

**UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA**  
**DEPARTAMENTO DE PROYECTOS DE INGENIERÍA**



**TESIS DOCTORAL**

**METODOLOGÍA PARA LA CARACTERIZACIÓN DE ACEITES  
USADOS EN AVIACIÓN BASADA EN TÉCNICAS  
ESPECTROSCÓPICAS**

**PRESENTADA POR:**

**Beatriz Leal de Rivas**

**DIRIGIDA POR:**

**Dr. José Luis Vivancos Bono**

**Dr. Salvador Capuz Rizo**

**VALENCIA, NOVIEMBRE 2014**



# AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Salvador Capuz y al Dr. José Luis Vivancos, por confiar en mi trabajo y permitirme hacer esta tesis. A Salvador por su dirección al canalizar y corregirme este trabajo. A José Luis por atenderme tantas veces ante mis dudas. A ambos por arriesgarse conmigo.

Al Dr. Joaquín Ordieres, con su portátil siempre lista para responder todas mis dudas en un área desconocida para mí como la estadística.

A Ronald Torres, por compartir conmigo tanto trabajo experimental por 4 largos años.

A Industria Venoco C.A por apoyarme en los análisis de aceites usados; a Ricardo Barreto, Víctor Coronel, Gloria Borrás y muy especialmente a Iria Medina y sobre todo a Julio Acosta. Sin su ayuda no lo hubiese logrado.

Al sector aeronáutico de mi país, especialmente al Cap. Mario Azpurua, Ing. José Luis Arrieta que me suministraron los aceites vírgenes necesarios y le hicieron seguimiento a sus motores y, junto a Guillermo Muskus, Luis Molina y Enrique Barrera entre tantos otros, atendieron y aclararon mis dudas y me enviaron información de los programas y pruebas.

A los dueños de aeronaves, talleres de mantenimiento, líneas aéreas, y comandos de la Guardia Nacional y del Ejército venezolano, todos ellos me ayudaron a obtener los aceites usados y los reportes de desempeño utilizados en esta investigación.

También quiero agradecer al Dr. Patrick Henning, al Dr. Matthew J. Palladino y al Dr. Thomas Barraclough de Spectro Inc. Al Dr. Dave Wootton y al Dr. Dave Hilligoss de Perkin & Elmer. Y a mis colaboradores y amigos Dr. Jorge Riveras y Dra. Rebeca Rondón.

A la Universidad Metropolitana, ya que a través de sus proyectos LOCTI logramos disponer de un laboratorio de Tribología con instrumental analítico de última generación.

A mi Departamento de Estudios Ambientales (Diego, Vladimir, Silvia, Miguel, Yazenia, Ronald) que me aguantaron cuando los resultados no me daban.

A Magaly Villegas, mi amiga y colaboradora con sus brillantes consejos.

A mi queridísima amiga María Blanca Fernández por su apoyo y por corregirme esta tesis.

A mis hijos (Bea y Calalo) por aguantar tantos años de estudio compartiendo conmigo, por estar a mi lado, por sentirse orgullosos de su mamá, y decir siempre ¡tú puedes!

A Chichia y Pipita (mis viejos) que se alegraron de mis logros académicos.

A mis hermanas que nunca me exigieron más tiempo del que podía dar.

A Eduardo, mi esposo y apoyo por más de 4 décadas. ¿Te acuerdas hace 41 años, mis viejos te pidieron que solo querían que yo me graduara de químico estando yo en primer semestre de carrera? Pasaron los años, me suscribías en publicaciones anuales para que yo siempre estuviera actualizada. Los últimos 10 años has tenido que aguantar mis muchos estudios y cuando he querido “tirar la toalla” siempre me dices también: ¡Dale! Tu apoyo ha sido el motor que me ayuda a terminar este paso crucial en mi vida profesional y académica, eso sí, siempre preguntas: ¿Cuándo lo terminarás? Gracias viejo, sin ti, esto no sería posible.

Gracias a todos los que siempre preguntan cómo va la tesis.

Por último debo agradecer a Dios, a La Virgen y a mi ángel custodio, sobre todo en los últimos años, en los cuales se me ha hecho cuesta arriba y pensé que no podía terminar.

# RESUMEN

Esta tesis se enmarca en el programa de doctorado realizado por convenio entre la Facultad de Ingeniería de la Universidad Metropolitana (Caracas, Venezuela) y el Departamento de Proyectos de Ingeniería de la Universidad Politécnica de Valencia, España.

La investigación que se ha planteado consiste en el desarrollo de una metodología predictiva del cumplimiento de requisitos funcionales de los aceites empleados en aviación, con el objetivo de sustituir los actuales análisis fisicoquímicos de los aceites en servicio (que permiten determinar la degradación u oxidación de los aceites mencionados) por modelos estadísticos que parten de la información obtenida por espectroscopia de infrarrojo (FTIR).

Se han realizado análisis por FTIR de 4 tipos de aceite (aceites minerales usados, aceites minerales envejecidos en laboratorio, aceites sintéticos usados y aceites sintéticos envejecidos en laboratorio) y se han aplicado modelos de regresión multivariante para predecir la acidez (uno de los principales indicadores de desgaste) de los aceites.

De esta forma es posible realizar de manera más rápida y más económica (sin consumo de reactivos) los ensayos que necesitan las aeronaves privadas en Venezuela para mantener el certificado de aeronavegabilidad y cumplir con las correspondientes regulaciones de los diferentes países.

El análisis de aceites envejecidos en condiciones controladas de laboratorio permite conocer cómo afecta el tiempo y la temperatura a cada tipo de aceite, de manera que pueda garantizarse el perfil FTIR de los aceites usados en condiciones reales.

En los modelos elaborados para mejorar la capacidad de predicción de la acidez de los aceites, se ha trabajado especialmente la localización de los rangos del espectro en los que aparecen los principales compuestos de degradación.



# RESUM

Aquesta tesi s'emmarca en el programa de doctorat realitzat per conveni entre la Facultat d'Enginyeria de la Universidad Metropolitana (Caracas, Venezuela) i el Departament de Projectes d'Enginyeria de la Universitat Politècnica de València.

La investigació que s'ha plantejat consisteix en el desenvolupament d'una metodologia predictiva del compliment de requisits funcionals dels olis utilitzats en aviació, amb l'objectiu de substituir els actuals anàlisis fisicoquímiques dels olis en servei (que permeten determinar la degradació o oxidació dels olis esmentats) per models estadístics que parteixen de la informació obtinguda per espectroscòpia de infraroig (FTIR).

S'han realitzat anàlisis per FTIR de 4 tipus d'oli (olis minerals usats, olis minerals envellits en laboratori, olis sintètics usats i olis sintètics envellits en laboratori) i s'han aplicat models de regressió multivariant per poder predir l'acidesa (un dels principals indicadors de desgast) dels olis. D'aquesta forma és possible realitzar de manera més ràpida i més econòmica (sense consum de reactius) els assajos que necessiten les aeronaus privades a Veneçuela (i les corresponents regulacions dels diferents països) per mantenir el certificat d'aeronavegabilitat.

Analitzar olis envellits en condicions controlades de laboratori té com a interès conèixer com afecta el temps i la temperatura a cada tipus d'oli de manera que pugui garantir-se el perfil FTIR dels olis usats en condicions reals.

En els models elaborats per millorar la capacitat de predicció de la acidesa dels olis, s'ha treballat especialment la localització dels rangs de l'espectre en què apareixen els principals compostos de degradació.





# ABSTRACT

This thesis is framed within the doctoral program by agreement between the Faculty of Engineering of the Universidad Metropolitana (Caracas, Venezuela) and the Department of Engineering Projects at the Universitat Politècnica de València, Spain.

This research presents the development of a predictive methodology for the fulfilment of the functional requirements of the oils used in aviation, aiming to replace the current physicochemical analysis of the oils in service (that determine their degradation or oxidation) by means of statistical models developed using the information obtained by infrared spectroscopy (FTIR).

Four types of oils were analysed by FTIR (used mineral oils, laboratory aged mineral oils, used synthetic oils and laboratory aged synthetic oils) and later, multivariate regression models were applied in order to predict acidity (one of the main wear indicators) of the oils. This makes it possible to perform all tests in a faster and more price-efficient way (without reagent consumption) required for private aircrafts in Venezuela to maintain their airworthiness certificate and meet the corresponding regulations in other countries.

The analysis of oils aged under controlled laboratory conditions aims to know how time and temperature affect each type of oil so the FTIR profile of the oils used in real conditions can be ensured.

In the models developed to improve the ability to predict the acidity of oils, the main focus has been the location of the ranges of the spectrum where the main degradation compounds appear.



# ÍNDICE DE CONTENIDOS

<b>ÍNDICE DE CONTENIDOS .....</b>	<b>1</b>
<b>ÍNDICE DE TABLAS .....</b>	<b>5</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS .....</b>	<b>7</b>
<b>CAPÍTULO 1. OBJETIVOS Y JUSTIFICACIÓN .....</b>	<b>15</b>
1.1 INTRODUCCIÓN.....	15
1.2 OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN.....	17
1.3 JUSTIFICACIÓN ACADÉMICA, CIENTÍFICA Y PROFESIONAL .....	17
1.4 REFERENCIAS DEL CAPÍTULO .....	20
<b>CAPÍTULO 2. MOTORES DE AVIACIÓN .....</b>	<b>23</b>
2.1 INTRODUCCIÓN.....	23
2.2 AERONAVES, PLANTAS PROPULSORAS Y MOTORES DE AVIACIÓN.....	24
2.2.1 MOTORES DE COMBUSTIÓN INTERNA (MCI) .....	24
2.2.2 MOTORES DE COMBUSTIÓN INTERNA EN AVIACIÓN .....	27
2.2.2.1 COMPONENTES BÁSICOS DE LOS MOTORES DE COMBUSTIÓN INTERNA	29
2.2.3 MOTORES CONVENCIONALES DE AVIACIÓN .....	38
2.3 MOTORES A TURBINAS A GAS .....	39
2.3.1 COMPONENTES BÁSICOS DE UNA TURBINA A GAS .....	41
2.4 REFERENCIAS DEL CAPÍTULO .....	50
<b>CAPÍTULO 3. TRIBOLOGÍA Y MANTENIMIENTO.....</b>	<b>53</b>
3.1 INTRODUCCIÓN.....	53
3.2 LA TRIBOLOGÍA.....	54
3.2.1 FRICCIÓN .....	55
3.2.2. DESGASTE.....	56
3.2.3 LUBRICACIÓN .....	59
3.3 LOS LUBRICANTES .....	62
3.3.1 TIPOS Y CLASIFICACIÓN DE LOS LUBRICANTES .....	63
3.3.2 CARACTERÍSTICAS DE LOS LUBRICANTES .....	69
3.4 ADITIVOS.....	71
3.4.1 PROPIEDADES NECESARIAS DE UN LUBRICANTE.....	72
3.4.2 PROPIEDADES DE LOS ADITIVOS .....	73

3.5 LUBRICANTES PARA LA AVIACIÓN .....	79
3.5.2 LOS LUBRICANTES Y SUS ADITIVOS EN AVIACIÓN .....	82
3.5.2.1 LUBRICANTES MINERALES PARA MOTORES A PISTÓN .....	82
3.5.2.2 ACEITES SINTÉTICOS PARA TURBINAS .....	88
3.6 MANTENIMIENTO .....	93
3.6.1 CLASIFICACIÓN DE LOS PROGRAMAS DE MANTENIMIENTO .....	94
3.6.2 ESTRATEGIAS ACTUALES DE MANTENIMIENTO .....	95
3.6.3.1 MANTENIMIENTO CORRECTIVO/ REACTIVO EN AVIACIÓN .....	98
3.6.3.2 MANTENIMIENTO PREVENTIVO EN AVIACIÓN.....	99
3.6.3.3 MANTENIMIENTO PREDICTIVO EN AVIACIÓN.....	99
3.6.3.4 MANTENIMIENTO PROACTIVO EN AVIACIÓN .....	100
3.6.3.5 ESTRATEGIA DE MANTENIMIENTO POR REACONDICIONAMIENTO (OVERHAUL).....	101
3.7 REFERENCIAS DEL CAPÍTULO .....	102
<b>CAPÍTULO 4. TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS Y MÉTODOS DE ANÁLISIS DE ACEITES USADOS .....</b>	<b>107</b>
4.1 INTRODUCCIÓN.....	107
4.2. TÉCNICAS DE ANÁLISIS PARA LA DETERMINACIÓN DEL DESGASTE DEL MOTOR .....	110
4.2.1. ANÁLISIS ESPECTROMÉTRICOS DE ACEITES USADOS .....	111
4.2.1.1 ANÁLISIS POR ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA (EAA) .....	115
4.2.1.2 ANÁLISIS POR ESPECTROMETRÍA DE EMISIÓN ATÓMICA (EEA) .....	116
4.3 TÉCNICAS DE ANÁLISIS DE PROPIEDADES DE LOS LUBRICANTES Y DE DEGRADACIÓN OXIDATIVA .....	121
4.3.1 TÉCNICAS ANALÍTICAS DE LAS PROPIEDADES DE LOS ACEITES EN AVIACIÓN .....	122
4.3.2 ANÁLISIS DE DEGRADACIÓN OXIDATIVA. RPVOT, RULER, FTIR .....	131
4.4 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.....	134
4.5 REFERENCIAS DEL CAPÍTULO .....	146
<b>CAPÍTULO 5. EVOLUCIÓN DE LAS TÉCNICAS DE EVALUACIÓN DE ACEITES USADOS EN AVIACIÓN MEDIANTE FTIR.....</b>	<b>151</b>
5.1 INTRODUCCIÓN.....	151
5.2 METODOLOGÍAS ASTM PARA EL ANÁLISIS DE ACEITES USADOS POR FTIR ...	155
5.2.1 LA NORMA ASTM E2412 PARA LA MONITORIZACIÓN DE LUBRICANTES USADOS POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER .....	155
5.2.1.2 MÉTODO DIFERENCIAL, “SPECTRAL SUBTRACTION”, POR MEDICIÓN DE ÁREAS DE PICOS. (ASTM E2412).....	161
5.3 METODO ESTÁNDAR PARA LA DETERMINACIÓN DE LA OXIDACIÓN DE LUBRICANTES USADOS, USANDO FTIR (ASTM D7214-06).....	167

5.4 METODO ESTÁNDAR PARA LA MONITORIZACIÓN POR CONDICIÓN DE OXIDACIÓN POR ESPECTROMETRÍA FTIR. (ASTM 7414).....	169
5.5. MEDICIÓN DE PARÁMETROS MOLECULARES EN ACEITES SINTÉTICOS A BASE DE POLIOL ÉSTER.....	171
5.6 MODELOS DE PREDICCIÓN. QUIMIOMETRÍA. RECONOCIMIENTO DE PATRONES.....	179
5.7. ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE ACEITES PARA EL ESTABLECIMIENTO DE PATRONES DE DESGASTE .....	181
5.7.1 MÉTODOS UNIVARIANTES Y MULTIVARIANTES .....	192
5.7.2 QUIMIOMETRÍA .....	203
5.8 REFERENCIAS DEL CAPÍTULO.....	214
<b>CAPÍTULO 6. ANÁLISIS DE ACEITES MINERALES USADOS .....</b>	<b>225</b>
6.1 INTRODUCCIÓN.....	225
6.2 TRABAJO EXPERIMENTAL. MÉTODOS ASTM Y DE INFRARROJO FTIR .....	229
6.2.1 MUESTRAS.....	231
6.2.2 PROCESAMIENTO DE LAS MUESTRAS.....	234
6.2.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	239
6.2.3.1 EVALUACIÓN DE ESPECTROS DE LAS MUESTRAS DE ACEITES USADOS ..	239
6.2.3.2 CÁLCULO DEL NÚMERO ÁCIDO (TAN) PARA LAS MUESTRAS DE VALIDACIÓN.....	248
6.2.3.3 EVALUACIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS EN EL MODELO POR PLS1 .....	254
6.2.4 CONCLUSIONES DEL ANÁLISIS MEDIANTE FTIR DE ACEITES MINERALES USADOS .....	264
6.3 EVALUACIÓN DE RESULTADOS DE ENVEJECIMIENTO DE ACEITES MINERALES EN AVIACIÓN, BAJO CONDICIONES CONTROLADAS.....	265
6.3.1 ANTECEDENTES.....	266
6.3.2 TRABAJO EXPERIMENTAL.....	267
6.3.2.1 MATERIALES. PROPUESTA METODOLÓGICA DE MEDICIÓN .....	267
6.3.2.2 PROCEDIMIENTO.....	269
6.3.2.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	269
6.3.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	277
6.3.4 CONCLUSIONES DEL ANÁLISIS MEDIANTE FTIR DE ACEITES MINERALES ENVEJECIDOS .....	286
6.4 REFERENCIAS DEL CAPÍTULO.....	287
<b>CAPÍTULO 7. ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN DE LUBRICANTES DE TURBINAS AERONÁUTICAS, MEDIANTE ESPECTROMETRÍA DE INFRARROJO .....</b>	<b>293</b>
7.2 ESTUDIO DEL CASO.....	298
7.2.1 RESULTADOS .....	300
7.2.2 EVALUACIÓN DE RESULTADOS.....	309

7.3 SIMULACIÓN DE PROCESOS DE DEGRADACIÓN DE ACEITES SINTÉTICOS DE AVIACIÓN, BAJO CONDICIONES DE PELÍCULA (VÍA FILMS CONDITION) POR FTIR ESPECTROSCOPIA.....	310
7.3.1 ESTUDIO DEL CASO.....	310
7.3.2 SECCIÓN EXPERIMENTAL .....	310
7.3.2.1 MATERIALES .....	310
7.3.2.2 REACTOR .....	312
7.3.2.3 INSTRUMENTAL ANALÍTICO .....	312
7.3.2.4 PROCEDIMIENTO .....	312
7.3.3 RESULTADOS .....	313
7.3.3.1 ANÁLISIS DE MUESTRAS ENVEJECIDAS A TEMPERATURA AMBIENTE ....	313
7.3.3.2 ANÁLISIS DE MUESTRAS ENVEJECIDAS A 95°C.....	323
7.3.3.3 ANÁLISIS DE MUESTRAS ENVEJECIDAS A 120°C.....	337
7.3.3.4 ANÁLISIS DE MUESTRAS ENVEJECIDAS A 150°C.....	344
7.3.3.5 ANÁLISIS DE MUESTRAS ENVEJECIDAS A 220°C.....	352
7.3.3.6 INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS .....	361
7.4 REFERENCIAS DEL CAPÍTULO .....	361
<b>CAPÍTULO 8. CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS DE INVESTIGACIÓN .....</b>	<b>367</b>
8.1. RESULTADOS DEL TRABAJO .....	367
8.2. CONCLUSIONES .....	369
8.3 LÍNEAS FUTURAS DE INVESTIGACIÓN.....	374
<b>BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>377</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>403</b>

## ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 2.1. TIPOS DE MOTORES Y APLICACIONES .....	26
TABLA 2.2. CODIFICACIÓN DE UN MOTOR DE AVIACIÓN.....	39
TABLA 3.1. CARACTERÍSTICAS DE LOS LUBRICANES SINTÉTICOS .....	65
TABLA 3.2. CARACTERÍSTICAS DE LOS LUBRICANTES SÓLIDOS .....	66
TABLA 3.3. GRADOS SAE CON SUS RESPECTIVAS VISCOSIDADES CINEMÁTICAS .....	68
TABLA 3.4. VISCOSIDAD DEL ACEITE EN FUNCIÓN DE SUS CONDICIONES DE OPERACIÓN.....	70
TABLA 3.5. DESIGNACIÓN DE GRADOS PARA ACEITES MINERALES DE AVIACIÓN.....	88
TABLA 4.1. REPRODUCIBILIDAD, REPETITIVIDAD, Y APLICABILIDAD DE LA NORMA ASTM D445-12 .....	126
TABLA 4.2. REPRODUCIBILIDAD, REPETIBILIDAD, Y APLICABILIDAD DE LA NORMA ASTM D664 .....	130
TABLA 4.3. GRUPOS FUNCIONALES, SUS TIPOS DE VIBRACIÓN Y SUS REGIONES ESPECTRALES.....	138
TABLA 5.1. PARÁMETROS A EVALUAR POR EL MÉTODO DE TENDENCIAS (DIRECT TRENDING) .....	157
TABLA 5.2. PARÁMETROS A EVALUAR POR EL MÉTODO DIFERENCIAL (SPECTRAL SUBTRACTION) .....	162
TABLA 5.3. PARÁMETROS DE MEDICIÓN DE LA OXIDACIÓN PARA ACEITES MINERALES EN SERVICIO .....	171
TABLA 5.4. PARÁMETROS A EVALUAR POR EL MÉTODO DE TENDENCIAS (DIRECT TRENDING) PARA LUBRICANTES A BASE DE POLIOL ÉSTER .....	173
TABLA 5.5. EQUIPOS DE FTIR CON PROGRAMAS MULTIVARIANTES .....	212
TABLA 5.6. PROGRAMAS EXISTENTES PARA FTIR .....	213
TABLA 5.7. PROGRAMAS PARA RECONOCIMIENTO DE PATRONES .....	213
TABLA 6.1. TOTAL DE MUESTRAS AESW100 PARA LA CALIBRACIÓN Y LA VALIDACIÓN DE LOS MODELOS .....	239
TABLA 6.2. MODELOS DE PREDICCIÓN POR PLS1, PLS2 Y PCR PARA LAS DOS VARIABLES/ PROPIEDADES .....	253
TABLA 6.3. RESULTADO DEL MODELO DE PREDICCIÓN POR PLS1-1 .....	254
TABLA 6.4. RESULTADOS OBTENIDOS EN LA REGRESIÓN LINEAL APLICADA POR EL MODELO POR PLS1-1 .....	261

TABLA 6.5. TIEMPOS DE ENVEJECIMIENTO DE LAS PROBETAS AESW100 A 120°C .....	270
TABLA 6.6. RESULTADOS DE LA PREDICCIÓN DE TAN .....	275
TABLA 6.7. TIEMPOS DE ANÁLISIS EMPLEADOS EN EL ENVEJECIMIENTO DE LAS PROBETAS A 220°C .....	277
TABLA 6.8. RESULTADOS DEL NÚMERO ACIDO (TAN) POTENCIOMÉTRICO PARA LAS PROBETAS A 220°C .....	278
TABLA 6.9. DETERMINACIÓN DE TAN POR LOS MODELOS DE PREDICCIÓN PARA ACEITE AESW100 A 220°C. ....	282
TABLA 7.1. PROBETAS PREPARADAS UTILIZANDO BP TURBO OIL 2380. ....	311
TABLA 7.2. TIEMPO DE ANÁLISIS EMPLEADO DE PROBETAS A 25° C .....	313
TABLA 7.3. IDENTIFICACIÓN DE PROBETAS A LA LUZ (BPN) Y EN OSCURIDAD (BPO) A 25°C A LAS 151.000 HORAS DE ENVEJECIMIENTO .....	322
TABLA 7.4. TIEMPO DE ANÁLISIS EMPLEADO DE PROBETAS A 95°C .....	323
TABLA 7.5. TIEMPO DE ANÁLISIS EMPLEADO DE PROBETAS A 120°C .....	337
TABLA 7.6. RESULTADOS DE LOS PARÁMETROS POR FLUIDSCAN PARA LAS PROBETAS A TIEMPO T9 Y A TEMPERATURA DE 120°C.....	343
TABLA 7.7. TIEMPO DE ANÁLISIS EMPLEADO DE PROBETAS A 150°C .....	344
TABLA 7.8. TIEMPO DE ANÁLISIS EMPLEADO DE PROBETAS A 220°C .....	352



## ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 2.1. COMPONENTES DE UN MOTOR A GASOLINA .....	28
FIGURA 2.2. ESQUEMA DEL SISTEMA DE LUBRICACIÓN DE UN MOTOR CONTINENTAL.....	29
FIGURA 2.3. CILINDRO DE UN MOTOR MODELO IO-360 DE TELEDYNE CONTINENTAL MOTORS .....	30
FIGURA 2.4. PIEZAS QUE COMPONEN LA CÁMARA DE COMBUSTIÓN DE UN CILINDRO. ....	31
FIGURA 2.5. BIELA DE MOTOR DE COMBUSTIÓN INTERNA.....	32
FIGURA 2.6. PIEZAS QUE COMPONEN UNA VÁLVULA DE ADMISIÓN Y ESCAPE..	33
FIGURA 2.7. ÁRBOL DE LEVAS MOTOR DE COMBUSTIÓN INTERNA.....	34
FIGURA 2.8. CIGÜEÑAL DE UN MOTOR DE COMBUSTIÓN INTERNA.....	34
FIGURA 2.9. BOMBA DE ACEITE DE MOTOR DE COMBUSTIÓN INTERNA.....	36
FIGURA 2.10: ENFRIAMIENTO POR AIRE .....	37
FIGURA 2.11. IMAGEN DE UN MOTOR TURBO REACTOR/ TURBO JET .....	40
FIGURA 2.12. IMAGEN DE UN MOTOR TURBO HÉLICE/ TURBO PRO .....	41
FIGURA 2.13. IMAGEN DE UN MOTOR TURBO FAN .....	41
FIGURA 2.14. COMPRESORES AXIALES DE TURBINAS A GAS .....	42
FIGURA 2.15. TURBINA A GAS .....	43
FIGURA 2.16. TOBERA DE UNA TURBINA AXIAL.....	43
FIGURA 2.17. BOMBA DE ACEITE DE ENGRANAJES .....	46
FIGURA 2.18. RADIADOR ACEITE / COMBUSTIBLE.....	47
FIGURA 2.19. FILTRO DE MALLA CON VÁLVULA BYPASS.....	49
FIGURA 3.1. DESGASTE ADHESIVO.....	57
FIGURA 3.2. DESGASTE ABRASIVO .....	58
FIGURA 3.3. DESGASTE CORROSIVO.....	58
FIGURA 3.4. LUBRICACIÓN HIDRODINÁMICA.....	60
FIGURA 3.5. LUBRICACIÓN PARCIAL O MIXTA .....	61
FIGURA 3.6. LUBRICACIÓN LÍMITE .....	61
FIGURA 3.7. LUBRICACIÓN ELASTOHIDRODINÁMICA.....	62
FIGURA 3.8. SELECCIÓN DEL GRADO SAE DE ACUERDO A LA TEMPERATURA DEL AMBIENTE .....	69
FIGURA 3.9. ADITIVOS EMPLEADOS COMÚNMENTE Y SU ESTRUCTURA MOLECULAR.....	74
FIGURA 3.10. ACCIÓN DE LOS ADITIVOS ANTIDESGASTE SOBRE LAS SUPERFICIES. ....	77

FIGURA 3.11. DESGASTE DE SUPERFICIES BAJO CONDICIONES DE ALTA CARGA Y BAJA VELOCIDAD .....	78
FIGURA 4.1. DIAGRAMA DEL ESPECTRO ELECTROMAGNÉTICO .....	112
FIGURA 4.2. CONCENTRACIÓN DE METALES DE DESGASTE VS. HORAS DE OPERACIÓN.....	114
FIGURA 4.3. CATEGORÍAS DE LOS BÁSICOS POR GRADOS API.....	125
FIGURA 4.4. REGIONES ESPECTRALES CARACTERÍSTICAS PARA ENLACES DE COMPUESTOS ORGÁNICOS.....	137
FIGURA 4.5. ESPECTRO IR DE UN COMPUESTO PARAFÍNICO (ALCANO).....	139
FIGURA 4.6. VIBRACIONES DE TENSIÓN MÁS IMPORTANTES EN GRUPOS CARBONILO .....	139
FIGURA 4.7. REGIÓN DE TENSIÓN O-H .....	140
FIGURA 4.8. ESPECTRO DE VIBRACIÓN ASOCIADO A ENLACES N-O.....	141
FIGURA 4.9. ESPECTROS FTIR DE TRES TIPOS DE ACEITES MINERAL (PETRÓLEO) Y SINTÉTICOS (FOSFATO ÉSTER Y POLYOL ÉSTER) .....	142
FIGURA 4.10 A Y B. ESPECTROS INFRARROJOS EN %T Y EN ABS DE UNA SERIE DE ACEITES USADOS. ....	143
FIGURA 4.11. DIAGRAMA ÓPTICO DE UN ESPECTRÓMETRO FTIR CON INTERFERÓMETRO DE MICHELSON .....	144
FIGURA 4.12. DIAGRAMA DE UN HAZ DE LUZ QUE ATRAVIESA UNA CELDA DE ESPESOR L.....	145
FIGURA 5.1. ESPECTRO IR DE UN ACEITE MINERAL VIRGEN Y USADO Y LA IDENTIFICACIÓN DE VIBRACIONES CARACTERÍSTICAS .....	154
FIGURA 5.2. REGIÓN ESPECTRAL ATRIBUIBLE A LA PRESENCIA DE AGUA. NORMA ASTM E2412 .....	158
FIGURA 5.3. REGIÓN ESPECTRAL ATRIBUIBLE A LA PRESENCIA DE HOLLÍN. NORMA ASTM E2412 .....	159
FIGURA 5.4. REGIÓN ESPECTRAL ATRIBUIBLE A LA PRESENCIA DE GASOLINA. NORMA ASTM E2412 .....	160
FIGURA 5.5. REGIONES ESPECTRALES PARA LA MEDICIÓN DE OXIDACIÓN Y NITRACIÓN. NORMA ASTM E2412.....	161
FIGURA 5.6. REGIÓN ESPECTRAL PARA LA MEDICIÓN DEL CONTENIDO DE AGUA. NORMA ASTM E2412 .....	163
FIGURA 5.7. REGIÓN ESPECTRAL PARA LA MEDICIÓN DEL CONTENIDO DE HOLLÍN .....	164
FIGURA 5.8. REGIÓN ESPECTRAL PARA LA MEDICIÓN DEL CONTENIDO DE COMBUSTIBLE. NORMA ASTM E2412 .....	165
FIGURA 5.9. REGIÓN ESPECTRAL PARA LA MEDICIÓN DE LA OXIDACIÓN, NITRACIÓN Y ADITIVO ANTIDESGASTE NORMA ASTM E2412.....	167
FIGURA 5.10. ÁREA ESPECTRAL POR SUSTRACCIÓN PARA DETERMINAR OXIDACIÓN DE ACEITES USADOS. NORMA ASTM D7214-06 .....	168
FIGURA 5.11. RANGO PARA LA MEDIDA DE OXIDACIÓN POR EL MÉTODO DE TENDENCIAS. PROCEDIMIENTO A. NORMA ASTM D7414 .....	170
FIGURA 5.12 RANGO PARA LA MEDIDA DE OXIDACIÓN POR EL MÉTODO DIFERENCIAL. PROCEDIMIENTO B.....	170

FIGURAS 5.13 A) MEDICIONES DE RUPTURA EN POLIOL ÉSTER, Y B) DEGRADACION DE POLIOL ÉSTER ASOCIADO A LA LECTURA DEL TAN .....	175
FIGURA 5.14. INCREMENTO EN LA CONTAMINACIÓN CON AGUA EN ACEITES POLIOL ÉSTER.....	176
FIGURA 5.15. 1000 PPM DE AGUA EN POLIOL ÉSTER Y EN ACEITES MINERAL. .....	177
FIGURA 5.16. ANTIDEGASTE DEL TIPO TCP EN POLIOL ÉSTER (ASTM E2412, 2010) .....	178
FIGURA 5.17. ACEITE DE POLIOL ÉSTER (LÍNEA VERDE) CONTAMINADO CON ACEITE MINERAL (LÍNEA ROJA) .....	178
FIGURA 5.18. TASA DE DESGASTE DE HIERRO PARA UN GRUPO DE MOTORES DE LA MISMA CLASE .....	181
FIGURA 5.19. VISCOSIDAD CINEMÁTICA 40°C VS HORAS DE SERVICIO MOTOR ACEITE .....	184
FIGURA 5.20. EVOLUCIÓN DE RESULTADOS DE ANÁLISIS DE ACEITE.....	187
FIGURA 5.21. CONCENTRACIÓN DE METALES DE DESGASTE VS. HORAS DE OPERACIÓN.....	191
FIGURA 5.22. PROCESO DE KDD.....	194
FIGURA 6.1. ESPECTROS ORIGINALES EN % DE TRANSMITANCIA (%T) DE TODAS LAS MUESTRAS SUJETAS A EVALUACIÓN .....	232
FIGURA 6.2. ESPECTROS ORIGINALES EN ABSORBANCIA (Ab) DE TODAS LAS MUESTRAS SUJETAS A EVALUACIÓN. ....	233
FIGURA 6.3. ESPECTROS INFRARROJOS DE LAS MUESTRAS DE ACEITES USADOS EN LA REGIÓN ESPECTRAL ASOCIADA A LA PRESENCIA DE HOLLÍN A 1950 $\text{cm}^{-1}$ .....	234
FIGURA 6.4. ESPECTROS ORIGINALES DE ACEITES VÍRGENES AEROSHELL (AES). SIN ADITIVOS (AES 100), CON SOLO DISPERSANTES SIN CENIZAS (AESW100) Y CON DISPERSANTES Y ANTIDEGASTES (AESW100 PLUS) .....	235
FIGURA 6.5. REGIÓN ESPECTRAL DE (1800- 1550) $\text{cm}^{-1}$ DE LOS ACEITES VÍRGENES AEROSHELL (AES). SIN ADITIVOS (AES 100), CON SOLO DISPERSANTES SIN CENIZAS (AESW100) Y CON DISPERSANTES Y ANTIDEGASTES (AESW100 PLUS) .....	235
FIGURA 6.6. REGIÓN ESPECTRAL DE (1550-600) $\text{cm}^{-1}$ ASOCIADA AL ADITIVO ANTIDEGASTE EN EL ACEITE AESW100 PLUS. ACEITES VÍRGENES CON SOLO DISPERSANTES SIN CENIZAS (AESW100) Y CON DISPERSANTES Y ANTIDEGASTES (AESW100 PLUS) .....	236
FIGURA 6.7. ESPECTROS DE ACEITES VÍRGENES CON SOLO DISPERSANTES SIN CENIZAS (AESW100) Y CON DISPERSANTES Y ANTIDEGASTES (AESW100 PLUS Y DEL ESPECTRO DIFERENCIA. ....	236
FIGURA 6.8. ESPECTROS NORMALIZADOS DE LAS 125 MUESTRAS DE ACEITES USADOS .....	237
FIGURA 6.9. ESPECTROS DE LAS 125 MUESTRAS EN LA REGIÓN ESPECTRAL DEL ADITIVO ANTIDEGASTE DEL AESW100 PLUS DE 1550-600 $\text{cm}^{-1}$ .....	238
FIGURA 6.10. ESPECTRO DIFERENCIA ENTRE LA MUESTRA DE ACEITE USADO (ACUS144) Y EL ACEITE VIRGEN AESW100.....	238

FIGURA 6.11. ESPECTROS DE ACEITES AESW100 UTILIZADOS PARA LA CALIBRACIÓN EN TODO EL RANGO ESPECTRAL DE 4000- 450 $\text{cm}^{-1}$ .....	240
FIGURA 6.12. ESPECTROS DE ACEITES AESW100 UTILIZADOS PARA LA CALIBRACIÓN CON REGIÓN ESPECTRAL AMPLIADA DE 2800- 1800 $\text{cm}^{-1}$ ....	241
FIGURA 6.13. ESPECTROS DE ACEITES AESW100 UTILIZADOS PARA LA CALIBRACIÓN EN EL RANGO ESPECTRAL 1800-600 $\text{cm}^{-1}$ CON REGIÓN AMPLIADA DE 1800-1500 $\text{cm}^{-1}$ .....	241
FIGURA 6.14. REGIÓN AMPLIADA DE LOS ESPECTROS DE ACEITES AESW100 UTILIZADOS PARA LA CALIBRACIÓN EN EL INTERVALO DE 1800-1650 $\text{cm}^{-1}$ .	242
FIGURA 6.15. ESPECTROS DE ACEITES AESW100 UTILIZADOS PARA LA CALIBRACIÓN EN EL RANGO ESPECTRAL DE 1650-1500 $\text{cm}^{-1}$ CON REGIÓN AMPLIADA EN EL INTERVALO DE 1670-1620 $\text{cm}^{-1}$ .....	243
FIGURA 6.16. ESPECTROS DE ACEITES AESW100 UTILIZADOS PARA LA CALIBRACIÓN EN EL RANGO ESPECTRAL DE 1550- 450 $\text{cm}^{-1}$ .....	244
FIGURA 6.17. INFLUENCIA DE LAS VARIABLES EN LOS ESPECTROS DE FTIR PARA EL MODELO DE CALIBRACIÓN POR PCR (A), PLS2 (B) Y PLS1-1 (C)	247
FIGURA 6.18. INFLUENCIA DE LAS VARIABLES EN LOS ESPECTROS DE FTIR PARA EL MODELO DE CALIBRACIÓN POR PLS1-2 EN EL RANGO ESPECTRAL INFERIOR A 1800 $\text{cm}^{-1}$ .....	248
FIGURA 6.19. ESPECTROS INFRARROJOS DE LAS 40 MUESTRAS DE VALIDACIÓN .....	249
FIGURA 6.20. ESPECTROS DE ACEITES AESW100 UTILIZADOS PARA LA VALIDACIÓN EN LA REGIÓN AMPLIADA EN EL INTERVALO DE 2800-1800 $\text{cm}^{-1}$ .....	249
FIGURA 6.21 A. ESPECTROS DE ACEITES AESW100 UTILIZADOS PARA LA VALIDACIÓN CON REGIÓN AMPLIADA EN EL INTERVALO DE 1800-1500 $\text{cm}^{-1}$	250
FIGURA 6.21 B. ESPECTROS DE ACEITES AESW100 UTILIZADOS PARA LA VALIDACIÓN CON REGIÓN AMPLIADA EN EL INTERVALO DE 1350-650 $\text{cm}^{-1}$ .	251
FIGURA 6.22. VALORES ESTIMADOS POR PREDICCIÓN DE TAN POR PLS1 VERSUS VALORES DETERMINADOS POR ASTM D664 .....	252
FIGURA 6.23. RESULTADOS DE CORRELACIÓN ENTRE LOS VALORES DE PREDICCIÓN DEL TAN POR PLS1-1 EN FUNCIÓN DEL TAN POR ASTM D664 (ASTM INTERNATIONAL, 2014).....	259
FIGURA 6.24. VALORES DE VISCOSIDAD CINEMÁTICA ESTIMADA POR LOS MODELOS VS EXPERIMENTALES ASTM D664 .....	264
FIGURA 6.25. CORRELACIÓN DE ÁREAS DE PICOS (PAI) ENTRE LOS RESULTADOS DE LA NORMA ASTM E2412 Y LA ASTM D7889. ....	268
FIGURA 6.26. ESPECTROS EN ABSORBANCIA (AB) DE LAS PROBETAS M1 (AESW100) A 120°C. ....	270
FIGURA 6.27. ESPECTROS EN ABSORBANCIA (AB) DE LAS PROBETAS M2 (AESW100 + 5% DE GUA) A 120°C. ....	271
FIGURA 6.28. ESPECTROS DE LAS PROBETAS M2 CON REGIÓN ESPECTRAL AMPLIADA DE 1850- 1650 $\text{cm}^{-1}$ .....	271

FIGURAS 6.29 A Y B. GRÁFICAS DE TENDENCIAS PARA M1 Y M2, DE TAN Y DE ÁREA DE PICO (PAI) EN FUNCIÓN DE LOS TIEMPOS DE ENVEJECIMIENTO A 120°C .....	272
FIGURA 6.30. ESPECTROS DE M1 Y M2 A T5 Y DEL ESPECTRO DIFERENCIA ENTRE M1 Y M2. ....	273
FIGURA 6.31. TENDENCIAS DEL TAN EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE ENVEJECIMIENTO PARA M1. ....	274
FIGURA 6.32. TENDENCIAS DEL TAN EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE ENVEJECIMIENTO PARA M2. ....	276
FIGURA 6.33. GRÁFICO DE TENDENCIAS DE TAN ASTM D664 EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE ENVEJECIMIENTO .....	278
FIGURA 6.34. ESPECTROS EN UNIDADES DE % DE TRANSMITANCIA (%T) DE LAS PROBETAS DE ACEITE MINERAL AESW- 100 SOMETIDAS A ENVEJECIMIENTO A 220°C. ....	279
FIGURA 6.35. ESPECTROS EN UNIDADES DE ABSORBANCIA (ABS) DE LAS PROBETAS DE ACEITE MINERAL AESW- 100 SOMETIDAS A ENVEJECIMIENTO A 220°C. ....	279
FIGURA 6.36. ESPECTROS IR EN AB EN EL RANGO PARA LA DETECCIÓN DE OXIDACIÓN 1800-1670 $\text{cm}^{-1}$ . ....	280
FIGURA 6.37. PICOS DE ÁREA DE OXIDACIÓN ( $\text{Ab}/\text{mm}^2$ ) Y TAN D664 ( $\text{MGKOH}/\text{G}$ ) EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE ENVEJECIMIENTO (H). ....	281
FIGURA 6.38. PICOS DE ÁREAS DE OXIDACIÓN (PAI) EN FUNCIÓN DEL TAN (D664) EN ENVEJECIMIENTO A 220°C. ....	282
FIGURA 6.39. TAN DE PREDICCIÓN POR PLS1 EN FUNCIÓN DEL TAN POTENCIOMÉTRICO POR D664. ....	283
FIGURA 6.40. TAN DE PREDICCIÓN POR PLS2 Y PCR EN FUNCIÓN DEL TAN POTENCIOMÉTRICO POR D664. ....	283
FIGURA 6.41. REGISTRO DE TAN DE PREDICCIÓN POR LOS MODELOS Y DE TAN D664 EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE ENVEJECIMIENTO (H). ....	284
FIGURA 6.42. CORRELACIÓN ENTRE PICOS DE ÁREAS DE OXIDACIÓN (PAI) Y LOS RESULTADOS DE TAN POR PREDICCIÓN POR PLS. ....	285
FIGURA 7.1. REGISTRO DE TAN DE MUESTRAS ACEITES USADOS ACTUAL E INICIAL POR ASTM D664 .....	299
FIGURA 7.2. COMPARACIÓN DEL TAN POR IR VS. TAN POR TITULACIÓN POTENCIOMÉTRICA (ASTM 664) .....	300
FIGURA 7.3 A. ESPECTROS ORIGINALES EN ABSORBANCIA DE LAS MUESTRAS SUJETAS A EVALUACIÓN .....	301
FIGURA 7.3 B. ESPECTROS NORMALIZADOS EN ABSORBANCIA DE TODAS LAS MUESTRAS SUJETAS A EVALUACIÓN .....	301
FIGURA 7.4. ESPECTRO EN ABSORBANCIA AMPLIADO EN LA REGIÓN ESPECTRAL DE 3700-3000 $\text{cm}^{-1}$ PARA TODAS LAS MUESTRAS SUJETAS A EVALUACIÓN .....	302
FIGURA 7.5. ESPECTRO EN ABSORBANCIA AMPLIADO EN LA REGIÓN ESPECTRAL DE 3450-3250 $\text{cm}^{-1}$ PARA TODAS LAS MUESTRAS SUJETAS A EVALUACIÓN. ....	303

FIGURA 7.6. ESPECTRO EN ABSORBANCIA AMPLIADO EN LA REGIÓN ESPECTRAL DE 985-955 $\text{cm}^{-1}$ PARA TODAS LAS MUESTRAS SUJETAS A EVALUACIÓN .....	303
FIGURA 7.7. ESPECTRO EN ABSORBANCIA AMPLIADO EN LA REGIÓN ESPECTRAL DE 3700-3100 $\text{cm}^{-1}$ PARA TODAS LAS MUESTRAS SUJETAS A EVALUACIÓN .....	304
FIGURA 7.8. DEGRADACIÓN DEL ACEITE BDII Y NUMERO DE ACIDEZ (TAN) EN FUNCIÓN DE BDI. ....	304
FIGURA 7.9. PARÁMETROS DE AW Y % DE AOX EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE OPERACIÓN.....	306
FIGURA 7.10 A Y B. PARÁMETROS POR FLUIDSCAN EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE OPERACIÓN PARA TURBINAS PT6A Y PT6T .....	308
FIGURA 7.11 TENDENCIA DE ADITIVO ANTIDESGASTE (AW) DE BP1 A BP8 A 25°C A LA LUZ Y A LA OSCURIDAD .....	314
FIGURA 7.12. TENDENCIA DEL % DE VIDA REMANENTE DEL ADITIVO ANTIOXIDANTE (AOX) DE BP1 A BP8 A 25°C A LA LUZ Y A LA OSCURIDAD	315
FIGURA 7.13. TENDENCIA DEL TAN DE BP1 A BP8 A 25°C A LA LUZ Y A LA OSCURIDAD.....	316
FIGURA 7.14. TENDENCIA DEL BDI DE BP1 A BP8 A 25°C A LA LUZ Y A LA OSCURIDAD.....	317
FIGURA 7.15 TENDENCIA DEL BDII DE BP1 A BP8 A 25°C A LA LUZ Y A LA OSCURIDAD.....	318
FIGURA 7.16 A. ESPECTROS INFRARROJOS EN % DE T, DE REGISTRO DE ACEITE BP1 A LA LUZ Y EN OSCURIDAD.....	319
FIGURA 7.16 B. ESPECTROS INFRARROJOS EN % DE T, DE REGISTRO DE ACEITE BP2 A LA LUZ Y EN OSCURIDAD.....	319
FIGURA 7.17. PROBETAS CON EXPOSICIÓN A LA LUZ Y EN AUSENCIA DE LUZ	320
FIGURA 7.18. ESPECTRO EN ABSORBANCIA AMPLIADO EN LA REGIÓN ESPECTRAL DE 1670-1650 $\text{cm}^{-1}$ PARA TODAS LAS PROBETAS A 25C CON EXPOSICIÓN A LA LUZ .....	322
FIGURA 7.19 A. REGISTRO DE EVOLUCIÓN TEMPORAL DEL BP2= (BP1 + 1% AGUA) A 95° C.....	324
FIGURA 7.19 B. REGISTRO DE EVOLUCIÓN TEMPORAL DEL BP2= (BP1 + 1% AGUA) A 95° C. EN LA REGIÓN ESPECTRAL AMPLIADA EN EL INTERVALO DE 3800-3000 $\text{cm}^{-1}$ .....	325
FIGURA 7.20. COMPARACIÓN DE ESPECTROS PARA LAS PROBETAS BP3 (HIERRO Y COBRE EN AUSENCIA DE AGUA) Y BP6 (HIERRO Y COBRE EN PRESENCIA DE AGUA) EN LA REGIÓN ESPECTRAL AMPLIADA DE 3800-3000 $\text{cm}^{-1}$ .....	326
FIGURA 7.21. COMPARACIÓN DE ESPECTROS PARA LAS PROBETAS BP4 (HIERRO CON AUSENCIA DE AGUA) Y BP7 (HIERRO EN PRESENCIA DE AGUA) EN LA REGIÓN ESPECTRAL AMPLIADA DE 3800-3000 $\text{cm}^{-1}$ .....	326
FIGURA 7.22.A. COMPARACIÓN DE ESPECTROS PARA LAS PROBETAS BP3 (HIERRO CON COBRE), BP4 (HIERRO) Y BP5 (COBRE) EN LA REGIÓN ESPECTRAL AMPLIADA DE 3800-3000 $\text{cm}^{-1}$ .....	327

FIGURA 7.22 B. COMPARACIÓN DE ESPECTROS PARA LAS PROBETAS BP6 (HIERRO CON COBRE Y AGUA), BP7 (HIERRO CON AGUA) Y BP8 (COBRE CON AGUA) EN LA REGIÓN ESPECTRAL AMPLIADA DE 3800-3000 $\text{cm}^{-1}$ .....	327
FIGURA 7.23. COMPARACIÓN DE ESPECTROS PARA LAS PROBETAS BP4 (HIERRO EXENTA DE AGUA) Y BP7 (HIERRO EN PRESENCIA DE AGUA). .....	328
FIGURA 7.24. TENDENCIA TEMPORAL DEL AW DE BP1 A BP8 A 95°C .....	329
FIGURA 7.25 A. TENDENCIA TEMPORAL DEL BDI DE BP1 A BP8 A 95° .....	330
FIGURA 7.25 B. TENDENCIA TEMPORAL DEL BDII DE BP1 A BP8 A 95° .....	330
FIGURA 7.26 A. TENDENCIA TEMPORAL DEL TAN DE BP1 A BP8 A 95°C....	331
FIGURA 7.26 B. TENDENCIA TEMPORAL DEL % DE AOX DE BP1 A BP8 A 95°C. ....	332
FIGURA 7.27. ESPECTROS DE LOS REGISTROS TEMPORALES EN Ab DE LAS PROBETAS BP3 (A) Y DE BP6 (B) DE 4000- 550 $\text{cm}^{-1}$ .....	333
FIGURA 7.28. ESPECTROS DE LOS REGISTROS TEMPORALES EN Ab DE LAS PROBETAS BP4 (A) Y DE BP7 (B) DE 4000- 550 $\text{cm}^{-1}$ .....	334
FIGURA 7.29 ESPECTROS DE LOS REGISTROS TEMPORALES EN Ab DE LAS PROBETAS BP5 (A) Y DE BP8 (B) DE 4000- 550 $\text{cm}^{-1}$ .....	335
FIGURA 7.30. TENDENCIA TEMPORAL DEL AW DE BP1 A BP8 A 120°C .....	338
FIGURA 7.31 A. TENDENCIA TEMPORAL DEL BDI DE BP1 A BP8 A 120°C..	339
FIGURA 7.31 B. TENDENCIA TEMPORAL DEL BDII DE BP1 A BP8 A 120°C. 339	
FIGURA 7.32 A. TENDENCIA TEMPORAL DEL TAN DE BP1 A BP8 A 120°C..	340
FIGURA 7.32 B. TENDENCIA TEMPORAL DEL % REMANENTE DE AOX DE BP1 A BP8 A 120°C .....	340
FIGURAS 7.33 EVALUACIÓN TEMPORAL DE LOS ESPECTROS DE LAS PROBETAS BP1 (A), BP2 (B) Y BP7(C) A 120°C EN LA REGIÓN AMPLIADA DE 3800-3000 $\text{cm}^{-1}$ .....	342
FIGURA 7.34. EVALUACIÓN DE LOS REGISTROS ESPECTRALES EN LA REGIÓN DE 3800-3000 $\text{cm}^{-1}$ DE LAS PROBETAS A T9 Y TEMPERATURA 120°C. ....	342
FIGURA 7.35 A. TENDENCIA TEMPORAL DEL BDI DE BP1 A BP8 A 150°C... 345	
FIGURA 7.35 B. TENDENCIA TEMPORAL DEL BDII DE BP1 A BP8 A 150°C.. 345	
FIGURA 7.36 A. TENDENCIA TEMPORAL DEL TAN DE BP1 A BP8 A 150°C.. 347	
FIGURA 7.36 B. TENDENCIA TEMPORAL DEL % REMANENTE DE AOX DE BP1 A BP8 A 150°C .....	347
FIGURA 7.37. REGISTRO TEMPORAL DEL ADITIVO AW DE BP1 A BP8 A 150°C. ....	348
FIGURA 7.38. EVOLUCIÓN TEMPORAL DE LOS ESPECTROS DE LA PROBETA BP1 A 150°C .....	349
FIGURA 7.39. EVOLUCIÓN TEMPORAL DE LOS ESPECTROS DE LA PROBETA BP7 A 150°C .....	350
FIGURA 7.40. REGISTROS TEMPORALES DE LAS PROBETAS BP1 A BP8 EN LA REGIÓN ESPECTRAL AMPLIADA DE 1000-900 $\text{cm}^{-1}$ .....	351
FIGURA 7.41. EVOLUCIÓN TEMPORAL DE LOS ESPECTROS DE BP1 A 220°C	353
FIGURA 7.42. . EVOLUCIÓN TEMPORAL DE LOS ESPECTROS DE BP3 A 220°C .....	354

FIGURA 7.43 A. TENDENCIA TEMPORAL DEL BDI DE BP1 A BP8 A 220°C...	355
FIGURA 7.43 B. TENDENCIA TEMPORAL DEL BDII DE BP1 A BP8 A 220°C..	355
FIGURA 7.44 A. TENDENCIA TEMPORAL DEL TAN DE BP1 A BP8 A 220°C..	356
FIGURA 7.44 B. TENDENCIA TEMPORAL DEL % REMANENTE DE AOX DE BP1 A BP8 A 220°C .....	357
FIGURA 7.45. EVOLUCIÓN TEMPORAL DE LOS ESPECTROS DE LAS PROBETAS CATALIZADAS CON 1% DE HUMEDAD (BP2, BP6, BP7, BP8) A TEMPO DE ENVEJECIMIENTO T8 (192 H) A 220°C. ....	358
FIGURA 7.46. EVOLUCIÓN TEMPORAL DE LOS ESPECTROS DE LAS PROBETAS EXENTAS DE HUMEDAD (BP1, BP3, BP4, BP5) A TEMPO DE ENVEJECIMIENTO T8 (192 H) A 220°C. ....	359
FIGURA 7.47. REGISTROS TEMPORALES DE LAS PROBETAS BP1NA BP8 EN LA REGIÓN ESPECTRAL AMPLIADA DE 1000-900 CM-1 .....	360



# **CAPÍTULO 1**

## **OBJETIVOS Y JUSTIFICACIÓN**

### **1.1 INTRODUCCIÓN**

En el presente trabajo doctoral se estudian alternativas de análisis para evaluar los lubricantes en circulación de motores de combustión interna y turbinas de aviación. La finalidad de este análisis es determinar las metodologías que mejor reflejen la condición de operación de los lubricantes en la monitorización por condición de estos elementos propulsores, dentro de los programas de mantenimiento predictivos/ proactivos. Si bien estos motores y turbinas son similares a los equipos que se utilizan en aplicaciones terrestres e industriales, la exigencia y confiabilidad demandada en su operación requiere de un conocimiento permanente y rápido de sus condiciones operativas a fin de optimizar la toma de decisiones.

La caracterización del lubricante y sus contaminantes se realiza mediante los análisis fisicoquímicos de los aceites en servicio, en condiciones estándar de medición. La medición del Número de acidez, por ejemplo, proporciona información valiosa para determinar cambios significativos en los lubricantes. Esta información ayuda a determinar el envejecimiento por degradación u oxidación del lubricante durante el tiempo de servicio, por condiciones de operación, y/o mantenimiento defectuoso.

## CAPÍTULO 1

Los fabricantes de los lubricantes establecen los niveles máximos y mínimos a los que puede llegar el Número de acidez sin que sus propiedades de lubricación se vean afectadas. Los métodos potenciométricos empleados son laboriosos, requieren de personal entrenado y consumo de materiales y solo reflejan la presencia de ácidos fuertes cuando el aceite ha envejecido, por lo que se requieren metodologías alternativas para su determinación y monitorización.

Para los aceites en motores de combustión interna la metodología empleada para estimar el Número Ácido (TAN) se ha basado en intentar correlacionarla con la información extraída, analizando por espectroscopia infrarroja las muestras correspondientes a aceites en servicio. A este fin, se emplearon métodos quimiométricos de calibración multivariantes basados en la aplicación de análisis de Regresiones de Componentes Principales PCR ("Principal Components Regression") y de Mínimos Cuadrados Parciales PLS ("Partial Least Squares") (PLS-1 y PLS-2) y se compararon sus resultados a fin de establecer los modelos de predicción que se ajustaran a los resultados del Número de acidez, determinado por método tradicional de ASTM. Adicionalmente, se envejecieron aceites sin uso, a escala de laboratorio, a 150°C y 220° C y se les determinó el TAN por evaluación potenciométrica, aplicando las regresiones multivariantes obtenidas sobre los aceites usados.

Por otra parte, en los trabajos experimentales realizados sobre aceites en servicio en turbinas aeronáuticas, se evidenció la presencia de procesos de degradación de los aceites sintéticos de aviación a base de polyol ester (POE) planteándose la necesidad de estudiar los procesos de envejecimiento y los cambios moleculares que sufren los aceites básicos y sus aditivos. Se utilizó un sistema de ensayo de película líquida delgada a cinco temperaturas (temperatura ambiente, a 95°, 120°, 150° y a 220°C) sobre superficies metálicas y humedad, durante periodos suficientes para la observación de cambios en color, consumo de aditivos, acidez y propiedades espectrales que pudieran asociarse a procesos de hidrólisis, oxidación y descomposición térmica de aceites, bajo todas las posibles condiciones de operación.

## **1.2 OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN**

El objetivo general que se pretende alcanzar con el desarrollo de esta tesis doctoral es obtener modelos de predicción en aceites usados de aviación para cada uno de los parámetros fisicoquímicos de acidez y viscosidad. Para alcanzar este objetivo principal, se plantean una serie de objetivos específicos:

-Crear modelos de predicción en aceites usados de aviación, de los parámetros medidos según la norma ASTM correspondiente.

-Caracterizar los procesos de degradación térmica en aceites de aviación sometidos a distintas condiciones de temperatura, luz, y presencia de agua, metales (cobre y hierro).

El trabajo en su conjunto se realizó sobre flotas de aeronaves a gasolina y a queroseno pertenecientes a los sectores privados y militares en Venezuela. Las condiciones de operación y las cestas de lubricantes usados por estas aeronaves son similares. En este estudio, los aceites sin uso o vírgenes, fueron sometidos a envejecimiento controlado.

## **1.3 JUSTIFICACIÓN ACADÉMICA, CIENTÍFICA Y PROFESIONAL**

En este trabajo se justifica la aplicación de técnicas de monitorización de contaminantes en el aceite de motores de aviación y valorar su potencial contribución a las técnicas de mantenimiento predictivo basado en condición.

La lubricación es esencial para la correcta operación de todas las máquinas, pero el lubricante puede sufrir cambios en su formulación por degradación, para lo cual los lubricantes cuentan con paquetes de aditivos que protegen al equipo y a su aceite base, especialmente si van a ser sometidos a condiciones de alta temperatura, humedad, y contaminantes.

En el mantenimiento de los equipos que conforman las aeronaves a nivel mundial se incluyen programas de monitorización de sus aceites en servicio. El objetivo de estos programas es detectar procesos de desgaste de sus piezas y determinar la vida útil de servicio de los lubricantes. Estos programas forman parte del

mantenimiento basado en condición, cuya finalidad es aumentar la confiabilidad necesaria en una operación tan exigente.

En Venezuela, en el mes de abril del año 2005 pasó a ser obligatoria la Circular de Asesoramiento N° 43-50 para la aplicación de un “Programa de Mantenimiento Basado en Condición” (PMBC) por el Instituto Nacional de Aeronáutica Civil (INAC, 2005). Este programa, diseñado para motores de combustión interna o a pistón instalados en aeronaves privadas, permite extender el servicio hasta ocho años adicionales para aquellos motores que, por haber cumplido doce años debían realizar el reacondicionamiento (overhaul) pero que aún no llegaban al límite de horas de vuelo (1200 a 1700 horas) indicado por los fabricantes de los motores marcas Textron Lycoming y Teledyne Continental Motors (TCM). En estos motores se realizan análisis de aceites usados cada cincuenta horas de operación, cercanos al cambio de aceite como lo establece la circular. Dada la limitada operación del sector aéreo en Venezuela, asociada mayoritariamente al coste de las horas de vuelo y de los repuestos, los propietarios operan sus unidades menos de 100 horas anuales. Esta situación somete a toda la aeronave a las condiciones típicas del clima tropical (calor y humedad) que tiende a acelerar procesos de corrosión/ herrumbre, y a provocar cambios en las propiedades de los aceites, específicamente, el incremento en el Número de Acidez (TAN).

El Programa Conjunto de Análisis de Aceite, del Departamento de Defensa estadounidense (Joint Oil Analysis Program, JOAP) en marcha por más de 50 años, ha proporcionado servicios técnicos de mantenimiento Basado en Condición a todos los sistemas (equipos) lubricados del programa del Departamento de Defensa (DoD Joint Oil Analysis Program) (U. S. Department of Defense, 2008). Durante más de 40 años, la principal técnica analítica del JOAP ha sido el análisis de aceites usados, por espectrometría de emisión (Atomic emission spectroscopy, AES) utilizando un electrodo de disco rotativo (Rotating disc electrode, RDE) debido a su excelente sensibilidad a bajas concentraciones en partes por millón (ppm), facilidad de operación y diseño, que le permite gran portabilidad (ASTM, 2000; U. S. Department of Defense, 2007). La finalización de la vida útil del aceite lubricante se establece mediante la medición de las propiedades típicas, tales como la viscosidad cinemática en centistokes (cSt) y del Número de Acidez en mg KOH/g.

Se han presentado numerosos trabajos científicos relacionados con la evaluación de procesos de degradación de aceites lubricantes (Toms, 1996; Fitch y Troyer, 2004; Yurko, 2004; Altmann, 2005; Gruver, 2005; Rende, 2005; Thibault, 2005; Thibault, 2006; Espinoza, Lara y Tineo, 2007; Poley, 2007; Macián et al., 2003). Estos trabajos, en su mayoría, están orientados a sistemas de lubricación en equipos industriales de transporte y/o estacionarios, cuyas exigencias difieren de las requeridas en la aviación.

En el ámbito de la aviación a turbina a gas, el lubricante tiene como función primordial eliminar el calor y mantener las piezas móviles bajo un régimen de lubricación hidrodinámica en rodamientos, engranajes, torquímetros, entre otros, gracias a la acción de las bombas principales y recuperadoras. En estos sistemas, el lubricante no está en contacto con la cámara de combustión, denominada sección caliente, y las fugas de aceite son pocas y solo son posibles a través de los respiraderos, los sellos de los ejes del compresor o de la turbina y de los sistemas de presurización y, aún en menor cantidad, por el escape. En estos sistemas los cambios de aceite se determinan cuando hay cambio en sus propiedades fundamentales, requiriendo de resultados oportunos y rápidos para la toma de decisiones

Dado que el desgaste está asociado a la degradación y oxidación de los aceites, que puede determinarse mediante la medición de la acidez, se decidió aplicar técnicas de monitorización utilizando la espectrometría de Infrarrojo para valorar su potencial contribución a las técnicas de mantenimiento basado en condición. Los manuales y boletines de servicio de los fabricantes de los motores y de los proveedores de sus lubricantes establecen que los aceites deben ser sustituidos cuando el Número de Acidez (TAN) supera los 2 o 3 mg KOH/ g de aceite usado. La técnica potenciométrica utilizada resulta laboriosa y su exactitud depende del analista, requiriendo realizar varias determinaciones que retardan su medición. Por esta razón se estableció la necesidad de estudiar en profundidad los procesos de envejecimiento de los aceites sintéticos utilizados en motores y turbinas aeronáuticas, bajo condiciones controladas en el laboratorio, similares a las condiciones de servicio.

#### 1.4 REFERENCIAS DEL CAPÍTULO

- Altmann, C. (2005, Abril). El análisis de aceite como herramienta del mantenimiento proactivo en flotas de maquinaria pesada. 1er Congreso Uruguayo de Mantenimiento, Gestión de Activos y Confiabilidad, Montevideo, Uruguay.
- ASTM. (2000). D6595 – 00. *Standard test method for determination of wear metals and contaminants in used lubricating oils or used hydraulic fluids by Rotating Disc Electrode Atomic Emission Spectrometry*.
- Espinoza, H., Lara, Y., & Tineo, A. (2007, Octubre). Desgaste en un motor de encendido por chispa en condiciones de velocidad variable usando gasolina y gas natural como combustible. 8º Congreso Iberoamericano de Ingeniería Mecánica, Cusco, Perú.
- Fitch, J., & Troyer, D. (2004). *Oil analysis basics*. (2a. ed.). Noria Corporation.
- Gruver, D. R. (2005). Get control of your data trending. *Maintenance Technology*. Obtenido de <http://www.maintenancetechnology.com/2005>
- INAC. (2005). *Circular de Asesoramiento No. 43-50 y del Programa de Mantenimiento Preventivo por Condición (PMPC)*. Obtenido de [www.anac.gov.ar/anac/web/uploads/normativa/circ\\_as/ca-43-50-b.pdf](http://www.anac.gov.ar/anac/web/uploads/normativa/circ_as/ca-43-50-b.pdf)
- Macián, V., Tormos, B., Olmeda, P., & Montoro, L. (2003). Analytical approach to wear rate determination for internal combustion engine condition monitoring based on oil analysis. *Tribology International*, 36(10), 771–776.
- Poley, J. (2007, Enero 1). Know your limitations in evaluating data. *Tribology & Lubrication Technology*.
- Rende, L. (2005, Julio). Integrated wear particle analysis scheme for trunnion bearing oil. *Practicing Oil Analysis*.
- Thibault, R. (2005, Noviembre-Diciembre). Proactive maintenance practices through condition monitoring of used oils. *Lubricant & Fluid Power*, 28- 31.

- Thibault, R. (2006, Septiembre-Octubre). Introduction to the use of atomic emission spectroscopy as predictive maintenance tool. *Lubricant & Fluid Power*, 30-35.
- Toms, L. A. (1996). *Expert Systems, a decade of use for used-oil data interpretation*. Joint Oil Analysis Program Technical Support Center. Pensacola, Florida.
- U.S. Department of Defense. (2007). *JOAP. Joint Oil Analysis Program. Laboratory analytical methodology and equipment criteria (aeronautical)*. Volumen III. 7ta revisión. Washington, DC.
- U.S. Department of Defense. (2008). *Joint Oil Analysis Technical Support Center. (JOAP-TSC)- JOAP-TSC*. Washington, DC.
- Yurko, R. (2004). *Applying rotrode filter spectroscopy (RFS) and LaserNet Fines (LNF) technology to detect large wear particles of M50 alloy from J52 engine bearing failures*. Joint Oil Analysis Program International Condition Monitoring Conference. Pensacola, Florida.





## **CAPÍTULO 2**

# **MOTORES DE AVIACIÓN**

### **2.1 INTRODUCCIÓN**

Las aeronaves son máquinas que tienen la capacidad de sustentarse en el aire, debido a la acción dinámica que se origina por el desplazamiento de la misma en la masa de aire o bien por fuerzas aerostáticas (Oñate, 1991).

Jane (1969) señala que el primer vuelo exitoso fue precedido por siglos de sueños, estudio, especulación y experimentación. A comienzos del siglo XVI, Leonardo da Vinci analizó el vuelo de los pájaros y anticipó varios diseños que después resultaron realizables. Entre sus importantes contribuciones al desarrollo de la aviación se encuentra el tornillo aéreo o hélice y el paracaídas.

En todos los sistemas propulsores, la tracción es producida por el mismo procedimiento: tomando una masa de aire situada delante del avión y lanzándola hacia atrás a una velocidad superior a la que tenía. Este proceso produce una reacción que originará un movimiento hacia adelante en sistema propulsor. Esta fuerza, llamada fuerza de tracción, es la que impulsa a la aeronave.

## 2.2 AERONAVES, PLANTAS PROPULSORAS Y MOTORES DE AVIACIÓN

Entre 1890 y 1901 se realizaron numerosos experimentos con prototipos provistos de motor. El más importante fue el de Langley, que probó e hizo volar sin piloto un aeroplano, a un cuarto de escala de su tamaño real, en 1901 y 1903. Le llamó Aerodrome y fue la primera aeronave más pesada que el aire, provista de un motor de gasolina, que consiguió volar. El modelo a escala real se terminó en 1903 y realizó dos pruebas que acabaron en desgraciados accidentes (History of Aviation, nd).

Los logros conseguidos a lo largo del siglo XIX aportaron los fundamentos necesarios para el éxito de los hermanos Wright, pero los mayores avances se debieron a los esfuerzos de Chanute, Lilienthal y Langley a partir de 1885. En 1903 aún no se habían conseguido la estabilidad y el control necesarios para un vuelo prolongado, pero los conocimientos aerodinámicos, y sobre todo el éxito de los motores de gasolina, que sustituyeron a los más pesados de vapor, permitirían que la aviación evolucionara con rapidez (Gunston y Jane, 1997).

**El sistema propulsor**, en una aeronave, tiene la función de producir tracción en el aeroplano y se compone esencialmente del motor o motores y las instalaciones auxiliares. Así mismo, algunas plantas propulsoras tienen hélices que transforman la energía producida por el motor, originando la fuerza de tracción.

