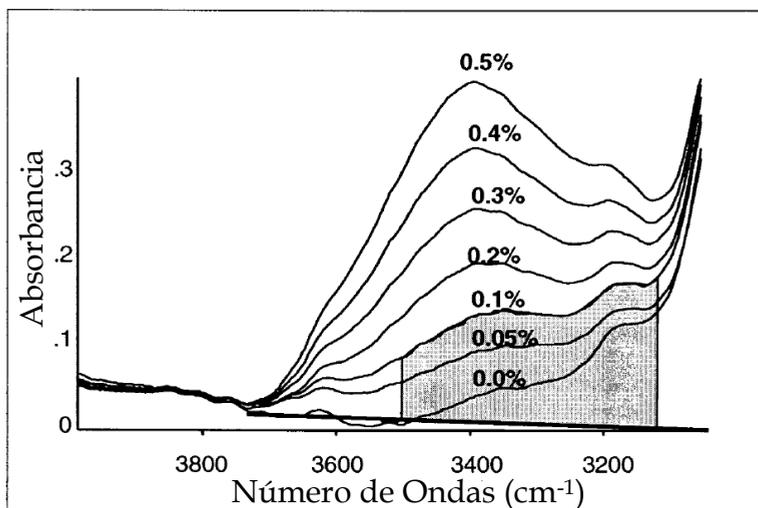


Figura 4 - 4: Resultado de la medida del contenido de agua.

El contenido de soot se mide en la longitud de onda de 2.000 cm^{-1} como se describe en la Figura 4 - 5.

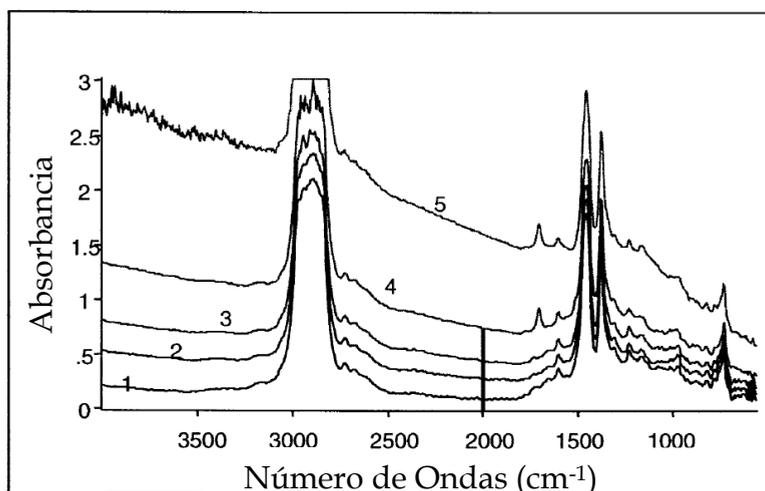


Figura 4 - 5: Resultado de la medida del contenido de soot.

La contaminación con glicol se controla mediante la medición de la región de estiramiento de carbono-oxígeno, en el rango espectral de 1.100 cm^{-1} - 1.030 cm^{-1} como se señala en la Figura 4 - 6.

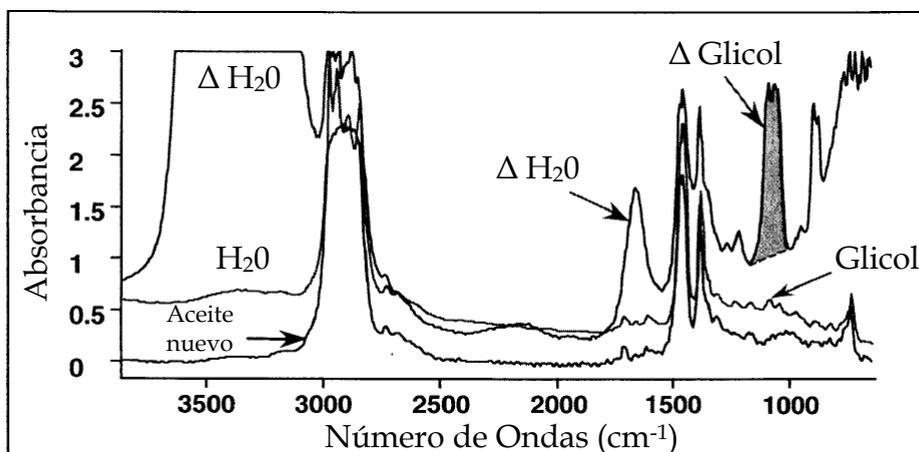


Figura 4 - 6: Región de la medida del contenido de glicol.

De igual manera se llevaron a cabo ensayos utilizando la metodología de "Spectral Subtraction" (método diferencial), para monitorizar la condición en función de los contaminantes de la degradación del aceite. Los parámetros de análisis son los mismos que se utilizaron en la metodología anterior.

La presencia de agua es detectada por el estiramiento del enlace de hidrógeno del grupo hidroxilo (-OH). El agua presenta dos frecuencias de absorciones características en la zona del infrarrojo de 3.400 cm^{-1} y 1.640 cm^{-1} , que hacen posible detectar niveles entre 0,05 a 0,1 % m/m. Si bien esto no es tan sensible como algunas otras técnicas, es una concentración donde pueden aparecer problemas en el aceite de cárter. Puede medirse utilizando un solo punto para trazar la línea base a 3.700 cm^{-1} o utilizando dos puntos para trazar las líneas base ubicadas en 3.740 cm^{-1} y 3.120 cm^{-1} . Como característica general suele centrarse dicha medición en 3.428 cm^{-1} , como se muestra en la Figura 4 - 7.

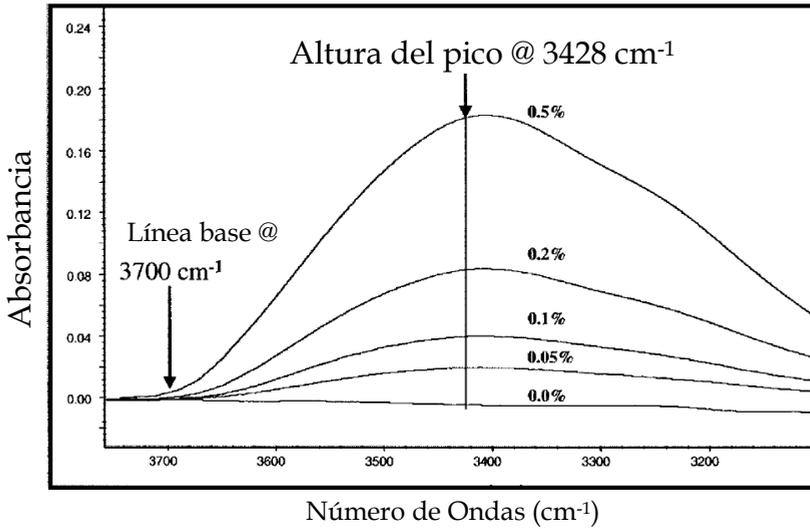


Figura 4 - 7: Región para la medida del contenido de agua.

El contenido de soot (Figura 4 - 8) se presenta usualmente de manera significativa como resultado de una combustión incompleta o de un problema con los inyectores. Por lo general es un problema más típico en motores Diesel. El nivel de soot en una muestra se evalúa en la región de 1.950 cm^{-1} .

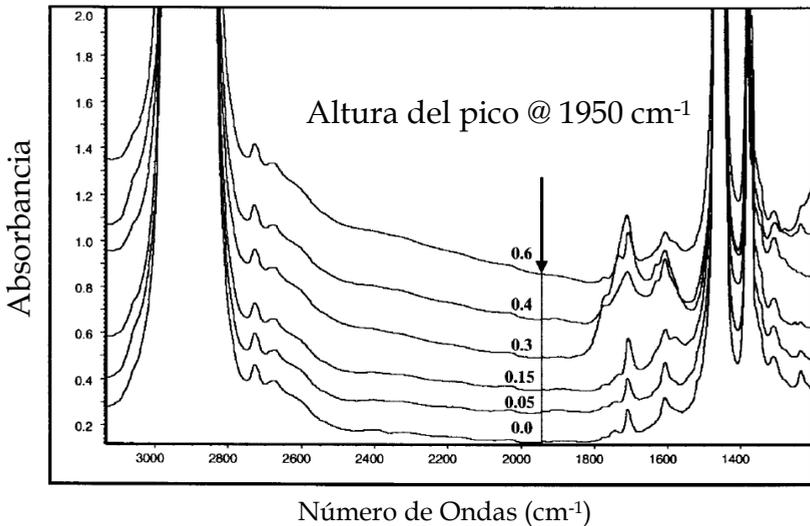


Figura 4 - 8: Región para la medida del contenido del soot.

El desplazamiento vertical de esta medida se ve afectado por la cantidad presente de soot y por el tamaño de partícula, el cual está determinado por las características del sistema de combustión y el estado de los aditivos dispersantes en el aceite. Este hecho hace que sea difícil evaluar directamente o calibrar la cantidad de soot, por lo que los factores que se relacionan con esta variable deben establecerse para cada uno de los aceites lubricantes de interés.

La oxidación, como se ha mencionado anteriormente, depende de la presencia de los productos de degradación que contienen el grupo carbonilo. Su longitud de onda ha sido centrada en 1.730 cm^{-1} . Los principales productos de la degradación del aceite se han identificado como: ácidos carboxílicos, aldehídos, cetonas, lactonas, ésteres, y sales. Esta característica se muestra en la Figura 4 - 9. La línea de base para la medición de la oxidación se toma a 1.950 cm^{-1} y se determina la altura máxima del pico entre 1.800 cm^{-1} - 1.650 cm^{-1} . Alternativamente, algunos laboratorios suelen medir la absorbancia del pico más cercano a 1.709 cm^{-1} , tomando un punto de referencia a 1.900 cm^{-1} para trazar la línea base.

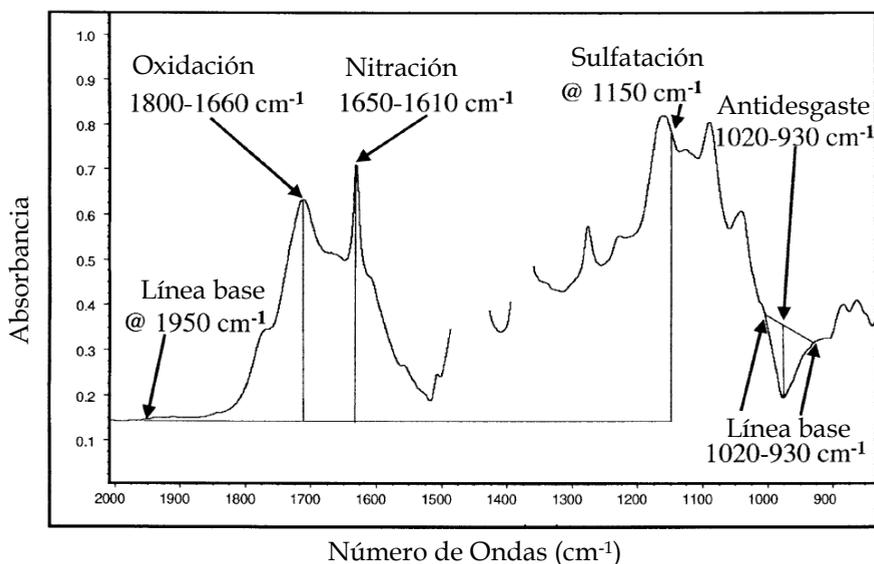


Figura 4 - 9: Región para la medida de la oxidación, nitración, sulfatación y aditivos antidesgaste.

Los productos nitrogenados de oxidación, presentan una variación fuerte en 1.630 cm^{-1} como se muestra en la Figura 4 - 9. Los materiales que conducen a los productos de nitración en el aceite son principalmente los ésteres de nitrato. La medición de esta variable se hace eligiendo la intensidad máxima del pico de absorción en el rango entre 1.650 cm^{-1} - 1.610 cm^{-1} con la línea de base entre 1.950 cm^{-1} - 1.900 cm^{-1} .

La contaminación por combustible se puede ver en la Figura 4 - 10. La detección por contaminación de gasolina es menos problemática que para el combustible Diesel, debido a un mayor contenido de productos aromáticos en la gasolina². La gasolina se calibra en el rango de 734 cm^{-1} - 721 cm^{-1} .

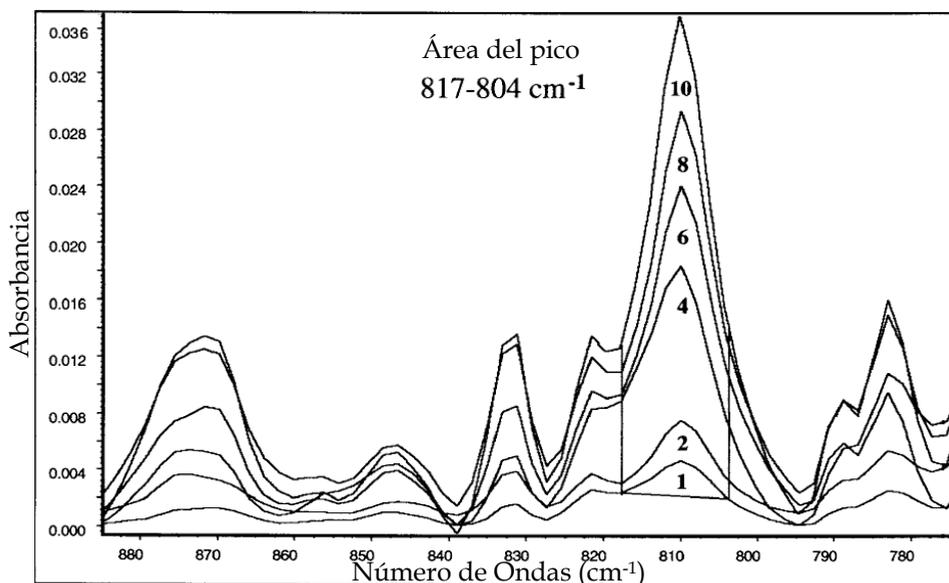


Figura 4 - 10: Región para la medida de combustible.

Otros ensayos, como la medida de la viscosidad, el punto de inflamación, o la cromatografía de gases pueden ser utilizados

² Los límites permitidos en automoción para los contenidos aromáticos en el hidrocarburo y de benceno en %V/V son de un máximo de 35 y 1 respectivamente según normativa UNE-EN 228. Para el caso del Diesel, los límites establecidos para los hidrocarburos aromáticos policíclicos son de una máximo de 8% m/m según normativa UNE-EN 590.

para confirmar una indicación de la presencia de combustible por el FT-IR.

Finalmente el contenido de glicol tiene absorciones características en el infrarrojo que hacen que su detección sea posible en la misma banda de absorción que el agua a 3.400 cm^{-1} debido a la presencia de grupo hidroxilo (-OH). Sin embargo, el glicol presenta otros picos característicos que lo diferencian del agua, alrededor de los rangos de 880 cm^{-1} , 1.040 cm^{-1} y 1.080 cm^{-1} como se puede ver en la Figura 4 - 11.

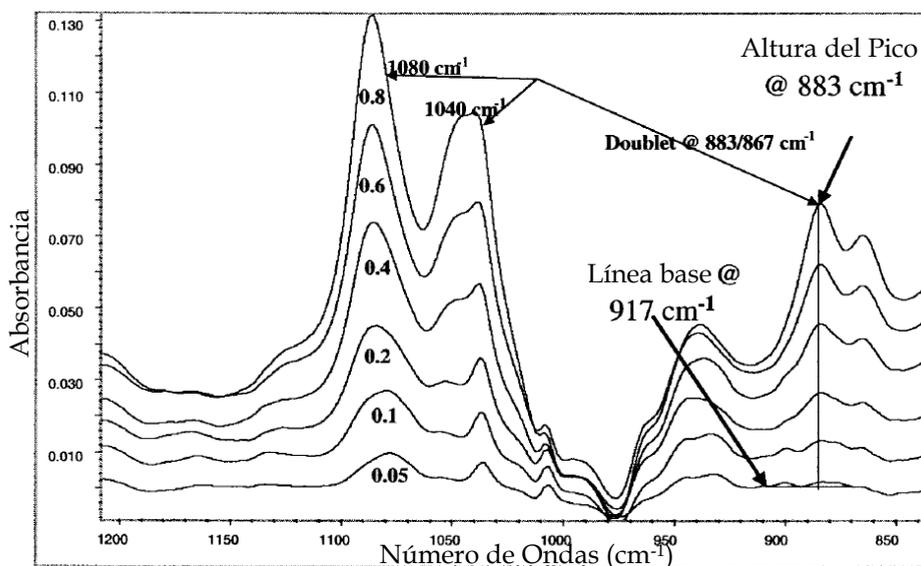


Figura 4 - 11: Región para la medida de glicol.

La medida de las variables citadas anteriormente puede presentar interferencias que dificulten o impidan su correcta determinación, como ocurre con:

- El agua, la cual se ve afectada por la presencia de un elevado nivel de soot (aproximadamente niveles del 10% en peso) que interfieren en su medida. Además, cuando el etilenglicol esté presente, el agua podrá ser detectada pero no cuantificada.

- El soot, en los casos que se presentan concentraciones de agua superiores a 5% (50.000 ppm), así como la presencia de algunos aditivos con capacidades detergentes, dispersantes o antioxidantes interfieren en esta medida.
- La oxidación, nitración y sulfatación. Al igual que en la medición de soot, un alto contenido de agua puede generar medidas erróneas en los niveles de oxidación y nitración. Sin embargo, un nivel de agua de esta magnitud afectan inmediatamente el buen desempeño del aceite lubricante.
- La sulfatación se ve afectada por la presencia de glicol en concentraciones mayores al 5%. Algunos paquetes de aditivos, tales como detergentes, dispersantes, antioxidantes, etc. pueden llegar a generar una absorbancia significativa e interferir en la región que se está monitorizando. Las mezclas de aceites lubricantes con cantidades importantes de éster como parte de su composición química, ya sea de la base o de algún paquete de aditivos, presentará valores de absorbancia bastante fuertes en la zona de oxidación. Estos lubricantes no son objeto de estudio en estos ensayos.
- El etilenglicol va a interferir con la capacidad de cuantificar con precisión el nivel del agua cuando esté presente en el aceite lubricante, ya que también contiene el grupos hidroxilo. Sin embargo, lo contrario no es cierto, ya que el glicol tiene otras características espectrales que se utilizan para su detección y cuantificación. Por lo tanto, cuando el glicol está presente, el agua puede detectarse de manera fiable pero no utilizando la técnica de FT-IR. La presencia de glicol como con el combustible, puede ser confirmada por cromatografía de gases, un ensayo colorimétrico o más comúnmente, mediante un análisis elemental de sodio y boro.

4.3.2 ASTM D 7214 “Standard Test Method for Determination of the Oxidation of Used Lubricants by FT-IR Using Peak Area Increase Calculation”

Este es el primer estándar que se logra publicar para medir el nivel de oxidación usando la técnica de FT-IR, después de los trabajos que se llevaron a cabo con la práctica estándar ASTM E 2412. A través de esta metodología se pretende medir la concentración de los componentes que contienen una función carbonilo que se ha formado durante la oxidación del lubricante. Esta metodología sin embargo no está diseñada para medir un valor absoluto de la oxidación del aceite lubricante, propiedad que se puede usar para monitorizar un aceite en servicio.

Las pruebas efectuadas por esta metodología se llevaron a cabo en aceites de transmisiones que han sido degradados, tanto en condiciones de servicio como en un laboratorio, a través de la medida del incremento del pico del área (Peak Area Increase: PAI)³.

Esta metodología podría utilizarse en otro tipo de aceites lubricantes, pero no podría disponerse de la misma precisión que ha sido calculada para esta metodología.

En algunos casos específicos (aceite muy viscoso, el uso de éster como base lubricante, contenido alto de soot) pueden ser requerida una dilución de la muestra, como se detalla posteriormente. En estos casos, el resultado final deberá ser corregido, multiplicando por el factor de dilución. En los casos donde no sea requerida una dilución, el factor de dilución es igual a 1.

³ Es un valor representativo de la cantidad de todos los compuestos que contienen una función carbonilo y que se han formado por la oxidación del aceite lubricante.

Para llevar a cabo el ensayo, se deberá utilizar una celda con un paso de luz conocido de aproximadamente 0,025 a 0,1 mm.

Procedimiento para el cálculo del PAI

Antes de iniciar el análisis de la muestra, se deberá registrar el espectro de fondo (background), y restarlo de todos los espectros posteriores al menos una vez cada día. Se deberá determinar el número óptimo de exploraciones (scan) para obtener una buena relación señal - ruido, la cual deberá ser <2 mAbs @ 2000 cm^{-1} .

Esta metodología se basa en calcular los espectros del aceite nuevo y viejo en unidades de absorbancia y restarlos; un espectro diferencial se obtiene como se muestra en la Figura 4 - 12.

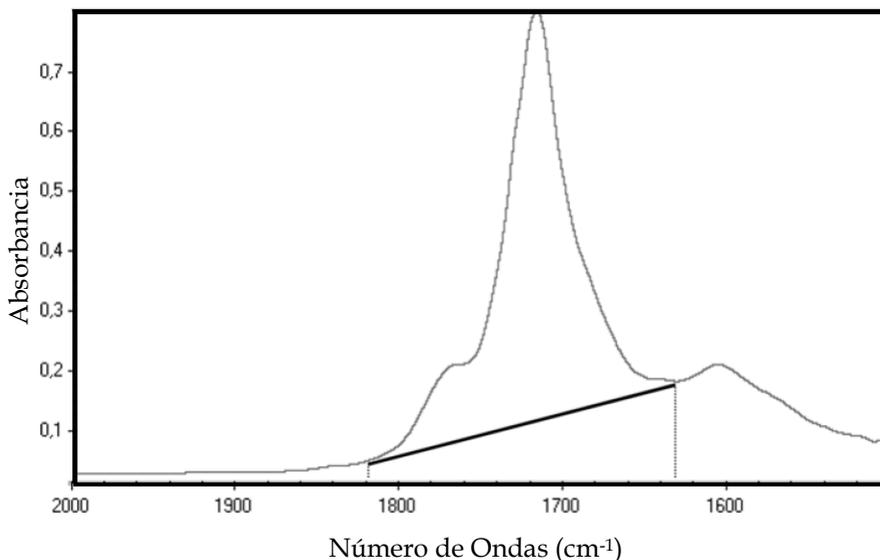


Figura 4 - 12: Área del espectro que muestra el resultado de la resta automática de los espectros nuevo y usado.

La región carbonilo para medir el nivel de oxidación a través de esta metodología está centrada en 1720 cm^{-1} . Los cálculos se podrán llevar a cabo siempre y cuando el valor máximo de

absorbancia de esta región sea inferior a 1,5 unidades. En caso contrario se deberá diluir con el mismo factor de dilución (D) tanto la muestra nueva como la usada, con una precisión de un 1% m/m. En caso de diluir en un 50% (1:1), el factor de dilución será igual a 2. Si la absorbancia máxima de la región carbonilo es todavía mayor que 1,5, se deberá utilizar un factor de dilución más elevado. Estos factores de dilución son comúnmente elegidos entre 2 y 10. Si el valor máximo de absorbancia de la región carbonilo del espectro diferencial es inferior a 1,5 el procedimiento consiste en trazar una línea de base, conectando el valor mínimo de absorción situado en cada lado de esta región, como se muestra en el espectro de la Figura 4 - 12. Estos valores mínimos son por lo general cercanos a 1.820 cm^{-1} y 1.650 cm^{-1} .

Calcular y registrar el área del pico diferencial como área A, la cual puede realizarse automáticamente con el software del equipo.

Los resultados se reportan como PAI (incremento del pico del área): el área de la región carbonilo (A) multiplicado por el factor de dilución (D), y dividido por la longitud de trayectoria de la celda (e) en mm:

$$PAI = \frac{A}{e(mm)} \times D$$

4.3.3 ASTM D 7414 “Standard Test Method for Condition Monitoring of Oxidation in In-Service Petroleum and Hydrocarbon Based Lubricants by Trend Analysis Using Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectrometry”

Este método de ensayo cubre el monitorizado del nivel de oxidación de aceites lubricantes en servicio, tales como los utilizados en motor, engranajes, hidráulicos, y compresores, así como otros tipos de lubricantes que son propensos a la oxidación.

Este método de ensayo está diseñado para hacer una verificación rápida y simple a través de la técnica de FT-IR para el seguimiento del nivel de oxidación del aceite lubricante en servicio, con el objetivo de ayudar a diagnosticar la condición de la máquina.

La medida de la oxidación utiliza tanto el análisis de “Direct Trending” como el análisis diferencial de espectro (Spectral Subtraction). Para el análisis de recta de tendencia, los valores se registran directamente a partir de los espectros de absorción y en unidades de absorbancia por 0,1 mm. En el análisis diferencial, los valores se registran a partir de los espectros diferenciales (espectro obtenido por la sustracción de los espectros del aceite de referencia y del de servicio), en unidades de absorbancia por 100 por 0,1 mm (o equivalentemente unidades de absorbancia por centímetro).

En cualquier caso, los límites de acción de mantenimiento deben estar determinados mediante un análisis estadístico, el historial del mismo equipo o uno similar, u otros métodos que permitan correlacionar los cambios en el nivel de oxidación con los rendimientos de los equipos.

Este método de ensayo no es aplicable a los aceites con base en éster, incluyendo ésteres de polioles o ésteres de fosfato.

Procedimiento para el cálculo de la oxidación

Esta metodología describe dos tipos de procedimiento:

Procedimiento A (Direct Trending). Para determinar el nivel de oxidación a través de esta metodología se calcula el área del espectro de la muestra de aceite, utilizando los puntos de las líneas bases enumeradas en la Tabla 1. La Figura 4 - 13 ilustra el área utilizada en la medición de la oxidación en un espectro de un aceite de un motor Diesel.

Tabla 4 - 2: Parámetros para la medida de la oxidación.

Método	Procedimiento A	Procedimiento B
Medida, cm^{-1}	Área desde: 1.800 a 1.670	Máxima altura desde: 1.800 a 1.660
Puntos para líneas base, cm^{-1}	Mínimo 2.200 a 1.900 y 650 a 550	Un solo punto a 1.950

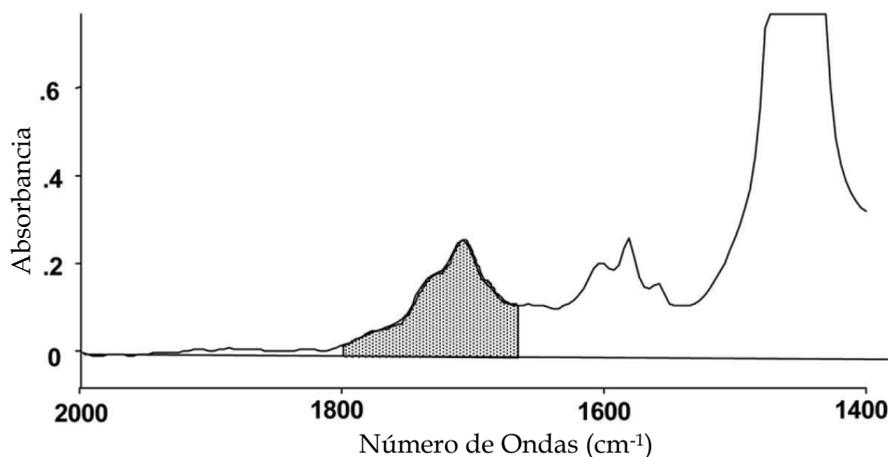


Figura 4 - 13: Rango de medida de la oxidación (procedimiento A).

Los valores son reportados en unidades de absorbancia/0,1 mm.

Procedimiento B (Spectral Subtraction). Se miden los máximos picos del área tanto del espectro de la muestra de referencia y la muestra en servicio, y luego se calcula la diferencia entre ellos, utilizando los puntos de las líneas base enumerados en la Tabla 4 - 2. Todas las medidas pueden normalizarse utilizando una celda con un paso de luz de 0,1 mm, según el procedimiento detallado en el estándar ASTM D 7418 [11]. La Figura 4 - 14 muestra el rango espectral para la medición del nivel de oxidación de un aceite para motor Diesel.

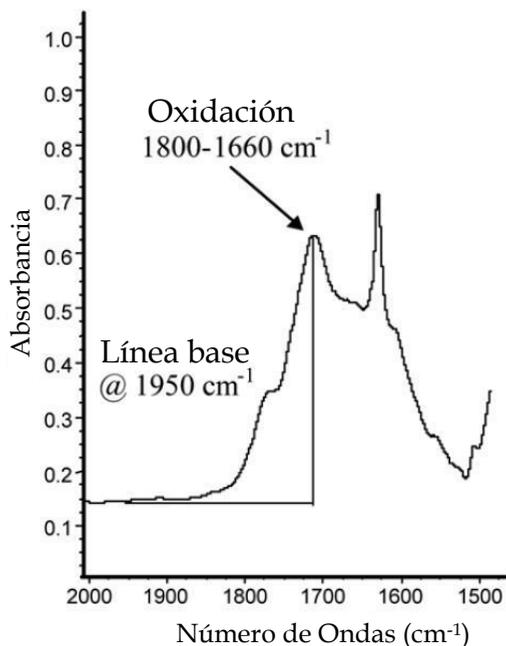


Figura 4 - 14: Rango de medida de la oxidación (procedimiento B).

Los valores están indicados en unidades de absorbancia por centímetro (Abs/cm).

La precisión de esta metodología de prueba todavía no se ha sido determinado por un estudio formal inter-laboratorios. Sin embargo ensayos preliminares de repetibilidad han demostrado exceder los siguientes valores en sólo un caso de cada 20:

Repetibilidad = 0,68 unidades de absorbancia/0,1 mm para el Procedimiento A.

Repetibilidad = 0,7 unidades de absorbancia/cm para Procedimiento B.

La reproducibilidad de este método de ensayo aun no ha sido determinada a la fecha.

4.4 Propuesta Metodológica

La propuesta metodológica que se detalla a continuación tiene como referencia los siguientes estándares ASTM que han sido explicados en el apartado 4.2: ASTM E 2412, ASTM D 7214 y ASTM D 7414, la cual pretender obtener una medida bastante fiable del nivel de oxidación en MCIA.

Esta propuesta se ha desarrollado mediante la utilización de un equipo de la empresa A2 Technologies de la serie 5500t, cuyas características se presentan a continuación.



Figura 4 - 15: Equipo de FT-IR (A2 Technologies).

Tabla 4 - 3: Características principales del equipo de FT-IR.

Características	Valores
Rango espectral	4.700 cm^{-1} to 590 cm^{-1}
Resolución	4 cm^{-1}
Escaneo de la muestra	128
Escaneo del fondo	128
Longitud camino óptico mm (micras)	0,1 (100)
Material de la celda de muestreo	Zinc Selenide (ZnSe)
Interface	Transmission- TumbIIR
Apodización	Triangular

Para determinar cualitativa y cuantitativamente los compuestos presentes en una muestra por espectrometría infrarroja por Transformada de Fourier es necesario identificar los picos que se producen a los distintos números de onda en el espectro infrarrojo. La presencia o ausencia de un determinado compuesto en la muestra de aceite (determinación cualitativa del mismo) viene dada a partir del eje de abscisas con su número de onda característico, mientras que si se desea realizar un análisis cuantitativo es necesario determinar la medición de la altura del pico (Peak Height: PH) o del área del pico (Peak Area: PA) utilizando dos puntos para el trazado de la línea de referencia, como se detalla a continuación.

- Altura del pico (Peak Height, PH). Con este método se determina la máxima absorbancia en un intervalo dado de número de ondas, es decir, conocido un rango de número de onda aproximado a la que aparece un pico característico de un compuesto se podrá medir la máxima altura de éste en función de su absorbancia o transmitancia. Siempre se debe definir un eje de referencia para la medida del PH.
- Área del pico (Peak Area, PA). Con este método se determina el área bajo la curva del pico que viene dada en unidades de Absorbancia por cm^{-1} . Para ello, se debe establecer el intervalo de número de onda del que se desea cuantificar el área. De este modo, se calcula el área encerrada entre la altura máxima del pico y el número de onda dadas. Siempre se debe definir un eje de referencia para la medida del PA.

En la Figura 4 - 16 muestra gráficamente los dos métodos de determinación de un pico de un espectro de un lubricante: Altura de Pico (indicada mediante la flecha) y Área del Pico (área sombreada) sobre el eje de referencia (eje de abscisas).

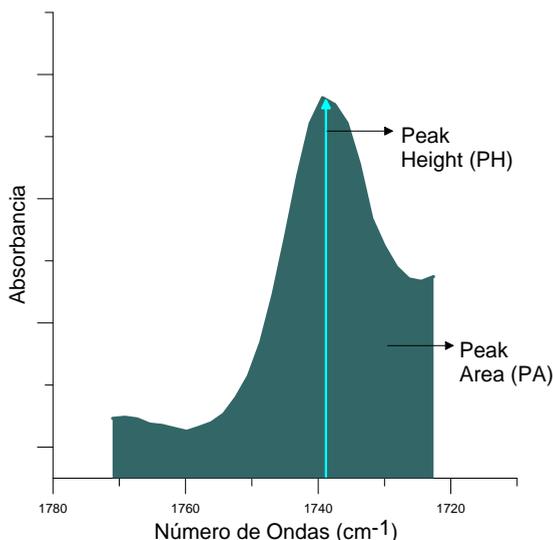


Figura 4 - 16: Representación del PH y PA utilizando como línea base el eje de la abscisa.

Los ejes de referencia necesarios para medir las alturas o áreas de las regiones estudiadas se definen como línea de referencia o línea base. Esta línea de referencia puede ser: una línea base única la cual constituye una línea paralela al eje de abscisas que se inicia en el punto más bajo del espectro dentro de un intervalo definido. Los intervalos de la línea base se definen en un rango ligeramente mayor (+/- 10 cm^{-1}) al elegido para el cálculo de la variable (oxidación). El otro caso es utilizar una línea base doble, la cual se traza entre los intervalos donde se definen estas líneas base, seleccionando de cada intervalo el punto más bajo.

A continuación se detallan varios tipos de líneas base:

- a. En el caso de no hacer referencia a una línea base, las mediciones tanto de la altura como del área del pico se realizarán sobre el eje de abscisas como se puede ver en la Figura 4 - 16.
- b. Una línea base que constituye una línea paralela al eje que inicia en el punto más bajo del espectro dentro de un intervalo definido y que es ligeramente superior al elegido

para el cálculo respectivo del área o del pico (Figura 4 - 17 y Figura 4 - 18).

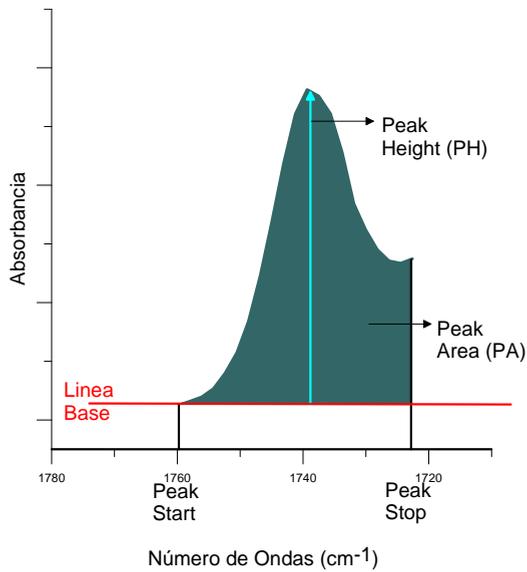


Figura 4 - 17: Representación del PH y PA con una línea base (A).

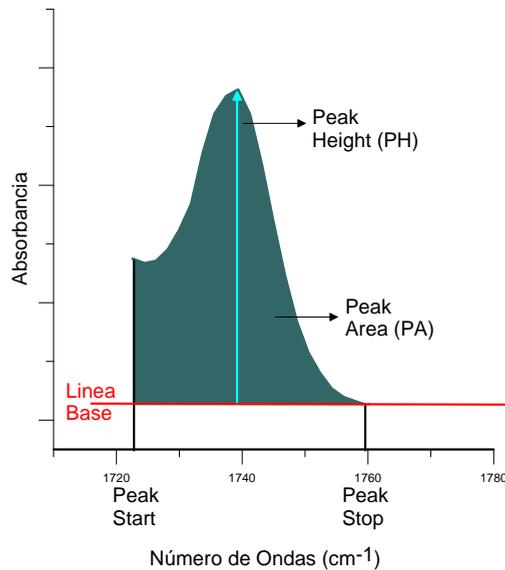


Figura 4 - 18: Representación del PH y PA con una línea base (B).

- c. Dos líneas bases. En este caso se traza una línea entre los intervalos donde se definen las mismas, seleccionando de cada intervalo el punto más bajo (Figura 4 - 19).

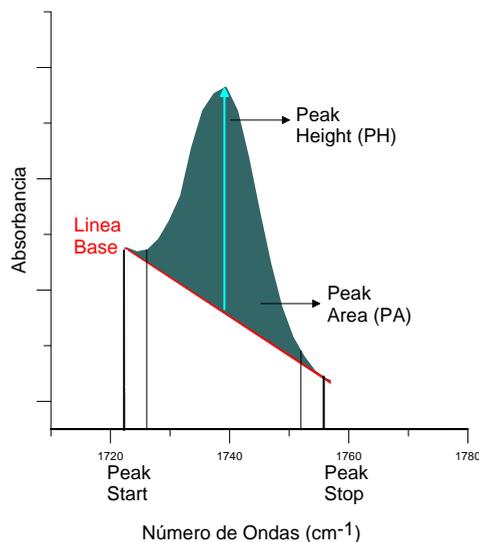


Figura 4 - 19: Representación del PH y PA con dos líneas base.

Uno de los posibles errores que se presenta al momento de cuantificar el área de una determinada región se produce cuando dos picos se encuentran muy cercanos en el mismo rango espectral. El cálculo del área deberá realizarse por separado para evitar contabilizar más área de la que contienen, como se observa en la Figura 4 - 20 en la cual no se debe considerarse el área 2.

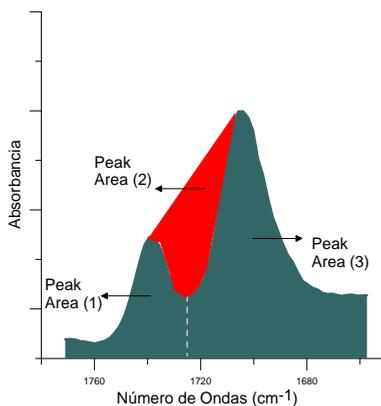


Figura 4 - 20: Medida errónea del PA.

4.4.1 Metodología de medición

Teniendo en cuenta los estándares previamente presentados, se desarrolló una metodología específica para monitorizar el estado de un aceite lubricante en MCI A de tipo GNC y Diesel, a través de la medida de los parámetros que son presentados en la Tabla 4 - 4.

Las mediciones del nivel de oxidación se realizaron en el intervalo entre 1.770 cm^{-1} y 1.650 cm^{-1} y se presentan como aumento de la superficie máxima (PAI, las unidades de: $\text{Abs} \cdot \text{cm}^{-1} / \text{mm}$), multiplicado por el factor de dilución de la muestra (siendo para todos los casos igual a 1, ya que no fue necesaria dicha dilución) y dividido por la longitud de celda ($100\ \mu\text{m}$); así como la medida de la altura máxima del pico, reportada como PH, en unidades de $\text{Abs}/0,1\text{ mm}$.

Tabla 4 - 4: Resumen de las metodologías utilizadas de medida por FT-IR.

	Oxidación	Nitración	Antioxidantes Amínicos (AA)	Antidesgaste
Unidades	$(\text{Abs} \cdot \text{cm}^{-1}) / 0,1\text{mm}$			
Rango de Frecuencia cm^{-1}	1.770 - 1.650 1.725 - 1.650	1.650 - 1.600	1.550 - 1.490	1.026 - 941
Línea base 1 cm^{-1} Start - Stop	2.200 - 1.900	2.200 - 1.900	2.200 - 1.900	1.100 - 1.098
Línea base 2 cm^{-1} Start - Stop	650 - 615	650 - 615	650 - 615	911 - 909

4.4.2 Características de las muestras y ensayos realizados

Para llevar a cabo este estudio, dos tipos de muestras se han utilizado. Por un lado, muestras obtenidas bajo condiciones reales de operación con dos tipologías de motores: motores tipo 2 - GNC y motores tipo 4 - Diesel, quienes estuvieron operando bajo condiciones normales dentro de un ciclo urbano y cuyas características son resumidas en la Tabla 4 - 5. Por otro

lado, muestras que fueron específicamente degradadas en el laboratorio. Estas condiciones buscan evaluar los efectos de las variables anteriormente descritas.

Tabla 4 - 5: Resumen de las principales características de los motores.

Características	Motores			
	Tipo 1 GNC	Tipo 2 GNC	Tipo 3 GNC	Tipo 4 Diesel
Tipo	II / TC	II / TC	II / TC	ID / TC
Número de motores involucrados	5	10	10	4
Número de cilindros	6	6	6	6
Diámetro / Carrera (mm)	120 / 140	115 / 125	128 / 155	128 / 155
Cilindrada total (cc)	9.500	7.790	11.967	11.967
Potencia (kW)	162@ 2.000 rpm	200 @ 2.000 rpm	180@ 2.200 rpm	220@ 2.000 rpm
pme (bar)	10,2	15,4	8,2	11,6
Potencia por litro (kW/l)	17,05	25,67	15,04	18,38
Periodo de cambio de aceite (km). (según fabricante motor)	30.000	30.000	30.000	30.000
Capacidad de cárter (l)	21	23	33	31
Aceite en uso	A	A y C	A	B

II: Inyección indirecta

ID: Inyección directa

TC: Turbo alimentado

Los aceites utilizados para este estudio son: A, B, C y D, cuyas características se presentan en la Tabla 4 - 6.

Tabla 4 - 6: Principales características de los aceites nuevos.

Características	Aceite A	Aceite B	Aceite C	Aceite D	Fuente
Grado SAE	15W/40	15W/40	10W/40	5W/40	Hoja del Fabricante
Densidad a 15°C (kg/m ³)	885	881	865	859	
Viscosidad a 40°C (cSt)	112,0	108,0	91,8	105,0	
Viscosidad a 100°C (cSt)	14,5	14,5	14,3	17,3	
Índice de Viscosidad	125 min.	130 min.	160	153	
T.B.N. (mg KOH/g)	7,0	10	13,2	9,0	
Punto de inflamación (°C)	215	215	> 220	236	
Calcio (ppm)	1.900	2.900	-	-	
Zinc (ppm)	1.300	1.400	-	-	
Fósforo (ppm)	1.200	1.200	-	-	
Cenizas sulfatadas (% m)	0,95	-	< 1	-	
Punto de fluidez (°C)	-27	-27	< -33	-51	
Especificaciones	API CF-4	API CI-4	IVECO 18-1809	API SM,SL,C	
Antioxidantes Amínicos (Abs·cm ⁻¹ / 0,1mm)	12,978	12,754	17,991	16,736	Mediciones en Laboratorio
Antidesgaste (Abs·cm ⁻¹ / 0,1mm)	10,903	12,950	8,048	5,744	

Las formulaciones A, B y C son aceites recomendados por los fabricantes de los vehículos.

Todas las formulaciones de aceite utilizadas por los vehículos GNC y Diesel eran de origen mineral. La formulación C presentaba una mayor concentración de aditivos de tipo antioxidantes amínicos, lo cual permitiría analizar la tasa de degradación entre los motores que utilizaban esta formulación frente a los que llevaban la formulación A. Los vehículos Diesel utilizaron la formulación de aceite B, que permitirían comparar el nivel de oxidación en este tipo de motor y los efectos de algunas variables que podrían afectar a la degradación del aceite lubricante. Finalmente la formulación tipo D de origen sintético, con base API grupo IV, se utilizó para desarrollar pruebas de degradación exclusivas en el laboratorio, junto con resto de formulaciones.

4.4.3 Procedimientos para degradación de las muestras en laboratorio

Se llevaron a cabo dos procesos de degradación controlados en laboratorio para analizar la medida del nivel de oxidación en aceites lubricantes para MCIA.

Un primer proceso representativo de la degradación térmica, para el cual se realizó la simulación mediante un baño térmico, sin considerar posibles factores externos que pudieran alterar la degradación, tales como la catálisis de los componentes metálicos ó la aparición de posibles contaminantes. Este proceso fue llevado a cabo en baño térmico con un controlador de temperatura, en el cual se introdujo un vaso de precipitados con un volumen de muestra de 100 ml. Se utilizó un termómetro ASTM 3C en el interior del vaso de precipitados para realizar un mejor control de la temperatura. La temperatura seleccionada para el baño térmico fue mayor que en otros ensayos de oxidación estándar [16, 21, 22, 23] con el propósito de simular un proceso de oxidación térmica más agresivo, similar a las condiciones extremas a las que está sometido un aceite de motor (250 - 260 °C), como es los casos en la zona de segmentos del pistón cerca de la cámara de combustión [24].

Los ensayos se realizaron utilizando dos métodos de calentamiento: uno isotérmico y uno dinámico (con un ratio de 5°C /3h) con los siguientes valores de temperatura 200 °C, 220 °C, 240 °C y 260 °C. Al calentar la muestra se consigue degradar el aceite de tal manera que se incrementa su nivel de oxidación y se agotan sus paquetes de aditivos antioxidantes. El tiempo total de degradación fue de 48 horas, durante el cual se tomaban muestras con una frecuencia de 3 horas. Posteriormente, dichas muestras eran analizadas a través del equipo de FT-IR utilizado en esta tesis. Todo el proceso fue realizado en el interior de una cabina cerrada con el fin de evitar la suspensión de partículas así como una posible contaminación de las muestras.

Como se observa en la Figura 4 - 21, estos productos provenientes de una degradación isotérmica a 260 °C, presentan cambio significativos en el rango entre 1.725 cm^{-1} y 1.650 cm^{-1} , motivo por el cual será este rango el utilizado para la medida del nivel de oxidación presente en el aceite lubricante.

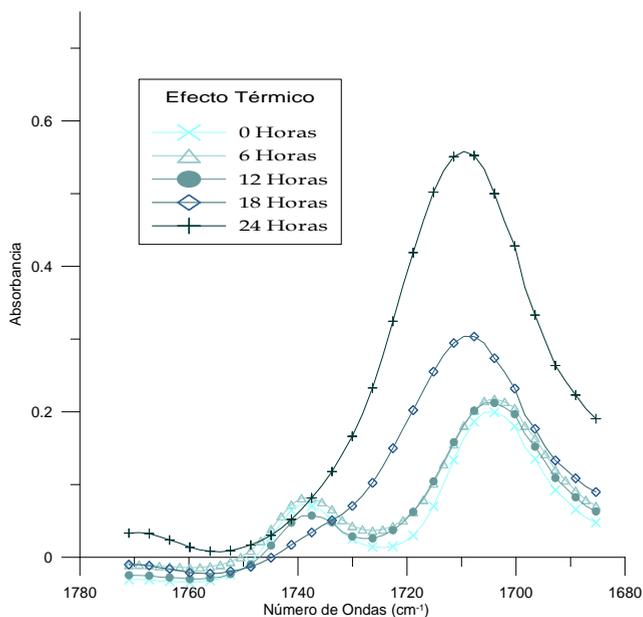


Figura 4 - 21: Efecto de la temperatura en la zona de oxidación.

Para evaluar el efecto de la dilución por combustible se ha procedido a contaminar los aceites específicamente formulados para motores Diesel (tipos B y D), los cuales se diluyeron en diferentes grados de contaminación (1, 3, 5, 7, 10, 15 y 20%), utilizando diferentes tipos de bio-combustibles: B10 y B20. Por consiguiente, viendo los efectos que producen los potenciales problemas de dilución en aceites lubricantes para motores Diesel, se utilizará la zona entre 1.770 cm^{-1} y 1.725 cm^{-1} (Figura 4 - 22) para cuantificar dichos problemas en lugar de otras zonas del espectro (815 cm^{-1} - 745 cm^{-1}), como se puede observar en la Figura 4 - 23 que suelen utilizarse para combustibles convencionales según normativas [5].

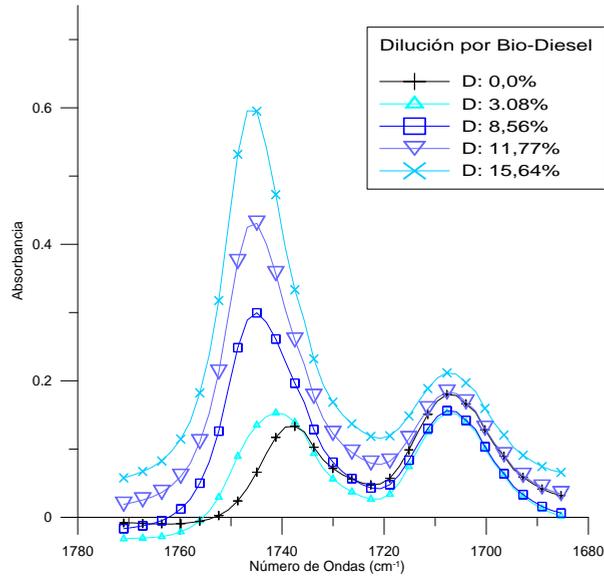


Figura 4 - 22: Rangos para la detección de la dilución por biodiésel.

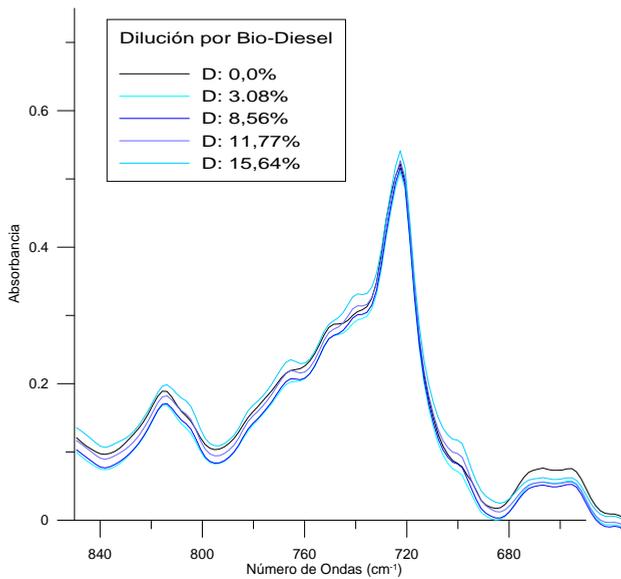


Figura 4 - 23: Rangos convencionales para la detección de combustible.

En el siguiente apartado se presentarán los resultados de este estudio, los cuales se han dividido en función de la procedencia de las muestras.

4.5 Resultados

4.5.1 Muestras procedentes de los motores en servicio real

La Figura 4 - 24 muestran los resultados para motores GNC en condiciones reales de funcionamiento en una flota de transporte.

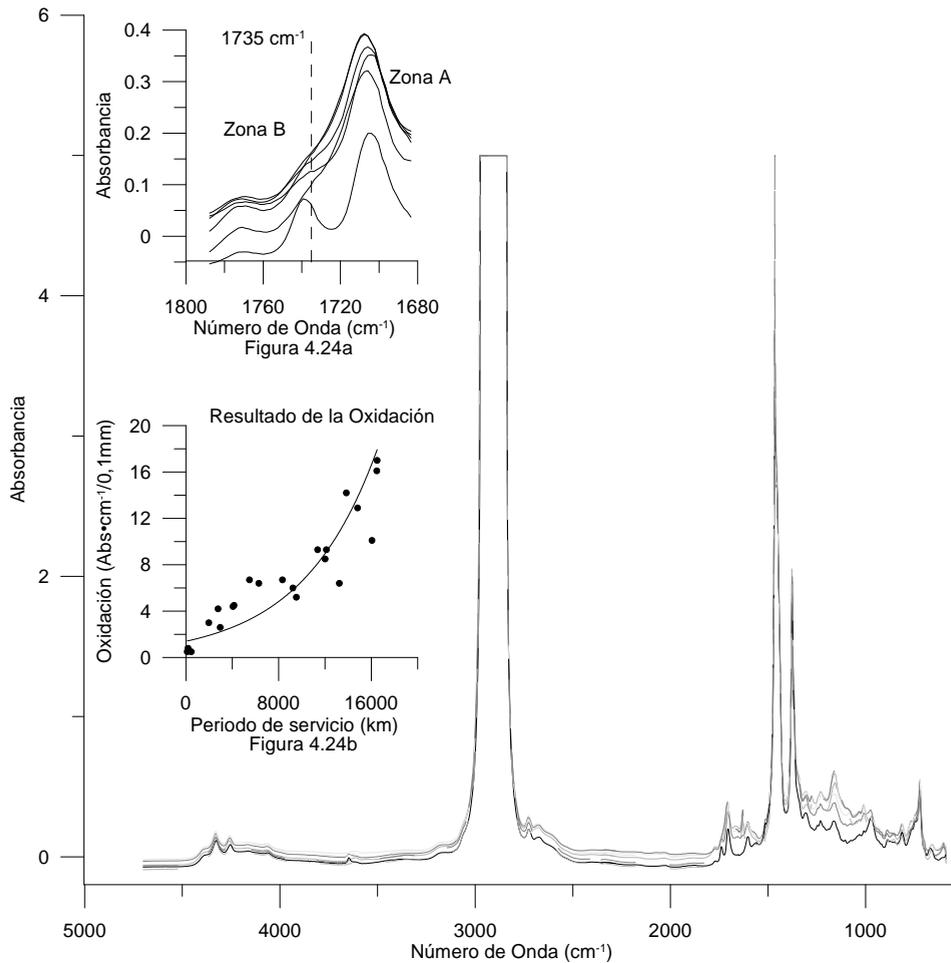


Figura 4 - 24: Resultados de motores de GNC con aceite A.

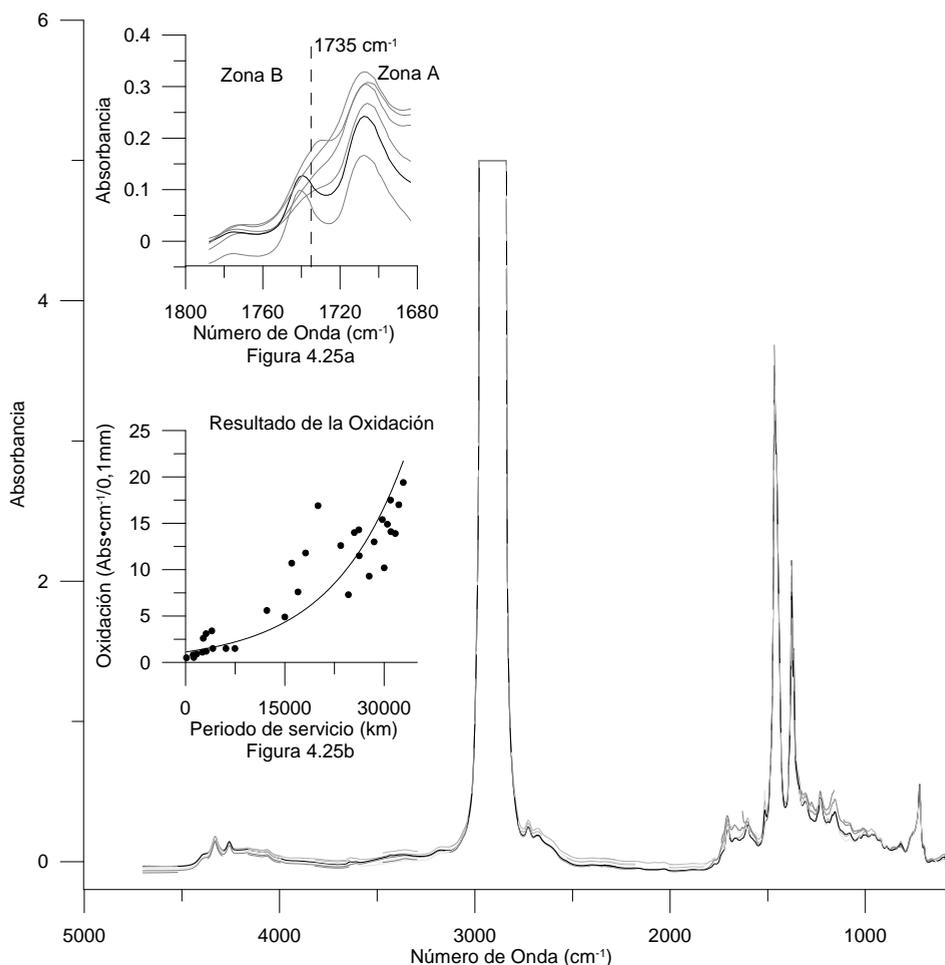


Figura 4 - 25: Resultados de motores de GNC con aceite C.

En la Figura 4 - 24 se puede observar un espectro completo de las cinco muestras más representativas procedentes de motores de GNC usando aceite A, incluyendo la muestra del aceite nuevo que se representa con el color más oscuro. Como se puede ver en la Figura 4 - 24a, y específicamente en la zona A, comprendida entre 1.780 cm^{-1} y 1.680 cm^{-1} , el aceite nuevo presenta valores alrededor de 0,2 Abs. medida como PH, mientras que las muestras que alcanzan la máxima degradación llegan a registrar valores de hasta 0,4 Abs.