**Los Motores** utilizados en aviación son motores térmicos, es decir, máquinas que transforman la energía térmica producida por la combustión que se realiza en su interior, en energía mecánica.

### 2.2.1 MOTORES DE COMBUSTIÓN INTERNA (MCI)

En los motores de combustión interna, la energía mecánica se obtiene mediante la transformación de la energía térmica derivada de una combustión, la cual se produce en el interior del propio motor y en el seno del propio fluido, llamado fluido activo, que genera el movimiento de los órganos del motor (alternativos o rotativos). El fluido suele estar constituido por una mezcla de aire y un combustible gaseoso o líquido finamente pulverizado. Como consecuencia de la

combustión de esta mezcla, se generan variaciones de temperaturas (el fluido activo introduce calor en el motor en algunas fases del ciclo y extrae calor en otras), de volúmenes y de presión a partir de las cuales se obtiene trabajo (Van Basshuysen, 2004).

A este tipo de motores se les denomina de combustión interna, porque el proceso químico de combustión ocurre en el interior del motor y los gases, producto de este, al expandirse por el calor generado ejercen una fuerza mecánica.

Estos motores se clasifican en alternativos, rotativos y de chorro. A su vez, los motores alternativos, en los cuales el trabajo útil es ejecutado por partes en movimiento alternativo, se dividen, según el proceso de combustión, en motores de encendido por chispa (ciclo Otto), en donde la combustión se efectúa a volumen constante, y en motores de encendido por compresión (ciclo Diésel), en donde la combustión se efectúa a presión constante (U. S. Air Force, 1990).

A principios de la Primera Guerra Mundial se diseñó una clase particular de motores rotativos y radiales que se hizo muy popular: los motores radiales, que combinaban la simplicidad de enfriamiento por aire con grandes cilindradas. Ambas disposiciones tienen como desventaja que poseen áreas frontales muy grandes. Con el fin de aumentar la velocidad de desplazamiento de los aviones y mejorar su desempeño aerodinámico, con el paso del tiempo los diseños se orientaron a motores en línea (Taylor, 1990; Pratt y Whitney, nd).

Los factores más utilizados como base de comparación de los ciclos de combustión interna son: relación de compresión, presión máxima, calor suministrado, calor extraído y trabajo neto. Para comparar el funcionamiento de los ciclos Otto, Diésel y Dual es necesario fijar algunos de esos factores (Alonso, 2002).

La Tabla 2.1 muestra los principales tipos de motores de combustión interna que utilizan el aire atmosférico como comburente. A estos hay que añadir los motores de los cohetes, que utilizan mezclas sólidas de combustible y comburente, o bien oxígeno líquido como comburente e hidrazina, queroseno u otros como combustible.

CAPÍTULO 2

	TIPO	CICLO TERMODI NÁMICO	COMBUSTIBLES USUALES	PRINCIPALES APLICACIONES
<b>Alternativos</b>	De encendido por chispa de 4 tiempos	Otto	Gasolina, GLP, Metano	Automóviles, motocicletas, náutica, aeronáutica, pequeñas aplicaciones industriales
	De encendido por chispa de 2 tiempos	Otto	Mezcla de gasolina y aceite	Automóviles y motocicletas, náutica
	De encendido por compresión de 4 y 2 tiempos	Diésel, dual o Sabathé	Gasoil Gasoil	Vehículos industriales y agrícolas, instalaciones fijas, náutica, automóviles
<b>Rotativos</b>	Wankel	Otto	Gasolina	Automóviles y motocicletas
	Turbina de gas	Brayton	queroseno, Gasoil	Aeronáutica y náutica: Automóviles experimentales y de competición. Plantas de generación
	Motores a chorro (atmosféricos)	-	queroseno	Aeronáutica

Tabla 2.1. Tipos de motores y aplicaciones (U. S. Air Force, 1990)

### **2.2.2 MOTORES DE COMBUSTIÓN INTERNA EN AVIACIÓN**

Como ya se ha mencionado, los motores utilizados en aviación son motores térmicos, es decir, máquinas que transforman en energía mecánica, la energía térmica producida por la combustión que se realiza en su interior (Federal Aviation Administration, 2012).

Las aeronaves suelen llevar los motores colocados en perfecta simetría respecto a su eje longitudinal. Los monomotores tienen el motor unido al fuselaje o incluido en él, mientras que los polimotores llevan igual número en cada semi-ala. Es frecuente en los últimos tipos de polimotores a reacción, colocar los motores fuera de las alas, colgando de ellas. Esta disposición recibe el nombre "motores en góndola".

En la aviación básicamente se conocen 2 tipos de motores: Motores de Émbolo (también conocidos como motores a pistón) y Motores de Turbina a gas aeroderivadas.

Los motores de pistón de aviones (también llamados motores recíprocos, alternativos o convencionales) y los de automóviles, son fundamentalmente similares en principio y diseño. Ambos convierten en trabajo útil, la energía térmica de una mezcla de aire y combustible, por medio de un proceso de combustión interna. Ambos impulsan a los vehículos en los cuales van instalados.

Las diferencias más importantes entre los motores de combustión interna utilizados en la aviación y los que se utilizan en automóviles, son:

- Los motores de aviación tienen sistemas de encendido doble. Cada cilindro dispone de dos bujías y el motor dispone de dos magnetos. Una bujía proporciona energía a todos los cilindros pares y otra a los cilindros impares. De esta forma, si una bujía o un magneto se dañan, la otra bujía o el otro magneto siguen haciendo saltar la chispa que enciende el combustible en cada cilindro, tanto pares como impares.
- Los motores aeronáuticos están refrigerados por aire, lo cual disminuye el peso del motor al no incluir un radiador, y se evitan las fallas por pérdida de refrigerante.
- Los motores de aviación disponen de un control manual de mezcla que le permite al piloto ajustar la adecuada proporción de la mezcla de aire / combustible durante las distintas etapas

y altitudes en el despegue, ascenso, crucero, descenso y aterrizaje.

- Los motores de aviación a pistón constan básicamente de componentes comunes a otros tipos de motor de combustión interna: cilindros, pistones, bielas y cigüeñal. En el interior de cada cilindro, un pistón realiza un movimiento de arriba a abajo, movimiento que se transmite mediante una biela al cigüeñal, de forma que el movimiento rectilíneo del pistón se convierte en movimiento giratorio del cigüeñal. En la parte superior del cilindro se encuentran normalmente dos bujías, una o más válvulas de entrada o de admisión de la mezcla, y una o más válvulas de salida o de escape, las cuales se accionan por el movimiento del árbol de levas que está sincronizado con el cigüeñal. Cabe destacar que estos motores tienen 70 elementos fijos y más de 250 elementos móviles (U. S. Air Force, 1990).

En la Figura. 2.1 se muestra una imagen de los componentes básicos de un motor de combustión interna a gasolina.

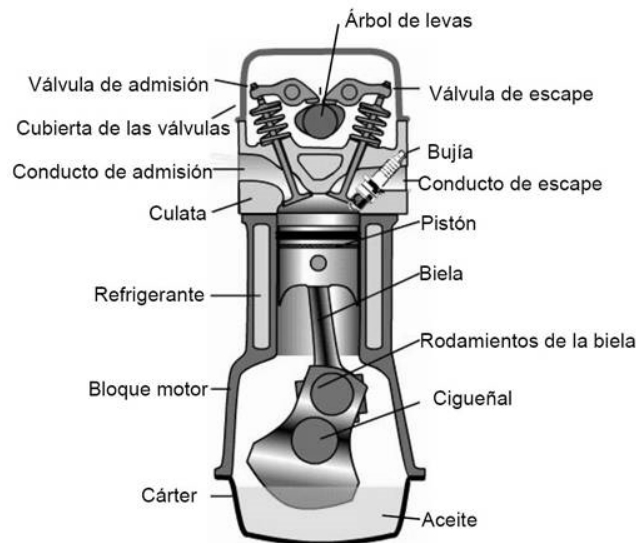


Figura 2.1. Componentes de un motor a gasolina (Carrie, 1999)

### 2.2.2.1 COMPONENTES BÁSICOS DE LOS MOTORES DE COMBUSTIÓN INTERNA

Los motores de combustión interna están conformados por los componentes que se describen a continuación, con el fin de facilitar la comprensión del funcionamiento de estos motores (Federal Aviation Administration, 2003).

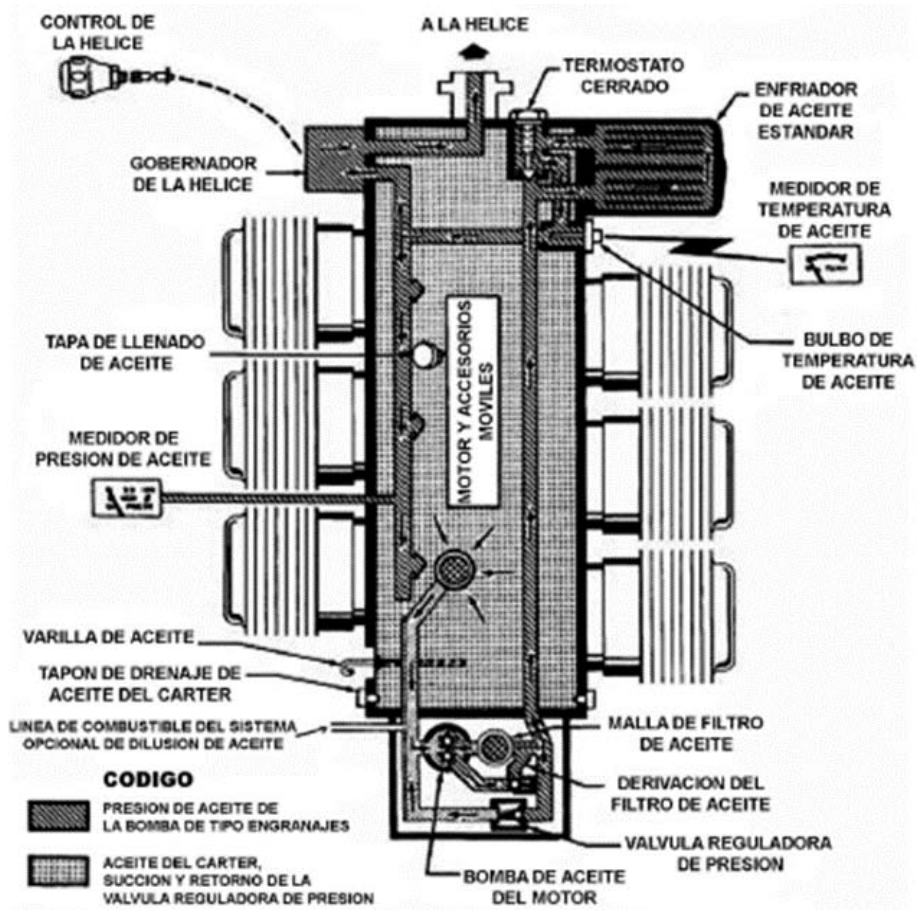


Figura 2.2. Esquema del sistema de lubricación de un motor Continental (Cessna Aircraft Company, 2000)

**Cilindro:**

Es la parte del motor en donde se produce la combustión y, junto al pistón, es el encargado de transformar en energía mecánica, la energía térmica resultante de la combustión.

Está constituida por dos partes principales, la cabeza o culata y el cuerpo del cilindro que usualmente se conoce como barril del cilindro (cylinder barrel). Debido a las altas temperaturas a las que está sometido, el cilindro posee en su parte externa aletas de refrigeración, siendo estas de mayor longitud en las zonas más calientes. Entre las funciones del cilindro está encerrar el fluido de trabajo, para lo cual soporta altas temperaturas y presiones, y de servir de guía al pistón soportando en el proceso cargas laterales importantes.



Figura 2.3. Cilindro de un Motor modelo IO-360 de Teledyne Continental Motors

Los cilindros suelen colocarse en línea, en combinaciones de 4 y 6 cilindros, o en “V” en combinaciones arreglos de 4, 6, 8 o 12 cilindros. Pueden ubicarse horizontales y opuestos, o en estrella.

El material más utilizado tradicionalmente en aviación ha sido el hierro fundido o acero, porque presenta buenas propiedades de lubricación, es resistente y fácil de trabajar.

Los cilindros han sufrido, con el avance tecnológico, cambios en la composición de sus recubrimientos internos:

Los cilindros originales de las empresas Teledyne Continental Motors y de la Textron Lycoming, se sometían internamente a procesos de



rectificación por bruñido, a algunos se les realizaba un tratamiento térmico y a otros se les recubría de cromo, y se instalaban en los motores, empleando anillos recubiertos con cromo o de hierro respectivamente. (Molera, 1991). En la actualidad aún operan una gran cantidad de motores de las décadas de los 60 y 70 con cilindros originales, rectificados y/o fabricados por ambas empresas y por Engine Components, Inc. y Superior Aircraft Co., cuyos cilindros de acero han sido sometidos a un tratamiento térmico conocido como nitruración cuyo nombre comercial es "Titan".

En 1987, la Engine Components sacó al mercado los cilindros con barriles recubiertos con cromo-cerámica, llamados comercialmente "CermiCrome" (Teledyne Continental, 2003; Engine Components Incorporated, 2007). Estos cilindros se retiraron del mercado en 1994 debido al problema ambiental que genera la fabricación de piezas recubiertas de cromo. Lo mismo sucedió con la empresa Certify Engine Unlimited (CEU) y sus cilindros *NuChrome* (Cook, 1996). En Venezuela aún se encuentran en operación cilindros de estas características y requieren obligatoriamente del uso de anillos de hierro.

Los nuevos cilindros existentes en el mercado, que sustituyen a los cromados, tienen sus barriles recubiertos con níquel-cerámica y son fabricados por la Engine Components, Inc. Su nombre comercial es CermiNil y se instalan con anillos de hierro (Engine Components, 2002).

Internamente los cilindros alojan tanto al pistón como a los anillos, que se mueven dentro del cilindro a través de la biela acoplada por el pasador del pistón como se muestra en la Figura 2.4.

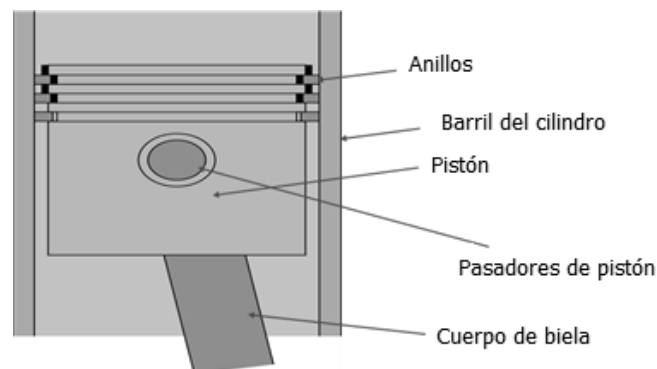


Figura 2.4. Piezas que componen la cámara de combustión de un cilindro (Carrie, 1999).

**Pistón:** Este componente debe deslizarse libremente dentro del cilindro y evitar que los gases se escapen y lleguen al cárter. También debe controlar la cantidad de aceite en las paredes del cilindro para mantener una buena lubricación, evitando un consumo excesivo de aceite. Dado que el peso del motor en un avión es un factor fundamental a considerar, los pistones se fabrican con aleaciones de aluminio y no de hierro fundido como es usual en otras aplicaciones (Teledyne Continental Aircraft Engine, 1999).

**Anillos:** Son componentes fabricados generalmente de hierro o de cromo, dependiendo de la naturaleza metálica interna de los cilindros. Los hay de 2 tipos: Los anillos superiores de compresión, y los anillos de la parte más baja, que controlan la cantidad de aceite.

**Pasadores de pistones:** Son fabricados en acero, ya que deben exhibir buena resistencia a la flexión e insertados al pistón y a la cabeza de la biela.

**Bielas:** Son varillas articuladas en un extremo al pistón, y en el otro extremo a la muñequilla del cigüeñal, que permiten la transformación del movimiento rectilíneo en rotativo. El material que se utiliza en su construcción es acero, para lograr una alta resistencia y confiabilidad.



Figura 2.5. Biela de Motor de Combustión Interna.

**Válvulas:** Las válvulas de admisión y de escape son las encargadas de recibir el aire para la combustión y evacuar los gases de combustión respectivamente. Las válvulas de escape están

expuestas, por tanto, a muy altas temperaturas (superiores a los 300°C). Se fabrican de una aleación resistente a base de cromo-níquel-molibdeno llamada "nimonic". Los vástagos se fabrican de cromo para mantener la resistencia mecánica a las altas temperaturas y a la corrosión, ya que la humedad y los gases favorecen la oxidación. Los cojinetes para el vástago de la válvula se fabrican con bronce y sirven como guías de las válvulas. El movimiento de apertura y cierre de las válvulas opera con la ayuda de levas montadas en la cabeza del cilindro. Estos componentes se aprecian en la Figura 2.6.

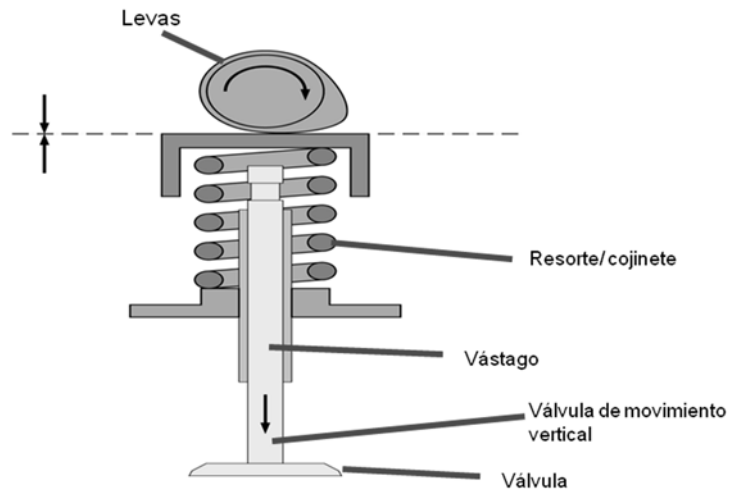


Figura 2.6. Piezas que componen una válvula de admisión y escape. Carrie (1999).

**Árbol de Levas:** Es un eje de acero que tiene distribuidas en su longitud un conjunto de levas o lóbulos que tienen como misión abrir y cerrar las válvulas. Va sincronizado con el cigüeñal, de tal forma que las válvulas se abren o se cierran en un momento exactamente establecido. Sobre él se apoyan los taquetes que son accionados cuando llega una leva que los empuja. Este movimiento de empuje es transmitido al balancín que con su movimiento de balanceo abre o cierra las válvulas. Cada válvula lleva un balancín que la abre o la cierra.



Figura 2.7. Árbol de levas Motor de Combustión Interna.

**Cigüeñal:** El cigüeñal recoge y transmite la potencia desarrollada por cada uno de los cilindros. Son hechos de aleaciones de acero y sometidos a un elevado grado de pulitura. En el cigüeñal se insertan rodamientos recubiertos de cobre sobre los cuales gira la manivela de la biela.



Figura 2.8. Cigüeñal de un Motor de Combustión Interna.

**Bomba de aceite:** Como la bomba de aceite es accionada por el motor, a mayor velocidad de giro de motor corresponderá mayor velocidad de giro de la bomba, lo que significa un mayor caudal de aceite y con ello una mayor presión. Para evitar los excesos de presión, las bombas de aceite utilizan una válvula de alivio de presión, que retorna el aceite sobrante al cárter. La presión de aceite generada por la bomba en motores Teledyne Continental Motors de amplio uso, tal como los modelos opuestos de cilindrada 470 o 520 es de 0,703 kg/cm<sup>2</sup> (10 lbf/in<sup>2</sup>) en motores en ralentí y de 2.11-4.22 kg/cm<sup>2</sup> (30-60 lbf/in<sup>2</sup>) para el vuelo (Teledyne Continental Aircraft Engine, 1999).

La bomba, accionada por el motor, toma el aceite del cárter y lo envía a presión al filtro y de allí a los componentes del motor a través de pasajes o conductos. El aceite regresa al cárter por gravedad. Existe una válvula reguladora de presión que sirve para mantener la presión constante y evitar excesos de presión. Si la presión se incrementa, la válvula se abre y envía el exceso de aceite al cárter. Al cesar la sobrepresión la válvula se cierra. Si el exceso de presión es a la salida de la bomba, la causa más usual es el taponamiento del filtro, por lo que se abriría la válvula de bypass de este último, permitiendo que el aceite circule sin filtración y manteniendo la presión del sistema.

**Filtración de aceite:** El filtro de aceite forma parte del circuito de engrase del motor. Este filtro permite limpiar el aceite filtrando los contaminantes, impurezas, etc. Para evitar que el sistema de lubricación pueda quedar bloqueado, en el caso de obstrucción del filtro de aceite, existe una válvula de derivación (bypass) que evita este filtro y pasa el aceite al circuito para evitar que el motor se quede sin lubricar. Los motores disponen de dos sistemas de filtración: un filtro de malla denominada "oil pressure screen" alojado en el cárter, cuya función es filtrar las partículas largas, y un filtro "full flow oil filter" para partículas de tamaño inferior a 15 micrómetros. El primero está situado en la línea de presión de succión y el otro, antes de la bomba de aceite.



Figura 2.9. Bomba de Aceite de Motor de Combustión Interna.

**Cárter:** Es la parte del motor que soporta al cigüeñal y constituye la estructura a la cual se unen los cilindros y demás componentes mecánicos. Además incorpora el anclaje del motor al bastidor. Se suelen fabricar de aleaciones de aluminio forjado o fundido y también de acero.

#### **Sistemas periféricos al motor:**

**Sistema de Alimentación:** Para funcionar, el motor necesita aire, combustible y chispa. El aire se hace llegar a los cilindros a través de un conjunto de tubos denominados Múltiple de Admisión. Para la emisión del combustible puede utilizarse un sistema de carburador o de inyección. El sistema de carburador es un componente del motor que tiene como misión mezclar el aire con el combustible para lanzarlo gasificado al interior de los cilindros. El sistema de inyección introduce el combustible ya dosificado en el cilindro, donde se produce la mezcla con la entrada de aire.

**Sistema de Encendido:** Produce una chispa eléctrica entre los electrodos de una bujía que enciende a su debido tiempo la mezcla de aire-combustible contenida dentro del cilindro.

**Sistema de Arranque:** Es el encargado de dar movimiento inicial al motor para que luego él siga su funcionamiento autónomo. Para dar este movimiento inicial se utiliza un motor eléctrico accionado desde la cabina del piloto, a través de un interruptor.

**Sistema de enfriamiento:** Este sistema extrae el calor de las partes calientes, manteniendo equilibrada, dentro de rangos permisibles, la

temperatura de funcionamiento del motor. De todo el calor generado en la combustión, solo una fracción es utilizada para producir trabajo útil. El resto debe ser disipado a través del escape con los gases de la combustión. Una fracción se transfiere al lubricante, el cual es enfriado (por aire) en el radiador de aceite (oil cooler).

Por otra parte, el aire que entra frontalmente a la aeronave se dirige al motor, principalmente a los cilindros, que a través de las aletas aumentan la tasa de enfriamiento al presentar mayor superficie de exposición según se observa en la Figura 2.10.

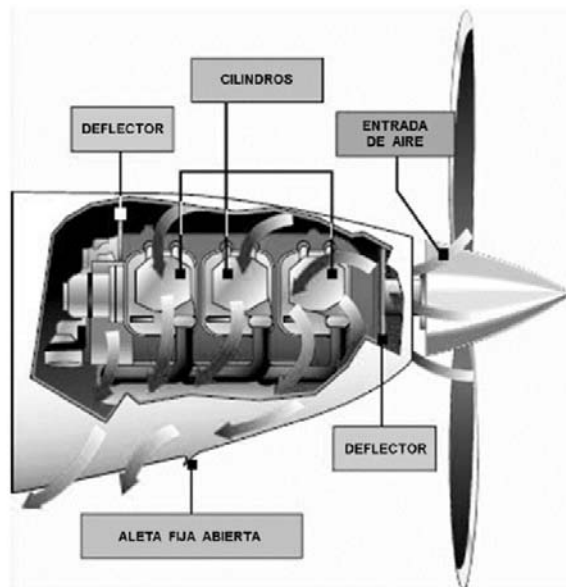


Figura 2.10: Enfriamiento por aire (Muñoz, 2011)

Las aeronaves con motores de baja cilindrada disponen de dispositivos adicionales de refrigeración conocidos como “cowl flaps” que permiten al piloto controlar el flujo de aire de refrigeración, abriéndolas o cerrándolas; abriéndolas especialmente en las etapas de despegue y aterrizaje, y cerrándolas en vuelo de crucero, ascensos y descensos. La operación del motor con alta potencia y baja velocidad incrementa la temperatura; por el contrario, con baja potencia y alta velocidad disminuye la temperatura.

**Sistema de Escape:** Dirige los gases resultantes de la combustión interna del motor hacia la atmósfera. Además disminuye el nivel de ruido generado por los gases quemados al salir a la atmósfera. Este

sistema está constituido por un conjunto de tubos múltiples de escape.

### 2.2.3 MOTORES CONVENCIONALES DE AVIACIÓN

Los motores convencionales más usados en aviación son los de marca Lycoming y Continental. Los motores Lycoming se pueden identificar a simple vista por su color gris y algunas pocas veces, por el color azul. Los motores Continental se identifican porque son pintados con color dorado.

Cada uno de estos fabricantes tiene una gran variedad de modelos, por lo que se requiere de un código de identificación.

El modelo del motor está formado por 3 partes. La primera parte es un conjunto de letras que indican algunas características del motor, la segunda parte la constituye un número que indica la cilindrada del motor en pulgadas cúbicas, y la tercera parte pueden ser letras y números que indican los cambios a que ha sido sometido el modelo original, para obtener así un nuevo modelo. A continuación se muestra el significado y la colocación de estas 3 partes:

Por ejemplo, un motor Lycoming GSIO-540-AIA es un motor con sistema de inyección, caja reductora, supercargado y de cilindros opuestos, con una cilindrada de 8849 cm<sup>3</sup> (540 in<sup>3</sup>) y es un modelo que ha tenido cambios subsecuentes en algunos de sus componentes.

Para identificar plenamente un motor, además del modelo, se necesita conocer su número de serie (S/N). Este número se le coloca a todos los motores que salen de fábrica y sirve para identificar plenamente un motor en particular.

<b>R</b>	Motor radial
<b>T</b>	Turbocargado
<b>V</b>	Instalación vertical
<b>I</b>	Sistema de inyección
<b>G</b>	Caja reductora



<b>S</b>	Supercargado
<b>O</b>	Cilindros opuestos
<b>L</b>	Giro izquierdo
<b>0</b>	Desplazamiento en pulgadas cúbicas (cilindrada)
<b>AIA</b>	Cambios con relación a un modelo original

Tabla 2.2. Codificación de un motor de aviación (U. S. Air Force, 1990)

### 2.3 MOTORES A TURBINAS A GAS

La Turbina es un motor rotativo que convierte en energía mecánica la energía de una corriente de agua, vapor de agua o gas. El elemento básico de la turbina es la rueda o rotor, que cuenta con palas, hélices, cuchillas o cubos colocados alrededor de su circunferencia, de tal forma que el fluido en movimiento produce una fuerza tangencial que impulsa la rueda y la hace girar. Esta energía mecánica se transmite a través de un eje y hace posible el movimiento de una máquina, un compresor, un generador eléctrico o una hélice.

Existen turbinas para un amplio número de aplicaciones. Un ejemplo son las turbinas hidráulicas, que son las más antiguas y utilizan agua como fluido de trabajo. Un uso típico de la turbina hidráulica es la generación de energía eléctrica, bien sea en centrales de pasada o en centrales de embalse.

En las turbinas a vapor el fluido de trabajo es normalmente el vapor de agua, aunque también se han fabricado para utilizar otro vapor de trabajo (por ejemplo, mercurio o propano). La turbina a vapor típicamente se usa en centrales térmicas de generación eléctrica, que son sistemas de combustión externa (el calor se usa para calentar el fluido de trabajo de forma indirecta en una caldera).

Las turbinas a gas de combustión interna son de más reciente diseño. Si bien hay intentos de fabricarlas a inicios del siglo XX, el primer ensayo exitoso se remonta a 1937. Difieren de las anteriores, dado que la combustión se realiza *dentro* de la máquina. Por lo tanto, el fluido de trabajo son gases de combustión (de allí su nombre). Una

## CAPÍTULO 2

Turbina a gas es una máquina de calor, o una máquina que transforma energía calórica en energía mecánica. Esta conversión se realiza mediante la combustión de una combinación de combustible y el oxígeno del aire. De esta forma, la energía química potencial del combustible es convertida en energía de calor mediante la combustión y es finalmente convertida en energía mecánica al pasar los gases de la combustión por las aspas de la turbina. La eficiencia de una turbina a gas, es decir, el porcentaje de entrada de energía convertida a energía mecánica, varía entre el 25-40%. El porcentaje remanente de energía escapa con los gases de la combustión. En turbinas estacionarias, la eficiencia puede ser mejorada hasta alrededor de 55% pasando estos gases de la combustión por una caldera para ser convertida en energía mecánica mediante una turbina de vapor (Boyce, 2006).

En la aviación comercial se usan tres tipos de turbinas a gas para los sistemas de propulsión, dependiendo de la altitud y velocidad que requiera la aeronave: turbo pro/hélice, turbo jet y turbo fan.

Al motor turbo jet también conocido como turbo reactor, se le añade una tobera de salida para canalizar los gases de escape, de modo que salgan con gran velocidad.

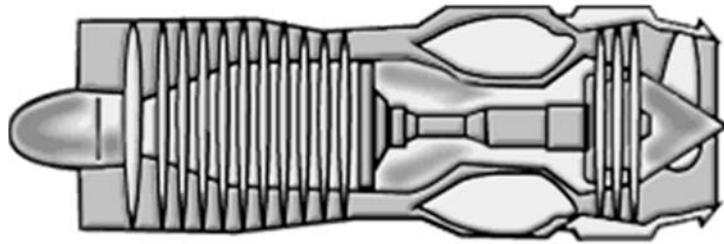


Figura 2.11. Imagen de un motor turbo reactor/ turbo jet (Bellis, nd)

Al turbo hélice o turbo pro, se le añade una tobera para canalizar los gases de escape y también una hélice acoplada mecánicamente al eje del motor.

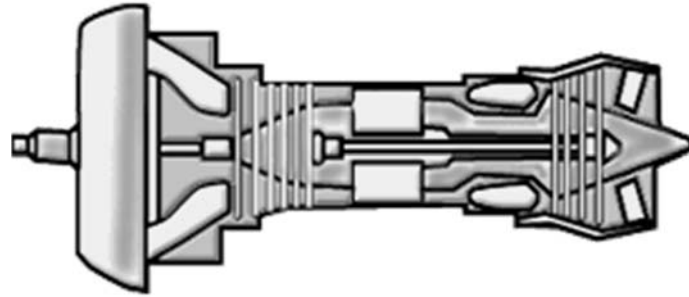


Figura 2.12. Imagen de un motor turbo hélice/ turbo pro (Bellis, nd)

El motor turbo fan o de doble flujo tiene dos flujos de aire, el que pasa por el motor y cuyos gases de escape son canalizados a la tobera de salida, denominado flujo primario, y el aire de flujo secundario, que atraviesa una o más ruedas de un gran compresor y es conducido al exterior sin pasar por el motor (Oñate, 1991).

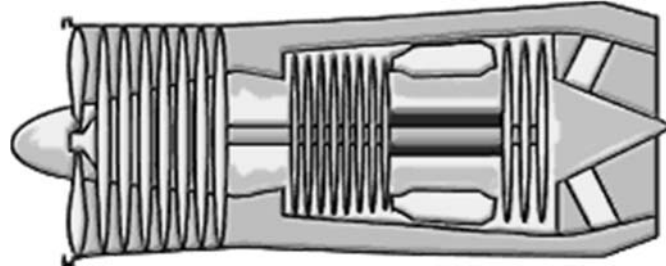


Figura 2.13. Imagen de un motor turbo fan (Bellis, nd)

### 2.3.1 COMPONENTES BÁSICOS DE UNA TURBINA A GAS

Los componentes principales de una turbina a gas son los componentes del rotor el cual consta del compresor y las ruedas de turbina y los componentes estacionarios que son las carcasas, las toberas y los componentes de combustión (Cuesta, 2007).

**Compresor:** El compresor en una turbina a gas no es un simple ventilador sino un componente mucho más sofisticado. Existen dos tipos en uso actualmente: uno construido para flujo axial y uno construido para flujo centrífugo. El compresor de flujo axial es más

eficiente, de más fácil diseño para proporciones de alta presión y es la selección más común para las turbinas a gas.

Si bien la función del compresor de flujo axial es suministrar aire de alta presión a las cámaras de combustión para la producción de gases calientes, necesarios para operar la turbina, también sirve como una fuente de enfriamiento de aire para las toberas de la turbina, las ruedas de turbina, las piezas de transición y otras porciones del espacio recorrido por los gases calientes, ya que solo una porción de su salida se utiliza para la combustión.

Un compresor de flujo axial consiste en uno o más rotores que llevan hojas de seccionamiento aerodinámico (álabes) y están montados entre rolineras en la carcasa. Las secciones aerodinámicas llamadas aspas del estator están también montadas en la carcasa. Dado que el aumento de presión a través de cada hoja es pequeño, los compresores son unidades de multietapa, que consisten en filas de hojas rotatorias separadas por filas estacionarias de aspas del estator, que incrementan la presión a medida que el volumen del aire disminuye por la compresión, como se observa en la Figura 2.14.

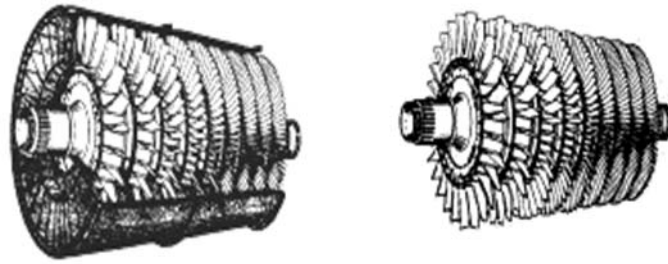


Figura 2.14. Compresores axiales de turbinas a gas (Cuesta, 2007)

**La turbina de potencia:** La turbina provee energía para mover el compresor y para generar una salida mecánica útil. Esto se realiza mediante la extracción de la energía de los gases calientes liberados de las cámaras de combustión y de la expansión de estos a una presión menor y a una temperatura más baja. Como la turbina opera a altas velocidades, está expuesta a grandes fuerzas centrífugas y al estrés del calor derivado de la combustión de gas.

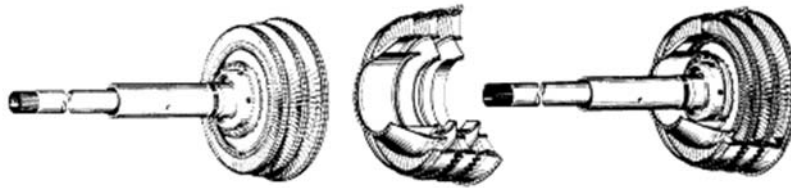


Figura 2.15. Turbina a Gas (Cuesta, 2007)

Existen dos tipos de turbinas: las de flujo centrífugo y las de flujo axial, pero, dado que sólo las de flujo axial se utilizan comercialmente, solo estas últimas serán tratadas aquí. (Figura 2.15). Las turbinas de flujo axial normalmente consisten en diferentes fases, con filas de aspas estacionarias, seguidas por filas de aspas (hojas) móviles. Las aspas guías están montadas en la carcasa de la turbina, mientras que las aspas móviles están montadas en los discos de la turbina por medio de calzas tipo cola de paloma. Para prevenir que los gases calientes escapen alrededor de las fases, existen sellos que salvaguardan los ejes y los rodamientos de esos gases calientes de la combustión. Los sellos se enfrían frecuentemente con aire purgado de las fases del compresor, y este aire es guiado a lo largo de los discos de la turbina para enfriarlos y prevenir el calor conductivo a través de ellos, que pueda alcanzar al eje o a los engranajes.

**Toberas:** Las toberas tienen a su cargo la labor muy importante de convertir el calor y la energía de presión de los gases calientes producidos durante la combustión, en energía cinética a alta velocidad, que se envía hacia los alabes de la turbina según se muestra en la Figura 2.16.

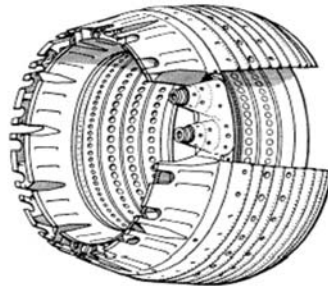


Figura 2.16. Tobera de una Turbina Axial (Cuesta, 2007)

**Sistemas periféricos o auxiliares de una turbina a gas:** En general, los sistemas auxiliares son necesarios para suministrar ciertos fluidos a las turbinas y generadores. El término “fluidos” incluye tanto líquidos como gases. Fluidos como combustibles, lubricantes, líquidos refrigerantes, fluidos hidráulicos de alta presión, etc. son necesarios para arrancar y operar la unidad de manera segura (Rivas, 2012).

**Sistema de Lubricación:** Diversos autores y fabricantes de turbinas (Pratt y Whiney, 1980; Roll Royce, 1998a; Roll Royce, 1998b; Bell Helicopter, 2001; Honeywell, 2001; United Turbine Corp, 2002; Cuesta, 2007; Rivas, 2012) han descrito el sistema de lubricación de motores a turbina en aviación.

El propósito principal de este sistema es el de proveer una lubricación adecuada a los componentes de la turbina a gas.

Como se hizo referencia previamente, los motores alternativos o a pistón, tienen abundancia de piezas en movimiento, y su sistema de lubricación absorbe mucho calor de las paredes del cilindro y de la parte inferior de los pistones (émbolos). Por esta razón, tienen un alto régimen de consumo de aceite.

En las turbinas a gas y más específicamente, para aplicaciones aeronáuticas, no existen tantas piezas móviles como en los motores a pistón. Las piezas móviles en este tipo de turbinas se reducen básicamente a los ejes, sus rodamientos y los engranajes de las cajas de accesorios, en los cuales el lubricante es el encargado de eliminar el calor y mantener las piezas bajo régimen de lubricación hidrodinámica gracias a la acción de las bombas principales y recuperadoras.

El sistema de lubricación en este tipo de turbinas debe absorber una gran cantidad de calor, la mayoría del cual proviene de los cojinetes del eje de turbina. Para lograr la absorción eficiente del calor, el aceite circula a través del motor a un alto régimen de flujo, varias veces por minuto. Es importante destacar que en estos equipos, el lubricante no está en contacto con la cámara de combustión, denominada sección caliente, y las pocas posibles fugas de aceite solo son posibles a través de los sellos de los ejes del compresor o de la turbina y de los sistemas de presurización. Las fugas por el escape son muy escasas. Existen algunos modelos de turbinas que presentan altas tasas de consumo de aceite y, por tanto, la

renovación frecuente de aceite virgen es consecuencia de cambios de aceite requeridos por condición y no por tiempo calendario (Cuesta, 2007).

Los principales componentes del sistema de lubricación son:

- **Tanque o cárter de aceite:** Está montado sobre el motor o próximo a él. Dispone de un tapón de llenado hermético y un espacio de expansión del 10% de su capacidad y está diseñado de forma tal que no pueda llenarse de aceite el espacio de expansión. Rivas (2012) señala que el aceite devuelto a este depósito por medio de las bombas de recuperación contiene una gran cantidad de aire, y entra en el depósito a través del desaireador, situado en la entrada del retorno de aceite, donde es arremolinado para que libere tanto aire como sea posible. Este aire se usa para presurizar el depósito y asegurar un suministro positivo de aceite a la entrada de la bomba principal, evitando la cavitación de la bomba.
- **Bombas de aceite:** Las bombas de aceite usadas en el sistema de lubricación del motor de turbina son todas bombas de desplazamiento positivo, porque mueven una cantidad específica de aceite cada vez que giran. Estas bombas tienen dos funciones básicas en un motor de turbina a gas: las bombas de presión producen presión de aceite para lubricar los cojinetes y engranajes, y las bombas de recuperación recogen el aceite después de que este ha realizado sus funciones y lo devuelven al depósito. En general, el aceite presurizado circula desde el tanque de aceite al sistema de lubricación del motor, impulsado por la bomba de tipo engranaje que se encuentra dentro del tanque de aceite, en un punto bajo. La bomba de presión se compone de dos engranajes dentro de una carcasa de magnesio, está atornillada a la cara frontal del diafragma de la caja de accesorios y es movida a través de este por un eje de engranaje. La carcasa provee el alojamiento del filtro y de la válvula de alivio según se observa en la Figura 2.17 (Cuesta, 2007).



Figura 2.17. Bomba de aceite de engranajes (Cuesta, 2007)

- **Radiadores de aceite o Intercambiador de calor (Oil cooler):** El sistema de lubricación de un motor de turbina de gas recoge una gran cantidad de calor, especialmente de los rodamientos del eje de turbina. Este calor debe ser evacuado permanentemente. Los radiadores de las turbinas aeronáuticas son del tipo aceite/combustible, en los cuales el aceite transfiere el calor al combustible, precalentándolo para evitar la formación de cristales de hielo. El sistema posee dos válvulas: una de presurización, para evitar que el aceite se devuelva al motor cuando se detiene la aeronave, especialmente en turbinas a hélice, en las cuales la hélice continúa girando por efecto del aire. La otra es una válvula unidireccional a la salida del calentador que evita el flujo reverso. Un termostato dentro del calentador regula la temperatura del combustible entre rangos definidos en los diseños, dejándolo pasar aceite por el radiador o dirigiéndolo directamente al exterior según se observa en la Figura 2.18. Cuando el aceite está caliente, la válvula termostática está cerrada y el aceite es forzado a pasar por el radiador, donde cede parte del calor al combustible. Cuando el aceite está frío, la válvula termostática se abre y el aceite pasa directamente sin circular por el radiador.



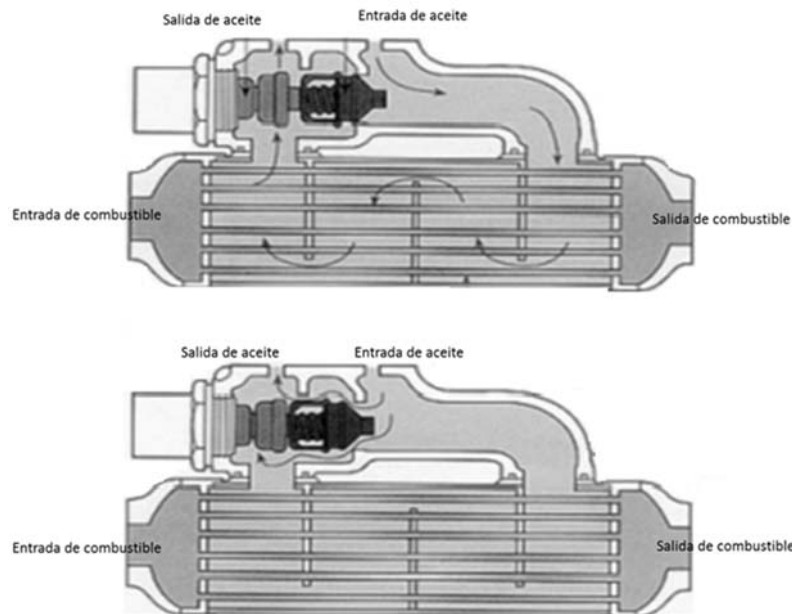


Figura 2.18. Radiador aceite / combustible (Rivas, 2012)

- **Filtros de aceite:** Es de suma importancia que el aceite en circulación se mantenga lo más limpio posible, dado que las tolerancias de las piezas que conforman el sistema pueden ser muy pequeñas y, por lo tanto, las películas lubricantes pueden llegar a ser del orden de micrómetros. El filtro de aceite se instala a la salida de la bomba de presión. Algunos rodamientos de rodillo disponen de filtros adicionales de menos de 5 micrómetros de porosidad, para la adecuada pulverización del aceite a través de las boquillas inyectoras.

El conjunto comprende una carcasa donde se aloja el elemento del filtro, una válvula de derivación (bypass valve), y otra válvula unidireccional (check valve). Los filtros suelen tener una vida límite de 1000 horas en algunos modelos, mientras que los filtros desechables tienen una duración de 50 a 100 horas. El aceite a presión circula a través de la válvula unidireccional y a través del elemento filtrante antes de dirigirse hacia el sistema del motor a través de agujeros existentes en la carcasa, dejando cualquier partícula contaminante en la parte exterior del filtro.

La válvula unidireccional evita que cuando el motor esté parado, el aceite fluya por gravedad hacia el motor y ayuda a que se pueda cambiar el filtro sin necesidad de drenar el aceite del tanque. La válvula de derivación (bypass) provee un pasaje alternativo en caso de que el filtro quede bloqueado y, en ese caso, el aceite pasa filtrado solamente por la malla metálica, de agujeros más grandes. La tasa de retención del filtro de aceite se mide en micrómetros y depende del tipo de filtro empleado, con una eficiencia de un 95%. Los tres tipos de filtros más usados en los sistemas de lubricación de los motores de turbina de gas son: los filtros de malla de alambre, que tienen una tasa de retención de partículas de 40 micrómetros; los filtros de discos y los filtros de fibra plegada, que retienen partículas superiores a los 10 o 15 micrómetros.

Todos los filtros de aceite de los motores de turbina a gas han sido diseñados para permitir el paso de aceite, aunque el elemento filtrante este medianamente obstruido.

Ante una obstrucción severa, se abre la válvula de bypass, activándose una alerta en la cabina de la aeronave para que se tomen las acciones de mantenimiento pertinentes (Figura 2.19).

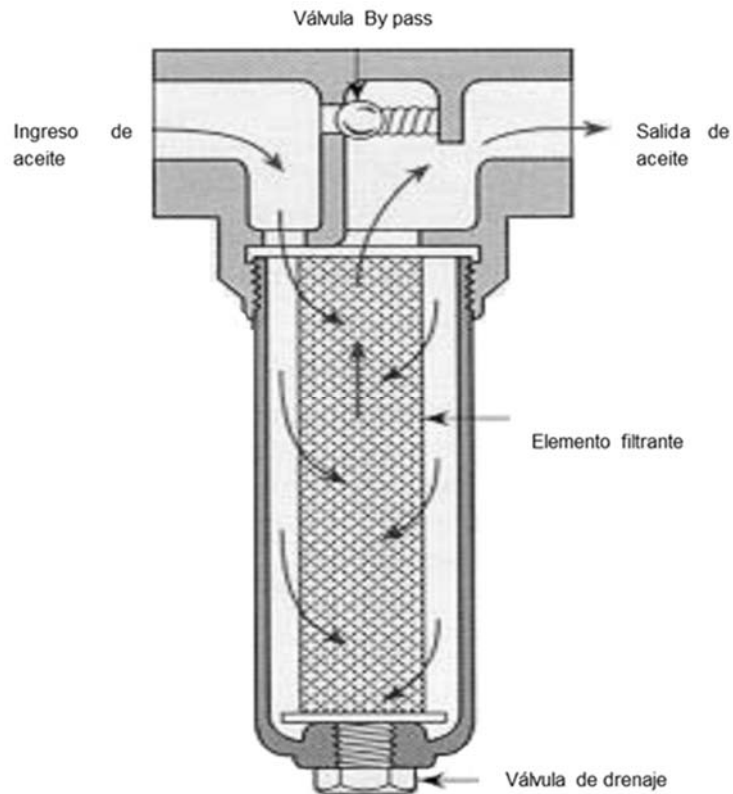


Figura 2.19. Filtro de malla con válvula by pass (Rivas, 2012)

- **Detector de Partículas:** Los detectores magnéticos de partículas, conocidos como chip detector, están instalados en los sistemas de recuperación de muchas turbinas, a fin de retener partículas ferromagnéticas, desde micropartículas (borra) hasta partículas largas, y evitar su circulación por el sistema.
- **Sistema de ventilación:** El aceite recogido por las bombas recuperadoras provenientes de los rodamientos, contiene una gran cantidad de aire. El aceite se devuelve al cárter y el aire va al exterior, separados por el desaireador, el cual está formado por un impeler centrífugo que hace girar la mezcla de aceite y aire, enviando el aire al exterior y el aceite al depósito o cárter. El aire libre de aceite fluye al exterior por las líneas de ventilación. La eficiencia de este sistema no es del 100 %,

por lo que un cierto porcentaje de aceite es arrastrado por el aire, y por tanto deberá ser repuesto frecuentemente.

Es importante señalar que la lubricación de los rodamientos y las cajas de engranajes se lleva a cabo con una mezcla de aire y aceite. El aire incluido tiene como función mantener la misma presión que tiene el aire situado por encima del depósito de aceite, lo cual se logra con la válvula de presurización, que también ventila el aire en el depósito de aceite, asegurando además, el flujo positivo de aceite. Si la presión sube demasiado, esta válvula se separa de su asiento y ventila el aire en exceso. La operación de aeronaves en zonas con contaminación ambiental, trae como consecuencia el ingreso de material abrasivo al sistema de lubricación, requiriendo aumentar las frecuencias de mantenimiento.

### 2.4 REFERENCIAS DEL CAPÍTULO

- Alonso J. M. (2002). *Motores*. 10ª ed. España: Ed. Paraninfo.
- Bell Helicopter Textron, Inc. (2001). *Manual del estudiante. Bell 412 series*. Fort Worth. EE.UU.
- Bellis, M. (nd) Different types of Jet Engines. Obtenido de [http://inventors.about.com/od/jstartinventions/ss/jet\\_engine.htm](http://inventors.about.com/od/jstartinventions/ss/jet_engine.htm)
- Boyce, M. P. (2006). *Gas turbine engineering handbook*. (3er. ed.). Elsevier.
- Carrie, G. (1999). *Principios de Lubricación*. Lubricantes Venoco Internacional LVICA. Venezuela
- Cessna Aircraft Company. (2000). *Manual de Servicio, serie 200*. Kansas, EE UU.
- Cook, M. (1996). More than a five-cent solution to cylinder distress. *AOPA Pilot Magazine*, 39(4). Obtenido de: [http://www.aopa.org/News-and-Video/All-News/1996/April/1/Airframe-and-Powerplant-\(2\).aspx](http://www.aopa.org/News-and-Video/All-News/1996/April/1/Airframe-and-Powerplant-(2).aspx)
- Cuesta, M. (2007). *Motores de Reacción. Tecnología y operación de vuelo*. 7ª ed. España: Ed. Paraninfo
- Engine Components Incorporated. ECI. (2007). Engine break in instructions and oil Management. M101 (Rev.2, 10-09-2007).

- Engine Components. (2002). Inc. *Cylinder Head Inspection*. SB N°: 02-9. San Antonio. Texas. EE.UU.
- Federal Aviation Administration. (2003). Department of Transportation. Pilot's Handbook of Aeronautical Knowledge. Flight Standards Service.
- Federal Aviation Administration. (2012). Department of Transportation. *Flight Standards Service. Lubrication and Cooling Systems. Aviation Maintenance Technician Handbook—Powerplant*. (FAA-H-8083-32). Volume 2. Chapter 6.
- Gunston, B., & Jane, F. T. (1997). *Jane's fighting aircraft of War II*. Paul Jackson, Editor.
- History of Aviation. (nd). Obtenido el 31 mayo 2013, de [http://www.globalaircraft.org/history\\_of\\_aviation.htm](http://www.globalaircraft.org/history_of_aviation.htm).
- Honeywell. (2001). *Estudy guide TPE-331 ENGINES*. Arizona. EE.UU.
- Jane, F. T. (1969). *Jane's All the World's Aircraft*. Ed. David and Charles Publishers.
- Molera, P. (1991). *Tratamientos térmicos de los metales*. España: Ed. Marcombo.
- Muñoz, J. (2011). Sistema de enfriamiento. Obtenido de <http://sistemasdelaaeronave.blogspot.com/2011/02/sistema-de-enfriamiento.html>
- Oñate, E. (1991). *Las aeronaves y sus materiales*. España: Ed. Paraninfo.
- Pratt & Whiney of Canada. (1980). *Specific Operating Instructions PT6T-6 Part N° 3024841. Setion 6*. Lubrication Systems.
- Pratt & Whitney. (nd) R-2800 Double Wasp. Obtenido de [http://www.pw.utc.com/R2800\\_Double\\_Wasp\\_Engine](http://www.pw.utc.com/R2800_Double_Wasp_Engine)
- Rivas, A. G. (2012). Motores a turbinas a gas. Obtenido de [aerobib.aero.upm.es/cst/bibliografia/E1.pdf](http://aerobib.aero.upm.es/cst/bibliografia/E1.pdf)
- Roll Royce, (1998a). *M250 - C20 Serie de Operación y Mantenimiento*. Sección 113. Roll Royce. England
- Roll Royce, (1998b). *The jet engine. The Technical Publications Department*. section 8. Roll Royce. England.

## CAPÍTULO 2

- Taylor, M. J. (1990). *Jane's Fighting Aircraft of World War I*. Studio Editions.
- Teledyne Continental Aircraft Engine. (1999). *Cylinder Bore and Piston Fit Specifications*. SID97-4C.
- Teledyne Continental Aircraft Engine. (2003). *Differential Pressure Test and Borescope Inspection Procedures for Cylinders*. SB03-3. Marc E. Cook
- U. S. Air Force. (1990). *Curso de motores de combustión interna*. Albrook Airforce Base, Canal Zone.
- United Turbine Corp. (2002). *Manual de entrenamiento. Curso descriptivo y análisis de fallas para PT6*. Miami. EE. UU.
- Van Basshuysen, R. (2004). *Internal combustion engine handbook - basics, components, systems and perspectives*. Society of Automotive Engineers.

## CAPÍTULO 3

# TRIBOLOGÍA Y MANTENIMIENTO

### 3.1 INTRODUCCIÓN

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

Se denomina lubricante a la sustancia que se interpone entre dos superficies en movimiento relativo, a fin de disminuir la fricción y, en consecuencia, el desgaste. Si bien esta es la función principal de un lubricante, no es la única. También debe cumplir las funciones de evacuar calor y contaminantes, servir de sello y reducir el consumo de energía.

El lubricante puede estar en estado sólido, semifluido o fluido, dependiendo de la velocidad y carga de las piezas a lubricar. En ocasiones se utiliza en estado gaseoso, como es el caso de los grandes telescopios. Generalmente los lubricantes están compuestos de una base más un grupo de aditivos cuyas funciones son las de mejorar, impartir o suprimir una propiedad del lubricante base, ayudando a mejorar su comportamiento y a extender la vida útil del lubricante.

La lubricación fluida o hidrodinámica es aquella en la cual existe una separación total de las rugosidades de las superficies, lo cual reduce la probabilidad de que se presente fricción y desgaste adhesivo, siendo remplazado por la fricción fluida originada por la fricción de las moléculas del lubricante (Tormos, 2002).

En este capítulo se revisarán aspectos claves de la tribología, que estudia la interrelación entre fricción, desgaste y lubricación durante el contacto de superficies sólidas en movimiento. Basa su importancia en su potencial para economizar los recursos materiales energéticos, incrementa la vida útil de las máquinas, disminuye las pérdidas por fricción y desgaste (Albarracín, 2003).

### 3.2 LA TRIBOLOGÍA

El término Tribología fue introducido por Peter Jost en 1964, procede, como ya se ha dicho, del término (*Tribus* - fricción, *logos* - tratado) y fue relacionado en principio solo con la fricción.

La definición actualmente más aceptada de la Tribología indica que es la ciencia y la tecnología de los sistemas en movimiento y en contacto mutuo y comprende: fricción, lubricación y desgaste. Estudia aspectos relacionados con la ingeniería, la física, la química, la metalurgia, la filosofía, etc., por lo que se considera una ciencia interdisciplinaria. Todo lo que se mueve forma parte de un sistema tribológico, en el que pueden intervenir dos o más sólidos, además sólidos y líquidos, así como también sólidos y gases (Benlloch, 1997).

La aplicación de los conceptos básicos de la Tribología y del Mantenimiento permite diagnosticar, predecir y prevenir fallas internas que puedan disminuir la vida útil de las máquinas. La unión de estos conceptos se aplica para diseñar programas de “tribología aplicada”, que consisten en planificar el análisis de los aceites de motor, mediante la toma de muestras y la monitorización y control periódico de su condición química y física. Estos programas permiten minimizar los mantenimientos preventivos de rutina para convertirlos en mantenimientos preventivos por condición o predictivos-proactivos. También contribuyen al estudio de las causas y efectos de la ocurrencia de una falla mecánica, ya que cada muestra de aceite usado contiene prácticamente todos los factores significativos



que reflejan la condición real del lubricante y del sistema de integridad mecánica.

Camero (2004) plantea que el mantenimiento predictivo consiste en estudiar la evolución temporal de ciertos parámetros y asociarlos a la evolución de una avería que pueda conducir a fallas, para así determinar en qué período de tiempo esa falla va a tomar una relevancia importante y, permitir planificar todas las intervenciones con el tiempo suficiente, para que esa falla no tenga consecuencias graves.

### **3.2.1 FRICCIÓN**

La fricción se define como la fuerza que se opone al movimiento de una superficie sobre otra. La fricción puede ser externa o interna, entendiéndose como fricción externa la que ocurre entre diferentes cuerpos, mientras que la fricción interna ocurre entre partículas del mismo cuerpo.

Existen tres tipos de fricción externa: por deslizamiento, por rodamiento y por rotación.

#### **Estados de fricción**

Existen estados para la fricción: uno de ellos es la fricción metal-metal, esta se debe a la rotura de la película límite del lubricante sobre la superficie, así como por el agotamiento de los aditivos antidesgaste, dejando de esta forma a la pieza expuesta a la fricción.

Sin embargo existen casos en que la fricción metal-metal no se debe evitar, ya que resulta necesario que exista un contacto entre las piezas que permitan, por ejemplo, el rodamiento de una pieza o equipo.

Otro estado de fricción es la fluida, que se encuentra constituida al menos por tres elementos, uno de los cuales tiene propiedades líquidas. En la fricción fluida debe existir un lubricante que separe las superficies de los elementos sólidos.

La fricción hidrodinámica se obtiene del movimiento relativo que se produce entre dos superficies en contacto, cuando se encuentran sometidas a ciertas condiciones de velocidad y carga. Cuando el

sistema gira a bajas velocidades pero soporta altas cargas, se produce la fricción hidrostática.

Existen casos en los que pueden presentarse, simultáneamente, por lo menos dos estados de fricción en el sistema tribológico. Esta condición es conocida como fricción mixta.

### **Factores que promueven la Fricción**

Albarracín (2003) señala que los factores que promueven la fricción, son:

- Carga: dependiendo del peso de la carga, la fricción entre las superficies puede aumentar. La carga es un factor que no se puede controlar porque es parte de todo mecanismo.
- Naturaleza de los materiales: la fricción puede ser mayor o menor entre los cuerpos, dependiendo de la estructura molecular de los mismos.
- Acabado superficial: el acabado superficial de los materiales afecta la fricción entre ellos. Cuanto más rugosas sean las superficies, mayor será la fricción entre ellas.

La fricción trae como consecuencia el desgaste de los equipos, producto de la mala interacción entre las superficies, provocando una pérdida de potencia que puede ocasionar la parada de los equipos, la disminución de su vida útil y la necesidad de cambiar frecuentemente las partes de los mismos (ASM, 1992).

La forma más eficiente de reducir la fricción entre las superficies es interponiendo un lubricante entre ellas.

### **3.2.2. DESGASTE**

El desgaste es el resultado de la fricción metal-metal entre las superficies del sistema. Se define como el deterioro que sufren las superficies debido a la interacción de las mismas. El desgaste puede llegar a ser crítico, comprometiendo la integridad del equipo y de sus piezas (Esteban, 1991).

**Tipos de desgaste:** Existen factores externos que pueden ocasionar el desgaste de una pieza o equipo, sin que este desgaste se relacione con el tipo de lubricante utilizado. Estos factores pueden deberse a una contaminación externa o el empleo de materiales de fabricación inadecuados para las condiciones de operación de los equipos.

Albarracín (2003) señala que existen 7 tipos de desgaste que pueden producirse en un equipo:

- **Desgaste adhesivo:** este tipo de desgaste suele ocurrir siempre que el equipo arranca o se detiene, debido a la ausencia de la película límite. La carencia de la película límite puede deberse al agotamiento de los aditivos antidesgaste presentes en el aceite. Este tipo de desgaste no puede eliminarse, pero si puede reducirse mediante la utilización de aceites con características óptimas de película límite.

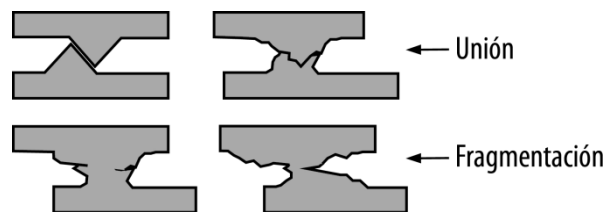


Figura 3.1. Desgaste adhesivo (Scott, 2008)

- **Desgaste abrasivo:** es ocasionado por la presencia de partículas extrañas entre las superficies en movimiento, de igual o mayor dureza que los materiales que componen estas superficies. Estas partículas pueden ser el resultado del desgaste adhesivo y/o corrosivo, o pueden proceder del ambiente externo donde se encuentra el equipo. El daño resulta mayor cuando las partículas son iguales o ligeramente mayores, en relación al tamaño mínimo de la película lubricante. Este tipo de desgaste puede ser controlado si se realizan cambios de aceites con más frecuencia o se instalan sistemas de filtración más eficientes.

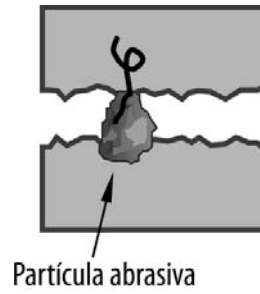


Figura 3.2. Desgaste Abrasivo (Scott, 2008)

- **Desgaste corrosivo:** este desgaste suele producirse por la presencia de humedad y ácidos provenientes de la combustión. También suele ocurrir por exceso de horas de trabajo, es decir, por no cambiar el aceite a tiempo. En estos casos, el aceite se acidifica superando los valores permisibles y originando que los ácidos ataquen las superficies metálicas, causando de esta forma el desprendimiento de partículas que conducen al desgaste abrasivo.

Una de las causas principales de este tipo de desgaste es el funcionamiento de las máquinas a bajas temperaturas, lo que ocasiona una contaminación por los gases de la combustión y por el agua que se condensa y pasa al sistema de lubricación. Para evitar este desgaste se añaden aditivos alcalinos.

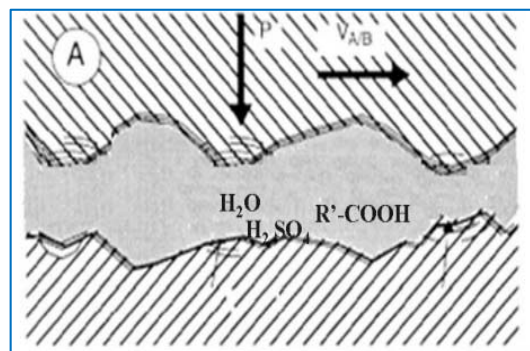


Figura 3.3. Desgaste corrosivo (Albarracín 2003)

- **Desgaste erosivo:** es causado por un fluido a alta presión y con partículas sólidas en suspensión. La pérdida de material que se produce por efecto de las partículas suspendidas puede ser significativa al punto de provocar roturas por fatiga.
- **Desgaste por fatiga superficial:** se presenta generalmente en sistemas donde existe rodadura, y es consecuencia de los esfuerzos cíclicos de tensión, compresión y corte. Este proceso se puede ver acelerado por la presencia de partículas sólidas suspendidas de igual o mayor tamaño a la película límite del lubricante, originando hendiduras en las superficies.
- **Desgaste por cavitación:** cuando la presión del aceite alcanza una presión menor a la presión de vapor, el mismo hierve y forma burbujas que viajan por todo el sistema hasta llegar a una zona de mayor presión donde estas burbujas desaparecen por la condensación del vapor. La fuerza que ejerce el aceite para aplastar la cavidad que deja el vapor, da origen a presiones muy elevadas, ocasionando de esta manera picaduras en la superficie. Este fenómeno donde las burbujas se aplastan se conoce como cavitación.
- **Desgaste por corrientes eléctricas:** ocurre como consecuencia del paso de corriente eléctrica a través de los elementos de una máquina, como es el caso de un motor eléctrico (Bhushan, 2000).

### **3.2.3 LUBRICACIÓN**

Es el proceso empleado para reducir el rozamiento entre dos superficies sólidas muy cercanas y en movimiento una respecto a la otra. Este proceso o técnica se basa en interponer una sustancia (lubricante) entre las dos superficies para evitar el rozamiento. Esta sustancia soportará la presión generada sobre dichas superficies. Una buena lubricación permite el buen funcionamiento de los equipos, dándole más vida útil y mejor desempeño.

Albarracín (2003) señala que la película lubricante debe poseer determinadas características, como son: adhesividad, viscosidad, espesor y aditivos. La película lubricante debe tener el espesor indicado ya que de no ser así generaría problemas al equipo. Una

película muy gruesa puede hacer que se produzca calor, debido a la fricción interna del lubricante y esto conduciría a problemas de desgaste adhesivo. Por otra parte, si la película es muy delgada puede llegar a romperse, ocasionando que exista fricción metal-metal entre las superficies en movimiento.

Existen dos tipos de factores que afectan la lubricación de un equipo: factores de operación y factores de diseño. Entre los factores de operación debemos considerar la velocidad del movimiento, la carga que soporta el equipo y la temperatura a la cual trabaja, ya que dependiendo de estos factores se determina el tipo de lubricante a usar. El diseño debe ser tomado en cuenta, puesto que resulta necesario conocer cómo es el acabado superficial del mecanismo, el sistema de aplicación del lubricante, así como los materiales utilizados en la construcción del equipo (Alonso, 2002).

Estos factores definirán el tipo de régimen de lubricación o de película al cual estarán sujetas las superficies metálicas en movimiento relativo y determinarán la necesidad de utilizar lubricantes de formulaciones especiales (Wills, 1980).

#### Regímenes de lubricación:

- **Lubricación Hidrodinámica o fluida:** La película de lubricante se forma por el movimiento de dos superficies lubricadas entre sí, que están esencialmente paralelas. Esto hace que las líneas de la película fluida sean continuas.

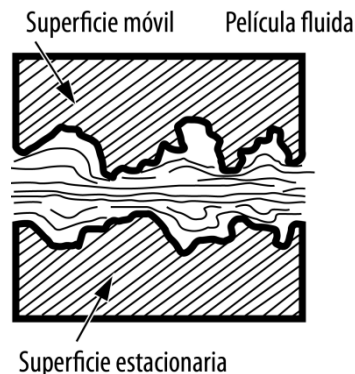


Figura 3.4. Lubricación Hidrodinámica (Albarracín, 2003)

- **Lubricación Parcial o Mixta:** Debido a la presión existente siempre habrá la posibilidad de un contacto entre metal y metal, el cual variará con la presión y el espesor de la película de lubricante.

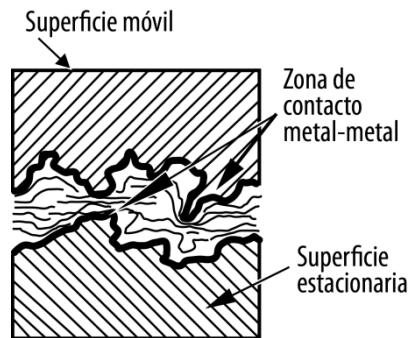


Figura 3.5. Lubricación Parcial o Mixta (Albarracín, 2003)

- **Lubricación Límite o marginal:** Durante la lubricación parcial aparecen presiones y temperaturas muy elevadas en los puntos de contacto. Si el lubricante contiene aditivos apropiados, se generan reacciones entre los aditivos y las superficies metálicas, que originan la formación de una capa límite. El comportamiento depende de las cualidades de dicha capa límite.