También se puede observar que el pico inicial presente en la zona B asociado al aceite lubricante nuevo desaparece gradualmente en las muestras de aceite usado como una consecuencia directa de la degradación del aceite en relación con el estrés térmico. Este comportamiento se ve evidenciado en todas las muestras que han sido degradadas.

La Figura 4 - 24b presenta los resultados para todas las muestras pertenecientes a esta tipología de motores utilizando el aceite A, en la cual se registra el nivel de oxidación obtenido por el incremento del pico del área (PAI). Los valores máximos de $18 \text{ Abs}\cdot\text{cm}^{-1}/0,1 \text{ mm}$ se han alcanzado al final del período de servicio del aceite, alrededor de 16.000 km. Se puede observar una relación directa entre estos valores y el periodo de servicio del aceite en kilómetros.

La Figura 4 - 25 muestra los espectros más representativos de los motores GNC que utilizaron la formulación C. Como se puede observar, el comportamiento es bastante similar al caso anterior.

En la Figura 4 - 25a, entre el rango de 1.780 cm^{-1} y 1.680 cm^{-1} , el aceite nuevo presenta valores de absorbancia ligeramente inferior a $0,2 \text{ Abs.}$, mientras que las muestras usadas que representan los valores máximos de oxidación alcanzan valores de degradación alrededor de $0,35 \text{ Abs.}$ Vale la pena señalar que para este caso el kilometraje del aceite es sustancialmente mayor que el caso anterior, llegando a más de 30.000 km al final del periodo de servicio. Esta situación obedece principalmente al uso de una mejora de los paquetes de aditivos antioxidantes y de lo que podrían ser mejoras en la refinación de la base lubricante utilizada en esta formulación.

La Figura 4 - 25b presenta el resultado de la oxidación mediante el PAI, y se puede observar que se han obtenido valores de $21 \text{ Abs}\cdot\text{cm}^{-1}/0,1 \text{ mm}$ al final del periodo de servicio a los 30.000 km.

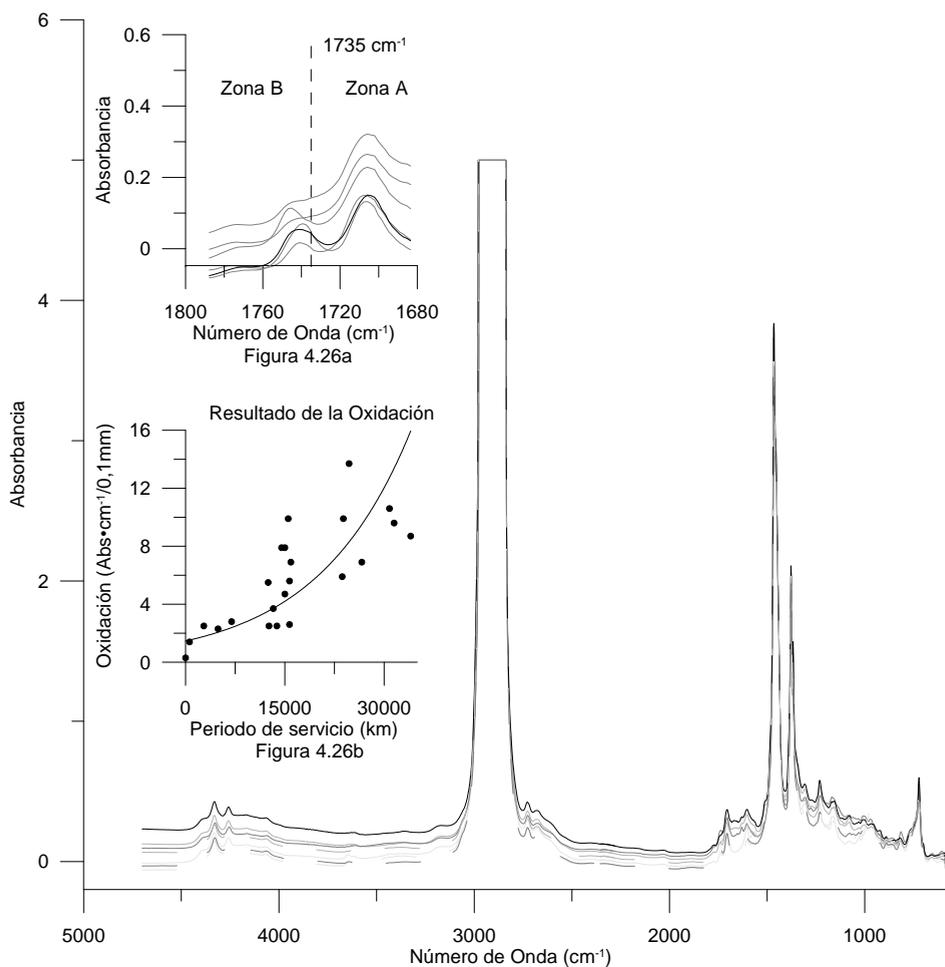


Figura 4 - 26: Resultados de los motores Diesel con aceite B.

La Figura 4 - 26 representa la evolución del nivel de oxidación de las muestras del aceite B utilizado por los motores Diesel. Éstos muestran un comportamiento muy similar a los motores GNC, pero con menores valores de oxidación de PAI cerca de 12 $\text{Abs}\cdot\text{cm}^{-1}/0,1 \text{ mm}$. Esta situación puede considerarse como un resultado directo de una menor sollicitación térmica sufrida por el aceite en motores Diesel.

En todos estos casos, la tendencia de los espectros de aceites lubricantes es el crecimiento en la zona A, en términos de PH y

PAI, como consecuencia directa de la degradación térmica sufrido por el aceite lubricante.

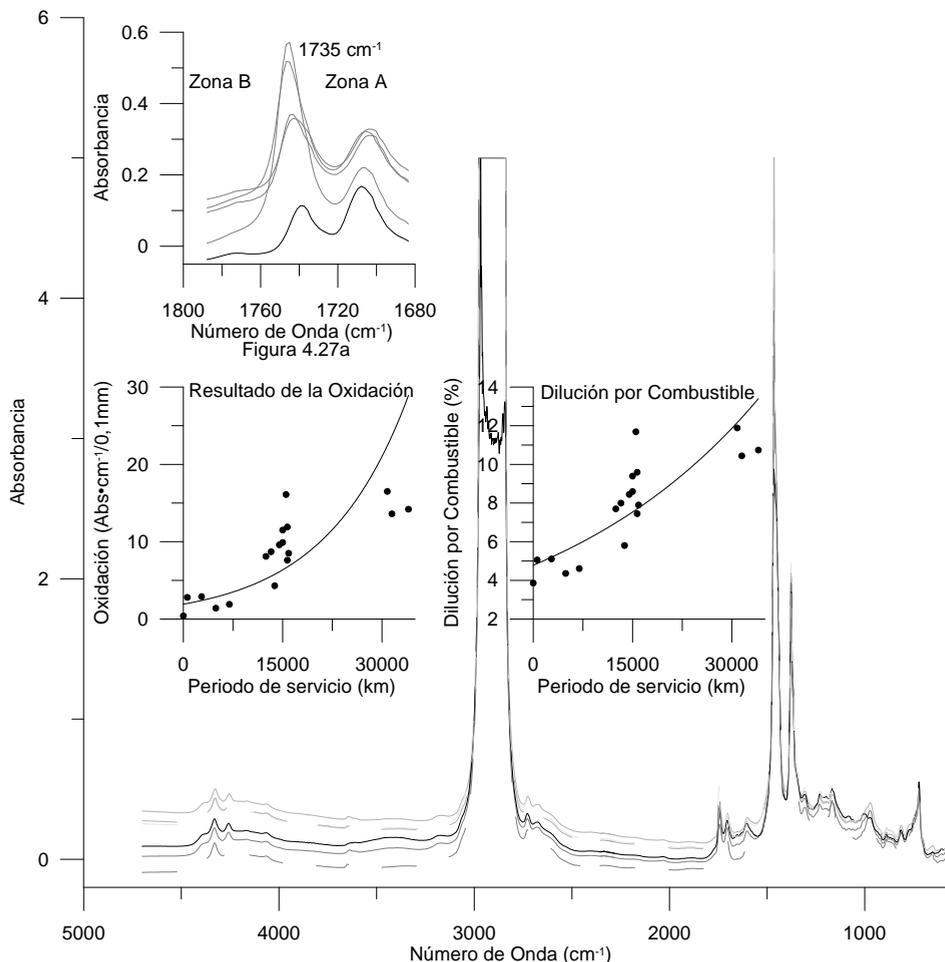


Figura 4 - 27: Problemas de dilución en motores Diesel con aceite B.

La Figura 4 - 27 presenta los resultados para las muestras procedentes de los vehículos Diesel que han presentado graves problemas de dilución de combustible (alcanzando en una muestra el 20% de la dilución por combustible). El combustible utilizado por esta tipología de motores fue un biodiesel (B20). Como se puede observar, los problemas de dilución por

combustible pueden ser fácilmente detectados por esta técnica en la zona B (1.770 cm^{-1} a 1.735 cm^{-1}), donde los ésteres, componente presente en estos biodiesel, presentan altas frecuencias de vibración en esta parte del espectro, alcanzando valores de alrededor de 0,6 Abs.

Para cuantificar el porcentaje de dilución de combustible presente en la Figura 4-27c, ha sido utilizada la siguiente ecuación:

$$\text{Dilución(\%)} = 0,4984 \cdot PH + 3,6607$$

Esta ecuación se obtuvo como una curva de calibración a través de ensayos de contaminación realizados en el laboratorio utilizando aceite nuevo B y distintas mezclas de biodiesel (B20).

4.5.2 Ensayos de degradación en el laboratorio

La Figura 4 - 28, Figura 4 - 29, Figura 4 - 30 y la Figura 4 - 31, presentan los resultados de las pruebas de laboratorio para la degradación térmica los diferentes tipos de aceites de motor considerado.

Como se puede observar, la degradación térmica se caracteriza principalmente por un incremento de pico en la Zona A (1.725 cm^{-1} - 1.650 cm^{-1}) independientemente del tipo de base lubricante utilizada y de los paquetes de aditivos, siendo sin lugar a duda mucho menor en los aceites que presentan una mejor formulación como los tipo C y D. Hay una clara diferencia entre el aceite D y los otros tipos de aceites de motor considerado, como consecuencia directa del tipo de base lubricante utilizado (sintética API IV). Un comportamiento contrario se observa en la zona B del espectro, donde el pico que presentaban los aceites nuevos (A, B y C), empiezan a desaparecer bajo el efecto de la degradación térmica. Este pico ubicado en la zona B para las formulaciones de tipo mineral, llega a desaparecer totalmente en la mayoría de las muestras degradadas, como puede ser observado en la Figura 4 - 28, Figura 4 - 29 y la Figura 4 - 30.

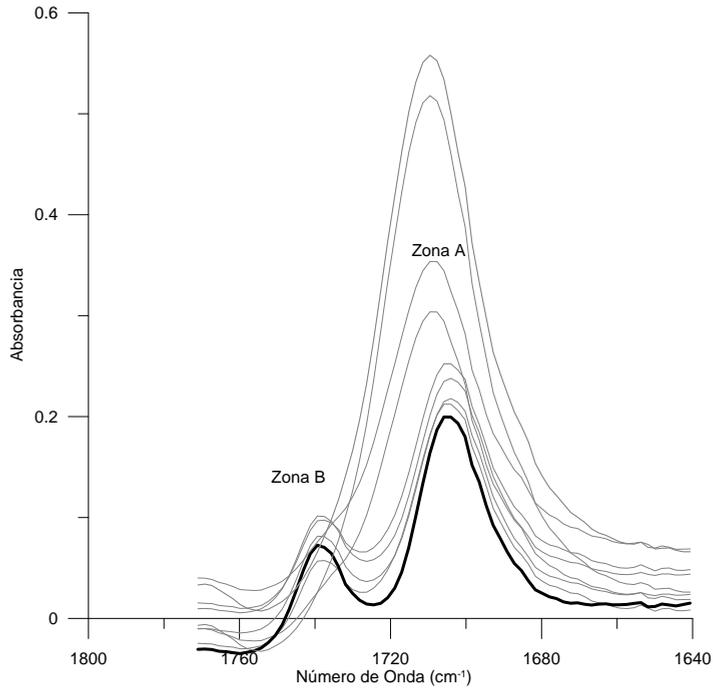


Figura 4 - 28: Efecto de la temperatura en el aceite A.

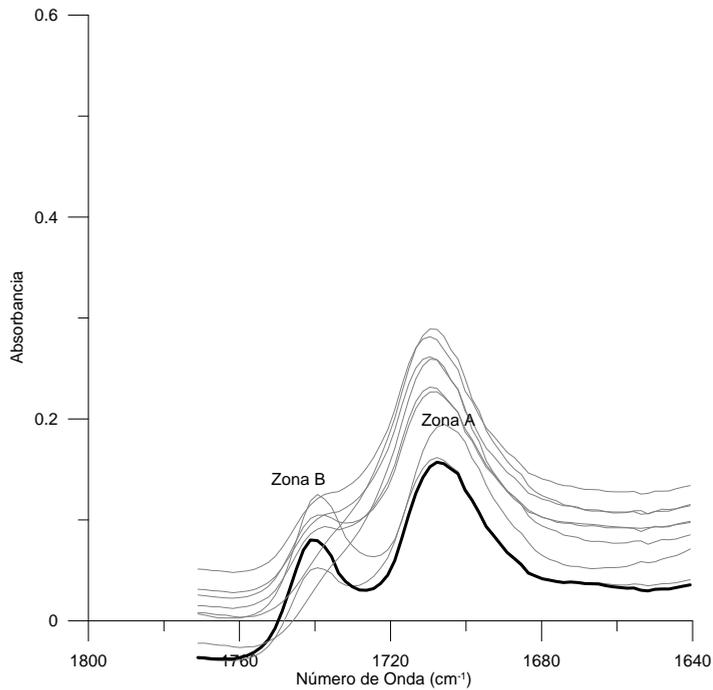


Figura 4 - 29: Efecto de la temperatura en el aceite B.

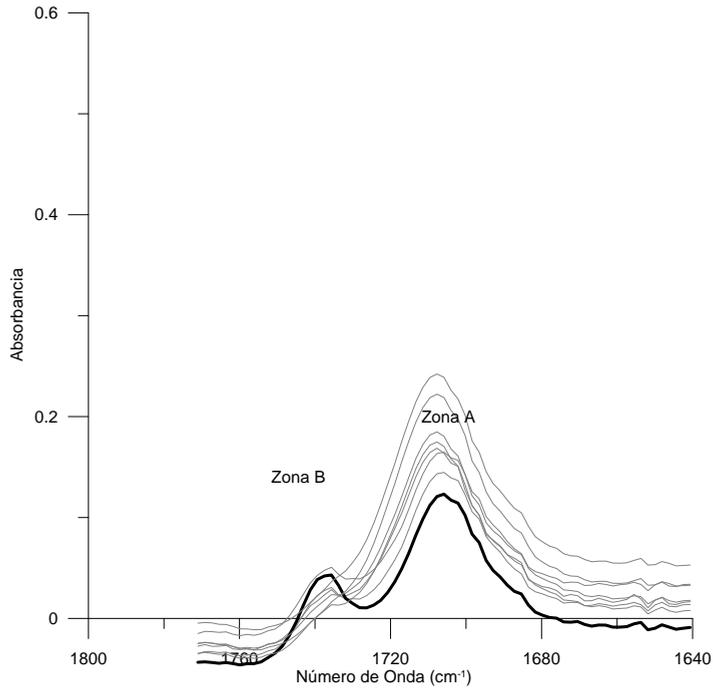


Figura 4 - 30: Efecto de la temperatura en el aceite C.

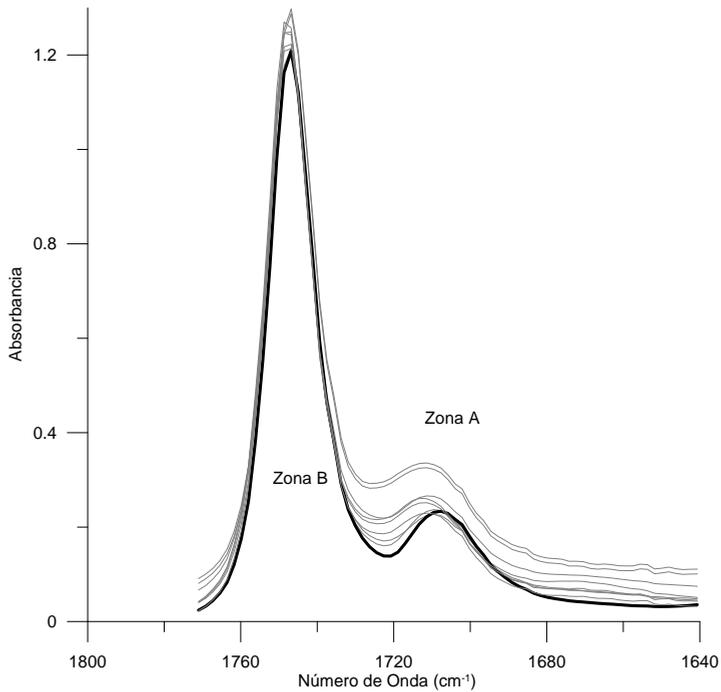


Figura 4 - 31: Efecto de la temperatura en el aceite D.

La Figura 4 - 32 y Figura 4 - 33 muestran los resultados de la prueba de laboratorio de contaminación por combustible. Como se puede observar, el efecto del combustible se refleja principalmente como un aumento de los espectros de pico en la zona B ($1.770 \text{ cm}^{-1} - 1.725 \text{ cm}^{-1}$), como consecuencia directa de la presencia de compuestos de tipo éster.

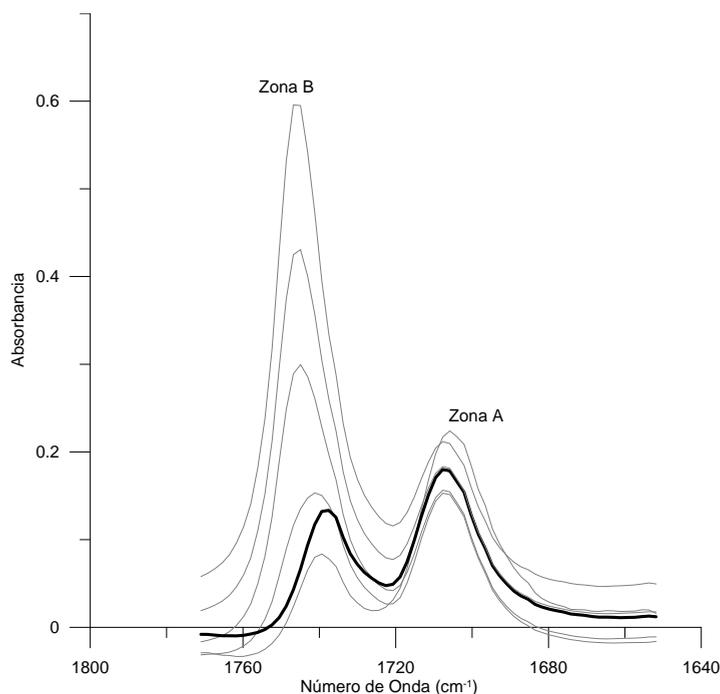


Figura 4 - 32: efectos de la dilución de combustible (B20) en el aceite B.

El aceite D tiene un comportamiento especial debido a la presencia de compuestos de tipo éster, los cuales presentan valores de absorbancia máxima en la zona B (1,4 Abs) relacionada con su origen sintético, lo cual conduce a dificultades en la detección de los cambios asociados a la contaminación por combustible. Bajo un escenario poco común, donde se utilizan mezclas de biodiesel B20 y altos problemas de dilución, es posible ver un ligero aumento en

los valores de absorbancia en aceites de este tipo, como se observa en la Figura 4 - 33. Las muestras contaminadas del aceite B tiene el mismo comportamiento observado en muestras bajo condiciones reales, donde el pico que aparece en la zona B del espectro se incrementa gradualmente en función del grado de contaminación, hasta 0,6 Abs medido como PH con un 20% de dilución de combustible utilizando un B20, como se muestra en la figura anterior.

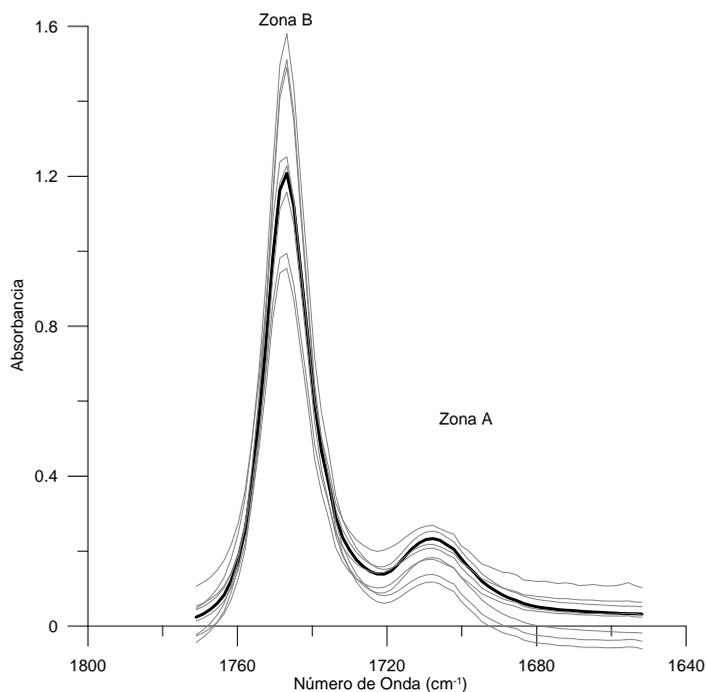


Figura 4 - 33: Efectos de la dilución de combustible (B20) en el aceite D.

4.6 Conclusiones

Se ha definido un procedimiento particular, basado en los estándares ASTM D 7214 - ASTM D 7414, para mejorar la detección y cuantificación del nivel de oxidación de aceites usados en un MCIA. Se han utilizado dos parámetros dependiendo de los problemas potenciales que pueden estar presentes en las muestras: Peak Height (PH) y Peak Area Increase (PAI). El rango en longitud de onda para la detección ha sido definido entre 1.770 cm^{-1} - 1.650 cm^{-1} , utilizando una sola línea de base a partir de 1.850 cm^{-1} a 1.620 cm^{-1} . Dentro de este rango, se han definido dos zonas teniendo en cuenta los efectos de la degradación térmica y la dilución por combustible. Una de las zonas A se ha definido entre 1.725 cm^{-1} a 1.650 cm^{-1} , y la otra zona B se ha definido entre 1.770 cm^{-1} a 1.725 cm^{-1} .

La degradación del aceite relacionada con el estrés térmico se ha estudiado principalmente en el intervalo de 1.725 cm^{-1} - 1.650 cm^{-1} , ya que se ha observado en este trabajo que es el rango donde la mayoría de los subproductos del proceso de oxidación de la degradación térmica presentan valores más altos de absorbancia. Ácidos carboxílicos y cetonas son los productos principales, donde los enlaces C - O y O - H presentan vibraciones muy características en este rango de frecuencias.

La detección de potenciales problemas de contaminación en el aceite lubricante por combustible podría llevarse a cabo en intervalos del número de onda descrito por la práctica estándar ASTM E 2412 (835 cm^{-1} a 735 cm^{-1}). Teniendo en cuenta el aumento del uso de mezclas de biodiesel en el mundo real, los problemas de dilución por combustible son mucho más fáciles de identificar en la zona B (1.770 cm^{-1} - 1.725 cm^{-1}) que se ha definido previamente, donde el contenido de éster proveniente del biodiesel utilizado tiene vibraciones muy características en este rango de frecuencias. Este procedimiento presenta ventajas más

claras cuando se utilizan mezclas mayores de biodiesel en el combustible.

A pesar de haber utilizado dos tipos de degradaciones térmicas (isotérmicas y dinámicas), no se encontraron diferencias significativas en los rangos de temperaturas que fueron evaluados.

4.7 Referencias

- [1] Van De Voort, F., Sedman, J., Cocciardi, R. & Pinchuk, D. (2006). FTIR Condition Monitoring of In-service lubricants: Ongoing Developments and Future Perspectives. *Tribology Transactions*, XLIX(4), pp. 410-418.
- [2] Coates, J. (2000). Interpretation of infrared spectra, a practical approach. En: I. John Wiley and Sons, ed. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. Larkspur, CA: John Wiley & Sons Ltd, Chichester, p. 10815-10837.
- [3] Powell, J. & Compton, D. (1993). Automated FTIR spectrometry for monitroinghydrocarbon based engine oils. *Lubrication Engineering*, XLIX(3), pp. 233-239.
- [4] Van de Voort, F., Ismail, A., Sedman, J. & Emo, G. (1994). Monitoring the Oxidation of Edible Oils by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, III(1), pp. 243-253.
- [5] ASTM E 2412. (2004). *Standard Practice for Condition Monitoring of Used Lubricants by Trend Analysis Using Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectrometry*. West Conshohocken, PA: ASTM International.
- [6] ASTM D 7414. (2009). *Standard Test Method for Condition Monitoring of Oxidation in In-Service Petroleum and Hydrocarbon Based Lubricants by Trend Analysis Using Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectrometry*. West Conshohocken, PA: ASTM International.
- [7] Toms, A. (1994). A Preliminary Report on the Evaluation of FTIR for Lubricant Conditionand Contamination Determination in Support of Machinery Condition Monitoring. I.Synthetic Lubricants. En: M. Jones, ed. *Condition Monitoring*. Swansea,UK: Pineridge Press, pp. 520-531.

- [8] ASTM D 7214. (2007). *Standard Test Method for Determination of the Oxidation of Used Lubricants by FT-IR Using Peak Area Increase Calculation*. West Conshohocken, PA: ASTM International.
- [9] Willermet, P., Mahoney, L. & Bishop, C. (1980). Lubricant degradation and wear. II. Antioxidant capacity and IR-spectra in systems containing zinc dialkyldithiophosphates.. *American Society of Lubrication Engineers Transactions*, XXIII(3), pp. 217-224.
- [10] Stavinoha, L. & Wright, B. (1969). *Spectrometric analysis of used oils*. West Conshohocken, PA: SAE Technical Paper 690776.
- [11] Barcelo, J. & Otero, C. (1964). A Spectrophotometric Methods for Studying the Oxidation for Lubricating Oils. *Journal of the Institute of Petroleum*, L(481), pp. 15-21.
- [12] Coates, J. & Setti, L. (1983). *Condition monitoring of crankcase oils using computer aided infrared spectroscopy*. West Conshohocken, PA: SAE Technical Paper 831681.
- [13] Coates, J. & Setti, L. (1986). Infrared spectroscopy as a tool for monitoring oil degradation. En: A. International, ed. *Aspects of Lubricant Oxidation*. West Conshohocken, PA: American Section of the International Association for Testing Materials , pp. 57-78.
- [14] Nicolet Instrument Corporation. (1995). *Used lubricating oil analysis manual*, Wisconsin: P.N. 269069400.
- [15] Garry, M. & Bowman, J. (1998). *FTIR analysis of used lubricating oils*, Madison, WI: Nicolet Instrument.
- [16] Bowman, J. (1997). *Used lubricating oil analysis, Part 1 – What is spectral Subtraction?*, Madison, WI: Nicolet Instrument.
- [17] Toms, A. (1994). *Fourier transform infrared (FT-IR) Final Report Technical Support Center - Joint Oil Analysis Program, JOAP-TSC-95-01 Bio-Rad FTS7*, Pensacola, FL: Squalls, M.

- [18] Toms, A. (1994). *FT-IR for the Joint Oil Analysis Program: Part I*, Pensacola, FL: Squalls, M.
- [19] Toms, A. (1994). *FT-IR for the Joint Oil Analysis Program: Part II. Uses, Advantages and Benefits*, Pensacola, FL: Squalls, M.
- [20] PerkinElmer. (2002). *Oil Condition Monitoring Using the Oil Spectrum Oil Express*. [En línea] Available at: <http://www.perkinelmer.com>.
- [21] Perkinelmer. (2002). *The JOAP Method for Oil Condition Monitoring Using the Spectrum Oil Express*. [En línea] Available at: <http://www.perkinelmer.com>.
- [22] Adamczewska, J. & Love, C., (2005). Oxidative Stability of Lubricant Measured by PDSC CEC L-85-T-99 Test Procedure. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, LXXX(3), p. 753-759.
- [23] Cerny, J., Strnad, Z. & Sebor, G., (2001). Composition and oxidation stability of SAE 15W-40 engine oils. *Tribology International*, XXXIV(2), p. 127-134.
- [24] Moehle, W., Cobb, T., Schneller, E. & Gatto, V. (2007). Utilizing the TEOST MHT® to Evaluate Fundamental Oxidation Processes in Low-Phosphorus Engine Oils. *Tribology Transactions*, L(1), pp. 96-103.
- [25] Maleville, X., Faure, D., Legros, A. & Hipeaux, J. (1996). Oxidation of mineral base oils of petroleum origin: The relationship between chemical composition, thickening, and composition of degradation products. *Lubrication Science*, IX(1), pp. 1-60.
- [26] Perez, J.M. (2000). Oxidative properties of lubricants using thermal analysis. *Thermochimica acta*. CCCLVIII. Pp. 47 - 56

Capítulo 5

*Estudios de Campo y
Laboratorio*

Índice

5.1	<i>Introducción</i>	197
5.2	<i>Planteamiento de los estudios</i>	199
5.2.1	<i>Plan de muestreo</i>	199
5.2.2	<i>Procedimiento de toma de las muestras</i>	204
5.2.3	<i>Características de los motores</i>	206
5.2.4	<i>Características de los lubricantes</i>	211
5.3	<i>Características del sistema de lubricación en MCIA</i>	214
5.3.1	<i>Sistema general de lubricación en un MCIA</i>	214
5.3.2	<i>Características del filtro de aceite</i>	216
5.3.3	<i>Sistema automático de relleno de aceite lubricante</i>	218
5.4	<i>Programa de análisis de aceite</i>	219
5.4.1	<i>Ensayo de viscosidad cinemática</i>	219
5.4.2	<i>Ensayos de oxidación, nitración y paquetes de aditivos</i>	220
5.4.3	<i>Ensayo de TAN/TBN</i>	220
5.4.4	<i>Ensayo de RULER</i>	220
5.5	<i>Estudio 1: Análisis comparativo del comportamiento de aceites en motores GNC y Diesel en flotas de transporte urbano</i>	222
5.5.1	<i>Introducción</i>	222
5.5.2	<i>Definición de la prueba en flota</i>	224
5.5.3	<i>Resultados obtenidos</i>	226
5.6	<i>Estudio 2: Estudio comparativo del rendimiento de aceites lubricantes de tipo mineral en motores de gas natural comprimido</i>	245
5.6.1	<i>Introducción</i>	245
5.6.2	<i>Definición de prueba experimental</i>	246
5.6.3	<i>Programa de Análisis de Aceite</i>	246
5.6.4	<i>Resultados</i>	247
5.6.5	<i>Conclusiones</i>	255
5.7	<i>Referencias</i>	259

Índice de Figuras

<i>Figura 5 - 1: Circuito general de lubricación en un MCIA</i>	<i>214</i>
<i>Figura 5 - 2: Sección del intercambiador de calor</i>	<i>215</i>
<i>Figura 5 - 3: Seccionamiento del filtro de aceite.....</i>	<i>216</i>
<i>Figura 5 - 4: Sistema automático de relleno de aceite</i>	<i>218</i>
<i>Figura 5 - 5: Número de RUL motor GNC tipo 1</i>	<i>226</i>
<i>Figura 5 - 6: Número de RUL - motor GNC tipo 2</i>	<i>227</i>
<i>Figura 5 - 7: Número de RUL - motor GNC tipo 3</i>	<i>227</i>
<i>Figura 5 - 8: Número de RUL motor Diesel tipo 4</i>	<i>228</i>
<i>Figura 5 - 9: Resultados de oxidación motor GNC tipo 1</i>	<i>229</i>
<i>Figura 5 - 10: Resultados de oxidación motor GNC tipo 2</i>	<i>230</i>
<i>Figura 5 - 11: Resultados de oxidación motor Diesel tipo 3.....</i>	<i>230</i>
<i>Figura 5 - 12: Resultados de oxidación motor Diesel tipo 4.....</i>	<i>231</i>
<i>Figura 5 - 13: Resultados de nitración motor GNC tipo 1.....</i>	<i>232</i>
<i>Figura 5 - 14: Resultados de nitración motor GNC tipo 2.....</i>	<i>232</i>
<i>Figura 5 - 15: Resultados de nitración motor GNC tipo 3.....</i>	<i>233</i>
<i>Figura 5 - 16: Resultados de nitración motor Diesel tipo 4</i>	<i>233</i>
<i>Figura 5 - 17: Resultados de viscosidad motor GNC tipo 1</i>	<i>234</i>
<i>Figura 5 - 18: Resultados de viscosidad motor GNC tipo 2</i>	<i>235</i>
<i>Figura 5 - 19: Resultados de viscosidad motor GNC tipo 3.....</i>	<i>235</i>
<i>Figura 5 - 20: Resultados de viscosidad motor Diesel tipo 4.....</i>	<i>236</i>
<i>Figura 5 - 21: Resultados del TAN motor GNC tipo 1.....</i>	<i>237</i>

<i>Figura 5 - 22: Resultados del TAN motor GNC tipo 2.....</i>	<i>237</i>
<i>Figura 5 - 23: Resultados del TAN motor GNC tipo 3.....</i>	<i>238</i>
<i>Figura 5 - 24: Resultados del TAN motor Diesel tipo 4</i>	<i>238</i>
<i>Figura 5 - 25: Rellenos de aceite motor GNC tipo 1</i>	<i>239</i>
<i>Figura 5 - 26: Rellenos de aceite motor GNC tipo 2</i>	<i>240</i>
<i>Figura 5 - 27: Rellenos de aceite motor GNC tipo 3</i>	<i>240</i>
<i>Figura 5 - 28: Rellenos de aceite motor Diesel tipo 4</i>	<i>241</i>
<i>Figura 5 - 29: TAN vs. TBN en motores GNC.....</i>	<i>247</i>
<i>Figura 5 - 30 Agotamiento de antioxidantes de tipo amínico en motores GNC.</i>	<i>248</i>
<i>Figura 5 - 31 Agotamiento de los antioxidantes en motores GNC</i>	<i>249</i>
<i>Figura 5 - 32 Agotamiento de los aditivos antidesgaste en motores GNC.....</i>	<i>250</i>
<i>Figura 5 - 33: Nivel de oxidación en motores GNC cuantificados por FT-IR.....</i>	<i>251</i>
<i>Figura 5 - 34: Nivel de nitración en motores GNC cuantificados por FT-IR</i>	<i>251</i>
<i>Figura 5 - 35: Metales de desgaste en un motor GNC cuantificados por ICP-AES ...</i>	<i>252</i>
<i>Figura 5 - 36: Resumen de costes.....</i>	<i>254</i>
<i>Figura 5 - 37: Oxidación vs Aditivos Antioxidantes</i>	<i>255</i>
<i>Figura 5 - 38: Oxidación vs Aditivos Antioxidantes Amínicos.....</i>	<i>256</i>
<i>Figura 5 - 39: Correlación de la Oxidación vs. Aditivos Antioxidante</i>	<i>257</i>
<i>Figura 5 - 40: Correlación de la Nitración vs. Aditivos Antioxidante.....</i>	<i>258</i>

Índice de Tablas

<i>Tabla 5 - 1: Valores de Z_a.....</i>	<i>201</i>
<i>Tabla 5 - 2: Características generales de los motores</i>	<i>206</i>
<i>Tabla 5 - 3: Características generales del motor tipo 1.....</i>	<i>207</i>
<i>Tabla 5 - 4: Capacidad del aceite de motor tipo 1</i>	<i>207</i>
<i>Tabla 5 - 5: Características generales del motor tipo 2.....</i>	<i>208</i>
<i>Tabla 5 - 6: Capacidad del aceite del motor tipo 2.....</i>	<i>208</i>
<i>Tabla 5 - 7: Características generales del motor tipo 3.....</i>	<i>209</i>
<i>Tabla 5 - 8: Capacidades del aceite de motor tipo 3.....</i>	<i>209</i>
<i>Tabla 5 - 9: Características generales del motor tipo 4.....</i>	<i>210</i>
<i>Tabla 5 - 10: Capacidades del aceite de motor tipo 4.....</i>	<i>210</i>
<i>Tabla 5 - 11: Principales características de los aceites lubricantes nuevos</i>	<i>213</i>
<i>Tabla 5 - 12: Límites de rangos espectrales.</i>	<i>221</i>
<i>Tabla 5 - 13: Factor de estrés del aceite (OSF).....</i>	<i>225</i>
<i>Tabla 5 - 14: OSF a 15.000 km considerando aceite añadido entre cambios</i>	<i>242</i>
<i>Tabla 5 - 15: Resultados promedio de los análisis de aceite y rellenos</i>	<i>242</i>
<i>Tabla 5 - 16: Variables para el análisis de costes.....</i>	<i>254</i>

5.1 Introducción

Este capítulo muestra los resultados obtenidos en dos estudios de campo que se llevaron a cabo en una flota de transporte urbano, utilizando distintos parámetros para evaluar la degradación del aceite lubricante a través de las metodologías presentadas en el capítulo anterior.

Estos estudios se llevaron a cabo en una población de 480 autobuses con distintas tipologías de MCIa utilizando como combustible gas natural comprimido (GNC) y gasóleo, los cuales permitieron cuantificar la degradación en condiciones reales de servicio. Tres tipos de formulaciones comerciales de aceites lubricantes de tipo mineral fueron empleadas.

Con el fin de evaluar el comportamiento del aceite se estableció un programa de análisis de aceite para cada uno de los motores en condiciones reales de servicio. Los parámetros que se controlaron fueron oxidación, nitración, aditivos antioxidantes de tipo amínico, aditivos antidesgaste, TAN, TBN, el número de RUL (una estimación del agotamiento del aditivo antioxidante fenólico, amínico y ZDDP) y viscosidad cinemática.

En el primer estudio se desarrolló un análisis comparativo sobre el comportamiento de los aceites utilizados en las dos tipologías de motores que se han seleccionado (GNC y Diesel), en los cuales se han identificado algunos problemas relacionados con la lubricación, fundamentalmente asociados a la reducción del periodo de vida útil del aceite en las configuraciones de tipo GNC. Esto puede suponer un hándicap considerable para esta alternativa tecnológica (GNC), ya que ello supone no sólo un aumento del coste del aceite en uso, sino también de otro tipo de intervenciones de mantenimiento, llegando a incrementar de forma significativa los tiempos de inmovilización del vehículo entre otros aspectos.

Fueron evaluadas un número de muestras representativas de manera comparativa entre ambas tecnologías desde el punto de vista de la degradación del aceite lubricante. Adicionalmente se llevó a cabo el control de los rellenos de aceite efectuados de cara a evaluar sus potenciales efectos.

En el segundo estudio se ha comparado el comportamiento de dos aceites lubricantes de tipo mineral y diferentes calidades en motores GNC. Se presenta una evaluación del rendimiento de aceite del motor utilizando estas formulaciones que han sido recomendadas por el fabricante del vehículo. En la formulación de mayor calidad se ha mejorado la estabilidad térmica y cuenta con una mayor concentración en cuanto a paquetes de aditivos antioxidantes.

En todos los casos las medidas del nivel de oxidación se basaron en las conclusiones presentadas en el capítulo anterior, dentro del cual se ha especificado un rango espectral para evaluar los efectos térmicos a los que está sometido el aceite lubricante y reduciendo los efectos que otras variables pueden tener sobre el resultado final de esta medida, como en el caso de contaminación por biodiesel en los motores Diesel.

5.2 Planteamiento de los estudios

Antes de mostrar los resultados en cada uno de los estudios, se describirán algunas consideraciones generales previas tales como el tamaño de la población muestral, las características de la población muestral (motores), los procedimientos para la toma de muestra, las características de los aceites lubricantes, las características principales del sistema de lubricación en un MCI y los ensayos de laboratorio.

5.2.1 *Plan de muestreo*

Tamaño de la muestra

El procedimiento utilizado para la obtención de cada uno de los elementos muestrales puede ser aleatorio o no, disyuntiva que conduce a que la selección de la muestra sea probabilística o no [1]. El muestreo probabilístico garantiza que cada uno de los elementos de la población tengan la misma posibilidad de ser incluidos en dicha muestra, sin tener en cuenta otras variables que puedan presentar estos elementos. Su gran ventaja es la equidad, que asegura una estimación insesgada de la población original. Además, este muestreo permitirá conocer en términos de probabilidad el error que se comete al utilizar la muestra como reflejo de la población. Por su parte, el muestreo no probabilístico evita el análisis estadístico necesario para calcular el número de muestras y se basa en la experiencia del investigador y las características que puedan presentar las muestras. Este procedimiento impide medir el posible error que se comete en el análisis que se está realizando.

Durante el desarrollo de estos estudios se han utilizado estas dos metodologías. El primer método (probabilístico) se utilizó para conocer el tamaño de la muestra a partir de una población

finita, y después de conocer este número de muestras, se utilizó el segundo método para seleccionar las muestras que debían ser incluidas dentro de los estudios. De esta manera se obtenía un tamaño de muestra representativo de la población, pero sobre todo se incluían aquellos motores de los cuales se tenía información sobre su historial y por consiguiente se conocían características de operación de cada uno de ellos. A continuación se presenta un breve resumen y los aspectos considerados para calcular el tamaño muestral por medio del método probabilístico en poblaciones finitas, utilizando una de las categorías de los métodos de inferencia estadística¹ llamado “estudio para determinar parámetros”, es decir, cuando se pretende hacer inferencias de valores poblacionales (proporciones y medias) a partir de una muestra.

Se debe conocer:

- El grado de confianza o seguridad. El grado de confianza deseado debe ser prefijado por el investigador (se acostumbra a utilizar valores tales como 0,90; 0,95 ó 0,99) y se expresa como $1-\alpha$ donde α es un valor entre 0 y 1, usualmente muy pequeño (0,1; 0,05 y 0,01 respectivamente). Para este caso utilizaremos un α de 0,05. Este grado de confianza prefijado da lugar a un coeficiente (Z_a). El valor de Z_a , según sea el área proporcionada se puede calcular en Tabla 5 - 1. Utilizaremos un $Z_a = 1,96$, asumiendo una seguridad del 97,5%.
- El número total de la población (N) será en este caso de 480 motores (Diesel + GNC).
- La proporción de elementos que presentan la característica (p), será del 5% = 0,05.

¹ Este es un método de conocimiento inductivo o inferencial, desarrollado inicialmente por J. Neyman y E. Pearson, en el cual a partir de la información recogida de los datos de una muestra se puede hacer una aproximación al conocimiento de la población, en particular, al valor de sus parámetros.

- La proporción de elementos que no presentan la característica (q) = 1 - p. En este estudio será 0,95.
- El error muestral (e). Cuando se extrae una muestra de una población es frecuente que los resultados obtenidos de la muestra no sean exactamente los valores reales de la población. El error de muestreo se da al estudiar una muestra en lugar de la población total. La diferencia entre el valor del parámetro de una población y el estadístico de una muestra recibe el nombre de error muestral. Se asumirá un error muestral del 8%.

Tabla 5 - 1: Valores de Z_a .

Valores de Z_a		
a	Test unilateral	Test bilateral
0,200	0,842	1,282
0,150	1,036	1,440
0,100	1,282	1,645
0,050	1,645	1,960
0,025	1,960	2,240
0,010	2,326	2,576

Teniendo una población finita de motores, podemos utilizar el siguiente modelo para estimar el número de motores que deben ser incluidos dentro del estudio.

$$n = \frac{N \times Z_a^2 \times p \times q}{e^2 \times (N - 1) + Z_a^2 \times p \times q}$$

Sustituyendo los datos anteriores tenemos:

$$n = \frac{480x(1,96)^2 x0,05x0,95}{0,08^2 x(480-1) + (1,96)^2 x0,05x0,95}$$

$$n = 27 \text{ Motores}$$

En todos los estudios es preciso estimar las posibles pérdidas de alguna de las muestras por razones diversas (pérdida de información, abandono, deterioro, puesta en fuera de servicio, incendio, accidentes, ninguna respuesta, etc.) por lo que se debe incrementar el tamaño muestral respecto a dichas pérdidas.

El tamaño muestral ajustado a las pérdidas se puede calcular de la siguiente manera:

$$\text{Muestra ajustada a las pérdidas } (m) = n * \left[\frac{1}{1-R} \right]$$

- n = número de sujetos sin pérdidas
- R = proporción esperada de pérdidas

Durante el desarrollo de éste estudio se estima una pérdida del tamaño muestral del 15%, por lo cual el nuevo tamaño de la muestra será:

$$\text{Muestra ajustada a las pérdidas } (m) = 27 (1 / (1 - 0,15)) = 32 \text{ Motores.}$$

Dado que este número de motores (32) está dado en función del número total (Diesel + GNC) considerados como población muestral y que gran parte de estudio hará más énfasis en el comportamiento de los motores de tipo GNC debido a las severas condiciones a las que está sometido el aceite lubricante, se recalculará este tamaño de la muestra, considerando la población exclusiva de motores GNC que es equivalente a 75 motores. De esta manera tenemos el siguiente resultado:

$$n = \frac{75x(1,96)^2 x0,05x0,95}{0,08^2 x(75-1) + (1,96)^2 x0,05x0,95}$$

$$n = 21 \rightarrow \text{Motores}$$

Ahora bien, considerando el efecto de la posible pérdida de alguna muestra, el tamaño muestral de los motores GNC ajustado será:

$$\text{Muestra ajustada a las pérdidas } (m) = n * \left[\frac{1}{1-R} \right] = 25 \text{ motores de GNC}$$

Con un 15% de proporción esperada de pérdidas.

Tamaño de la muestras de autobuses GNC = 25 Motores

Con relación a los motores Diesel, a sabiendas que estos se consideraran como una referencia frente a la degradación que sufren los aceites lubricantes de los motores GNC, se procederá a seleccionarlos en base a la experiencia del investigador y el historial de los motores, por lo cual se han tomado un total de 4 motores de una misma marca y modelo.

En conclusión se han seleccionado el siguiente número de motores para iniciar la toma de muestra y sus respectivos ensayos en el laboratorio: 25 motores GNC y 4 motores Diesel.

5.2.2 Procedimiento de toma de las muestras

Con el fin de que los resultados de los análisis de laboratorio que se realicen a cada una de las muestras de aceite usado sean lo más precisos posible, es necesario que la toma de las muestras de aceites se lleven a cabo siguiendo los procedimientos que se han establecido para ello. Uno de los aspectos más importantes que es necesario tener en cuenta es que el aceite que se va a analizar sea representativo del aceite que realmente está circulando dentro del circuito de lubricación del motor y que este aceite no se haya contaminado con agentes externos al motor en el momento de tomar la muestra. Además, la muestra debe ser tomada en la medida de las posibilidades cuando el motor se encuentre en funcionamiento, evitando la concentración de residuos sólidos como pueden ser partículas metálicas, lodos, u otro tipo de contaminantes como producto de la degradación del aceite.

Todos los estudios se llevaron a cabo durante un tiempo total de 24 meses, durante los cuales se tomaron más de 300 muestras de aceite lubricante que posteriormente fueron minuciosamente analizadas. Los procedimientos de toma de muestras se dividieron en dos tipos, dependiendo básicamente del momento de la toma de la muestra. Estos dos procedimientos contaban cada uno de ellos con un punto específico para la toma de muestra, los cuales garantizaban que los resultados obtenidos eran representativos de la condición real del aceite. A continuación se describen estos procedimientos:

- Procedimiento A. Se tomaron muestras intermedias durante el periodo de servicio para cada uno de los vehículos. De esta manera se tomaron muestras para los motores cada 2.000 km aproximadamente. Las muestras eran tomadas a través de la varilla de control de nivel del aceite, por medio de la cual se introducía un tubo capilar de poliuretano hasta llegar al cárter, y utilizando una bomba "Vampire" se succionaba el aceite

hasta un recipiente de 125 ml de capacidad. En el momento de tomar este tipo de muestras, los vehículos se encontraban al ralentí, de tal manera que se lograba obtener una muestra homogénea. Esta operación se llevó a cabo en horarios nocturnos, donde se contaba con la completa disponibilidad de los vehículos en la mayoría de los casos, a excepción de aquellos vehículos que podrían contar con una programación nocturna o se encontraban en talleres externos por alguna avería.

- Procedimiento B, por medio del cual se tomaban muestras al final del periodo de servicio previo al cambio de aceite. Para la toma de estas muestras, se utilizaban un recipiente de 125 ml de capacidad y se rellenaba directamente con el aceite que se drena del cárter, tras liberar inicialmente el tornillo del cárter y dejar escurrir el aceite durante un período de tiempo de tres segundos.

En todos los casos el recipiente se rellenaba con un volumen de 100 ml aproximadamente, de manera que posteriormente pudiera realizarse una agitación intensa antes de realizar cualquier tipo de medida y lograr obtener una muestra lo más homogénea posible.

Todas las muestras eran transferidas a recipientes de plásticos nuevos y etiquetados previamente con los datos del motor, aceite, periodo de uso (km), fechas y rellenos de aceite, para evitar cualquier contaminación cruzada, obtener una muestra representativa y poder garantizar una trazabilidad de todas las muestras obtenidas. Las muestras fueron tomadas por duplicado.

Todas las muestras fueron almacenadas en cajas y guardadas en lugares libres de humedad y en completa ausencia de la luz, con el fin de evitar cualquier contaminación de las mismas, así como su posible degradación posterior por efecto de la luz solar [2].

5.2.3 Características de los motores

Para el desarrollo de este estudio, se ha calculado un número total de muestras de 29 motores (25 motores GNC y 4 motores Diesel), los cuales son una representación significativa de las características de la población total de motores.

Estos tipos de motores soportan lo que se denomina un tipo de servicio severo, debido a sus constantes paradas y arranques, largos periodos de trabajo al ralenti y con una velocidad comercial típica de 12,7 km/h. Son operados en dos turnos de 8 h. La ciudad donde se han llevado a cabo todas las pruebas es totalmente llana y no se pueden asociar diferencias sustanciales a la ruta efectuada, las cuales presentaron las mismas condiciones durante el desarrollo de cada uno de los estudios. Las características principales de todos los motores son resumidas en la Tabla 5 - 2:

Tabla 5 - 2: Características generales de los motores.

Características	Motores			
	Tipo 1 GNC	Tipo 2 GNC	Tipo 3 GNC	Tipo 4 Diesel
	II / TC	II / TC	II / TC	ID / TC
Número de motores involucrados	5	10	10	4
Número de cilindros	6	6	6	6
Diámetro / Carrera (mm)	120 / 140	115 / 125	128 / 155	128 / 155
Cilindrada total (cc)	9.500	7.790	11.967	11.967
Potencia (kW)	162@ 2.000 rpm	200 @ 2.000 rpm	180@ 2.200 rpm	220@ 2.000 rpm
pme (bar)	10,2	15,4	8,2	11,6
Potencia por litro (kW/l)	17,05	25,67	15,04	18,38
Periodo de cambio de aceite (km). Según fabricante motor	30.000	30.000	30.000	30.000
Capacidad de cárter (l)	21	23	33	31
Aceite en uso	Aceite A	Aceite A y C	Aceite A	Aceite B

Tabla 5 - 3: Características generales del motor tipo 1.

Motor		GNC
Ciclo		Otto
Alimentación		Sobrealimentado con intercooler
Inyección		Multipoint Injection
Número de cilindros		6 en línea
Diámetro (mm)		120
Carrera (mm)		140
Cilindrada total cm ³		9.500
Relación de compresión		1:10
Potencia máxima	kW	162
	rpm	2.100
Par máximo	Nm	873
	rpm	1.100

Tabla 5 - 4: Capacidad del aceite de motor tipo 1.

Motor Tipo 1	Cantidad	
	L	kg
Capacidad total 1º llenado	26	23,4
Capacidad: Cárter motor y filtro	23,5	21
Cárter motor a nivel mínimo	11,5	10,4
Cárter motor a nivel máximo	21	18,9
Cantidad en circulación que no regresa al cárter	2,5	4,5
Cantidad contenida en el filtro de cartucho (que se debe agregar al cambiar el filtro de cartucho)	2,5	2,2
Tipo de aceite	A	
Lubricación	Forzada mediante bomba de engranajes, válvula limitadora de presión, filtro aceite	
Periodo de cambio, km	30.000	

Tabla 5 - 5: Características generales del motor tipo 2.

Tipo	GNC
Ciclo	Otto
Alimentación	Sobrealimentado con intercooler
Inyección	Multipoint Injection
Número de cilindros	6 en línea
Diámetro (mm)	115
Carrera (mm)	125
Cilindrada total cm ³	7.790
Relación de compresión	1:11,5 ± 0,5
Potencia máxima kW	200
rpm	2.000
Par máximo Nm	1.100
rpm	1.100

Tabla 5 - 6: Capacidad del aceite del motor tipo 2.

Motor Tipo 2	Cantidad	
	L	kg
Capacidad total 1º llenado	28	25,2
Capacidad: Cáster motor y filtro	25,5	23
Cáster motor a nivel mínimo	12,5	11,2
Cáster motor a nivel máximo	23	20,7
Cantidad en circulación que no regresa al cáster	2,5	2,2
Cantidad contenida en el filtro de cartucho (que se debe agregar al cambiar el filtro de cartucho)	2,5	2,2
Tipo de aceite	A y C	
Lubricación	Forzada mediante bomba de engranajes, válvula limitadora de presión, filtro aceite	
Periodo de cambio, km	30.000	

Tabla 5 - 7: Características generales del motor tipo 3.

Motor	GNC
Ciclo	Otto
Alimentación	Sobrealimentado con intercooler
Inyección	Multipoint Injection
Número de cilindros	6 en línea
Diámetro (mm)	128
Carrera (mm)	155
Cilindrada total cm ³	11.967
Relación de compresión	1:11
Potencia máxima kW	180
rpm	2.200
Par máximo Nm	880
rpm	1.000

Tabla 5 - 8: Capacidades del aceite de motor tipo 3.

Motor Tipo 3	Cantidad	
	L	kg
Capacidad total 1° llenado	40,2	36,5
Capacidad: Cáster motor y filtro	39,7	36
Cáster motor a nivel mínimo	18	16,2
Cáster motor a nivel máximo	33	29,7
Cantidad en circulación que no regresa al cáster	4,2	3,8
Cantidad contenida en el filtro de cartucho (que se debe agregar al cambiar el filtro de cartucho)	3	2,7
Tipo de aceite	A	
Lubricación	Forzada mediante bomba de engranajes, válvula limitadora de presión, filtro aceite	
Periodo de cambio, km	30.000	

Tabla 5 - 9: Características generales del motor tipo 4.

Motor		Diesel
Ciclo		Diesel
Alimentación		Sobrealimentado con intercooler
Inyección		Direct Injection
Número de cilindros		6 en línea
Diámetro (mm)		128
Carrera (mm)		155
Cilindrada total cm ³		11.967
Relación de compresión		1:17,75
Potencia máxima	kW	220
	rpm	2.000
Par máximo	Nm	1600
	rpm	1.100

Tabla 5 - 10: Capacidades del aceite de motor tipo 4.

Motor Tipo 4	Cantidad	
	L	kg
Capacidad total 1º llenado	38,8	35,3
Capacidad: Cáster motor y filtro	36	32,7
Cáster motor a nivel mínimo	17	15,3
Cáster motor a nivel máximo	31	27
Cantidad en circulación que no regresa al cáster	5	4,5
Cantidad contenida en el filtro de cartucho (que se debe agregar al cambiar el filtro de cartucho)	2,8	2,5
Tipo de aceite	B	
Lubricación	Forzada mediante bomba de engranajes, válvula limitadora de presión, filtro aceite	
Periodo de cambio, km	30.000	

5.2.4 Características de los lubricantes

El lubricante tiene como funciones principales la de reducir la fricción y el desgaste de los componentes en el motor, pero no debe perderse de vista otras tareas que deben ser cumplidas con la lubricación tales como: reducir el consumo de energía, eliminar el calor generado, proteger contra la herrumbre y la corrosión así como contribuir al arrastre de los contaminantes.

Los lubricantes en los MCIA están directamente influenciados por el ciclo termodinámico al cual están sometidos (Otto y Diesel) y por las características y el tipo del combustible empleado. A continuación se detallarán algunas características generales que debe tener un buen lubricante.

Un aceite lubricante debe brindar la máxima protección posible para el motor, entre las características que debe cumplir un buen lubricante se resaltan las siguientes:

1. Acción detergente.
2. Baja volatilidad.
3. Estabilidad química y térmica.
4. Impedir la formación de espuma.
5. Poca variación de la viscosidad con la temperatura.
6. Soportar altas presiones.
7. Tener características anticorrosivas.
8. Tener características antioxidantes.
9. Tener un punto de inflamación elevado.