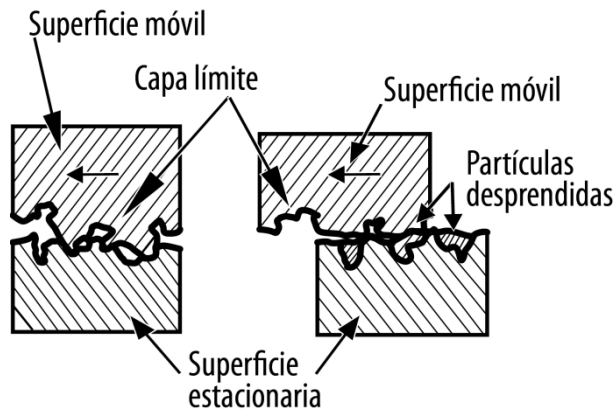


Figura 3.6. Lubricación Límite (Albarracín, 2003)

- **Lubricación Elastohidrodinámica (EHL):** Se produce una deformación elástica y plástica del metal aumentando el área de soporte de carga.

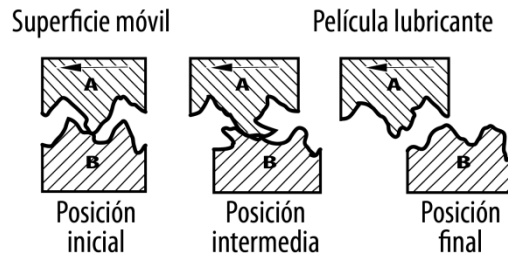


Figura 3.7. Lubricación Elastohidrodinámica (Albarracín, 2003)

- **Lubricación Hidrostática:** En este caso el lubricante se bombea a presión hasta alcanzar las superficies a lubricar, no se requiere movimiento relativo de las superficies para que estén lubricadas (Bhushan, 2000).

### 3.3 LOS LUBRICANTES

No puede hablarse de lubricación sin estudiar el concepto de aceite o lubricante, que es la sustancia que se interpone entre dos superficies de contacto para reducir la fricción, es decir, la resistencia que se opone al movimiento. Benlloch (1997) define el término lubricante como “Toda sustancia sólida, semisólida o líquida de origen animal, vegetal, mineral o sintética que pueda utilizarse para reducir el rozamiento entre piezas y mecanismos en movimiento”.

En general, las funciones de un lubricante son:

- Proteger las superficies metálicas.
- Reducir el desgaste.
- Retirar el calor generado en los mecanismos.
- Sellar.
- Transmitir potencia.
- Eliminar impurezas orgánicas o metálicas.
- Alargar la vida útil de los equipos.



### 3.3.1 TIPOS Y CLASIFICACIÓN DE LOS LUBRICANTES

Los lubricantes se clasifican:

**a) Según su origen:**

Los lubricantes pueden tener bases naturales y/o sintéticas dependiendo su aplicación:

• **Naturales:**

- Aceites Animales: cera de abejas, estearinas, glicerina, etc.
- Aceites Vegetales: resinas, aceites de palma, entre otros.
- Aceites Minerales: derivados de la refinación del petróleo.

Los aceites parafínicos y nafténicos son aceites minerales muy utilizados, por tener mejor capacidad de lubricación y especial comportamiento con respecto a la relación viscosidad-temperatura. Benloch (1997) expone que un aceite mineral destilado de los crudos petrolíferos o bien de pizarras bituminosas, es una mezcla compleja de hidrocarburos del tipo  $C_nH_m$ .

- **Sintéticos:** Son aceites obtenidos mediante síntesis que reemplazan a los derivados del petróleo por estructuras moleculares diseñadas a la medida. Se caracterizan por una baja variabilidad de la viscosidad con la temperatura (elevado índice de viscosidad) y por lo tanto, menor fluidificación, incluso a temperaturas de 120°C. Otra importante característica es una excepcional estabilidad térmica frente al envejecimiento, lo que tiende a conservar inalteradas sus características fisicoquímicas a lo largo del tiempo, retardando el conjunto de fenómenos de alteración debido al calor y a la acción del oxígeno del aire (ASM International, 1992).

Las características más importantes de los aceites de base sintética son:

### CAPÍTULO 3

- No son inflamables.
- Dejan una mínima cantidad de residuos por evaporación, por lo cual no habrá taponamiento de las líneas.
- Reducen, hasta en un 11% el consumo de energía en los equipos que lubrican, como resultado de la disminución del frotamiento mecánico.
- Presentan estabilidad química.
- Pueden ser fabricados para cumplir ciertos parámetros requeridos, como el grado de viscosidad, estabilidad a altas presiones y propiedades anticorrosión.

La Tabla 3.1 muestra, de manera resumida, algunas características de estos lubricantes

	Hidrocarburos	Óxidos Polialquelinos y Polietéricos (glicoles)	Ésteres	Silicios	Fluoruros de carbono
Propiedades de flujo a baja temperatura	Buenas a -32°C. Algunos satisfactorios a -40°C	Generalmente buenas a -40°C	Generalmente buenas a -40°C	Buenas a -40°C	Regular a -40°C
Susceptibilidad a inhibidores	Varía según el tipo de buena a mala	Generalmente regulares	Buena	Mala	
Resistencia a la oxidación	Varía según el tipo de regular a buena	Baja	Regular	Buena hasta 199°C; a mayor temperatura se oxida rápidamente	Excelente
Solubilidad en agua	Insoluble	La mayoría solubles en el agua	La mayoría insolubles	Insolubles	Insolubles

Estabilidad térmica	Varía según el tipo, de mala a buena	Propios para trabajar a altas temperaturas.	Tiene un alto punto de inflamación	Buena	Excelente aunque la volatilidad puede ser alta
Cualidades de lubricación	Comparables con las de los aceites de petróleo equivalentes	Buenas, en donde la aplicación de altas temperaturas requiere vaporización con el mínimo de residuos		La mayoría tiene cualidades efectivas cuando la superficie es no ferrosa. Los aditivos la mejoran.	No se conocen bien
Índice de viscosidad	Ligeramente más altos que en los aceites de petróleo con base de parafina.	Hasta 150	Hasta 150	Alto	Por debajo de 100

Tabla 3.1. Características de los lubricantes sintéticos (ASM International, 1992)

**b) Según su estado:**

- **Sólidos:** Son utilizados cuando hay temperaturas considerablemente altas, cargas extremas con vibraciones u oscilaciones en órganos a velocidades lentas o condiciones desfavorables de trabajo.

La Tabla 3.2 muestra las características más relevantes de los lubricantes sólidos

Producto	Cualidades y características
BENTONITAS	Son estables a altas temperaturas, tienen resistencia al agua, no se licuan.

GREDA (o arcilla de Batan)	Con base silicona - división fina, es efectiva para retardar la corrosión por fricción y es resistente a altas temperaturas hasta unos 371°C.
GRAFITO	Su inercia química lo capacita para aplicaciones en las que se requiera alta estabilidad térmica, pero hasta una temperatura máxima de 815,5°C.
BISULFURO DE MOLIBDENO (MoS <sub>2</sub> )	Estable en altas temperaturas, es de buena tenacidad superficial y su coeficiente de fricción es bajo.
MICA	Es un mineral natural finamente pulverizado. Algunas veces se agrega a ciertos lubricantes como material de relleno o para aumentar la viscosidad.
TALCO	Se usa como material de pulimento para el acabado de superficies en partes de máquinas.
OXIDO DE ZINC (ZnO <sub>2</sub> )	Tiene coeficiente de fricción bajo y se emplea como un elemento componente en el aceite mineral que se usa para lubricar pares en donde se manejan productos expuestos a descomposición

Tabla 3.2. Características de los lubricantes sólidos (ASM International, 1992)

- **Semi-sólidos:** Se caracterizan por su elevado poder adhesivo. En este grupo se incluyen las grasas, las cuales son mezclas de aceites minerales con jabones, cuyas características son función del tipo de aceite y jabón, de los porcentajes de los componentes y del método de fabricación. Generalmente se usan cuando la lubricación se hace en presencia de polvo, suciedad o humedad, ya que por su cohesión, impide que estos factores perjudiquen el proceso.

- **Líquidos o fluidos:** también conocidos como aceites, comprenden todos los aceites naturales y sintéticos.
- **Gaseosos:** Utilizados frecuentemente en lubricación de telescopios entre otros.

**c) Según la clasificación SAE (Society of Automotive Engineers):**

Se clasifican exclusivamente según los límites de variación de viscosidad a una temperatura dada, sin considerar otra característica ni los posibles aditivos.

Dentro de esta clasificación se encuentran los aceites para lubricación de motores en general, que a su vez se subdividen en monogrados y multigrados. En este sistema sólo se indica cómo se comporta la viscosidad del aceite a determinadas temperaturas, estableciendo ocho grados SAE para los monogrados y seis para los multigrados. Esta clasificación puede observarse en la Tabla 3.3. donde se muestran los valores para la viscosidad cinemática de acuerdo al grado SAE (Totten, 2006).

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

Los aceites multigrados, por su parte, se caracterizan por tener un índice de viscosidad alto. Esto permite que el aceite pueda ser utilizado para cubrir diversos grados SAE de viscosidad. Albarracín (2003) señala que esta característica confiere a los aceites multigrados mayor estabilidad que la que tienen los aceites monogrados.

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

Tabla 3.3. Grados SAE con sus respectivas viscosidades cinemáticas (Totten, 2006)

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

### **Selección del grado SAE**

Para asegurar una buena lubricación al momento del arranque del motor es necesario conocer la temperatura del ambiente donde

opera el motor. En la Figura 3.8 se presenta una guía para seleccionar el grado SAE de una forma aproximada, de acuerdo con la temperatura (Teledyne Continental Aircraft Engine, 1999a).

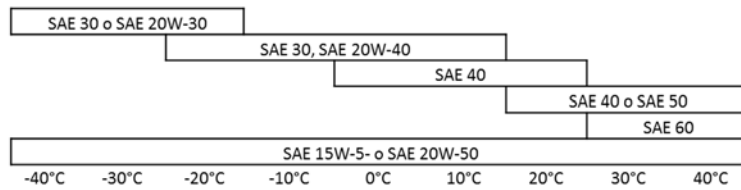


Figura 3.8. Selección del grado SAE de acuerdo a la temperatura del ambiente (Teledyne Continental Aircraft Engine, 1999a)

### 3.3.2 CARACTERÍSTICAS DE LOS LUBRICANTES

Los aceites lubricantes tienen algunas propiedades características, entre las cuales cabe destacar:

- a) **Viscosidad:** Se define como la resistencia que un líquido ofrece a fluir o permitir movimiento, debido a la influencia de una fuerza externa, a una temperatura determinada. Expresa la capacidad de un aceite para derramarse. El valor del rozamiento interno, es una función que se comporta inversamente proporcional a la temperatura, es decir, a mayor temperatura menor viscosidad, y a menor temperatura mayor viscosidad.

Normalmente la viscosidad es el criterio más importante en la elección de un aceite lubricante para un uso determinado. Para que la lubricación sea buena conviene que esta característica se seleccione de acuerdo a la velocidad, carga y temperatura de la parte de la máquina que se va a lubricar. Por ejemplo, las altas velocidades, cargas y temperaturas bajas requieren de un aceite de baja viscosidad (Albarracín, 2003).

La Tabla 3.4 muestra la viscosidad que debe tener el aceite en función de sus parámetros de operación (Shell, nd)










PARAMETRO	CONDICIÓN DE OPERACIÓN	VISCOSIDAD DEL FLUIDO
Velocidad 	Alta velocidad  Baja velocidad 	Baja Viscosidad Alta Viscosidad
Carga 	Alta Carga  Baja Carga 	Alta Viscosidad Alta Viscosidad
Temperatura 	Alta Temperatura  Baja Temperatura 	Baja Viscosidad Alta Viscosidad

Tabla 3.4. Viscosidad del aceite en función de sus condiciones de operación (Shell, nd).

- b) Puntos de inflamación y de combustión:** Es la temperatura a la cual la presencia de una llama o una chispa, da lugar a la inflamación instantánea de los vapores del aceite y que a continuación se apaga espontáneamente. Este concepto está muy relacionado con lo que se conoce como el punto de combustión, que es la temperatura a la que hay que someter al lubricante para que se quemé en presencia de una llama o una chispa, persistiendo la combustión por lo menos cinco segundos. El punto de combustión suele ser entre 30°C y 60°C superior al punto de inflamación.

La inflamabilidad de un aceite da una orientación sobre la volatilidad del mismo, e indica su homogeneidad. Si el valor de la inflamabilidad aumenta con el funcionamiento, esto significa que el aceite se ha oxidado, ocasionando un aumento de la viscosidad del producto, que altera las condiciones del lubricante hasta el punto de que ya no es adecuado para el tipo de servicio que presta. En el caso contrario, si el valor del punto de inflamación disminuye, indica que se ha producido cierta alteración del aceite, lo cual puede ser indicio de contaminación de combustible.

- c) Densidad:** Es la relación entre el peso de un volumen dado del aceite y el peso de un volumen igual de agua. Esta característica permite convertir el volumen en peso.



- d) Acidez Número Ácido Total (Total Acidic Number TAN):** La acidez está expresada por el número de neutralización. Más de 3mg KOH/g de acidez en lubricantes causa corrosión de metales y emulsificación de los aceites a altas temperaturas, en múltiples aplicaciones (compresores, turbinas, hidráulicos, etc). El comportamiento del TAN es generalmente muy estable, manteniendo una tendencia en principio negativa para estabilizarse posteriormente. Sin embargo, cuando se inicia la oxidación, la tendencia se incrementará de manera exponencial.
- e) Estabilidad a la Oxidación:** El aceite en contacto con el aire se oxida y produce sedimentos de carbón y humo en los motores, compresores y máquinas similares. Este efecto es uno de los factores de mayor degradación de los lubricantes. Una elevación anormal de la temperatura puede ser considerada como una indicación de la oxidación del aceite.

### **3.4 ADITIVOS**

Las elevadas temperaturas, presiones y velocidades a las que los lubricantes suelen estar sometidos en los sistemas mecánicos actuales, hacen que rara vez los aceites minerales puros, incluso los más refinados, puedan soportar las exigencias que se les demandan, sin la incorporación de ciertos productos capaces de modificar sus características o el curso de algunas transformaciones a las que inevitablemente dan lugar las mencionadas condiciones.

Para solventar esta situación, generalmente se incorporan en pequeñas cantidades productos químicos conocidos como aditivos, destinados a mejorar las propiedades naturales de los lubricantes.

En ciertos casos, los aditivos pueden ampliar el campo de utilización de un lubricante, dándole alguna propiedad que este no posee o que tiene muy amortiguada; así, a las funciones que se reconocen como propias del lubricante, pueden sumarse la de servir de vehículo a los agentes que reúnen o les confieren dichas propiedades. Al mejorar las características o el nivel de un aceite, estos agentes pueden hacer posible un futuro desarrollo técnico del equipo al que van destinados. Los aditivos refuerzan las características de los aceites

base, pero no se pueden considerar como sustitutivos de un buen refino o nivel de calidad, por el contrario la respuesta a los aditivos suele ser menor, cuanto menos refinados están los aceites (Mundi, 1972; Albarracín, 2003).

#### 3.4.1 PROPIEDADES NECESARIAS DE UN LUBRICANTE

Los aditivos pueden caracterizarse como materiales que se agregan a los aceites básicos para impartirles nuevas propiedades o mejorar las existentes. También pueden tener como función disminuir aquellas propiedades indeseables en los aceites a los que se incorporan.

En la lubricación de motores de aviación, se requiere que el aceite tenga:

- a) **Baja volatilidad bajo condiciones de operación:** Las características de volatilidad son inherentes a la elección del aceite base para un tipo particular de servicio y no pueden ser mejoradas con el uso de aditivos.
- b) **Características satisfactorias de flujo en el rango de temperatura a usar:** Estas características dependen en gran medida de la elección del aceite de base; sin embargo se pueden mejorar mediante el uso de depresores del punto de escurrimiento y modificadores de viscosidad. Los primeros mejoran las características de fluencia a bajas temperaturas, mientras que los últimos lo hacen con la viscosidad a alta temperatura.
- c) **Estabilidad superior o habilidad para mantener características deseables por un período razonable de uso:** Mientras estas características dependen en un mayor grado del aceite base, se asocian primordialmente con el agregado de aditivos, que mejoran las propiedades del aceite en esta área.
- e) **Compatibilidad con otros materiales del sistema:** La compatibilidad de los lubricantes con sellos, rodamientos, embragues, etc. puede ser también parcialmente asociada con el aceite base. Sin embargo, los aditivos químicos

pueden tener una mayor influencia en tales características. La estabilidad de los lubricantes se ve afectada por el ambiente en el cual opera. Factores como la temperatura, el potencial de oxidación y la contaminación con agua, el combustible no quemado, o la presencia de ácidos corrosivos, limitan la vida útil del lubricante. Esta es el área donde los aditivos han hecho su mayor contribución en la mejora de las características del comportamiento de los lubricantes y en extender su vida útil.

### **3.4.2 PROPIEDADES DE LOS ADITIVOS**

- a) **Color:** No es tan importante, pero, frecuentemente se considera, erróneamente, como un factor determinante.
- b) **Olor:** Son inodoros y un olor indeseable solo debería presentarse como resultado de procesos de oxidación y/o de descomposición del aceite.
- c) **Compatibilidad:** Deben ser compatibles cuando sea necesaria la presencia de dos o más aditivos en la misma base lubricante. Esta propiedad debe perdurar hasta que el aceite llegue al final de su vida útil.
- d) **Solubilidad en las bases lubricantes:** Deben ser solubles con la base lubricante en cualquier rango de temperatura de funcionamiento y no deben precipitar durante el almacenamiento del aceite terminado.
- e) **Insolubles en agua:** Con el fin de que no sean “lavados” cuando se encuentren en presencia de agua.
- f) **Volatilidad:** Debe ser muy baja, para que su concentración y efectividad no disminuyan cuando el aceite esté sometido a elevadas temperaturas de trabajo.
- g) **Estabilidad:** Debe permanecer estable durante la mezcla, almacenamiento y uso.
- h) **Flexibilidad:** Sus propiedades fisicoquímicas deben ser tales que permitan su uso en amplios rangos de servicio y aplicaciones.

Los aditivos, de acuerdo a su tipo, influyen en los lubricantes porque imparten, mejoran o suprimen propiedades físicas, químicas o ambas. Por ejemplo, los aditivos mejoradores influyen en la viscosidad, impidiendo cambios significativos en función de la temperatura. Así mismo, los antioxidantes protegen al lubricante impidiendo su oxidación (Mundi Crespo, 1972)

En la Figura 3.9 se presentan las estructuras moleculares de los aditivos empleados comúnmente en la mayoría de las aplicaciones.

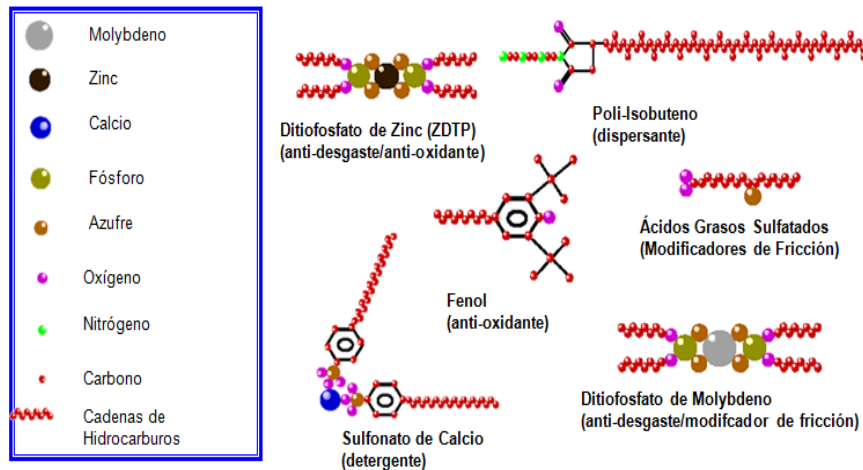


Figura 3.9. Aditivos empleados comúnmente y su estructura molecular (Shell, nd).

### 3.4.3 ACTUACIÓN DE LOS ADITIVOS SOBRE LAS PROPIEDADES DEL LUBRICANTE EN AVIACIÓN

Diversos autores (Segura, 2009; Shell, nd; Albarracín, 2003) se refieren a la actuación de los aditivos sobre las propiedades físicas de los lubricantes. Distintos aditivos se utilizan para mejorar el desempeño del aceite básico:

- a) **Mejoradores del índice de viscosidad:** Los mejoradores del índice de viscosidad son polímeros y copolímeros de cadena larga de metacrilatos, olefinas o estirenos alquilados. Este tipo de modificador permite que el aceite básico conserve su

viscosidad en un rango más amplio de temperaturas. El mejorador del índice de viscosidad permanece comprimido cuando está frío y no interviene con la fluidez del aceite.

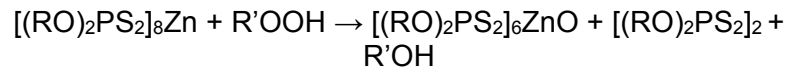
- b) Depresores del punto de congelación:** Los depresores del punto mínimo de fluidez permiten al aceite básico fluir a bajas temperaturas. Cuando a un aceite procedente de crudos parafínicos se le somete a temperaturas bajas, sufre un cambio notable en su estado físico, consistente en una congelación total. Los depresores del punto de congelación son productos químicos que modifican el proceso de cristalización de la parafina, de tal modo que el aceite pueda fluir a baja temperatura. Estos modificadores son polimetacrilatos o naftalenos alquilados.
- c) Antioxidantes:** Este tipo de protector del lubricante previene la oxidación del aceite. Cualquiera que sea la serie a la que pertenezcan los hidrocarburos que constituyen un aceite mineral (parafínicos, naftánicos o aromáticos), o sintético, pueden oxidarse en presencia del oxígeno del aire, particularmente a temperaturas altas. En términos generales, la oxidación se ve influenciada por parámetros como la temperatura, la presencia de oxígeno, el tiempo, las impurezas químicas en el aceite y los catalizadores. El aceite atraviesa por una serie compleja de reacciones de oxidación, lo que hace que se polimerice, trayendo como consecuencia que el aceite se enturbie, aumente de viscosidad y se formen lodos y lacas. Los antioxidantes o inhibidores de oxidación son sustancias capaces de retardar o impedir la fijación de oxígeno libre sobre los compuestos antioxidantes y por consiguiente, la polimerización de estos. Los antioxidantes incluyen compuestos a base de fósforo, tales como los difosfatos (zinc dialquil/aryl ditiofosfato, abreviado ZDDP), fosfatos orgánicos (tributoxietilfosfato, trioctilfosfato, alquil/aryl fosfatos, abreviado TCP), fenoles y aminas aromáticas.
- d) Anticorrosivos:** Los inhibidores de corrosión son sustancias especiales que se añaden a la base lubricante mineral o sintética para suministrarle mejores propiedades de adhesión, es decir, hacen que el lubricante mejore sus propiedades para adherirse a la superficie metálica interna de un motor evitando

la corrosión de metales como, por ejemplo, cobre, hierro, aluminio, plomo, etc. Su función es formar una barrera que evita el contacto de la superficie metálica con el agua y otros ácidos extremadamente corrosivos que se forman en el aceite de lubricación. Esta película repele el agua, lo que inhibe la formación de herrumbre o corrosión. Los aditivos utilizados como agentes anticorrosivos son: ácidos carboxílicos de cadena larga, ácido sulfónico, ácido fosfórico, sales aminas derivadas de estos ácidos, aminas alifáticas, benzotriazolo, sulfanilbenzotriazolo.

- e) **Antiespumantes:** Reducen o suprimen la formación de espuma causada por la acción de agitación o bajo tiempo de permanencia del aceite en el depósito. Cuando un aceite está sometido a una acción de batido o agitación violenta, en presencia de aire, este queda atascado en la masa de aceite en forma de burbujas de distintos tamaños que tienden a subir a la superficie, formando una espuma más o menos persistente. La presencia de espuma es siempre perjudicial en los sistemas de lubricación, ya que puede plantear problemas de rebose en recipientes y cajas de engranajes, e interferencias en la formación de la película hidrodinámica en los cojinetes, lo que representa riesgos de fallas mecánicas. Estos problemas pueden eliminarse agregando antiespumantes que disminuyan la tensión superficial del aceite, como por ejemplo cierto tipo de aceite de silicona, constituido por polímeros de silicona que se adiciona al aceite en proporción inferior al 0.001%. Los agentes en estos protectores de metal están hechos con silicio y copolímeros orgánicos que son resistentes al calor de los motores. Son efectivos a cualquier temperatura.
- f) **Aditivos antidesgaste y de extrema presión:** Los aditivos antidesgaste previenen el contacto metal con metal de dos superficies contiguas, son empleados para que se adhieran iónicamente a las superficies y operan a régimen de mediana carga. Los compuestos más utilizados son ditiofosfatos de zinc, ditiofosfatos de molibdeno, fosfatos orgánicos y compuestos orgánicos de azufre cuando las temperaturas superan los 80°C. Para temperaturas inferiores a los 80°C se utilizan como aditivos los ácidos grasos (por lo regular

manteca de cerdo). Estos últimos se desprenden por encima de los 80°C, dando lugar al contacto metal-metal.

Algunos aditivos de este tipo cumplen otras funciones. Por ejemplo, el ZDDP tiene propiedades de antioxidante (se considera un antioxidante secundario), el mecanismo de reacción del ZDDP con los hidroperóxidos es complejo. A 368°K (95°C) se ha reportado la siguiente reacción (Bridgewater, Dever y Sexton, 1980).



En la Figura 3.10 se observa la acción de los compuestos OH-O de untuosidad y de los aditivos a base de ZDDP sobre las rugosidades de las superficies metálicas (Albarracín, 2003).



Figura 3.10. Acción de los aditivos antidesgaste sobre las superficies (Albarracín, 2003).

Los aditivos de extrema presión operan bajo condiciones de película límite en los arranques o paradas, o bajo condiciones de alta carga y/o baja velocidad y/o a temperaturas de operación superiores a los 120°C. Las rugosidades de las superficies en movimiento relativo (el espesor de la capa de lubricante es similar al tamaño de las rugosidades de la superficie) se acercan deformándose plásticamente, iniciándose procesos de desgaste adhesivo, como se muestra en la Figura 3.11, en la cual se observa el contacto entre las rugosidades bajo las condiciones de película límite.

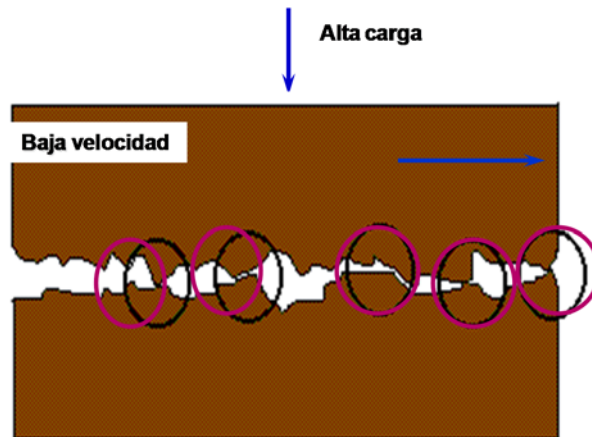


Figura 3.11. Desgaste de superficies bajo condiciones de alta carga y baja velocidad (Noria Latinoamérica, 2011)

Bajo estas condiciones de operación se utilizan una serie de aditivos que reaccionan químicamente con las superficies para formar compuestos tales como el fosfato ferroso, que previene el contacto metal con metal, formándose una película elastohidrodinámica (EHL). Existen tres categorías de aditivos de extrema presión: los de 1º generación que son los mismos aditivos antidesgaste, los de 2º generación que contienen compuestos a base de grafito, bisulfuro de molibdeno, compuestos orgánicos de molibdeno y/o teflón, y los de 3º generación que se utilizan en aplicaciones de alta carga y baja velocidad de los mecanismos. Los aditivos de esta última categoría, son aditivos de base organometálica, los cuales cuando las superficies de fricción están sometidas a elevadas presiones (por carga o baja velocidad) liberan átomos metálicos que eutécticamente bajan el punto de fusión de las crestas de las rugosidades más sobresalientes, haciendo que se deformen plásticamente para llenar los valles de las irregularidades de las superficies (Albarracín, 2003).



### **3.5 LUBRICANTES PARA LA AVIACIÓN**

Al igual que existen dos tipos básicos de motores de avión, los de combustión interna (MCI) a pistón, y los motores a reacción (turbina), hay dos tipos de lubricantes para motores de aviación: El aceite para motor a pistón "Piston Oil" y el aceite para motor a turbina "Turbine Oil". Cada aceite se prepara mediante una mezcla combinada de aditivos y de aceites básicos que reflejan las propiedades fisicoquímicas impuestas por el diseño del motor y las condiciones operacionales a las que estarán sujetos (Federal Aviation Administration, 2012).

Existen otros lubricantes para la aviación que son utilizados para sistemas de control hidráulico y sistemas de control de hélice, grasas especiales y hasta hay nuevos lubricantes sintéticos especialmente formulados para soportar grandes cargas en componentes tales como transmisiones y cajas de engranajes de los helicópteros más modernos.

Las aprobaciones son publicadas por los organismos militares y por los fabricantes de los motores o de los componentes, y una vez aprobados, no se permiten cambios en la formulación (incluso en la fuente de suministro de los aditivos) a no ser que el cambio sea probado y aprobado por el fabricante, para lo cual se requiere una nueva corrida de pruebas con la nueva formulación, procedimiento largo y costoso.

Las agencias militares publican dos documentos llamados, uno "Qualified Products List" (QPL)- "Lista de productos Calificados" y el otro conocido como "Approved Products List" (APL)- "Lista de productos aprobados" y la documentación de una aprobación civil de un fabricante, aparece en los boletines/cartas de servicio (Service Bulletin/Letter) o en los manuales de mantenimiento/operación de las aeronaves.

En general, los aceites se aprueban por su especificación militar y por su nombre de la marca comercial y en todo caso aparecerán en dichos boletines y en los manuales. Utilizar lubricantes que no aparezcan en la tabla de "Similares/ equivalentes" no puede permitirse, ya que se violarían las regulaciones y se perderían las garantías (Federal Aviation Administration, 2012).

**Aprobaciones militares de aceites para la aviación:** Los elementos o etapas del programa para la aprobación militar son los siguientes:

- *Documento de especificación:* Enumera todas las pruebas de calificación y los límites que el aceite deberá cumplir, más las pruebas de garantía de la calidad y los límites que se han de aplicar a cada partida.
- *Ensayos fisicoquímicos:* Los ensayos o pruebas de calificación presentados por los fabricantes de los aceites son verificadas en los laboratorios militares.
- *Pruebas de simulación:* Pruebas que simulan condiciones críticas en la que deberá trabajar un equipo, para evaluar el comportamiento del aceite.
- *Pruebas estáticas (en bancos):* Se efectúan en equipos estacionarios, especialmente instrumentados, por periodos de 150 a 200 horas, durante los cuales se simulan muchos ciclos de vuelo desde despegues hasta aterrizajes. Al terminar las pruebas se desmontan los motores y se evalúan los componentes lubricados por el aceite de prueba.
- *Documento de aprobación:* Revisa si el aceite en estudio ha finalizado con éxito todas las fases de las pruebas para incluirlo en QPL o en APL con el nombre del aceite, el fabricante y un número de referencia para la calificación (Exxon Mobil, 1989).

Las especificaciones militares para estas aplicaciones están dadas o emitidas por:

- DERD: Abreviatura de “Directorate of Engine Research and Development” del Reino Unido para las Fuerzas Aéreas Europeas. UK Ministry of Defense
- MIL-: Abreviatura de “US Military Specification” para la Fuerza Aérea y Marina de los EEUU
- DOD-L-: Abreviatura de “Department of Defense de los EEUU”

- O-: Código de la OTAN. Abreviatura de “Organización del Tratado del Atlántico Norte” también conocido por sus siglas en inglés NATO (North Atlantic Treaty Organization).

Todas estas organizaciones dan su aprobación codificando bajo una especificación a todos los productos (lubricantes, grasas, combustibles, entre otros) incluidos en sus listas de productos calificados y aprobados y han sido simplificadas a lo largo de los años.

Hasta mediados de la década de los 90, a los lubricantes y grasas aprobados por el Departamento de Defensa Americano se les conocía por las especificaciones militares denominadas MIL-C, -G, -H, o -L; Cada sector militar (Navy, Army, Air Force) poseía su propia designación o especificación.

Para la fecha, la Agencia Gubernamental de los Estados Unidos (U.S. Government by Agencies), ha decidido eliminar las designaciones MIL SPEC por “Performance Specifications” o “PRF”, sustituyendo las letras -C, -G, -H, o -L por PRF, sin que por ello existan cambios en relación a las especificaciones anteriores. Por ejemplo, la especificación MIL-L-23699 es igual a la especificación MIL-PRF-23699.

En este punto es importante destacar que las especificaciones militares americanas sufren ciertas modificaciones a lo largo de los años, por lo que en muchas oportunidades se puede observar que se añade un subíndice a una especificación dada, determinando el nivel de servicio; por ejemplo la especificación MIL-L-23699 ha pasado de la letra A, hasta la MIL-L-23699F y actualmente MIL-PRF-23699F, similar a lo que ocurre con la especificación para aceites automotores de la SAE que ha ido desde SA a SAE SJ en la actualidad.

Por su parte, las especificaciones británicas han sido estandarizadas por “Defence Standards” (comúnmente conocidos como DEF STAN), cambios que virtualmente han concluido y todas las DERD, DTD, CS y TS han sido convertidas a la especificación DEF STAN (Departamento de Defensa EE.UU., 2007).

**Especificaciones civiles o comerciales:** Los aceites para la aviación civil se aprueban por el nombre de cada marca para cada modelo de motor o componente (a veces para cada sub-modelo) Las

pruebas son similares a las del programa de certificación militar y además, generalmente, incluyen evaluaciones en vuelo del aceite en la etapa final del programa.

- **Evaluación en vuelo.** Esta evaluación tiene varios nombres dependiendo del fabricante: “Controlled service introduction” (CSI); “Controlled service use” (CSU); “Revenue service evaluation” (RSE); La evaluación consiste en hacer trabajar cada aceite sujeto a prueba en varios motores por un número de horas determinado en cada uno. Durante este periodo se toman muestras de aceite a intervalos regulares (igual que cuando están en operación en una aeronave) para controlar el estado del aceite. Al terminar la prueba se desensambla el motor, evaluando las condiciones de los componentes que estaban lubricados.
- **Documentos de aprobación.** Se publican estos documentos al terminar con éxito el programa de certificación. Muchos fabricantes de motores publican en sus manuales de mantenimiento/operación los nombres de marca de los aceites aprobados por ellos, otros lo hacen a través de los boletines/cartas de servicio para enumerar los aceites aprobados.

Es común encontrar en la literatura técnica de los fabricantes, especificaciones propias, tales como Pratt & Whitney (PWA 521), Allison (EMS 53) y General Electric (D50TF-S4) en aceites para turbinas, y Teledyne Continental (MHS-240), Avco Lycoming (301F) y Pratt&Whitney SB 1183) para motores a pistón. Estas especificaciones se usan, básicamente, para validar aceites antes de proseguir con pruebas posteriores a la calificación. Estas pruebas ulteriores (de evaluación en vuelo o de pruebas de banco) conducen a una aprobación sobre una base de modelo por modelo o de motor por motor (Exxon Mobil, 1989).

### 3.5.2 LOS LUBRICANTES Y SUS ADITIVOS EN AVIACIÓN

#### 3.5.2.1 LUBRICANTES MINERALES PARA MOTORES A PISTÓN

En aviación, los aceites minerales están siendo utilizados exclusivamente en la generación de potencia de motores MCI de 4

tiempos (motores a pistón), entre los cuales cabe destacar: los motores de fabricantes tales como Teledyne Continental Motors, Avco Lycoming, y Pratt & Whitney. Al igual que con las aprobaciones de otros aceites y grasas, los procedimientos de los lubricantes permitidos deben documentarse a través de boletines de servicio, manuales o listas QPL y/o APL incluidos en los manuales de mantenimiento y en los SB y SL de los fabricantes de los motores.

Estos lubricantes poseen altos índices de viscosidad, en grados SAE que van desde el 20 hasta el 120, siendo los más utilizados los grados de viscosidades SAE-50 y SAE-60, correspondientes a los grados de aviación 100 y 120, y militar 1100 y 1200 respectivamente.

Por su formulación, estos lubricantes se clasifican en: “Minerales Puros”, “Minerales con Dispersantes”, “Minerales con dispersantes y antidesgastes” y “Minerales multigrados”, que deberán utilizarse de acuerdo al tiempo de operación.

Cabe destacar que las primeras horas de operación de estos motores son críticas (especialmente las primeras 50 horas) y de su debido asentamiento depende el futuro desempeño a lo largo de las 1000 o 2000 horas del tiempo para reparación total u overhaul- TBO (Time Between Overhauls). Durante este primer periodo deben utilizarse aceites minerales puros, los cuales permitirán la pulitura de las superficies en contacto de rodamientos de biela, del cigüeñal (bancada) y de los anillos de los pistones con las paredes de los cilindros. Además, permitirán la formación de la película de residuos que debe formarse en las paredes de los cilindros con el fin de sellar la cámara de combustión, disminuyendo así el consumo de aceite y aumentando la compresión.

La finalización del período de asentamiento (Break In) se produce al cabo de unas 25 a 50 horas de operación. Este tiempo está dado por la estabilización y disminución del consumo de aceite y de las concentraciones metálicas observadas en los análisis espectrométricos. Una vez cumplida esta etapa, debe utilizarse aceite con dispersante a lo largo de la vida útil del motor.

Según Avco Lycoming en su SL N° 1014 (Avco Lycoming, 1993.), no deben mezclarse ambos aceites sino remover el aceite mineral, añadir el aceite con dispersantes y establecer periodos para cambio de aceite cada 5 horas al inicio y luego cada 10 horas, evaluando el filtro de aceite en cada cambio o, si se desea, continuar con aceite

mineral puro hasta el siguiente overhaul, el cual será mucho antes al TBO establecido por el fabricante.

La lista de lubricantes aprobados están incluidos en los manuales de mantenimiento de operación, los boletines y cartas de servicio de los fabricantes de los motores, así como en los catálogos de productos de los lubricantes, en los informes de la SAE y en el manual de la JOAP para los motores del sector militar.

- a) **Aceites minerales puros:** Son aceites de base mineral monogrado obtenido en la destilación al vacío del petróleo, y solo poseen una pequeña dosificación de aditivos supresores del punto de fluidez y de antioxidantes. Se utilizan estrictamente para el período de asentamiento, periodo en el que se requieren mayores niveles de fricción (limar rugosidades) para acelerar el proceso. Dado que no poseen buenas propiedades lubricantes deben ser utilizados por periodos muy cortos. Vienen en diferentes presentaciones en cuanto a la viscosidad SAE, cuya aplicación dependerá de la temperatura ambiental según (SAE Internacional, 2011)

Cumplen las especificaciones:

- MIL-PRF-6082E
- Pratt & Whitney SB-1183-F
- Lycoming SB310F.
- SAE J-1966.
- DERD 2472 A/O (grado 100).
- DERD 2472 B/O (grado 120)

Lubricantes aprobados como minerales puros para aviación, entre otros:

- Shell Aeroshell Oil 100 y 120.
- Exxon Aviation Oil 100 y 120
- Phillips 66 Type A 100 AW
- Texaco Aircraft Engine Oil 100 y 120

**b) Aceites monogrados con dispersantes tipo AD (Ashless dispersant):**

Son lubricantes minerales formulados con un paquete de aditivos balanceado que, unido a su alta capacidad dispersante sin cenizas (no organometálico), ofrecen una mejora sustancial en cuanto a la limpieza del motor, reducción del desgaste y consumo de aceite, cuando se compara con el aceite mineral puro. El aditivo dispersante sin cenizas es del tipo poliésteres y alquilsuccinamidas

Estos lubricantes cumplen con los requerimientos:

- MIL-PRF-22851E tipo II/
- Avco Lycoming 301F/
- Teledyne Continental MHS-24D
- Pratt & Whitney SB N° 1183-F
- DERD 2450
- SAE J-1899

Los lubricantes aprobados como minerales con aditivos dispersantes sin cenizas para la aviación (Teledyne Continental, 1999) son, entre otros:

- Shell Aeroshell Oil W 100 y 120.
- Phillips 66 Type A, 100 y 120 AD
- Texaco Aircraft Engine Oil Premium AD 100 y 120
- BP Aero Oil
- Castrol Aero AD Oil
- Exxon Aviation Oil EE
- Pennzoil Aircraft Engine Oil

**c) Aceites monogrados con dispersantes tipo AD (Ashless dispersant) y antidesgaste AW.**

Son aceites similares a los formulados con aditivos dispersantes sin cenizas, y conteniente dosis de aditivos

suplementarios antidesgaste y anticorrosión equivalente al LW 16702 de Lycoming del tipo TCP (Tricresil fosfato).

- Avco Lycoming Especificación de materiales N ° 301G
- Pratt & Whitney Boletín N ° 1183 "U"
- Teledyne Continental Especificación MHS-24B
- SAE J1899 estándar

Lubricantes aprobados como minerales con aditivos dispersantes sin cenizas y aditivo antidesgaste para la aviación (Teledyne Continental, 1999):

- Shell Aeroshell Oil W Plus 100.
- Phillips 66® Type A 100AW Aviation Oil

**d) Aceites minerales multigrados:**

Los aceites de base mineral multigrados son similares en características a los aceites AD monogrados, con la excepción que tienen una viscosidad más constante en una gama más amplia de temperaturas. Son recomendables para climas fríos, dada su menor viscosidad a dichas temperaturas, lo que facilita la adecuada lubricación en el arranque. Se expenden bajo las dos presentaciones de los monogrados, puros y con dispersantes sin cenizas. Contienen el aditivo antidesgaste del tipo TCP (Tricresil fosfato) equivalente al LW 16702 de Lycoming.

Estos lubricantes cumplen con los requerimientos:

- MIL-PRF- 6082 aviation oil
- QPL-J1966-1 o NO6L1-20W-50 (Type M).

Lubricantes aprobados como multigrados para la aviación:

- Phillips Aviation Oil 66 X/C Multigrado Type M 20W50.
- Aeroshell Oil OIL W 15W50 MG
- Exxon Mobil Aviation Oil Elite 20W-50

**e) Aditivos suplementarios. Antidesgastes y anticorrosivos.**



Aditivo antidesgaste (LW-16702) según lo dispuesto por Lycoming Boletines de Servicio 446 y 471 y Manual de servicio 1409. Additive, Oil, Use of Textron Lycoming LW-16702.

- S.B. 471A Additive, Oil, Use of Textron Lycoming LW-16702
- S.B. 446D\* Additive, Oil, Use of Textron Lycoming LW-16702 (A.D. #80-04-03)
- S.I. 1409B Additive, Oil, Use of Textron Lycoming LW-16702

Los aditivos complementarios están incluidos en los boletines y/ o cartas de servicios de los fabricantes:

- AVCO Lycoming Service Instruction N° 1014. "Lubricating Oil Recommendations"
- TCM Service Bulletin SIL 99-2. "Oils approved for operation in TCM engines"

El aditivo antidesgaste que utilizan estos lubricantes es del tipo TCP "Tricresil fosfato".

Es importante destacar que las especificaciones militares MIL-PRF para aceites minerales fueron reemplazadas en 1990 por las especificaciones SAE, aunque aún se mantienen en la mayoría de los boletines y cartas de servicio de los fabricantes.

Por ejemplo la especificación SAE J1966 sustituye a la MIL-L-6082 para aceite grado mineral puro, y la SAE J1899 sustituye a la MIL-L-22851 para aceites con dispersante sin cenizas.

En cuanto a los grados de viscosidad se mantienen los grados comerciales de la aviación y los militares para la Naval y la Armada (Departments of the Army, the Navy, and the Air Force, 2008), según se muestra en la Tabla 3.5.

GRADO AVIACIÓN COMERCIAL	GRADO SAE	GRADO ARMY Y NAVY
65	30	1065
80	40	1080
100	50	110
120	60	1120
140	70	

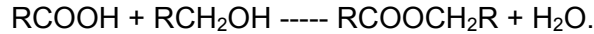
Tabla 3.5. Designación de grados para aceites minerales de aviación (Federal Aviation Administration, 2011)

### 3.5.2.2 ACEITES SINTÉTICOS PARA TURBINAS

Los primeros motores a turbina se lubricaban en forma adecuada con aceites a base de petróleo altamente refinados ya que las temperaturas de admisión de las turbinas (generalmente Turbo-prop) y las de descarga de los compresores eran relativamente bajas. Los aceites básicos parafínicos de alto índice de viscosidad eran tratados con arcillas y luego aditivados con depresores del punto de fluidez para mejorar su desempeño a bajas temperaturas (-30 a -70)°F. Con los avances sucesivos en las características funcionales de las turbinas (Turbo-jet y Turbo-fan), estos aceites presentaron dificultades en cuanto a la volatilidad (especialmente a grandes alturas), inadecuada resistencia a la oxidación, viscosidades muy altas a bajas temperaturas y poca resistencia al desgaste de las superficies metálicas, puesto que las tolerancias de los componentes eran cada vez menores.

A fines de los años 40 se desarrollaron los primeros aceites sintéticos a base de ésteres para esta aplicación, los cuales constituyeron la base para las primeras clasificaciones militares y civiles para lubricantes de turbinas de aviación (Exxon, 1988).

Los ésteres resultan de la reacción de un alcohol con un ácido orgánico:



Donde "R" representa una cadena de hidrocarburos de largo variable.

Los primeros aceites sintéticos para turbina "Turbo Oil" eran diésteres, y más recientemente (años 70) poliésteres, ambos representaron una mejora significativa con respecto a los aceites de base mineral. Para los años 80 se comienza la utilización de las bases de poliéster (POE), las cuales poseen estructuras más estables y mejor comportamiento que los diésteres y los poliésteres, en lo relativo a la resistencia a la oxidación, soporte de carga y régimen de evaporación, que han sido mejorados a través del uso de ciertos aditivos. Las temperaturas que deben resistir van desde límites inferiores cercanos a  $-50^{\circ}\text{C}$  (altitudes de 40.000 ft (pies) equivalente a 12 km aproximadamente) hasta temperaturas de  $150^{\circ}\text{C}$  a causa de las altas revoluciones de giro del eje de la turbina (sobre las 20.000 r.p.m.).

Como se mencionó previamente, en el ámbito de la aviación a turbina a gas el lubricante tiene como función primordial remover el calor y mantener las piezas móviles bajo un régimen de lubricación hidrodinámica en rodamientos, engranajes, torquímetros, entre otros, mediante la acción de las bombas principales y recuperadoras. En estos sistemas, el lubricante no está en contacto con la cámara de combustión, denominada sección caliente, y las pocas posibles fugas de aceite solo son posibles a través de respiraderos, sellos de los ejes del compresor o de la turbina y de los sistemas de presurización, y en menor medida, por el escape (Cuesta, 2007).

La mayoría de los aceites utilizados en aviación cumplen con dos especificaciones americanas principales, MIL-PRF-7808 y MIL-PRF-23699. Las primeras cubren a los lubricantes conocidos como de 1° generación o tipo I, que tienen una viscosidad a  $100^{\circ}\text{C}$  de unos 3 cSt. Los segundos, se conocen como de 2° generación o tipo II STD y sus viscosidades están en el orden de los 5 cSt a  $100^{\circ}\text{C}$ .

Para las turbinas de la década de los 90 se desarrolló una nueva serie de aceites conocidos como MIL-PRF-23699 de III generación, tipo 2 1/2/ HTS, ya que poseen una gran capacidad para soportar las mínimas tolerancias existentes en las nuevas turbo-fan, alta resistencia a altas temperaturas y presiones, con mínima formación de carbón, y alta capacidad dispersante. Esta última propiedad restringe su uso para turbinas nuevas o sometidas a overhaul

(reparación total) aunque un alto porcentaje de las turbinas que operan en la aviación (civil y militar) a lo largo del mundo aún operan con el aceite de segunda generación STD (Exxon, 1988; Pratt & Whiney, ndb).

En ambas formulaciones, el aceite base es un poliol ester (trimethylol propene TMP y/o pentaerythritol). Contiene aditivos antioxidantes de tipos fenólicos, y amínicos tales como las fenil aminas del tipo (fenil- $\alpha$ -naftilamina, (C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>N) abreviado PAN, y antidesgastes, también conocido como aditivo de lubricidad/desactivador metálico tales como los fenil fosfatos (TPP por sus siglas en inglés) y crecil fosfatos (TCP). Ambos aditivos en concentraciones del orden del 1,5- 2,0 % tienen como función proteger al aceite de la descomposición térmica y la oxidación, a la vez que protegen del desgaste a los componentes y piezas del motor (Wyman et al., 1987; Adams, Romeo y Rawsonb, 2007).

Nota: Se excluyen los aviones supersónicos (tipo Concorde) que requieren aceites especiales, bajo la especificación británica DERD 2497, OTAN O-160.

Dentro del grupo de aceites de 5 cSt se dispone actualmente de un lubricante formulado y desarrollado en la década de los 80, especialmente para las transmisiones de los helicópteros de la marina de USA, bajo la especificación particular DoD-PRF-85734 que si bien no era, técnicamente, una especificación de aceites para turbinas ya está siendo utilizada debido a su alto soporte de carga (Exxon, 1988).

**Lubricantes\_MIL-L -23699 STD de 2° generación STD tipo II. (Standard) y MIL-L- 23699HTS de 3° generación HTS tipo 2 ½. (Alta estabilidad térmica)**

Ambos lubricantes cumplen o exceden las mismas normas, la diferencia estriba en que los aceites de la 3° generación satisfacen los requerimientos de las nuevas tecnologías aeronáuticas, pudiendo así extenderse los períodos entre cambios de aceite.

Hace algunos años algunos fabricantes, como Pratt & Whitney, señalaban en algunos de sus boletines (SIL N° Gen 20028 de 1989) que la transición a lubricantes de la 3° generación podían producir caídas de presión de aceite debido a que se obstruían o bloqueaban

los conductos de lubricación de la bomba recuperadora. El carbón que era eliminado a lo largo del sistema (mayor dispersancia de estos nuevos lubricantes) llegaba a impedir la lubricación del bearing N°2 en turbinas tales como la PT6 y la JT-15, por lo que para esa época recomendaban estos “nuevos” aceites para motores nuevos o recién sometidos a reparación completa o mayor (overhaul).

Por ejemplo, Allison (1989) especifica para sus turbinas 250 C-20/-30/-47 que los lubricantes pueden llegar hasta la mitad del tiempo para reparación mayor (TBO, siglas de time between overhaul), es decir 1500 horas de operación continua. Cabe destacar que las turbinas modelo 250 C-30 y 47 de helicópteros disponen en su diseño de una mini turbina o turbina de potencia, con tolerancias que llegan a ser excepcionalmente críticas.

**a) Lubricantes de la 2° generación, MIL-PRF-23699D, tipo 2, STD.**

Europa: Def Stan 91-101 (DERD 2499), incluye la aprobación OX27 y OX28- NATO O-156.

BP 2380.

Mobil Oil Jet II.

Aeroshell 500: Royco 500.

Castrol Aéreo 5000.

**b) Lubricantes de la 3° generación, MIL-PRF-23699F, tipo 2 ½ HTS.**

Europa: Def Stan 91-101 (DERD 2499), incluye la aprobación OX27 y OX28- NATO O-156.

BP 2197.

Mobil Oil 254.

Aeroshell 560: Royco 560.

**c) Lubricante de de 4° generación MIL-PRF-23699F HTS.**

Europa: solo de Rolls&Royce. (Allison, 1989)

Nota: En evaluación por la mayoría de los fabricantes de turbinas y accesorios.

MOBIL JET OIL 291.

Este aceite es nuevo, es un aceite de 4° generación que cumple con los requerimientos de los motores a turbina de la aviación civil y militar. Formulado especialmente con básicos de ésteres impedidos (polioléster) y fortificado con un exclusivo paquete de aditivos que le imparten una estabilidad térmica y a la oxidación superior, lo que le permite resistir deterioro por uso extendido entre cambios de aceite con mínima formación de depósitos. Puede ser utilizado en todos los tipos de turbina de la aviación: turbo-prop, Turbo-jet, turbo-fan y turbo-shaft (helicópteros) y en turbinas de aviación modificadas para la industria y la marina.

Comparado con los aceites tipo 2 y con los de 3° generación, es superior en el control de depósitos, especialmente a nivel de rodamientos (bearing) y en los ductos de ventilación (breather/ scavenger line).

Tiene las ventajas de: Muy baja evaporación, gran soporte de carga, limpieza de los jets de aceite con reducida formación de lodos y de depósitos de carbón, excelente estabilidad térmica hasta 218°C, excelente compatibilidad con elastómeros y resistencia a formación de espuma.

**d) DoD-PRF-85734, MIL –PRF 23699 de 2° generación, tipo 2.**

Europa: UK DERD 2497 y XAS-2354.

Exxon ETO 25.

Aeroshell 555.

Royco 555.

**3.5.2.3 ADITIVOS PARA ACEITES DE TURBINA**

La composición de los aditivos en aceites minerales para motores a pistón, difiere en cierta medida de los que se añaden a los aceites sintéticos a base de poliol éster, que se utilizan en las turbinas. Los aditivos más comunes para esta aplicación son:

Para la MIL-PRF-23699:

Primarios: Aminofenoles (DOPBT) y aminas aromáticas (DOPDA)

Secundarios: fenoles sulfurados y de fosfitos

Para los DoD-PRF-85734: solo se utilizan aminas aromáticas (DOPDA)

Antidesgaste: ambos aceites requieren de aditivos dispersantes sin cenizas

- Para MIL-PRF-23699: Tricresil fosfato (TCP)  
Difenilhidrogenofosfato (DHP)
- Para DoD-PRF-85734: Fenoltiazina

### **3.6 MANTENIMIENTO**

Baldin et al. (1982) afirma que la actividad de mantenimiento nació a raíz de la revolución industrial, que data de unos doscientos años atrás, cuando se inventó la máquina de vapor. Pero para ese momento la acción mantenedora carecía de base técnica y económica, y no se manejaban acciones preventivas, sólo correctivas, es decir, la avería ya había tenido lugar y la reparación a menudo recaía sobre el operador de la máquina.

El mantenimiento incluye todas las acciones requeridas para que los equipos que conforman los sistemas se mantengan en condiciones de óptima operación, seguridad y confiabilidad (se puede definir la confiabilidad como la capacidad de una maquinaria de realizar su función de la manera prevista. También se podría definir como la probabilidad de que un equipo realice su función sin incidentes por un tiempo especificado y bajo las condiciones indicadas).

Para Amendola (2003) el mantenimiento significa “una constante búsqueda de nuevas y novedosas formas de incrementar la confiabilidad, disponibilidad y vida útil de plantas y equipos industriales, siempre a través de un control efectivo de costos”.

Trujillo (2001) menciona que el mantenimiento de la planta y el equipo es una función empresarial importante que afecta a todos los

activos de la empresa, ya sea en el equipo de producción o simplemente en las oficinas administrativas. Este puede representar del 5 al 15% de los costes totales de producción. El área de mantenimiento es considerada en muchas organizaciones como el único departamento que “no produce, sólo gasta” y en el que los costes se incrementan continuamente.

El mantenimiento debería ser el coste más fácilmente controlable de una empresa. Rabinowicz (1995) determinó en un estudio en empresas en el área de Michigan, USA, que sólo el 15% de las maquinarias suele llegar al final de su tiempo de obsolescencia, un 15% falla por accidentes y el 70% restante falla por degradación de superficies. Cerca del 25% de los rodamientos fallan prematuramente debido a una instalación defectuosa, por prácticas de lubricación deficientes o por contaminación del lubricante. En muchas empresas se consume hasta el 45% del presupuesto de operación en la reparación de las maquinarias y muchas veces por causa de una lubricación inadecuada (Rabinowicz, 1995).

### **3.6.1 CLASIFICACIÓN DE LOS PROGRAMAS DE MANTENIMIENTO**

Los programas de mantenimiento están constituidos por todas las rutinas de servicio y técnicas de revisiones, inspecciones y acciones a las que son sometidos los activos durante su operación, para que funcionen a la capacidad establecida por los fabricantes, en la producción de bienes y servicios (Salazar, 1989).

- a) **Mantenimiento Correctivo o Reactivo:** Se efectúa a un equipo cuando la falla ya se ha producido, para restablecerlo a su estado normal. Es un mantenimiento que genera crisis puesto que puede detener el proceso productivo del equipo o de la planta por una falla imprevista.
- b) **Mantenimiento Preventivo (MP):** Consiste en programar intervenciones o cambios de algunos componentes o piezas de una maquinaria, a intervalos determinados estadísticamente o según eventos regulares (horas de servicios, ciclos cumplidos, número de piezas producidas, etc.).



- c) **Mantenimiento Predictivo (PdM):** Se basa en la monitorización periódica de ciertos parámetros de operación de la máquina o instalaciones consideradas críticas, generando gráficas de sus tendencias. De esta manera se establecen límites de advertencia y se detectan los equipos que muestran deterioro, para de esa forma tomar acciones de corrección o reemplazo.
- d) **Mantenimiento Proactivo (PM):** Es una estrategia dirigida a localizar las causas de falla de la maquinaria y pretende eliminarlas o controlarlas de tal manera que el efecto de estas causas (desgaste) no se presente, para así aumentar el tiempo promedio entre fallas de la maquinaria (MTBF) y asegurar su confiabilidad (Trujillo,2001; Caldora y Arca, 2007).

### **3.6.2 ESTRATEGIAS ACTUALES DE MANTENIMIENTO**

La implementación de los programas de mantenimiento de rutina, se logra a través de la aplicación y combinación de las filosofías de mantenimiento, dando como resultado estrategias de mantenimiento más modernas.

- a) **Mantenimiento Productivo Total (TPM):** En los años 60 los sistemas productivos habían tomado más conciencia de la importancia de aumentar la eficiencia, además de la capacidad de producción, haciendo uso racional de los recursos. Esto se logró a través de sistemas de gestión, tanto de los equipos como de la producción, conocidos como TQM (Total Quality Management) o (Manufactura o Gerencia de Calidad Total) en la que las gestiones de producción y de mantenimiento estaban a cargo de unidades diferentes. Partiendo del TQM, el TPM le da un nuevo enfoque al mantenimiento.

Se hace a un lado el antiguo concepto de que el mantenimiento es una actividad improductiva y se considera ahora como una parte del proceso de manufactura. No se considera ya una rutina a ser efectuada sólo cuando el tiempo o el flujo de material lo permitan. Surge así el TPM, en el cual las personas a cargo de la producción realizan las labores de

mantenimiento, dado que tienen conocimiento directo de la maquinaria que operan y son capaces de detectar todo cambio en su desempeño.

El TPM surge en Japón en la década de los 60 de una iniciativa del “Japan Institute of Plant Maintenance (JIPM) (Instituto Japonés de Mantenimiento de Planta) como un sistema de control de sus plantas muy automatizadas (Trujillo, 2001; Tabares, 2010).

La meta del TPM es la maximización de la eficiencia global de los equipos, eliminando las averías, los defectos y los accidentes con la participación de todos los miembros de la empresa, es decir llegar a cero averías y cero defectos a través de una producción “justo a tiempo”.

Se exige que toda la empresa se involucre, tanto los directivos como los técnicos y los operarios. Se maneja el criterio de “automantenimiento”, sobre todo en intervenciones de primer nivel, tales como: limpieza, engrases, sustituciones de partes, ajustes y control del nivel de los lubricantes llegando, inclusive a realizar diagnósticos preliminares sobre fallas y tomar decisiones al respecto.

Se establecen *programas de mantenimiento preventivo y correctivo* basados en la adecuada formación del personal de producción y de mantenimiento acerca de los equipos, su funcionamiento y mantenimiento (Universidad de Piura 2004a; Roberts, nd)

Este proceso está orientado a mantener en operación los equipos durante el mayor tiempo posible y persigue estos objetivos:

- Apoyar el proceso productivo.
- Tener los equipos disponibles todo el tiempo para la producción.
- Evitar paros improductivos.
- Aumentar la productividad del personal, de los equipos y de la planta.
- Ofrecer seguridad al proceso productivo y al personal.
- Preservar el medio ambiente.

- b) Mantenimiento Centrado en Confiabilidad (RCM):** Esta estrategia establece el proceso de selección de las tareas de mantenimiento programado (*preventivo*) con la eliminación de las causas de falla (*proactivo*) sobre la base del conocimiento del estado operativo de los equipos (*predictivo*). El objetivo es alcanzar la máxima confiabilidad de la planta a través de un proceso que determina lo que debe hacerse para asegurar que un elemento físico continúe desempeñando las funciones deseadas (Jacobs, 2000).
- c) Mantenimiento Basado en Condición (CBM):** La combinación de la filosofía y herramientas del *Mantenimiento Predictivo* y el *Proactivo*, deriva en la estrategia conocida como Mantenimiento Basado en Condición (CBM). Esta estrategia establece que las acciones de mantenimiento deberán ser efectuadas únicamente en función de las condiciones de la maquinaria. Es recomendable para equipos críticos, ya que en equipos secundarios, el costo pudiera resultar muy alto.

Se utiliza para diagnosticar la situación real de una máquina, o de sus componentes. Determina las fallas más frecuentes y sus causas, tales como: presencia de partículas metálicas, degradación o contaminación del lubricante, entre otros. Esto último, a fin de establecer la condición actual del equipo o máquina, además de predecir su condición futura. De esta manera se planifica el mantenimiento oportunamente, para extender la vida útil de los equipos, disminuir el mantenimiento rutinario, y el consumo de lubricantes. Además se logra el control y disminución del desgaste a través de una eficiente lubricación (Trujillo 2006).

- d) Mantenimiento de Clase Mundial:** Este tipo de mantenimiento es la base del nuevo concepto de mantenimiento global, también conocido como Mantenimiento de Clase Mundial. Está encaminado a controlar y eliminar las causas que puedan conducir a una falla, antes que se conviertan en efecto (desgaste) y en síntomas (vibración, alta temperatura, ruido, etc.), utilizando como base fundamental el control de la contaminación y herramientas tales como los análisis de aceites usados. Permite planificar el mantenimiento necesario de manera oportuna, con el fin de

extender la vida útil del equipo, minimizando el mantenimiento rutinario y el consumo de materiales y lubricantes. Hace uso de dos análisis fundamentales, el análisis de la actuación del aceite y los chequeos funcionales periódicos establecidos en los programas de mantenimiento preventivo.

### **3.6.3 PROGRAMAS DE MANTENIMIENTO EN AVIACIÓN**

En aeronáutica, dada la criticidad de todos los equipos que conforman una aeronave, la confiabilidad y la seguridad son los factores más importantes a tomar en cuenta.

En el “Manual General de Mantenimiento” de CAAGUARNAC, de la República Bolivariana de Venezuela, el mantenimiento aeronáutico se define como “el conjunto de acciones tendientes a la conservación y preservación normal de las aeronaves afectadas por el uso, trato o deterioro, debido a la acción de los elementos de la naturaleza, el tiempo o las personas, con el fin de mantener los equipos en las mejores condiciones de servicio y dentro de los límites de seguridad” (Comando de Apoyo Aéreo de la Guardia Nacional, 1995).

#### **3.6.3.1 MANTENIMIENTO CORRECTIVO/ REACTIVO EN AVIACIÓN**

Consiste en restituir un equipo a la condición para la que fue diseñado, después de ocurrida una falla o cuando se prevea una falla inminente y haya sido programado para mantenimiento. Si se trata de una falla imprevista, su reparación traerá consigo incrementos en los costes, tanto de producción como de operación.

Será necesario realizar este tipo de mantenimiento cuando externamente en el motor, se detectan defectos existentes, tales como fisuras en el cárter, signos de sobrecalentamiento y de corrosión/herrumbre. También cuando se inspecciona internamente y se encuentran ralladuras en el interior de algún cilindro, picaduras en la superficie circular del pistón, grietas, corrosión o distorsión de los asientos de las válvulas. O cuando en la inspección en las mallas de los filtros o en los tapones magnéticos se encuentran altos contenidos de partículas retenidas (Sacramento Sky Ranch Inc., 2003).

Los fabricantes de motores a pistón para la aviación establecen en sus manuales de mantenimiento las acciones correctivas a llevar a cabo (Lycoming Flyer, 1996; Teledyne Continental Aircraft Engine, 1999a; Teledyne Continental Aircraft Engine, 1999b; Teledyne Continental Aircraft Engine, 2003; Teledyne Continental Motors, nda; Teledyne Continental Motors, ndb)

### **3.6.3.2 MANTENIMIENTO PREVENTIVO EN AVIACIÓN**

En general, este tipo de mantenimiento se efectúa de forma sistemática con la intención de garantizar que un equipo esté siempre en condiciones de máxima eficiencia. Se pretende reducir las fallas o pérdidas de rendimiento de una máquina, motor o equipo, a través de acciones planificadas de mantenimiento. La intervención planificada requiere de reparaciones, mano de obra, cambio de lubricantes, entre otros.

El Instituto de Aviación del Estado venezolano considera que el mantenimiento preventivo en aeronaves, incluye operaciones simples o menores orientadas a la preservación y reemplazo de partes. Son ejemplos de mantenimiento preventivo las acciones de verificación del consumo de aceite promedio, con el fin de no permitir que se exceda del límite permitido o fijado por el fabricante de la aeronave y como indicativo de una tendencia anormal del incremento en el consumo, tanto total por tiempo de operación como en vuelo. Las aeronaves, deben de cumplir con el Control de Mantenimiento establecido en la Directiva de Aeronavegabilidad (AD'S), verificando el cumplimiento de los requisitos normales y el estado de los componentes con vida límite (INAC, 2005).

### **3.6.3.3 MANTENIMIENTO PREDICTIVO EN AVIACIÓN**

Consiste en realizar el diagnóstico de un equipo para determinar su condición interna, mediante la medición, inspección y aplicación de metodologías que permitan determinar el momento óptimo para que se lleve a cabo el mantenimiento preventivo o el correctivo.

Esto no significa establecer inspecciones o intervenciones más frecuentes que aumentarían los costes de forma alarmante para la empresa, sino que se trata de introducir en el programa de

mantenimiento, técnicas o procedimientos que determinen las condiciones operativas del equipo.

El objetivo primordial de este tipo de mantenimiento es generar simultáneamente un diagnóstico de la maquinaria y predecir su condición futura.

Se realiza de manera periódica en ciertos elementos, áreas o situaciones de operación, consideradas prioritarias o críticas, prediciendo posibles o incipientes fallas, las cuales al ser detectadas, pueden ser evitadas a tiempo. Este mantenimiento se considera como muy beneficioso para la confiabilidad y la productividad de máquinas y motores. Entre las técnicas empleadas en él están la termografía, el ultrasonido, las vibraciones y la tribología (Universidad de Piura, 2004a).

#### **3.6.3.4 MANTENIMIENTO PROACTIVO EN AVIACIÓN**

Consiste en una nueva forma de ejercer el mantenimiento predictivo, mediante la identificación temprana de posibles fallas, determinando sus causas, controlándolas y eliminándolas.

Los objetivos principales de la implementación de mantenimiento proactivo son:

- Reducir los gastos de mantenimiento.
- Aumentar la disponibilidad y confiabilidad del equipo o planta, incrementando los ingresos.

Las principales causas de fallas en un motor de aviación están relacionadas con la contaminación de los lubricantes (por partículas, agua, glicol, combustibles, etc.) y el agotamiento de los aditivos. Para lograr sostener un programa Proactivo, es muy importante mantener bajo control los parámetros de limpieza y contaminación de sus lubricantes (Trujillo, 2006). Es por ello, que el análisis de aceite juega un papel vital y determinante en el programa de mantenimiento.

### **3.6.3.5 ESTRATEGIA DE MANTENIMIENTO POR REACONDICIONAMIENTO (OVERHAUL)**

El reacondicionamiento del motor consiste en su desarme completo, inspección, reparación, reensamblado, ensayo y aprobación para retorno al servicio, dentro de las tolerancias y límites especificados en el manual de reacondicionamiento del fabricante. El Time Between Overhauls (TBO) es el tiempo entre reacondicionamientos.