Dependiendo del tipo de motor se han utilizado varias formulaciones de aceites lubricantes que han sido homologadas por sus fabricantes, que permiten cumplir los requerimientos anteriormente mencionados lo cual es especialmente importante para el caso puntual de los motores GNC, los cuales funcionan a altos regímenes de giro y sus características de combustión hacen que el motor trabaje a temperaturas más altas. En estas condiciones el aceite tiene realmente mayores exigencias con el GNC que con el gasóleo: debe soportar mayores temperaturas y los efectos de los gases de combustión, lo que implica el riesgo de mayor deterioro por nitro - oxidación del aceite, por lo que se puede asegurar que los requerimientos hoy en día para este tipo de aplicaciones de GNC deben tener unas exigencias extra para cumplir con los requerimientos en esta tipología de motores.

En resumen, las formulaciones para motores GNC deben de cumplir, entre otros, los siguientes requisitos principales:

1. Poder antidesgaste, para proteger adecuadamente a las válvulas recalentadas y sus asientos ante el daño por pérdida de material.
2. Capacidad antioxidante para soportar las mayores temperaturas derivadas del uso del GNC a altas velocidades por largos períodos de uso.
3. Resistencia a la nitración, que está relacionada con el balance de la formulación.

Durante el desarrollo de la presente tesis se utilizaron cuatro tipo de formulaciones de aceites lubricantes. Tres de ellas, Aceite A, B y C, de tipo mineral, fueron utilizadas por las distintas configuraciones de los motores, y el aceite tipo D, de tipo sintético, fue utilizado como referencia durante los procesos de degradación térmica en el laboratorio. En la Tabla 5 - 11, se presentan las principales características de cada uno de ellos.

Tabla 5 - 11: Principales características de los aceites lubricantes nuevos.

Características	Aceite A	Aceite B	Aceite C	Fuente
Grado SAE	15W/40	15W/40	10W/40	Hoja del Fabricante
Densidad a 15°C (kg/m ³)	885	881	865	
Viscosidad a 40°C (cSt)	112,0	108,0	91,8	
Viscosidad a 100°C (cSt)	14,5	14,5	14,3	
Índice de Viscosidad	125 min.	130 min.	160	
T.B.N. (mg KOH/g)	7,0	10	13,2	
Punto de inflamación, (°C)	215	215	> 220	
Calcio (ppm)	1.900	2.900	-	
Zinc (ppm)	1.300	1.400	-	
Fósforo (ppm)	1.200	1.200	-	
Cenizas sulfatadas (% m)	0,95	-	< 1	
Punto de fluidez (°C)	-27	-27	< -33	
Especificaciones	API CF-4	API CI-4	IVECO 18-1809	
Antioxidantes Amínicos (Abs·cm ⁻¹ /0,1mm)	12,978	12,754	17,991	Mediciones en Laboratorio
Antidesgaste (Abs·cm ⁻¹ /0,1mm)	10,903	12,950	8,048	

Las formulaciones A, B y C son aceites recomendados por los fabricantes de los vehículos.

5.3 Características del sistema de lubricación en MCIA

5.3.1 Sistema general de lubricación en un MCIA

Se entiende por *sistema de lubricación de un MCIA*, como el conjunto de elementos que hace posible que el aceite sea succionado y descargado a un circuito de lubricación mediante una bomba de engranajes, ó de desplazamiento positivo. En este caso el sistema de lubricación está constituido por un depósito de aceite (cárter) integrado principalmente por una bomba de engranajes, válvula limitadora de presión, un filtro, un intercambiado de calor, instrumentos y tuberías de circulación y de retorno de aceite.

A continuación se representa el esquema general del circuito de lubricación considerados en este estudio y los principales componentes.

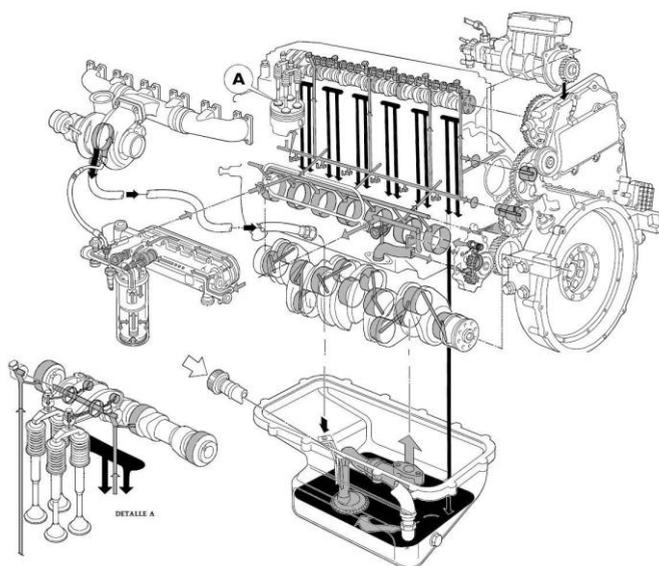


Figura 5 - 1: Circuito general de lubricación en un MCIA.

Aceite en caída

Aceite a presión

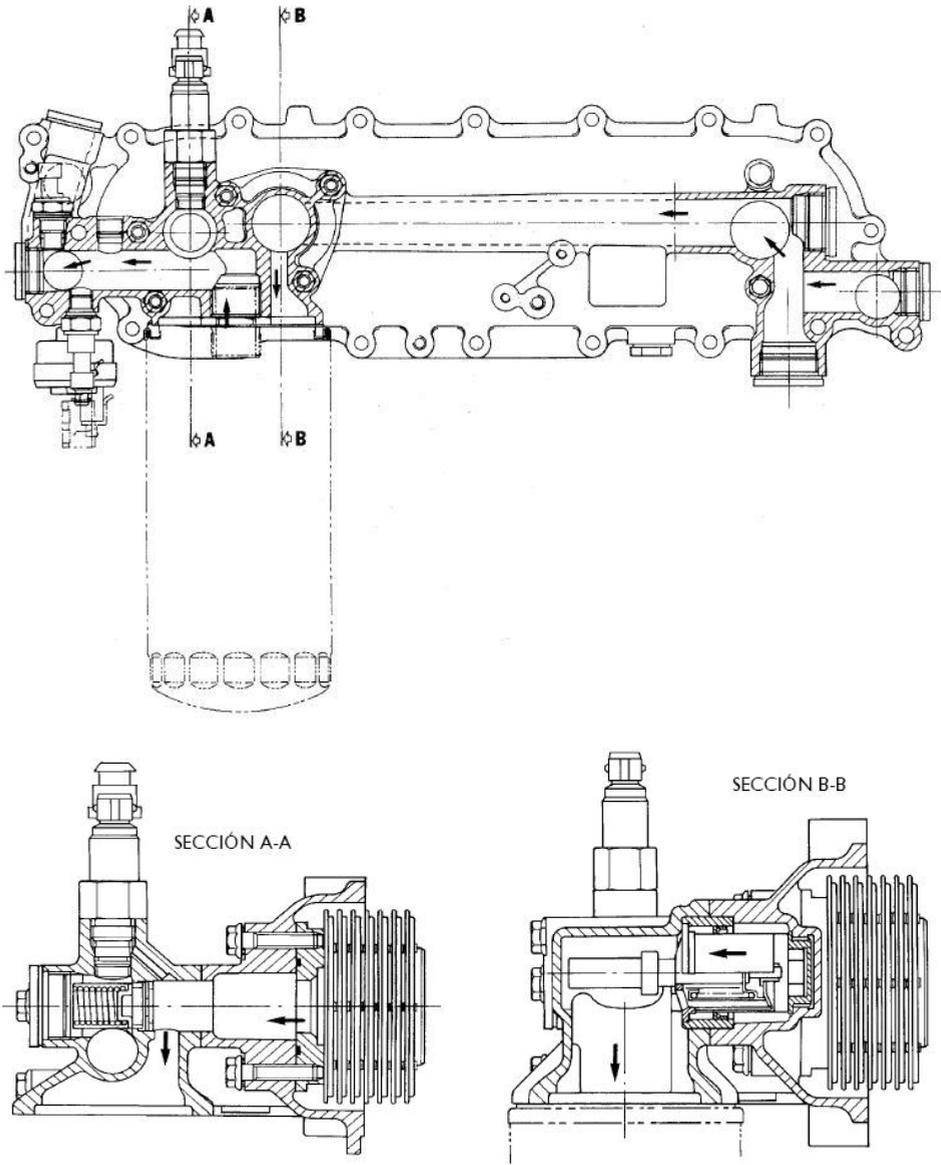


Figura 5 - 2: Sección del intercambiador de calor.

5.3.2 Características del filtro de aceite

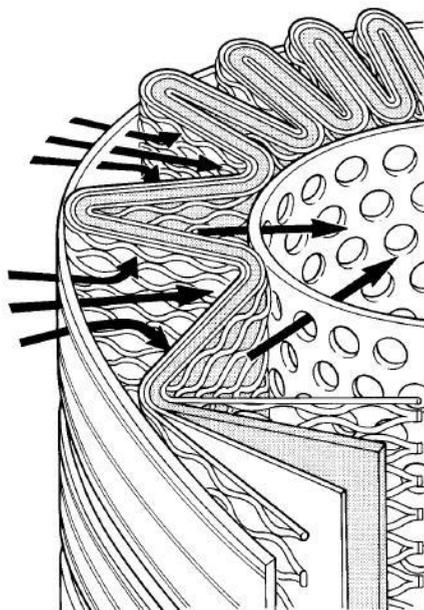


Figura 5 - 3: Seccionamiento del filtro de aceite.

Los filtros de aceite utilizados por estas configuraciones de motores permiten una filtración rigurosa al retener una mayor cantidad de partículas de dimensiones reducidas, en comparación con los filtros tradicionales con membrana filtrante de papel. Estos están constituidos principalmente por los siguientes elementos:

Envoltura exterior: Los elementos filtrantes están estrechamente envueltos por una espiral, de esta manera cada pliegue queda sólidamente unido a la espiral con respecto a las otras. Esto significa una utilización uniforme de la membrana incluso en las condiciones más dañinas como podrían ser los arranques en frío con fluidos de elevada viscosidad y los picos de flujo. Además, esto asegura una distribución uniforme del flujo a través de toda

la longitud del elemento filtrante, con la consiguiente optimización de la pérdida de carga y la duración de su funcionamiento.

Soporte superior: Para optimizar la distribución del flujo y la rigidez del elemento filtrante, tiene un soporte constituido por una robusta red de nylon y por material sintético de elevada resistencia.

Membrana filtrante: Compuesta por fibras inorgánicas inertes, aglutinadas con resina con una estructura con poros graduados, la membrana se debe fabricar según precisos procedimientos y rigurosos controles de calidad.

Estructura inferior: Un soporte de la membrana filtrante y una robusta red de nylon confieren a la membrana una resistencia adicional, especialmente conveniente durante los arranques en frío y períodos prolongados de uso. El rendimiento del filtro es constante y confiable en todos sus elementos durante toda su vida operativa, independientemente de las variaciones de las condiciones de funcionamiento.

Partes de la estructura: El elemento filtrante tiene un elemento de sellado que aseguran una perfecta estanqueidad entre éste y el contenedor, eliminando los riesgos de by-pass y manteniendo constante del rendimiento del filtro. Un fondo resistente a la corrosión y un robusto núcleo interior metálico completan la estructura del elemento filtrante.

La adopción de estos dispositivos de alta filtración permite:

- a. Reducir el desgaste de los componentes del motor;
- b. Mantener el rendimiento y las propiedades del aceite y prolongar por lo tanto los intervalos de reemplazo.

5.3.3 Sistema automático de relleno de aceite lubricante

Además de estos componentes del sistema de lubricación, todos los motores involucrados en el estudio están equipados con un sistema de relleno automático de aceite, el cual en caso de un elevado consumo de aceite, el motor se alimenta de forma automática con aceite nuevo. Por esta razón, es normal que exista en el cárter de aceite el nivel apropiado de aceite que es recomendado por el fabricante. El recipiente de relleno del sistema de alimentación automática de aceite está equipado con una mirilla, en la cual se podrá detectar fácilmente una posible pérdida de nivel de aceite al realizar el control diario. Este sistema se ilustra en la siguiente Figura 5 - 4:

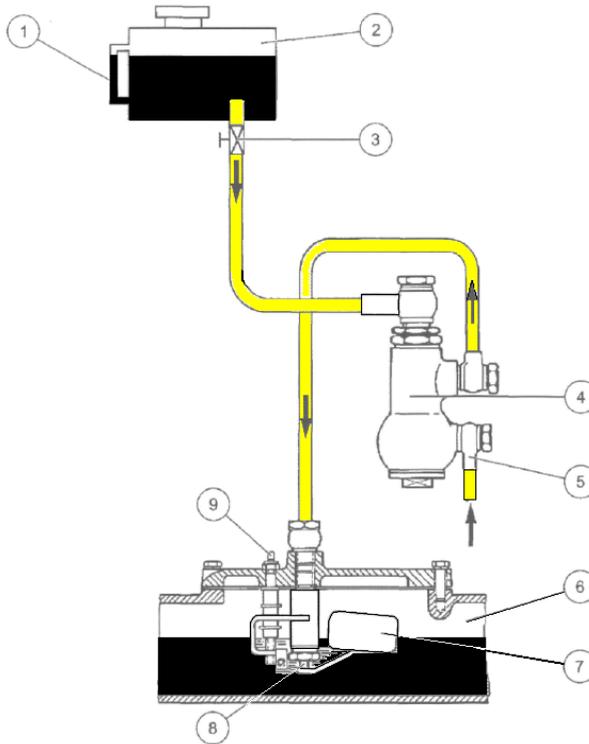


Figura 5 - 4: Sistema automático de relleno de aceite.

- (1) Mirilla.
- (2) Recipiente de aceite nuevo.
- (3) Llave de paso.
- (4) Válvula de cierre.
- (5) Toma, presión de aceite motor.
- (6) Grupo flotador.
- (7) Flotador.
- (8) Válvula de aguja.
- (9) Dispositivo regulador del flotador.

5.4 Programa de análisis de aceite

Durante cada uno de los estudios se llevaron a cabo distintos programas de ensayos. A continuación se presentan las características principales de todos los ensayos seleccionados y las características de los equipos que se utilizaron.

5.4.1 Ensayo de viscosidad cinemática

Las medidas de la viscosidad cinemática se llevaron a cabo a 40 °C en un baño térmico, utilizando el estándar ASTM D 445. Los resultados, reportados en centistokes (cSt), pueden ser comparados directamente con la especificación de viscosidad del aceite nuevo. Mediante el monitoreo de esta variable podemos conocer si ha habido espesamiento del aceite (una clara indicación de oxidación) o pérdida de viscosidad (como consecuencia del cizallamiento de los aditivos mejoradores del índice de viscosidad o como efecto de la contaminación por combustible).

5.4.2 Ensayos de oxidación, nitración y paquetes de aditivos

Las medidas de oxidación y nitración, así como el agotamiento de los paquetes aditivos en los aceites lubricantes que han sido utilizados se han obtenido mediante el uso de un espectrómetro FT-IR de A2 Technologies, cuyas especificaciones están relacionadas en el capítulo 4.

Los resultados son reportados en unidades de: PAI, incremento del área del pico y la medida del PH, altura del pico, utilizando dos líneas base. Los rangos espectrales para cada uno de los estudios son detallados en cada uno de ellos.

5.4.3 Ensayo de TAN/TBN

La medida de esta variable se llevo a cabo a través de un equipo de titulación potenciométrica automática, ORION 950 Ross FASTQC Titrator. Dicho parámetro permite una estimación de lo que representa la oxidación del aceite en uso, aunque no es directamente una medida de la misma. Los estándares empleados han sido el ASTM D 664 y el ASTM D 2896.

5.4.4 Ensayo de RULER

La pérdida del nivel de aditivos antioxidantes se cuantifica en el aceite mediante el equipo RULER® de FLUITEC, que permite la obtención del parámetro llamado “vida remanente del aceite”, mediante de la técnica de voltamperometría lineal de barrido.

En conclusión, durante estos estudios se llevaran a cabo los siguientes ensayos:

- a. Nivel de oxidación medido por medio de FT-IR.
- b. Nivel de nitración medido por medio de FT-IR.

- c. Aditivos antioxidantes de tipo amínicos por medio de FT-IR.
- d. Aditivos antidesgaste por medio de FT-IR.
- e. Viscosidad cinemática a 40°C, a través del estándar ASTM D 445.
- f. Nivel de los aditivos antioxidantes (Número de RUL), por voltamperometría lineal de barrido.
- g. Número total de acidez (TAN), por potenciometría, utilizando el estándar ASTM D 664.
- h. Número total de alcalinidad (TBN), por potenciometría, utilizando el estándar ASTM D 664.

La tabla siguiente muestra los rangos espectrales para las medidas que se llevaron a cabo por medio de espectrometría FT-IR.

Tabla 5 - 12: Límites de rangos espectrales.

	Oxidación	Nitración	Antioxidantes Amínicos (AA)	Antidesgaste
Técnica Analítica	FTIR	FTIR	FTIR	FTIR
Unidades	(Abs·cm ⁻¹) / 0,1mm			
Rango de Frecuencia cm ⁻¹	1.770 - 1.650 1.725 - 1.650	1.650 - 1.600	1.550 - 1.490	1.026 - 941
Linea base 1 cm ⁻¹ Start - Stop	2.200 - 1.900	2.200 - 1.900	2.200 - 1.900	1.100 - 1.098
Linea base 2 cm ⁻¹ Start - Stop	650 - 615	650 - 615	650 - 615	911 - 909

5.5 Estudio 1: Análisis comparativo del comportamiento de aceites en motores GNC y Diesel en flotas de transporte urbano

5.5.1 Introducción

El gas natural comprimido (GNC) es presentado, desde ya hace unos años, como un potencial combustible alternativo muy interesante como consecuencia de algunas de sus características de comportamiento: su significativa contribución a la reducción de emisiones contaminantes, su importante reducción en términos de ruido de motor y su buen nivel de rendimiento del motor. Obviamente, deben ser considerados algunos puntos negativos tales como la posible variabilidad de la composición del GNC dependiendo de su origen [3-5], aunque es de menor importancia y fácilmente controlable. El GNC ha sido utilizado como combustible en motores estacionarios en aplicaciones industriales desde hace muchos años, aunque su paso a aplicaciones de automoción es mucho más reciente como consecuencia de algunas razones fundamentales tales como: mayores precios de los combustibles convencionales derivados del petróleo, reducción de tasas e impuestos como consecuencia del uso de motores de menores emisiones contaminantes, significativas mejoras en los problemas de almacenamiento a alta presión y sistemas de repostaje, etc. [6]. Esta situación ha llevado a que sean un número elevado de ciudades a lo largo de toda Europa las que hayan apostado por la tecnología de los motores a GNC en sus flotas públicas de transporte o recogida de basuras.

De cara a la evaluación de los beneficios o desventajas que un nuevo combustible alternativo puede ofrecer en un sector o una aplicación concreta deben ser contemplados y evaluados diversos parámetros. Obviamente, aspectos tales como eficiencia energética, contaminación medioambiental o costes de implementación están entre los de mayor peso específico, pero además de cara a su consolidación y éxito, el coste del

mantenimiento asociado es fundamental en su valoración [7]. Para vehículos equipados con motores de combustión interna alternativos, el parámetro base al que se refieren las operaciones de mantenimiento es el cambio de aceite, y todas ellas van referidas a múltiplos o submúltiplos de este periodo de referencia. Únicamente se podría dejar fuera de esta regla general lo que serían actuaciones ligadas a criterios de seguridad. Teniendo en consideración esta situación, cualquier potencial efecto sobre el periodo de cambio de aceite afectará, de manera positiva o negativa, a las acciones de mantenimiento y por tanto a los costes derivados.

Los motores de GNC presentan algunas ventajas de cara a este proceso de degradación, tales como una presencia muy baja de materia carbonosa en los productos de la combustión o la ausencia de dilución por combustible al ser un combustible gaseoso. Con una combustión más “limpia” en este caso, los requerimientos para los aceites lubricantes en uso relacionados con niveles de detergencia y dispersancia son mucho menores y, en consecuencia, estos aceites pueden ser formulados con un menor contenido en cenizas, lo que contribuye a una menor probabilidad de formación de depósitos que actúen como puntos calientes y puedan provocar problemas de detonación. Pero por otro lado, las mayores temperaturas de combustión, conducirán a mayores niveles de oxidación y nitración del aceite [4, 8].

Teniendo en cuenta los aspectos mencionados anteriormente, el objetivo principal del estudio que aquí se presenta ha sido determinar y analizar de manera comparativa, entre motores Diesel y motores GNC, el comportamiento y los efectos de degradación oxidativa del aceite en uso en motores trabajando en funcionamiento real en ciclos de trabajo severo, como es el caso de un servicio de transporte urbano. Esta degradación será evaluada en términos de parámetros típicos en el ámbito del análisis de aceite como: oxidación, nitración, pérdida de nivel de aditivos, viscosidad y TAN. Basándose en los resultados obtenidos será posible evaluar posibles aumentos o reducciones del periodo de

cambio del aceite y lo que afecta directamente a los costes de mantenimiento del vehículo. Todo ello para disponer de datos reales de comportamiento y ayudar a los posibles usuarios finales a evaluar las diferentes alternativas disponibles, así como un mayor conocimiento que permita a fabricantes de motor y fabricantes de aceites mejorar aspectos que puedan ser optimizados en ambos casos.

5.5.2 Definición de la prueba en flota

Este estudio involucra los motores GNC tipo 1, 2 y 3 y los motores Diesel tipo 4, cuyas características aparecen desde la Tabla 5 - 2 hasta la Tabla 5 - 10. Los motores GNC, utilizaron el aceite A, y los motores Diesel, el aceite B. Ambos aceites cumplen absolutamente los requerimientos exigidos por los fabricantes de cada motor.

Teniendo en cuenta que las configuraciones de los diferentes motores involucrados en la prueba son significativamente diferentes, se debía emplear algún parámetro que hiciese posible dicha comparación eliminando los efectos de tamaño. Por una parte se podía emplear la presión media efectiva (pme) o la potencia por unidad de área de pistón, de modo que pudiese representar una medida de la carga térmica o mecánica soportada por el motor. Por otro lado, podía utilizarse la potencia por unidad de cilindrada como un indicador de la efectividad relativa con la que se utiliza dicho volumen [9]. Finalmente se ha optado por utilizar un parámetro que incluye los aspectos mencionados anteriormente más aquellos directamente relacionados con el aceite. Este parámetro es el llamado factor de estrés del aceite (OSF: "Oil Stress Factor"). Este parámetro ha sido utilizado como estimador del stress potencial que sufre el aceite y permite cierta correlación con su posible degradación como consecuencia del diseño del motor. En el mismo se considera la relación existente entre la potencia específica por cilindrada, el periodo de cambio de aceite y el volumen de cárter [10, 11].

$$OSF(kWkm/l^2) = \frac{Potencia[kW]}{Cilindrada[l]} \times \frac{Periodo\ de\ cambio[km]}{Cárter[l]}$$

Aunque las recomendaciones de los fabricantes de los motores GNC, obviamente utilizando un aceite de tipo recomendado, es de realizar el cambio a los 30.000 km de uso, el operador ha comprobado que este periodo es difícilmente alcanzable, basándose en resultados previos de su propio programa de análisis de aceite, y ha decidido reducir el periodo de cambio a la mitad, de manera que asegure una alta fiabilidad de servicio y durabilidad del motor. Trabajos previos han mostrado este comportamiento [12]. Considerando ambos periodos de cambio, los resultados para el OSF se presentan en la siguiente tabla.

Tabla 5 - 13: Factor de estrés del aceite (OSF).

Motores	Oil Stress Factor (OSF) $kWkm/l^2$	
	Periodo de cambio original	Periodo de cambio modificado
Tipo 1	24.360	12.180
Tipo 2	33.487	16.744
Tipo 3	13.674	6.837
Tipo 4	20.756	8.895

El periodo de cambio modificado por el operador es a los 15.000 km. Para el caso del motor Diesel, el periodo de cambio no ha sido modificado por el operador, solo se ha calculado para análisis posteriores.

5.5.3 Resultados obtenidos

El análisis de los resultados se ha dividido en cuatro partes. Inicialmente se analizarán el agotamiento de los paquetes de aditivos presentes en cada una de las formulaciones, como una consecuencia del estrés al que están sometidas. Como consecuencia de este agotamiento, la segunda parte de este análisis procederá a analizar las principales variables que reflejan el desgaste que está sufriendo el aceite. En la tercera parte del análisis se mostrarán los efectos de los rellenos de aceite sobre el factor de estrés del aceite y como esta pudiera verse afectada. Finalmente, y en base a los estudios realizados, se presentarán las conclusiones.

La evolución observada en los valores del número RUL se presenta en las Figura 5 - 5, Figura 5 - 6, Figura 5 - 7 y Figura 5 - 8. Las medidas de los paquetes de aditivos antioxidantes por medio de la técnica de voltamperometría lineal de barrido, que involucra no solo aquellos aditivos de tipo amínico, sino también los de tipo ZDDP.

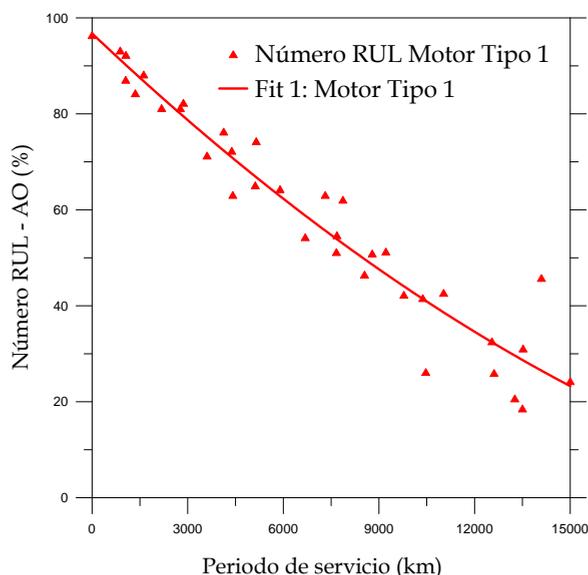


Figura 5 - 5: Número de RUL motor GNC tipo 1.

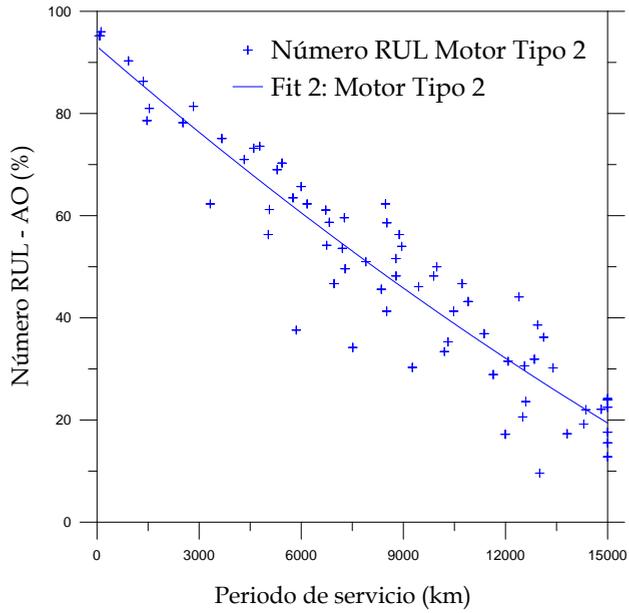


Figura 5 - 6: Número de RUL - motor GNC tipo 2.

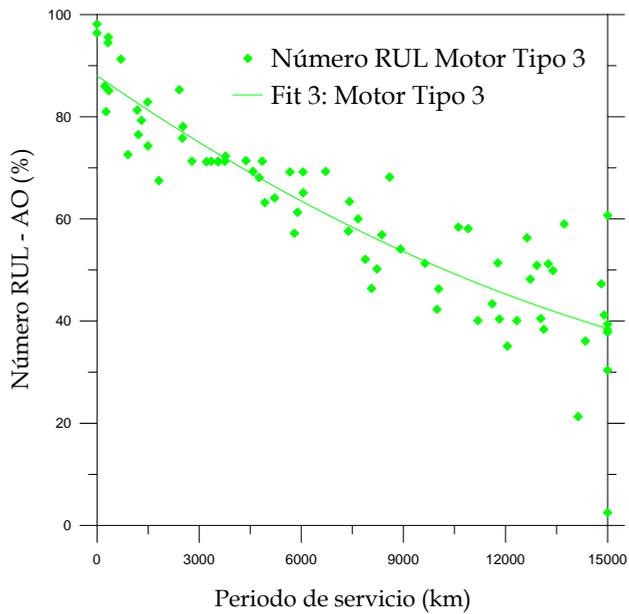


Figura 5 - 7: Número de RUL - motor GNC tipo 3.

Se puede observar que las muestras de motores GNC presentan una mayor tasa de degradación que en el caso de los motores Diesel, presentando una clara disminución de estos aditivos al inicio del periodo de servicio. Sin embargo, dentro de los motores GNC se observa una diferencia bastante significativa. Como puede apreciarse en la Tabla 5 - 13, los motores de tipo 1 y 2 presentan mayores valores de OSF, como resultado de las diferencias presentadas en los valores de pme y el volumen de cárter (Tabla 5 - 2), llegando a presentar mayor consumo de sus paquetes de aditivos antioxidantes. El motor tipo 3, presenta valores superiores de vida remanente a estas dos configuraciones, muy posiblemente por su mayor capacidad en el cárter de aceite, llegando a ser una tercera parte mayor aproximadamente que las configuraciones 1 y 2.

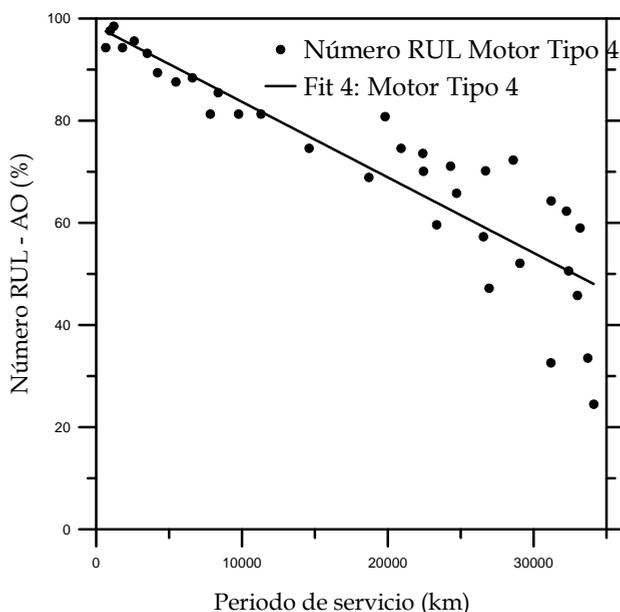


Figura 5 - 8: Número de RUL motor Diesel tipo 4.

Los motores Diesel muestran un menor consumo de estos aditivos, llegando a presentar a 30.000 km valores muy superiores frente a las configuraciones de GNC.

La Figura 5 - 9, Figura 5 - 10 y Figura 5 - 11, para los motores GNC y Figura 5 - 12 para el motor Diesel, presentan los resultados del nivel de oxidación en estas tipologías de motores.

Como puede observarse, los resultados obtenidos para la medida de oxidación presentan valores comparativamente más altos en los motores de GNC que en los motores Diesel, teniendo en cuenta el periodo de uso de los mismos. Estos resultados muestran una relación bastante directa con los valores de OSF y sobre todo con el consumo de los paquetes de aditivos antioxidantes que fueron presentados previamente, siendo las configuraciones de GNC quienes presenten un mayor factor de estrés y agotamiento de sus aditivos antioxidantes, a diferencia de la configuración 3. A pesar de esto, ninguna de las configuraciones de GNC alcanza los periodos establecidos por los fabricantes (30.000 km) con las formulaciones actuales de los aceites lubricantes que están siendo usadas.

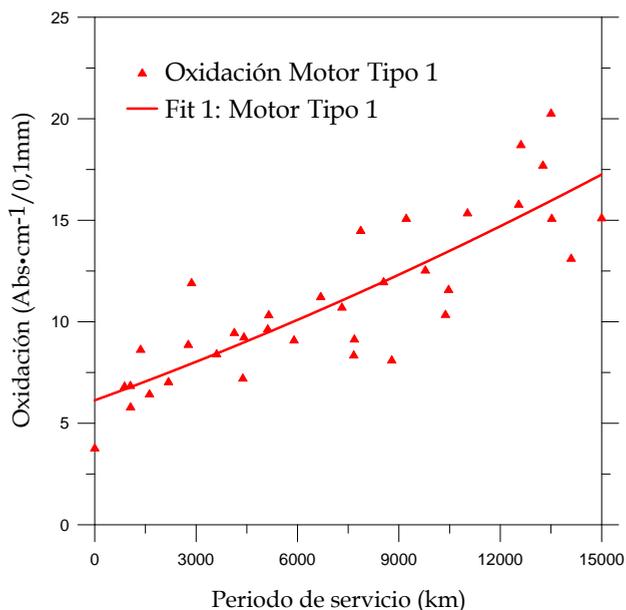


Figura 5 - 9: Resultados de oxidación motor GNC tipo 1.

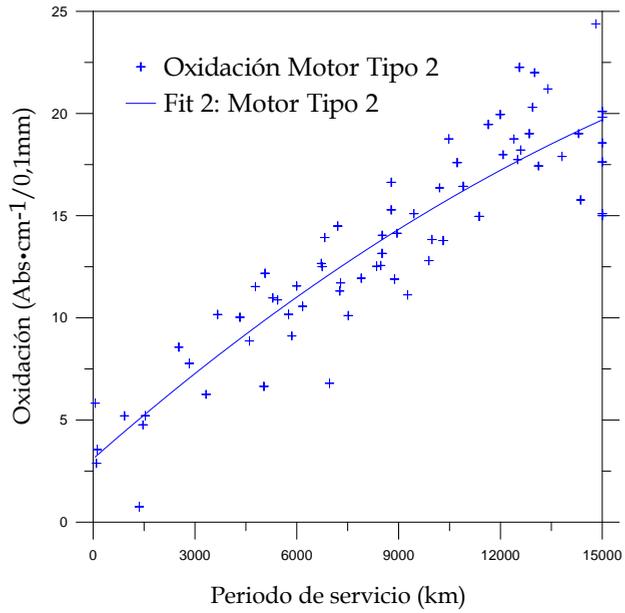


Figura 5 - 10: Resultados de oxidación motor GNC tipo 2.

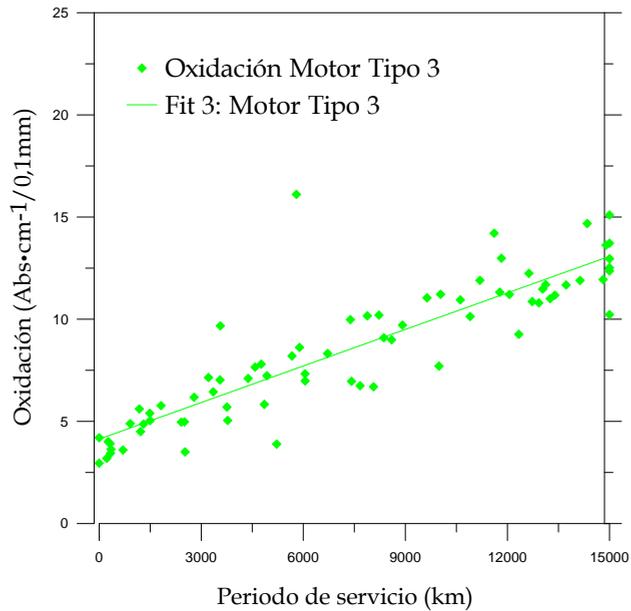


Figura 5 - 11: Resultados de oxidación motor Diesel tipo 3.

Por su parte, las tres configuraciones de GNC evidencian entre sí claras diferencias en los valores límites que son alcanzados al final del periodo de servicio, siendo la tipología 2, con un factor de estrés sobre los 16.744, quienes presentan los máximos valores de oxidación alrededor de 20 unidades de absorbancia.

En todos los casos, esta variable sigue un comportamiento bastante lineal en función del periodo de uso del aceite lubricante.

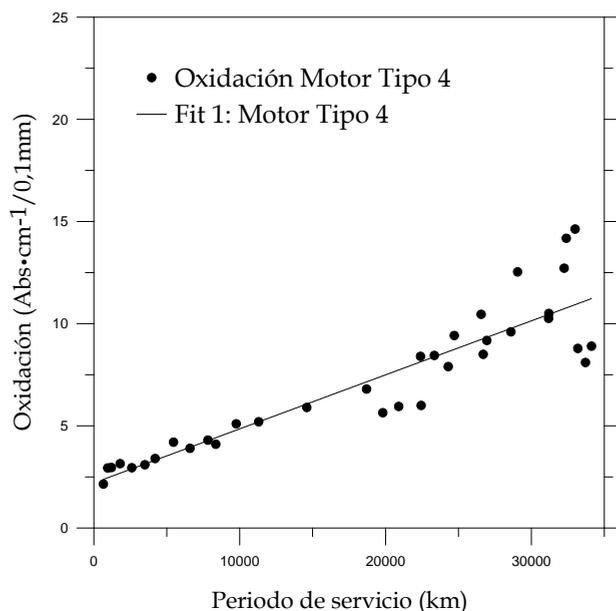


Figura 5 - 12: Resultados de oxidación motor Diesel tipo 4.

La evolución de los valores de nitración siguen una tendencia similar al caso de la oxidación, aunque con valores menores que los obtenidos en los casos de la oxidación, tal como puede apreciarse en la Figura 5 - 13, Figura 5 - 14, Figura 5 - 15 y Figura 5 - 16. Los motores GNC presentan valores superiores a los motores Diesel. Esta situación es muy típica también en motores a gas estacionarios [13].

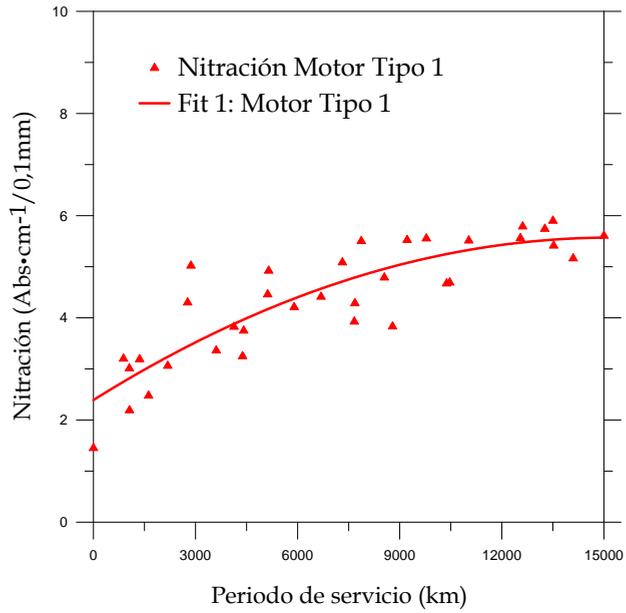


Figura 5 - 13: Resultados de nitración motor GNC tipo 1.

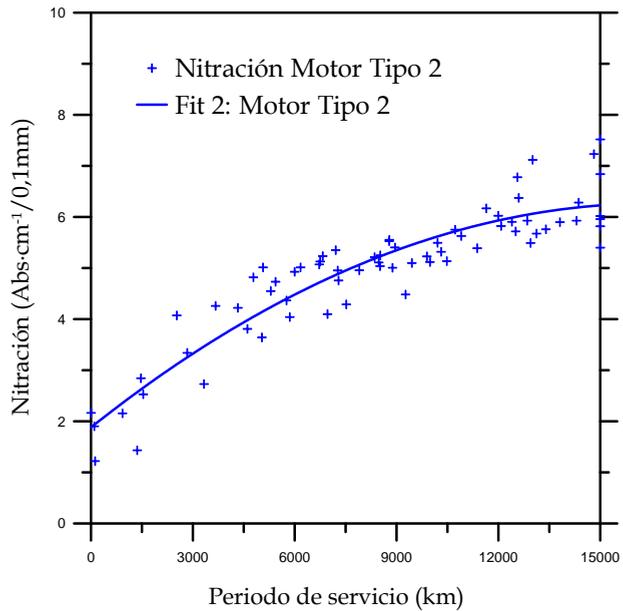


Figura 5 - 14: Resultados de nitración motor GNC tipo 2.

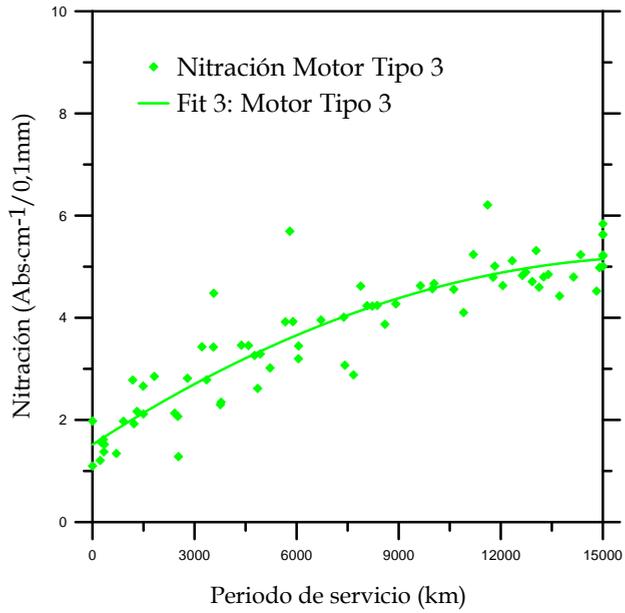


Figura 5 - 15: Resultados de nitración motor GNC tipo 3.

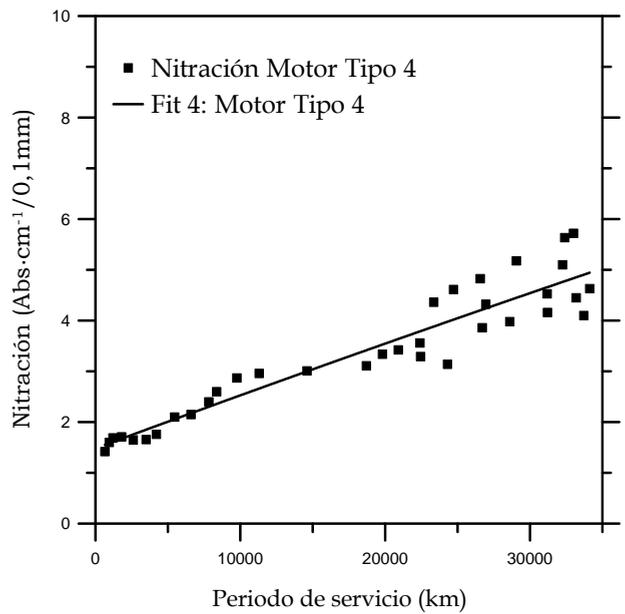


Figura 5 - 16: Resultados de nitración motor Diesel tipo 4.

Los resultados para la medida de la viscosidad cinemática a 40 °C se presentan en la Figura 5 - 17, Figura 5 - 18, Figura 5 - 19 y Figura 5 - 20. se pueden observar claras diferencias en las mismas; la evolución en las muestras de motores GNC puede dividirse en dos etapas diferenciadas en las que el aceite lubricante sufre distintos procesos de degradación; una primera etapa donde se produce una pérdida o reducción de viscosidad como consecuencia del efecto de cizallado de los aditivos mejoradores del índice de viscosidad (IV), pero tras este periodo inicial relativamente corto puede observarse un claro crecimiento en los valores de viscosidad, alcanzando en el periodo de cambio (15.000 km aproximadamente) valores similares a los del aceite nuevo, como resultado del proceso de oxidación del aceite (apareciendo especies de mayor peso molecular) y que es la principal causa del espesamiento del aceite [8, 14]. Este efecto produce lo que se podría llamar una compensación por la pérdida de viscosidad que debería sufrir el aceite en condiciones normales de operación en MCIA.

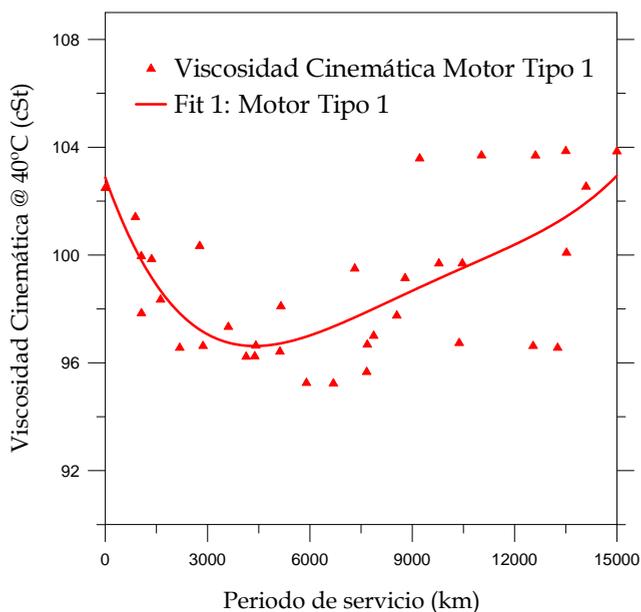


Figura 5 - 17: Resultados de viscosidad motor GNC tipo 1.

A pesar que la configuración 1 no presenta los máximos valores de oxidación, sin embargo presenta un mayor incremento de la viscosidad que el resto de configuración, viéndose muy posiblemente el efecto del nivel de nitración que se alcanzó en este tipo de motores.

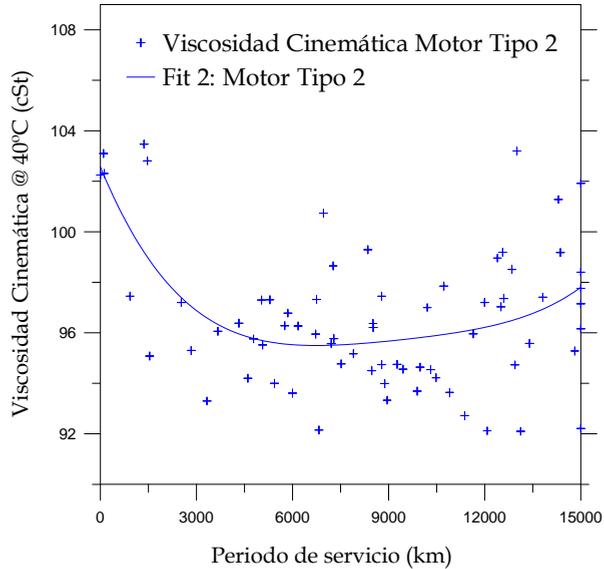


Figura 5 - 18: Resultados de viscosidad motor GNC tipo 2.

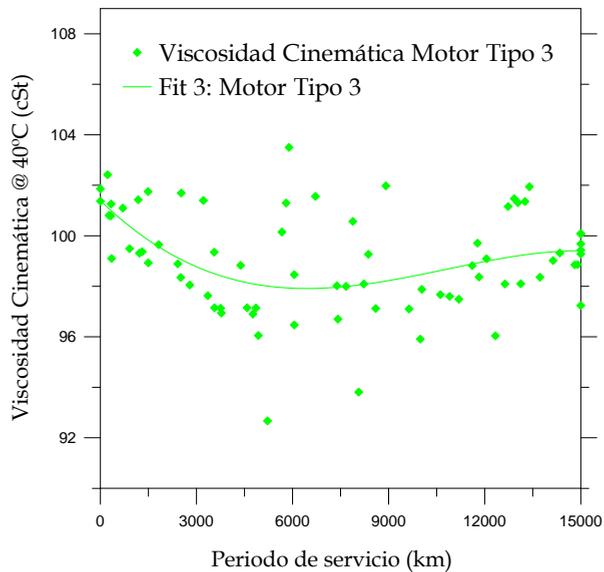


Figura 5 - 19: Resultados de viscosidad motor GNC tipo 3.

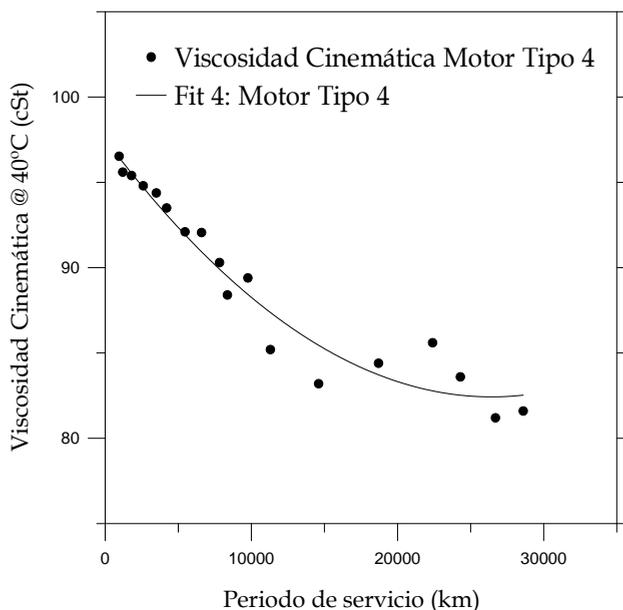


Figura 5 - 20: Resultados de viscosidad motor Diesel tipo 4.

Por su parte, las muestras de aceite lubricante proveniente de motores Diesel, se observa la evolución típica en aceites multigrado, dependiendo del periodo de uso, con clara disminución de la viscosidad como consecuencia de los efectos de cizallado [15, 16].

La evolución observada en las medidas del TAN se presenta en la Figura 5 - 21, Figura 5 - 22, Figura 5 - 23 y Figura 5 - 24. La tendencia observada está relacionada con los valores de oxidación mostrados anteriormente. Puede verse que para las muestras de GNC la acidificación alcanzada por el aceite alrededor de los 15.000 km, presenta valores máximos, al igual que la medida de oxidación para cada tipo de motor, de acuerdo con los resultados previos.

Posteriores trabajos, como los presentados en el segundo estudio de este capítulo, permitieron cuantificar la reserva alcalina, y evidenciar la imposibilidad de que el aceite lubricante pudiera

continuar neutralizando los productos ácidos que se estaban generado en el interior del mismo.

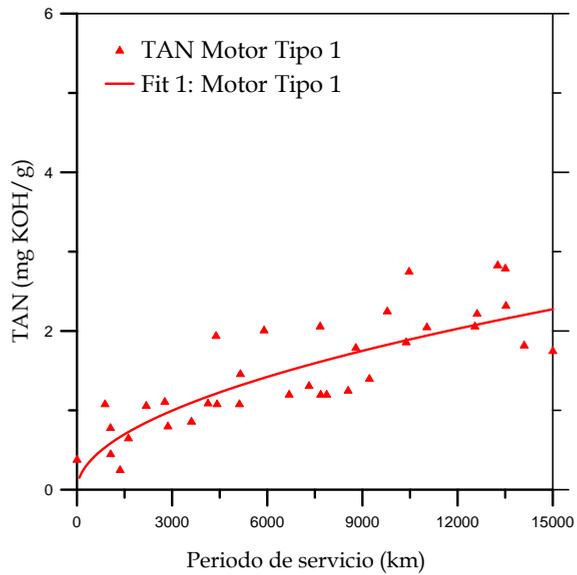


Figura 5 - 21: Resultados del TAN motor GNC tipo 1.

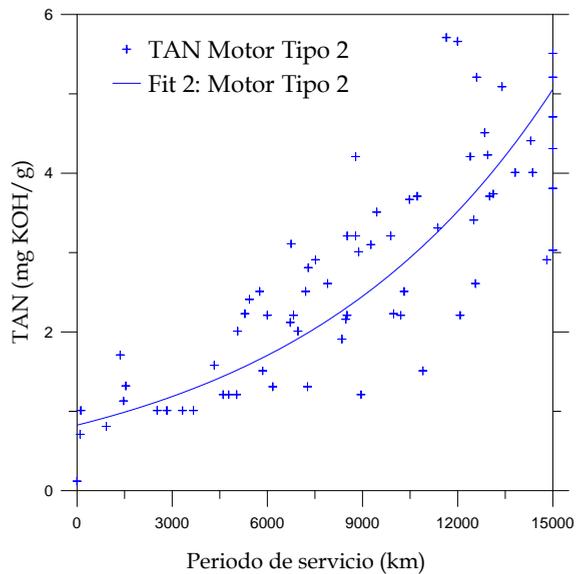


Figura 5 - 22: Resultados del TAN motor GNC tipo 2.

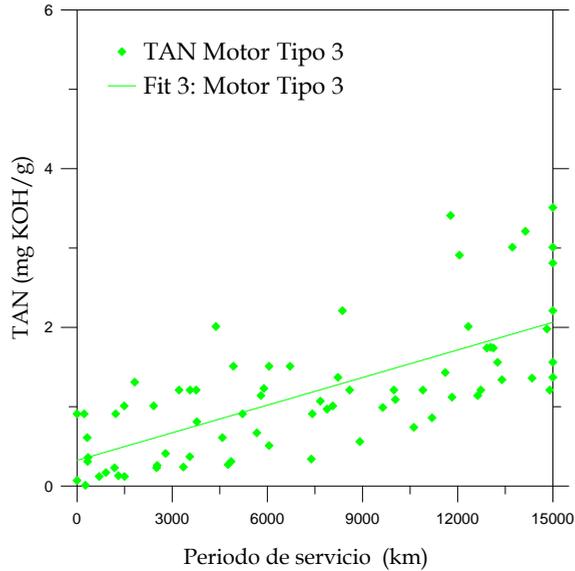


Figura 5 - 23: Resultados del TAN motor GNC tipo 3.

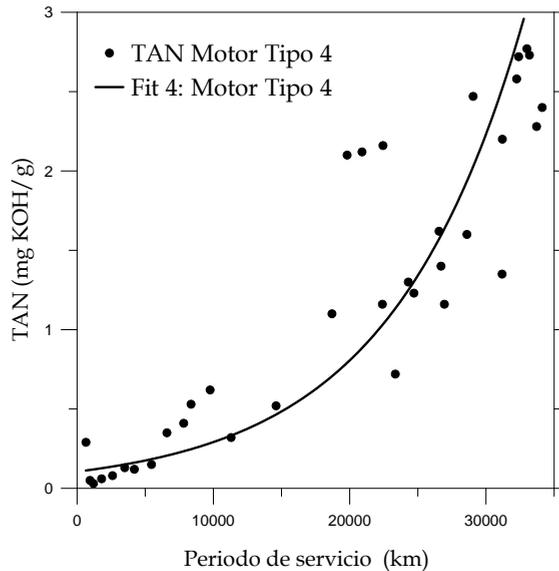


Figura 5 - 24: Resultados del TAN motor Diesel tipo 4.

Teniendo en cuenta todos los resultados previos presentados, se puede afirmar que es imposible alcanzar los periodos de servicios establecidos por los fabricantes de los motores (30.000 km) por las

tipologías de los motores 1, 2 y 3 utilizando la formulación tipo A de aceite lubricante. Los típicos valores críticos utilizados en los programas de análisis de aceite para estos parámetros [13, 17] están muy cerca de los valores obtenidos a los 15.000 km de uso. Por ello, mantener el periodo de cambio en los niveles originales recomendados por el fabricante puede suponer un alto riesgo de pérdida de fiabilidad y potenciales fallos catastróficos del motor.

Adicionalmente se han controlado los datos de rellenos en cada una de las tipologías de motores, teniendo en cuenta estos, los resultados pueden considerarse aún peores. En la Figura 5 - 25, Figura 5 - 26, Figura 5 - 27 y Figura 5 - 28 se han representado los rellenos efectuados, observándose en todos los casos unos elevados niveles, superiores a aquellos esperados o mostrados por otros estudios [18]. Teniendo en cuenta estos datos, es fácil asumir que con un menor consumo de aceite (menores rellenos) la tasa de degradación de los aceites en uso para motores GNC aún hubiese sido superior, conduciendo a una reducción aún superior de esos periodos de cambio.

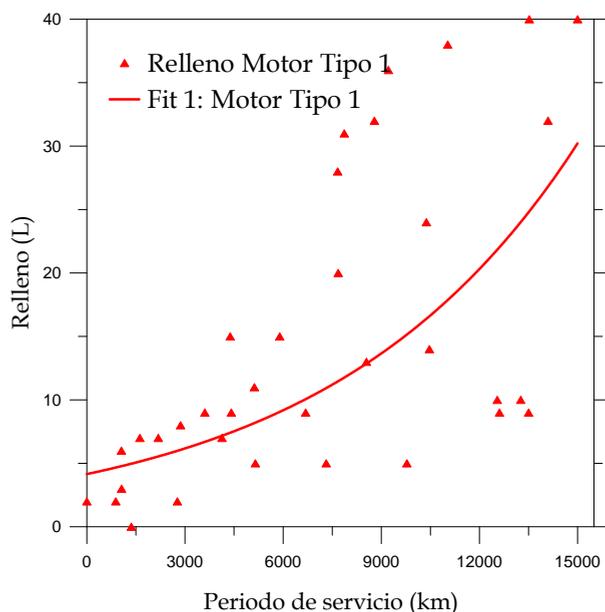


Figura 5 - 25: Rellenos de aceite motor GNC tipo 1.