Teledyne Continental Motors (TCM) Aircraft Engine (2003), especifica en sus manuales y boletines sobre mantenimiento y overhaul (TBO), ciertas limitaciones, instrucciones y requerimientos para el mantenimiento de sus motores: El tiempo entre la práctica del overhaul (TBO) sólo aplica para aquellos motores que han sido operados y mantenidos de acuerdo a sus instrucciones, y varía de acuerdo al modelo del motor. El TBO no significa que cada motor deberá operar el número de horas o años señalados, sin requerir reemplazo en los componentes y eventos de mantenimiento planificado. El TCM establece instrucciones para continuar con la seguridad, tomando en cuenta aquellos factores ambientales y operativos que impliquen la necesidad de reparaciones o reemplazo de piezas en el motor, o en sus componentes y accesorios.

TCM recomienda que se sigan las siguientes instrucciones a lo largo del TBO: Si el motor ha sido regularmente operado, o ha estado inactivo, los desechos, tapones o gomas pueden causar deterioro en el tiempo. También la corrosión ambiental puede deteriorarlo, tanto interna como externamente. Estos procesos ocurren naturalmente y afectan la seguridad del motor, de sus componentes y accesorios. Por estas razones, el overhaul debe realizarse cada 12 años o por acumulación de horas de operación (generalmente 1200 horas), las cuales están indicadas por el modelo del motor.

La calidad de las partes, accesorios y mano de obra utilizada durante la rutina de mantenimiento determinará la vida del motor.

El TBO debe ajustarse a las instrucciones de seguridad aprobadas por la FAA (Federal Aviation Administration), y a su vez por el organismo responsable de administrar la Seguridad Aérea de cada país que, en el caso particular de Venezuela, es el INAC (Instituto Nacional de Aviación Civil) (ver circular del INAC en Anexo I).

### 3.7 REFERENCIAS DEL CAPÍTULO

- Adams, M., Romeo, M. J., & Rawsonb, P. (2007). FTIR analysis and monitoring of synthetic aviation engine oils. *Talanta*, 73, 629-634.
- Albarracín, P. (2003). *Tribología y lubricación industrial y automotriz. Ingenieros de lubricación LTDA*. 4ta. ed. Colombia: Ed. Litochoa.
- Allison. (1989). *250-C30 Engine Trading Manual*. Rolls & Royce/Allison. EE.UU.
- Alonso J. M. (2002) *Motores*. 10ª ed. Madrid: Ed. Paraninfo.
- Amendola, L. (2003). *Indicadores de confiabilidad propulsores en la gestión del mantenimiento*. Dpto. Proyectos de Ingeniería. Universitat Politècnica València, Valencia, España.
- ASM International. (1992). *Handbook Volume 18: Friction, Lubrication, and Wear Technology*. ASM International. Editor: Peter J. Blau.
- Avco Lycoming. (1993). *Service Letter N° 1014*. EE.UU.
- Baldin, L., Furlanetto, A., Roversi, F., & Turco. (1982). *Manual de mantenimiento de instalaciones industriales*. Barcelona: Gustavo Gili.
- Benlloch, M. (1997). *Los lubricantes: características, propiedades, aplicaciones*. Barcelona: Ceac, D.L.
- Bhushan, B. (2000). *Tribology: Friction, wear, and lubrication*. The Engineering Handbook. CRC Press LLC. Boca Raton: Richard C. Dorf.
- Booser, E. R. (1997). *Tribology Data Handbook*. Ed. Taylor & Francis.
- Bridgewater, J., Dever, & Sexton, M.O. (1980). Mechanisms of Antioxidant Action. Part 2. Reaction of Zinc Bis [OO-dialkyl(aryl)phosphorodithionates] and Related Compounds with Hidroperoxides. *J. C. S. Perkins II*, 1006-1016.
- Caldora, F., & Arca J. (2007). Estrategias comunes de mantenimiento en Pan American Energy. *Petrotecnia*, 97.



- Camero J. (2004). *Mantenimiento Predictivo. Especialización y Diplomado en Gestión Productiva del Mantenimiento*. Universidad de Piura, Perú.
- Comando de Apoyo Aéreo de la Guardia Nacional. Venezuela. (1995). *Manual General de Mantenimiento de CAAGUARNAC*. 1° ed.
- Cuesta, M. (2007). *Motores de Reacción. Tecnología y operación de vuelo*. 7ª. ed. Madrid: Ed. Paraninfo.
- Departamento de Defensa. EE.UU. (2007). *JOINT Capabilities Integration and Development System*. CJCSI 3170.01F.
- Departments of the Army, the Navy, and the Air Force. (2008). *Joint Oil Analysis Technical Support Center (JOAP-TSC)- JOAP-TSC*. Washington, DC.
- Esteban, A. (1991). *Las aeronaves y sus materiales*. Madrid: Ed. Paraninfo.
- Exxon. (1988). *Lubricantes y productos afines. Lubricantes para motores a turbina*. 12ª ed. Colombia
- Exxon Mobil. (1989). *Lubricantes y productos Afines*. 12ª ed. EE.UU.
- Federal Aviation Administration - FAA. U.S. Department of Transportation (2011). *Approval of Propulsion Fuels and Lubricating Oils*. AC No: 20-24C
- Federal Aviation Administration. Department of Transportation. (2012). *Flight standards service. Lubrication and cooling systems. Aviation Maintenance Technician Handbook- Powerplant*. (FAA-H-8083-32). Volume 2. Chapter 6.
- INAC. (2005). *Circular de Asesoramiento No. 43-50 y del Programa de Mantenimiento Preventivo por Condición. PMPC*
- Ingenieros de lubricación. (nd). *Aditivos de lubricantes de extrema presión*. Obtenido de <http://ingenierosdelubricacion.com/publicaciones>
- Jacobs, K. (2000). *Applying RCM principles in the selection of CBM-enabling technologies*. Technology Showcase 2000. JOAP International Condition Monitoring Conference. Alabama, EE.UU.

### CAPÍTULO 3

- Lycoming Service Instruction 1392. (1979). *Oil Recommendations, Lubricating, and Cold Weather Operation*. Service Bulletins Letters and Instructions.
- Lycoming Flyer. (1996). A compilation of key maintenance and performance articles taken from the Textron Lycoming. Flyer Newsletter. *Maintenance*, 75- 102.
- Mundi Crespo, E. (1972). *Los lubricantes y sus aplicaciones*. Madrid: Ed. Interciencia.
- Noria Latinoamerica. (2011). *Seminario Mantenimiento Proactivo*. Bogotá, Colombia.
- Pratt &Whiney. (nd b). *Approved listing of synthetic lubricants*. P&WC S.B N° 3001.
- Rabinowicz, E. (1995). Friction and wear of materials. Obtenido el 22 de mayo de 2009, de <http://quimica.ugto.mx/revista/2/Desgaste.htm>
- Roberts, J. (nd). *TPM. Mantenimiento Productivo Total. Su definición, historia y procesos de implementación*. Tomado de: Departamento de Tecnología e Ingeniería Industrial Texas A&M University-Commerce. Obtenido en marzo 09 de [www.tpmonline.com/articles\\_on\\_total\\_productive\\_maintenance/leanmfg/5philosophy.htm](http://www.tpmonline.com/articles_on_total_productive_maintenance/leanmfg/5philosophy.htm)
- SAE International (2011). J1966. *Lubricating oils, aircraft piston engine (Non-dispersant mineral oil)*.
- Sacramento Sky Ranch Inc. (2003). [sacskyranch.com](http://sacskyranch.com). Maintaining your Continental and Lycoming engine.
- Salazar, V. (1989). *Técnicas del Mantenimiento Organizado*. Ed. Editores Individuales.
- Santiago, A. (nd). Fundamentos de lubricación. Shell International, Santiago de Chile. Obtenido de <http://es.scribd.com/doc/96027494/Shell-Fundamentos-de-Lubricantes>
- Scott, R. (2008). Mecanismos básicos de desgaste en sistemas lubricados. Noria Corporation. *Machinery Lubrication*.
- Segura, J. M. (2009). Aceites lubricantes para automóvil y sus principales aditivos. *Ingeniería Química*. 442, 108-117.

- Obtenido de <http://www.marcossegura.info/Aditivos%20para%20lubricantes.htm>.
- Shell. (nd). Fundamentos de Lubricación. Recuperado de <http://es.scribd.com/doc/96027494/Shell-Fundamentos-de-Lubricantes>
- Tabares, L. (2010). *Administración moderna del mantenimiento*. Ed. Novo Polo.
- Teledyne Continental Aircraft Engine. (1999a). *Cylinder Bore and Piston Fit Specifications*. SID97-4C.
- Teledyne Continental Aircraft Engine. (1999b). *SIL99-2B. Current Listing of Sealants, Lubricants & Adhesives*. Service Information Letter. TCM.
- Teledyne Continental Aircraft Engine. (2003). *Differential Pressure Test and Borescope Inspection Procedures for Cylinders*. SB03-3. Marc E. Cook
- Teledyne Continental Motors. (nd a). Manual de instrucciones de overhaul O-470. p. A-2-2.
- Teledyne Continental Motors. (nd b). Tips on Engine Care. Aircraft Products Division. FORM X30548
- Tormos, B. (2002). *Contribución al diagnóstico de motores Diésel basado en el análisis del aceite lubricante usado*. Tesis doctoral, Universitat Politècnica de València, Valencia, España.
- Totten, G. E. (2006). *Handbook of lubrication and tribology*. 2ª ed. s.l.CRC Press.
- Trujillo, G. (2001). *El mantenimiento industrial y la aplicación de un CMMS*. Noria Latin América.
- Trujillo, G. (2008). Integrando el análisis de aceite con el análisis de vibración. Obtenido el 9 de marzo de 2008 de [http://www.confiableidad.net/art\\_05/lubricacion/lube\\_3.pdf](http://www.confiableidad.net/art_05/lubricacion/lube_3.pdf)
- Trujillo, G. (2006). Lubricantes y Lubricación: Balanceando la tecnología con la actitud. *Machinery Lubrication*. Noria Corporation.

### CAPÍTULO 3

Universidad de Piura. (2004a). Especialización y Diplomado. Gestión productiva del mantenimiento. Mantenimiento Preventivo.

Wills, G. (1980). *Lubrication Fundamentals*. Mobil Oil Corporation.

Wyman, J. F., Porvaznik, M., Serve, P., Hobson, D., David, E., & Uddin, D. E. (1987). High temperature decomposition of military specification L-23699 Synthetic Aircraft Lubricants. *Journal of Fire Sciences*, 5(3), 162-177.

## **CAPÍTULO 4**

# **TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS Y MÉTODOS DE ANÁLISIS DE ACEITES USADOS**

### **4.1 INTRODUCCIÓN**

En el presente capítulo se presentan las técnicas y métodos analíticos de análisis de aceites usados, empleados internacionalmente en la monitorización de equipos aeronáuticos, tanto en el control del desgaste interno como de la condición del lubricante.

“Análisis de aceite usados” es un término general para describir pruebas científicas y evaluaciones realizadas sobre aceites usados, con la finalidad de determinar el estado de desgaste generado por la fricción de las superficies metálicas en movimiento relativo de los equipos evaluados y el estado de contaminación/deterioro de un lubricante en uso. Existe una gran variedad de pruebas que se utilizan para evaluar lubricantes (Thibault, 2005; Yan et al., 2005).

En este sentido y tomando en cuenta que la seguridad de operación en vuelo es de importancia fundamental en la aviación, han ido surgiendo nuevos ensayos a lo largo de los últimos 30 años. Estos nuevos ensayos permiten establecer, de forma rápida y segura, la

## CAPÍTULO 4

operación confiable de cada equipo/componente que conforma una aeronave.

Todos los desarrollos en análisis de aceites usados han sido concebidos para el sector militar, y posteriormente han sido utilizados por el resto de los sectores (marítimos, terrestres e industriales) ya que son métodos capaces de analizar los aceites de forma rápida y confiable, a menores costes de materiales y desechos al ambiente.

La vida útil de un aceite lubricante debería ser tan larga como lo especifiquen los fabricantes en sus manuales de mantenimiento y de operación, pero disminuye debido a múltiples influencias, internas o externas, tales como la temperatura, la humedad, el grado de uso del equipo, entre otros.

Históricamente, los análisis de aceites fueron utilizados en la Segunda Guerra Mundial y desde entonces se han desarrollado tres generaciones distintas de evaluación.

Al finalizar la Segunda Guerra Mundial, la Armada Estadounidense utilizaba métodos tradicionales de análisis metálicos en motores diésel y desarrolló el programa SOAP (Spectrometric Oil Analytical Procedure). En estos análisis se incluían: Desgaste metálico. Deflexión de aditivos sólidos y Contaminantes.

Luego, en las décadas de los 70 y 80, se desarrollaron nuevas técnicas de instrumentación, que dieron paso a la segunda generación de análisis de aceite, con técnicas tales como: Ferrografía, Conteo de partículas, Infrarrojo por Transformadas de Fourier (FTIR), que unidas a la detección de micropartículas metálicas de desgaste por las técnicas espectrométricas, evaluaban completamente a un aceite usado.

Todas las técnicas y metodologías anteriores llevaron a la tercera generación de métodos de análisis de aceite, donde el concepto de mantenimiento predictivo-proactivo (Mantenimiento Basado en Condición) toma especial significado en la filosofía del mantenimiento. La combinación de varias tecnologías provee una poderosa herramienta que, conjugada con un sofisticado sistema de manejo de información, mantiene informado al departamento de mantenimiento, sobre las condiciones internas de los equipos.

El concepto que maneja esta nueva generación de análisis de aceites, se denomina Perfiles y se define como una combinación de

pruebas, que si se monitorizan apropiadamente reflejan la falla en un sistema.

Una aeronave posee una gran variedad de sistemas operativos complejos y la aplicación del concepto de "Profiles" permite, desde la simple detección de una falla, hasta una mayor comprensión de la dinámica de cada sistema, mediante la detección y el diagnóstico de su condición interna.

En los Estados Unidos, ha estado en vigencia el Programa de Análisis Conjunto del Aceite del Departamento de Defensa "Joint Oil Analysis Program" (JOAP) durante más de 50 años. Este programa proporciona los servicios técnicos para el Mantenimiento Basado en Condición de todos los sistemas (equipos) lubricados del programa "DoD Joint Oil Analysis Program" (U.S. Department of Defense, 2008). Durante más de 40 años, la principal técnica analítica del JOAP ha sido el análisis de aceites usados por espectrometría de emisión "Atomic emission spectroscopy" (AES) utilizando un electrodo de disco rotativo "Rotating disc electrode" (RDE) debido a su excelente sensibilidad a bajas concentraciones en partes por millón (ppm) facilidad de operación y diseño que le permite gran movilidad (U.S. Department of Defense, 2007).

El programa "Joint Oil Analysis Technical Support Center" (JOAP-TSC)- JOAP-TSC ha sido muy exitoso ya que ha estandarizado la instrumentación, procedimientos y técnicas de diagnóstico para todos los laboratorios que dan servicio a las Fuerzas Armadas, estableciendo límites de tendencias de desgaste para casi el 100% de los equipos que operan en sus unidades terrestres marítimas y aéreas, tanto de combate como de apoyo logístico. Este programa tiene como fines: establecer y mantener un estándar para los análisis de aceite, ser una herramienta de diagnóstico para el mantenimiento de las unidades; incrementar especialmente la seguridad de los vuelos; mejorar la disposición de los equipos para reducir costes de mantenimiento y ampliar su vida útil (Federal Aviation Administration, 1993).

Con el concurso de (JOAP-TSC) y la Universidad de Wales Swansea, se han llevado a cabo un conjunto de conferencias que han reunido a especialistas en el Mantenimiento basado en condición de todos los países (Sperring et al., 1999).

Por su parte, el ministerio de defensa del Reino Unido ha evolucionado su sistema FUMS (Flet and Usage Management System) hacia un sistema de diagnóstico y pronóstico continuo, basado en el sistema de ayuda a la decisión, para motores de avión y/o helicóptero. El sistema permite la construcción inteligente de aplicaciones de usuario sin la reescritura de software. Incluye como elemento clave del diagnóstico y del pronóstico, los residuos en filtros del sistema de lubricación, cuyo subsistema ha sido bautizado como HUMS (Health and Usage Management System). El sistema se basa en la aplicación rutinaria y sistemática de los procedimientos para disponer de una base de datos consolidada. El ministerio de la defensa reporta significativos beneficios en el ámbito militar como resultado de su aplicación diaria (Azzam et al., 2006).

En este capítulo se presentan los métodos aplicados en el control y monitorización de aceites en servicio, de motores de aviación recíprocos/pistón, para la determinación de la condición interna por desgaste de los mismos, así como del deterioro, degradación y/o contaminación del lubricante.

### **4.2. TÉCNICAS DE ANÁLISIS PARA LA DETERMINACIÓN DEL DESGASTE DEL MOTOR**

En la industria de la aviación, resulta de vital importancia realizar una planificación de actividades de mantenimiento en la cual se combinen los diversos conceptos (preventivo, correctivo y predictivo), para el logro de los objetivos de disponibilidad de equipos a corto y largo plazo. Los análisis de aceites lubricantes usados son los pilares para esta planificación.

Todas las maquinarias están sujetas a desgaste. Esta situación, en menor o mayor grado, producirá partículas metálicas muy pequeñas (menores de 10 micrómetros) y muy grandes (desde 10 a más de 100 micrómetros) las cuales comenzarán a circular por el sistema de lubricación hasta quedar atrapadas por los sistemas de filtración (dependiendo de su eficiencia y tasa de retención) y/o por los detectores de partículas magnéticas, o bien circularán libremente, dependiendo de su tamaño.

Existen una gran variedad de técnicas para evaluar dichas partículas y su utilización dependerá del tamaño, morfología y concentración de



las partículas suspendidas en el aceite o aquellas retenidas en los filtros/detectores metálicos. Entre estas técnicas, cabe considerar las siguientes:

- Espectrometría
- Ferrografía.
- Análisis del filtro residuos. (Filter debris)
- Conteo de partículas. Nivel de limpieza.
- Detectores magnéticos

#### 4.2.1. ANÁLISIS ESPECTROMÉTRICOS DE ACEITES USADOS

Los métodos espectrométricos son un grupo de métodos analíticos que se basan en la espectrometría atómica y molecular.

La espectroscopia es un término general para la ciencia que trata con las interacciones de varios tipos de radiación con la materia.

La espectroscopia surgió del estudio de la correlación entre la radiación y la materia en función de la longitud de onda ( $\lambda$ ) como consecuencia de la dualidad onda partícula desarrollada por Louis de Broglie en 1924 que definió como “ondas de la materia donde la longitud de onda ( $\lambda$ ) es inversamente proporcional a la materia ( $m$ ) para todo el espectro de *radiación electromagnética*, partiendo de la ecuación de Albert Einstein ( $E= mc^2$ )”(Petrucci, Harwood y Herring, 2003).

La radiación electromagnética se clasifica por la longitud de onda: radio, microondas, infrarroja, región visible, ultravioleta, rayos X y rayos gamma, las cuales van desde alta frecuencia ( $f$ ) que tienen una longitud de onda corta ( $\lambda$ ) y energía fotónica ( $E$ ) alta, hasta las ondas de frecuencia baja que tienen una longitud de onda larga y energía baja, como se muestra en la Figura 4.1. En ella se ilustran, de modo cualitativo, las regiones espectrales principales y las divisiones se basan en los métodos usados para generar y detectar las distintas clases de radiación. Varios traslapes son evidentes. La región visible es muy pequeña al compararla con las otras regiones espectrales.

## CAPÍTULO 4

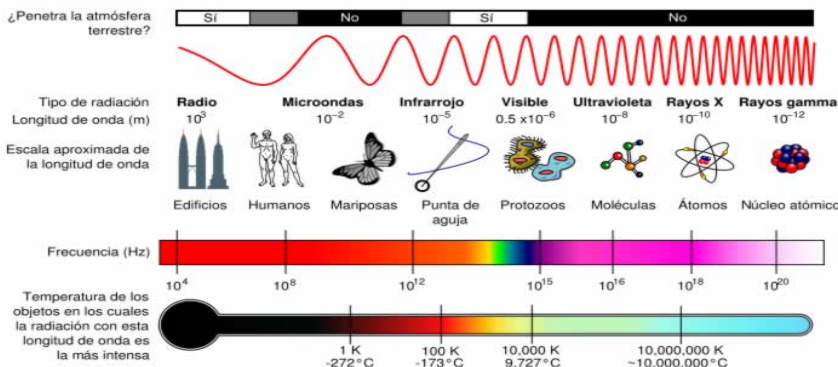


Figura 4.1. Diagrama del espectro electromagnético (Espectrometría.com, nd)

La espectroscopia cubre una región mucho más amplia del espectro que el rango visible de 400 nm a 700 nm, por lo que es posible disponer de espectrómetros de radiación Infrarroja, y hasta de Rayos X.<sup>1</sup>

Como se muestra en la Figura 4.1, el espectro electromagnético abarca una enorme gama de longitudes de onda y frecuencias y por tanto de energías; el intervalo es tan grande que para representarlo se requiere el uso de escalas logarítmicas.

En el pequeño sector de radiación ultravioleta/visible (UV-VIS), la luz en los rangos visible y adyacentes (el ultravioleta (UV) cercano, y el infrarrojo (IR) cercano), que es absorbida por los átomos de las moléculas, sufren transiciones electrónicas. A través de la ley de Beer-Lambert es posible correlacionar la absorbancia de la radiación, con concentraciones metálicas de los elementos en solución.

Cuando se utilizan espectrómetros UV/VIS, mejor conocidos como espectrofotómetros, se mide la intensidad de luz que pasa a través de una muestra ( $I$ ), y se compara con la intensidad de luz antes de pasar a través de la muestra ( $I_0$ ). La relación  $I/I_0$  se llama transmitancia, y se expresa habitualmente como un porcentaje (%T). La absorbancia ( $A$ ) se correlaciona con la transmitancia a través de la ecuación:  $A = -\log(\%T)$  (Petrucci, Harwood y Herring, 2003).

<sup>1</sup>1 nanómetro equivale a una mil millonésima parte de un metro/

1 nanómetro =  $1 \cdot 10^{-9}$  metro.

Es importante destacar que la ley de Beer-Lambert se cumple en el rango de calibración de los instrumentos, perdiendo linealidad en los extremos, por factores químicos e instrumentales. Entre estas causas se incluye (Leal et al., 2009):

- Desviaciones en coeficientes de absorbancia a altas concentraciones ( $>0,01M$ ) debido a interacciones electrostáticas en las moléculas próximas-dispersión en la luz debido a partículas en la muestra.
- Fluorescencia o fosforescencia en la muestra.
- Cambios en el índice de refracción a concentraciones altas
- Cambios en el equilibrio químico en función de la concentración.
- Radiación no monocromática, si bien las radiaciones pueden minimizarse utilizando una parte relativamente plana del espectro de absorción como máximo de la banda de absorción.

La espectrometría utiliza los principios fundamentales de la estructura atómica para determinar la concentración, o la cantidad de elementos de una muestra capaces de absorber radiación en la región UV-Vis, mediante la medición de la radiación absorbida o la emitida.

Los instrumentos espectroscópicos típicos están compuestos por cinco componentes principales: Una fuente de energía radiante, un porta muestra, un dispositivo que aísla una región restringida de espectro para efectuar las mediciones, un detector de radiación que convierte la energía radiante en una señal eléctrica útil y una unidad que procesa las señales y emite resultados.

Los análisis de muestras de aceites utilizando espectrometría, proporcionan un análisis multielemental cuantitativo de partículas por desgaste y adicionalmente determinan la concentración de contaminantes y de deflexión de aditivos que incluyan elementos metálicos. Si bien existen variadas tecnologías para la evaluación de partículas suspendidas en aceite, tales como la emisión por plasma inducido y la absorción atómica, el programa JOAP solo aprueba y utiliza los equipos de emisión por Chispa (Disco rotativo RDE), dada su versatilidad en las operaciones militares.

## CAPÍTULO 4

La espectroscopía o espectrofotometría ha demostrado ser una herramienta importante en el Mantenimiento Basado en Condición, ya que la identidad química o la naturaleza metálica de las partículas producidas anormalmente proporcionan pistas para determinar qué partes se están desgastando de manera anormal. La presencia de algunos elementos metálicos detectará de forma definitiva la presencia de algún problema, mientras que la presencia de otros, proporcionará información general de que está ocurriendo un desgaste anormal, cuando no se disponga de la metalurgia de las aleaciones metálicas de las piezas.

Por ejemplo, la presencia de hierro es muy común ya que este elemento está presente en muchos componentes y partes de los motores de aviación, y por lo tanto, la destreza y conocimiento del evaluador es importante a la hora de diagnosticar las condiciones de un equipo y la fuente de un metal de desgaste. De manera contraria, cantidades crecientes de un elemento poco común tal como la plata, puede especificar exactamente la parte o componente que presenta problemas. Para una pieza o parte de un motor que opera de forma normal, las partículas metálicas de desgaste son producidas a una tasa constante en función de las horas de operación, para muestras de aceite tomadas a iguales intervalos. La Figura 4.2 muestra una gráfica teórica de la concentración de las partículas metálicas de desgaste en mg metal/l de solución (partes por millón) en función de las horas crecientes de operación (U.S. Department of Defense, 2007).

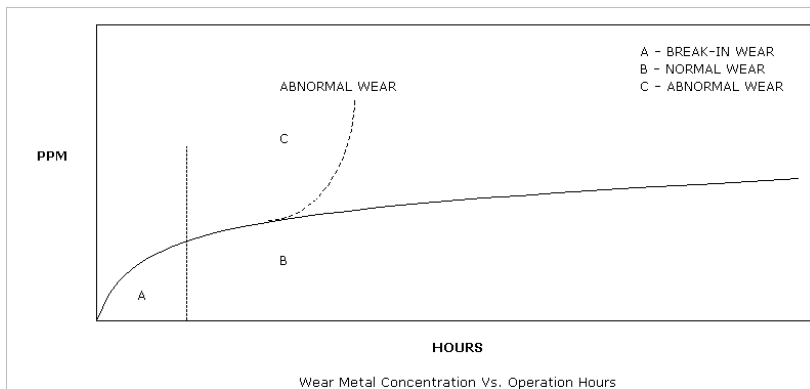


Figura 4.2. Concentración de metales de desgaste vs. horas de operación (U.S. Department of Defense, 2007)

#### **4.2.1.1 ANÁLISIS POR ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA (EAA)**

En este apartado se describirá el análisis por Espectrometría de Absorción Atómica (EAA), según la norma ASTM D4628-02 (2002).

Numerosos fabricantes ofrecen equipos instrumentales para el análisis por absorción atómica con gran variedad en complejidad y costes.

En general, el instrumento óptico debe ser capaz de producir un ancho de banda lo suficientemente estrecho para separar la línea que se ha elegido para realizar la medición, de otras líneas que puedan interferir o disminuir la sensibilidad de la determinación de la concentración de las partículas metálicas de desgaste en un fluido lubricante. La muestra se trata con calor, se aspira hacia una llama y luego se vaporiza. La técnica de atomización más usada es la absorción atómica con llama de aire/acetileno y/o con óxido nitroso/acetileno, dependiendo de la energía electromagnética requerida para excitar los electrones de los elementos, que nebuliza la muestra.

Para la medición de la absorción de radiación de un elemento específico, se requiere disponer de emisores de radiación monocromática es decir, radiaciones específicas para cada elemento, por lo que se utilizan lámparas de cátodo hueco y se calibra el equipo instrumental a la longitud de onda en que absorbe luz cada elemento sujeto a análisis.

La cantidad de luz absorbida por los elementos en la llama, es proporcional a la concentración de metal de desgaste en suspensión en el fluido lubricante. Con esta técnica, para muchos elementos, los límites de detección inferiores llegan hasta un mínimo de 0,020 partes por millón, lo que es equivalente a mg de metal/l de muestra. En muchos casos, las concentraciones son inferiores a estos límites de detección, por lo que se requiere realizar análisis por adición de estándar. Esta técnica detecta y mide concentraciones de partículas de tamaño inferior a las 8 micrómetros, que corresponden a partículas de desgaste adhesivo suave con errores relativos en el orden del 1% al 2% (Moure et al., 2003).

El espectrómetro de AA consta de la lámpara de cátodo hueco del elemento metálico a evaluar, la llama o fuente de excitación, un

sistema óptico para focalizar la radiación al monocromador y el sistema electrónico para la detección, amplificación y registro de las absorbancias o directamente de las concentraciones en ppm de cada elemento.

Las principales desventajas de esta técnica para un análisis de rutina de aceites usados son el tiempo de análisis por muestra que se requiere, ya que debe ser analizado y calibrado para cada metal, y el consumo de gases para producir la llama (aire comprimido, acetileno y óxido nítrico). Por estas razones, su utilización ha ido disminuyendo significativamente y en los actuales momentos ya no aparecen registros de análisis por este método en el manual de la JOAP del año 2007.

#### **4.2.1.2 ANÁLISIS POR ESPECTROMETRÍA DE EMISIÓN ATÓMICA (EEA)**

A continuación se describirá el análisis por espectrometría de Emisión Atómica (EEA) (Skoog, Holler y Crouch, 2008).

El análisis por espectrometría de emisión atómica por plasma, arco o chispa tiene el mismo fundamento que el análisis por espectrometría de absorción atómica. Sin embargo, presenta ventajas sobre el anterior método, una de las cuales es su baja susceptibilidad a las interferencias espectrales dadas las altas temperaturas de vaporización de las muestras. Además, se obtienen buenos espectros para la mayoría de los elementos, con un solo grupo de condiciones de excitación. Por estas razones, pueden registrarse de forma simultánea los espectros de decenas de elementos, lo cual es de suma importancia en el análisis de muestras pequeñas.

Usualmente los espectros de emisión a partir de fuentes de plasma, arco o chispa son muy complejos, casi siempre están formadas por cientos y hasta miles de líneas espectrales, por lo que se requiere mayor resolución de estos equipos, comparados con los equipos de absorción. Esta técnica es ampliamente utilizada en los análisis cuantitativos de distintos elementos presentes en una muestra de aceite lubricante usado.

Actualmente se dispone de dos espectrómetros para la evaluación de metales en muestras de aceites usados: el espectrómetro de emisión por plasma (ICP) y por arco o disco rotativo (RDE). En ambos, los

átomos emiten energía produciendo espectros únicos conformados por sus longitudes de onda características. La intensidad de la energía emitida es proporcional a la concentración del metal según la ley de Beer-Lambert.

#### **Análisis por Espectrometría de Emisión Atómica por Plasma:**

El análisis por Espectrometría de Emisión Atómica por Plasma ICP-OES (Induced Plasma Optical Emission Spectrometer) se describe en la norma ASTM D5185-09 (2009).

El principio básico de funcionamiento de este equipo consiste en someter una muestra de lubricante diluida en un solvente apropiado, a una fuente de energía de alto voltaje (15000 V), que atomiza la muestra a temperaturas superiores a los 6000°C, vaporizando los constituyentes metálicos en átomos gaseosos.

Una de las ventajas de este equipo es que se pueden determinar las concentraciones de elementos de forma simultánea, en un período corto de tiempo y a niveles de concentración muy bajos (del orden de partes por billón), mejorando sustancialmente el límite de detección de los elementos al compararlos con los resultados de EAA.

Si bien el equipo es capaz de realizar análisis simultáneos de todos los elementos metálicos calibrados, requiere preparación de patrones y de muestras, unido a un alto consumo de gas argón requerido para la formación del plasma.

#### **Análisis por Espectrometría de Emisión Atómica por Disco Rotativo:**

El análisis por Espectrometría de Emisión Atómica por Disco Rotativo RDE, se describe en la norma ASTM D6595-00 (2000).

La tecnología de Electrodo de Disco Rotatorio de Espectro (RDE) es una técnica espectroscópica desarrollada para analizar simultáneamente el desgaste, los aditivos y los contaminantes, en productos con base de petróleo mineral o sintético, de conformidad con las normas ASTM D6595 y ASTM D6728, para contaminantes alcalinos en combustibles.

## CAPÍTULO 4

Un disco de carbono que gira sobre un eje, se encuentra parcialmente sumergido en una muestra de aceite contenida en un recipiente, de modo que al girar el disco transporta un poco del aceite a la parte superior, en donde se forma una chispa entre la superficie del disco y la punta de un electrodo de carbono en forma de varilla colocada encima de este.

El aceite que es llevado por el disco a la parte superior del electrodo se vaporiza y emite una luz. Esta luz tiene longitudes de onda que son características de los elementos presentes en la muestra, y la intensidad de la luz es proporcional a la cantidad del elemento presente. Con este método pueden efectuarse análisis multi-elemento en 30 o 40 segundos, determinando simultáneamente la presencia de veinte o más elementos.

Los equipos utilizados para hacer esta prueba son compactos, transportables y de fácil operación y se diseñan específicamente para el análisis químico elemental.

El Spectroil M/N-W original fue probado y seleccionado por el programa de análisis de aceites (JOAP) del Departamento de Defensa de los Estados Unidos como su nueva generación de espectrómetros para análisis de aceites. El Spectroil M/N-W actual es el reemplazo de su predecesor el Spectroil M/N y es el único espectrómetro móvil probado y aprobado para cumplir enteramente con los requerimientos de la especificación técnica y de funcionamiento JOAP CID-0191 de junio de 1999 para espectrómetros transportables. Tiene la desventaja de requerir calibrar el equipo en los rangos de concentración de cada elemento en cada aplicación (Leal et al., 2009).

### **Análisis por Ferrografía.**

Los análisis por Ferrografía se describen en la norma ASTM D7690-11 (2011).

Estos análisis son relativamente costosos en comparación con otras técnicas de análisis de aceites lubricantes usados, además de que requieren tiempo para preparar la muestra y se necesita un experto para interpretar los resultados. Pero es una técnica muy completa y está catalogada como uno de los análisis más importantes y útiles para implementar las acciones de mantenimiento predictivo-



proactivo-correctivo, con el fin de optimizar la vida de las piezas y componentes de los motores de aviación.

En la actualidad existen dos métodos de análisis por ferrografía: la ferrografía directa y la ferrografía analítica.

El equipo de ferrografía directa es compacto, poco sensible a la opacidad y contaminación y sólo cuantifica partículas ferromagnéticas, por lo que resulta más conveniente emplear el equipo de ferrografía analítica.

El principio de la ferrografía analítica consiste en separar sistemáticamente el material particulado suspendido en el lubricante, sobre una plaqueta de vidrio. La plaqueta se examina bajo el microscopio para distinguir tamaño, concentración, composición, morfología y condición superficial de las partículas ferrosas y no ferrosas que caracterizan el desgaste. Se detallan condiciones de desgaste anormal apuntándolo hacia el componente fuente, con un excelente acercamiento a la causa raíz del problema. (Rueda M, 2005). La ferrografía analítica, por otra parte, está posicionada como una de las técnicas más importantes para los análisis de aceites lubricantes usados, debido a que proporciona información de la causa raíz del problema.

#### **Análisis por LaserNet Fines.**

El análisis por LaserNet Fines se describe en la norma ASTM 7596-10 (2014).

El equipo LaserNet Fines es un contador y clasificador de partículas que permite el análisis morfológico a partir de la forma de su silueta y la distribución del tamaño de las mismas. Comercializado por la empresa internacional Spectro Inc., LaserNet Fines rápidamente se ha posicionado como una de las mejores herramientas para el análisis de aceites lubricantes usados. Fue desarrollado por Lockheed Martín y el laboratorio de Investigación Naval de los Estados Unidos y puede manejar lubricantes sintéticos y de base mineral con altos niveles de hollín.

De acuerdo a la información del fabricante y de los operadores, el software de este equipo ofrece las siguientes características:

- Los datos se presentan en forma de tablas y gráficos.

## CAPÍTULO 4

- Se proporcionan gráficos de tendencias para cada una de las categorías de partículas de desgaste: partículas totales y fracciones de partículas grandes.
- Se proporciona la distribución de partículas de la muestra.
- Se presentan cálculos estadísticos tales como media, tamaño de partícula y desviación estándar para cada categoría.
- Proporciona información de la muestra tal como: horas de operación del equipo, tiempo desde la extracción de la muestra.
- Proporciona información de los tipos de desgaste: cortante, fatiga, desliz severo, óxidos, fibras y gotas de agua.
- Presenta histogramas mostrando el conteo de partículas para rangos de tamaños dados, comparando con resultados previos.
- Presenta resultados separados para muestras hidráulicas.
- Proporciona imágenes de desgaste.
- Identifica y distingue entre burbujas de aire y gotas de agua. Las burbujas de aire son eliminadas del conteo de partículas.
- El equipo no necesita ser calibrado.

En general, el software de LaserNet Fines es muy completo, cuenta y clasifica partículas desde 5 hasta 100 micrómetros. Identifica partículas según su tipo de desgaste, en el rango de 20 micrómetros hasta más de 100 micrómetros usando su red neurálgica. Esta red neurálgica clasificadora utiliza la forma de los objetos y características del tamaño para dividirlos en varias categorías tales como cortante, desgaste por fatiga, desgaste deslizante y óxidos. Las partículas también son divididas en distintas categorías de tamaño, incluyendo las categorías NAS de 5-15  $\mu\text{m}$ , 15-25  $\mu\text{m}$ , 25-50  $\mu\text{m}$ , 50-100  $\mu\text{m}$  y mayores que 100  $\mu\text{m}$ . (Riveras, 2009).

Las ventajas de este equipo, con respecto a la utilización de la ferrografía son:

- El tiempo total para obtener un resultado analítico completo con el LaserNet Fines es de aproximadamente 5 minutos (preparación y análisis), versus 30 minutos con el equipo de ferrografía.
- No es necesario un analista experto, los algoritmos del computador interpretan el tamaño e identifican las partículas.

- Cuenta y clasifica todas las partículas en su celda de observación para proveer un análisis cuantitativo. Las partículas ferrosas y no ferrosas son identificadas y contadas.
- No es necesaria la preparación de la muestra.
- No utiliza ningún consumible. Requiere realizar un enjuague para limpiar la celda luego de cada sesión, por ejemplo, una vez al día si es necesario.
- Identifica y cuantifica el porcentaje de agua libre.
- Provee un análisis objetivo y consistente, independientemente de las habilidades y experiencia del técnico que esté realizando el análisis.
- Es capaz de distinguir entre burbujas de aire y gotas de agua.

#### **4.3 TÉCNICAS DE ANÁLISIS DE PROPIEDADES DE LOS LUBRICANTES Y DE DEGRADACIÓN OXIDATIVA**

Todo lubricante en servicio dentro de una maquinaria está expuesto a condiciones que disminuyen su vida útil, razón por la cual los fabricantes incluyen los tiempos o intervalos para su cambio o remoción en sus manuales de operación y mantenimiento. La determinación de estos períodos para cambios de aceite es resultado del trabajo de los especialistas, que determinan cambios debidos a desgaste, contaminación o a descomposición térmica u oxidativa, como consecuencia de la operación, en las propiedades características de los lubricantes, para cada aplicación.

Si se comparan estos períodos en motores automotores de combustión interna, solo con los motores recíprocos para la aviación, se observa que para igual capacidad del sistema de lubricación, los tiempos para cambios de aceite son muy superiores. En los motores de automóvil se establece el cambio de aceite a los 5.000 km/ 250 horas de operación, vs. 50 horas para la aviación. Ambos motores operan según el ciclo Otto de encendido por chispa, con igual número de cilindros y cilindrada, pero el motor en aviación debe desarrollar un mayor empuje (torque), aún a bajas revoluciones, para adquirir máximas potencias en períodos más cortos que sus pares automotores. No solo en los períodos de ascenso y descenso se

debe desarrollar un máximo torque, en vuelo recto y nivelado al motor se le exige potencias cercanas al 75% de la potencia máxima.

Estas consideraciones son importantes para entender por qué los aceites lubricantes en motores recíprocos o de combustión interna de aviación pueden sufrir cambios en sus propiedades en periodos de operación tan cortos como 50 horas, ya que existen condiciones de operación debido a la degradación térmica (altas temperaturas) o de oxidación que tenderán a modificar las propiedades del aceite.

En motores a turbina la situación es distinta. Al no existir contacto entre el sistema de lubricación y el de combustión, la vida útil del aceite dependerá en gran medida de su envejecimiento, que degradará el aceite básico y consumirá los aditivos hasta llegar a producir cambios en sus propiedades características.

Esta sección se centrará en el estudio de las técnicas analíticas relacionadas con la medición de las variables que afectan la vida útil del aceite de aviación, tanto de forma indirecta como directa. Los ensayos a estudiar están divididos de acuerdo al tipo de técnica:

- Analíticas de propiedades del aceite.
- Análisis por espectroscopia por Infrarrojo por Transformadas de Fourier FTIR.

Actualmente se dispone de otros métodos de ensayos electroquímicos, por voltamperometría lineal de barrido (Ruler); cromatográficos, por cromatografía de gases o de líquidos; y térmicos como calorimetría, desarrollados para la evaluación de las condiciones de contaminación o deterioro de aceites. La implementación de estos métodos en los programas de Mantenimiento Basado en Condición involucraría altos tiempos y costes para la toma de decisiones pero serán incluidos en esta sección, por considerarse de interés.

### **4.3.1 TÉCNICAS ANALÍTICAS DE LAS PROPIEDADES DE LOS ACEITES EN AVIACIÓN**

Se presentan las técnicas analíticas de las propiedades de los lubricantes utilizados en la aviación, a partir de las cuales se pueden determinar condiciones de degradación térmica, oxidación e incluso

hidrólisis. Los cambios en los valores típicos reducen la capacidad de los lubricantes para cumplir sus funciones y pueden indicar discrepancias en la operación, tales como altas temperaturas de operación, contaminación y envejecimiento, entre otros.

A continuación se describen los métodos de medición de las propiedades de los lubricantes, a partir de los cuales se pueden establecer discrepancias funcionales asociadas o atribuibles a procesos de contaminación y/o degradación.

### **La Viscosidad:**

Lo relativo a la viscosidad de los lubricantes está descrito en la norma ASTM D445 -12 (2012) y ASTM D2983 - 09 (2009).

Como se señaló previamente, la viscosidad es la propiedad más importante de un lubricante ya que de ella depende la formación de la película o cuña hidrodinámica, bajo las condiciones de operación del motor. El espesor de esta película puede aumentar o disminuir si cambian las condiciones de carga, la velocidad y/o la temperatura ambiente.

La viscosidad absoluta es una propiedad de los fluidos que indica la mayor o menor resistencia que estos ofrecen al movimiento de sus partículas cuando son sometidos a un esfuerzo cortante. Esta propiedad puede expresarse en diferentes unidades, por ejemplo, el Poise (P), el Pascal-Segundo (Pa-s) y el centiPoise (cP), siendo las relaciones entre ellas las siguientes:  $1 \text{ Pa-s} = 10 \text{ P} = 1000 \text{ cP}$ . La viscosidad absoluta suele denotarse a través de la letra griega  $\mu$ . Es importante resaltar que esta propiedad depende de manera muy importante de la temperatura y la presión, así como de la densidad del fluido  $\rho$ . En la práctica, la viscosidad absoluta se determina a partir de la viscosidad cinemática.

La viscosidad cinemática es la relación entre la viscosidad absoluta y la densidad de un fluido  $\rho$ . Esta suele denotarse como  $\nu$ , por lo cual  $\nu = \mu/\rho$ . Algunas de las unidades utilizadas para expresarla son el  $\text{m}^2/\text{s}$ , el stoke (St) y el centistoke (cSt), siendo las equivalencias las siguientes:  $1 \text{ m}^2/\text{s} = 10000 \text{ St} = 1 \times 10^6 \text{ cSt}$ .

Si se hacen fluir verticalmente a través de un orificio, dos fluidos distintos con igual viscosidad absoluta, aquel que tenga mayor

densidad fluirá más rápido, es decir, aquel que tenga menor viscosidad cinemática.

#### **Índice de Viscosidad IV.**

El índice de viscosidad de los lubricantes está descrito en la norma ASTM D2270 - 10e1 (2010).

En muchas aplicaciones, es necesario garantizar que la sustancia reduzca su viscosidad lo menos posible al aumentar la temperatura. La propiedad que indica el comportamiento de la viscosidad de un fluido con la temperatura es conocida como Índice de Viscosidad (IV). Un alto IV indica que el fluido es estable con los cambios de temperatura, es decir, que su viscosidad se reduce moderadamente al aumentar la temperatura. Esta propiedad puede hallarse a través de la ecuación de Deanny-Davis:

$$IV = 100 \frac{L - U}{L - H}$$

Donde U es la viscosidad cinemática del fluido a 40°C y los valores de L y H se obtienen de la tabla incluida en la norma ASTM D2270, ingresando la viscosidad cinemática a 100°C que corresponde a dos aceites de referencia con IV de cien (100) y de cero (0), aunque están disponibles módulos para calcular el Índice de Viscosidad de forma rápida (Widman International, 2009).

Es importante destacar que las bases minerales utilizadas para la formulación de los aceites de base de petróleo, para los motores recíprocos, según la clasificación API categorías Grupo I y II (American Petroleum Institute) poseen Índices de viscosidad en el intervalo de 80 a 120, como se muestra en la Figura 4.3.

<u>Categoría API</u>	<u>Azufre</u>	<u>Saturados</u>	<u>Índice de Viscosidad</u>
Grupo I	>0.03	< 90	80 a 120
Grupo II	<0.03	>=90	80 a 120
Grupo III	<=0.03	>= 90	>=120
Grupo IV	Lubricantes sinterizados o PAOs (VHVI)		
Grupo V	Todos los otros básicos sin incluir PAO		

**Nuevas categorías**

Grupo II Plus	Por Hidro craqueo severo (VHVI) de bases minerales		
	<= 0.03	>= 90	90 a 120

Grupo VI (Dic 2003 Europa) Poli interna olefina: PIOs

**Figura 4.3. Categorías de los básicos por Grados API**

Para mejorar el IV se agregan aditivos espesantes o mejoradores de viscosidad que permiten que el lubricante se mantenga lo suficientemente fluido en frío (para facilitar el arranque bajando el punto de congelación entre 15 y -45° C, según los aceites) y que tenga viscosidad en caliente (para evitar el contacto entre las piezas en movimiento). Para estos fines, se usan como aditivos las familias de polímeros químicos de Polimetacrilato (PMA), Copolímeros de hidrocarburos etilénicos (OCP), Copolímeros mixtos PMA- OCB, derivados de isopreno, de isopreno-estireno hidrogenado o derivados de estireno-butadieno hidrogenado.

En las etapas iniciales, después de un cambio de aceite, es posible observar leves descensos de la viscosidad debido a la ruptura de algunas cadenas de los polímeros, dando una falsa impresión de descenso de la viscosidad. Dado el relleno o reposición de aceite, se tiende a llevar la viscosidad a valores cercanos a la cifra típica del aceite virgen sin uso.

**Viscosidad cinemática. (ASTM D445 – 12)**

El índice de viscosidad de los lubricantes está descrito en la norma ASTM D445 -12 (2012).

La viscosidad cinemática se determina mediante la medición del tiempo de paso de un aceite a través de un capilar, utilizando viscosímetros de vidrio tipo Ostwald o Ubbelohde. En la práctica se

## CAPÍTULO 4

determina midiendo el tiempo necesario para que pase una cantidad específica de aceite por un tubo capilar, por gravedad, a 40°C y/o 100°C. La viscosidad cinemática es el producto del tiempo medido por el factor de calibración del capilar.

Un incremento de la viscosidad podría indicar contaminación con productos pesados o formación de productos de oxidación. Generalmente, en la aeronáutica, un cambio mayor o igual al 10% en viscosidad es indicación de que el fluido ya ha alcanzado el final de su vida útil y se considera crítico. Los principales causantes del incremento de la viscosidad son los sólidos (carbón), el agua, la oxidación, el grado inapropiado del lubricante. Todo esto se traduce en incrementos a la resistencia a fluir del aceite, reducción de la disipación de calor e impedimento de las operaciones a bajas temperaturas.

Una reducción del 5% de la viscosidad de la muestra, podría indicar contaminación con productos livianos (solventes, combustible) o degradación por uso (final de la vida útil del aceite), deflexión de las cargas de aditivos y/o grado inapropiado del lubricante. Esto se traduce en reducción en el espesor de la película del lubricante, en incremento del desgaste, y en la reducción de la capacidad de sello.

En la Tabla 4.1 se presentan la reproducibilidad y repetitividad de este ensayo según el ensayo de la ASTM D445-12.

<b>Reproducibilidad</b>	0,70%, 19 de 20 veces.
<b>Repetibilidad</b>	0,35%, 19 de 20 veces.
<b>Aplicabilidad</b>	Para todos los aceites lubricantes (claros y oscuros).

Tabla 4.1. Reproducibilidad, Repetitividad, y Aplicabilidad de la Norma ASTM D445-12

Algunas fallas típicas asociadas a incrementos o descensos de la viscosidad son:

- Combustión defectuosa



- Filtro de aire de admisión obstruido
- Turbocompresor defectuoso no ingresa aire suficiente para la combustión
- Desgaste excesivo en los conjuntos de los cilindros (camisa-anillos o segmentos)
- Fallos en sistema de refrigeración que incrementan la temperatura de operación
- Filtro de aceite sucio u obstruido.

Que la viscosidad permanezca constante no significa siempre que las propiedades del aceite no se han alterado, ya que pueden coexistir fallos que tienden a disminuir la viscosidad junto con otros que tienen a aumentarla, compensándose ambos efectos.

Si bien la viscosidad cinemática en cSt es la propiedad reportada por los fabricantes de los lubricantes, aun es común encontrar que algunos manuales de mantenimiento y de operación de maquinarias más antiguas especifican sus necesidades de viscosidad en base a viscosidades Saybolt y Brookfield, entre otras.

#### **Número de Acidez (AN/TAN)**

La norma ASTM D664-11a (2011), se emplea para determinar los cambios en la acidez de un lubricante usado, sin importar color u otras propiedades, mediante titulación potenciométrica. La muestra de lubricante usado se disuelve en una mezcla de tolueno, alcohol isopropílico y agua y es titulado con hidróxido de potasio alcohólico. El número de neutralización ácida se indica como la cantidad base requerida para titular la muestra desde su valor inicial.

El número de acidez es uno de los criterios que permite evaluar los cambios químicos que experimenta un aceite en servicio como consecuencia de la degradación térmica, de la oxidación y de la hidrólisis, especialmente en motores recíprocos, por efectos de la combustión, al compararse con el valor original de acidez del aceite. Durante su uso, el aceite es sometido a temperaturas elevadas y a esfuerzos mecánicos. Esto tiene como resultado la degradación progresiva del aceite, produciéndose cambios en su composición. Este proceso se acelera al acercarse el final de la vida operativa del aceite, lo que puede dar lugar a la formación de lodos, barnices y

## CAPÍTULO 4

depósitos carbonosos en el sistema, disminución de la viscosidad del aceite y hasta corrosión en piezas metálicas. Por ello, la variación de la acidez del aceite es un buen indicador de su nivel de degradación.

El mecanismo básico de degradación oxidativa y/o térmica comienza con la formación de compuestos oxigenados, tales como alcoholes y ácidos. Estas especies son precedidas por la formación de compuestos más reactivos, mejor conocidos como radicales libres e hidroperóxidos/peróxidos. Tales compuestos transitorios se forman a altas temperaturas, alta humedad relativa y/o en presencia de catalizadores metálicos.

Estos aceites básicos se degradan, oxidan, se craquean o polimerizan como resultado de procesos vía radicales libres.

Muchos autores han tratado de establecer los mecanismos por los cuales estos procesos pueden llevarse a cabo, entre los cuales caben destacar los trabajos desarrollados por Zeman (1988), Naidu, Klaus y Duda (1984) y por Rasberger (1994), que resumidos sugieren el siguiente proceso:

### Iniciación:

$RH \rightarrow R\bullet$  (iniciador: Formación de un radical alkoxi por catálisis de metales, temperatura ambiental elevada, humedad, etc.)

$R\bullet + O_2 \rightarrow RO_2\bullet$  (en presencia de  $O_2$ ) (R• Radical libre de peróxido)

*NOTA: sin cambios de TAN ni de viscosidad.*

### Propagación:

$RO_2\bullet + RH \rightarrow RO_2H\bullet + R\bullet$

$RO_2\bullet/RO_2H\bullet$ : (Formación de Radicales libres de peróxidos y de hidroperóxidos)

*NOTA: Sin cambios de TAN ni de viscosidad.*

### Ramificación:

$RO_2H\bullet \rightarrow RO\bullet + \bullet OH$

$RO\bullet + RH \rightarrow ROH + RO_2\bullet$  (en presencia de  $O_2$ )

$\bullet OH + RH \rightarrow OH + RO_2\bullet$  (en presencia de  $O_2$ )

*Se forman compuestos ROH, por lo que el TAN puede disminuir en esta etapa, no hay cambios en la viscosidad.*

Terminación:

$RO_2\bullet + RO_2\bullet \rightarrow$  Productos neutros sin radicales libres

$R\bullet + R\bullet \rightarrow$  R-R (hidrocarburo de cadena más larga/ polimerizado)

$RO_2H + RO_2\bullet \rightarrow$  Ácidos, aldehídos y cetonas.

*Se producen ácidos carboxílicos (incrementan el TAN), en conjunto con aldehídos y cetonas (neutras), con aumento de la viscosidad debido a la formación de R-R (polimerización).*

Diaby et al. (2009) sugieren un mecanismo similar con la formación de un alkoxi en la iniciación, pero proponen que los peróxidos se forman en la etapa de propagación. El resto de las reacciones son similares formando alcoholes en la etapa de ramificación y en la fase de terminación, los compuestos carbonílicos, incluyendo los ácidos carboxílicos y polímeros por formación de compuestos R-R.

Cabe destacar el trabajo desarrollado por Gatto et al. (2007), que sugieren que el proceso de oxidación del lubricante comienza con la formación de un hidroperóxido, a altas temperaturas y presencia de metales catalizan las reacciones. Sugieren que en las etapas de propagación el hidroperóxido ( $RO_2H\bullet$ ) se unirá con los radicales alkoxi ( $RO\bullet$ ) para degradar el aceite por dos vías:

El radical alkoxi puede tomar un hidrógeno de la molécula del lubricante y formar alcoholes (ROH) o puede formar aldehídos de bajo peso molecular, cetonas (compuestos orgánicos volátiles), y nuevos radicales alquilo ( $R\bullet$ ) que son precursores de ácidos carboxílicos RCOOH (todos con enlaces C=O detectables por FTIR).

En la etapa de terminación se habrán formado ácidos carboxílicos y los compuestos carbonilos podrán polimerizarse, siendo precursores de la formación de lodos que pueden adherirse a las superficies más calientes. En esta etapa de finalización se podrán observar incrementos de la acidez y de la viscosidad, aunque también se pueden formar geles suaves que conducen a problemas de barniz.

La oxidación de un aceite debería conducir a la formación de ácidos carboxílicos a partir de carbonos metilos ( $-CH_3$ ) terminales, aunque

## CAPÍTULO 4

pueden formar aldehídos y/o cetonas de carbonos (-CH<sub>2</sub>) que no necesariamente conducen a incrementos de la acidez.

Bajo el mecanismo propuesto de degradación térmica y de oxidación, la acidez sufrirá cambios significativos solo en la etapa de terminación. Más aún, para que la acidez y la viscosidad aumenten significativamente, se deberán producir cantidades suficientes de ácidos y de hidrocarburos polimerizados, pero el relleno frecuente de lubricante mantendrá ambas propiedades dentro de los límites de las tendencias.

Algunos laboratorios tales como Ana laboratories, Blackstones, Wearcheck, entre otros, evalúan los resultados de acidez y viscosidad e incluyen los del Punto de Inflamación a fin de determinar de forma indirecta y cualitativa dichos procesos.

La incertidumbre del método, según la norma ASTM, es de  $\pm 0.02$  mg KOH/g) con reproducibilidades y repetibilidades como se muestra en la Tabla 4.2.

<b>Reproducibilidad</b>	29/44, 19 de 20 veces.
<b>Repetitividad</b>	5/12, 19 de 20 veces.
<b>Aplicabilidad</b>	Para aceites con base de petróleo.

Tabla 4.2. Reproducibilidad, Repetibilidad, y Aplicabilidad de la Norma ASTM D664

### Fallas típicas detectadas por incrementos de la acidez

- Bomba de inyección o inyectores defectuosos.
- Turbocompresor defectuoso.
- Filtro de aire obstruido.
- Contaminación del aceite con azufre del combustible y otros ácidos.
- Sobrecalentamientos por fallo de la refrigeración.

- Filtro obstruido o ineficiente.

#### **4.3.2 ANÁLISIS DE DEGRADACIÓN OXIDATIVA. RPVOT, RULER, FTIR**

La característica más importante de un aceite, desde el punto de vista de vida útil del lubricante, es su resistencia a la oxidación bajo las condiciones de trabajo. La resistencia a la oxidación es de suma importancia para conservar la viscosidad, la resistencia a la formación de lodos, barnices y lacas y para evitar la corrosión y herrumbre. Adicionalmente los aceites para turbinas deben disponer una buena desemulsionalidad, resistencia a la formación de espuma y buena desaireación.

La calidad del aceite base y la química de los aditivos son la clave para aceites que dispongan de alta estabilidad a la oxidación. La vida del aceite con respecto a la oxidación se mide en los laboratorios por algunos de los métodos siguientes:

- Calorimetría Diferencial de Barrido- Differential Scanning Calorimetry/ DSC (ASTM D6186-08)
- TOST/ Ensayo de estabilidad del aceite de turbinas (ASTM D943-04A).
- RPVOT/ Estabilidad a la oxidación de aceite de turbinas de vapor por recipientes a presión rotativos (ASTM D2272-13)
- Voltamperometría Lineal de Barrido- Remaining Useful Life/ RULER (ASTM E1858-08)
- Cromatografías de Gases (GC), líquida (HPLC) y de columna (ASTM E1858 y E2009-08)

#### **Ensayo por Calorimetría Diferencial de Barrido- Differential Scanning Calorimetry/ DSC (ASTM D6186-08):**

Es una técnica térmica en la que la diferencia de calor entre una muestra y una referencia es medida como una función de la temperatura. La muestra y la referencia se mantienen aproximadamente a la misma temperatura. Esta técnica se utiliza

para determinar la estabilidad a la oxidación de muchos tipos de aceites.

**Prueba de estabilidad de aceites de turbina. Turbine Oil Stability Test (TOST) ASTM D943-04Ae1:**

Este ensayo se utiliza para evaluar la estabilidad a la oxidación de aceites nuevos de turbinas, especialmente aquellos propensos a contaminación con agua.

En la norma D943 se señala que los precursores de la oxidación del aceite suelen ser la temperatura y los contaminantes líquidos (como el agua) y sólidos (como las partículas metálicas en el aceite), o gaseosos (como el aire).

Se indica en la norma, que cuando un aceite de turbina se está degradando, se formarán ácidos orgánicos débiles y productos insolubles, tales como lacas y barnices, que eventualmente se adhieren a la superficie de los rodamientos, válvulas, enfriador de aceite, etc. Después de un tiempo, estos productos blandos, especialmente los lodos, se convierten en productos más duros que dan lugar a cambios en las holguras, desgaste, deficiente refrigeración, etc.

El ensayo se realiza introduciendo el aceite en un reactor, en presencia de oxígeno, agua y catalizadores metálicos. Se determinan los incrementos de Número de acidez hasta llegar a 2,0 mg KOH/g de muestra. Los valores típicos de buenos aceites de turbinas superan las 2000 horas, que marca la guía de mantenimiento para alcanzar este valor de acidez, y la mayoría de los aceites para turbinas superan las 1500 horas.

Éste no es un ensayo de rutina de control del aceite en servicio, es un ensayo de control de calidad de los aceites nuevos sin uso.

**Método de prueba estándar para determinar la estabilidad a la oxidación de aceites para turbinas. Rotating pressure vessel oxidation test (RPVOT/RBOT) ASTM D2272-13:**

Esta prueba, hasta hace poco tiempo, se denominaba RBOT (rotating bomb oxidation test) y fue desarrollada para controlar solo

los aceites de turbinas minerales en servicio, para detectar la pérdida de su resistencia a la oxidación.

El ensayo RPVOT (ASTM D2272-13) es una prueba para identificar problemas de estabilidad a la oxidación de los aceites de turbinas en servicio frente a los aceites sin uso.

La guía de mantenimiento para aceites de turbinas ASTM D4378-13 indica que cuando el valor de este ensayo alcanza el 25% del valor del aceite nuevo y hay un aumento del Número de acidez, debe cambiarse el aceite. Este criterio es realmente discutible porque resulta difícil detectar simultáneamente la pérdida del valor del RPVOT hasta el 25%, y una variación importante del TAN, que puede incrementarse mucho antes de llegar a una pérdida del RPVOT del 25%. En la práctica, cuando se alcanza el valor límite de RPVOT del 25% del valor del aceite nuevo y no se puede parar la instalación, lo que se suele hacer es lo que se conoce como “sangrar y refrescar” que no es más que sacar un porcentaje de aceite viejo y añadir la misma cantidad de aceite nuevo. Con este procedimiento, se consigue subir el valor del RPVOT y mantener la instalación trabajando hasta la parada programada. En turbinas de vapor, de acuerdo con la guía ASTM D4378-13, se recomienda realizar este ensayo una vez al año. Si bien ha sido utilizado durante años para determinar el tiempo de vida remanente de un aceite en servicio, los tiempos típicos de análisis son de 2 a 30 horas llegando hasta 45 horas. El tiempo de duración excesivo de este ensayo limita su utilización en los programas de mantenimiento basados en condición, en los cuales se requiere de resultados rápidos para la toma de acciones correctivas.

Es importante señalar que se ha demostrado que no siempre hay una buena correlación entre los resultados de los ensayos RPVOT y TOST.

### **Remaining useful life (RUL) ASTM D6810-13**

Este es un método que permite determinar la vida remanente de los aceites, a través del control de los aditivos antioxidantes. La técnica se denomina voltamperometría. Esta es una técnica totalmente proactiva y se utiliza para controlar los aceites de turbina en servicio. A diferencia de los dos ensayos anteriores, este es un test muy rápido y barato, lo cual permite realizarlo con mayor frecuencia. El

instrumento RULER determina cuantitativamente la vida útil remanente del lubricante midiendo la concentración remanente de los antioxidantes. La velocidad de desgaste de los antioxidantes en el transcurso del tiempo a un 50% del valor inicial, puede ser monitoreada y utilizada para predecir los intervalos apropiados de cambio de aceite, además de determinar operaciones anormales del equipo antes de que la máquina se estropee. La frecuencia recomendada es entre 1 y 3 meses.

La mayoría de estas pruebas involucran consumo de tiempo y materiales por muestra, por lo que no son adecuados para un mantenimiento Basado en Condición que requiere de acciones inmediatas. Una excepción es el ensayo de Ruler que se basa en evaluar el consumo de aditivos antioxidantes, que en el caso de los aceites sometidos a evaluación, no están presentes. Por esta razón, se plantea la necesidad de incluir nuevas metodologías de análisis para la evaluación temprana, tal como la evaluación por espectroscopia de Infrarrojo.

### 4.4 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

Como toda radiación electromagnética, la radiación IR es un movimiento ondulatorio, formado por un campo eléctrico oscilante perpendicular a la dirección de propagación, y un campo magnético oscilante, con la misma frecuencia y perpendicular al campo eléctrico. Por tanto, la radiación IR (igual que el resto de las radiaciones) se caracteriza por su frecuencia de oscilación ( $\nu$ ), y por su longitud de onda ( $\lambda$ ) vinculadas por la relación:  $\nu \cdot \lambda = c$ , donde  $c$  es la velocidad de la luz en el vacío, que es una constante igual a  $3 \cdot 10^{10}$  cm/s. La radiación infrarroja se expresa en micrómetros,  $1 \mu\text{m} = 10^{-6}$  m (unidad que se conoce como micra, micrón y más recientemente micrómetro según el Sistema Internacional de Unidades,  $\mu$ ). La frecuencia se expresa siempre en 1/segundos ( $\text{s}^{-1}$ ), que representa el número de ciclos por segundo y también por Hercios (Hz).

La frecuencia de la radiación infrarroja alcanza números del orden de  $10^{12}$  a  $10^{14}$  Hz, por lo que para caracterizar la radiación IR, en vez de la frecuencia, se utiliza el número de onda que representa a  $\nu$ , expresada en  $\text{cm}^{-1}$  y es el inverso de la longitud de onda, por tanto es el número de ondas de la radiación contenida en un centímetro.



En el lenguaje espectroscópico corriente, al número de onda se le llama impropriamente frecuencia, ya que es proporcional a la verdadera frecuencia  $\nu=1/\lambda$ .

A la fecha, no hay un acuerdo internacional que recomiende el uso de la longitud de onda o del número de onda, por lo que la utilización de uno u otro es cuestión de hábito, aunque en los trabajos de investigación de estructura molecular es más frecuente el uso del número de onda.

La espectroscopia del infrarrojo es una de las herramientas para determinar especies presentes en compuestos orgánicos en la espectroscopia molecular (Morcillo, 1981; OEA, 1981; Silverstein, Bassler y Morrill, 1991; Skoog, Holler y Crouch, 2008).

La región infrarroja (IR) del espectro electromagnético, comprende la radiación situada más allá del rojo de la región visible con número de onda ( $\nu$ ) que varía entre 12.800 a  $10\text{ cm}^{-1}$  o longitudes de onda ( $\lambda$ ) de 0,78 a 1000  $\mu\text{m}$ . Para fines de aplicación y de instrumentación, el espectro IR se divide en tres regiones: infrarrojo cercano, medio y lejano. Las aplicaciones más importantes de toda la región de IR en el análisis cuantitativo de materiales se encuentran en la región de  $4000\text{-}670\text{ cm}^{-1}$ .

Una molécula no es una estructura rígida, sino que incluso a temperatura ambiente, los átomos oscilan o vibran constantemente alrededor de sus posiciones de equilibrio. La amplitud de esta oscilación es muy pequeña, entre 0,01 y 0,1 angstrom (A) (1 angstrom (A) =  $10^{-10}\text{ m}$  y su frecuencia de vibración es relativamente elevada, de  $10^{12}$  a  $10^{14}\text{ Hz}$ .

Cuando una molécula absorbe energía electromagnética, puede sufrir varios tipos de excitación, entre ellos la excitación electrónica por transiciones electrónicas (principio básico de los análisis espectrofotométricos por absorción y emisión). La radiación infrarroja no tiene la energía suficiente para producir este tipo de transiciones que se producen con las radiaciones ultravioleta y visible. Por esta razón, la absorción de radiación infrarroja se limita en gran parte a especies moleculares para las cuales existen pequeñas diferencias de energía entre los distintos estados.

Para absorber radiación IR, la molécula debe sufrir un cambio neto en su momento dipolar cuando vibra o cuando gira. Solo bajo estas circunstancias el campo eléctrico de la radiación puede interactuar

## CAPÍTULO 4

con las moléculas y modificar la amplitud de alguno de sus movimientos. El registro gráfico del porcentaje de radiación absorbida o transmitida por una muestra de una sustancia, en función de la longitud de onda o del número de onda de la radiación incidente, se denomina *Espectro Infrarrojo*.

La región del espectro en que aparece una absorción o transmisión de radiación se le denominaba *banda* y más recientemente *señal*. Cuando en un espectro aparecen regiones con 100% de transmitancia o cero de absorbancia, se dice que la molécula es transparente a la radiación de dicha frecuencia. Existen diferentes combinaciones de masas atómicas con energías de enlace que vibran a diferentes frecuencias cuando la molécula absorbe radiación infrarroja.

En las moléculas poliatómicas, las vibraciones de sus átomos son más complejas y pueden tener infinitas formas. Herzberg (1945) demostró que todas ellas pueden obtenerse por superposición (combinaciones lineales) de un número reducido de vibraciones simples independientes, llamadas vibraciones normales o modos normales de vibración. En esta vibración normal todos los átomos oscilan con la misma frecuencia, si bien la amplitud es distinta (Herzberg, 1945).

En principio, cada molécula presenta un espectro IR característico (huella dactilar), debido a que todas las moléculas (excepto las especies diatómicas homonucleares como  $O_2$  y  $Br_2$ ) tienen algunas vibraciones que, al activarse, provocan la absorción de una determinada longitud de onda en la zona del espectro electromagnético correspondiente al infrarrojo.

En la mayoría de los compuestos orgánicos existen un gran número de enlaces Carbono- Carbono (C-C, C=C), Carbono- Hidrógeno (C-H) así como enlaces de otros elementos tales como Nitrógeno u Oxígeno enlazados con Hidrógeno o con Carbono, cuyas frecuencias de vibración dan información estructural de las moléculas que aparecen en regiones de número de onda características y más intensas para enlaces sencillos, dobles y triples entre los átomos de Carbono, Hidrógeno, Nitrógeno y Oxígeno como se muestra en la Figura 4.4, en la cual se representan las regiones de absorción más representativas en el infrarrojo.

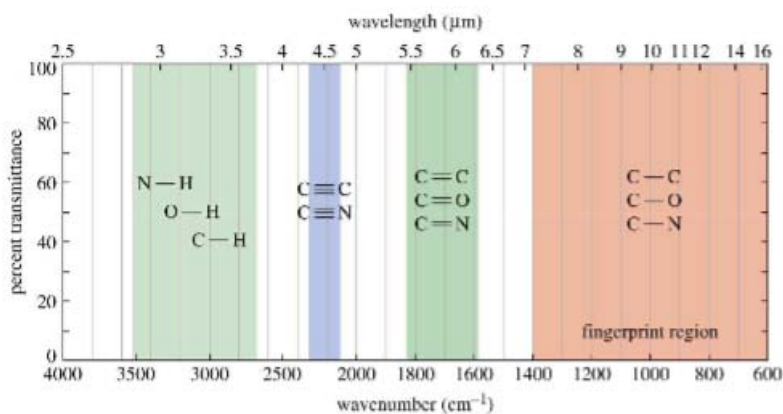


Figura 4.4. Regiones espectrales características para enlaces de compuestos orgánicos.  
(Font, nd)

Según trabajos realizados por Font (nd), los números de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) para cada tipo de vibración de los grupos funcionales presentan un error de  $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$

### Características de los espectros

Los espectros infrarrojos de un compuesto son representaciones gráficas de los valores de frecuencia o número de onda, en función de los valores de % de transmitancia o de absorbancia, según la zona espectral en la que absorban los diferentes grupos funcionales orgánicos.

Prácticamente todos los compuestos moleculares pueden manifestar una serie de bandas de absorción en el infrarrojo, y cada banda se corresponde con un movimiento de vibración de enlace dentro de la molécula: el conjunto constituye la huella dactilar del compuesto. No existe una vibración única que identifique a un compuesto, sino el conjunto de vibraciones tensionales, de deformación y de balanceos (simétricos y antisimétricos).

A título de información, se incluye una tabla con los principales grupos funcionales, su tipo de vibración y sus regiones espectrales (longitudes de onda en  $\text{cm}^{-1}$ )

## CAPÍTULO 4

Table 1  
Infrared assignments

Wavenumber (cm <sup>-1</sup> )	Type of vibration	Intensity	Functional group
3550–3230	O–H str vib	m-s	Hydrogen-bonded O–H (intermolecular)
3080–3010	=C–H str vib	m	=C–H (aromatic)
2975–2950	C–H str vib asym	m-s	–CH <sub>3</sub>
2940–2915	C–H str vib asym	m-s	–CH <sub>2</sub> –
2870–2840	C–H str vib sym	m	–CH <sub>2</sub> –
2885–2865	C–H str vib sym	m	–CH <sub>3</sub>
1720–1690	C=O str vib	vs	Ketones
1655–1635	C=O str vib	vs	Polycyclic quinones
1625–1590	C=C str vib	v	Ring –C=C–
1525–1470	C=C str vib	v	Ring –C=C–
1465–1440	C–H def vib asym	m	–CH <sub>3</sub> (alkane)
1390–1370	C–H def vib sym	m-s	C–CH <sub>3</sub>
1310–1210	C–O str vib	m	–O–Aryl
1260–1180	O–H def and C–O str vib combination	s	O–H and C–O (phenol)
~1160, ~1075	=C–H in-plane def vib	m	Aromatic =C–H (substituted benzenes)
1070–1030	S=O str vib	vs	>S=O, sulfoxide
1050–1025	C–O str vib	s	Ar–O–CH <sub>2</sub> –O–Ar
940–920	C–H def	v	Ar–O–CH <sub>2</sub> –O–Ar
900–830	=C–H oop def vib(1H)	m-s	Aromatic =C–H
850–810	=C–H oop def vib(2H)	w-m	Aromatic =C–H
815–785	=C–H oop def vib(3H)	w	Aromatic =C–H
760–730	=C–H oop def vib(3H)		Aromatic =C–H
770–735	=C–H oop def vib(4H)	s	Aromatic =C–H
725–720	(CH <sub>2</sub> ) rocking	s	Aliphatic (CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>
720–680	=C–H oop def vib	s	Aromatic =C–H

Symbols used: vw (very weak), m (medium), s (strong), vs (very strong), v (variable), br (broad), sh (sharp), oop (out-of-plane), asym (asymmetric), sym (symmetric), str (stretching), def (deformation), vib (vibration).

Tabla 4.3. Grupos funcionales, sus tipos de vibración y sus regiones espectrales (Abbas et al., 2008).

Para cada tipo de enlace se cuenta con regiones típicas, a saber:

Para los enlaces Carbono e Hidrógeno C-H de vibraciones tensionales:

C-H sp tensión ~ 3300 cm<sup>-1</sup>

C-H sp<sup>2</sup> tensión > 3000 cm<sup>-1</sup>

C-H sp<sup>3</sup> tensión < 3000 cm<sup>-1</sup>

C-H aldehído, dos picos (ambos débil) ~ 2850 y 2750 cm<sup>-1</sup>

En la Figura 4.5 se presenta un ejemplo de un compuesto alcano puro, es decir con solo carbonos sp<sup>3</sup> con sus respectivas vibraciones de flexión y de balanceo, presentándose las tres regiones claramente definidas.

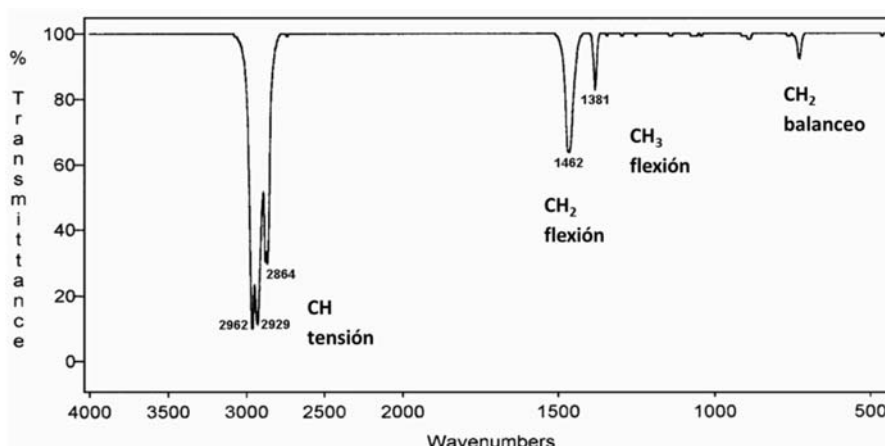


Figura 4.5. Espectro IR de un compuesto parafínico (alcano) (Font, nd)

Otros compuestos importantes a considerar son aquellos con enlaces Carbono-Oxígeno, bajo la forma de enlaces dobles y simples, así como los enlaces Oxígeno-Hidrógeno por alcoholes, ácidos carboxílicos y agua.

Para los enlaces Carbono Oxígeno dobles (C=O).

Los enlaces dobles carbono oxígeno (carbonilo) presentan vibraciones en la región de 1800- 1650  $\text{cm}^{-1}$  donde la frecuencia de vibración de tensión del carbonilo dependerá del grupo funcional asociado a él, como se muestra en la figura

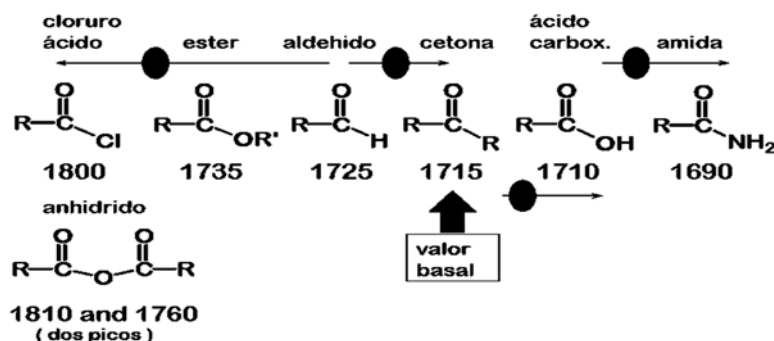


Figura 4.6. Vibraciones de tensión más importantes en grupos carbonilo (Font, nd)

Cabe destacar que la frecuencia de vibración de este grupo funcional está influenciada por efectos inductivos y de resonancia, tales como puentes de hidrógeno o por conjugación con enlaces dobles de Carbono-Carbono (C=C), de aldehídos, cetonas y ésteres que disminuyen en (10-20)  $\text{cm}^{-1}$  las vibraciones de frecuencia normal del carbonilo.

Usualmente los ácidos carboxílicos producidos en los procesos de degradación térmica y oxidativa, presentan grupos OH asociados a puentes de hidrógeno,

#### Las vibraciones de tensión de los grupos Oxígeno-Hidrógeno (O-H)

Están presentes en la región de 4000-2500  $\text{cm}^{-1}$ . Si el OH se presenta como agua libre o alcohol libre, absorberá a 3600  $\text{cm}^{-1}$  en tanto podrá presentar una vibración o banda muy ancha en 3300  $\text{cm}^{-1}$  debido a la asociación del alcohol o del ácido por puentes de Hidrógeno como se observa en la Figura 4.7, lo cual es de suma importancia en los espectros IR de aceites usados, con contaminación con agua.

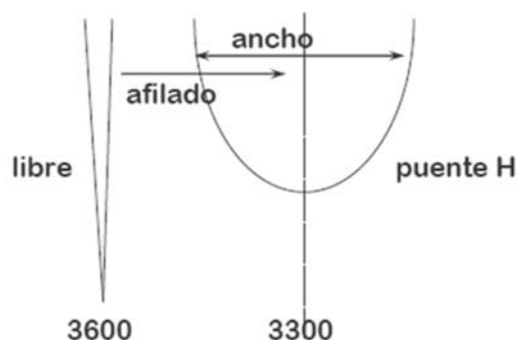


Figura 4.7. Región de tensión O-H (Font, nd)

#### Para los enlaces Carbono Oxígeno simples C-O:

Si el grupo funcional C-O pertenece a un alcohol (C-OH), presentará las vibraciones a las mismas frecuencias que el del grupo OH del agua y de los ácidos carboxílicos a 3600 o a 3300  $\text{cm}^{-1}$ , por tratarse de un alcohol libre o asociado con puentes de hidrógeno. Por tratarse

de un alcohol, el espectro se parecerá al del ácido carboxílico con ausencia del grupo C=O, y con presencia de la vibración característica de C-O a  $940\text{ cm}^{-1}$ .

En la química del carbono (química orgánica), existen una gran diversidad de compuestos que contienen enlaces simples entre carbono y oxígeno, tales como ácidos carboxílicos, ésteres, anhídridos y adicionalmente los éteres y las cetonas. Todas estas especies se producen en los procesos de oxidación y de degradación térmica del lubricante en su etapa final.

Para los enlaces Nitrógeno Oxígeno simples N-O:

Uno de los compuestos más frecuentes encontrados en los aceites usados de motores de combustión interna, son los producidos por la formación de óxidos de nitrógeno, conocidos como NO<sub>x</sub>, que al pasar a través de los anillos de la cámara de combustión, nitran al aceite.

Tensión N=O a aproximadamente  $1550$  y  $1350\text{ cm}^{-1}$  (tensión asimétrica y simétrica, respectivamente) y a menudo el pico mayor se presenta a  $1550\text{ cm}^{-1}$ .

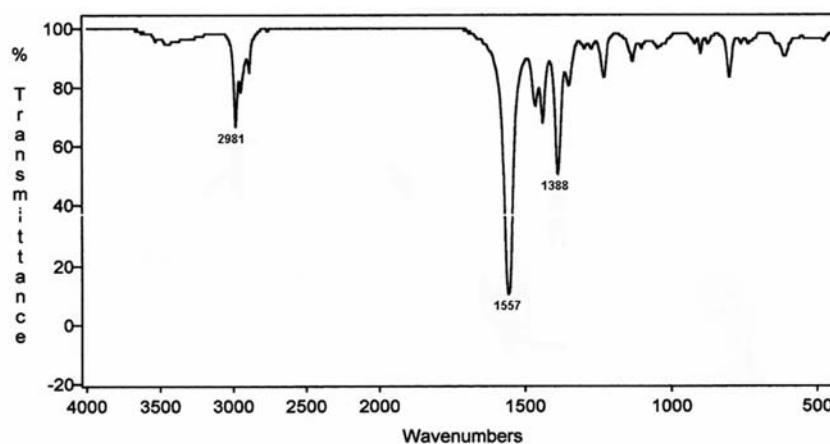


Figura 4.8. Espectro de vibración asociado a enlaces N-O (Font, nd)

Los espectros infrarrojos de los aceites minerales o a base de petróleo difieren en presencia de otros lubricantes con bases sintéticas, como se muestra en la Figura 4.9.

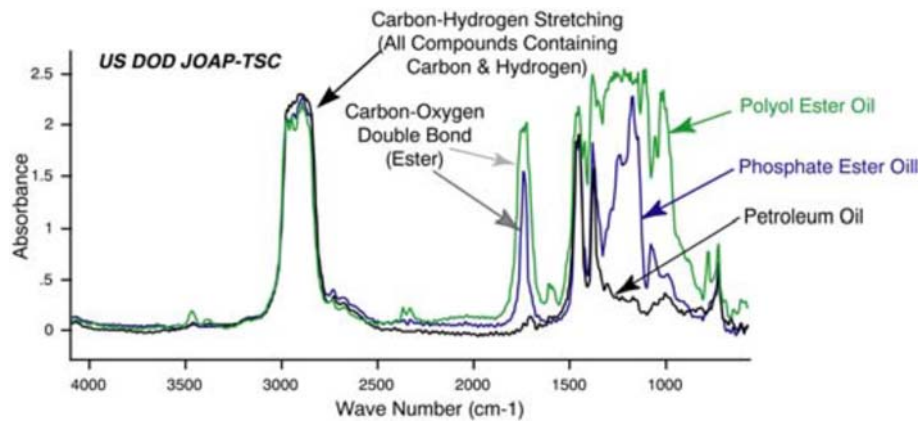
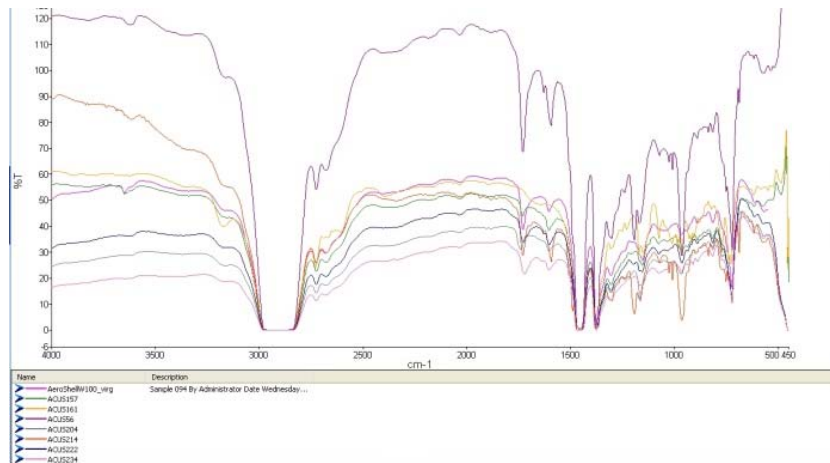


Figura 4.9. Espectros FTIR de tres tipos de aceites mineral (petróleo) y sintéticos (Fosfato éster y polyol éster) (Toms, 2007)

El análisis de muestras de aceites usados puede llegar a ser muy complejo y los cambios producidos por elucidación de estructuras, difíciles de interpretar, tal como se muestra en las Figura 4.10 a y b, de muestras de aceites usados de motores marca Continental, modelo IO-520 con aceites Aeroshell W 100.





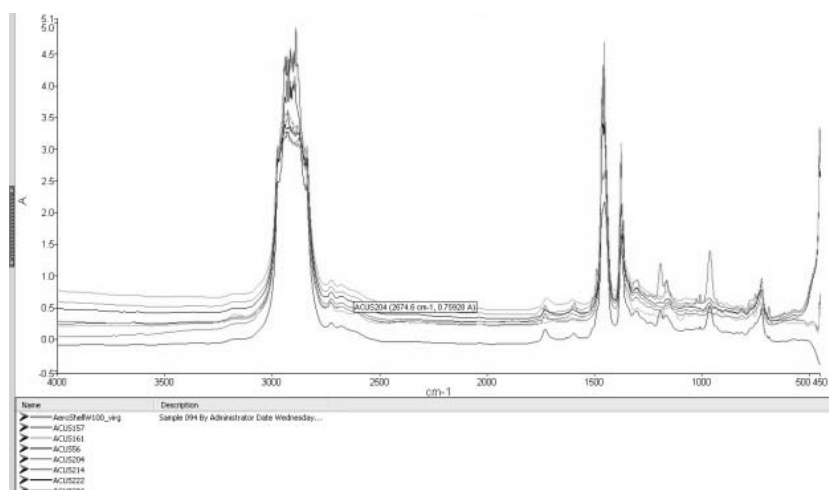


Figura 4.10 a y b. Espectros infrarrojos en %T y en Abs de una serie de aceites usados.

### Análisis por espectroscopía Infrarroja por Transformadas de Fourier (FTIR)

Hasta la década de los 80, los instrumentos para la región infrarrojo media eran en su mayoría dispersivos y utilizaban redes de difracción. A partir de esa fecha, comenzaron los desarrollos de equipos por Transformadas de Fourier (FT-IR) que disponen de fotómetros con filtros de interferencias. La ventaja más importante de estos equipos, radica en que los instrumentos interferométricos mejoran la magnitud de la relación señal-ruido y de los límites de detección, en comparación con los instrumentos dispersivos. Antes de su aparición, la región espectral del infrarrojo medio solo se utilizaba en el análisis orgánico cualitativo y en la determinación estructural con base en los espectros de absorción. A partir de la aparición de los FTIR, además, se utilizan en análisis cuantitativo de muestras complejas mediante espectrometría de absorción y de emisión.

Un espectrómetro por transformada de Fourier consta de tres elementos básicos: una fuente luminosa, un interferómetro de Michelson compuesto por dos espejos y un divisor de luz "Beam splitter", y un detector.

La radiación monocromática de una fuente laser de luz infrarroja pasa a través del “Beam splitter”, que dirige la mitad de la radiación a un espejo fijo y la otra mitad, al otro espejo que es móvil. Luego los dos haces de luz se recombinan de una manera constructiva o destructiva dependiendo de la posición de cada espejo. El resultado se conoce como Interferograma, el cual se convierte en un diagrama de intensidad, en función de la frecuencia (espectro) vía un algoritmo matemático “Transformada de Fourier”. La transformada está constituida por la sumatoria de senos y cosenos de las distintas frecuencias ópticas que componen la radiación y se obtienen resultados exactos y rápidos de las frecuencias elementales contenidas en el interferograma. El resultado es un espectro similar a los obtenidos por métodos dispersivos, pero con una altísima resolución.

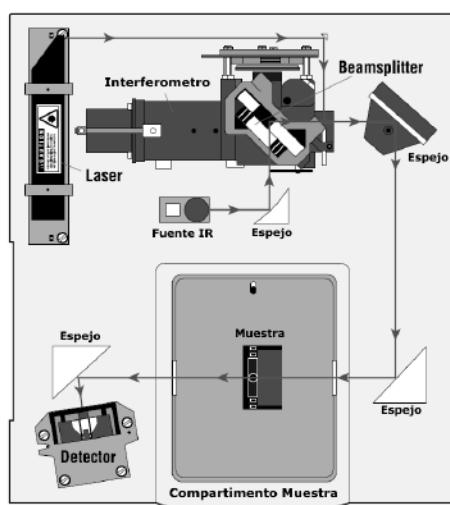


Figura 4.11. Diagrama óptico de un espectrómetro FTIR con interferómetro de Michelson

(obtenido de [http://www.uhv.es/sites/pecas/doc/poster\\_infrarojo.pdf](http://www.uhv.es/sites/pecas/doc/poster_infrarojo.pdf))

Las muestras en los compartimientos pueden ser celdas de transmisión para líquidos o celdas horizontales, conocidas como ATR (Reflectancia Total Atenuada).

La alta resolución de los equipos instrumentales de Infrarrojo por Transformadas de Fourier ha permitido cuantificar la absorción de radiación IR de unidades de compuestos o especies

correlacionándolas con las señales o bandas del espectro IR, ya que la Absorbancia está relacionada linealmente con la concentración en los análisis cuantitativos, a través de la *Ley de Beer-Lambert*, a cuya ecuación ya se hizo referencia.

La Ley de Beer-Lambert introduce el concepto de absorbancia ( $A$ ) de una muestra como  $A = \log I_0/I$ . Donde  $I_0$  representa la intensidad de la luz incidente e  $I$  la intensidad de la luz que atraviesa la celda de espesor  $L$ . La ley establece que la Absorbancia es directamente proporcional a la concentración, mediante la relación  $A = \log I_0/I = \alpha \cdot c \cdot L$ .

En esa ecuación,  $L$  es el espesor de la celda que contiene la muestra o paso óptico;  $c$  representa la concentración y  $\alpha$  es la absorptividad, que es una constante, por tanto la Absorbancia es directamente proporcional a la concentración del compuesto o de la especie que absorbe en una región específica del espectro, dado por  $A = \alpha \cdot c \cdot L$ , en tanto que la Transmitancia guarda una relación logarítmica ya que la  $A = -\log \%T$ .

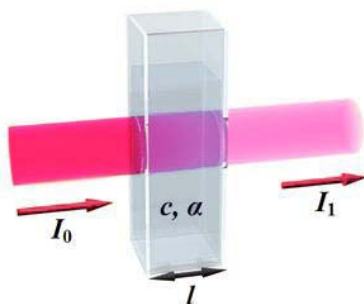


Figura 4.12. Diagrama de un haz de luz que atraviesa una celda de espesor  $l$   
(Guía de Matemática, nd)

Esta ley permite establecer una relación lineal entre absorbancia y concentraciones de una especie absorbente, a una temperatura dada. Sin embargo, se encuentran frecuentes desviaciones con relación a la proporcionalidad directa entre absorbancias y concentraciones que limitan la aplicación de la ley.

Las principales causas son:

## CAPÍTULO 4

- Utilización de radiación no monocromática pura, puesto que la ley está definida para radiaciones con una sola longitud de onda.
- Falta de uniformidad de la muestra o especie absorbente, o presencia de impurezas.
- Desviaciones químicas, debidas a la formación de puentes de hidrógeno y/o a equilibrios acido-base que se puedan formar.
- Concentraciones elevadas del compuesto o elemento presente, que producen cambios en los índices de refracción del medio.
- Factores que producen desviaciones a concentraciones muy bajas o muy altas, que hay que tener en consideración al realizar las curvas de calibración.

Por otra parte los espectros infrarrojos se registran en % de la luz transmitida y no de la luz absorbida. Por lo que un máximo de absorción aparecerá como un mínimo en los registros.

### 4.5 REFERENCIAS DEL CAPÍTULO

- Abbas, O., Rebufa, C., Dupuya, N., Permanyer, N., & Kister, J. (2008). Assessing petroleum oils biodegradation by chemometric analysis of spectroscopic data. *Review Talanta*, 75, 857–871.
- ASTM D445-12. (2012). *Standard test method for kinematic viscosity of transparent and opaque liquids (and the calculation of dynamic viscosity)*.
- ASTM D664-11a. (2011). *Standard test method for acid number of petroleum products by Potentiometric Titration*.
- ASTM D943-04A(2010)e1. (2010). *Standard test method for oxidation characteristics of inhibited mineral oils*.
- ASTM D2270-10e1. (2010). *Standard practice for calculating viscosity index from kinematic viscosity at 40 and 100°C*.
- ASTM D2272-13. (2014). *RPVOT/ Oxidation stability of steam turbine oil by Rotating Pressure Vesels*
- ASTM D2983-09. (2009). *Standard Test Method for Low-Temperature Viscosity of Lubricants Measured by Brookfield Viscometer*.

- ASTM D4378-13. (2013). *Standard practice for in-service monitoring of mineral turbine oils for steam, gas, and combined cycle turbines*
- ASTM D4628-02. (2002). *Standard test method for analysis of Barium, Calcium, Magnesium, and Zinc in unused lubricating oils by Atomic Absorption Spectrometry.*
- ASTM D5185-09. (2009). *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).*
- ASTM D6186-08. (2013). *Standard test method for oxidation induction time of lubricating oils by Pressure Differential Scanning Calorimetry (PDSC).*
- ASTM D6595-00. (2000). *Standard test method for determination of wear metals and contaminants in used lubricating oils or used hydraulic.*
- ASTM D6728-11. (2011). *Standard test method for determination of contaminants in gas turbine and diesel engine fuel by Rotating Disc Electrode Atomic Emission Spectrometry.*
- ASTM D6810-13. (2013). *Standard test method for measurement of hindered phenolic antioxidant content in non-zinc turbine oils by Linear Sweep Voltammetry*
- ASTM D7596-10. (2014). *Standard test method for automatic particle counting and particle shape classification of oils using a Direct Imaging Integrated Tester.*
- ASTM D7690-11. (2011). *Standard practice for microscopic characterization of particles from in-service lubricants by Analytical Ferrography.*
- ASTM E1858-08. (2008). *Standard test method for determining oxidation induction time of hydrocarbons by Differential Scanning Calorimetry.*
- ASTM E2009-08. (2014). *Standard test method for oxidation onset temperature of hydrocarbons by Differential Scanning Calorimetry.*

## CAPÍTULO 4

- Azzam, H., Knight, P., Cook, J., & Moses, E. (2006). FUMS™ fusion and decision support for intelligent management of aircraft data. *IEEE Aerospace Conference Proceedings*, 2006 (1656115).
- Diaby, M., Sablier, M., Le Negrate, A., El Fassi, M. & Bocquet, J. (2009). Understanding carbonaceous deposit formation resulting from engine oil degradation. *Carbon*, 47(2), 355–366.
- Espectrometría.com. (nd). Espectro electromagnético. Obtenido de [http://espectrometria.com/espectro\\_electromagnético](http://espectrometria.com/espectro_electromagnético).
- Federal Aviation Administration. (1993). Aeronautics and Space. *Part 43. Maintenance, preventive maintenance, rebuilding and alteration*, Chapter 3. EE.UU.
- Font, M. (nd). Espectroscopia. XVII Master en I+D+i. Departamento de Química Orgánica y Farmacéutica. Facultad de Farmacia. Universidad de Navarra. Obtenido de [http://www.unav.es/organica/docencia/espectroscopia\\_d/.../espectromaster.pdf](http://www.unav.es/organica/docencia/espectroscopia_d/.../espectromaster.pdf)
- Gatto, V. J., Moehle, W. E., Cobb, T. W., & Schneller, E. R. (2007). The relationship between oxidation stability and antioxidant depletion in turbine oils formulated with Groups II, III and IV base stocks. *Journal of Synthetic Lubrication*, 24, 111–124.
- Herzberg, G. (1945). *Molecular spectra and molecular structure II. Infrared and raman spectra of polyatomic molecules*. Van Nostrand, Princeton, N. J.
- Leal, B., Ordieres, J., Capuz-Rizo, S.F., & Cifuentes, P. (2009). Contaminants analysis in aircraft engine oil and its interpretation for the overhaul of the engine. *WSEAS Transactions*, 6(10).
- Morcillo, J. (1981). *Espectroscopia Infrarroja*. 2ª ed.
- Moure, A., Pérez, F. J., González, J. M., Muñoz, M. & Hublard, M. (2003). *Espectroscopía de absorción atómica*. Departament d'Ensenyament de la Generalitat de Catalunya. Obtenido de <http://www.xtec.cat/>.
- Naidu, S. K., Klaus, E. E., & Duda, J. L. (1984). Evaluation of liquid phase products of ester and mineral oil lubricants. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 23, 613.

- OEA. (1981). Secretaria General de la Organización de Estados Americanos. Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico. Washington, D.C.
- Petrucci, R., Harwood, W. y Herring, G. (2003). *Química General*. 8ª ed. Ed. Pearson Education.
- Rasberger, M. (1994). Oxidative degradation and stabilization of mineral oil based lubricants. *Chemistry and Technology of Lubricants*, 83-123.
- Riveras, J. (2009). *Particle Classifiers. Instruments that identify the type, rate of production, and severity of mechanical faults by measuring the size distribution, rate of progression, and shape features of wear debris in lubricating oil*. Spectro Inc.
- Rueda, M. (2005). Tutorial de Ferrografía directa. Analisis de elementos presentes y ferrografía analitica. Obtenido de: [www.a-maq.com](http://www.a-maq.com)
- Silverstein, R. M., Bassler, G. C., & Morrill, C. (1991). *Spectrometric identification of organic compounds*. Nueva York: Editorial John Wiley.
- Skoog, D. Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2008). *Principios de análisis instrumental*. 6ª ed. México: Editorial Cengage.
- Sperring, T. P., Tucker, J., Reintjes, J., Schultz, A., Lu, C., & Roylance, B. J. (1999). *Wear particle imaging and analysis – a contribution towards monitoring the health of military ships and aircraft*. International Conference on Condition Monitoring, pp. 539-546, University of Wales, Swansea, UK.
- Thibault, R. (2005). Proactive maintenance practices through condition monitoring of used oils. *Lubricant Fluid Power*, November-December, 28-31.
- Toms, A. M. (2007). *Fourier-Transform infrared (FTIR) spectroscopy – Applying the correct method for your application*. STLE 2007-Session 3B – Condition Monitoring/Predictive Maintenance. 62nd Annual Meeting - May 6-10. Philadelphia, Pennsylvania, USA.
- U.S. Department of Defense. (2008). Joint Oil Analysis Technical Support Center (JOAP-TSC)- JOAP-TSC. Washington, DC.

#### CAPÍTULO 4

- U.S. Department of Defense. (2007). JOAP. *Volumen III. "Joint Oil Analysis Program" Laboratory analytical methodology and equipment criteria (Aeronautical)*. 7ta revisión.
- Widman International. (2009). *Módulos para calcular el Índice de Viscosidad y/o la curva de viscosidad*. Obtenido de <http://www.widman.biz/Seleccion/indice-visc.html>
- Yan, X. P., Zhao, C. H., Lu, Z. Y., Zhou, X. C., & Xiao, H. L. (2005). A study of information technology used in oil monitoring. *Tribology International*, 38(10), 879-886.
- Zeman, A. (1988). DSC-Cells. A versatile tool to study thermo-oxidation of aviation lubricants. *J. Synth. Lubr.*, 5, 133.



# **CAPÍTULO 5**

## **EVOLUCIÓN DE LAS TÉCNICAS DE EVALUACIÓN DE ACEITES USADOS EN AVIACIÓN MEDIANTE FTIR**

### **5.1 INTRODUCCIÓN**

Desde la época de los años 60, ha existido una gran preocupación en relación a los posibles procesos de degradación (térmica, oxidativa, por hidrólisis o por evaporación) de los lubricantes en servicio, sus productos y su interacción con las aleaciones metálicas y el agua. También han generado atención los posibles efectos sobre los sistemas y sobre la salud, de la descomposición de los aceites básicos y el agotamiento de sus aditivos (Cottingham y Ravner, 1968; Barceló y Otero, 1964; Stavinoha y Wright, 1969).

En esa década, los Estados Unidos de América implementó el programa unificado para todas las fuerzas militares del país, conocido como "Joint oil analysis program", que estableció las pruebas a realizar a los diferentes equipos que conforman las unidades de combate y de apoyo logístico. Este programa incluyó también la definición de los límites de tendencias normales y de

alarma según la propiedad, para la determinación de la calidad del lubricante en operación. Estos límites ayudaron a determinar la degradación o contaminación del lubricante, mediante ensayos de las propiedades fisicoquímicas de los aceites, usando las metodologías de la ASTM.

Sin embargo, las metodologías ASTM a menudo daban una idea tardía de la condición del lubricante, por lo que, desde las décadas de los 80 y 90, se han realizado trabajos tendientes a sustituir dichas pruebas, utilizando como técnica de análisis la espectroscopia infrarroja por Transformadas de Fourier (FTIR). Esta técnica es útil para determinar contaminantes y algunas propiedades fisicoquímicas, a través de la monitorización de cambios estructurales. También se desarrollan trabajos en el campo de la determinación de contaminantes en el aceite (oxidación/nitración/sulfatación) en unidades de Absorbancia por centímetro (A/cm) (Coates y Setti, 1983; Coates y Setti, 1986; Zięba-Palus, J., & Kościelniak, P., 1999; Powel, 1998; Li et al., 2009).

La década de los 90 e inicios del presente siglo fue realmente importante para el desarrollo de los equipos de FTIR y por los trabajos desarrollados por investigadores tales como Coates, Bowman, Compton, Kaufman y Toms, entre muchos otros. Estos trabajos se presentaron en las conferencias interanuales de JOAP (International Condition Monitoring Conference) en Pensacola a lo largo de más de dos décadas. Más recientemente cabe mencionar los trabajos desarrollados por Van de Voort y Wooton, con trabajos de investigación tan extensos como los primeros.

Los desarrollos de estas técnicas hasta el año 2000, requerían el análisis del espectro de la muestra de aceite usado, utilizando como aceite de referencia, una muestra de aceite virgen u original. Esto significa que se analizaba el espectro diferencial y no el espectro del aceite usado. Este método se conoce con el nombre de método diferencial o "Spectral Subtration".

El problema de este método, para la JOAP, es no disponer de la muestra de aceite virgen del lote utilizado en el cambio de aceite o en su reposición, además de la incertidumbre que pueda generar su procedencia. Se desarrolló, entonces, la metodología de tendencias "Direct Trending" que permite comparar los resultados de los espectros de la monitorización por condición, con muestras estándar con variables conocidas por degradación (oxidación, nitración,

sulfatación), presencia de contaminantes (combustible, agua, material carbonaceo -hollín o soot) y hasta de niveles de aditivos (antidesgaste o antioxidantes).

La implementación del análisis por tendencias fue adoptada rápidamente en el sector militar de Estados Unidos, junto a la monitorización realizada sobre los mismos aceites con análisis espectrométrico por emisión por RDE, quedando pendiente la estimación de propiedades fisicoquímicas utilizando esta metodología por tendencias.

En el año 2004, el comité técnico de la ASTM E13 de Espectroscopia molecular y Cromatografía publicó la guía o práctica estándar ASTM E2412-04, denominada *Standard practice for condition monitoring of used lubricants by trend analysis using Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectrometry*, la cual ha permitido cuantificar niveles de degradación y aditivos por medida del método diferencial.

En el año 2006, la ASTM publica el primer método de ensayo estandarizado, la ASTM D7214-06, *Standard test method for determination of the oxidation of used lubricants by FTIR using Peak Area Increase Calculation*, que utiliza el método de área del pico del método de tendencia. En el año 2009, se desarrolló el método estándar ASTM D7414-09, *Standard test method for condition monitoring of oxidation in in-service petroleum and hydrocarbon based lubricants by trend analysis using Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectrometry*. Este ensayo se fundamenta en la norma E2412 para calcular el nivel de oxidación de diferentes muestras de aceite espectral FTIR, común entre 1800 y 1670  $\text{cm}^{-1}$  causados por la absorción del grupo carbonilo en unidades de  $\text{Ab}^*100/0,1 \text{ mm}$ , presente en la mayoría de los compuestos de oxidación.

En el mismo año, se publica la norma ASTM D7415-09 *Standard test method for condition monitoring of sulfate by-products in in-service petroleum and hydrocarbon based lubricants by trend analysis using Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectrometry*. Este método de ensayo se usa para la monitorización, por el método de tendencias, del sulfato en aceites minerales en servicio, especialmente en motores diésel con combustibles que contengan azufre superior a los 500 ppm. Los resultados se expresan en  $\text{Ab}^*100/0,1 \text{ mm}$ .

En ambas normas se especifica claramente que los límites de acción de mantenimiento, deben determinar las tendencias, mediante

análisis estadístico y la historia del mismo motor o de equipos similares, ya que la intención del método no es establecer o recomendar límites (normal, precaución, advertencia o límites de alerta) para todo tipo de maquinaria. Estos límites deben establecerse con el asesoramiento y la orientación de los fabricantes de maquinaria y del grupo de mantenimiento.

Indudablemente que el análisis molecular de los lubricantes y fluidos hidráulicos por espectroscopia FTIR, produce información directa sobre las especies moleculares de interés, incluidos los aditivos, los productos de degradación de los aceites y contaminantes externos, y complementa así la determinación del desgaste de metales y las dos pruebas fisicoquímicas de acidez y viscosidad utilizadas en los programas de mantenimiento, tal como se muestra de forma general en la Figura 5.1 (Herguth y Adams, 2005).

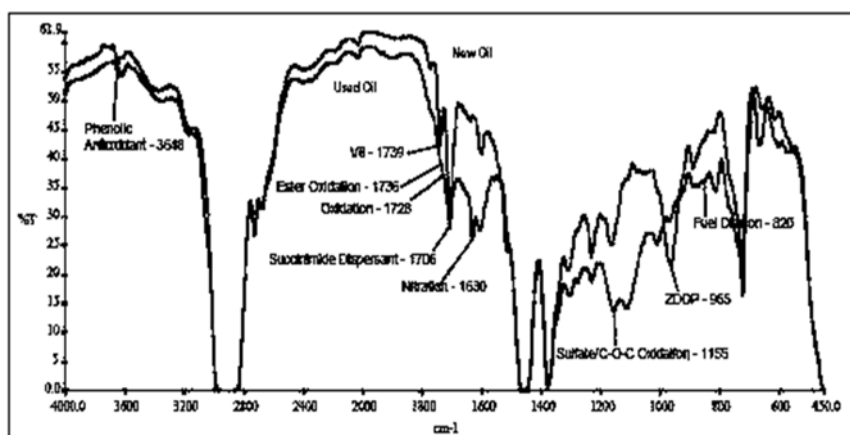


Figura 5.1. Espectro IR de un aceite mineral virgen y usado y la identificación de vibraciones características (Herguth y Adams 2005)

Diversos autores comenzaron a correlacionar sus resultados con las propiedades fisicoquímicas de los lubricantes, especialmente en equipos terrestres y marítimos, a través de ciertos algoritmos matemáticos basados en quimiometría, que tomaban en cuenta ciertas regiones espectrales, como lo demuestran muchos de los trabajos desarrollados en el presente siglo (Yano et al., 2004; Kothamasu, Huang y VerDuin, 2006; Van de Voort et al. (2006), Van der Voort, Sedman y Sherazi, 2008; Diaby et al., 2009; Ng y Mintova, 2011 y Van de Voort, Sedman y Pinchuk, 2011).

Por su parte, Geladi et al. (2004), Al-Ghouti et al. (2008), Al-Ghouti, Al-Degsb y Amara (2010), Gracia et al. (2010) y Felkel et al. (2010), desarrollaron métodos multivariantes en múltiples aplicaciones por FTIR. Entre estas aplicaciones está la predicción de parámetros asociados a aditivos que imparten una propiedad, así como la detección de la presencia de contaminantes, utilizando la información fisicoquímica (Absorción de radiación Infrarroja) y relacionándolas con la concentración de compuestos químicos presentes en los aceites en servicio, medidos por los métodos de ensayo de ASTM.

Es importante destacar que los equipos instrumentales de Infrarrojo actuales utilizan estos métodos en la determinación de concentraciones de algunas propiedades tales como la acidez en mg KOH/g de muestra, de agua en ppm, de combustible en % volumen, entre otras. El resto de las propiedades evaluadas en unidades de Absorbancia/cm se determinan por los métodos ASTM que se describen en el próximo apartado.

## **5.2 METODOLOGÍAS ASTM PARA EL ANÁLISIS DE ACEITES USADOS POR FTIR**

A continuación se presentan las metodologías ASTM para cuantificar los niveles de contaminación y de degradación en aceites usados en motores de combustión interna y en aceites sintéticos de turbinas.

### **5.2.1 LA NORMA ASTM E2412 PARA LA MONITORIZACIÓN DE LUBRICANTES USADOS POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER**

Esta práctica o guía estándar cubre la monitorización de aceites usados para la determinación de la presencia de procesos de degradación del aceite por oxidación, sulfatación y nitración, y de contaminantes tales como material carbonaceo (hollín) refrigerantes (etilenglicol), combustibles y agua, en aceites usados en maquinarias. Las muestras de aceites usados se recogen periódicamente y se analizan usando esta metodología Infrarroja, así como por metales por desgaste. Se acompañan estos análisis con la evaluación de las propiedades más importantes, que son la viscosidad cinemática y la acidez total.

## CAPÍTULO 5

Los espectros infrarrojos son obtenidos de espectrómetros por Transformadas de Fourier en un rango espectral de (4000- 500)  $\text{cm}^{-1}$ , con una resolución de 1  $\text{cm}^{-1}$  y 16 scan por muestra, con 3850 puntos por espectro.

Se pueden utilizar celdas de transmisión de distintos materiales, tales como Bromuro de Potasio (KBr), Fluoruro de Bario ( $\text{BaF}_2$ ) y Fluoruro de Calcio ( $\text{CaF}_2$ ). El método sugiere la utilización de celdas de Selenuro de Zinc ( $\text{ZnSe}$ ), dado que las anteriores pueden sufrir daños en presencia de otros compuestos y de agua. El paso óptico sugerido debe ser del orden de  $0,10 \pm 0,02$  mm ya que fuera de este rango se podrían presentar menores sensibilidades.

Este método en su versión original corresponde al protocolo de la JOAP, desarrollado en la década de los 90 por el Joint Oil Analysis Program Technical Support Center. La metodología que emplea la norma ASTM es la de tendencias "Direct Trending" (Garry, 1992; Toms, 1994a; Toms, 1994b; Toms, 1994c; Toms, 1994d; Rookey, Fitzgerald y Toms, 1998; Toms, Rookey y Fitzgerald, 1998; Toms, 1998).

Para cada uno de los parámetros a evaluar, se incluyen los rangos de medida sugeridos por el protocolo de la JOAP para el método de tendencias sobre los espectros en Absorbancia según se muestra en la Tabla 5.1.

La norma ASTM establece metodologías para la determinación de cada parámetro por los métodos:

- Método por tendencias "Direct Trending"
- Método diferencial "Spectral Subtraction"

<b>Componente</b>	<b>Rango del Número de Onda para la medición de área (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Línea base (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Reporte en Ab/ 0,1 mm</b>
<b>Agua</b>	Área de (3500-3150)	(4000- 3680) y de (2200- 1900)	Reportar el valor medido
<b>Hollín</b>	Intensidad de la Absorbancia a 2000	ninguna	Valor medido * 100
<b>Oxidación</b>	Área de (1800 - 1670)	(2200- 1900) y de (650- 550)	Reportar el valor medido
<b>Nitración</b>	Área de (1500- 1600)	(2200- 1900) y de (650- 550)	Reportar el valor medido
<b>Gasolina</b>	Área de (755- 745)	(780-760) y de 750-720)	Reportar el valor medido
<b>Compuesto antidesgaste (AW)</b>	Área de (1025-960)	(2200- 1900) y de (650- 550)	Reportar el valor medido

Tabla 5.1. Parámetros a evaluar por el método de tendencias (Direct Trending)  
Norma ASTM E2412

A continuación se presentan los parámetros descritos en la tabla por cada método de la norma ASTM E2412.

#### **5.2.1.1 POR MÉTODO DE TENDENCIAS, “DIRECT TRENDING”, POR MEDICIÓN DE ÁREAS DE PICOS. (ASTM E2412)**

##### **Agua e interferencias en la evaluación del contenido de agua:**

La contaminación por agua se monitoriza midiendo la vibración tensional del grupo Hidróxilo a través del área, en el rango de 3500-3150 cm<sup>-1</sup> y línea base, tal como se muestra en la Figura 5.2.

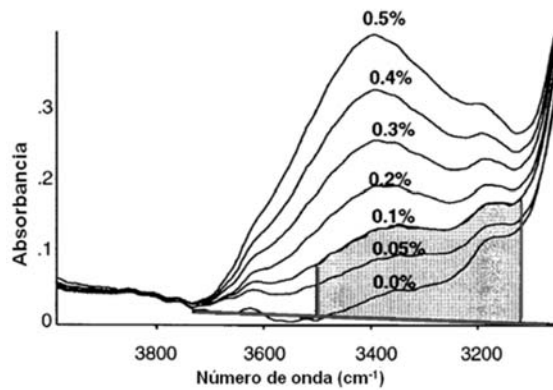


Figura 5.2. Región espectral atribuible a la presencia de agua. Norma ASTM E2412

El agua se ve afectada por la presencia de hollín que interfiere en su medición, sobre todo para niveles de hollín (soot) superiores al 10%. El refrigerante podría afectar su determinación cuantitativa, ya que absorbe en las regiones de vibraciones tensionales del grupo OH.

**Contenido de hollín e interferencias:**

Se mide en la longitud de onda de  $2000\text{ cm}^{-1}$ , tal como se muestra en el ejemplo de la Figura 5.3, en el cual se evidencia la presencia baja, intermedia, alta y muy alta de hollín en una muestra de aceite usado. Importante destacar que la presencia de este contaminante modifica el espectro infrarrojo, ya que impide absorber radiación en todo el rango infrarrojo medio.



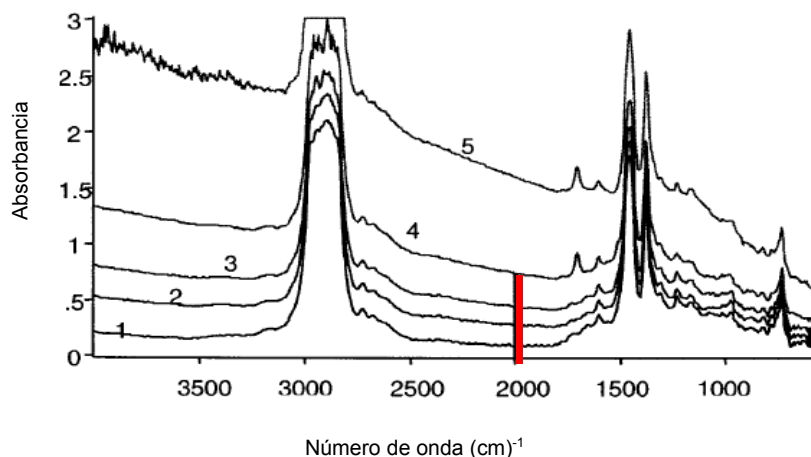


Figura 5.3. Región espectral atribuible a la presencia de hollín. Norma ASTM E2412

De forma similar a como afecta el hollín en la determinación del contenido de agua en motores de combustión interna, concentraciones de agua superiores al 5% (50.000 ppm) afectan los resultados de hollín, aunque para este nivel de humedad el motor requerirá acciones correctivas.

#### **Contenido de gasolina e interferencias:**

La norma ASTM sugiere que la contaminación con gasolina se puede determinar como el área comprendida en región de 755 a 745  $\text{cm}^{-1}$ , principalmente por las vibraciones Carbono Hidrógeno  $\text{sp}^2$  de compuestos aromáticos. La presencia de compuestos oxigenados tales como el Metil terbutil éter (MTBE) o el etanol, que son utilizados para incrementar el octanaje, dificulta la determinación de la presencia de gasolina por este método de tendencias. Al-Ghouti et al. (2008) realizaron un estudio de adulteración de gasolina para lo cual tomaron 30 longitudes de onda de los espectros divididas en 5 regiones espectrales desde 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  para caracterizar a las gasolinas.

En la Figura 5.4 se observa la dificultad de obtener el área de los picos correspondientes a la región espectral propuesta. Para verificar

la presencia de gasolina, se recomienda confirmar los resultados observando la disminución del punto de inflamación.

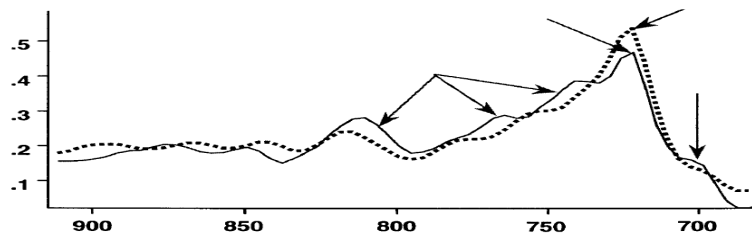


Figura 5.4. Región espectral atribuible a la presencia de gasolina. Norma ASTM E2412

### **Contenido de refrigerante a base de glicol e interferencias:**

La presencia de refrigerante en un aceite supone obtener absorbancias vibracionales similares a las absorciones del agua debido a la presencia de enlaces OH, y con señales o bandas características del glicol en la región espectral de 880, 1040 y 1080  $\text{cm}^{-1}$ .

Los motores de aviación se enfrían por aire y no con refrigerantes, por lo que no se espera obtener absorción debida al glicol.

### **Contenido de nitración, oxidación y sulfatación por degradación e interferencias:**

Los niveles de degradación no son fáciles de obtener cuantitativamente cuando se utiliza el método de tendencias, ya que aparecen en el espectro en regiones espectrales muy cercanas y dependiendo del grado de degradación pueden llegar a solaparse. En motores de combustión interna a gasolina no debería estar presente la sulfatación de forma apreciable, ya que en estos combustibles el azufre está presente en concentraciones inferiores a 50 ppm, por lo que la posibilidad de formar óxidos de azufre en la combustión es mínima.

Debe prestarse especial atención a la determinación de la oxidación y la nitración, ya que se asocian a la calidad de la combustión en la operación de los motores de aviación.

La región espectral comprendida entre 1800 y 1600  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a las zonas en las cuales pueden determinarse las áreas de los picos de ambos tipos de degradación, como se muestra en la Figura 5.5.

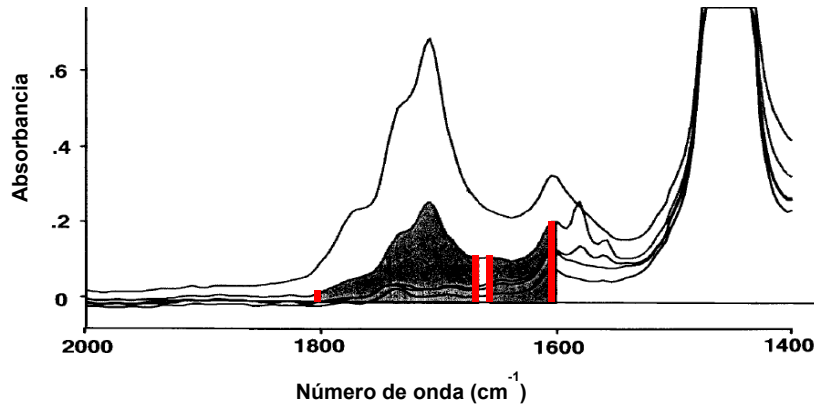


Figura 5.5. Regiones espectrales para la medición de oxidación y nitración. Norma ASTM E2412

La presencia de un alto contenido de agua, así como las condiciones de operación en las cuales el aceite haya sido sometido a condiciones de degradación térmica u oxidativa, puede afectar la medición de las áreas de ambos tipos de degradación.

#### **5.2.1.2 MÉTODO DIFERENCIAL, “SPECTRAL SUBTRACTION”, POR MEDICIÓN DE ÁREAS DE PICOS. (ASTM E2412)**

Para cada una de los parámetros a evaluar se incluyen los rangos de medida sugeridos en la norma, por el método diferencial o de sustracción de espectros, según se muestra en la Tabla 5.2.

Componente	Medición (cm <sup>-1</sup> )	Línea base (cm <sup>-1</sup> )	Reporte en Abs/ 0,1 mm
<b>Agua A</b>	Altura a 3428	1 punto a 3700	% peso (con método de calibración)
<b>Agua B</b>	Máximo cerca de 3400	2 puntos: 3120, 3740	Abs/cm o en % peso o en volumen
<b>Hollín A</b>	Altura a 1950	No requiere	Abs/ 0,1 mm
<b>Hollín B</b>	Absorbancia a 2000, 1950 o 1900	No requiere	Abs/cm o % peso
<b>Oxidación A</b>	Máxima altura 1800 a 1600	1 punto:1950	Abs/ 0,1 mm
<b>Oxidación B</b>	Pico centrado en 1709 en el rango de 1685-1725	1 punto a 1900	Abs/ cm
<b>Nitración</b>	Máxima altura 1650 a 1610	1 punto a 1950	Abs/ 0,1 mm
<b>Gasolina</b>	Área 734 a 721	2 puntos: 734 y 804	% peso (con método de calibración)
<b>Compuesto antidesgaste</b>	Altura a 883 (Pico negativo)	2 puntos: 1020 y 930	% peso (con método de calibración)
<b>Refrigerante (Etilenglicol)</b>	Altura a 883	1 punto a 901	% peso (con método de calibración)
	con verificación de picos con máxima altura entre (1098 y 1069) y 1050 a 1030)	Mínimo a (1110 a 1098), 1063 a 1051 y (1029 a 1023)	

Tabla 5.2. Parámetros a evaluar por el método diferencial (Spectral Subtraction)

Después del cálculo de hollín, se realiza la sustracción y corrección de la línea base (normalización) desde los 4000-650 cm<sup>-1</sup>, resta que se realiza para corregir la inclinación espectral producida por la presencia de material carbonaceo (hollín).

### **Contenido de agua por el Método Diferencial de la norma ASTM E2412:**

La presencia de agua se determina a través de las frecuencias tensionales de absorción producidas por los enlaces OH a  $3400\text{ cm}^{-1}$  y a  $1640\text{ cm}^{-1}$ , con límites de detección de 0,05-0,10% en peso. Estos niveles de humedad en un cárter de un motor pueden generar problemas de acidificación, corrosión y de lavado de aditivos. Se puede utilizar un solo punto para trazar la línea base a  $3700\text{ cm}^{-1}$  con una altura de pico a  $3428\text{ cm}^{-1}$  o bien utilizar dos puntos en  $3740\text{ cm}^{-1}$  y  $3120\text{ cm}^{-1}$ , con un pico máximo cercano a  $3400\text{ cm}^{-1}$ .

Para determinar el contenido de agua se deben preparar estándares de calibración desde 0,05% hasta 0,5% e incluso hasta el 1% de agua en el aceite. La norma ASTM E2412 también sugiere que se puede determinar el pico máximo mediante el cálculo de la segunda derivada del espectro.

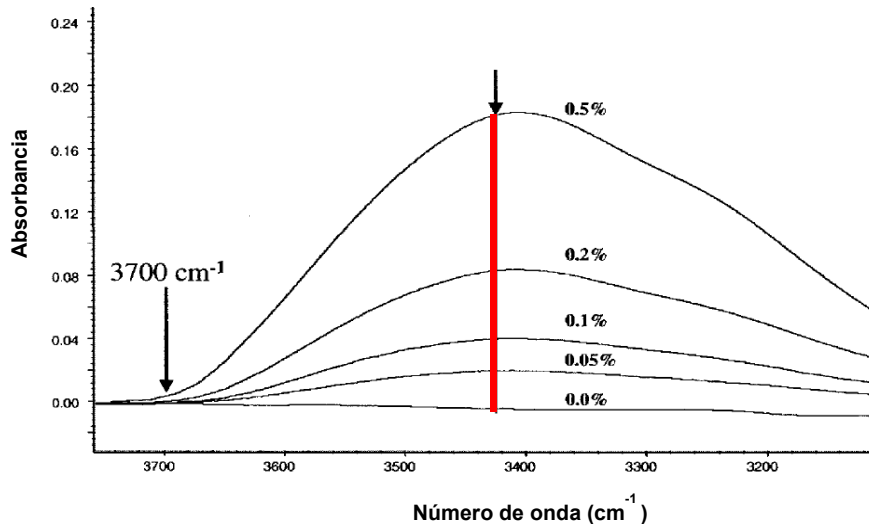


Figura 5.6. Región espectral para la medición del contenido de agua.  
Norma ASTM E2412

### **Contenido de hollín (soot) por el Método Diferencial de la norma ASTM E2412:**

Como se señaló previamente, el hollín no tiene una frecuencia de absorción específica y causa un desplazamiento vertical del espectro debido a la absorción y dispersión de luz. Si bien no existen rangos espectrales específicos, se evalúa en la región de  $1950\text{ cm}^{-1}$ , con los espectros sin normalizar y previamente a la sustracción del aceite virgen. El desplazamiento vertical también se ve afectado por el tamaño de las partículas, por lo que se recomienda preparar las curvas de calibración para cada tipo de motor y tipo de lubricante, tomando en cuenta que las celdas de transmisión de Selenuro de Zinc (ZnSe) pueden presentar Absorbancias típicas de 2 unidades. La presencia de hollín está asociada a problemas del sistema de combustible, aunque también puede ser producto de la descomposición térmica del aceite por altas temperaturas a nivel de las cabezas de los cilindros o por fuga de los gases de combustión (blow-by) al sistema de lubricación.

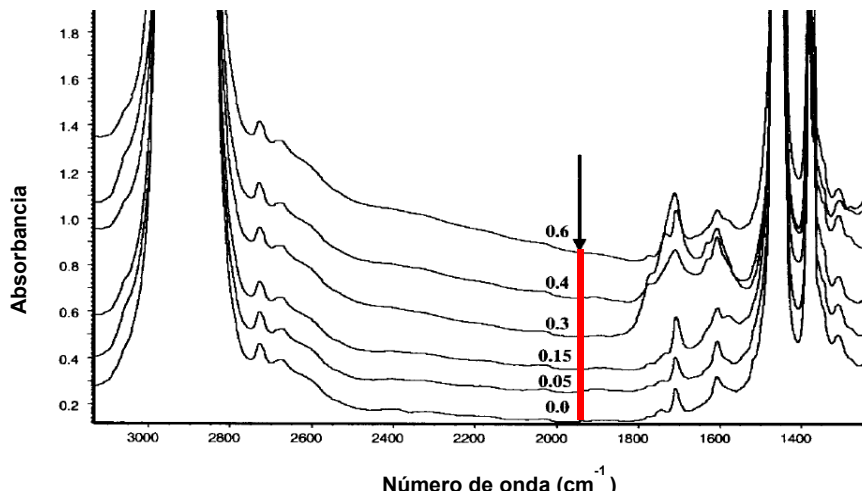


Figura 5.7. Región espectral para la medición del contenido de hollín

### Contenido de gasolina por el Método Diferencial de la norma ASTM E2412:

Como se mencionó anteriormente, la contaminación por gasolina es muy difícil de detectar, por cualquiera de los métodos. Las principales diferencias entre el combustible y el aceite base de un lubricante son su peso molecular, su curva de ebullición y el porcentaje relativo de aromáticos. La gasolina presenta un intervalo de ebullición más bajo

y un mayor % de aromáticos. Esta última característica es el principal elemento que se toma en cuenta para detectar si hay gasolina presente.

Aunque se puede utilizar una amplia gama de puntos de referencia, la norma sugiere preparar patrones de calibración para cada tipo de gasolina desde un 1% hasta 10% en peso y calibrar el pico del área comprendida entre 734 y 721  $\text{cm}^{-1}$ , de manera similar a lo que muestra la Figura 5.8 para contaminación con combustible diésel.

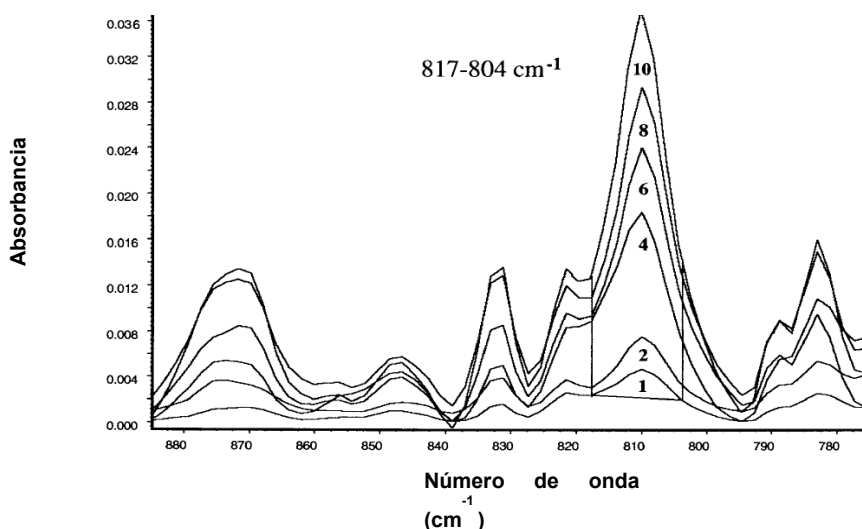


Figura 5.8. Región espectral para la medición del contenido de combustible. Norma ASTM E2412

### **Contenido de oxidación, nitración y sulfatación por el método diferencial de la norma ASTM E2412:**

La estimación del grado de oxidación se realiza utilizando el pico de la señal del enlace C=O de los carbonilos producto de la presencia de aldehídos, cetonas, ésteres, lactonas, así como de ácidos carboxílicos y sus sales, asociados a la degradación térmica y oxidativa de los aceites en servicio, en la longitud de onda de 1730  $\text{cm}^{-1}$ .

## CAPÍTULO 5

La línea de base se toma a  $1950\text{ cm}^{-1}$  y se determina la altura máxima del pico entre  $1800$  y  $1650\text{ cm}^{-1}$  aunque también se puede medir por la altura máxima del pico más cercano a  $1709\text{ cm}^{-1}$ , tomando la línea base en  $1900\text{ cm}^{-1}$ , como se muestra en la Figura 5.9.

El registro de la altura del pico de oxidación en función del número de horas del aceite en un motor puede relacionarse con la acidez TAN, aunque debe tomarse en consideración que también se forman un gran número de compuestos por degradación, que no aportan acidez al aceite. La norma ASTM D7214-06 es el estándar específico para medir el nivel de oxidación, que será abordado en la siguiente sección.

Los compuestos nitrogenados se presentan como picos fuertes en  $1630\text{ cm}^{-1}$ , como se muestra en la Figura 5.9. Los productos de nitración están asociados a mezclas pobres en combustible (exceso de aire) comunes en motores a gasolina y a gas. Para la medición de la altura máxima del pico de nitración se selecciona el rango espectral entre  $1650$ - $1610\text{ cm}^{-1}$ , tomando la línea de base entre  $1950$  y  $1900\text{ cm}^{-1}$ .

Toms (2007) sugiere que estos productos de nitración también pueden contribuir a incrementar el Número de acidez - TAN de los aceites usados.

Como se señaló previamente, no se espera encontrar productos de sulfatación en aceites usados de motores a gasolina.



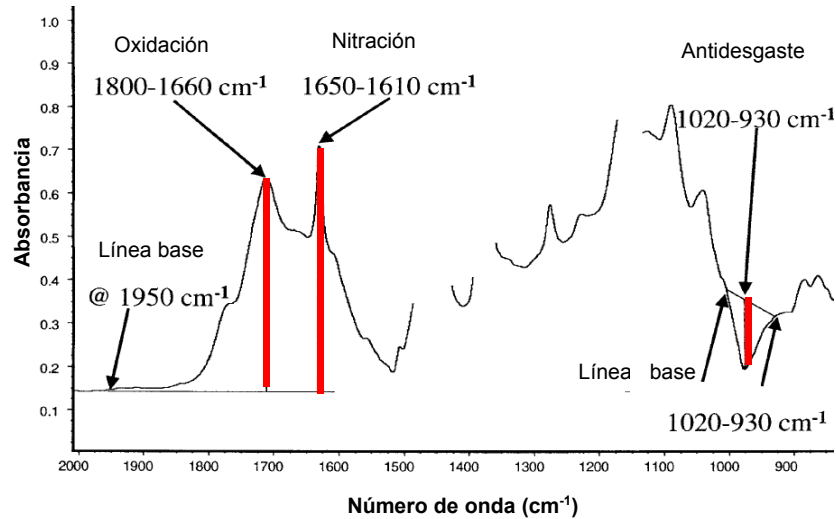


Figura 5.9. Región espectral para la medición de la oxidación, nitración y aditivo antidesgaste Norma **ASTM E2412**

Dada la importancia que revisten los procesos de oxidación en motores a gasolina, se presentan a continuación los métodos estándar de ASTM para la monitorización del mantenimiento por Condición de los lubricantes en servicio, mediante el método por el análisis de tendencias Uso Fourier Transform Infrared (FTIR) Espectrometría.

### **5.3 METODO ESTÁNDAR PARA LA DETERMINACIÓN DE LA OXIDACIÓN DE LUBRICANTES USADOS, USANDO FTIR (ASTM D7214-06)**

Este método ASTM fue desarrollado para evaluar aceites de transmisión automotores. Determina el grado de oxidación por medición del incremento del área del pico PAI, abreviado del inglés "Peak Area Increase" y actualmente extendido a la determinación del grado de oxidación de lubricantes de otras aplicaciones.

El PAI es representativo de la cantidad de compuestos con una función carbonilo (aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres,

anhídridos, etc) que se han formado por la oxidación del lubricante debido a su degradación química.

La metodología se basa en el método diferencial (Spectral Subtraction), exclusivamente para compuestos por oxidación a través de la medición del incremento del área del pico centrada en 1720  $\text{cm}^{-1}$  con línea base en el intervalo de 1800-1670  $\text{cm}^{-1}$  como se muestra en la Figura 5.10.

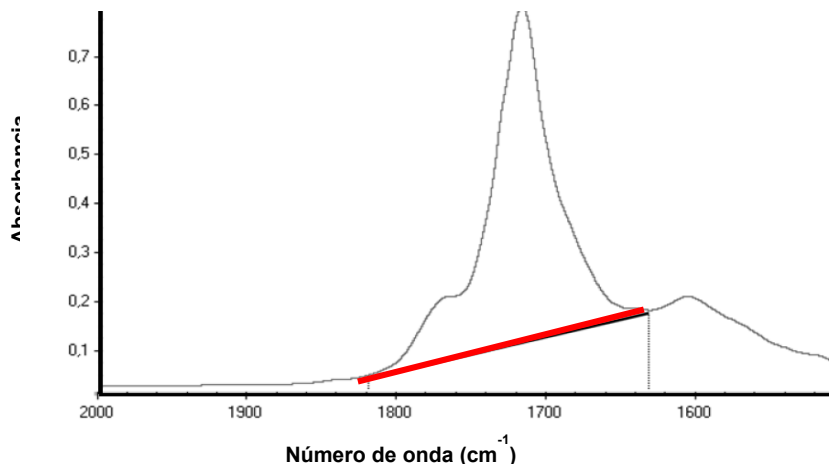


Figura 5.10. Área espectral por sustracción para determinar oxidación de aceites usados. Norma ASTM D7214-06

Los cálculos solo podrán realizarse cuando el valor máximo de Ab no supere las 1,5 unidades, en cuyo caso deberán diluirse las muestras de aceite usado y de aceite virgen. Los factores de dilución D, más comunes varían entre 2 y 10, siendo D: 2 cuando la dilución es 1:1 es decir del 50%.

Los resultados se reportan como:

$$\text{PAI} = A \cdot D / e \text{ (mm)}$$

Donde "A" es el área de la región del carbonilo; "D" es el factor de dilución y "e" es el paso óptico o longitud de trayectoria de la celda en mm.

Para llevar a cabo este ensayo las celdas de transmisión deben tener un paso óptico de al menos 0,10 mm de espesor.

#### **5.4 METODO ESTÁNDAR PARA LA MONITORIZACIÓN POR CONDICIÓN DE OXIDACIÓN POR ESPECTROMETRÍA FTIR. (ASTM 7414)**

Este método, definido en la norma ASTM D7414-09, cubre la monitorización por condición, del grado de oxidación de aceites usados o en servicio, en motores, cajas de engranajes, sistemas hidráulicos y de compresores, así como de todos aquellos lubricantes susceptibles a oxidación.

Para medir la oxidación, la norma utiliza tanto el método de tendencias (Direct Trending) como el método diferencial (Spectral Subtraction), sobre los espectros en Absorbancia.

Los límites de advertencias y de alarma pueden ser establecidos sobre la base de un valor mínimo para una medida o en función del historial de la tasa de cambio de la medición, en función del tiempo de operación.