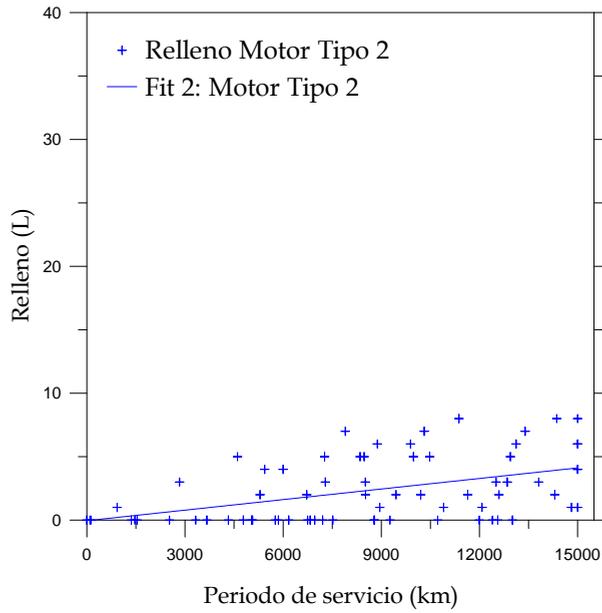


Figura 5 - 26: Rellenos de aceite motor GNC tipo 2.

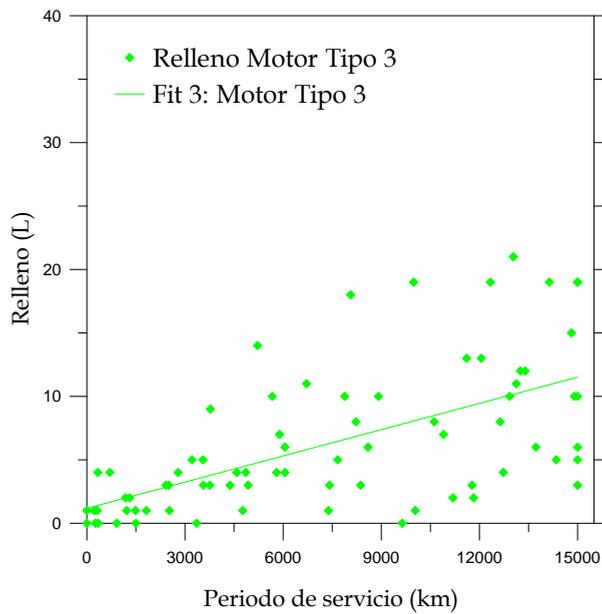


Figura 5 - 27: Rellenos de aceite motor GNC tipo 3.

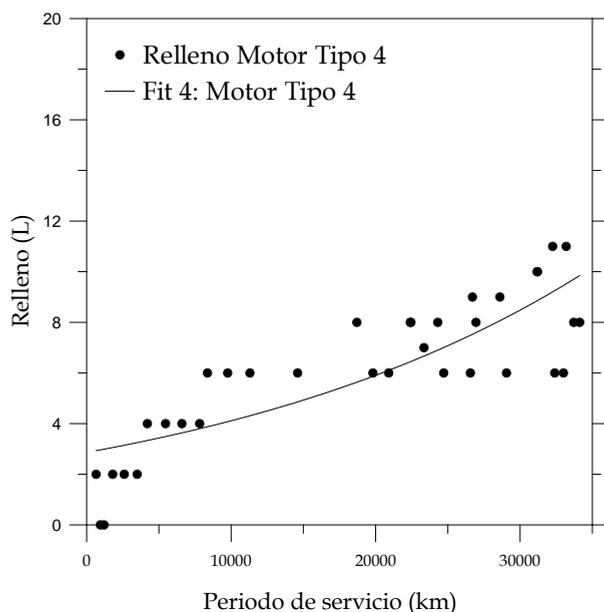


Figura 5 - 28: Rellenos de aceite motor Diesel tipo 4.

Considerando los valores de rellenos de aceite observados, se presentan grandes diferencias en función del tipo de motor considerado, de modo que puede considerarse que estos rellenos afectan de manera significativa al estrés sufrido por el aceite. De manera que podamos considerar este efecto, se ha propuesto una nueva expresión para el cálculo del factor de estrés del aceite OSF teniendo en cuenta estos rellenos efectuados. Este nuevo estimador tiene la siguiente expresión:

$$OSF_c(kWkm / l^2) = \frac{Potencia[kW]}{Cilindrada[l]} \times \frac{Periodo\ de\ cambio[km]}{Cárter[l] + Añadidos[l]}$$

Los resultados para este nuevo parámetro OSF_c se presentan en la Tabla 5 - 14.

Tabla 5 - 14: OSF a 15.000 km considerando aceite añadido entre cambios.

Motores	OSF $kWkm / l^2$	OSF _c $kWkm / l^2$
Tipo 1	12.180	5.015
Tipo 2	16.744	14.263
Tipo 3	6.837	5.014
Tipo 4	8.895	7.879

Con este estudio se comprueba que el motor de tipo 2 continúa siendo el motor con mayor factor de estrés de aceite, pero el motor Diesel (tipo 4) pasa a ser el siguiente más estresado atendiendo al bajo nivel de consumo de aceite que ha presentado. Por otro lado, el motor GNC tipo 1 presenta la mayor reducción como consecuencia de los elevados niveles de relleno que presenta esta configuración de motor.

Los valores del OSF y del OSF_c pueden ser considerados como un estimador del potencial comportamiento del aceite de motor, pero si comparamos los valores obtenidos con los valores reales medidos en el programa de análisis de aceite algunas conclusiones pueden ser obtenidas. La Tabla 5 - 15 presenta un resumen de los valores obtenidos.

Tabla 5 - 15: Resultados promedio de los análisis de aceite y rellenos.

Motores		Tipo 1	Tipo 2	Tipo 3	Tipo 4
Estimación OSF _c a 15.000 Km ($kWkm / l^2$)		5015	14263	5014	7879
Medidas reales	Oxidación (Abs.cm ⁻¹ /0,1mm)	17,9	20,4	13,1	6,1*
	Nitración (Abs.cm ⁻¹ /0,1mm)	6,1	6,7	5,5	3,1*
	Número RUL (%)	23,2	19,4	38,8	80,1*
	TAN (mg KOH/g)	2,9	4,8	2,2	0,5*
	Rellenos (l)	30,2	4,1	11,5	4,4*

(*) Medidas referidas a un periodo de uso de 15.000 km.

Como puede apreciarse en la Tabla 5 - 15, los motores GNC Tipo 2 presentan los mayores valores de OSFc y en relación con ello puede verse la evolución de los diferentes parámetros representativos de la degradación. Los motores Tipo 1 y Tipo 3, con similares valores de OSFc presentan diferencias significativas en los parámetros reales. En este caso concreto, los motores Tipo 1 han presentado problemas puntuales de excesivo blow by al cárter que pueden justificar en parte dicho comportamiento. Por otro lado, como puede observarse los resultados para los motores Diesel Tipo 4 presentan resultados mucho mejores en los parámetros reales medidos.

Teniendo en cuenta todo lo mencionado hasta el momento, parece claro que se requieren mejoras, por un lado, desde el punto de vista del diseño del motor, de manera que pueda verse rebajado por diseño el valor de potencial factor de estrés que puede sufrir el aceite que podría obtenerse de manera sencilla aumentando la capacidad de cárter del motor (nótese que los Tipos 1 y 2 sorprendentemente presentan una capacidad de 2/3 de la presente en los tipos 3 y 4). Por otro lado, atendiendo a las significativas diferencias obtenidas en los parámetros de degradación del aceite, fundamentalmente entre el Tipo 3 (con menor OSFc) y el Tipo 4, se puede concluir que se requieren de aceites de mayor calidad para soportar los mayores requerimientos asociados a motores GNC.

Para la flota analizada, la reducción de periodo de cambio del aceite, comparada con el planteamiento propuesto por el propio fabricante del motor, supone que las intervenciones de mantenimiento preventivo aumentan en un 5% pero los costes relacionados con estas intervenciones adicionales suponen el doble (únicamente considerando las operaciones relacionadas con el drenado del aceite y sin considerar los costes de indisponibilidad de los vehículos). Por ello, el conocimiento de los efectos reales sufridos por el aceite en motores GNC y su comportamiento es fundamental para el potencial usuario de esta

tecnología y en el futuro sea al menos similar al esperado en tecnología Diesel.

En este trabajo no se han realizado análisis para la evaluación del desgaste, pero en trabajos previos realizados por los mismos autores se ha podido comprobar que también es común la aparición de tasas de desgaste anormales en algunos metales concretos [12]. Un alto contenido de cobre y concentraciones anormales de plomo han sido observadas (en algunos tipos de motores) posiblemente debido al nivel de acidificación alcanzado por el aceite en uso.

5.6 Estudio 2: Estudio comparativo del rendimiento de aceites lubricantes de tipo mineral en motores de gas natural comprimido

5.6.1 Introducción

El rendimiento de los aceites lubricantes en motores de GNC ha sido estudiado desde hace muchos años. Breck, en 1997, [19] realizó una investigación sobre el desempeño, la durabilidad del motor y el análisis de vida del aceite en un motor de inyección piloto de gas natural durante 1.000 horas, sometiendo el motor a cuatro velocidades constantes durante el tiempo de prueba, llegando a la conclusión que el motor dual (Diesel-gas) podría experimentar una larga vida de operación, extender los intervalos de servicios, y reducir los costos por servicio de los cambios de aceite comparado con un motor Diesel. El rendimiento del motor se controló a través de la realización a intervalos regulares de ensayos con el aceite lubricante. Los resultados obtenidos muestran que la vida del motor GNC y la vida del aceite, cumplen o exceden los valores típicos que se presentaron en los motores Diesel. Más tarde, en 1999, Wilson [20], quien desarrolló varios estudios en este tipo de motores, sugiere que las formulaciones de lubricantes tienen que ser modificadas para hacer frente a los requerimientos que presentan los motores GNC, debido a sus mayores exigencias. Estos cambios sobre la idea de poder utilizar la mismas formulaciones en motores GNC que los motores Diesel, evidencian la necesidad de continuar desarrollando nuevas formulaciones para esta aplicación, y que puedan hacer de ella una alternativa bastante viable al momento de compararla con otras tipologías de motores.

Este estudio busca evaluar la degradación de dos formulaciones de aceite lubricante homologadas por los fabricantes de los motores de tipo GNC. El parámetro principal para llevar a cabo este estudio es la medida del nivel de oxidación a través de FT-IR.

Además de esta variable, se analizarán otras variables que permitan analizar el comportamiento de estas formulaciones.

5.6.2 Definición de prueba experimental

Durante este estudio se han utilizado 15 motores de GNC tipo 1 y 2, cuyas características son presentadas en las Tablas 5 - 2, 5 - 3, 5 - 4 y 5 - 5. Todos los vehículos involucrados mantuvieron las mismas condiciones de servicio durante todo el ensayo. Cinco de los motores tipo 1 llevan el aceite A y el resto (tipo 2) utilizan el aceite C. Las características de cada tipo de aceite se presentan en la Tabla 5 - 11. Para todas las muestras se emplearon los procedimientos descritos anteriormente.

5.6.3 Programa de Análisis de Aceite

Las medidas por FT-IR se han llevado a cabo siguiendo las metodologías descritas y con los límites de frecuencia mencionados en el capítulo 4, así como las medidas de TAN, TBN, y el número de RUL.

5.6.4 Resultados

La evolución del agotamiento de los aditivos se puede observar en las Figuras siguientes.

La Figura 5 - 29 muestra la evolución del TBN y TAN del total de muestras analizadas procedentes de los aceites lubricantes A y C. Como se puede observar, presentan un comportamiento bastante habitual, observándose una clara diferencia entre ambas formulaciones. Las intersecciones de las líneas de tendencia de estas variables muestran una excelente correlación con los periodos de servicio que han sido establecidos para cada una de estas formulaciones, evidenciando la imposibilidad de extender el periodo de servicio del aceite A como se puede observar en esta figura.

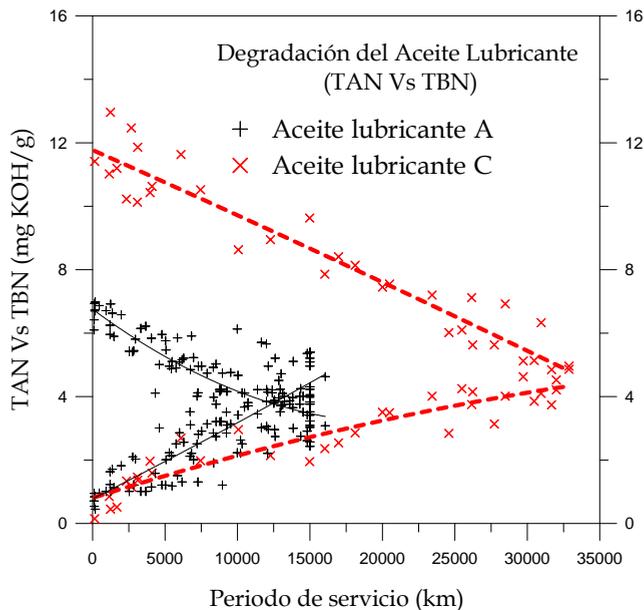


Figura 5 - 29: TAN vs. TBN en motores GNC.

Por el contrario, el aceite de Tipo C muestra un mejor desempeño alcanzando los 30.000 km como es recomendado por el fabricante. Es importante resaltar que además de la tasa de crecimiento de valores TAN en aceite A, la reserva alcalina inicial tiene una diferencia muy significativa que debe ser considerada al momento de analizar el rendimiento de cada una de las formulaciones como puede verse en la Tabla 5 - 11.

La Figura 5 - 30, Figura 5 - 31, y Figura 5 - 32 muestran las tasas de agotamiento de los diferentes paquetes de aditivos en las formulaciones A y C. Los paquetes aditivos antioxidantes medidos por diferentes técnicas analíticas (FT-IR y Voltamperometría), son detallados en la Figura 5 - 31 y Figura 5 - 32, donde la evolución que presenta la formulación A, independientemente de la técnica empleada, muestra una mayor tasa de agotamiento en este tipo de aditivos, principalmente como consecuencia de presentar una baja concentración inicial conduciendo a un consumo más rápido de este paquete de aditivo.

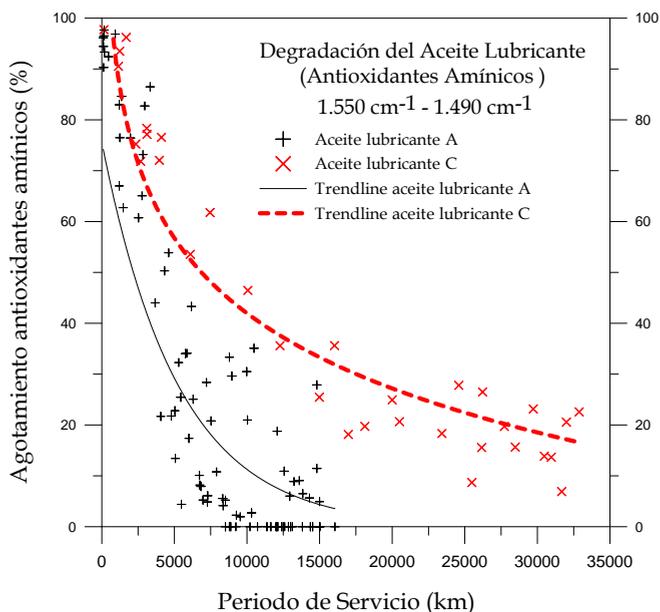


Figura 5 - 30 Agotamiento de antioxidantes de tipo amínico en motores GNC.

Las mediciones realizadas utilizando la técnica de FT-IR, muestran que las concentraciones calculadas de este tipo de paquete de aditivos son alrededor de 1,4 veces mayores en el aceite C frente al aceite A. Además, se observa que el nivel de acidificación alcanzado después de los 5.000 km de uso en la formulación A es mucho más elevados que la formulación C, así como un mayor consumo de los aditivos de tipo amínico frente al consumo total de paquetes aditivos antioxidantes.

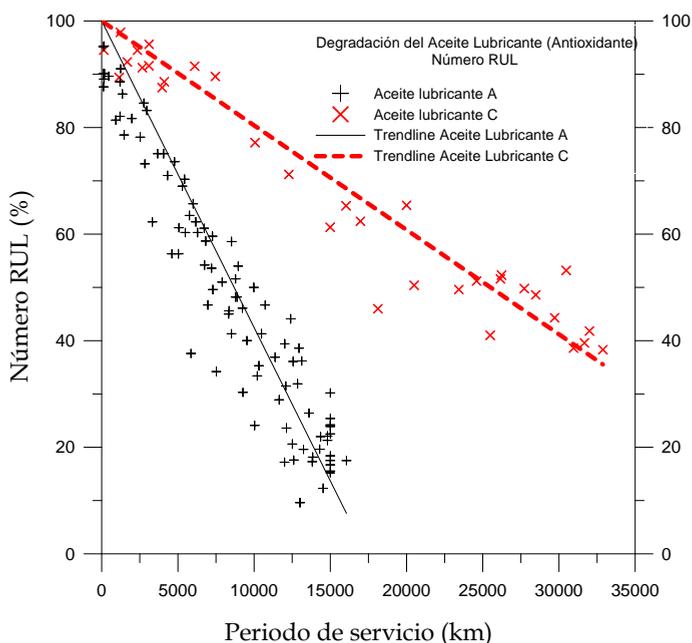


Figura 5 - 31 Agotamiento de los antioxidantes en motores GNC.

La Figura 5 - 32 muestra el comportamiento de los aditivos antidesgaste, medidos a través de la técnica de FT-IR. Los niveles en cuanto a las concentraciones iniciales en ambas formulaciones son muy similares y como se puede observar presentan ligeras diferencias entre ellos.

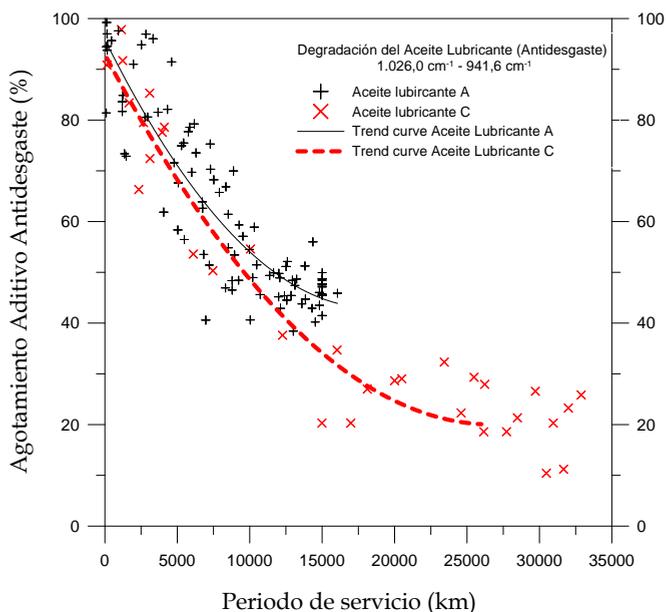


Figura 5 - 32 Agotamiento de los aditivos antidesgaste en motores GNC.

La evolución de los niveles de oxidación y nitración se puede observar en la Figura 5 - 33 y Figura 5 - 34. Aunque el comportamiento inicial para ambos tipos de aceite es muy similar; para el aceite tipo A, cerca a los 15.000 km, como consecuencia del agotamiento de los aditivos antioxidantes, experimentan un aumento significativo alcanzando valores cercanos al $14 \text{ Abs}\cdot\text{cm}^{-1}/0,1\text{mm}$, representando aproximadamente un 40% de valor más alto que los alcanzados en muestras procedentes de aceite de tipo C en el mismo periodo de uso. El comportamiento de los resultados de la oxidación y nitración muestran la misma tendencia, aunque los valores finales son bastante diferentes como se puede observar, siendo el nivel de oxidación mayor a de nitración. En ninguno de los casos se observan valores de nitración mayores a los de oxidación, por lo que se puede comprobar que no existen problemas de “blow by”, que son los que ocasionan en gran medida estos resultados y por consiguiente una acelerada degradación oxidativa del aceite lubricante.

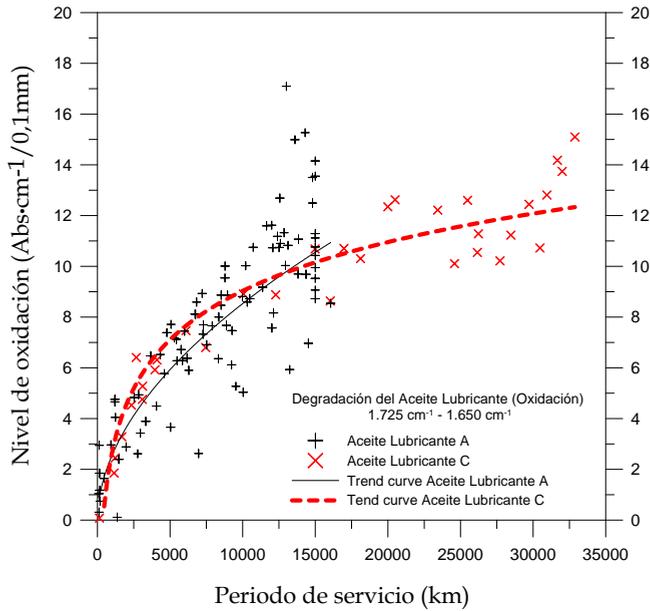


Figura 5 - 33: Nivel de oxidación en motores GNC cuantificados por FT-IR.

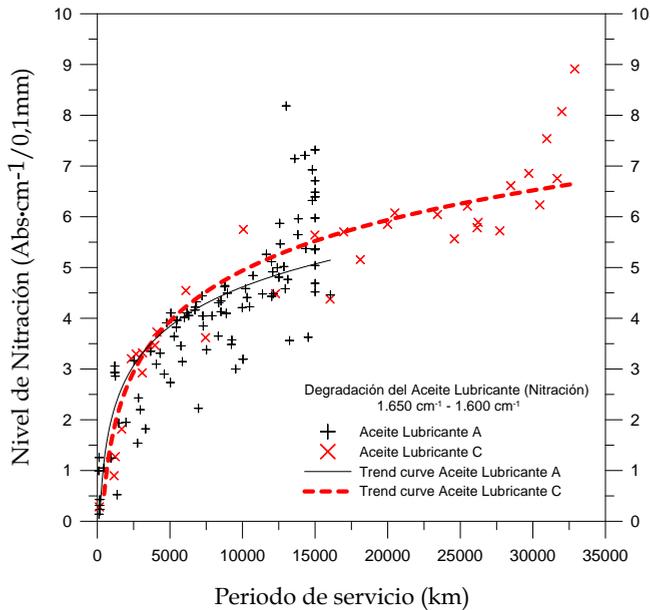


Figura 5 - 34: Nivel de nitración en motores GNC cuantificados por FT-IR.

Como se pudo evidenciar en la Figura 5 - 30, los aditivos de tipo amínico, presentan un completo consumo de este, alrededor de los 15.000 km para el aceite A, lo que provoca unos elevados niveles de oxidación y nitración en esta formulación. Estos aditivos tienen gran importancia en la etapa de oxidación final, cuando otros aditivos tales como los antioxidantes fenólicos o el zinc dialquil ditio-fosfato (ZDDP) contribuyen a reducir el contenido ácido y evitan el ataque corrosivo a algunos metales como el cobre. [21, 22].

La Figura 5 - 35 presenta la evolución del nivel de desgaste de metales en muestras provenientes de aceite tipo A, tomadas al final del periodo de servicio.

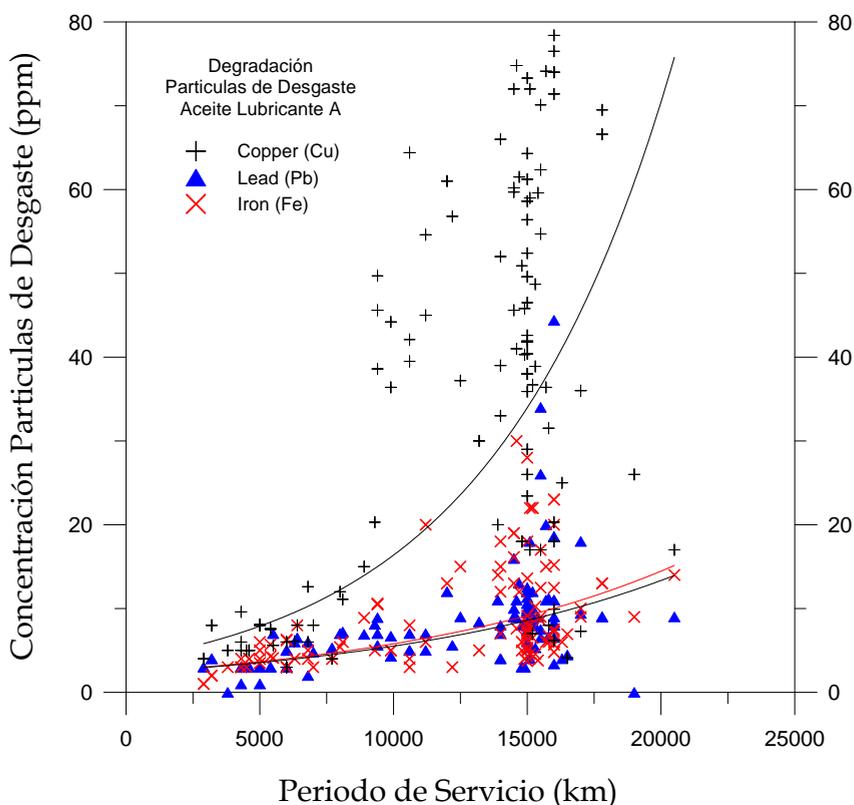


Figura 5 - 35: Metales de desgaste en un motor GNC cuantificados por ICP-AES.

En la Figura 5 - 35 se muestran las medidas para el cobre, hierro, y plomo. Estos metales han sido considerados como los más problemáticos debido a los elevados niveles de concentración alcanzado. Otros metales como: níquel, cromo, aluminio o estaño han presentado valores esperados típicos en estas tipologías de motores. Como se puede ver en esta figura, el nivel de cobre alcanza valores fuera de los límites evidenciados en otras investigaciones [13]. Los resultados han sido obtenidos a través de la técnica de espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES).

Se ha observado previamente que los aditivos antioxidantes de tipo amínico se han agotado completamente en el aceite tipo A a los 15.000 km y el nivel de acidificación es bastante elevado; como consecuencia, el desgaste por corrosión de estos metales (Cu, Pb, etc.) es uno de los factores que conducen a obtener estos valores altos. Además, el cobre puede actuar como un catalizador en el proceso de degradación oxidativa incrementando su velocidad de reacción [14].

Además de los resultados analíticos que se han presentado en este estudio, se procedió a realizar un pequeño análisis de costes asociados a la operación de mantenimiento de cambio de aceite, en el cual se tuvieron en cuenta las variables que se resumen en la Tabla 5 - 16. A partir de estos datos se construyó la Figura 5 - 36, en la cual se muestra el resumen de los diversos costes para ambos tipos de aceite. Se observa que los costes por inmovilización representa los mayores costes asociados a esta operación de mantenimiento, y a pesar que el coste de la formulación C es aproximadamente 3 veces mayor que la formulación A, se demuestra que con un aceite de mejor calidad en cuanto a estabilidad térmica y agotamiento de sus paquetes aditivos, como se ha podido evidenciar, se obtiene un ahorro económico de 88 €/año, es decir 23,8 €/10.000 kilómetro, que corresponde a un 21% del ahorro.

Tabla 5 - 16: Variables para el análisis de costes.