Las celdas de transmisión deben tener un paso óptico de 0,1 mm (100 micrómetros) y estar fabricadas, preferiblemente, de selenuro de zinc (ZnSe).

#### **Cálculos del valor de oxidación.**

Procedimiento A: Por el método de tendencias se calcula el área del pico PAI sobre la base referida previamente, como se ilustra en la Figura 5.11.

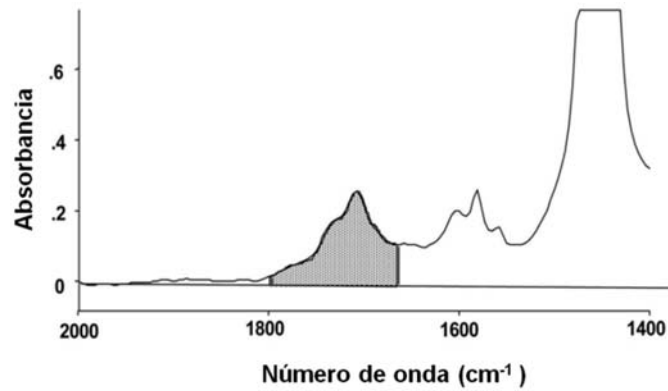


Figura 5.11. Rango para la medida de oxidación por el método de tendencias. Procedimiento A. Norma ASTM D7414

Procedimiento B: Por el método diferencial. Se miden las alturas máximas de los picos de ambos aceites (virgen y usado) y se calcula la diferencia.

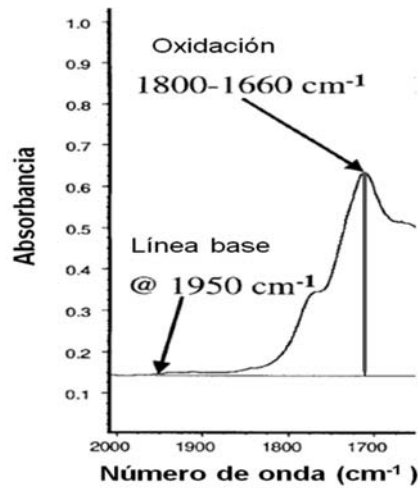


Figura 5.12 Rango para la medida de oxidación por el método diferencial. Procedimiento B. Norma ASTM D7414

En la Tabla 5.3 se establecen los parámetros para la medición de la oxidación por cada método.

<b>Método</b>	<b>Medición (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Línea base (cm<sup>-1</sup>)</b>
<b>A (Tendencia)</b>	Área entre 1800 a 1670	Mínima (2200- 1900) y (650-550)
<b>B (Diferencial)</b>	Máxima altura entre 1800 a 1660	Punto simple a 1950

Tabla 5.3. Parámetros de medición de la oxidación para aceites minerales en servicio  
Norma ASTM D7414

En los análisis por tendencias, método A, los resultados se registran en unidades de Absorbancia por 0,1 mm (Abs/ 0,1 mm) equivalente a Ab/ mm<sup>2</sup>.

En el análisis diferencial, método B, los valores de oxidación se registran por sustracción del espectro del aceite virgen y del aceite usado; se expresa en unidades de Absorbancia por 100 por 0,1 mm (Abs\*100/0,1 mm equivalente a Absorbancia por cm (A/cm)).

### **5.5. MEDICIÓN DE PARÁMETROS MOLECULARES EN ACEITES SINTÉTICOS A BASE DE POLIOL ÉSTER**

Como se indicó al inicio de este capítulo, la espectroscopía por infrarrojo también es aplicable para la determinación de parámetros moleculares en sistemas de lubricación distintos a los motores de combustión interna a gasolina.

El anexo A1 de la guía práctica de la ASTM E2412 se incluyen los métodos por tendencia directa (Direct Trending) para aceites minerales de motores a diésel (gasoil), para aceites de extrema presión, y sobre todo para lubricantes de base sintética a base de poliol éster. Este anexo considera tanto los métodos por degradación, como los métodos por contaminación con otras bases lubricantes, tales como Poli alfa olefinas, Fosfato ésteres y diésteres.

Es importante señalar que la nota A1.1 indica claramente que no es la intención de esa práctica realizar recomendaciones ni establecer límites de normal, precaución o alertas. Dichos límites deben

establecerse conjuntamente con el asesoramiento y orientación de los fabricantes de los equipos y su determinación debe estar a cargo del personal de mantenimiento.

En el ámbito de los análisis por infrarrojo sobre aceites sintéticos a base de poliol éster, es importante destacar los trabajos realizados por el Departamento de Defensa norteamericano desde la década de los 80, ya mencionados en este capítulo. También son valiosos los trabajos desarrollados en el año 2005, en el Comité de Aplicaciones de Turbinas a Gas en la Industria, por Toms y Maclsaac (2005), en los cuales se colocan sensores infrarrojos en las líneas de lubricación. La organización del gobierno que define los métodos, el Programa Conjunto de Análisis de Aceite (JOAP por sus siglas en inglés), demostró que el análisis de espectroscopía de infrarrojos de lubricantes sintéticos y derivados del petróleo podría sustituir a las pruebas tradicionales de propiedad física, usadas para la monitorización de condición. El trabajo del JOAP en este campo, abarcó miles de muestras de aplicaciones en motores diésel y en turbinas a gas, requeridas para verificar los métodos de extracción de datos, regiones espectrales, correcciones de línea de base y algoritmos para cada indicador del estado del aceite. En 2004, esta técnica de infrarrojos se convirtió en una norma ASTM práctica, la E2412, que incluye la evaluación de aceites sintéticos a base de poliol éster.

Toms, A. y Toms, L. (2010), mencionan que a mediados de la década de los 90 se refinan los métodos existentes para realizar estas pruebas y se incluye una amplia variedad de tipos de aceites, tales como los aceites usados a base de Poliol éster. En el año 1998, se confirma que puede monitorizarse la condición del aceite utilizando Infrarrojo en helicópteros con turbinas Allison T63 y actualmente se dispone de sensores de detección en la mayoría de las turbinas de las aeronaves de la Fuerza Aérea de EE.UU.

Como se ha mencionado, la ASTM señala que el Mantenimiento Basado en Condición se aplica ampliamente en turbinas de alto rendimiento en los sectores civiles y militares y adicionalmente en muchas aplicaciones de turbinas aeroderivadas, utilizadas en la generación de electricidad, el transporte marítimo y otras aplicaciones no aeronáuticas, como los sistemas de refrigeración.

En todos estos sistemas el lubricante base es un poliol éster con aditivos específicos para cada aplicación (ASTME E2412, 2010).

Los aceites a base de poliol éster son totalmente diferentes a los lubricantes de base mineral y su degradación produce diferentes compuestos por descomposición, aunque la degradación más común es la conversión a ácidos orgánicos y a alcoholes.

La guía práctica E1655 incluye los parámetros más importantes a evaluar por el método de tendencias directas con los rangos de medidas sugeridos por el protocolo de la JOAP, sobre los espectros en Absorbancia según se muestra en la Tabla 5.4.

<b>Componente</b>	<b>Área de medición (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Línea Base (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Expresado en (Ab/0,1 mm)</b>
<b>Ruptura I</b>	(3595-3500)	Punto simple en 3595	valor*10
<b>Ruptura II</b>	3330-3150)	Mínima (3950-3770) y de (2220-1900)	valor*10
<b>Agua</b>	(3700-3595)	Mínima (3950-3770) y de (2220-1900)	valor*10
<b>Antidesgaste (TCP)</b>	(1025-960)	Mínima (2200-1900) y de (650-550)	valor medido
<b>Combustible (JP)</b>	(815-805)	Mínima (835-825) y de (805-795)	(valor+2)*100
<b>Otros contaminantes</b>	(1425-1390) y (1090-1030)	Ninguno	valor medido

Tabla 5.4. Parámetros a evaluar por el método de tendencias (Direct Trending) para lubricantes a base de poliol éster (ASTM E 2412, 2010).

Nota: para determinar otros contaminantes pueden aplicarse metodologías por PCR o PLS según lo indica la norma ASTM E1655-05.

### **Descomposición del aceite básico (Ruptura)**

Los mecanismos por los cuales se puede degradar el aceite básico (Ruptura, en inglés, Breakdown) pueden ser atribuibles a procesos de oxidación, hidrólisis, descomposición térmica en presencia de humedad, aire o elementos metálicos que catalizan las reacciones. Estos mecanismos conducen a la aparición de bandas características en sus etapas iniciales, conocidas como Ruptura I (del inglés, BDI), hasta la descomposición final del aceite básico (BDII).

### **Descomposición del básico Ruptura I y II (BDI BDII):**

Los productos iniciales de la degradación del poliol éster (BDI) se observan por primera vez en la región espectral  $3595\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ , entrada en  $3525\text{ cm}^{-1}$ . Como esta zona está estrechamente asociada con la medición del agua, se utiliza un solo punto de referencia a  $3595\text{ cm}^{-1}$ . En esta zona se identifican enlaces débiles de hidrogeno de alcoholes y ácidos carboxílicos.

La segunda área de degradación, BDII, se asocia al incremento en la señal en la zona espectral  $3300 - 3150\text{ cm}^{-1}$ , región de enlaces hidroxilos ( $-\text{OH}$ ). Está vinculado a una gran cantidad de subproductos de la descomposición del aceite básico.

La guía ASTM E2412 solo señala las zonas de degradación del aceite básico, en tanto que el procedimiento de JOAP propuesto por Toms (1994b y c) sugiere que la zona del BDI está asociada a la oxidación, que se traduce en incrementos del Número de Acidez (TAN) y que la zona de antioxidantes aparezca en la región cercana a  $3400\text{ cm}^{-1}$ , según se muestra en la Figuras 5.13 a y b.

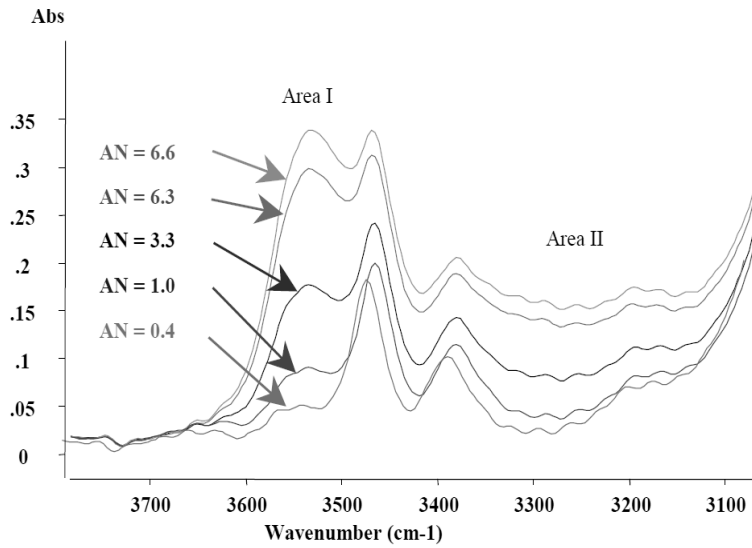
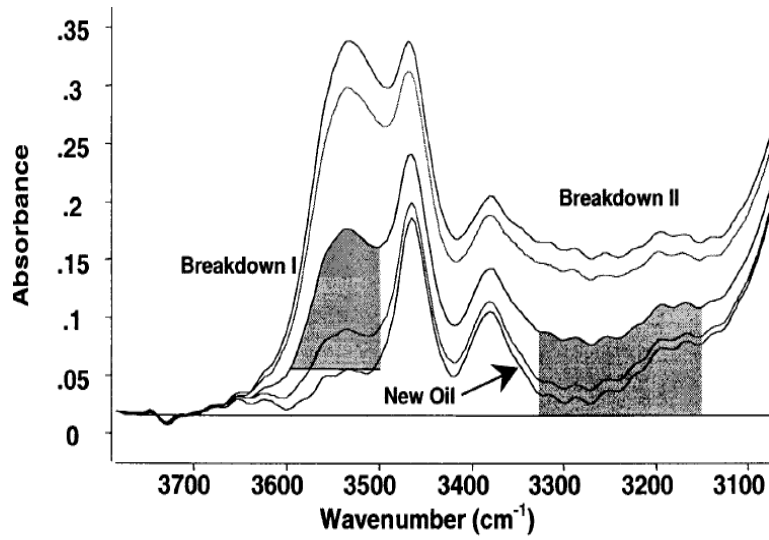
### **Presencia de agua**

Así como la medición para el agua se ajustó para las interacciones en las formulaciones de aceites minerales y de extrema presión, también se identifican áreas de medición para la medición de grupo OH en los aceites a base de poliol éster por infrarrojo, ya que las regiones espectrales de medición del  $-\text{OH}$  tradicional no son apropiadas.

Hay dos picos (en  $3640$  y  $3550\text{ cm}^{-1}$ ) para el agua en ésteres de poliol correspondientes a un grupo hidroxilo libre (sin unión de



hidrógeno) y un grupo hidroxilo con puente de hidrógeno respectivamente, como se muestra en la Figura 5.14.



Figuras 5.13 a) Mediciones de Ruptura en poliol ester, y b) degradacion de poliol ester asociado a la lectura del TAN (ASTM E2412-04, 2010; Toms, 1994d).

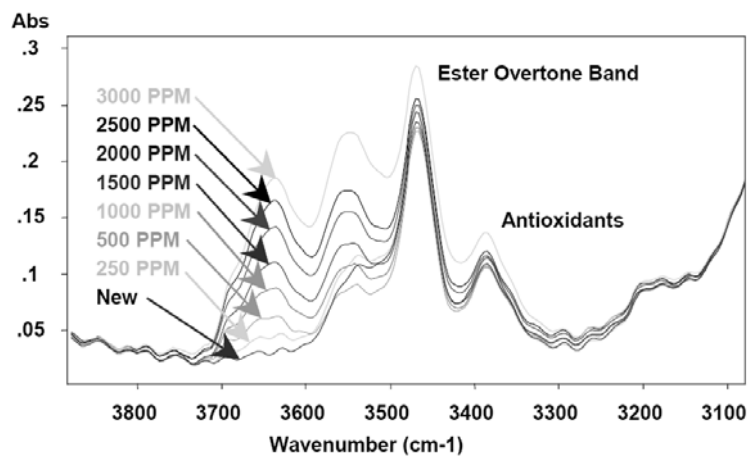


Figura 5.14. Incremento en la contaminación con agua en aceites poliol éster (Toms, 1994d).

Es importante destacar que durante los ensayos realizados por Toms (1994d) las concentraciones de los aditivos antioxidantes no sufrieron variación a pesar de los valores crecientes en contaminación con agua. En su trabajo se puede observar que las regiones espectrales de la absorción de agua (1000 ppm v/v) difieren en aceites a base de poliol éster y en los aceites de base mineral, como se muestra en la Figura 5.15. Esta situación debe tomarse en cuenta al evaluar los espectros infrarrojos.

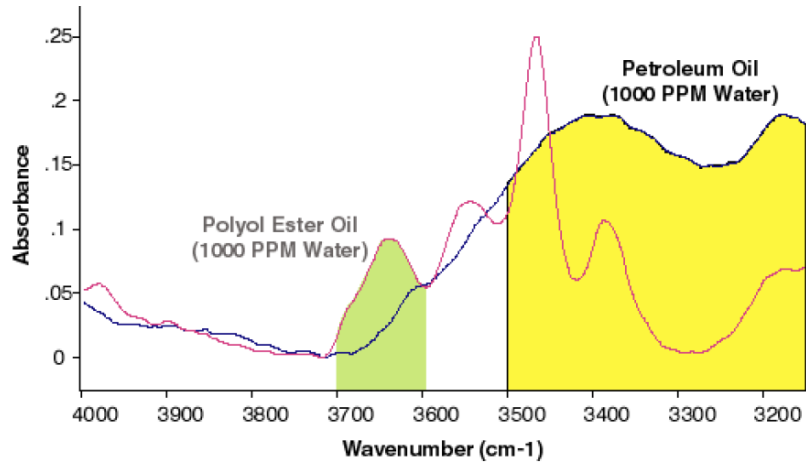


Figura 5.15. 1000 ppm de agua en poliol éster y en aceites mineral (Toms, A., y Toms, L., 2010).

Las más significativas interferencias en la determinación de la presencia de agua en aceites a base de poliol éster se deben al BDI. En condiciones severas de degradación, ambas bandas se solapan y contribuyen a incrementar la medida de agua.

### **Compuestos antidesgaste del TCP.**

Los compuestos antidesgaste utilizados en aceites minerales y los utilizados en los aceites sintéticos a base de poliol éster son distintos, aunque tienen en común la presencia de grupos fosfatos. Por esta razón, la medición del área para la monitorización de los niveles y tendencias del Di- alquil ditio fosfato de Zinc (ZDDP) en minerales es similar. Esta técnica es útil también para la monitorización de tricresil fosfato (TCP) en aceites sintéticos de poliol éster. La Figura 5.16 muestra diferentes niveles de TCP mezclados en un lubricante de éster de poliol.

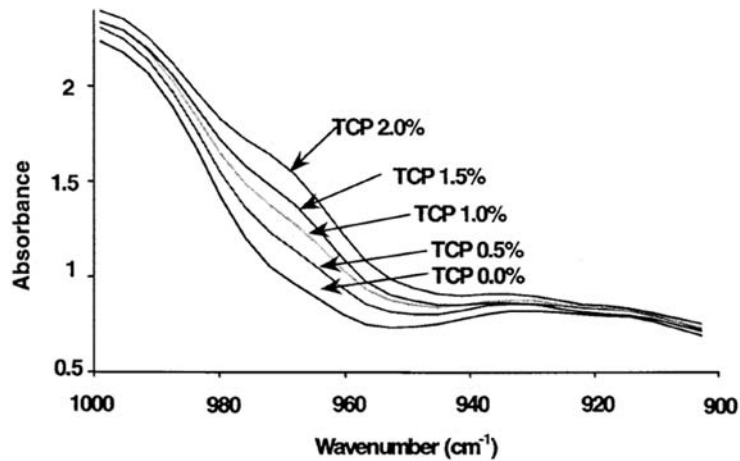


Figura 5.16. Antidesgaste del tipo TCP en poliol éster (ASTM E2412, 2010)

**Contaminación con otros fluidos.**

Los aceites pueden estar contaminados con otros lubricantes, por ejemplo poliol éster con aceite mineral (Figura 5.17) o por otros aceites. La presencia de todo fluido extraño es lo único que se requiere para que el departamento de mantenimiento tome acciones.

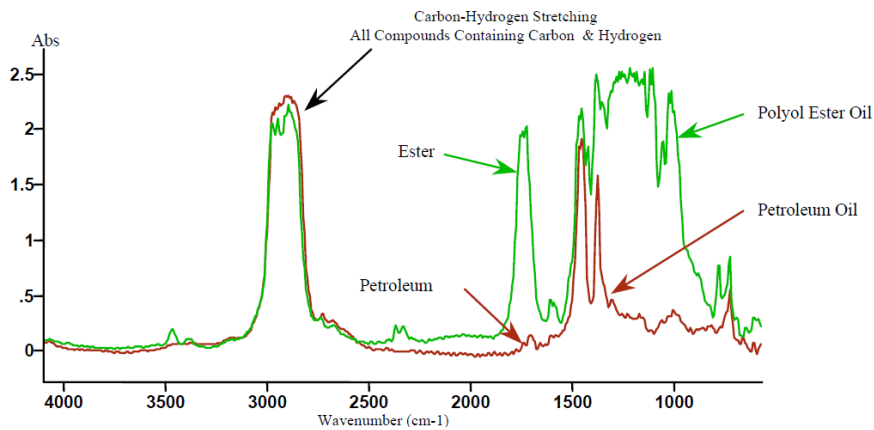


Figura 5.17. Aceite de poliol éster (línea verde) contaminado con aceite mineral (línea roja). (Toms, A., y Toms, L., 2010).

La adecuada descripción de la monitorización y reconocimiento de patrones de las propiedades asociables a los espectros infrarrojos de los aceites usados, requiere realizar previamente un breve resumen de la estadística multivariante aplicable a estos sistemas.

## **5.6 MODELOS DE PREDICCIÓN. QUIMIOMETRÍA. RECONOCIMIENTO DE PATRONES.**

En el presente estudio, no se pretende profundizar en las bases matemáticas de la estadística aplicada, de la minería de datos, ni de la quimiometría, ya que en su conjunto son herramientas informáticas para el procesamiento de los datos obtenidos en los análisis de aceites usados. En esta sección se realiza una revisión bibliográfica de los métodos para estimar concentraciones metálicas, propiedades y/o contaminantes, utilizando métodos estadísticos mediante el software empleado en el desarrollo de los casos de estudio realizados.

Como se ha señalado a lo largo de este trabajo, en aviación es fundamental la confiabilidad y disponibilidad de la seguridad en vuelo y para lograrla, se implementan programas de mantenimiento cada vez más estrictos, para que las condiciones de operación de las aeronaves se mantengan dentro de niveles que permitan garantizar dicha seguridad.

Entre las estrategias que se utilizan actualmente para lograr ese objetivo, se encuentra el Mantenimiento Basado en Condición (MBC o CBM o Condition Monitoring), que resulta de la aplicación de las filosofías del Mantenimiento Predictivo y el Proactivo, con el fin de no sólo aumentar la seguridad, sino también disminuir los costes asociados a mantenimiento y operación. Este tipo de mantenimiento se base en las normas de la ASTM (ASTM D4718-12, 2012; ASTM D6224-09, 2009; ASTM D4378 -12, 2012).

Este programa, que conjuga la predicción con la proactividad, está dirigido a hacer seguimiento de los síntomas de las fallas (temperatura, ruido, vibración, entre otros). Esto permite la detección temprana de averías, para poder programar su reparación antes de que ocurra una falla catastrófica. También permite localizar las causas de la falla de un componente, para eliminarlas o controlarlas para que no ocurra la falla.

Una de las herramientas que utiliza el programa MBC son los análisis de los aceites usados. Esta es una herramienta diagnóstica de mantenimiento, utilizada para determinar el tipo y cantidad de partículas metálicas de desgaste en muestras de fluido lubricante. También se usa para la detección de contaminantes y para la estimación de la vida útil de los lubricantes, a través de la monitorización frecuente de los resultados obtenidos en las pruebas a las que son sometidos los aceites usados o en servicio. Estos análisis pueden ser utilizados para establecer intervalos de cambios de aceite, basados en la condición real del equipo, Esta herramienta requiere que se tomen muestras de aceites frecuentemente, para establecer las tendencias de desgaste o de contaminación en el equipo. No se requiere interrumpir las operaciones del equipo para la captación de muestras.

La interpretación de los resultados de estos análisis permitirá conocer el estado del equipo y del aceite. Para esto resulta necesario establecer límites que indiquen cuándo los valores reportados por el análisis representan una llamada de alerta para hacer mantenimiento al equipo. De no disponer de tendencias, sería imposible establecer valores límites a partir de los resultados obtenidos de estos análisis.

Por ejemplo, cuando se detecta un nivel y/o una tasa anormal de producción de partículas metálicas de desgaste, la identidad química de las partículas arrojará información que permitirá identificar qué piezas del componente del equipo se están desgastando de manera anormal.

El reconocimiento de patrones, el análisis de los datos o resultados obtenidos y la predicción constituyen el reto del programa JOAP en el presente siglo. La estadística descriptiva ha permitido el análisis de datos, pero ha fallado en la predicción, a menos que el equipo esté sometido a análisis con una frecuencia alta que permita detectar cambios en el patrón de comportamiento de una propiedad o de un metal. La minería de datos permite extraer conocimiento útil de conjuntos de datos con objeto de predecir de forma automatizada tendencias y comportamientos y/o descubrir modelos previamente desconocidos.

### **5.7. ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE ACEITES PARA EL ESTABLECIMIENTO DE PATRONES DE DESGASTE**

El establecimiento de los límites de tendencias y alarmas es un proceso que se hace más efectivo cuando se apoya en una base extensa de datos históricos. Las alarmas establecidas sobre la base de niveles de desgaste reales son las más simples. Estos niveles de desgaste pueden corresponderse a un solo motor o a un grupo de motores similares. La Figura 5.18 muestra en rojo los puntos de datos para una sola máquina, mientras que los puntos de datos azules representan datos de equipos similares. Se utilizan ppm/h como unidades en el eje de las ordenadas.

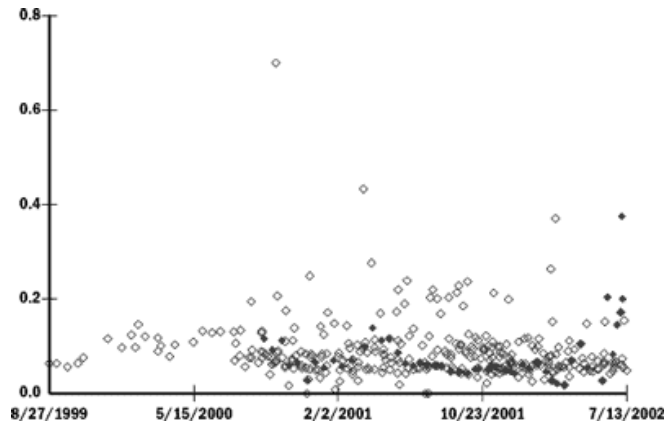


Figura 5.18. Tasa de desgaste de hierro para un grupo de motores de la misma clase (Ling, 2002).

De la dispersión de resultados de un solo parámetro, puede distinguirse una banda límite que contiene la mayoría de los puntos de datos. Podría establecerse un límite de alarma justo por encima de la banda principal de los datos.

Por otro lado, puede ser de mucho valor encontrar patrones dentro de las tendencias, tales como picos repentinos, ya que puede proporcionar alertas de forma temprana antes de alcanzar una alarma basada en niveles reales medidos.

La estadística es una herramienta poderosa para establecer límites de tendencias y alarmas en los análisis de aceites y además, permite al evaluador o analista ahorrar tiempo y enfocar su atención en aquellos motores que se piensa podría estar presentando problemas.

Este enfoque se utiliza, típicamente, para establecer límites que actúan como señales de alerta para el analista, cuando encuentra resultados disidentes. Los límites son los niveles máximos y mínimos aceptables para parámetros de análisis de aceite, tales como hierro, cobre, plomo, entre otros.

El problema surge cuando los resultados de los análisis corresponden a tiempos de operación distintos, ya que lo deseable sería comparar resultados obtenidos para el mismo tiempo de operación, lo cual no es posible en la mayoría de los casos. También el consumo y las tasas de reposición de aceite muy altos o bajos, dificultan el análisis.

A continuación se presenta una selección de los trabajos más relevantes realizados a la fecha, que establecen la importancia de los análisis de aceites usados como técnica del mantenimiento proactivo/predictivo, metodologías propuestas para el establecimiento de tendencias, y variables a considerar para corregir/normalizar los resultados.

Toms (1996) sugiere establecer alarmas sobre la base de los resultados obtenidos de una muestra, utilizando para ello la estadística descriptiva; los resultados de cada parámetro evaluado se clasifican por categorías o niveles de estado (alertas reportables, moderado, rápida). Para luego calcular una serie de "límites tentativos" determinando la distribución normal y graficando la frecuencia de distribución (dispersión) para así calcular el valor promedio y su desviación estándar ( $\sigma$ ). Sugiere niveles de alerta de  $+ 2 * \sigma$ . Como también, incrementos de un 60% del nivel de alerta. Incremento rápido del 90% del nivel de alerta.

Si bien señala la importancia de la variable "consumo de aceite", no desarrolla la metodología de inclusión de esta variable.

El autor indica que se requiere una gran cantidad de resultados y sugiere que los límites establecidos deben ser revisados y reajustados frecuentemente. Especifica que los tiempos largos entre cambio de aceites, así como los altos consumos de aceite, generan limitaciones para el establecimiento de las tendencias.

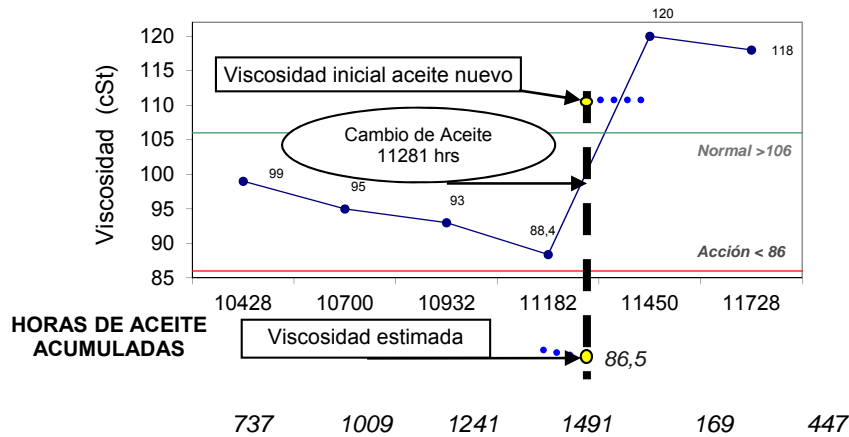
Por su parte, López y Valderrama (2002) establecen que el problema principal de todo programa de mantenimiento predictivo basado en el análisis de aceites usados, es estimar la severidad de los cambios de condición y decidir continuar o parar la operación del motor. Toman



en cuenta la magnitud y rango del cambio (rapidez del cambio). Para predecir los valores de las características físico-químicas y la concentración de los metales en el aceite lubricante, emplean el método estadístico de los mínimos cuadrados, que les permite determinar la tendencia que siguen las variables, mediante el cálculo de los coeficientes de regresión. Cabe destacar que esta metodología incluye la monitorización frecuente a la operación de un mismo equipo y supone un comportamiento lineal, lo cual no es necesariamente cierto. No toma en cuenta las discrepancias operacionales, el consumo de aceite o los tiempos extendidos entre cambios de aceite, que pueden incidir en los resultados de los análisis realizados.

Ling (2002), señala que al establecer límites estadísticamente, usualmente se asume que la data tiene una distribución normal, permitiendo así identificar los límites críticos y de alarma como función de la desviación media y estándar de la data. Utiliza los mismos criterios de Toms (1998) para calcular los límites tentativos. Establece que solo se requiere un mínimo de 25 resultados discretos e incorpora la importancia de evaluar la tasa de cambio que, como el nombre indica, se enfoca no en el nivel real medido para un parámetro, sino más bien en la tasa a la cual el parámetro está variando en un período de tiempo dado. El análisis de la tasa de cambio puede ser mucho más sensible que las alarmas de nivel medido, porque el analista monitorea las variaciones de un parámetro "target" con respecto al tiempo. En este modelo, la pendiente es simplemente la variación del nivel en partes por millón, dividido por la variación de tiempo, o el cambio desde la última lectura. Esta metodología establece de forma más clara la dependencia de los resultados de los análisis con variables tales como cambio de aceite y su consumo, aunque no hace referencia a metodologías para normalizar los resultados; solo indica que debe realizarse un cierto número de análisis en el mismo período de aceite para establecer las tendencias individuales y periodos para cambio de aceite.

A título de ejemplo de la metodología sugerida por autores, como Valderrama y López (2001), se presenta el gráfico de tendencias de la viscosidad en la monitorización del aceite usado de un motor diésel.



Viscosidad vs. horas de servicio del motor.

Figura 5.19. Viscosidad cinemática 40°C vs horas de servicio motor aceite (Valderrama y López, 2001)

Marsden y Becker (2002) trabajan con la base de datos de los resultados de los análisis de aceites usados de la flota de helicópteros CH-47D adscritos al programa SOA (Spectro Oil Analysis) y resaltan que los análisis espectrométricos (SOA) se realizan periódicamente a los motores de los helicópteros. Incluyen en la data inicial la marca, modelo, seriales y tiempos de operación del equipo, así como el reporte del consumo de aceite en un periodo de 25 horas de operación, respecto a la muestra previa. No explican cómo corrigen/normalizan los resultados, pero sí reflejan la importancia de hacerlo.

El trabajo de Macian et al. (2003), describe un método para evaluar la tasa de desgaste en motores de combustión interna, a partir del análisis espectrométrico del aceite. Describe los factores que afectan la cuantificación del desgaste, entre los cuales cabe destacar: las limitaciones técnicas de la medición (la espectrometría detecta partículas de tamaño inferior a las 10 micrómetros), así como de la importancia de establecer las condiciones de operación en el momento de captura de las muestras, tales como el consumo de aceite (por fuga, evaporación y/o combustión), el efecto del sistema de filtración y la composición del aceite. Formula postulaciones de relevancia, tales como que las partículas de desgaste son generadas

y mezcladas instantáneamente en el aceite, de forma homogénea. La tasa de contaminación del metal es constante en el período de tiempo considerado. No toma en cuenta el aceite retenido en las diferentes partes del sistema de lubricación. Los rellenos de aceite son procesos continuos.

Desarrolla una fórmula para determinar la concentración de un metal, que toma en cuenta el efecto de la tasa de consumo y de relleno. Incluye el cálculo de la tasa de desgaste a partir de la tasa de pérdida de aceite. Si bien constituye uno de los primeros trabajos en los que se contempla la importancia de incluir como variables las tasas de consumo/ relleno de aceite, supone que la de desgaste es constante en el periodo de tiempo considerado, lo cual no es estrictamente cierto para todos los casos, ya que en un mismo período pueden presentarse discrepancias operacionales o funcionales que la incrementen. A pesar de ello, logra formular una ecuación que toma en cuenta tanto el consumo como el relleno de aceite.

Fitch y Troyer (2004), sugieren la normalización de los resultados a un tiempo de operación establecido por el evaluador (ejemplo: ppm/ 1000 horas de operación del aceite) para aquellas muestras que se alejen de ese valor, más o menos un 10%. En forma similar a algunos trabajos precedentes, calculan los valores promedios para cada parámetro evaluado, determinando su desviación estándar. Para esto, establecen líneas base partiendo de las características originales del aceite nuevo y con límites de precaución dados por los promedios  $+1 \sigma$ . La normalización de los resultados con horas de operación muy alejadas del establecido por el evaluador puede llevar a obtener resultados errados, ya que las tasas de variación no son necesariamente lineales y no siempre se dispone de resultados con tiempos de operación en ese intervalo. No toman en cuenta condiciones anormales o discrepancias operacionales previas antes de calcular el valor promedio y su desviación estándar.

Por su parte Lukas, Yurko y Anderson (2005), realizaron una revisión de los factores que limitan la efectiva detección de la espectroscopía convencional por electrodo de disco rotativo (rotating disc electrode spectroscopy, RDE) utilizado en el programa de análisis de aceites usados (JOAP).

Del estudio es evidente que la nueva tecnología acoplada de espectroscopia de filtro Rotrode (Rotrode Filter Spectroscopy, RFS) provee de la tecnología para analizar partículas más grandes, que están descritas en detalle en los análisis realizados a los aceites en servicio de una turbina a gas modelo J52, ya que con RFS pueden analizarse partículas mayores a 10 micrómetros ( $\mu\text{m}$ ) para determinar aleaciones tales como M50.

Por otra parte, la nueva tecnología desarrollada por la Oficina de Investigaciones Navales y Lockheed Martin, conocida como LaserNet Fines (LNF) fue evaluada paralelamente, ya que es un instrumento que ópticamente cuenta el número de partículas de tamaños entre 4  $\mu\text{m}$  a 100  $\mu\text{m}$ , capaz de crear imágenes de partículas superiores a 20  $\mu\text{m}$  categorizándolas por tipo de desgaste, por ejemplo, por fatiga y desgaste adhesivo severo, entre otros.

La tecnología del RFS demostró que es capaz de extender la capacidad del equipo convencional por RDE en los análisis espectrométricos de los motores J52, más allá de los 8-10 micrómetros de rango de partículas. Ciertos modos de fallas en que esta turbina generó partículas mayores a 80 micrómetros, fueron detectadas por LNF. En este documento hace referencia a 8 meses de trabajo sobre una data de 2.500 resultados. Se incluyen solo los resultados, sin indicar si se tomaron en cuenta variables que pueden afectar los resultados por exceso o por defecto (reparaciones, consumos de aceite, entre otros). Nuevamente se verifica que la técnica de espectrometría de emisión, por sí misma, solo es capaz de evaluar partículas metálicas menores a 10 micrómetros que corresponden a desgastes por fricción, pudiendo extenderse a partículas de mayor tamaño. Para establecer desgastes severos es recomendable utilizar otras técnicas, como las registradas al analizar el aceite con el equipo instrumental conocido como Laser Net Fines, metodología analítica que incluye la evaluación de la población total de partículas y caracteriza modos de desgaste.

Altmann (2005), aborda la importancia del análisis de lubricantes, como herramienta, a la hora de llevar adelante una estrategia de mantenimiento proactivo para el caso de flotas de maquinaria pesada, y menciona que la filosofía del mantenimiento proactivo conduce a detectar y eliminar las causas que originan fallas en la maquinaria. En su estudio se presentan fluctuaciones dadas por consumos de aceite o por la cercanía al cambio de aceite, no

corregidas ni normalizadas. Refleja la importancia de conocer y tomar en cuenta tanto las horas de operación del lubricante como del valor o tasa de reposición de aceite.

Se presenta un gráfico de la monitorización de los resultados obtenidos en las pruebas, en función del tiempo calendario; luego realiza un gráfico de las horas de operación de aceite y al comparar los resultados de ambos gráficos, evidencia que las muestras con tiempos de aceite más extendidos son las que presentan mayores concentraciones.

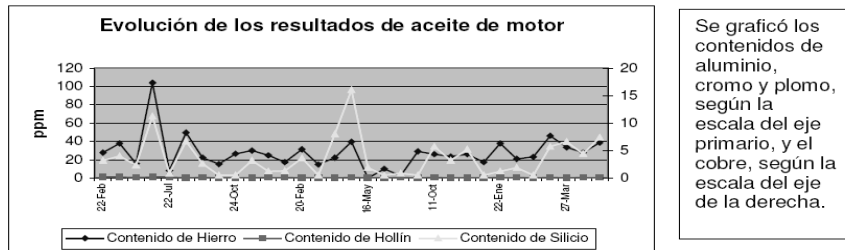


Figura N° 3. Evolución de la concentración de metales en igual período

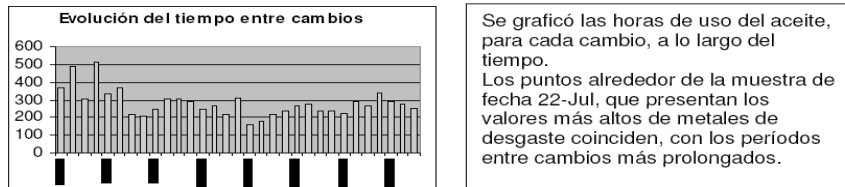


Figura N° 4. Evolución del periodo entre cambios

Figura 5.20. Evolución de resultados de análisis de aceite.  
(Altmann, 2005)

Rende, en el año 2005, realiza un estudio en rodamientos que operan en condiciones muy severas de bajas velocidades y altas cargas, en máquinas rotativas. Debido a que se espera que estos rodamientos tengan una vida útil de 20 años, se establecieron programas predictivos basados en vibraciones y en análisis de aceites usados, utilizando conjuntamente análisis espectrométrico y ferrografía. El artículo examina como con ambas metodologías fue posible determinar el desgaste anormal en un rodamiento, que fue monitorizado durante 19 meses. El resultado más resaltante en la monitorización realizada, fue detectar que las concentraciones de hierro y cobre llegaban a un máximo en el análisis espectrométrico declinando (denotaba un cambio el modo de desgaste) y paralelamente se incrementaba el tamaño de las partículas obtenidas

por ferrografía. El artículo resalta que el análisis espectrométrico solo detecta partículas menores a los 8 ó 10 micrómetros, propias de componentes sometidos a un desgaste adhesivo normal y que este método no es capaz de detectar desgastes en los que se producen partículas de gran tamaño. Se requería, por tanto, utilizar otra técnica que pueda detectar partículas de mayor tamaño. Al encontrar en la monitorización, descensos en las concentraciones, muy probablemente se esté en presencia de un desgaste severo.

En sus resultados de los análisis, tanto por espectrometría como por ferrografía, se observan fluctuaciones que podrían ser atribuibles a rellenos con aceites vírgenes, pero en todo caso pueden ser ajustados a tendencias descendientes y ascendentes respectivamente. Estos resultados sugieren que para la monitorización de equipos, deberían implementarse metodologías adicionales que detecten desgastes responsables de producir tamaños de partículas mayores y que podrían sustituir a las evaluaciones visuales en filtros de aceites.

En el trabajo presentado por Gruver (2005) se establece la importancia de la repetitividad y reproducibilidad del instrumental analítico empleado. Plantea que para realizar un control efectivo y elaborar tendencias en equipos estacionarios se requiere de un cierto número de evaluaciones, para poder establecer la distribución normal de los resultados. También se refiere a la importancia del control de las tendencias, como herramienta que ayuda a establecer programas de mantenimiento proactivo. Para elaborar tendencias se utilizan los resultados de análisis consecutivos, partiendo de tendencias establecidas por el promedio y su desviación estándar ( $\sigma$ ) de forma similar a trabajos ya presentados. El aporte de este trabajo es que incorpora la necesidad de considerar la repetitividad y reproducibilidad del instrumental empleado para los análisis, en el establecimiento de las tendencias, así como nuevas reglas de evaluación en función de los promedios y la desviación estándar que implican la realización de análisis consecutivos y frecuentes, aunque no especifica si toma en cuenta las fluctuaciones en los resultados debido a fugas o consumos de aceite.

Thibault (2005, 2006) presentó dos artículos relativos a la importancia de analizar los aceites para extender su vida útil, la cual se ve comprometida por cambios químicos del aceite (oxidación) o por la introducción de contaminantes (agua, combustibles,

refrigerantes, etc). Establece las pruebas básicas para determinar las propiedades características del lubricante que deben realizarse con frecuencia tales como viscosidad, acidez, basicidad, con guías generales de límites de alerta, precaución y alarma, dejando sentado que es necesario establecer límites proactivos, que son realmente difíciles de estimar para todos los equipos y lubricantes. Es entonces la monitorización frecuente, el que indicará las condiciones del aceite y del equipo. Solo establece límites generales, relacionados con las propiedades del lubricante y sus posibles contaminantes, es decir se enfoca en la vida útil remanente del aceite. Aunque no incluye patrones de desgaste, si menciona la importancia de evaluar las propiedades de los aceites usados.

Confirma lo expuesto por otros autores, afirmando que la espectrometría por emisión es una excelente herramienta para el mantenimiento, ya que permite determinar desgastes por fricción. También destaca que debido a que esta técnica solo detecta partículas menores a 8-10 micrómetros, se requiere incluir otros análisis o técnicas que permitan determinar partículas de gran tamaño que pueden conducir a desgastes catastróficos. Aunque la metodología supone que no existen condiciones de operación que puedan afectar la distribución normal de las partículas metálicas, los límites que se establecen serían propios de cada máquina o equipo sujeto a análisis. Tiene la ventaja de poder establecerlos con un número reducido de evaluaciones.

Espinoza, Lara y Tineo (2007) desarrollan un estudio sobre un motor estacionario en un banco de pruebas usando como combustible, gasolina y gas natural vehicular (GNV). Propone una técnica indirecta de evaluación del desgaste, partiendo de los resultados de los análisis de aceites usados realizados tomando en cuenta los efectos de la pérdida o consumo de aceite y normalizando o corrigiendo según el modelo de velocidad de generación de partículas a velocidad constante para sistemas de fuga y añadido, desarrollada por él mismo.

Los análisis se realizaron cada 5 horas de operación sin cambio de aceite, mostrando una excelente correlación al corregir los resultados. Cabe destacar que este estudio fue realizado bajo condiciones controladas sobre un solo motor con el mismo lubricante durante el periodo de pruebas. Se establece la importancia de considerar la fuga o consumo de aceite.

## CAPÍTULO 5

Presenta los resultados de los metales por desgaste en masa en horas de operación ( $\mu\text{gr/ hora}$ ) ya que la capacidad del sistema de lubricación del equipo es la misma. Este trabajo considera la importancia de la fuga de aceite y plantea que debe considerarse, para las tendencias, el peso del metal generado y no su concentración en ppm ( $\mu\text{gr/ litro de aceite}$ ). Esta propuesta es útil en el análisis de los resultados de la monitorización de motores en servicio.

Poley, J. (2004) afirma que a pesar de que la industria ha hecho un buen trabajo en la promoción, educación y entrenamiento en relación a la importancia de los análisis de aceite en el mantenimiento predictivo, dadas las limitaciones de las técnicas de análisis, no se puede estar seguro de que la muestra haya sido tomada adecuadamente y que sea representativa. Establece una variable de entrada no considerada por otros autores y que puede incidir en los resultados de los análisis realizados a una muestra de aceite. Esta variable es el procedimiento de captación de la muestra. También se refiere a la influencia fundamental del criterio del evaluador al calificar los resultados como normales, anormales o severos.

La totalidad de los trabajos presentados corresponden en su mayoría a sistemas de lubricación en equipos industriales de transporte y/o estacionarios, cuyas exigencias difieren de las requeridas en la aviación. La metodología analítica que se utiliza en el JOAP, programa que se ha mencionado anteriormente, abarca la interpretación de los resultados de los análisis, la valoración de la monitorización por condición (condition monitoring) basado en los análisis de aceite, el diagnóstico y las recomendaciones al personal de mantenimiento. Los resultados de los análisis de aceite son normalizados a 10 horas de operación, entre el análisis previo, cuyo resultado se compara con los límites determinados a partir de un gran número de muestras analizadas de equipos similares cuyos límites son revisados con frecuencia.

El establecimiento de la tasa de cambio es producto de innumerables análisis sobre una flota extensa de aeronaves, información que no está a disposición de laboratorios privados. Los rangos desde normales hasta anormales, se derivan de los cálculos típicos de la estadística dados por la desviación estándar.

Esta metodología toma en cuenta los tiempos de operación de los aceites en uso, para lo cual lleva todos los resultados a intervalos de



10 horas. No toma en cuenta los tiempos de operación de los equipos aunque sugiere que pueden establecerse tendencias individuales según se muestra en la Figura 5.21. Para cada modelo de motor establece:

- 1.-Tablas de criterio de desgaste para cada equipo, donde se muestran las concentraciones en partes por millón (ppm).
- 2.-Tablas de guía de diagnóstico para cada equipo, a fin de determinar los componentes del mismo que pueden estar fallando.
- 3.-Guías para la toma de decisiones que ayuda al evaluador a realizar apropiadas interpretaciones y recomendaciones.

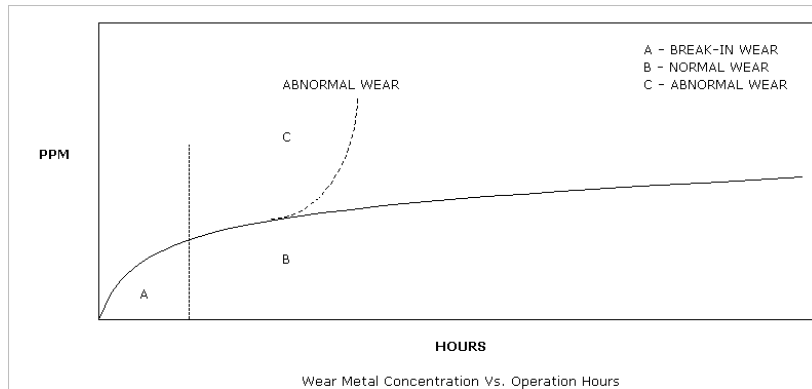


Figura 5.21. Concentración de metales de desgaste vs. horas de operación (Department of Defense, 2007)

Dada la importancia del tamaño de las partículas como indicador de los procesos de desgaste que pueden generar las partículas de mayor tamaño, surge la metodología de LaserNet Fines (LNF) (Filicky et al., 2002; Lukas y Anderson, 2008; Barraclough y Walsh, 2009).

En estos sistemas con filtración absoluta del 95% se establece un nivel de equilibrio dinámico en equipos que operen normalmente. La teoría se basa en que las partículas se generan a una velocidad constante, y son removidas a igual velocidad por los filtros, lo cual puede no parecer obvio cuando se trata de establecer límites a partículas de desgaste por Ferrografía y/o por Lasernet.

Cabe destacar que en los análisis espectrométricos se determinan concentraciones de partículas de diferente tamaño, desde un nivel casi molecular hasta metal fino, por tanto durante su operación normal presentan un ligero incremento. Esto no ocurre con estos dos sistemas de detección, ya que detectan partículas de mayor tamaño por tanto, dada la filtración continua se mantienen en un equilibrio dinámico hasta que se presente un desgaste anormal. En el estudio mencionado, las muestras se extraen periódicamente y la concentración y distribución de tamaño es más o menos constante, requiriendo apenas 5 muestras para establecer los límites. Se establecen, entonces, estados de equilibrio dinámico para un mínimo de 5 muestras, se observa la dispersión de los resultados y se determina el promedio y la desviación estándar. Se fija como límite anormal de operación a  $3s$ .

Por último Leal et al. (2009), trabaja en la determinación mediante técnicas basadas en Inteligencia Artificial, de si los análisis espectrométricos que se realizan periódicamente al aceite del motor pueden ser empleados como predictores del estado del motor. Se hace referencia a algunos trabajos similares que han conducido a un modelo simple de regresión lineal, pero en este trabajo, se intenta valorar si las condiciones ambientales específicas de la zona y el bajo nivel de uso de las aeronaves permiten utilizar el mismo criterio o si se requiere desarrollar alguna variante a esta metodología. En este trabajo se justifica la conveniencia de aplicar las técnicas de monitorización de contaminantes en el aceite de motores de aviación, para valorar su potencial contribución a las técnicas de mantenimiento predictivo. También se destaca la dificultad del análisis con cada muestra, derivado de la variabilidad de cada modelo de avión y de cada equipo dentro de un modelo, así como de la diferente frecuencia de muestreo.

Se aplican los criterios en la evaluación y monitorización de las propiedades de los aceites usados, establecidas por las correspondientes normas ASTM.

### **5.7.1 MÉTODOS UNIVARIANTES Y MULTIVARIANTES**

Se puede definir la Minería de Datos (Data Mining, DM) como el conjunto de técnicas y herramientas aplicadas al proceso no trivial de extraer y presentar conocimiento no explícito a partir de grandes

conjuntos de datos, con objeto de predecir de forma automatizada tendencias y comportamientos y/o descubrir modelos previamente desconocidos.

Riquelme, Ruiz y Gilbert (2006) señalan que: *“Los datos en bruto raramente son beneficiosos directamente, su verdadero valor se basa en la habilidad para extraer información útil y de la comprensión del fenómeno gobernante en la fuente de datos”*

Tradicionalmente las bases de datos eran procesadas manualmente con el concurso de un experto en los datos, que las analizaba, interpretaba y generaba informes, pero el aumento del volumen de datos y de información requirió de la ayuda de la informática; las herramientas analíticas empleadas para dichos análisis tienen su origen en la estadística. Hernández, Ramírez y Ferri (2004) señalan que si bien existen muchos paquetes capaces de inferir patrones a partir de datos, muchos no funcionan para cientos de tablas, o millones de registros. Todo ello supuso la necesidad de una nueva generación de herramientas para extraer conocimiento útil.

La minería de datos no supone un conocimiento previo que lleva a un modelaje preestablecido o intuitivo, es el resultado de la aplicación de ecuaciones, grafos, árboles de decisión, redes neuronales que buscan responder preguntas, siendo uno de sus mayores retos el trabajar con grandes volúmenes de datos, con frecuencia de sistemas de información que pueden contener problemas de ruido, datos ausentes, volatilidad de datos, entre otros.

Es importante destacar que el usuario final no tiene que ser un experto en las técnicas de DM, ni debe emplear tiempo interpretando sus resultados, sino interpretando la información que se descubra.

Los datos pasan de ser un producto (el resultado histórico de los sistemas de información), a ser la materia prima que hay que explotar para obtener un producto elaborado. Se trata de extraer de los datos, conocimiento en forma de relaciones, patrones o reglas o bien obtener de ellos una descripción más concisa.

Existen términos que se utilizan como sinónimos de la minería de datos, entre ellos, Análisis de Inteligencia de datos, así como el término KDD (Knowledge Discovery in Databases), que es el descubrimiento del conocimiento en bases de datos. La minería de datos es solo una parte del KDD y representa una etapa posterior a

la preparación de datos y previa a la determinación de patrones, como se muestra en la Figura 5.22.

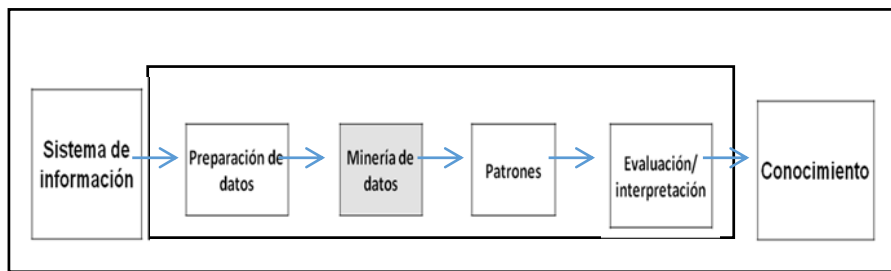


Figura 5.22. Proceso de KDD

Así, los sistemas KDD permiten la selección, limpieza y transformación de los datos siendo imprescindible la Minería de Datos (DM) para analizar los datos y preparar patrones y modelos adecuados para la extracción del conocimiento.

DM es una técnica interdisciplinaria cuyo objetivo general es descubrir relaciones en los datos y/o predecir resultados para pronosticar el comportamiento del modelo basado en los datos disponibles. Típicamente un algoritmo de DM tiene tres componentes: el modelo, el criterio de preferencia o elección y el algoritmo de búsqueda.

El modelo puede ser de clasificación, regresión, clustering (agrupar un conjunto de observaciones en un número dado de clusters o grupos), de generación de reglas y de asociación, modelos de dependencia o análisis de secuencias. Cada modelo tiene unos parámetros que deben ser determinados mediante un algoritmo de búsqueda que optimiza los parámetros del modelo según el criterio de elección o preferencia que hace un mejor ajuste del modelo a los datos. Cada modelo tiene parámetros que deberán ser determinados mediante algoritmos de búsqueda que permitan optimizarlos.

Los algoritmos supervisados (o predictivos): predicen un dato (o un conjunto de ellos) desconocido a priori, a partir de otros conocidos. Los algoritmos no supervisados (o de descubrimiento del conocimiento) permiten descubrir patrones y tendencias en los datos.

Las técnicas de la minería de datos DM provienen de la Inteligencia Artificial y de la estadística. Entre estas técnicas cabe destacar:

**Las redes neuronales:** Se basan en la analogía que existe en el comportamiento y función del cerebro humano, en particular del sistema nervioso.

**Regresión lineal:** Muy utilizada para relacionar datos entre dos variables, pero deficiente en espacios multidimensionales.

**Árboles de decisión:** Es un modelo de predicción en donde dada una base de datos, se construyen estos diagramas muy similares a los modelos de predicción basados en reglas. Representan y categorizan en forma sucesiva las condiciones para la resolución de problemas.

**Modelos estadísticos:** Son expresiones, en forma de ecuaciones, que toma en cuenta factores que modifican la variable de respuesta en diseños experimentales.

En el año 2000 se produce uno de los eventos más importantes en el modelaje de procesos por DM, se publica el primer modelo de proceso estándar para desarrollar proyectos, conocido CRISP- DM (Cross Industry Standard Process for DM), metodología descrita en términos de modelaje de procesos jerárquicos, la cual consiste en un conjunto de tareas que van de lo general a lo específico, desde fases, pasando por tareas jerárquicas a especializadas, a instancia de los procesos (Chapman et al., 2000).

Si bien este método fue concebido a finales de 1996, DaimlerChrysler (entonces Daimler-Benz) estaba ya delante de la mayoría de las organizaciones industriales y comerciales en la aplicación de la minería de datos en sus operaciones de negocios. En aquel tiempo, el temprano interés del mercado en la minería de datos mostraba signos de explosión en la comprensión popular lo cual queda evidenciado en una gran multitud de trabajos en otras áreas.

En el nivel superior de la minería de datos se organiza el proceso en un cierto número de fases, las cuales contienen tareas genéricas de segundo nivel, que son lo suficientemente generales para cubrir todas las situaciones posibles, para llegar al tercer nivel de tareas especializadas. Así se llega al cuarto nivel que registra las acciones, decisiones y resultados de la minería de datos. Su denominación en inglés, es Cross Industry Standard Process for Data Mining.

A fin de establecer las metodologías para manejar conjuntos de datos de forma congruente, se procedió a investigar cronológicamente los procedimientos y metodologías empleadas por diversos autores.

**Tratamientos estadísticos por Minería de Datos para el establecimiento de patrones aplicados por diversos autores:**

Cabe destacar el trabajo realizado por Chen, Chen y Cheng (2009), en el cual se describen una serie de algoritmos para el reconocimiento de patrones en la monitorización por condición de equipos. Resaltan como desventaja de este método, el hecho de que dichos algoritmos requieren que la mayoría de la información esté disponible, cosa que no siempre sucede pues, generalmente, se cuenta con información incompleta, insuficiente o poco certera. Por esta razón proponen la utilización de la teoría de grises, que provee resultados fiables y simplifica los estudios, analizando cuantitativamente los datos y asignando un grado de gris a cada uno. La única precondition importante dada para la utilización de esta teoría, es que debe disponerse de un patrón inicial, con el cual se comparará cada uno de los datos y que permitirá la clasificación de los mismos.

Los autores aplicaron esta teoría en varios motores, de distintos fabricantes, y con datos provenientes de estudios ferrográficos para la medición del desgaste. Los resultados fueron buenos, sin embargo, los autores resaltan el hecho de que deben escogerse parámetros representativos (algo importante al considerar el hecho de que se dispone de data incompleta) y recomiendan ampliar el estudio sobre la aplicación de esta teoría en la monitorización por condición en aceites usados.

Por su parte, Jaw (2005), realizó un resumen de los nuevos avances tecnológicos en sistemas de gestión de la salud de motores en aviación (aircraft engine health management, EHM) en cuatro áreas fundamentales, en las que incluye los análisis de aceites y de partículas. Concluye que los algoritmos híbridos (combinación de varios algoritmos) son los más prometedores en el campo de la EHM y sugiere que debe buscarse una forma estándar de evaluar los modelos, aunque no propone una metodología clara a seguir. Únicamente estandariza la representación de los problemas de EHM

mediante ecuaciones generales que representan los parámetros, el estado y la salida del sistema.

Jardine, Lee y Banjevic (2005) describen los pasos a seguir en el mantenimiento basado en condición, sin profundizar en metodologías para el procesamiento de la data y para la toma de decisiones. Hacen especial énfasis en el procesamiento de la data con forma de señales y en la adquisición de la misma, describiendo el uso de sensores y nuevas técnicas para la recolección de esta información.

Especial atención merece el estudio realizado por Wang y Zhang (2005) en la determinación de la vida residual de aeronaves, en el cual utilizó el Análisis de componentes principales (PCA) para reducir la dimensionalidad del conjunto de datos y disminuir la complejidad del problema. Aunque no presenta la data utilizada en la evaluación y en el modelaje, este estudio representa una primera aproximación a la determinación de si es factible modelar la relación entre la vida residual de motores de aviación y la información obtenida de los programas de análisis de aceite, cuando los resultados son coherentes.

Diversos autores han estado trabajando en la monitorización a aceites como elemento fundamental de un programa exitoso en el mantenimiento basado en condición; Yan et al. (2005) sugieren que se requiere utilizar la Inteligencia artificial para el desarrollo de sistemas expertos que permitan el diagnóstico de fallas.

En tanto, Lu y Huang (2006), recomiendan en algunos casos otros métodos alternativos, tales como las cadenas de Markov, para monitorizar propiedades, aunque la dificultad de este método reside en la definición de variables que resulten significativas para el objeto de estudio.

Kothamasu, Huang y VerDuin (2006) se refieren a las últimas tendencias en la monitorización y pronóstico de la condición de un sistema, describiendo las etapas que deben cumplirse (como, por ejemplo, la recolección de la data y la extracción de conocimiento). Reconoce que el mantenimiento basado en condición, a pesar de ser uno de los más difíciles de implementar, es el que está ganando mayor popularidad, pues tiene un enfoque proactivo que permite obtener mejores resultados que la monitorización basada en tiempo o corrida-hasta-fallar. Se inclina hacia la inteligencia artificial para la

creación de modelos utilizando redes neuronales, lógica difusa, entre otros métodos para el procesamiento de la data.

Por su parte, Yesil y Ozturk (2007) presentan el uso del análisis por vibración para obtener las características principales de las fallas progresivas, concluyendo que el desgaste se da en su inicio en forma muy lenta y gradual, y luego se acelera en las etapas finales del proceso de falla. Esta característica puede ser la explicación de las causas por las cuales no se observa una tendencia creciente de desgaste en otros análisis, como los espectrométricos.

Saxena y Saad (2007) también trabajan con la monitorización utilizando vibraciones mecánicas, y proponen, para un gran número de variables, la utilización de algoritmos genéticos para seleccionar las variables más importantes, de forma que solo se utilicen estas variables para el diseño e implementación de la red. Comparan los resultados de un experimento utilizando redes neuronales artificiales tradicionales cuya entrada utiliza todas las variables, y otro con redes evolucionadas con algoritmos genéticos que solo usa 10 variables de entrada, seleccionadas con el algoritmo. Se concluye que los resultados obtenidos con el método propuesto son muy satisfactorios y de menor coste informático.

Más complejo resulta el trabajo desarrollado por Ding y Zhong (2007) en la aplicación de redes neuronales artificiales de procesamiento paralelo (PPNN), ya que sugiere que las variables de entrada y las de salida están interconectadas y que estas redes pueden ser utilizadas como una herramienta de mantenimiento predictivo para la monitorización de las condiciones de motores de aviación. Esta propuesta está orientada al monitoreo por condición de componentes a base de hierro, mineral presente en un gran número de componentes del motor de aviación.

Por su parte Muller, Suhner y Benoît (2008) proponen sistemas de pronóstico más complejos, utilizando redes bayesianas dinámicas, aunque también proponen el uso de cadenas de Markov y redes estocásticas de Petri, entre otras técnicas, para modelar el comportamiento de los sistemas industriales. Explican las características generales de las redes bayesianas dinámicas, enfocándose más en el diseño del sistema general que en el modelado de los datos en sí.



Wagle et al. (2008), mediante un caso de estudio, refuerzan la importancia de la monitorización por condición (en transformadores de potencia) en los planes de mantenimiento preventivo/predictivo, donde la captura de los datos de los resultados de los contenidos de humedad y gases disueltos, se realiza en línea. Los diseños de arquitectura del hardware y del software podrían ser implementados especialmente en aeronaves de uso comercial, dada la disponibilidad en línea de los datos, situación que es muy útil para la toma de decisiones.

Para finalizar, se hará referencia al trabajo publicado por Levi y Eliaz (2009), en el cual se utiliza la técnica de ferrografía, junto a los resultados espectrométricos de aceites en motores de aviación en el mantenimiento basado en condición. En el mismo se destacan patrones de desgaste a lo largo del tiempo, similares a los obtenidos por Yesil y Osturk (2007) en las etapas tempranas de desgaste. En ellos, los resultados de las pruebas realizadas fluctúan alrededor de un promedio, hasta que comienzan a incrementarse en los análisis por ferrografía y por espectrometría por RDE.

#### **Métodos univariantes vs Multivariantes en espectroscopía:**

Con el objeto de comprender mejor los conceptos asociados a la quimiometría, es conveniente establecer las diferencias entre los métodos que se utilizarán con esta herramienta.

Ferre (2004) es uno de los autores que ha abordado el tema de los métodos univariantes y multivariantes aplicados a los análisis químicos, especialmente en la espectroscopía.

Tanto Ferre (2004) como Adams (2004), exponen que en un análisis químico se asume que la propiedad de interés en una muestra está relacionada con los valores proporcionados por la técnica utilizada (normalizada por la ASTM), a través de cambios relativos de una propiedad, como la viscosidad cinemática, o de puntos de inflexión en la determinación del índice de basicidad (TBN) o el índice de acidez (TAN) de un aceite. Usualmente se utiliza el modelo matemático univariante con una recta de calibración, que permite predecir la propiedad de interés a partir de una medida instrumental (absorbancia UV-Visible, o IR), área de pico cromatográfico, diferencia de potenciales, etc.

Los métodos multivariantes se utilizan para cuantificar la presencia de interferencias (no selectivas) y cuando hay discrepancias en la predicción, especialmente en las derivadas de técnicas espectroscópicas que generan varios cientos de medidas.

Ferre (2004) hace mención especial a la calibración univariante de la espectroscopia (Ley de Lambert-Beer) basado en la proporcionalidad entre la Absorbancia y la concentración. Señala que de presentarse una contribución de otras especies o hay alguna interferencia que absorba en la región espectral seleccionada, la predicción estaría sesgada. Para evitarlo sugiere intentar eliminarlas antes de la medición, utilizando solo la longitud de onda de la especie sujeta a evaluación y eliminando las interferencias haciendo un blanco. Pueden existir absorbancias asociadas a la especie sobre las cuales pueden interferir más contaminantes. Algunas soluciones implican manipular más la muestra en el laboratorio, lo cual es una fuente de error e incrementa el coste del análisis.

El método multivariante, cuyo objetivo es predecir la propiedad de interés, utiliza respuestas instrumentales no selectivas, como por ejemplo, todo o parte del espectro de una muestra. Adicionalmente permite detectar muestras discrepantes.

El tipo de modelo multivariante más común es el lineal: la concentración del analito se predice mediante la suma de todas las absorbancia del espectro multiplicada, cada una, por un coeficiente. Los coeficientes se pueden determinar por métodos clásicos de la estadística como el de los mínimos cuadrados (Classical Least Squares, CLS). En el caso de la espectroscopía, se trata de extender la ley de Lambert-Beer a todos los constituyentes y a todas las absorbancias del espectro, a través de una ecuación:

$$r = cS + e$$

En esta ecuación,  $r$  es el espectro de la muestra problema (escrito como un vector columna: una absorbancia debajo de la otra), la matriz  $S$  contiene los espectros de las especies en columnas,  $c$  es el vector de las incógnitas y  $e$  es el término de falta de ajuste.

Esta ecuación se interpreta así: a partir de los espectros de los componentes puros ( $S$ ), buscar qué cantidad debe haber de ellos ( $c$ ) para reproducir el espectro de la muestra problema.

El valor de  $c$  que minimiza la diferencia entre el espectro medido ( $r$ ) y el espectro calculado ( $S_c$ ) se obtiene por el método de mínimos cuadrados

$$c = (S^T S)^{-1} S^T r$$

Donde T indica “transposición”. Estos valores indican cuantas veces el espectro de la muestra contiene cada uno de los espectros de S.

Para que esta ecuación se cumpla, la respuesta instrumental (en este caso, la absorbancia) debe mantener una relación lineal con la concentración de los componentes de la muestra, en el rango de concentraciones de trabajo. No debe existir interacción entre los componentes de la mezcla y debe conocerse la composición cualitativa de la muestra. Obtener estas condiciones no siempre es posible, ya que pueden existir variables que sean combinaciones lineales de otras o que los coeficientes de regresión sean muy cercanos. También es posible que el número de objetos o individuales sea menor al número de variables, lo que hace que el determinante de las matrices  $S^T S$  sea nulo, y por tanto no es posible encontrar los coeficientes.

Estas limitaciones restringen la aplicación del modelo a mezclas de composición bien determinada y eliminan la posibilidad de utilizarlo con espectros medidos directamente de muestras naturales. Por tanto, la alternativa se centra en aprovechar la facilidad de tener muchas señales (multivariantes) de los espectros infrarrojos y expresarlos a través de formas matemáticas utilizando calibraciones multivariantes CLS (mejor conocido como método multivariante directo) y no utilizando el método clásico de Mínimos cuadrados.

Hay distintos métodos para calcular los coeficientes de la ecuación de proporcionalidad entre Absorbancia y concentración, conocidos como métodos multivariantes inversos. Los más utilizados son la regresión lineal múltiple (*multiple linear regression*, MLR, también llamada ILS, *inverse least squares*), la regresión sobre componentes principales (*principal component regression*, PCR) y la regresión por mínimos cuadrados parciales (*partial least squares regression*, PLS) (Brereton, 2000; Perkin & Elmer, 2010a; Perkin & Elmer 2010b; Palomo, 2011; ASTM E1655-05, 2012).

La regresión lineal múltiple se conoce estadísticamente, pero su uso es restringido porque requiere una selección previa de longitudes de onda. Por ejemplo, si se utilizaran espectros de 500 longitudes de

onda, la ecuación  $r = cS + e$ , tendría 501 coeficientes que serían incógnitas. Por tanto, se necesitarían más de 500 muestras de calibración para generar las ecuaciones necesarias. Adicionalmente, las variables  $S$  pueden estar correlacionadas entre sí (lo que sucede con datos espectroscópicos), por tanto existirá una gran incertidumbre en sus coeficientes. La solución podría ser seleccionar unas pocas longitudes de onda que no se correlacionen, corriendo el riesgo de descartar algunas que podrían ser de importancia para el estudio que se esté llevando a cabo.

La regresión sobre componentes principales y la regresión por mínimos cuadrados parciales (PCR y PLS) superan las limitaciones de la regresión lineal múltiple y permiten utilizar una región amplia del espectro sin necesidad por acotarla. Estos métodos aprovechan que la correlación entre variables espectrales es elevada, para reemplazarlas por unas pocas variables que no están correlacionadas entre sí. Estas nuevas variables se llaman variables latentes o factores y se calculan combinando linealmente todas las variables originales:

$$t = w_1 r_1 + w_2 r_2 + \dots + w_j r_j$$

Donde  $[w_1, w_2, \dots, w_j]$  son pesos. El valor que tiene una muestra de esta nueva variable se denomina puntuación y se obtiene introduciendo el espectro  $[r_1, r_2, \dots, r_j]$  en la ecuación anterior. Esta operación se realiza para todos los espectros.

PCR y PLS se diferencian en cómo se calculan los pesos  $[w_1, w_2, \dots, w_j]$  en ambos métodos, para combinar las variables originales. En PCR se obtienen del análisis de componentes principales (PCA) de los espectros de calibración. Esto asegura que las puntuaciones representen las semejanzas y diferencias de los espectros lo mejor posible.

Pero algún factor suele describir una diferencia espectral que no está relacionada con la concentración a predecir. Al incluir las puntuaciones de ese factor en el modelo, la predicción no mejora. Los pesos que calcula el algoritmo PLS, en cambio, proporcionan puntuaciones que están lo más correlacionadas posible, con las

concentraciones. Por esto, el modelo PLS necesita menos factores que un modelo PCR para tener una habilidad de predicción similar.

Por todo esto, PLS es el método preferido por defecto en calibración multivariante. Comparados con la regresión lineal múltiple, construida con variables poco colineales, los métodos PCR y PLS pueden ajustar ligeramente peor y pueden predecir igual o ligeramente peor dentro del dominio de calibración, pero predicen mejor si es necesario extrapolar o si existen pequeñas desviaciones del comportamiento ideal.

El número de muestras que se necesita para calcular un modelo PCR o PLS varía desde unas decenas (para muestras sintéticas, tales como medicamentos, polímeros, etc., que tienen pocos componentes y composición bien controlada) hasta centenares (para muestras naturales tales como gasolinas, piensos, aceites, etc.). El motivo es que los espectros de las muestras de calibración deben contener todas las variaciones que luego se encontrarán en los espectros de las muestras problema. Esto permitirá al algoritmo de calibración aprender a diferenciar la variación espectral que está relacionada con la propiedad de interés, de la que es debida a los interferentes. Por tanto, se deben utilizar tantas muestras como sean necesarias hasta abarcar todos los componentes (analitos e interferentes) en el rango de valores que tendrán en muestras futuras.

Estas consideraciones son importantes para comprender la importancia de la quimiometría en la predicción de parámetros de muestras complejas.

### **5.7.2 QUIMIOMETRÍA**

La quimiometría es una de las técnicas multivariantes de la inteligencia artificial y la minería de datos. Se utiliza para el reconocimiento de patrones y el desarrollo de modelos de predicción de problemas químicos. Esta técnica aplica métodos estadísticos y matemáticos con el objetivo de extraer conocimiento útil de los resultados de análisis químicos. Según la ICS (*Internacional Chemometrics Society*), la quimiometría es la *“Ciencia que permite relacionar las medidas realizadas en un sistema químico o proceso, con el estado del mismo, mediante la aplicación de métodos*

*matemáticos o estadísticos*” (International Chemometrics Society, nd).

El término quimiometría fue introducido en el año 1972 por Svante Wold y utiliza metodologías de reconocimiento de patrones y el análisis exploratorio de datos de componentes dependientes e independientes (Massart et al., 1997; Wold y Sjöström, 1998).

Massart et al. (1997), definen la quimiometría como: *“la disciplina química que utiliza la Matemática, la Estadística y la lógica formal (a) para diseñar o seleccionar procedimientos experimentales óptimos; (b) proporcionar la máxima información química relevante a partir del análisis de datos químicos; (c) y obtener conocimiento de sistemas”*

Muchos autores coinciden en considerarla como una rama de la química y la estadística aplicada, así como de la biometría econométrica. Su desarrollo ha sido lento, debido a que el tratamiento y la recopilación de datos son procesos lentos que consumen mucho tiempo. En la década de los 90 se incluye instrumental analítico que dispone de tratamientos matemáticos, con lo cual, a partir de ese momento su crecimiento ha ido en aumento, pudiéndose procesar y almacenar miles de datos de técnicas tales como los espectros por infrarrojo, constituidos por cientos de pares de puntos de % de Transmitancia o de Absorbancia, en función del número de onda.

Se han desarrollado un sinnúmero de programas informáticos estadísticos en esta especialidad, que disponen de herramientas para la evaluación de espectros infrarrojos. Los principales son:

- Pirouette® for Windows. (Infometrix, Inc.USA). Comprehensive Chemometrics Modeling Software.4, el cual contiene módulos para la exploración de datos, clasificación, análisis de regresión y predicción, todo integrado en un solo programa.
- The Unscrambler®, (CAMO Inc., Suecia). Multivariate & Experimental Design Software.5, que combina técnicas de análisis estadístico y multivariante para la interpretación de datos químicos. También dispone de módulos de exploración de datos, clasificación, análisis de regresión, y diseño de experimentos.

- PLS\_Toolbox, (Eigenvector Research Inc. USA). Contiene rutinas quimiométricas que trabajan en el ambiente computacional de MATLAB. Contiene herramientas que permiten la exploración de datos químicos, el análisis de regresión, tareas de clasificación y la construcción de modelos de predicción. Tiene buen respaldo matemático. Su desventaja principal radica en que se necesitan conocimientos avanzados de MATLAB, por parte del especialista químico.
- Programas quimiométricos incluidos en los equipos instrumentales actuales de Infrarrojo tales como OMNIC Integra de Thermo Scientific, Spectrum Quant+ de perkin & Elmer, que en todos los casos no requieren de experticia de los investigadores químicos.

Donde se recogen los mayores avances de la quimiometría, es en el reconocimiento de patrones a través de relaciones entre muestras químicas o grupos medidos por métodos de análisis instrumental, así como para la clasificación de nuevas muestras pertenecientes a un grupo. Los métodos se dividen en dos grandes grupos, El análisis exploratorio de los datos y de clasificación supervisado y no supervisado.

Es la estadística multivariante la que dispone de las herramientas quimiométricas capaces de relacionar un gran número de variables dependientes complejas, tales como los espectros infrarrojos, con variables independientes (como la concentración) a través de análisis que van desde los componentes principales hasta la regresión de componentes principales y de mínimos cuadrados independientes.

La ASTM, publicó una guía práctica para el análisis cuantitativo por infrarrojo, como se muestra en el siguiente apartado.

**Infrared Multivariate Quantitative Analysis Designation: norma ASTM E1655 – 05:**

Es una guía práctica para la calibración multivariante de los espectrómetros infrarrojos utilizados en la determinación de las características físicas o químicas de los materiales y aplicables a los análisis realizados en el infrarrojo cercano (NIR) y mediano (MIR) en la región espectral del infrarrojo 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ .

## CAPÍTULO 5

Como se indicó anteriormente, los modelos matemáticos para la predicción de las propiedades de los aceites se realizan mediante programas informáticos incluidos en los equipos instrumentales, por lo que la revisión de la Guía ASTM E1655-05 está dirigida a evaluar los resultados de la aplicación de modelos por PCR y por PLS.

La guía incluye los procedimientos para la selección y tratamiento de datos en la calibración, con definiciones, términos y técnicas (modelos) de calibración multivariante quimiométricas para el análisis de espectros de muestras desconocidas. Su fin es proporcionar una estimación de los valores de concentración o de la propiedad desconocida de la muestra.

La validación del modelo de calibración se lleva a cabo utilizando el modelo para analizar un conjunto de muestras de validación.

La práctica de análisis cuantitativo multivariado incluye los siguientes pasos:

- Selección del conjunto de calibración. Este se denomina también el conjunto de entrenamiento
- Determinación de la concentración o propiedades del conjunto de calibración y de las muestras de validación
- Colección de los espectros infrarrojos del conjunto de calibración, así como de las muestras de validación seleccionadas
- Cálculo de los modelos matemáticos del conjunto de calibración
- Validación de la calibración de los modelos

Las calibraciones se basan en la Ley de Beer, ya que la absorbancia de una muestra homogénea que contiene una sustancia absorbente es linealmente proporcional a la concentración de las especies absorbentes ( $A_b$ ). Razón por la cual los espectros infrarrojos se presentan en unidades de Absorbancia. Se requieren entre 30 a 50 muestras que cubran el rango del componente o propiedad de interés, las cuales no deben ser mayores a tres veces la desviación estándar de la medida de la reproducibilidad ( $r$ )

$$r = \text{desviación estándar}^* 2,7 \text{ del análisis de referencia.}$$



En los modelos multivariantes, la concentración (o cualquier otra propiedad de la muestra) se modela en función de la respuesta (en este caso el espectro IR).

La guía práctica E1655 hace especial hincapié en que el término PLS se ha utilizado para describir varios algoritmos matemáticos. La versión descrita en la guía es una representación del algoritmo PLS1 que se ocupa de un solo conjunto de valores de referencia y el PLS2 que se utiliza para la calibración simultánea de varios componentes o concentraciones. Señala que la aplicación de PLS involucra complejidades que están fuera del alcance de la práctica.

La calidad de los modelos en los conjuntos de calibración, así como los de validación o predicción, se evalúa sobre la base de tres indicadores:  $R^2$  y SEC para calibración, y SEP para el conjunto de predicción.

El valor de  $R^2$  o % de varianza es una medida de la variación en la respuesta de la variable en el modelo de regresión, ya explicado en secciones previas, como el coeficiente de ajuste que indica el ajuste que se ha conseguido con el modelo lineal.

Si un modelo es adecuado, el valor estándar de calibración (SEC - standard error of calibration) también conocido como error estándar de estimación (SEE - standard error of estimate), obtenido de la calibración cruzada, será mínimo. Pueden incluirse muestras adicionales para completar la calibración o las mismas pueden servir como un conjunto de validación.

Es importante destacar que los procedimientos de validación cruzada se utilizan también para estimar el número óptimo de variables que deben ser incluidas en un modelo. En este caso, uno o más espectros de muestras se retiran de la matriz de datos, construyendo el modelo con las muestras restantes. Este proceso se repite hasta que cada muestra se ha quedado fuera una vez.

El SEE, error estándar de estimación o calibración, es una medida del error de calibración, expresado en unidades de la medición original. Es un indicador del error residual total, debido a la ecuación de regresión que se utiliza en el modelo. Los SEE generalmente disminuyen cuando el número de variables independientes utilizadas en el modelo aumenta, lo que indica que el aumento del número de términos permitiría una mayor variación en los datos, que hay que explicar.

## CAPÍTULO 5

En general, si se utilizan pocas variables independientes en el modelo, resultará un modelo menos preciso. Por el contrario, si se utilizan demasiadas variables, las estimaciones del modelo pueden ser inestables, es decir, pequeños cambios en el espectro (por ejemplo, ruido espectral) pueden producir cambios estadísticamente significativos en las estimaciones de las propiedades.

Dada la dificultad de estimar el número de variables independientes que debe tener un modelo, se utiliza la validación cruzada.

En la validación cruzada, uno o más espectros de la muestra se eliminan de la matriz de datos, sus valores de referencia correspondientes se eliminan del vector valor de referencia, y el modelo se construye sobre las muestras restantes. El modelo se utiliza para estimar el valor de las muestras que quedaron fuera. Este proceso se repite hasta que cada muestra se ha quedado fuera una vez.

El error estándar de la validación cruzada se denomina SECV (Standard Error of Cross Validation) y se calcula como una función del número de variables en el modelo. El modelo de calibración con el más pequeño SECV puede ser seleccionado como el modelo óptimo para el conjunto de calibración. Por otra parte, la capacidad predictiva de la propiedad de interés, al utilizar el modelo de calibración en un conjunto desconocido de muestras (diferentes al conjunto de calibración) está dada por el error estándar de predicción (SEP).

Al estimar el menor número óptimo de variables independientes, la ecuación debe disponer de una variable independiente cercana a 0 y una pendiente de la recta cercana a 1 para cada variable. Este valor es conocido como coeficiente de regresión y puede tomar valores desde -1 hasta 1.

Mientras más cercano a 1 sea el valor del coeficiente de correlación, en cualquier dirección, más fuerte será la asociación lineal entre dos variables. Mientras más cercano a 0 sea el coeficiente de correlación, más débil es la asociación entre variables. Si es igual a 0, se concluirá que no existe relación lineal alguna entre las variables.

En resumen, la pendiente de la recta de regresión, representa la tasa de cambio de la respuesta Y al cambio de una unidad en X.

Como parte del cálculo de los resultados, hay dos valores que dan una medida del grado de confianza de los resultados previstos. Estos parámetros son la distancia de Mahalanobis (M-distancia Ratio) y la relación o proporción de residuales (Residual Ratio). Ambos se utilizan en los conjuntos de muestras para calibrar y para validar (Escobedo y Salas, 2008).

La distancia de Mahalanobis es una herramienta muy útil para la determinación de la similitud entre dos variables aleatorias multidimensionales. La relación M-distancia será menor que 1 para muestras dentro del conjunto de calibración. Resultados mayores que 1 indican que hay características adicionales en el espectro de la muestra que no han sido modeladas o que los picos espectrales son más intensos que el conjunto de calibración.

La proporción residual será inferior a 3 para las muestras dentro de la gama de calibración. Los valores superiores a 3 indican que el espectro de la muestra contiene características que no están modeladas en el conjunto de calibración.

En todo caso, los modelos arrojarán resultados de las propiedades bajo modelaje, pero deben ser tomados con precaución.

En los casos en que la Distancia M exceda de 3 y/o la relación de residuales sea superior a 1, deberán evaluarse los espectros a fin de determinar si hay presencia de contaminantes, (por ejemplo, otros lubricantes), causantes de diferencias espectrales entre las muestras. O si los espectros de las muestras sujetas a evaluación no reúnen características similares a las muestras de calibración.

Los residuales son las desviaciones de los valores observados de las variables de respuesta con respecto a la línea de regresión.

Los resultados predichos solo son válidos para la zona de cobertura del conjunto de calibración. Esto significa que cualquier resultado que se predice fuera de la calibración debe ser tratado con precaución. Aunque también puede suceder que los valores que se predicen sean superiores a los teóricos, debido a los errores instrumentales intrínsecos de cada método fisicoquímico.

Existen otros indicadores estadísticos que deben tomarse en cuenta al evaluar los resultados de cada propiedad de las muestras espectrales en los modelos de calibración y de predicción. Estos

indicadores son los coeficientes de  $t$  para la calibración, y  $F$  para la validación/predicción.

**Coefficiente-  $t$ :** El resultado de este valor, contribuye a tomar la decisión sobre si rechazar o aceptar una variable en el modelo. Si el valor de  $t$  es pequeño existe la probabilidad de que  $t$  se encuentre cercano al promedio, por tanto no existe relación entre las variables y estas son independientes. Si el valor de  $t$  es grande o muy grande, puede haber relación entre las variables.

**Coefficiente  $F$ :** se utiliza, en la regresión múltiple, para comprobar si el modelo explica una parte significativa de la variabilidad de la ecuación  $Y$ .

### **Programas de modelos multivariantes para el reconocimiento de patrones de análisis por FTIR:**

Los primeros trabajos para evaluar aceites usados, realizados por Matutano y Otero (1964), Stavinoha y Wright (1969), y Willermet, Mahoney y Bishop (1980), se basaron en la evaluación de los cambios espectrales asociados al agotamiento de los paquetes de aditivos. Coates y Setti (1983) sugirieron que la espectroscopia de IR podía utilizarse para el mantenimiento por condición de forma rutinaria, a través del estudio de la degradación de lubricantes en motores de combustión interna. En 1986, estos mismos autores reportan sus resultados infrarrojos tanto con equipos dispersivos como con los nuevos equipos por Transformadas de Fourier (Coates y Setti (1986).

A finales de 1980, la empresa Nicolet (hoy Thermo Lube Instruments) comenzó a comercializar un equipo de FTIR manual, equipado con una celda de reflectancia múltiple atenuada (ATR) con un software capaz de relacionar las mediciones espectrales con los parámetros de la monitorización por condición. Este sistema fue adoptado por Caterpillar Inc. para aceites en servicio de los motores a diésel que estaban incluidos en su programas por garantía, conocido como S.O.S., que se ha mantenido a lo largo de décadas (Caterpillar Inc., 2001).

Esta capacidad de los nuevos equipos por FTIR fue de interés para el Centro de soporte técnico (TSC) del Programa conjunto de análisis de aceites (JOAP) del Departamento de Defensa norteamericano,

que ya había implementado los análisis de metales por espectroscopía de emisión atómica, para la monitorización por condición de los equipos militares.

Como lo señala Toms (1994 a,b y c), en el Centro de soporte técnico del programa JOAP, se realizó una evaluación crítica para la monitorización de aceites usados incluidos en los sistemas Nicolet, Digilab (hoy Varian) y con Bio-Rad, a fin de definir metodologías y protocolos tanto para aceites minerales como para aceites sintéticos. Los trabajos de investigación respectivos se presentaron en la Conferencia anual de la Joint Oil Analysis Program del año 1994. En ese año también se publica un reporte preliminar para la monitorización de los aceites sintéticos.

Para esa fecha, la mayoría de los sistemas de FTIR requerían el análisis espectral del aceite sin uso (virgen) sobre el cual los programas determinaban los parámetros sometidos a evaluación en los aceites usados. Para tal fin se utilizó la quimiometría. Si bien la espectroscopía diferencial era válida y útil, solo podía aplicarse cuando era conocido y se disponía del aceite sin uso y su espectro, no así en muestras desconocidas. Solo los equipos de FTIR de Perkin & Elmer de Termo Scientific (Nicolet) y de Bio-Rad disponían de calibraciones multivariantes por quimiometría para la correlación de espectros con parámetros o propiedades (Perkin & Elmer, 2002a; Perkin Elmer, 2002b; Garry y Bowman, 2003).

Se diseñó un proceso metodológico que se conoce como el *Protocolo de la JOAP* y que fue adoptado rápidamente por el Programa conjunto de análisis de aceites, dada su simplicidad. Este protocolo involucra la monitorización frecuente de los aceites, a fin de elaborar tendencias individuales por equipo y por lubricante, independientemente de que el aceite virgen correspondiente no sea conocido. Ambas metodologías (método diferencial o de tendencias) pueden aplicarse, dependiendo de las necesidades y de la disponibilidad del espectro del aceite virgen.

El Centro de soporte técnico de JOAP propuso a la ASTM una guía práctica basada en este protocolo y dirigida por A.Toms, la cual fue aprobada en el año 2004 con el nombre de ASTM E2412-04, y ha sido utilizada por diversos grupos de investigación (Van de Voort et al., 2004).

## CAPÍTULO 5

Los fabricantes de los equipos instrumentales han desarrollado programas quimiométricos propios, como Perkin & Elmer, Termo Scientific y Spectro Inc.. También hay programas disponibles comercialmente para algunos equipos de FTIR, como se muestra en la Tabla 5.5

Fabricante	Modelo FTIR	Programas multivariantes	sitios web
Shimadzu	Prestige-21.	Camo Unscrambler® X	<a href="http://www.shimadzu.com/">http://www.shimadzu.com/</a>
Thermal-Scientific (Nicolet)	COAT C1.	Omic Integra software	<a href="http://www.thermal-lube.com">www.thermal-lube.com</a>
Perkin&Elmer	Spectrum 100	Spectrum Quant+	<a href="http://www.perkinelmer.com/ftir">www.perkinelmer.com/ftir</a>
Bio-Rad	Bio-Rad FTS7	KnowItAll Software	<a href="http://www.spectralabsci.com/">http://www.spectralabsci.com/</a>
Spectro Inc.	FluidScan Q1000	Propio sin identificación	<a href="http://www.spectrosci.com">http://www.spectrosci.com</a>

Tabla 5.5. Equipos de FTIR con programas multivariantes

Se han desarrollado un gran número de programas para el reconocimiento de patrones por quimiometría multivariante para equipos instrumentales de FTIR. Los más conocidos se indican en la Tabla 5.6.

Programas	Licencia	Sitio Web
Cytospec	Comercial	<a href="http://www.cytospec.com">http://www.cytospec.com</a>
IRootLab	Código abierto	<a href="https://code.google.com/p/irootlab/">https://code.google.com/p/irootlab/</a>
OPUS	Comercial	<a href="http://www.bruker.com">http://www.bruker.com</a>
Pirouette	Comercial	<a href="http://www.infometrix.com">http://www.infometrix.com</a>

Unscrambler X	Comercial	<a href="http://www.camo.com">http://www.camo.com</a>
PLS, MIA, EMSC toolboxes	Comercial	<a href="http://www.eigenvector.com">http://www.eigenvector.com</a>
OMNIC	Comercial	<a href="http://www.thermoscientific.com">http://www.thermoscientific.com</a>
PyChem	Código abierto	<a href="http://pychem.sourceforge.net/">http://pychem.sourceforge.net/</a>
ENVI, IDL	Comercial	<a href="http://www.exelisvis.com">http://www.exelisvis.com</a>
MCR-ALS toolbox	Código abierto	<a href="http://www.cid.csic.es/homes/rtaqam/tmp/WEB_MCR/welcome.htm">http://www.cid.csic.es/homes/rtaqam/tmp/WEB_MCR/welcome.htm</a>

Tabla 5.6. Programas existentes para FTIR

El trabajo realizado por Talavera y Rodríguez (2008) presenta un resumen de los principales programas informáticos utilizados en el reconocimiento de patrones.

Pirouette, SIRUS y SIMCA-P	Están concebidos con un enfoque muy flexible para el reconocimiento de patrones.
PLS_Toolbox	paquetes de herramientas que trabajan en un ambiente Matlab para la construcción de Sistemas para resolver problemas de la Quimiometría
Unscrambler, Extract y MVA	Brindan herramientas de gran fortaleza para la exploración y extracción de la información de los datos

Tabla 5.7. Programas para reconocimiento de patrones (Talavera y Rodríguez, 2008)

La gran variedad de programas multivariantes por quimiometría disponibles comercialmente y mejor aún disponibles en los equipos instrumentales de espectroscopia Infrarroja, permiten al investigador utilizarlo como herramienta computacional para reconocimiento de patrones.

## 5.8 REFERENCIAS DEL CAPÍTULO

- Adams, M. J. (2004). *Chemometrics in Analytical Spectroscopy*. Royal Society of Chemistry. 2da. ed.
- Altmann, C. (2005, Abril). El análisis de aceite como herramienta del mantenimiento proactivo en flotas de Maquinaria Pesada". 1er Congreso Uruguayo de Mantenimiento, Gestión de Activos y Confiabilidad, Montevideo, Uruguay.
- Al-Ghouti, M., Yahya, A., Al-Degsb, S., & Amara, M. (2008). Determination of motor gasoline adulteration using FTIR spectroscopy and multivariate calibration. *Talanta*, 76, 1105–1112.
- Al-Ghouti, M., Al-Degsb, S., & Amara, M. (2010). Application of chemometrics and FTIR for determination of viscosity index and base number of motor oils. *Talanta*, 81, 1096–1101.
- ASTM D4378 -12. (2012). *Standard practice for in-service monitoring of mineral turbine oils for steam, gas, and combined cycle turbine*.
- ASTM D4718-02. (2012). *Standard practice for set-up and operation of Fourier Transform Infrared (FTIR) spectrometers for in-service oil condition monitoring*.
- ASTM D6224-09. (2009). *Standard practice for in-service monitoring of lubricating oil for auxiliary power plant equipment*.
- ASTM D7214-06. (2012). *Standard test method for determination of the oxidation of used lubricants by FTIR using Peak Area Increase calculation*.
- ASTM D7414-09. (2009). *Standard test method for condition monitoring of oxidation in in-service petroleum and hydrocarbon based lubricants by trend analysis using Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectrometry*.
- ASTM D7415-09. (2009). *Standard test method for condition monitoring of sulfate by-products in in-service petroleum and hydrocarbon based lubricants by trend analysis using Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectrometry*.



- ASTM E1655-05. (2012). *Standard practices for Infrared Multivariate Quantitative Analysis*.
- ASTM E2412-04. (2010). *Standard practice for condition monitoring of used lubricants by trend analysis using Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectrometry*.
- ASTM E2412. (2010). *Standard practice for condition monitoring of used lubricants by trend analysis using Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectrometry. A1.4 Synthetic polyol ester lubricants (typically aero-derivative gas turbines)*.
- Barcelo, J., & Otero, C. (1964). A Spectrophotometric method for studying the oxidation for lubricating oils.
- Barracough, T., & Walsh, D. (2009). Establishing wear particle limits using the Theory of Dynamic Equilibrium condition (DEC) to predict when abnormal wear modes are taking place in machinery. White paper. Spectro Scientific. Chelmsford, MA.
- Brereton, R. G. (2000). Introduction to multivariate calibration in analytical Chemistry. *Analyst*, 2000(125), 2125-2154. doi: 10.1039/B003805I
- Caterpillar Inc. (2001). *Fluids analysis: Interpretation guide S.O.S.* Obtenido de [http://www.cat.com/en\\_US/support/maintenance/sos-services.html](http://www.cat.com/en_US/support/maintenance/sos-services.html)
- Chapman, P., Clinton, J., Kerber, R., Khabaza, T., Reinartz, T., Shearer, C., & Wirth, R. (2000). *CRISP-DM 1.0 (Step-by-step data mining guide)*. SPSS. E.U.
- Cheng, J.H., Chen, H.P., & Cheng, K.L. (2009). Business failure prediction model based on grey prediction and rough set theory. *WSEAS Transactions on Information Science and Applications*, 6(2), 329-339.
- Coates, J., & Setti, L. (1983). *Condition monitoring of crankcase oils using computer aided infrared spectroscopy*. West Conshohocken, PA: SAE Technical Paper, 831681.
- Coates, J., & Setti, L. (1986). *Infrared spectroscopy as a tool for monitoring oil degradation. Aspects of lubricant oxidation*. West Conshohocken, PA: American Section of the International Association for Testing Materials, 57-78.

- Cottingham, R. L., & Ravner, H. (1968). *Neopentyl polyol esters for jet engine lubricants-Effect of tricresyl phosphate on thermal stability and corrosivity*. NRL Report 6667. Naval Research Laboratory. Washington, D.C.
- U.S. Department of Defense. (2007). JOAP. *Volumen III. "Joint Oil Analysis Program" Laboratory analytical methodology and equipment criteria (Aeronautical)*. 7ta revisión.
- Diaby, M., Sablier, M., Le Negrate, A., El Fassi, M., & Bocquet, J. (2009). Understanding carbonaceous deposit formation resulting from engine oil degradation. *CARBON* 47, 355-366.
- Ding, G., & Zhong, S. (2007). Approximation Capability Analysis of Parallel Process Neural Network with Application to Aircraft Engine Health Condition Monitoring. *Advances in Neural Networks – 4th International Symposium on Neural Networks, Proceedings* 4493, 66-72. Nanjing, China.
- Escobedo, M.T., & Salas J. A. (2008). P. CH. Mahalanobis y las aplicaciones de su distancia estadística. *CULCyT*, 5(27), 13-20. Obtenido de [http://www2.uacj.mx/iit/culcyt/Julio-Agosto2008/5%20Art%C3%ADculo%2027\\_2.pdf](http://www2.uacj.mx/iit/culcyt/Julio-Agosto2008/5%20Art%C3%ADculo%2027_2.pdf)
- Espinoza, H., Lara, Y., & Tineo, A. (2007, Octubre). Desgaste en un motor de encendido por chispa en condiciones de velocidad variable usando gasolina y gas natural como combustible. 8º Congreso Iberoamericano de Ingeniería Mecánica, Cusco.
- Felkel, Y., Dörr, N., Glatz, F., & Varmuza, K. (2010). Determination of the total acid number (TAN) of used gas engine oils by IR and chemometrics applying a combined strategy for variable selection. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 101(1), 14-22.
- Ferre, J. (2004). Calibración multivariante en análisis cuantitativo. El modelo directo. Grupo de Quimiometría y Cualimetría. Universidad Rovira i Virgili. *Técnicas de laboratorio*, 297, 986-989. Obtenido de [www.dialnet.unirioja.es/servlet/](http://www.dialnet.unirioja.es/servlet/)
- Filicky, D., Sebok, T., Lukas, M., & Anderson, D. (2002). LaserNet Fines - A new tool for the oil analysis toolbox. *Practicing Oil Analysis* (9).

- Fitch, J., & Troyer, D. (2004). *Oil Analysis Basics*, 1era. ed. Tulsa: Noria Corporation.
- Garry, M. (1992). Applied interpretation of FTIR oil analysis results for improving predictive maintenance programs. *Proceedings Joint Oil Analysis Program International Condition Monitoring Conference*, 233-254.
- Garry, M., & Bowman, J. (2003). *Application Note 50731. FTIR Analysis of used lubricating oils – General considerations*. Thermo Fisher Scientific.
- Gracia, N., Thomas, S., Bazin, P., Duponchel, L., Thibault-Starzyk F., & Lerasle, O. (2010). Combination of mid-infrared spectroscopy and chemometric factorization tools to study the oxidation of lubricating base oils. *Catalysis Today*, 155, 255–260.
- Geladi, P., Sethson, B., Nyström, J., Lillhonga, T., Lestander, T., & Burger, J. (2004). Chemometrics in spectroscopy. Part 2. Examples. *Review. Spectrochimica Acta Part B* 59, 1347-1357.
- Gruver, D. (2005). *Get Control of your Data Trending*. Obtenido de [www.maintenancetechnology.com](http://www.maintenancetechnology.com)
- Herguth, W., & Adams, H. (2005). *Sunlight degradation of lubricants*. Herguth Laboratories.
- Hernández, J., Ramírez Q., & Ferri, M. (2004). *Introducción a la Minería de Datos*. Madrid: Pearson Educación.
- International Chemometrics Society, North American Chapter (NAMICS). (nd). *What is Chemometrics?*. Obtenido de <http://www.namics.nysaes.cornell.edu/welcome.html>
- Jardine, A., Lee, D., & Banjevic, D. (2005). A review on machinery diagnosis and prognostics implementing condition-based monitoring.
- Jaw, L. C. (2005). Recent Advancements in Aircraft Engine Health Management (EHM). Technologies and Recommendations for the next step. ASME Turbo Expo 2005: Power for Land, Sea, and Air, 1, 683-695. doi:10.1115/GT2005-68625.

- Kothamasu, R., Huang, S. H., & VerDuin, W. H. (2006). System health monitoring and prognostics - a review of current paradigms and practice. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 28(9-10), 1012-1024.
- Leal B.; González, A.; Lostado, R.; Ordieres, J., & Cifuentes, P. (2009). Análisis de contaminantes en aceite de motor de avión, y su interpretación para el overhaul del motor. *XIII Congreso Internacional de Ingeniería de Proyectos* (págs. 1457-1466). Badajoz. Obtenido de [aeipro.com/files/congresos/2009badajoz/ciip09\\_1457\\_1466.2693.pdf](http://aeipro.com/files/congresos/2009badajoz/ciip09_1457_1466.2693.pdf)
- Levi, O., & Eliaz, N. (2009). Failure Analysis and Condition Monitoring of an Open- Loop Oil System Using Ferrography. *Tribology Letters*, 36(1),17-29.
- Li, D., Sedman, J., García-González, D. L., & van de Voort, F. R. (2009). Automated acid content determination in lubricants by FTIR Spectroscopy as an alternative to Acid Number determination. *Journal of ASTM*, 6(6).
- Ling, A. (2002). Alarms and Limits-Field-Tested Database Techniques. *Practicing Oil Analysis*, November 2002
- López, W., & Valderrama, A. (2002). Metodología estadística para el análisis de aceite como herramienta de diagnóstico en motores diésel.
- Lu, S., & Huang, B. (2006). Condition Monitoring of model predictive control systems using Markov models. *Fault Detection, Supervision and Safety of Technical Processes*, 6(1), 264-269.
- Lukas, M., Yurko, R. J., & Anderson, D. P. (2005). Rotrode Filter Spectroscopy: A Recently Improved Method to Detect and Analyze Large Wear and Contaminant Particles in Fluids. *Journal of ASTM International*, 2(3).
- Lukas, M., & Anderson, D. (2008). Establishing a wear particle limit using the LaserNet Fines dynamic limit calculator. *LNFC-09 / 5.8.08*. Spectro Inc.
- Marsden, P., & Becker, A. (2002). *A Replacement Database for the CH-47D Spectrometric Oil Analysis Program. Technical note.*

Defence Science and Technology Organisation. Aeronautical and Maritime Research Lab. Victoria (AUSTRALIA).

- Macian, V., Tormos, B., Olmeda, P., & Montoro, L. (2003). Analytical approach to wear rate determination for internal combustion engine condition monitoring based on oil analysis. *Tribology International*, 36(10), 771-776.
- Massart, D. L., Vandeginste, B.G., Buydens, L.M., de Jong, S., Lewi, P.J., & Smeyers-Verbeke, J. (1997). *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics, Part A*, Amsterdam: Elsevier Science.
- Matutano, J. R., & Otero, C. (1964). A Spectrophotometric method for studying the oxidation of lubricating oils. *Journal of the Institute of Petroleum*, 50 (481), 15–21.
- Muller, A., Suhner, M., & Benoît, I. (2008). Formalisation of a new prognosis model for supporting proactive maintenance implementation on industrial system. *Reliability Engineering & System Safety*, 93(2), 234–253.
- Ng, E., & Mintova, S. (2011). Quantitative moisture measurements in lubricating oils by FTIR spectroscopy combined with solvent extraction approach. *Microchemical Journal*, 98, 177–185.
- Palomo, J. G. (2011). *Regresión lineal múltiple*. Obtenido de [ocw.upm.es](http://ocw.upm.es)
- Perkin & Elmer. (2002a). *The JOAP Method for oil condition monitoring using the Spectrum Oil Express*. PerkinElmer Life and Analytical Sciences, Application Note. Obtenido de [www.perkinelmer.com](http://www.perkinelmer.com)
- Perkin & Elmer. (2002b). Oil condition monitoring using the oil spectrum Oil Express. Application Note. PerkinElmer Life and Analytical Sciences. Obtenido de [www.perkinelmer.com](http://www.perkinelmer.com)
- Perkin & Elmer. (2010a). Spectrum for windows guide book
- Perkin & Elmer. (2010b). Spectrum Quant Quantitative Analysis Software. Quant + guide book. Infrared Spectroscopy.
- Poley, J. (2004). Understanding Lubrication Analysis. *Tribology and Lubrication Technology*, May.

- Powell, J. (1998). Molecular condition monitoring in the commercial world: objectives and applications of FTIR Analysis. *Proceedings of the JOAP International Condition Monitoring Conference*, 186-193.
- Rende, L. (2005). Integrated Wear Particle Analysis Scheme for Trunnion Bearing Oil. *Practicing Oil Analysis*, July.
- Riquelme, J., Ruiz, R., & Gilbert, K. (2006). Minería de Datos: conceptos y tendencias. Inteligencia Artificial. *Revista Iberoamericana de Inteligencia Artificial*, 10(29), 11-18.
- Rookey, M., Fitzgerald, R., & Toms, A. (1998). The use of polyethylene media as a sample introduction method for FTIR. *Proceedings 1998 Technology Showcase JOAP International Condition Monitoring Conference*.
- Saxena, A., & Saad, A. (2007). Evolving an artificial neural network classifier for condition monitoring of rotating mechanical systems. *Applied Soft Computing*, 7(1), 441–454.
- Stavinoha, L., & Wright, B. (1969). *Spectrometric analysis of used oils*. West Conshohocken. PA: SAE Technical Paper, 690776.
- Talavera, I., & Rodríguez, J. L. (2008). *Estado del arte del reconocimiento de patrones en la Quimiometría*. Centro de Aplicaciones de Tecnologías de Avanzada. Obtenido de [www.cenatav.co.cu](http://www.cenatav.co.cu).
- Thibault, R. (2005). *Proactive maintenance practices through condition monitoring of used oils*. Tulsa: Noria.
- Thibault, R. (2006). *Introduction to the use of Atomic Emission Spectroscopy as predictive maintenance tool*. Tulsa: Noria.
- Toms, A. M. (1994a). *Bio-Rad FTS7 Fourier Transform Infrared (FTIR)*. JOAP-TSC-TR-95-01 Final Report. 23 November.
- Toms, A. M. (1994b). FTIR for the Joint Oil Analysis Program: Part I. *Proc. 1994 Joint Oil Analysis Program International Condition Monitoring Conference*, pp. 387-406.
- Toms, A. M. (1994c). FTIR for the Joint Oil Analysis Program: Part II. Uses, advantages and benefits. *Proceedings 1994 Joint Oil Analysis Program International Condition Monitoring Conference*, 407-419.

- Toms, A. M. (1994d). *A preliminary report on the evaluation of FTIR for lubricant condition and contamination determination in support of machinery condition monitoring in synthetic lubricants*. Condition Monitoring, '94. Jones, M., Swansea: Ed. Pineridge Press, 520-531.
- Toms, A., Rookey M., & Fitzgerald, R. (1998). Comparison of 100 micron transmission cell and the 3M card for FTIR analysis of military fluids. *Proceedings Technology Showcase JOAP International Condition Monitoring Conference*.
- Toms A., (2007). *Fourier-Transform infrared (FTIR) spectroscopy - Applying the correct method for your application*. STLE 2007 - Session: 3B - Condition Monitoring/Predictive Maintenance. 62nd Annual Meeting - May 6-10, Philadelphia, Pennsylvania, USA.
- Toms, L. (1998). *Machinery oil analysis: methods, automation & benefits*. 2<sup>a</sup> ed. Coastal Skills Training.
- Toms, L. (1996). *Expert Systems, a decade of use for used-oil data interpretation*.
- Toms, A. M., & MacIsaac, B. D. (2005). *On-line oil condition sensor for industrial gas turbine condition assessment*. Industrial Application OF Gas Turbines Committee. Paper No: 05-IAGT-2.3 Business Media B.V 2010
- Toms, A., & Toms, L. (2010). Oil analysis and condition monitoring. En R. M. Mortier et al. (Eds)., *Chemistry and Technology of Lubricants* (págs. 459-495). Netherlands: Springer.
- Valderrama, A., & López, W. (2001). Diagnóstico técnico de motores diésel, mediante el análisis estadístico. *Hidráulica y Termofluidos*, 2(2), 24-31.
- Van de Voort, F. R., Sedman, J., Yaylayan, V., & Saint-Laurent C. (2003). The determination of Acid and Base Number in lubricants by FTIR spectroscopy," *Appl. Spectrosc.*, 57, 1425-1431.
- Van de Voort, F. R., Sedman, J., Yaylayan, V., Saint-Laurent, C., & Mucciardi, C. (2004). The quantitative determination of moisture in lubricants by FTIR Spectroscopy. *Appl. Spectrosc.*, 58, pp 193-198.

- Van de Voort, F. R., Sedman, J., Cocciardi, R. A. & Pinchuk, D. (2006). FTIR Condition monitoring of in-service lubricants: Ongoing developments and future perspectives. *Tribology Transactions*, 49(3), 410-418.
- Van de Voort, F. R., Sedman, J., & Sherazi, S. T. (2008) Correcting for underlying absorption interferences in Fourier Transform Infrared trans analysis of edible oils using two-dimensional correlation techniques. *J. Agric. Food Chem*, 56,1532–1537.
- Van de Voort F. R., Sedman, J., & Pinchuk, D. (2011). An Overview of progress and new developments in FTIR lubricant condition monitoring methodology. *Journal of ASTM International*, 8(5).
- Wagle, A. M., Lobo, A.M., Kumar A., Santosh, P., Shubhangi, & Venkatasami, A. (2008). Real Time Web Based Condition Monitoring System for Power Transformers – Case Study. *Reliability Engineering & System Safety*, 93(2), 234–253.
- Wang, W., & Zhang, W. (2005). A Model To Predict the Residual Life of Aircraft Engines Based upon Oil Analysis Data. *Naval Research Logistics*, 52, 277-284.
- Willermet, P. A., Mahoney, L. R., & Bishop, C. M. (1980). Lubricant degradation and wear II. antioxidant capacity and IR-Spectra in systems containing zinc dialkyldithiophosphates. *ASLE Trans.*, 23(3), 217- 224.
- Wold, S., & Sjöström, M. (1998). Chemometrics, present and future success. *Chem. Intell. Lab. Syst.*, 44, 3-14.
- Yan, X.P., Zhao, C.H., Lu, Z.Y., Zhou, X.C. & Xiao, H.L. (2005). A study of information technology used in oil monitoring. *Tribology International*, 38(10), 879–886.
- Yano, A., Watanabe, S., Miyazaki, Y., Tsuchiya, M., & Yamamoto, Y. (2004). Study on sludge formation during the oxidation process of turbine oils. *Tribology Transactions*, 47, 111-122.
- Yesil, Y., & Ozturk, H. (2007). Tool condition monitoring in milling using vibration analysis. *International Journal of Production Research*, 45(4).
- Zięba-Palus, J., & Kościelniak, P. (1999). Differentiation of motor oils by infrared spectroscopy and elemental analysis for



criminalistic purposes. *Journal of Molecular Structure*, 482-83,  
s. 533-538.



# CAPÍTULO 6

## ANÁLISIS DE ACEITES MINERALES USADOS

### 6.1 INTRODUCCIÓN

El motor de combustión interna (MCI) de aviación se caracteriza por su alto rendimiento y su mínimo peso, para conseguir la máxima relación entre potencia y peso del motor (Textron Lycoming, 1977).

Así mismo el motor debe operar a alta potencia durante períodos de tiempo muy largos; opera en máxima potencia por unos minutos mientras el avión despegue, luego opera con una potencia un poco menor para adquirir altitud, y luego pasa la mayor parte de su tiempo en condición de crucero, típicamente entre 65% y 75% de la máxima potencia, condiciones más exigentes para los motores y sus lubricantes, que sus homólogos automotores. (Teledyne Continental Motors, nd)

Por su parte para evaluar la condición del lubricante y sus contaminantes, se realizan análisis fisicoquímicos de sus aceites en servicio, tales como la viscosidad cinemática y el número de acidez, cuyos cambios ayudan a determinar la degradación o contaminación del lubricante por el tiempo de servicio, por condiciones de operación, y/o por mantenimiento defectuoso.

La Sociedad Americana para Pruebas y Materiales (ASTM), establece las normas para evaluar propiedades en los aceites nuevos y en los aceites usados donde incluyen los métodos

estandarizados para los laboratorios que realizan estos análisis. Los fabricantes de los lubricantes establecen los máximos y mínimos a los que pueden llegar estas propiedades para que mantengan sus propiedades de lubricación. (Exxon, 2005)

Los aceites para motores MCI se subdividen en dos clasificaciones principales, aceites minerales puros y aceites con aditivos dispersantes. Los primeros, como su nombre lo indica, no contienen aditivos, aunque actualmente pueden disponer de depresores del punto de fluidez y antioxidantes. Estos aceites son utilizados por la mayoría de los fabricantes en los periodos iniciales de asentamiento de motores nuevos, después de una reparación completa o de cambio de, al menos, la mitad más 1 de cilindros (Top Overhaul); ya finalizado el asentamiento son sustituidos por aceites con aditivos dispersantes que impiden la acumulación de depósitos en el motor, especialmente materiales carbonáceos y suciedad, los mantiene en suspensión para ser atrapados por el sistema de filtración y drenado en los cambios de aceite.

Las aprobaciones de lubricantes para la aviación son producto de pruebas de desempeño y certificación para cada tipo de motor, aprobándose por su nombre de marca o por su especificación militar. Estos se incluyen en los manuales de mantenimiento/operación, en los boletines de servicio de los fabricantes (Service Letters) y en las listas de productos calificados y aprobados (Qualified Products Lists, QPL y Approved Products Lists, APL).

Los cambios de aceites se realizan, básicamente, cuando se encuentran cambios significativos en sus dos características fisicoquímicas fundamentales: la viscosidad cinemática (40°C) y el Número de Acidez. La determinación de los valores de estas propiedades están incluidas en los métodos de la ASTM, ASTM D445-03 (2003) y ASTM D664-01 (2001), respectivamente.

Los análisis de los aceites usados o en servicio han sido implementados por muchos departamentos de mantenimiento dentro de sus programas de mantenimiento predictivo, que en conjunto con otras técnicas tales como termografía, vibraciones, boroscopio, entre otros, les permiten programar intervenciones (Jaw, 2005).

Los resultados de los análisis de aceites usados establecen intervalos entre cambios de aceite, basados en la condición real del equipo. Este beneficio solo puede lograrse si se toman muestras de

aceites frecuentemente, para establecer las tendencias de desgaste y/o de contaminación en el equipo y la degradación del lubricante, con la ventaja de que las operaciones no tienen por qué interrumpirse para la captación de muestras.

Cabe recordar que los análisis de aceites usados surgen a mediados de la década de los 60 en los Estados Unidos de Norteamérica, al implementarse un programa unificado para todas las Fuerzas militares del país (Navy, Army and Air Force) conocido por el nombre de Programa Unificado de Análisis de Aceite (Joint oil analysis program), que establece las pruebas a realizar a los diferentes equipos que conforman las unidades de combate y de apoyo logístico, incluyendo límites de tendencias normales y de alarma, según la propiedad evaluada (Departments of the Army, the Navy, and the Air Force, 2008).

El "Manual de Procedimientos de la JOAP (Joint Oil Analysis Program de la Fuerza Aérea de los Estados Unidos), Federal Aviation Administration (FAA, 1993) establece que el análisis de propiedades físicas de los lubricantes proporciona datos en condiciones estándar de medición para determinar la calidad del lubricante en operación. Estos datos ayudan a determinar la degradación o contaminación del lubricante debido a la combustión a mezclas pobres o ricas, por recalentamiento o sobreenfriamiento entre otros, a través de los resultados de ensayos de las propiedades fisicoquímicas de los aceites mediante metodologías de la ASTM.

Se introduce, entonces, el concepto de Mantenimiento Basado en Condición, que enlaza técnicas predictivas con técnicas proactivas. (JOAP, 2007; Amendola, 2009; Stecki & Kuhnell, 1985).

Como se comentó en el capítulo 4, la vida útil de un lubricante está asociada a su degradación/oxidación durante su operación en la maquinaria, proceso en el cual se producen una serie de especies que contienen oxígeno tales como ROO\*, RO\*, RCOO\* por reacciones químicas vía radicales libres, que al final llevan a la formación de ácidos carboxílicos. Estos ácidos conducen al incremento progresivo del número ácido (AN) del aceite en servicio.

En el proceso de oxidación, esta serie de especies presentan características espectrales en el Infrarrojo en la región de (1800-1600)  $\text{cm}^{-1}$  por vibraciones de grupos funcionales Carbono-Oxígeno (CO) acompañadas con vibraciones de flexión de menor intensidad en los (1300-1200)  $\text{cm}^{-1}$ . En la etapa final, con formación de ácidos,

se presentarán señales características a enlaces Hidrógeno-Oxígeno (O-H) en la región espectral de (3600-3230)  $\text{cm}^{-1}$  por vibraciones tensionales y de menor intensidad por vibraciones de flexión en 1400  $\text{cm}^{-1}$  y en el intervalo de (1260-1180)  $\text{cm}^{-1}$  por la combinación de vibración tensional de O-H y C-O, por lo que durante todo el proceso de oxidación se presentarán estas vibraciones con mayor o menor intensidad (Al-Ghouti, 2008).

Si no se sustituye el lubricante oportunamente, el proceso de degradación del aceite básico, conocido como Breakdown, continuará produciendo compuestos de alto peso molecular (polimerización) por un proceso de condensación aldólica entre aldehídos y cetonas; los polímeros solubles incrementarán la viscosidad del aceite, y los insolubles formarán lodos, lacas y barnices. Estos materiales causan obstrucción de las líneas de lubricación y los filtros y disminuyen la transferencia de calor y la estanqueidad de las piezas sometidas a movimiento relativo. En esta etapa final del proceso de degradación del aceite se mantendrán las señales de enlaces C-O con incrementos en las intensidades de enlaces Carbono-Hidrógeno (C-H), en la región de (1085-1045)  $\text{cm}^{-1}$ .

En la década de los 90 resaltan los trabajos donde los resultados por FTIR eran emitidos en unidades de Absorbancia/cm (oxidación/nitración/sulfatación) y para la década pasada ya se disponía de métodos estándar establecidos por la ASTM (Li et al., 2009).

En años posteriores, autores tales como Van de Voort et al. (2006), Diaby et al. (2009), Ng & Mintova (2011) y Van de Voort, Sedman y Pinchuk, (2011), comenzaron a correlacionar sus resultados con las propiedades fisicoquímicas, especialmente en equipos terrestres y marítimos, a través de ciertos algoritmos matemáticos basados en quimiometría, que tomaba en cuenta ciertas regiones espectrales.

Por su parte, Geladi et al. (2004), Al-Ghouti (2008), Al-Ghouti, Al-Degs y Amara (2010), Gracia et al. (2010) y Felkel, Dorr y Varmuza (2010), han desarrollado métodos multivariantes en múltiples aplicaciones por FTIR, para la predicción de parámetros asociados a aditivos que imparten una propiedad, o la presencia de contaminantes, utilizando la información fisicoquímica (absorción de radiación Infrarroja) y relacionándolas con la concentración de compuestos químicos presentes en los aceites en servicio, (ASTM D7414-09, 2009; ASTM D7415-09, 2008; ASTM E1421-99, 2009; ASTM D7418-07, 2007; ASTM D7624-10, 2010).

Se aplicaron métodos de calibración multivariantes, basados en la aplicación de análisis de Regresiones de Componentes Principales PCR (Principal Components Regression) y de Mínimos Cuadrados Parciales PLS (Partial Least Squares) (PLS-1 y PLS-2) y se compararon sus resultados a fin de establecer los modelos de predicción que se ajustaran a los resultados de viscosidad cinemática y de número de acidez, determinados por métodos tradicionales de ASTM. (ASTM E1655-05, 2012; ASTM E2412-10, 2010)

Desde la década de los 90, se han realizado trabajos tendientes a sustituir dichas pruebas, utilizando la espectroscopía infrarroja por Transformadas de Fourier FTIR como técnica de análisis que trata de determinar propiedades fisicoquímicas a través del monitoreo de cambios estructurales. Esta técnica requiere de volúmenes pequeños de muestra (menos de 5 ml) y un tiempo de análisis muy corto (menos de 5 minutos) en tanto que los métodos tradicionales de medición involucran procedimientos largos, costosos y en gran medida con sustancias nocivas para el ambiente (Powell, 1998).

El objetivo de esta investigación es determinar si es posible obtener resultados del Número de acidez y de viscosidad cinemática por espectroscopia infrarroja, para lubricantes que no disponen de aditivos antioxidantes, aplicando metodologías multivariantes y verificar que esos resultados tengan exactitud y precisión similares.

Dadas las condiciones severas de operación a las cuales están sujetos los motores MCI aeronáuticos y la alta confiabilidad y seguridad que exige la aviación, este trabajo tiene su justificación en la importancia que tiene la obtención de los valores de las propiedades fundamentales de los lubricantes utilizados en aviación, que contribuyen a determinar la finalización de su vida útil.

## **6.2 TRABAJO EXPERIMENTAL. MÉTODOS ASTM Y DE INFRARROJO FTIR**

Durante el trabajo experimental realizado con aceites usados de aviación, el Número de Acidez se determinó por el método de ensayo estándar para número ácido de productos del petróleo, por Titulación potenciométrica con Hidróxido de potasio (KOH), que corresponde a la norma ASTM D664 (ASTM D664-01, 2001). La viscosidad cinemática se midió a 100°C en centistokes (cSt), utilizando la norma ASTM D445 (ASTM D445-03, 2003).

## CAPÍTULO 6

Cada análisis se realizó por triplicado, determinándose una desviación estándar promedio de 0,08 mg KOH/g para la acidez (TAN) y de 0,10 para la viscosidad cinemática en cSt, medidas a 100°C (Visc).

Los espectros infrarrojos se obtuvieron utilizando un espectrómetro marca Perkin & Elmer, modelo Spectrum 100, en un rango espectral de 4000-500  $\text{cm}^{-1}$ , con una resolución de hasta un  $\text{cm}^{-1}$  y 16 escaneos o barridos por muestra. Este aparato cuenta con un algoritmo para el cálculo de los modelos de regresión. Se utilizaron celdas de transmisión de Selenuro de Zinc (ZnS) de paso óptico igual a 0,1 mm. Los análisis se realizaron en dos laboratorios (en la compañía Industrias Venoco C.A. y en la Universidad Metropolitana, UNIMET) con equipos idénticos.

Para los cálculos multivariantes se exportaron los espectros al software "multivariante Quant+ Spectrum" disponible en el espectrómetro de FTIR del laboratorio de la UNIMET, cuyo procedimiento de calibración de predicción se basa en una forma modificada de la regresión de componentes principales (PCR) y en mínimos cuadrados parciales (PLS) aptos para PLS-1, y para PLS-2.

Cabe destacar que en Spectrum Quant+, el modelo de regresión para cada propiedad selecciona solo aquellos factores que considera de importancia estadística en la determinación de cada propiedad. En la PCR y PLS-2 para la acidez y viscosidad, los espectros son modelados por un conjunto de factores y cada propiedad es modelada por los valores de concentración, en relación a esos factores. En PLS-1, los espectros son modelados por un conjunto diferente de factores para la propiedad y los valores de concentración son modelados por sus respectivos factores (Perkin Elmer 2005).

Se comenzó obteniendo la data de los espectros de más de 125 muestras de aceites minerales, así como de los posibles aceites vírgenes que pudieran estar utilizando.

Para cada modelo el algoritmo Spectrum Quant + genera un informe de calibración que contiene información acerca de la estructura de calibración y la calidad del modelo de regresión para estimar la exactitud y validez de las ecuaciones de calibración por validación cruzada, entre los cuales cabe destacar:

- La distribución de los datos de calibración e identificación de valores atípicos o fuera de escala (outliers).



- El número de contribuciones independientes al conjunto de espectros de calibración.
- La calidad del modelo de regresión y la influencia de las muestras individuales y los parámetros del modelo.
- Las relaciones entre los modelos para diferentes propiedades (es decir, la colinealidad entre propiedades).

### **6.2.1 MUESTRAS**

Se analizaron inicialmente 125 muestras de aceites minerales usados en motores de aviación, a las cuales se les determinó la acidez y la viscosidad cinemática por métodos ASTM; se registraron sus espectros infrarrojos a fin de detectar aceites que no correspondieran a la población bajo estudio, las cuales serían seleccionadas según los siguientes criterios:

- a. Todas las muestras pertenecen a lubricantes en servicio de motores marca Teledyne Continental Motors (TCM) y Textron Lycoming.
- b. Todas las muestras son aceites minerales con aditivos dispersante sin cenizas AeroShell (Aeroshell Piston Engine Oils, 2012).
- c. Todos los aceites son grado 100, (SAE 50), marca AeroShell (AESW 100).
- d. Máxima variación de acidez.
- e. Máxima variación de viscosidad.

Las muestras corresponden a aceites que han estado diferentes horas de operación en los motores, y cada motor tiene un número diferente de horas de operación.

Algunas de las muestras analizadas presentaban ciertos niveles de contaminación con combustible (AVGAS 100-130), humedad y hollín, ya que se trata de muestras reales de aeronaves en operación, por lo que requirieron su normalización a fin de minimizar sus efectos en los espectros.

Como se señaló en el capítulo 4, los aceites podían ser minerales puros -AES100-, minerales con aditivos dispersantes sin cenizas-AESW100 (tipo succinamidas)-, y aceites con aditivos dispersantes y con aditivos antidesgastes -AESW100-Plus (tipo TCP)-, aunque

## CAPÍTULO 6

también está autorizado por los fabricantes la adición de aditivos suplementarios antidesgastes (LW-16702) a los lubricantes ASW100.

Se incluyeron en la data sujeta a evaluación, para la calibración, solo los aceites AES W100. Por tanto, se realizó una depuración de los datos iniciales utilizando como criterios la verificación espectral por diferencia entre los aceites usados y los espectros de los aceites vírgenes disponibles en el mercado nacional venezolano, en el ámbito de la aviación de motores MCI. En las Figuras 6.1 y 6.2 se evidencia la diferencia espectral de las 125 muestras entre sí.

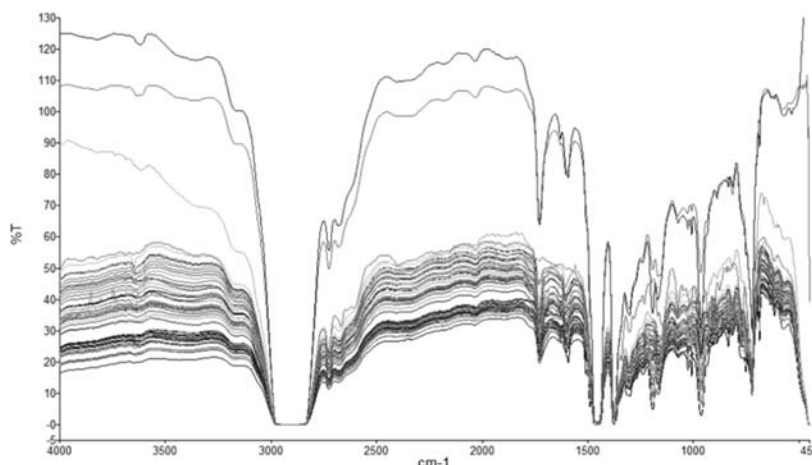


Figura 6.1. Espectros originales en % de Transmitancia (%T) de todas las muestras sujetas a evaluación

En los espectros en %T en la Figura 6.1 se observa una gran diferencia en los inicios de los espectros a  $4000\text{ cm}^{-1}$  debido a condiciones tales como contaminación con agua y/o presencia de hollín, entre otros. En los espectros en unidades de Absorbancias se observan claramente espectros de aceites usados que se inician en Ab superiores a 0 Ab (Figura 6.2).

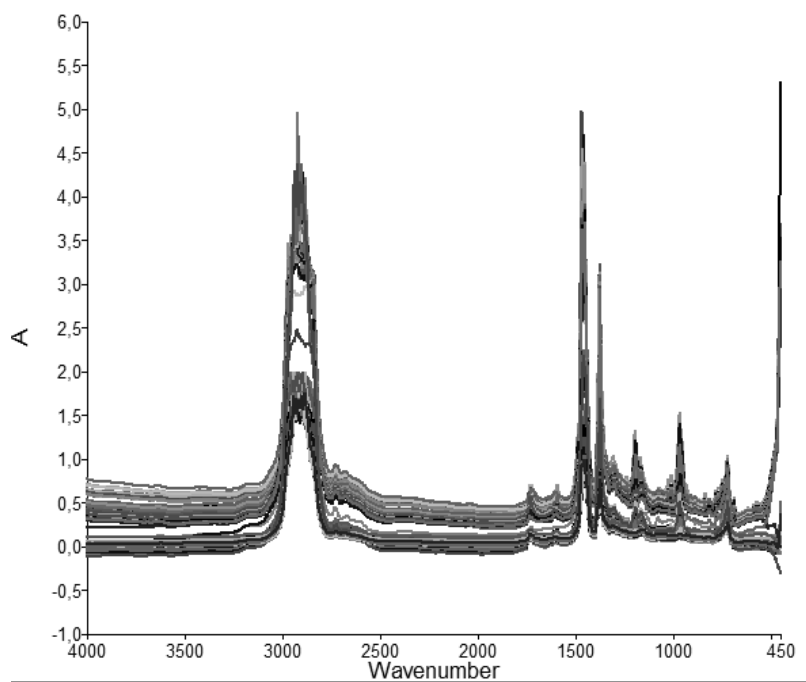


Figura 6.2. Espectros originales en Absorbancia (Ab) de todas las muestras sujetas a evaluación.

Esta condición sugiere la presencia de hollín en las muestras de aceites usados en servicio, que requiere la normalización de los espectros para la calibración de los modelos, como se evidencia en la Figura 6.3.

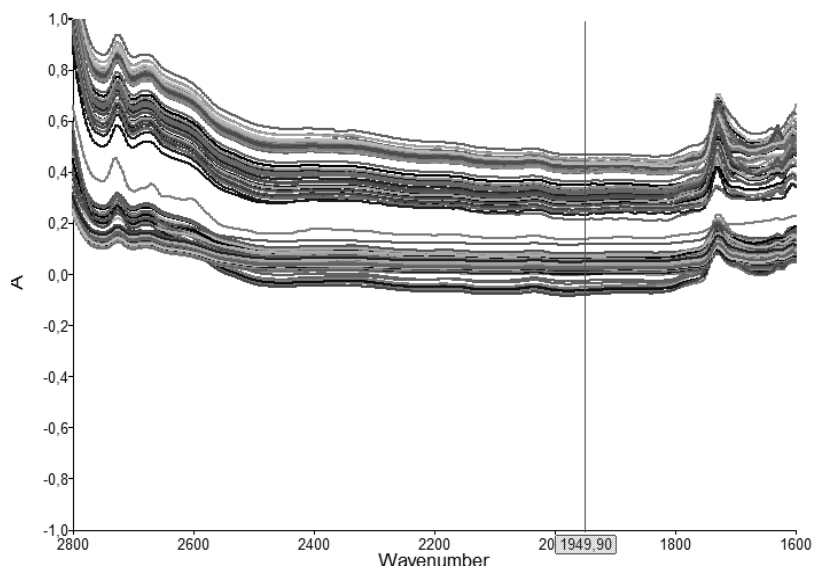


Figura 6.3. Espectros infrarrojos de las muestras de aceites usados en la región espectral asociada a la presencia de hollín a  $1950\text{ cm}^{-1}$ .

### 6.2.2 PROCESAMIENTO DE LAS MUESTRAS

A fin de determinar las señales espectrales asociadas a los lubricantes, se determinaron los espectros de todos los posibles aceites vírgenes que se utilizan en Venezuela en esta aplicación de motores a pistón, especialmente los producidos por AeroShell; en la Figura 6.4 se presentan los espectros originales de los tres aceites vírgenes AES100, AESW100 y AESW100 Plus.

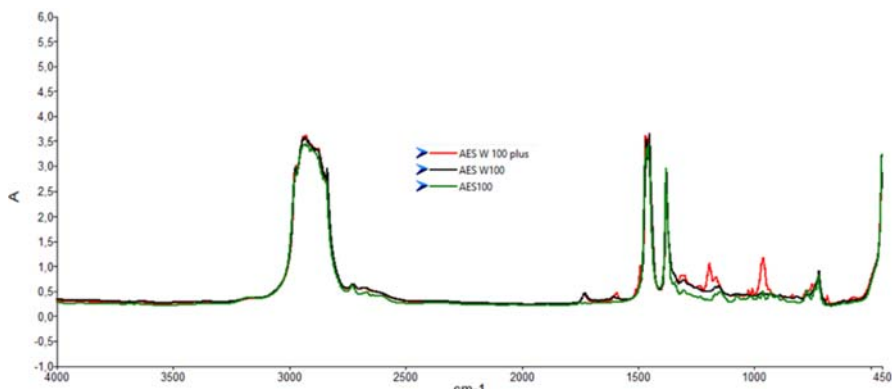


Figura 6.4. Espectros originales de aceites vírgenes AeroShell (AES). Sin Aditivos (AES 100), con solo dispersantes sin cenizas (AESW100) y con dispersantes y antidesgastes (AESW100 Plus)

Se observaron diferencias en el intervalo de 1800-1550  $\text{cm}^{-1}$  en el que se evidencia la ausencia de aditivos en el aceite mineral puro AES100, con picos en los rangos de 1750-1700  $\text{cm}^{-1}$  y de 1630-1570  $\text{cm}^{-1}$  de los aceites AESW100 y AESW100 Plus, asociables a la presencia de aditivos dispersantes sin cenizas del tipo succinamida, según se muestra en la Figura 6.5.

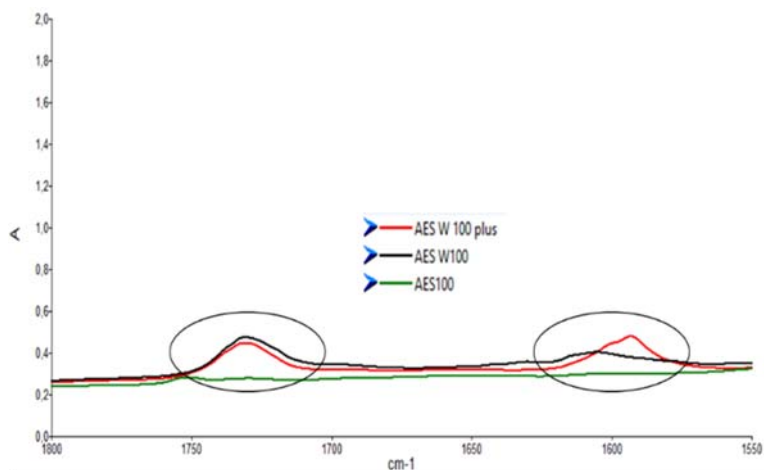


Figura 6.5. Región espectral de 1800- 1550  $\text{cm}^{-1}$  de los aceites vírgenes AeroShell (AES). Sin Aditivos (AES 100), con solo dispersantes sin cenizas (AESW100) y con dispersantes y antidesgastes (AESW100 Plus)

Sin embargo, las mayores diferencias se encuentran a partir de 1350  $\text{cm}^{-1}$ , como se muestra en la Figura 6.6, asociadas a la presencia de vibraciones debidas al aditivo antidesgaste en el aceite AESW100 Plus y ausentes en el aceite AESW100.

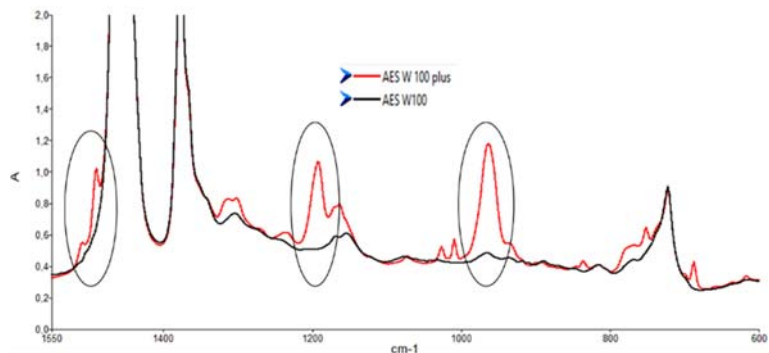


Figura 6.6. Región espectral de 1550-600  $\text{cm}^{-1}$  asociada al aditivo antidesgaste en el aceite AESW100 Plus. Aceites vírgenes con solo dispersantes sin cenizas (AESW100) y con dispersantes y antidesgastes (AESW100 Plus)

Los picos presentes en el AESW100 Plus y ausentes en el AESW100 se evidencian más claramente en el espectro sustracción entre ambos aceites. (Figura 6.7)

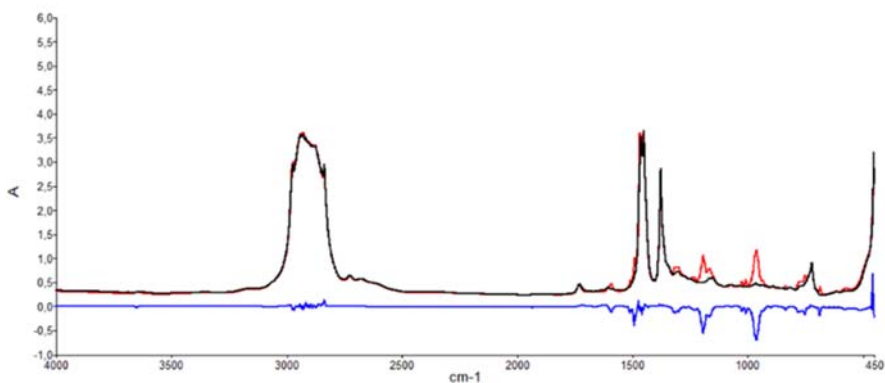


Figura 6.7. Espectros de aceites vírgenes con solo dispersantes sin cenizas (AESW100) y con dispersantes y antidesgastes (AESW100 Plus) y del espectro diferencia.