Variable	Unidad	Aceite A	Aceite C
Coste del aceite	€/l	1,69	5,10
Coste del filtro de aceite	€	9,08	11,33
Tiempo operación cambio de aceite y filtro	h	0,68	0,68
Periodo cambio del aceite y filtro	km	15.000	30.000
Km recorridos anualmente	km	37.000	37.000
Cambios anuales	ud	2,47	1,23
Volumen cárter	l	23,00	23,00
Volumen cambio anual de aceite	l	56,73	28,37
Consumo de aceite (Rellenos)	l/1.000 km	0,34	0,19
Relleno anual de aceite	l	12,58	7,03
Consumo total de aceite	l/año	69,31	35,40
Coste gestión residuos aceite por año	€	3,49	1,78
Coste gestión residuos filtro por año	€	0,09	0,06
Coste mano obra (35€/h)	€	58,71	29,35
Coste de inmovilización por día/cambio	€	90,91	90,91
Coste total bus año	€	426,08	337,80
COSTE TOTAL cada 10.000 km	€/10.000 km	115,16	91,30

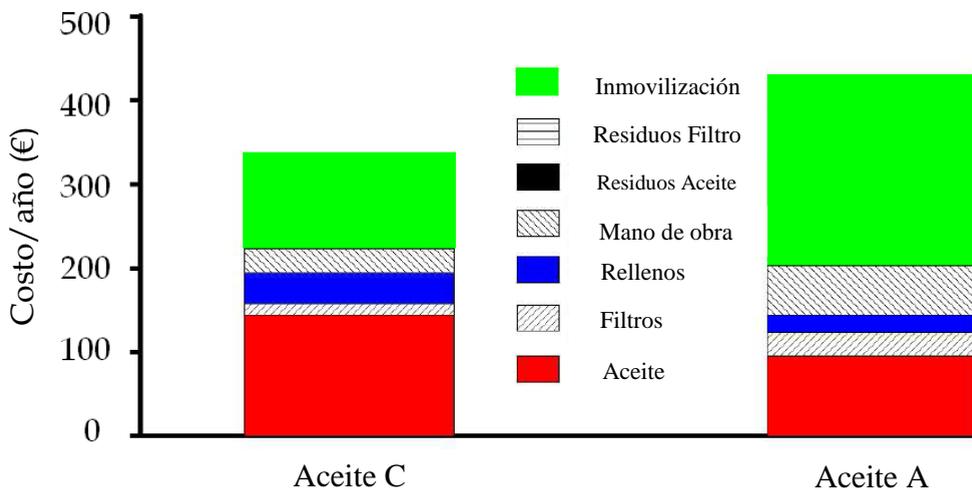


Figura 5 - 36: Resumen de costes.

5.6.5 Conclusiones

Como era de esperar, el nivel de oxidación y el agotamiento de aditivos antioxidante (AA y AO) están altamente influenciados por simple hecho de utilizar un aceite de mejor calidad como se observa claramente en la Figura 5 - 37 y Figura 5 - 38.

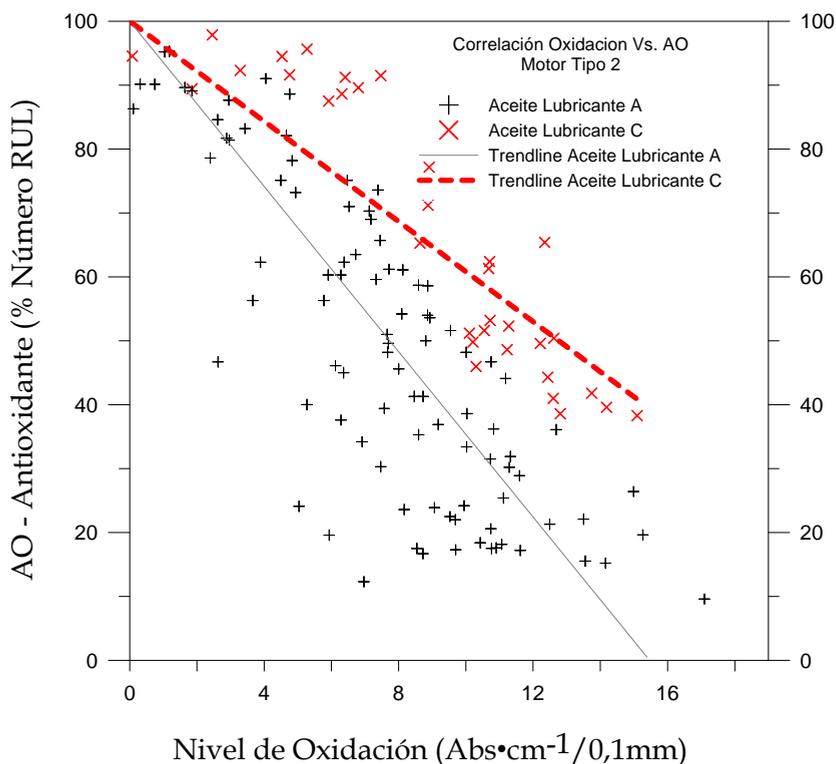


Figura 5 - 37: Oxidación vs Aditivos Antioxidantes.

Un rápido agotamiento de los paquetes de aditivos antioxidantes amínicos, los cuales deben trabajar junto con los fenólicos y aditivos ZDDP para hacer frente al proceso de oxidación del aceite lubricante, podría llevar a un importante aumento del nivel de oxidación. En ausencia de éstos se ha experimentado que el nivel de oxidación puede incrementarse hasta un 40%, dependiendo del lubricante en uso.

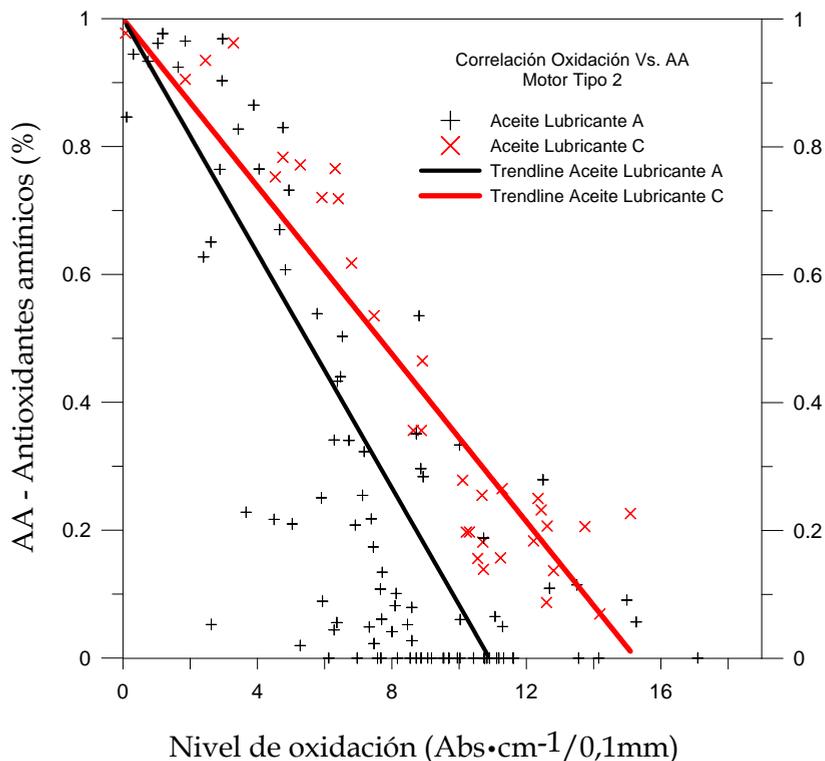


Figura 5 - 38: Oxidación vs Aditivos Antioxidantes Amínicos.

Puede ocurrir un importante desgaste en los componentes del motor debido a un elevado nivel de oxidación presente en el aceite lubricante, como consecuencia de la utilización de un aceite de baja calidad, lo cual puede ocasionar un ambiente corrosivo en el seno del lubricante, atacando aquellos metales que logran reaccionar rápidamente bajo estas condiciones. Esta corrosión varía dependiendo el tipo de metal, siendo el cobre uno de los elementos más reactivos en este tipo de ambiente químico, y que posteriormente contribuye mediante su función como un catalizador dentro el proceso de oxidación del aceite lubricante. Por lo tanto, el nivel de concentración de cobre debe ser considerado como un parámetro clave para

evaluar el desgaste del motor y el estado de degradación del aceite lubricante desde el punto de vista oxidativo.

Una excelente correlación entre los aditivos anti-oxidante y los niveles de oxidación/nitración fueron encontrados en los resultados obtenidos para ambas formulaciones como se puede observar en la Figura 5 - 39 y Figura 5 - 40.

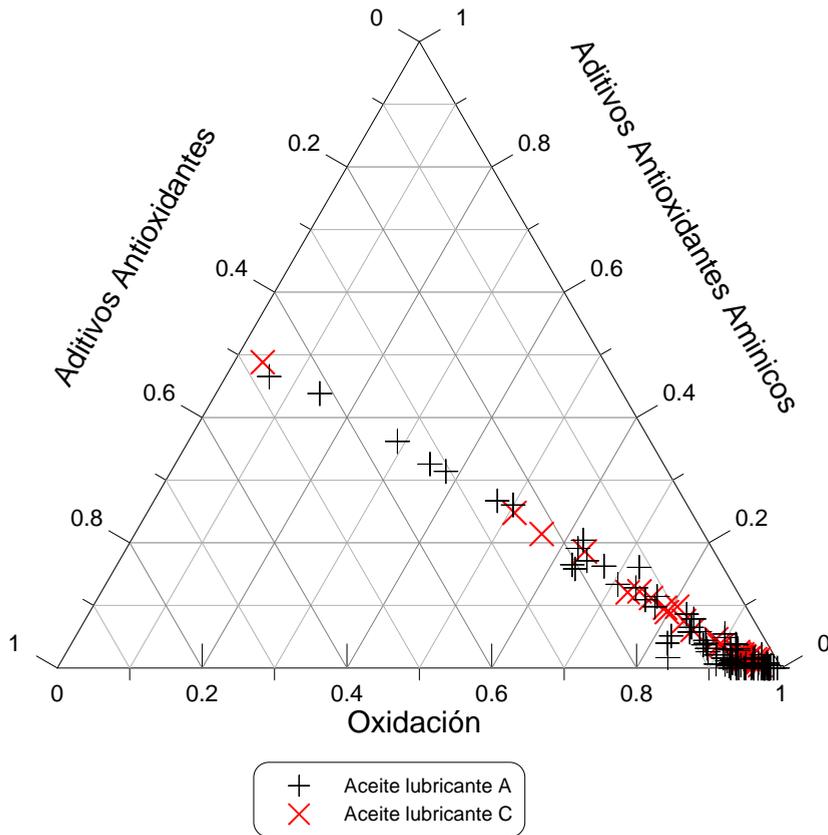


Figura 5 - 39: Correlación de la Oxidación vs. Aditivos Antioxidante.

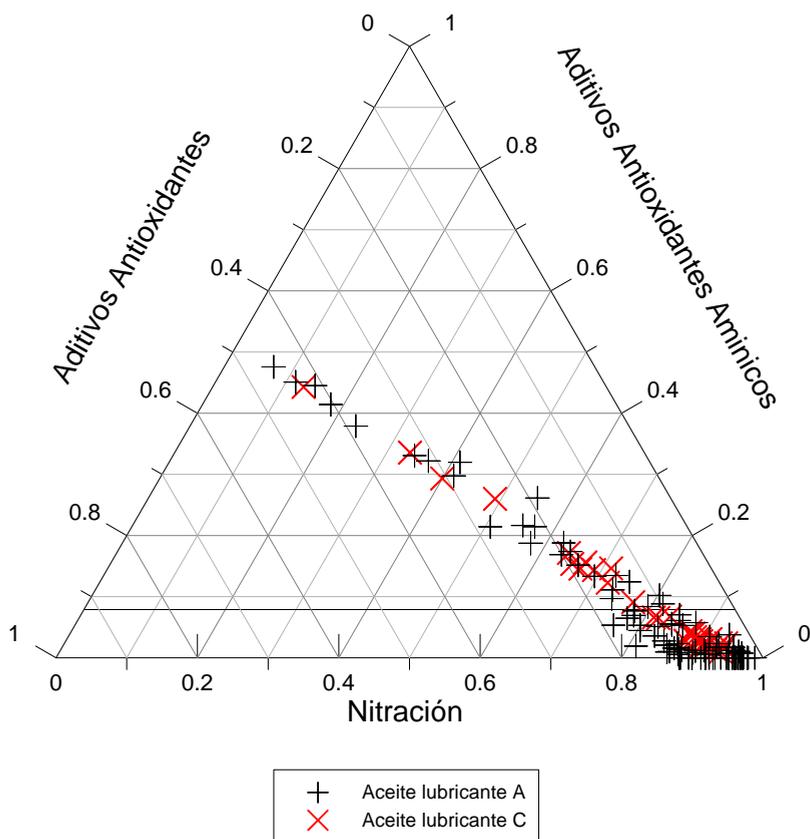


Figura 5 - 40: Correlación de la Nitración vs. Aditivos Antioxidante.

El seguimiento de una de estas variables, utilizando las metodologías definidas en la Tabla 4, permite llevar a cabo un control preciso sobre el proceso de degradación del aceite lubricante.

En base al análisis de costes, se recomienda utilizar aceites de calidad superior que contribuirán a alcanzar los periodos de servicio establecidos por el fabricante y posiblemente plantearse una extensión de este periodo, así como proporcionar una mayor fiabilidad del motor.

5.7 Referencias

- [1] Maya, L.R & Martín, F.J. (1999). *Fundamentos de Inferencia Estadística*. Ed. AC.
- [2] Fitch, J. & Troyer, D. (2010). *Oil Analysis Basics*. Segunda ed. Tulsa, OK: Noria Corporation.
- [3] Cole, J., Kienzle, E., Wells, A. & Meyer, R. (1991). *Development of a CNG Engine*. West Conshohocken, PA: SAE Technical Paper 910881.
- [4] Semi, A. & Rosli, A. (2009). Combustion Temperature Effect of Diesel Engine Cover to Compressed Natural Gas Engine. *American Journal of Engineering and Applied Sciences*, II(1), pp. 212-216.
- [5] Shakour, A., El-Absawy, A. & Ibrahim, Y. (2003). Natural gas as a promising alternative fuel for passenger cars. *International Journal of Environment and Sustainable Development*, II(2), p. 184-196.
- [6] Cho, H. & He, B. (2007). Spark ignition natural gas engines-a review. *Energy Conversion and Management*, IVVIII(2), pp. 608-618.
- [7] Tzeng, G., Lin, C. & Opricovic, S., 2005. Multi-criteria analysis of alternative-fuel buses for public transportation. *Energy Policy*, XXXIII(11), pp. 1373-1383.
- [8] Adril, E. y otros. (2009). Comparative Study of Characteristic of Lubricant Oils in Gasoline and Compressed Natural Gas Engines. *European Journal of Scientific Research*, XXX(2), pp. 282-293.
- [9] Heywood, J. (1988). *Internal Combustion Engine Fundamentals*. Primera ed. New York: Mc Graw Hills.

- [10] Dowson, D., Priest, M., Dalmaz, G. & Lubrecht, A. (2005). *Life Cycle Tribology*. Primera ed. Leeds, West Yorkshire: Elsevier.
- [11] Taylor, R., Mainwaring, R. & Mortier, R. (2005). Engine Lubricant Trends Since 1990. *Journal of Engineering Tribology*, CCXIX(5), pp. 331-346.
- [12] Macián, V., Tormos, B., Redón, P. & Ballester, S. (2008). *Behavioural study of engine oil lubricants in gas engines used in urban transport fleets*. San Sebastian: LUBMAT - Lubrication, Maintenance and Tribotechnology.
- [13] Tormos, B. (2002). Tesis Doctoral: *Contribución al diagnóstico de motores Diesel en basado en el análisis del lubricante usado*. Universidad Politécnica de Valencia.
- [14] Rudnick, L. (2003). *Lubricant Additives - Chemistry and Applications*. Primera edición ed. New York: CRC Press Taylor & Francis Group.
- [15] Macián, V., Lerma, M. & Tormos, B. (1999). *Oil analysis evaluation for an engines fault diagnosis system*. West Conshohocken, PA: SAE Technical Paper 1999-01-1515.
- [16] Macián, V., Tormos, B. & Lerma, M. (2000). *Evaluation of used lubricant behaviour in industrial vehicles engines in the 1990s*. West Conshohocken, PA: SAE Technical Paper 2000-01-1824.
- [17] Thibault, R. (2000). *Converting to Condition-Based Oil Changes*. Tulsa, Ok, Noria.
- [18] Andrews, G. y otros. (2000). *The Influence of An Oil Recycler on Lubricating Oil Quality With Oil Age for a Bus Using in Service Testing*. West Conshohocken, PA, USA: SAE Technical Paper 2000-01-0234.
- [19] Breck, P. y otros. (1997). *Performance, Engine Durability and Oil Life Analysis of Pilot Ignition Natural Gas Engines*. West Conshohocken, PA: SAE Technical Paper 972664.

[20] Wilson, B. (1999). Automotive lubricants: recent advances and future developments. *Industrial Lubrication and Tribology*, LI(2), pp. 209-221.

[21] Eklund, M. (2002). Response to different oxidation inhibitors for industrial lube base stocks. *Industrial Lubrication and Tribology*, LIV(5), pp. 202-208.

[22] Martin, J. (1999). Antiwear mechanisms of zinc dithiophosphate: a chemical hardness approach. *Tribology Letters*, VI(1), pp. 1-8.

Capítulo 6

*Conclusiones y Trabajos
Futuros*

Índice

6.1	<i>Conclusiones</i>	267
6.2	<i>Trabajos futuros</i>	269

6.1 Conclusiones

Se ha comprobado la gran potencialidad que presenta la técnica de FT-IR frente a otras técnicas analíticas utilizadas para el monitorizado de la degradación en aceites lubricantes de MCI. Ello es debido a su gran facilidad de uso, rapidez en la respuesta, el bajo consumo de material consumible (se limita a la utilización de algún disolvente en caso de ser requerido por la muestra y para la limpieza de la celda), y sobre todo a la cantidad de parámetros que pueden ser obtenidos en el momento de llevar a cabo este ensayo.

Se ha podido constatar que los niveles de oxidación y nitración, medidos a través de FT-IR, muestran sin lugar a duda la condición real del aceite lubricante en MCI y su nivel de degradación, lo cual permite contar con una información muy fiable y precisa sobre el aceite lubricante en uso.

Considerando el nivel de oxidación como la variable más significativa de la degradación del aceite lubricante, se ha podido definir una metodología específica a través de la técnica de FT-IR para medir esta variable, identificando dentro del rango espectral utilizado por los estándares actuales, dos subzonas: la primera que permite llevar a cabo una correcta medida de la dilución por biocombustible en el aceite lubricante, en los casos de los motores Diesel, comprendida entre 1.770 cm^{-1} - 1.725 cm^{-1} , y una segunda subzona en un rango de frecuencia comprendido entre 1.725 cm^{-1} y 1.650 cm^{-1} , donde la medición del nivel de oxidación tanto en motores Diesel como GNC, muestran un excelente correlación con la degradación de tipo térmico que están sufriendo los aceites lubricantes en estas tipologías de motores.

Las principales conclusiones extraídas del estudio en campo desarrollado en el capítulo V son las siguientes:

Los resultados obtenidos muestran la gran diferencia de comportamiento existente entre cada tipo de motor. Los niveles de oxidación, nitración, pérdida de aditivos (cuantificado a partir de técnicas voltamperométricas) y la acidificación han mostrado valores muy superiores para el caso de los aceites de motores GNC frente a los valores comparativos en motores Diesel, como una consecuencia directa de las elevadas sollicitaciones térmicas a las que está sometido el aceite lubricante en este tipo de motores, confirmando la previsión realizada mediante el factor de estrés del aceite (OSF). Además, el control de los rellenos de aceite efectuados ha mostrado valores muy superiores también en los motores GNC, llevando a un mayor coste por mayor consumo.

Como consecuencia de este comportamiento, es imposible alcanzar el valor original del periodo de cambio de aceite definido por el fabricante del motor, sin asumir un mayor riesgo de posibles fallos catastróficos, llevando por tanto a una reducción de manera muy importante del mismo que conlleva un mayor coste de acciones de mantenimiento sobre el motor y el vehículo.

Se ha comprobado la mejora del comportamiento con aceites de mejor calidad, fundamentalmente con mayor contenido de aditivos antioxidantes; que compensarán su mayor coste con un beneficio asociado a mayores periodos de uso.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en este estudio, los usuarios finales de este tipo de **motores GNC** requieren de **mejoras**, tanto en el **diseño del motor** (mayores volúmenes de cárter, mayor refrigeración de aceite, etc.) como en las **calidades de los aceites** en uso, para suplir este hándicap de mayores costes de mantenimiento que resulta en una clara desventaja competitiva de esta tecnología frente a la clásica tecnología Diesel.

6.2 Trabajos futuros

Dentro de los posibles trabajos futuros cabe mencionar los siguientes:

Llevar a cabo un estudio de las tasas de desgaste en MCIA a través de la técnica de ICP-AES y calcular un modelo matemático que correlacione estas medidas con los niveles de oxidación y nitración medidos a través de la técnica de FT-IR, lo cual permitirá establecer límites de criticidad bajo condiciones reales de operación en estos motores.

Identificar los productos que llegan a formarse en mayores concentraciones en el rango de absorción del grupo carbonilo y nitrilo, utilizando la técnica de HPLC acoplado a equipo detector de masas, con el fin de estudiar con una mayor profundidad los mecanismos de reacción de estos productos y plantear la utilización de posibles inhibidores que puedan interrumpir esta reacción de oxidación del aceite.

Debido al extendido empleo en flotas de transporte urbano y a las grandes exigencias que presentan los motores GNC, se plantea el futuro desarrollo de pruebas en condiciones reales de operación, que permitan conocer los efectos directos sobre la degradación del aceite lubricante de la temperatura que es alcanzada en el circuito de lubricación y la utilización de distintos volúmenes de cárter en el motor, parámetros que presentan un gran efecto sobre la degradación de los aceites lubricantes como se ha evidenciado en esta investigación. A partir de estos resultados, se podrán plantear modelos que permitan establecer una relación directa entre estas variables.

Plantear ensayos de degradación de aceites lubricantes de MCIA en banco que permita evaluar el nivel de oxidación y el desgaste, a través de las técnicas de FT-IR e ICP-AES, simulando condiciones reales de operación en presencia de distintos tipos de materiales que suelen utilizarse dentro del circuito de lubricación, como es el caso del cobre. La

realización de estas pruebas se realizarán bajo condiciones controladas de temperatura y tiempo del ensayo.

Anexos

Índice

<i>Publicación 1: Comparative study of engine oil performance on CNG/diesel engines on an urban transport fleet</i>	<i>275</i>
<i>Publicación 2: Proposal of a FT-IR methodology to monitor oxidation level in used engine oils: effects of thermal degradation and fuel dilution</i>	<i>276</i>
<i>Publicación 3: Revisión del proceso de la degradación en los aceites lubricantes en motores de gas natural comprimido y Diesel.</i>	<i>277</i>
<i>Publicación 4: Monitoring and analysing oil condition to generate maintenance savings: a case study in a CNG engine powered urban transport fleet.</i>	<i>278</i>
<i>Publicación 5: Comparative mineral engine oil performance test results in automotive CNG engines.....</i>	<i>279</i>

Publicación 1: “Comparative study of engine oil performance on CNG/diesel engines on an urban transport fleet”

SAE Powertrains Fuels and Lubricants Meeting, San Diego - USA

D.O.I: 10.4271/2010-01-2100

Publicado, Octubre 2010

ABSTRACT

Compressed natural gas (CNG) is a promising alternative fuel due to several main reasons, specially the strict engine emission regulations all over the world. This has made that lot's of cities have decided to use CNG as an alternative fuel in their urban transport fleets or in other urban tasks.

Nevertheless, due to the recent implementation of the CNG technology in automotive sector, several problems related to lubrication have been detected, mostly affecting a reduction of the oil drain period and these problems showed no relationship with a particular fleet nor with the lubricant's brand used. These effects will have a very important weight on fleet manager's decision to select CNG as an alternative fuel, thus this reduction does not only increase the cost in engine oil, there are other maintenance actions referred to this basic period of oil drain, thus also increases other more significant costs.

In this study, a representative sample of urban buses, powered with different CNG and Diesel engine technologies and working on urban duty operation, have been studied in a comparative way in order to evaluate engine oil performance differences. Main parameters evaluated have been related with oil degradation: oxidation, nitration, additives depletion, viscosity variations, and AN. Furthermore, oil refills has been monitored in order to take into account the derived effects in oil performance.

After more than 190 samples of 33 vehicles (29 GNC and 4 Diesel), results obtained for selected parameters have shown higher degradation rates for oils used on CNG engines. Part of this

deviation can be explained taking into account factors related with higher stress suffered by the oils used on CNG engines, mainly related with higher bmp, higher temperature and lower oil sump volume.

Publicación 2: “Proposal of a FT-IR methodology to monitor oxidation level in used engine oils: effects of thermal degradation and fuel dilution”

Tribology Transactions, 55: 6, 872 – 882, 2012

DOI:10.7080/10402004.2012.721921

Publicado, Noviembre 2012

ABSTRACT

This article describes a particular procedure, based on ASTM D7214 and ASTM E 2412, which has been defined to improve oil oxidation quantification in used engine oils. Taking into account typical problems that can be found in this type of samples, thermal oxidation and fuel dilution, response on FT-IR spectra has been analyzed considering also the effect of oil formulation. Two special zones have been considered inside the typical wave number range for oxidation quantification, where those problems can be detected and assessed more easily. Zone A between $1,725\text{ cm}^{-1}$ and $1,650\text{ cm}^{-1}$, where the main oxidation products as a consequence of oil thermal degradation such as: aldehydes, carboxylic acids and ketones are identified; and zone B, between $1,770\text{ cm}^{-1}$ and $1,725\text{ cm}^{-1}$, where esters coming from potential biodiesel dilution problems are detected.

Publicación 3: “Revisión del proceso de la degradación en los aceites lubricantes en motores de gas natural comprimido y Diesel”

DYNA – Ingeniería e Industria, 88: 1, 49 - 58

D.O.I: 10.6036/5077

Publicado, Enero 2013

ABSTRACT

In this study, a representative sample of urban buses, powered with CNG and Diesel engine technologies and working on urban duty operation, have been studied in order to evaluate engine oil evolution of degradation. Main parameters evaluated have been related with oil degradation: oxidation, nitration, viscosity, Antioxidant additives depletion, antiwear, TAN, TBN and RUL Number.

Results obtained have shown higher degradation rates for oils used on CNG engines than Diesel engine. CNG engines studied showed a high thermal and mechanical stress, and lower oil sump volume. Experience with FT-IR technique on degradation study allowed to define optimal spectral ranges to quantify the changes of oxidation, nitration and fuel dilution problem in MCI A.

Keywords: Degradation, compressed natural gas engine, oxidation, nitration, RUL - remaining useful life number and oil stress factor.

Publicación 4: "Monitoring and analysing oil condition to generate maintenance savings: a case study in a CNG engine powered urban transport fleet"

Insight - Non-Destructive Testing and Condition Monitoring 55: 2 2013
Publicado, Febrero 2013

ABSTRACT

Considering that CNG engines for automotive applications are an emerging market in Europe, some aspects need to be mentioned. This technology requires a specific fuel delivery infrastructure for end-users, thus additional costs must be considered. Manufactures offering vehicles powered by CNG engines, at the same time are offering similar models powered by diesel engines, thus differences on preventive maintenance program cannot be very different considering that this difference could be considered as another economic disadvantage. Taking into account this situation is quite common that the oil drain interval would be the same for both technologies in a specific manufacturer.

But attending CNG engine combustion process, it is quite easy to accept that higher thermal stress will be supported by engine oil in this type of engine compared with similar diesel engine. As a consequence, higher quality engine oil is required for use in CNG engines or shorter oil drain periods have to be applied on them. Both solutions proposed can be understood as a competitive disadvantage introducing higher costs in this technology, because higher quality oil is translated in higher oil prices or shorter oil drain periods is translated in more maintenance costs as it has been described previously.

This work present the results obtained in a urban transport fleet working on real service using Diesel and CNG powered vehicles in order to assess the differences in engine oil degradation rate for both type of engines and the behaviour of different engine oil quality (and cost) in the CNG vehicles. This work presents, that in a complete economic overview, it is more appropriate and

profitable to use a higher quality and more expensive engine oil in the CNG engines that just the minimum quality engine oil defined by manufacturer.

Publicación 5: “Comparative mineral engine oil performance test results in automotive CNG engines”

Lubrication Science

Aceptado, Diciembre 2012

ABSTRACT

This work presents an assessment of engine oil performance on CNG Engines using an improved mineral oil formulation, in order to assure reaching the required oil-drain interval, without penalization of reliability and increasing maintenance costs. The new formulations selected have improved thermal stability and higher additive package content; at first time, they can fulfill defined requirements. Both engine oils fulfill minimum engine manufacturer requirements to be used on this type of engines.

In order to assess oil performance, an oil analysis program has been established from vehicle samples in real-world service conditions in an urban transport fleet. Parameters that were monitored included: oxidation, nitration, aminic antioxidant additives, anti-wear additives, TAN, TBN and RUL number (an estimation of antioxidant additive depletion including aminic, phenolic and ZDDP).