Los tres tipos de aceites minerales producidos por AeroShell para la lubricación de motores a pistón, presentan diferencias asociadas a los aditivos que contienen (Rudnick, 2010; Shen y Duhamel, 2005):

Aditivos dispersantes sin cenizas del tipo succinamida aporta picos con alturas máximas centradas en 1730 y a 1607  $\text{cm}^{-1}$ .

- Aditivos antidesgastes del tipo Tricresil Fosfato (TCP) aporta picos con alturas máximas centradas en 1195 y 963  $\text{cm}^{-1}$

Es importante señalar que todos los compuestos moleculares pueden manifestar una serie de señales o bandas de absorción en el infrarrojo, y cada banda se corresponde con un movimiento de vibración de enlace dentro de la molécula; el conjunto constituye la huella dactilar del compuesto. No existe una vibración única que identifique un compuesto, sino un conjunto de vibraciones tensionales, de deformación y de balanceo (simétricas y antisimétricas) (Abbas et al., 2008).

A fin de identificar las muestras de aceite que no se correspondían con los aceites AESW100, se procedió a normalizar los 125 espectros tomando como valor de la ordenada 1605  $\text{cm}^{-1}$  con Absorbancia de 0,06 y punto cero 1950  $\text{cm}^{-1}$  obteniendo los espectros según se muestra en la Figura 6.8.

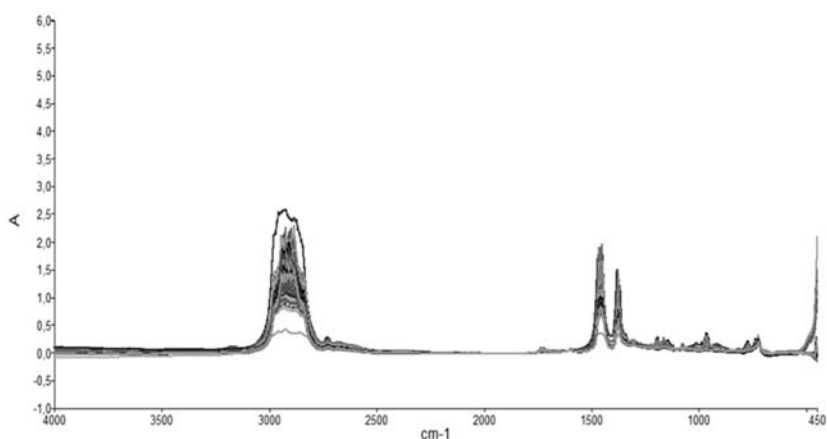


Figura 6.8. Espectros normalizados de las 125 muestras de aceites usados

## CAPÍTULO 6

Se identificaron las muestras que contenían aditivos antidesgaste, evaluando los espectros en la región espectral de 1550-600  $\text{cm}^{-1}$  y posteriormente se realizaron sustracciones entre los espectros de los aceites usados y el aceite AESW100 encontrando 35 muestras con dicho aditivo (Figura 6.9).

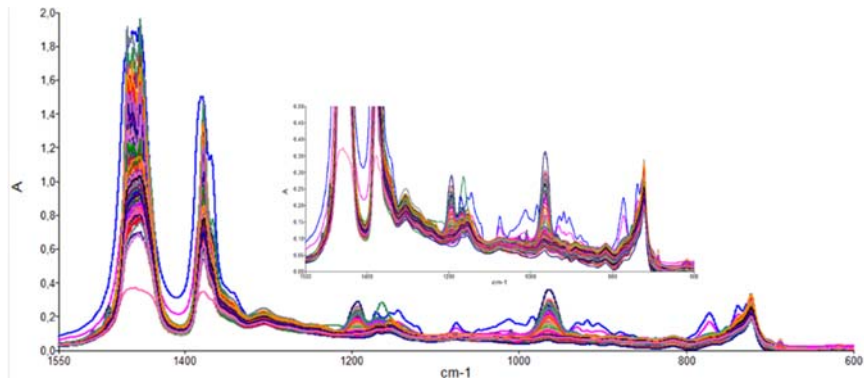


Figura 6.9. Espectros de las 125 muestras en la región espectral del aditivo antidesgaste del AESW100 plus de 1550-600  $\text{cm}^{-1}$

A título de ejemplo se presenta el resultado comparativo entre la muestra (ACUS144) y el aceite AESW100 y su diferencia, donde se evidencia que la muestra de aceite usado contiene aditivo antidesgaste, (Figura 6.10), este procedimiento se realizó sobre todas las muestras que presentaban picos en dicha zona espectral.

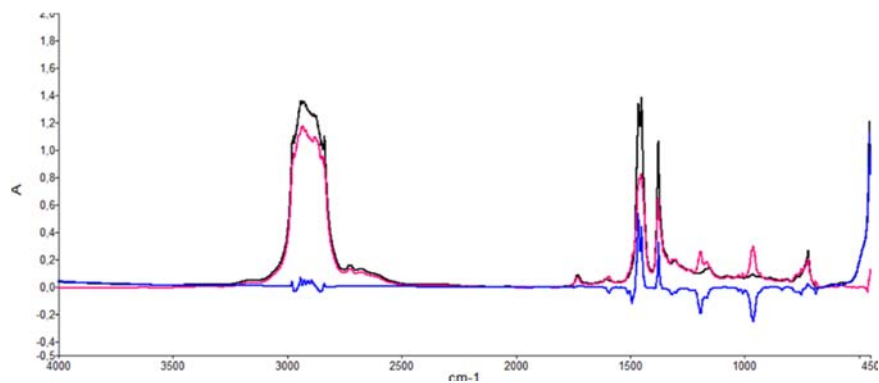


Figura 6.10. Espectro diferencia entre la muestra de aceite usado (ACUS144) y el aceite virgen AESW100.



Adicionalmente, se evaluaron los espectros restantes a fin de establecer cuántos y cuáles correspondían a lubricantes de otras marcas o de aceites sin aditivos, tales como el AES100, utilizando la región espectral de 1800-1550  $\text{cm}^{-1}$ . Se identificaron solo dos muestras de aceite de otra marca.

De la evaluación de los espectros se determinó que de las 125 muestras de aceites usados a utilizar, 35 contenían aditivos antidesgaste y 2 muestras utilizaban aceite de otra marca, por tanto se dispuso de 88 muestras de aceites con AESW100 de las cuales 48 serían utilizadas para la calibración y las 40 muestras restantes, para la validación de los modelos a desarrollar, según se muestra en la Tabla 6.1.

Calibración	Validación	Total
48	40	88

Tabla 6.1. Total de muestras AESW100 para la calibración y la validación de los modelos

Es importante destacar que algunos espectros presentan picos en la región espectral de 760- 720  $\text{cm}^{-1}$  asociables a la presencia de gasolina. Por tanto, en aceites usados, esta región que comúnmente se asocia a la “huella dactilar” de un compuesto orgánico como criterio de señales rotacionales y de balanceo de las vibraciones tensionales, debe tomarse con precaución.

## 6.2.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 6.2.3.1 EVALUACIÓN DE ESPECTROS DE LAS MUESTRAS DE ACEITES USADOS

Como se señaló previamente, las muestras de aceites usados pueden contener contaminantes tales como hollín, agua, y un elevado número de compuestos oxidados y/o nitrogenados. Estos contaminantes pueden afectar a ciertas regiones espectrales y, en consecuencia, la línea base de los espectros, como se evidencia en el registro histórico de los motores estudiados (Anexo 3), cuyas muestras fueron analizadas para aceites con 50 horas de operación y con consumos de aceite similares y que están incluidas en las muestras bajo estudio.

Por esta razón, las evaluaciones se realizan sobre los espectros registrados, en unidades de Absorbancia (Figura 6.11).

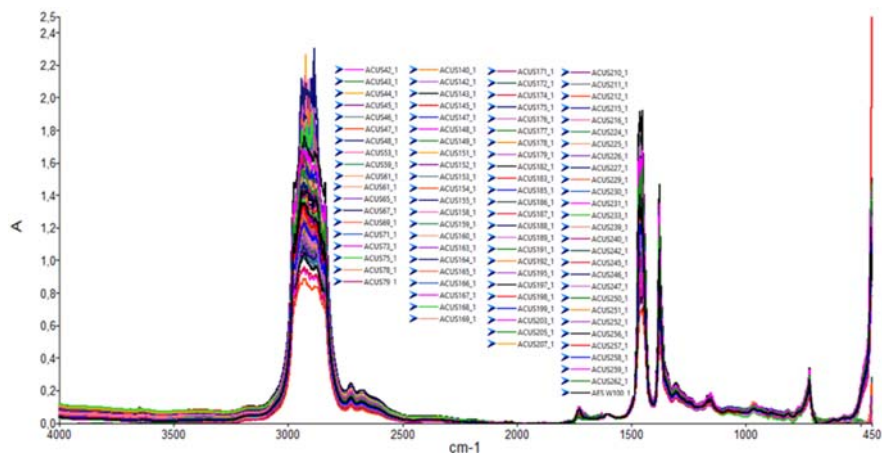


Figura 6.11. Espectros de Aceites AESW100 utilizados para la calibración en todo el rango espectral de 4000- 450  $\text{cm}^{-1}$

Se evaluaron comparativamente los espectros de los aceites en sus zonas espectrales de mayor relevancia, en la región asociada al estrés térmico, estudiando los rangos en los intervalos de 1800-1650  $\text{cm}^{-1}$  y de 1650- 1500  $\text{cm}^{-1}$  como se muestra en las Figuras 6.12 y 6.13.

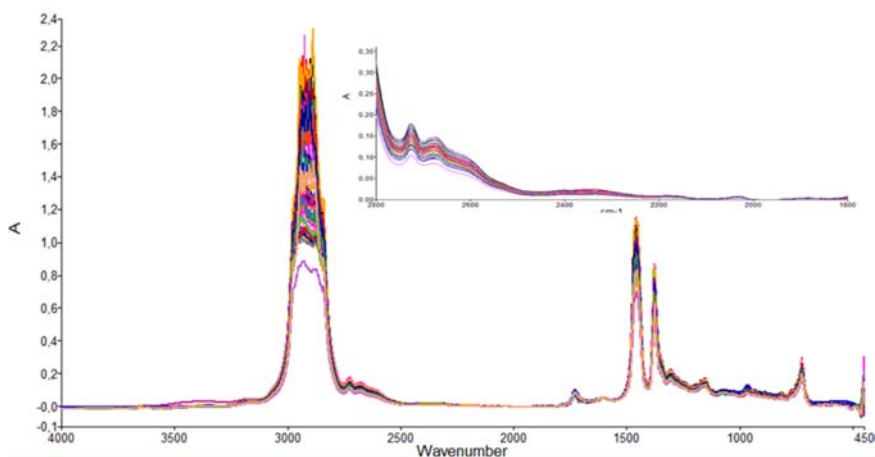


Figura 6.12. Espectros de Aceites AESW100 utilizados para la calibración con región espectral ampliada de 2800- 1800  $\text{cm}^{-1}$

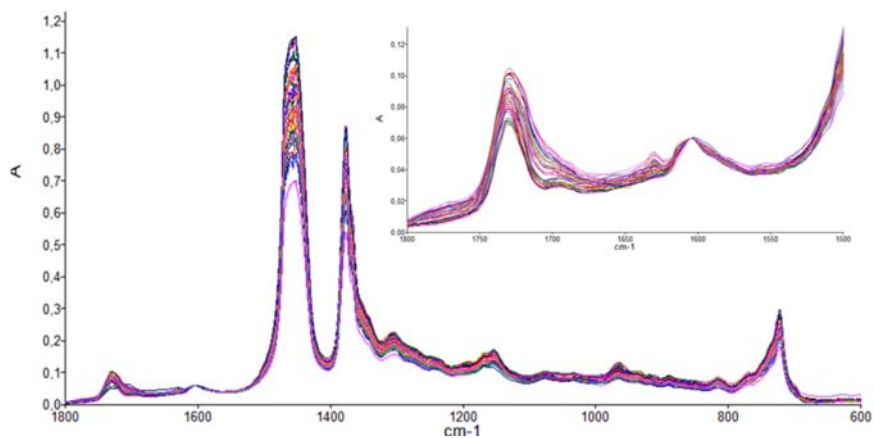


Figura 6.13. Espectros de aceites AESW100 utilizados para la calibración en el rango espectral 1800-600  $\text{cm}^{-1}$  con región ampliada de 1800-1500  $\text{cm}^{-1}$

En la Figura 6.14 se presentan los picos con alturas máximas centradas en 1730  $\text{cm}^{-1}$ , característicos de enlaces dobles Carbono-Oxígeno (C=O) debidos a grupos funcionales de ácidos carboxílicos, ésteres, cetonas y aldehídos.

La oxidación del lubricante en motores de combustión interna se lleva a cabo por el paso de gases de combustión (Blow- By, por sus siglas en inglés) que pasan a través de los pistones y anillos desde la cámara de combustión, especialmente en los periodos de ascensos y descensos de las aeronaves que requieren más potencia y utilizan mezclas ricas en combustible.

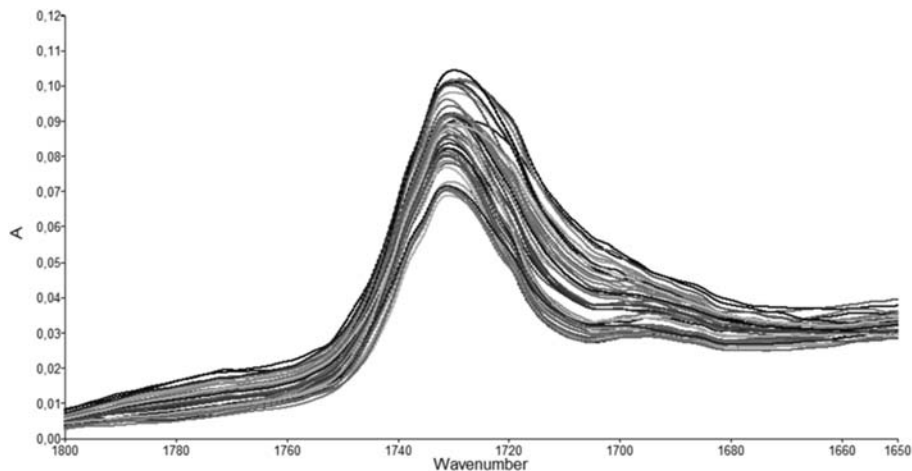


Figura 6.14. Región ampliada de los espectros de Aceites AESW100 utilizados para la calibración en el intervalo de 1800-1650  $\text{cm}^{-1}$

Es importante destacar que en la región espectral centrada en 1630  $\text{cm}^{-1}$ , suelen aparecer picos por la presencia de enlaces carbono-nitrógeno por nitración de los aceites. La nitración es otro de los factores que limita la vida útil de los lubricantes. Su presencia en los aceites usados en los motores de aviación se asocia al tipo de mezclas en gasolina, ricas en aire, utilizadas en la operación para lograr mayor economía de combustible.

Los óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ) formados durante el proceso de combustión, reaccionan con el combustible para formar compuestos de nitrógeno inestables y organo-nitratos. Estos compuestos aceleran la degradación del aceite al aumentar la velocidad de formación de lodos y barnices. Los  $\text{NO}_x$  en los gases ("blow-by" en inglés) reaccionan con el aceite de motor, especialmente en la zona del pistón y anillos o segmentos. El óxido nítrico ( $\text{NO}$ ) y el dióxido de nitrógeno ( $\text{NO}_2$ ) son los gases más abundantes en los gases de combustión que pasan al sistema de lubricación bajo la forma de

nitratos  $\text{RONO}_2$  vía radicales libres, con formación de ácidos inorgánicos nítricos y nitrosos, que son incluidos en el análisis de TAN por D664.

Se determinaron las áreas de picos y alturas de picos tomando como referencia una sola línea base en  $1680\text{-}1620\text{ cm}^{-1}$  para el cálculo de área de pico, encontrando que algunas muestras presentaban áreas de picos que sugieren presencia de nitración como se muestra en la Figura 6.15.

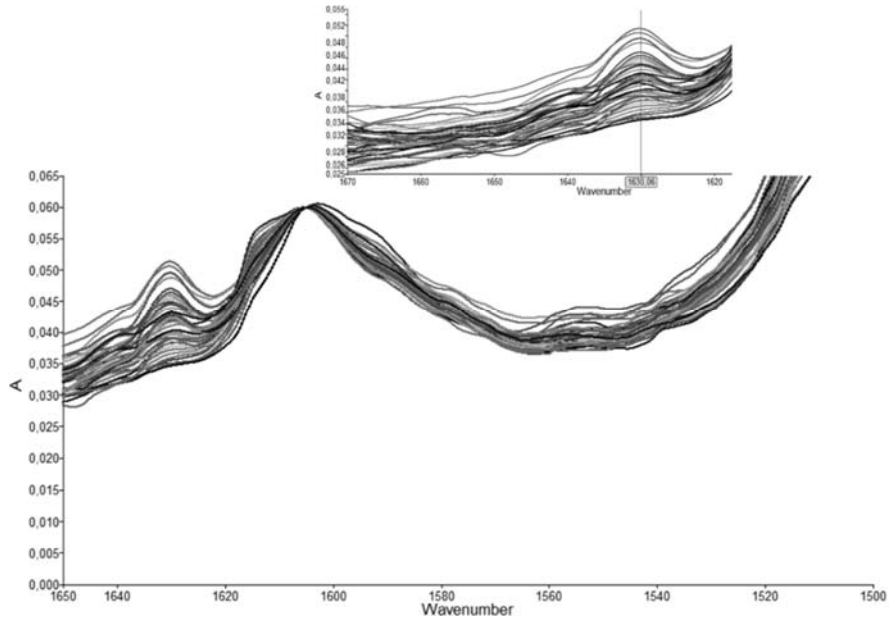


Figura 6.15. Espectros de Aceites AESW100 utilizados para la calibración en el rango espectral de  $1650\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$  con región ampliada en el intervalo de  $1670\text{-}1620\text{ cm}^{-1}$

Adicionalmente, en la región espectral inferior a  $1550\text{ cm}^{-1}$ , se encontraron diferencias atribuibles a la presencia de contaminantes tales como gasolina. (Figura 6.16)

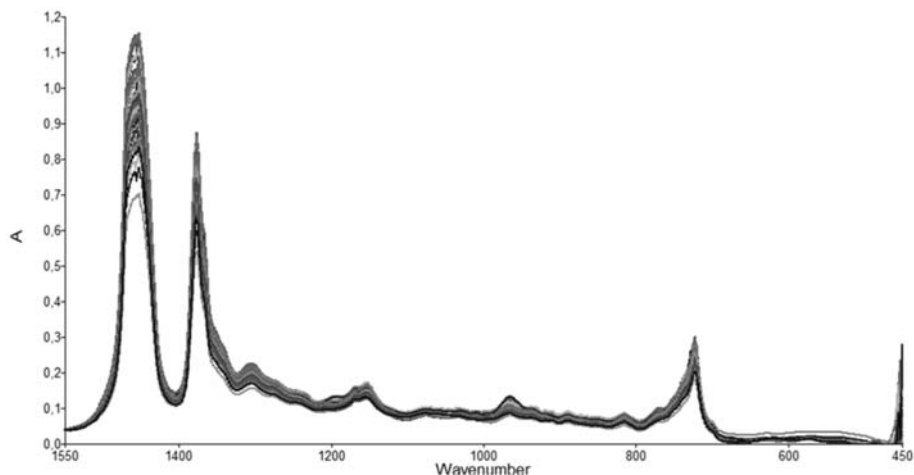


Figura 6.16. Espectros de Aceites AESW100 utilizados para la calibración en el rango espectral de 1550- 450  $\text{cm}^{-1}$

Las gasolinas en Venezuela poseen un 0,06 % p/p de azufre, el cual también reacciona con el oxígeno del aire para producir óxidos que forman parte de los gases de combustión (Blow-by) que pasan al sistema de lubricación bajo la forma de ácidos inorgánicos del tipo sulfúrico que acidifican al aceite.

Todas estas consideraciones son importantes ya que para la determinación de las dos propiedades sujetas a predicción se utilizará el espectro en su totalidad.

**Primera aproximación de predicción de las propiedades con la aplicación de algoritmos.**

Se utilizó el algoritmo Quant+ para el cálculo de los modelos de regresión de mínimos cuadrados y de componentes principales PCR. Este método utiliza la validación cruzada, en la cual cada espectro se usa independientemente de su robustez y se suprime en la calibración.

Los modelos de calibración se obtuvieron utilizando las tres técnicas multivariantes o algoritmos, PCR, PLS1 y PLS2, para lo cual el programa Quant+ eliminó para las curvas de calibración los resultados que fueran muy similares entre sí (aceites usados con valores de TAN, Viscosidad y espectros IR muy similares) o muy distintos.

Se calcularon por el algoritmo Quant+, los modelos de regresión para las propiedades de Acidez y de viscosidad cinemática, y por validación cruzada, determinaron muestras que presentaron anomalías (Outlier) en los tres modelos propuestos.

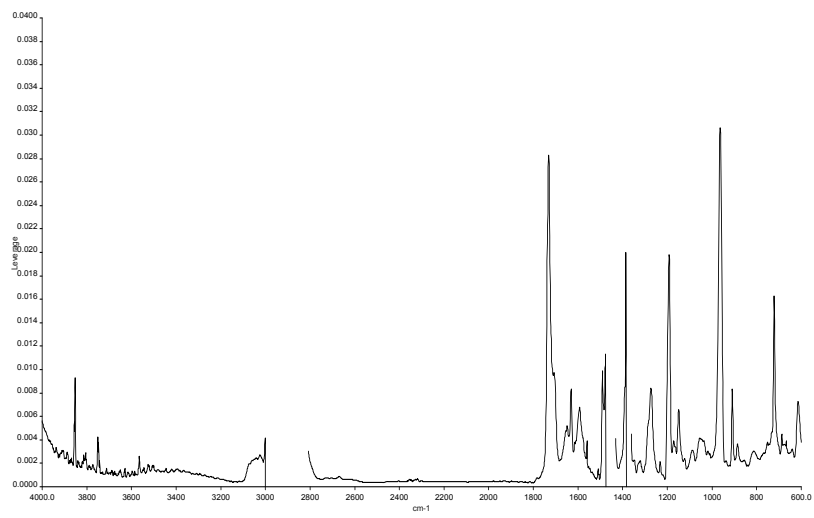
El número de componentes principales (variables independientes) se seleccionó en función de obtener el mínimo error estándar de predicción (SEP), y de mayor % de varianza, y en la linealidad de las curvas de calibración ( $Y: mX+ b$ ). El programa determinó que las  $m$  se acercaran a 1 y  $b$  a cero.

El algoritmo Quant+ realiza iteraciones de validación cruzada (full cross) con cada propiedad y espectro hasta obtener los mejores modelos.

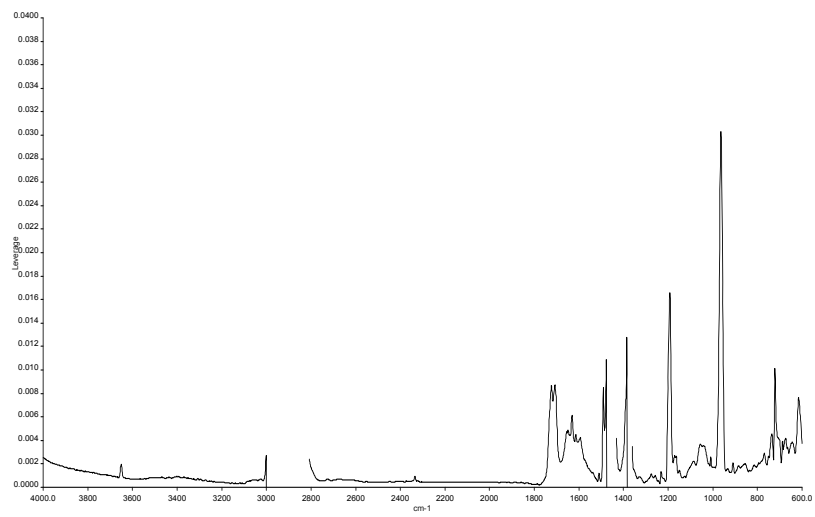
Se realizó la calibración del modelo utilizando toda la región espectral  $4000-450\text{ cm}^{-1}$  para modelar los resultados de las dos propiedades Viscosidad y TAN según se muestra en la Figura 6.17.

## CAPÍTULO 6

a)



b)





c)

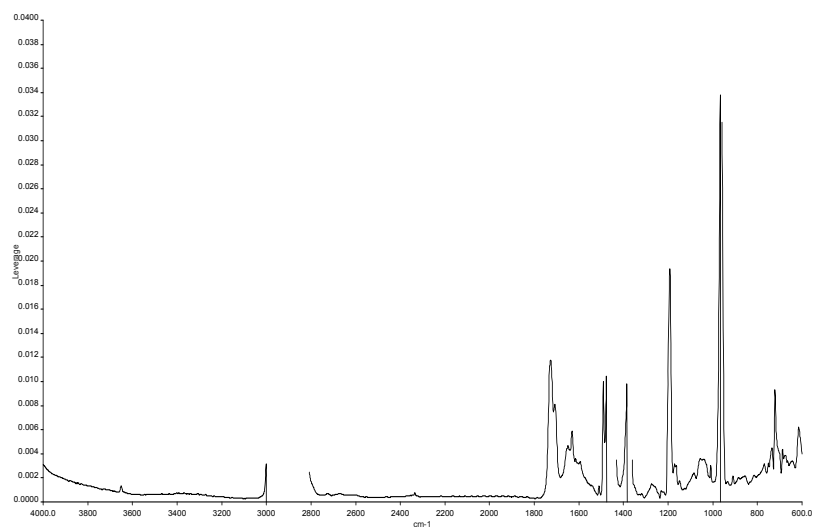


Figura 6.17. Influencia de las variables en los espectros de FTIR para el modelo de calibración por PCR (a), PLS2 (b) y PLS1-1 (c)

Basándose en los resultados obtenidos, se procedió a modelar por PLS1 utilizando regiones espectrales/PLS1-2. Se determinó que, efectivamente, el rango espectral en el cual se observa mayor influencia de la variable acidez TAN en el espectro, se encuentra en la región inferior a  $1800\text{ cm}^{-1}$  (Figura 6.18).

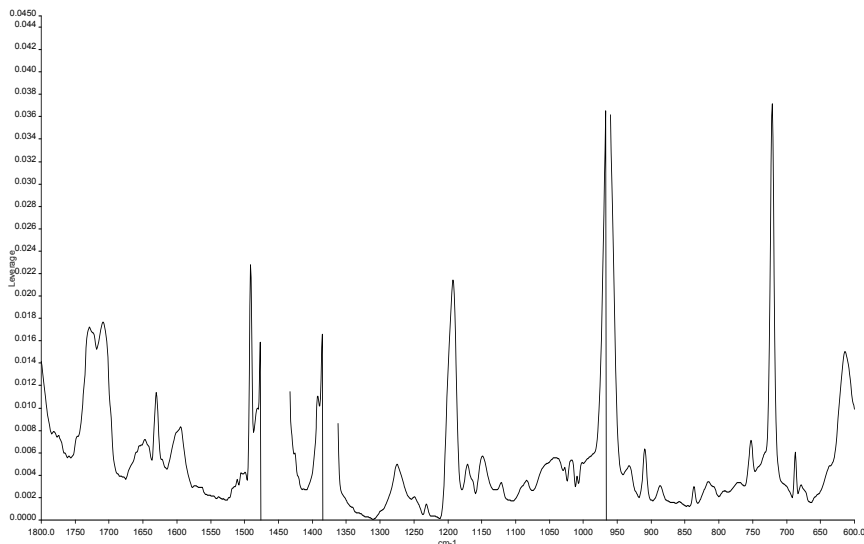


Figura 6.18. Influencia de las variables en espectros de FTIR para el modelo de calibración por PLS1-2 en rango espectral inferior a  $1800\text{ cm}^{-1}$

### 6.2.3.2 CÁLCULO DEL NÚMERO ÁCIDO (TAN) PARA LAS MUESTRAS DE VALIDACIÓN

Para la validación de los modelos de predicción se utilizaron 40 muestras de aceites usados con aceite AESW100, cuyos espectros se encuentran en la Figura 6.19.

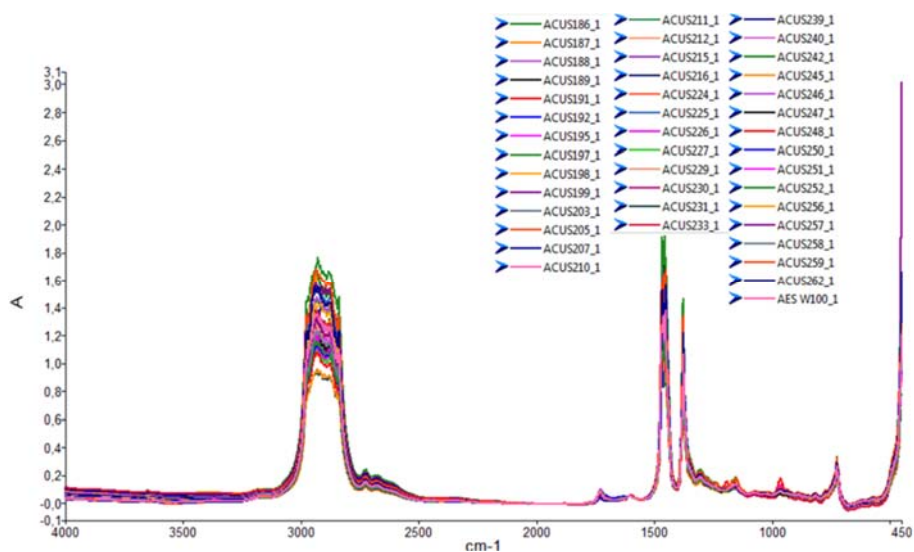


Figura 6.19. Espectros infrarrojos de las 40 muestras de validación

Estas regiones espectrales fueron discriminadas de forma similar a la llevada a cabo con los aceites utilizados en la calibración.

En la Figura 6.20, correspondiente a la región ampliada de 2800-1800  $\text{cm}^{-1}$ , se encontró un comportamiento similar de todas las muestras.

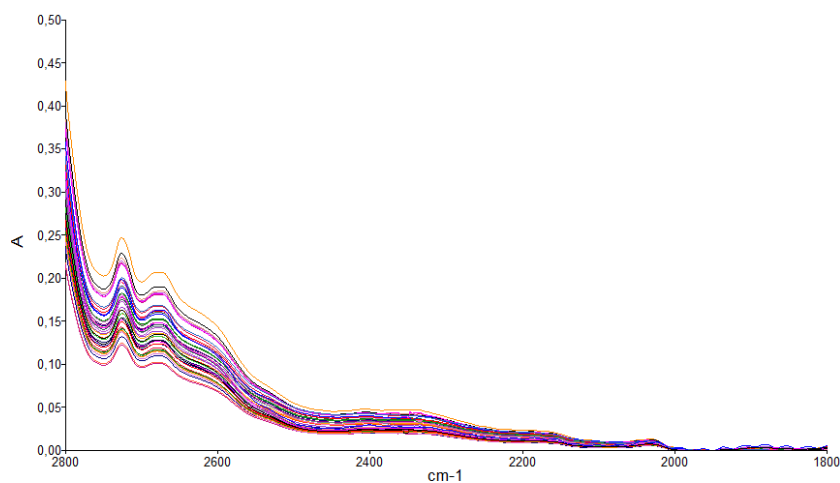


Figura 6.20. Espectros de Aceites AESW100 utilizados para la validación en la región ampliada en el intervalo de 2800-1800  $\text{cm}^{-1}$

## CAPÍTULO 6

En la región espectral del rango espectral inferior a  $1800\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$  y de  $1350\text{-}650\text{ cm}^{-1}$  Figura 6.21 a y b, se encontraron diferencias en las señales de al menos 6 muestras que difieren del comportamiento del resto. Este comportamiento sugiere la presencia de compuestos o productos de oxidación (aldehídos, cetonas, lactonas, entre otros) así como de compuestos nitrogenados por el ingreso de gases de combustión y/o posible presencia de aditivos antidesgaste del tipo TCP.

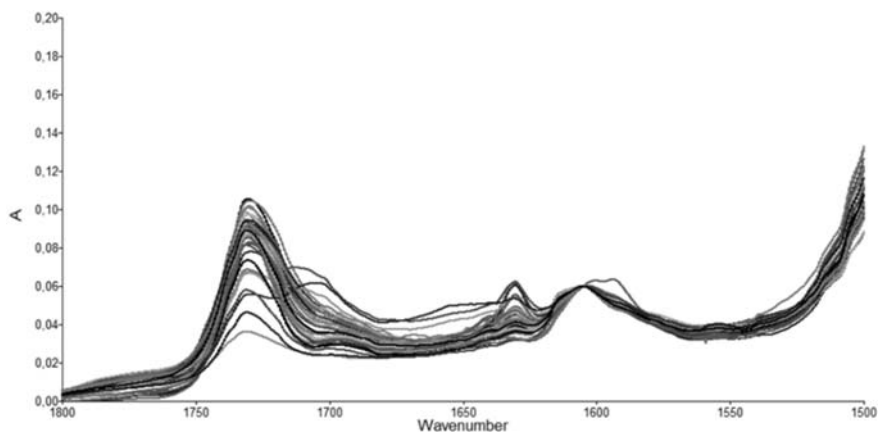


Figura 6.21 a. Espectros de Aceites AESW100 utilizados para la validación con región ampliada en el intervalo de  $1800\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$

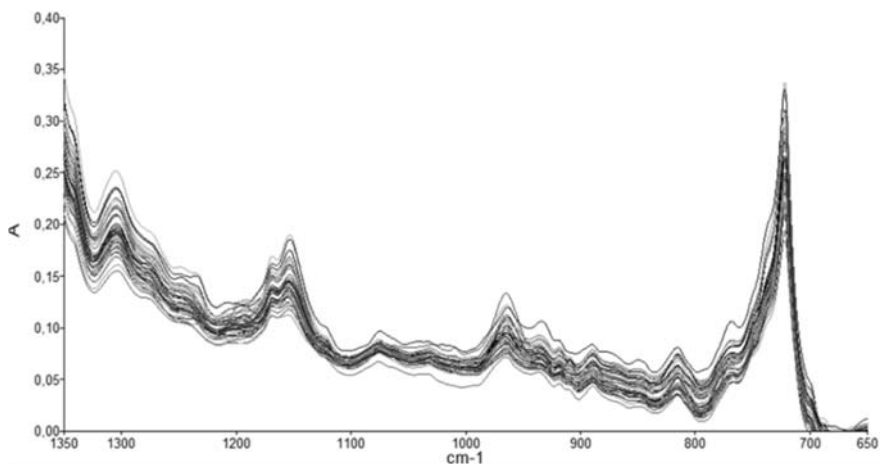


Figura 6.21 b. Espectros de Aceites AESW100 utilizados para la validación con región ampliada en el intervalo de 1350-650  $\text{cm}^{-1}$

Los modelos de predicción/validación obtenidos en la validación de las 40 muestras, permitieron estimar los Números de Acidez (TAN) y compararlos con los obtenidos por el método tradicional de ASTM D664.

Los resultados de la correlación de los valores de predicción versus los valores obtenidos por la norma ASTM, sugieren que la regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS1) tiene el potencial de predecir los números ácidos (TAN) en aceites minerales de aviación mediante la espectroscopia de Infrarrojo por Transformadas de Fourier, para toda la región espectral de 4000-600  $\text{cm}^{-1}$ , y muy especialmente en la región de señales de compuestos sometidos a oxidación inferiores a 1800  $\text{cm}^{-1}$ .

Se calcularon por el algoritmo Spectrum Quant+, los modelos de regresión por Componentes Principales (PCR), y por Mínimos Cuadrados Parciales (PLS2), encontrándose que solo para las muestras de validación por PLS1 las tendencias muestran % de Varianzas ( $R^2$ ) superiores a 0,88 de las muestras que tenían un comportamiento espectral similar (Figura 6.22).

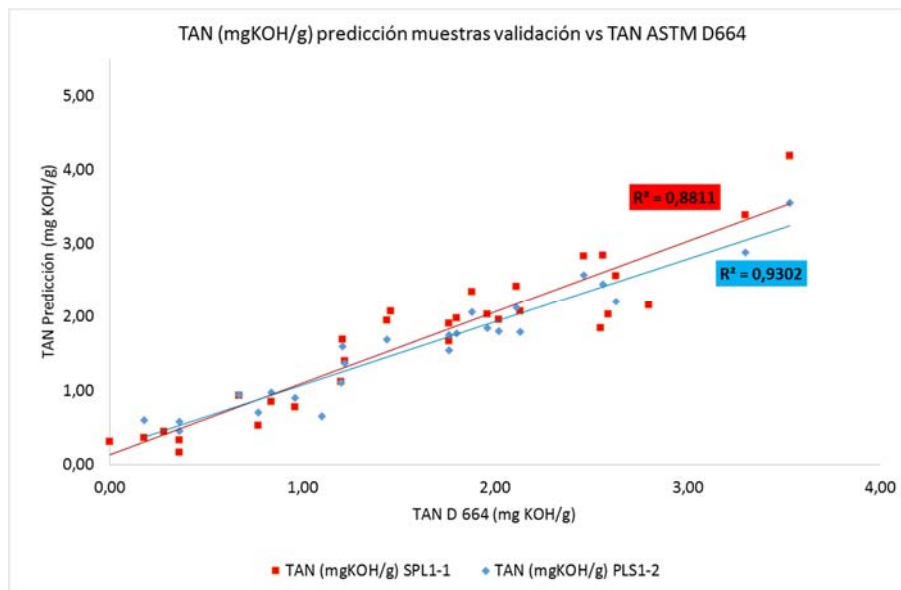


Figura 6.22. Valores estimados por predicción de TAN por PLS1 versus valores determinados por ASTM D664

Los modelos por PLS1-1 (que utiliza toda el área espectral desde los 4000  $\text{cm}^{-1}$ ), no predijeron adecuadamente 10 resultados que presentaron errores de predicción de acidez superiores por defecto a la unidad, que correspondieron a valores de TAN potenciométricos mayores a los valores utilizados en la calibración. En todos los casos, los valores de predicción fueron inferiores a los valores determinados por ASTM, lo que podría sugerir que en las medidas potenciométricas se están valorando ácidos presentes en el aceite que no causan cambios significativos en los espectros, requiriendo someter al aceite a condiciones más estresantes de temperatura y/o tiempo pudiendo estar relacionados a las señales espectrales asociables a procesos de nitración.

Adicionalmente, es importante destacar que el modelo por PLS1-2 que parte de 1800  $\text{cm}^{-1}$ , presentó errores de predicción de la acidez similares a los encontrados por el modelo por PLS1-1, incluyendo cinco muestras adicionales, lo que sugiere que la región espectral de 1800-1500  $\text{cm}^{-1}$  influye significativamente en la predicción de la acidez.

En la Tabla 6.2 se presentan los resultados de los modelos de predicción por PRC, PLS1 y PLS2 para las dos variables/ propiedades.

PLS1-1 (AN)						PLS1-2 (AN)					
(4000-600) cm <sup>-1</sup>						(1800-600) cm <sup>-1</sup>					
LV Number	Correla. Of LV with property	Regression Coefficient	Std. Error of R.C.	t-value	Sig Lev. %	LV Number	Correla. Of LV with property	Regression Coefficient	Std. Error of R.C.	t-value	Sig Lev. %
1	0,43	0,77	0,14	5,00	0,10	1	0,55	0,38	0,40	0,95	37,46
2	0,86	4,17	0,25	16,43	0,00	2	0,88	3,32	0,37	8,92	0,00
3	0,49	1,17	0,19	6,30	0,02	3	0,12	1,78	0,43	4,13	0,44
4	-0,16	0,82	0,19	4,37	0,24	4	-0,16	0,88	0,45	1,51	17,38
5	-0,21	0,58	0,17	3,37	0,98	Intercept	0,17	0,11	0,08	1,27	24,38
Intercept	0,15	0,06	0,03	1,70	12,78						
Std Error of Prediction Estimada:	Multiple Correlation	Mean Property Value	% Variance (R squared)	Std Error of Estimate (SEE)	F-value	Std Error of Prediction Estimada:	Multiple Correlation	Mean Property Value	% Variance (R squared)	Std Error of Estimate (SEE)	F-value
0,17	0,99	1,56	98,61	0,12	113,40	0,28	0,97	1,44	94,47	0,14	29,92
Propiety	Nº of LV's	% Variance	SEE	SEP	Mean value	Propiety	Nº of LV's	% Variance	SEE	SEP	Mean value
AN PLS1-1	5	98,61	0,12	0,18	1,56	AN PLS1-2	4	94,47	0,21	0,27	1,44

PLS2 (AN)						PCR (AN)					
(4000-600) cm <sup>-1</sup>						(4000-600) cm <sup>-1</sup>					
LV Number	Correla. Of LV with property	Regression Coefficient	Std. Error of R.C.	t-value	Sig Lev. %	PC Number: 1	Correla. Of property vs PC	Regression Coefficient	Std. Error of R.C.	t-value	Sig Lev. %
1	0,51	0,96	0,20	4,85	0,07	1	0,51	0,88	0,20	4,43	0,13
2	0,13	1,36	0,23	5,95	0,01	2	-0,14	-1,49	0,23	-6,46	0,01
3	-0,27	-1,44	0,22	-6,57	0,01	3	0,31	1,62	0,22	7,30	0,00
4	-0,83	-3,00	0,17	-17,93	0,00	4	-0,82	-2,98	0,17	-17,95	0,00
Intercept	0,13	-0,11	0,04	-2,67	5,33	Intercept	0,13	1,61	0,04	39,08	0,00
Std Error of Prediction estimada:	Multiple Correlation	Mean Property Value	% Variance (R squared)	Std Error of Estimate (SEE)	F-value	Std Error of Prediction Estimada:	Multiple Correlation	Mean Property Value	% Variance (R squared)	Std Error of Estimate (SEE)	F-value
0,19	0,99	1,73	97,87	0,15	115,00	0,16	0,99	1,73	97,92	0,15	117,70
Propiety	Nº of LV's	% Variance	SEE	SEP	Mean value	Propiety	Nº of PC's	% Variance	SEE	SEP	Mean value
AN PLS*	4	97,87	0,15	0,20	1,73	AN PCR	4	97,92	0,15	0,17	1,73
Visc Cin 100º	2	95,18	0,13	0,17	18,71	Visc Cin 100º	1	94,74	0,13	0,25	18,71

Tabla 6.2. Modelos de predicción por PLS1, PLS2 y PCR para las dos variables/ propiedades

### 6.2.3.3 EVALUACIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS EN EL MODELO POR PLS1

Para la evaluación de los resultados de los modelos se tomará como ejemplo la metodología por PLS1-1, cuyos resultados se presentan en la Tabla 6.3

PLS1-1 (TAN)		4000-600 cm <sup>-1</sup>		TANRRV1	
LV Number	Correl. Of LV with property	Regression Coefficient	Std. Error of R.C.	t-value	Sig Lev. %
1	0,43	0,77	0,14	5,00	0,10
2	0,86	4,17	0,25	16,43	0,00
3	0,49	1,17	0,19	6,30	0,02
4	-0,16	0,82	0,19	4,37	0,24
5	-0,21	0,58	0,17	3,37	0,98
Intercept	0,15	0,06	0,03	1,70	12,78
Std Error of Prediction Estimate:	Multiple Correlation	Mean Property Value	% Variance (R squared)	Std Error of Estimate (SEE)	F-value
0,17	0,99	1,56	98,61	0,12	113,40
Propiety	Nº of LV's	% Variance	SEE	SEP	Mean value
AN PLS1-1	5	98,61	0,12	0,18	1,56

Tabla 6.3. Resultado del modelo de predicción por PLS1-1

La prueba estadística usada es una regresión lineal multivariante, la cual predice o estima relaciones entre variables. Se encontró que los resultados de predicción se ajustan a una recta y se busca establecer el número de coeficientes o variables independientes del modelo de regresión, así como el término independiente.



Se determinó, por el modelo cinco variables independientes (*LV Number*), la correlación de cada variable con la propiedad (*Correl. Of LV with property*) en este caso TAN. Es importante recordar que se refiere a la medida de intensidad de la relación entre las variables.

Dado que se está utilizando como modelo estadístico la regresión lineal, los valores absolutos van de 0 a 1. Donde 0 significa que no hay una correlación y 1 significa que tienen una completa correlación.

Sin embargo, los valores pueden oscilar entre +1 y -1, en donde la interpretación del valor absoluto obtenido sigue siendo la misma y la interpretación del signo es: + significa que la relación de las variables es positiva (cuando una aumenta, la otra también o viceversa) y el – significa que la relación es inversa (cuando una aumenta, la otra disminuye).

En este caso, se observa que las relaciones entre la mayoría de las variables es positiva, exceptuando la 4 y 5; en las cuales la relación debe ser inversa; por tanto las variables 4 y 5 disminuyen cuando las otras aumentan o viceversa. Sin embargo, también hay que tomar en cuenta que el valor de la correlación es muy pequeño, por lo que es poco probable que el efecto que ocurre se deba a dichas variables.

Los valores de las demás variables son positivos. La variable que tiene una mayor importancia es la 2, puesto que su valor de correlación es muy alto. Las variables 1, 2 y 3, son las que tienen una mayor importancia estadística (sus valores son cercanos a 1).

En cuanto a los Coeficientes de Regresión (*Regression Coefficient*), estos valores muestran el nivel de significancia (o importancia) de cada una de las variables. El valor más alto es el de la segunda variable, por ende, esta es la más importante, lo que concuerda con los valores de la columna de que le sigue.

El error estadístico de los residuos cuadrados (*Std. Error of R.C.*) muestra cuán significativa es la variación no explicada de los datos. Mientras mayor es el error, menos significativa la variable o menos fiable para explicar las variaciones que se obtuvieron en el TAN por potenciometría ASTM D664.

Los residuos cuadrados se refieren a la suma de todas las desviaciones estándar, de forma que la recta que pasa a lo largo de los puntos (datos), da como resultado el menor valor de dicha suma. De esta forma, el error obtenido es el menor posible y el valor del

error resalta si de verdad es significativo. En la tabla para PLS1-1 se observa que los valores del error son bastante bajos.

Antes de evaluar los resultados de la prueba t es importante destacar que en una regresión lineal la *hipótesis nula* es aquella en la cual el valor del coeficiente de regresión es igual a cero, lo que indica que, o no existe una relación entre las variables, o el modelo que se está aplicando no se ajusta al comportamiento de las variables. La *hipótesis alternativa* indica, por el contrario, que el comportamiento de las variables se ajusta al modelo usado y que es posible que las variables a evaluar se encuentren relacionadas de alguna manera. En estadística siempre se trabaja con base en la hipótesis nula, y dependiendo de los valores que se obtengan a partir de las pruebas estadísticas, se acepta o se rechaza la hipótesis nula, pero nunca se acepta o rechaza la hipótesis alternativa.

El valor t (*t-value*): El resultado de este valor, contribuye en la toma de decisión sobre si rechazar o aceptar la hipótesis nula. Si el valor de t es pequeño, la probabilidad de que este se encuentre en la zona de aceptación de hipótesis nula es mayor (está más cerca del promedio). Esto quiere decir, que no se observa ningún efecto fuera de lo común por parte de los datos, y por ende no hay ninguna relación entre las variables. Si el valor de t es grande o muy grande, la probabilidad de que este se encuentre en la zona de rechazo de hipótesis nula es mayor (está lejos del promedio). Esto quiere decir, que se observa un efecto fuera de lo común por parte de los datos, y por ende puede haber una relación entre las variables.

Los valores más altos de t en la tabla de PLS1-1 corresponden a las variables 1, 2 y 3; por lo que estas variables muestran que podrían ser significativos los resultados obtenidos hasta ahora, referidos a dichas variables y presentan una relación entre ellas. El valor de la variable 4, es alto, pero no demasiado, por lo que podría ponerse en duda si rechazar la hipótesis nula es un error o no. Por el valor del coeficiente de regresión explicado anteriormente, que es bastante alto y el error bajo, se podría rechazar la hipótesis nula, pues estos resultados muestran que la variación de los datos puede ser significativa. Sin embargo, con la columna siguiente se puede corroborar si los resultados son, en efecto, significativos.

Los valores del porcentaje de t (*Sig Lev. %*), muestran que tan significativo es el valor anterior de t. A pesar de que el valor t de la variable 2 es alto, su porcentaje de significancia es bajo. El valor de

significancia de las variables 4 y 5 son bastante altos, así como el del punto de intercepción, por lo que podría ser significativo; pero recordando que el valor del coeficiente del punto de intercepción es muy bajo, no deberíamos tomar ese valor como significativo. Los valores más confiables son los de las variables 4 y 5.

En cuanto al reporte general para el modelo por PLS1-1:

**Error estándar de estimación SEP (Std Error of Prediction Estimade):** Representa el error del estimador que se busca, en este caso de R (ya que es una regresión lineal). Mientras mayor sea el error, menos confiables son los resultados del estimador SEP. Mientras menor sea el error, más confiables son los resultados del estimador. En este caso el valor es bastante bajo (0,17), por lo que los resultados son bastante confiables.

**Correlación múltiple (Multiple Correlation):** Representa lo anteriormente mencionado, la magnitud de la relación entre las variables y oscila entre +1 y -1; aunque también puede dar valores mayores a 1 (en valor absoluto). En este caso el valor es bastante alto (0,99), por lo que la magnitud de la relación entre las variables es muy grande.

**Valor de la media (Mean Valor):** Muestra el valor promedio de toda la data.

**Porcentaje de varianza- R<sup>2</sup> (% Variance- R squared):** Representa el valor de significancia en porcentaje de varianza. Mientras más alta sea la varianza en este caso, más significativo es el resultado a obtener. Mientras más baja sea la varianza, menos significativo es el resultado. El valor obtenido es muy cercano a 100, por lo que su nivel de significancia es bastante alto. Es altamente probable que hayan relaciones entre las variables para un % de varianza del 98%.

**Error estándar de estimación (SEE) (Std Error of Estimate-SEE):** Mientras mayor sea este valor, menos confiable es el estimador y viceversa. El valor que se obtiene en la tabla de 0,12 es bastante bajo, por lo que puede considerarse que el estimador es confiable.

Antes de continuar es importante destacar que *los valores de F y de t* son valores que determinan cuán importante son los resultados estadísticos que se observan. Estos valores crecen o decrecen dependiendo de la varianza entre los datos. Mientras mayor sea la varianza entre o dentro de los grupos, mayor son estos valores críticos.

Esto implica, que si existe una cierta variación, se observa algún efecto que se desvía de lo normal, o bien que esta variación sigue un patrón. En el caso analizado sigue un patrón lineal.

Generalmente, cuando estos valores están el intervalo de (2,5-4,0) indican que el número de datos es lo suficientemente grande como para decir que algo está ocurriendo, puesto que se están desviando de la media conocida. Por tanto, posiblemente se observe alguna respuesta debido a otros factores tales como contaminantes en el aceite.

Es común hoy en día, que no se mencione en los manuales de sistemas de regresiones lineales multivariadas, la importancia de las hipótesis, ya que eso suele estar implícito. Cada vez que se aplica una prueba estadística a un grupo de datos, se quiere demostrar si se cumple o no una hipótesis. La hipótesis es un planteamiento que se hace sobre si hay alguna variación de la data con respecto a la media conocida (es decir, si los factores añadidos producen alguna variación fuera de lo común).

Para el modelo de regresión lineal, la hipótesis es si R cuadrado es igual a cero (hipótesis nula). Las hipótesis en los modelos estadísticos vienen en pares; por tanto, tenemos la hipótesis nula (que se llama así porque implica que no se observa algún efecto o variación fuera de lo común en la data), y la hipótesis alternativa (cuando ocurre algún efecto o variación fuera de lo común en la data), siendo estas las dos opciones posibles que pueden ocurrir en el estudio.

Esto es debido a que no puede afirmarse una verdad absoluta sobre lo que está midiendo, por lo que puede caerse en un grave error al decir que los efectos que se están observando se deben en un 100% al experimento (existen muchos otros factores que pueden influenciar en la variación de los datos aparte de los factores de estudio). Por ende, siempre se acepta o se rechaza la hipótesis nula, nunca la hipótesis alternativa.

Cuando R cuadrado está cercana a cero, es debido a que la dispersión de los datos no sigue un patrón lineal, por lo que, o los datos no se desvían de la media (no se observa nada fuera de lo común), o bien el modelo desarrollado no es adecuado para el tipo de datos.

Si el R cuadrado es cercano a uno, se observa que los datos siguen un patrón lineal, por lo que se ajusta al modelo que se aplica, y además al parecer hasta se puede rechazar la hipótesis nula, puesto que algo ocurre en la data que produce que se aleje de la media y no son datos que simplemente están variando fuertemente al azar.

El *Valor F* es el valor de uno de los estimadores que permite elegir rechazar o aceptar la hipótesis nula. Al igual que el valor *t*, mientras más alto sea, mayor probabilidad existe de se esté en la zona de rechazo de la hipótesis nula. En la tabla se observa que el valor es muy grande al compararlo con los valores *F* del modelo por PLS1-2. Por ende, rechazamos la hipótesis nula, lo cual significa que al parecer hay una relación entre las variables que se están evaluando.

La Figura 6.23 es una representación gráfica de los resultados obtenidos en la regresión lineal aplicada por el modelo por PLS1-1 correspondiente a la Tabla 6.4. La variable usada para observar si existe una relación entre ellas fue el TAN medido potenciométricamente por ASTM D664.

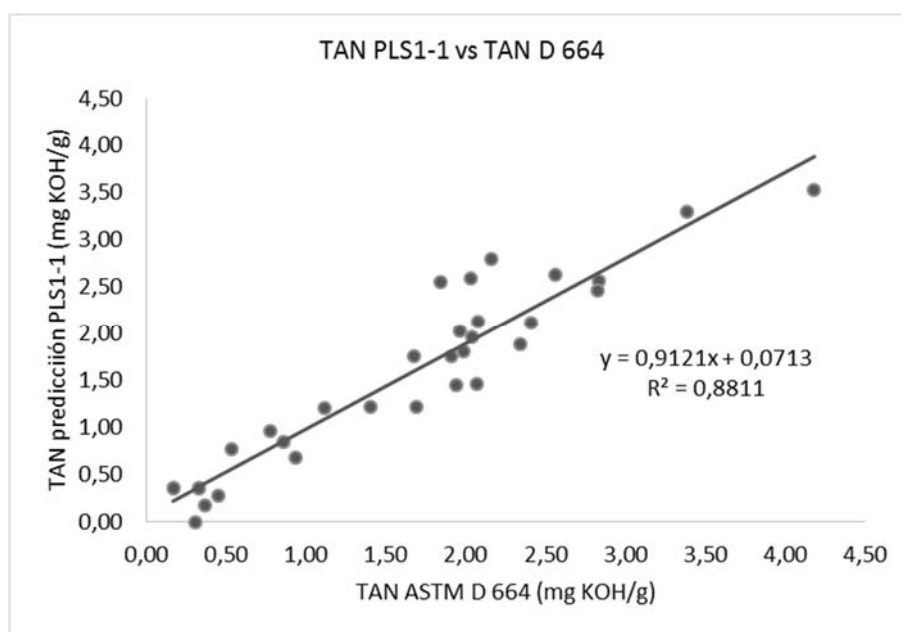


Figura 6.23. Resultados de correlación entre los valores de predicción del TAN por PLS1-1 en función del TAN por ASTM D664 (ASTM International, 2014)

CAPÍTULO 6

Sample Name	TAN M Distance	TAN Residual Ratio	TAN (mgKOH/g) PLS1-1	TAN (mgKOH/g) ASTM
ACUS191	0,34897	0,33537	2,16	2,80
ACUS192	0,34075	0,46403	1,94	1,44
ACUS195	0,64052	0,71920	2,07	2,13
ACUS197	0,59518	0,09128	0,17	0,36
ACUS198	0,57015	0,90943	0,45	0,28
ACUS199	0,46986	0,11311	0,33	0,36
ACUS203	0,22181	0,37124	1,67	1,76
ACUS205	0,43680	0,99837	1,85	2,55
ACUS207	0,27907	0,27896	0,93	0,67
ACUS215	0,22204	0,33446	1,98	1,80
ACUS216	0,50868	0,69039	2,56	2,63
ACUS224	0,27233	0,05218	2,83	2,56
ACUS225	0,56489	0,37119	0,37	0,18
ACUS226	0,17055	1,39610	2,04	1,96
ACUS227	0,16836	1,58510	2,07	1,46
ACUS229	0,10675	0,31761	1,69	1,21
ACUS230	0,10215	0,44933	1,96	2,02
ACUS231	1,10110	0,92983	4,18	3,53
ACUS233	0,34569	0,10707	1,12	1,20
ACUS239	0,12289	0,36096	2,03	2,59
ACUS245	0,72781	1,30810	3,38	3,30
ACUS246	1,01500	2,78610	0,53	0,77
ACUS247	0,34924	2,42600	1,40	1,22

ACUS250	0,44761	0,13224	2,82	2,46
ACUS251	0,20756	0,55429	2,34	1,88
ACUS252	0,29278	0,62307	2,41	2,11
ACUS256	0,59691	0,77202	0,85	0,84
ACUS257	0,63509	2,13220	0,77	0,96
ACUS258	0,23957	0,52219	1,91	1,76
ACUS259	1,04790	1,02520	0,31	0,00

Tabla 6.4. Resultados obtenidos en la regresión lineal aplicada por el modelo por PLS1-1

Los puntos siguen una tendencia con forma de recta positiva lineal. A pesar de que existe una cierta dispersión entre los puntos, posiblemente debidas a errores experimentales, la tendencia sigue siendo obvia.

Junto con el gráfico, se dispone del valor de  $R^2$ , que es el estadístico que nos proporciona el nivel de significancia de la gráfica y la ecuación que describe dicha gráfica. Por medio de  $R^2$  se establece la significancia del error (analizando el valor del término independiente) y el valor de importancia de la variable X.

El valor obtenido (0,88) es alto; lo cual es muy significativo, ya que indica que el aumento de una de las variables puede deberse a la presencia de la otra (puede existir una relación entre dichas variables). El valor independiente es bajo (0,0713), por ende el valor de significancia del error es muy bajo y el valor de importancia de la variable X es significativo. Su valor de importancia es bastante alto si se compara con el valor de la magnitud del valor del error. Por tanto, los resultados obtenidos son significativos y es probable que exista una relación entre las variables a evaluar.

Es importante recordar que los modelos PLS1-1, PLS1-2, PLS2 y PCR son métodos estadísticos de ordenación que permiten tomar una gran cantidad de datos pertenecientes a muchas variables y arreglarlos en dos dimensiones, de forma de observar las características más relevantes. Esto es porque, al haber un gran número de variables, no pueden plasmarse todas las dimensiones a las que pertenece cada variable, o sería muy complicado compararlas. PCR toma las variables con características más

relevantes o de mayor importancia estadística, y las plasma como componentes fáciles de visualizar en dos dimensiones. PLS2 funciona de manera similar a PCR, y PLS1 evalúa cada dato por separado, sumándole o restándole importancia.

Al comparar los resultados obtenidos por los distintos métodos, se deben tomar en cuenta los errores y F, y la varianza (o R) que son los datos de mayor importancia estadística; siendo el método más preciso aquel que aporte un mayor R con el menor error y F mayor.

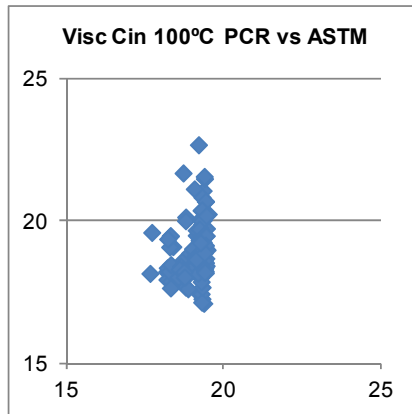
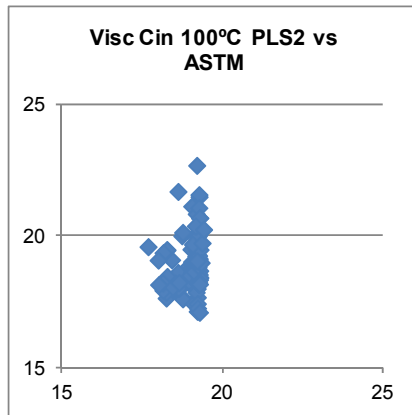
En este caso PLS1, en comparación con el resto, aporta un mayor R (ó % de varianza) con un menor error, lo que implica que los datos siguen un modelo de regresión lineal de una forma bastante fiel. Además el error no explicado que se puede cometer a la hora de llevar a cabo dicho estudio (que puede ser debido a la toma de datos o a un error experimental o de otro tipo), es muy bajo; por lo que los resultados obtenidos son bastante confiables.

A pesar de que el modelo por PLS1-2 en el cual se toma parte del espectro presenta un valor de  $R^2$  superior, sus valores t son superiores y su F inferiores a los obtenidos por PLS1-1. En consecuencia, la construcción del modelo de calibración y de predicción por PLS1 incluye todo el espectro de los aceites desde  $4000\text{ cm}^{-1}$ .



### Cálculo de la viscosidad cinemática a 100°C.

Los resultados obtenidos de la viscosidad cinemática con los métodos de validación cruzada (full-cross), se obtuvieron correlaciones con varianzas superiores al 82% para el 41,35% de las muestras al utilizar el modelo por PLS2. Con el resto de los modelos fue inferior. La mayoría de los aceites analizados presentaban viscosidades cinemáticas a 100°C dentro de los límites de la repetibilidad/ reproducibilidad del método ASTM, como se observa en la Figura 6.24.



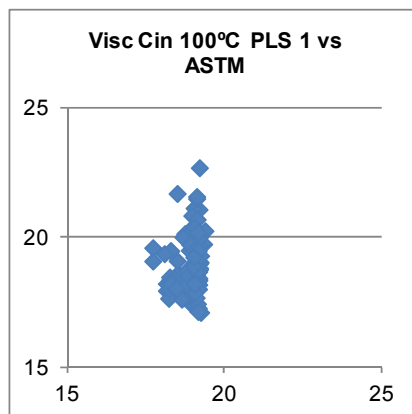


Figura 6.24. Valores de Viscosidad Cinemática estimada por los modelos vs Experimentales ASTM D664

#### 6.2.4 CONCLUSIONES DEL ANÁLISIS MEDIANTE FTIR DE ACEITES MINERALES USADOS

Las correlaciones entre los resultados de acidez TAN por los métodos de predicción por PLS1 y los obtenidos por el método tradicional de la ASTM D664, demuestran la potencialidad de la espectroscopia infrarrojo en el análisis, sobre todo en la evaluación de aceites que no disponen de aditivos antioxidantes, sujetos a procesos de degradación térmica y de oxidación. En estos casos se requiere disponer de espectros en unidades de Absorbancia, con un alto número de variables independientes a intervalos de números de onda de al menos  $2 \text{ cm}^{-1}$ .

Para la estimación de las viscosidades cinemáticas a  $100^\circ\text{C}$ , si bien los modelos lograron predecir la viscosidad para 88 muestras bajo estudio, no fue posible validarlas en su totalidad. El 41,35% de las muestras presentó una correlación lineal por Mínimos Cuadrados Parciales PLS2, y solo el 25,6% de ellas, por Regresión de Componentes Principales PCR.

La dificultad para validar los resultados por predicción puede atribuirse al gran número de reacciones químicas asociadas a los procesos de polimerización, con señales espectrales en regiones espectrales similares a las absorciones provenientes de la oxidación del aceite. La presencia de combustible como contaminante en el aceite disminuye la viscosidad cinemática, en tanto que la presencia

de agua en suspensión la incrementa. Por esta razón, los valores de predicción se pueden presentar por exceso o por defecto de los obtenidos experimentalmente.

En este trabajo se justifica la conveniencia de aplicar técnicas multivariantes para la monitorización de los parámetros que determinan la vida útil de los aceites en servicio de motores de aviación. Esto permite valorar la potencial contribución a las técnicas de mantenimiento predictivo, de la evaluación de los lubricantes por espectroscopia infrarroja.

Se identifica la dificultad del análisis con cada muestra, derivada de la variabilidad de las reacciones químicas involucradas y de la carencia de aditivos que puedan asociarse a cada parámetro en los espectros de infrarrojo.

Por estas razones se llevó a cabo un diseño experimental de envejecimiento controlado a escala de laboratorio, a dos temperaturas propias de operación: a 220°C, temperatura a la cual está expuesto el lubricante en la zona de cilindros, anillos (segmentos) y pistones, y a 120°C, temperatura a la cual están sujetos el resto de los componentes de los motores. Este experimento se diseña con el fin de validar los resultados de acidez de los modelos propuestos, sobre aceites sometidos a degradación térmica superior a la de las muestras utilizadas en la calibración.

### **6.3 EVALUACIÓN DE RESULTADOS DE ENVEJECIMIENTO DE ACEITES MINERALES EN AVIACIÓN, BAJO CONDICIONES CONTROLADAS**

Este trabajo tiene por finalidad evaluar los procesos de degradación térmica que puedan presentarse en aceites minerales vírgenes, bajo condiciones controladas a escala de laboratorio. Esto con el fin de valorar la validez de los modelos de predicción multivariantes obtenidos sobre una data de muestras de aceites en servicio, que se presentaron anteriormente.

Se trata de determinar si los aceites usados en la validación se encontraban influenciados por resultados de Número de Acidez fuera del rango de calibración o que estuvieran presentes especies ácidas tales como ácidos fuertes del tipo nítrico o sulfúrico. Este

tipo de ácidos contribuyen en la determinación potenciométrica de la acidez, pero no aporta señales espectrales.

Se cuenta con herramientas estadísticas incluidas en el software Quant+ para determinar la similitud entre una muestra desconocida y muestras conocidas, a través de la evaluación de la Distancia M (distancia de Mahalanobis), así como de rangos residuales (Residual Ratio), cuyos valores indican que el espectro de una muestra contiene características no modeladas en el conjunto de calibración. Los valores máximos de la Distancia M y del error residual según este software son aquellos superiores a 3 y a 1 respectivamente.

En cuanto a las muestras utilizadas para la validación del estudio con altos números de M - Distancia M, y de Error Residual indican que algunas de las muestras contenían información espectral no modelada por el conjunto de calibración, es decir pueden contener señales o bandas adicionales. Esta situación no es inesperada, ya que se trata de muestras de aceites en servicio y que presentan contaminantes externos propios de la operación (humedad, hollín, gasolina, entre otros).

Los resultados por predicción fueron válidos sólo para el rango cubierto por el conjunto de calibración. Los resultados de Número de Acidez por defecto o por exceso deben ser tratados con precaución, y muy probablemente deberían ser incorporados a una nueva y más amplia gama de resultados para superar las restricciones de los modelos y mejorar la fiabilidad de los mismos.

Por estas razones, se decidió exponer el aceite virgen AESW100 a un tratamiento de envejecimiento térmico en el cual solo estuvieran presentes procesos de degradación térmica y de oxidación, sin contaminantes propios de la operación y con grados de acidez superiores a los utilizados en los modelos de predicción obtenidos en las pruebas anteriores.

### **6.3.1 ANTECEDENTES**

Leal et al. (2013) desarrollaron un estudio sobre un grupo de muestras seleccionadas de lubricantes en servicio de motores marca Teledyne Continental Motors (TCM), con aceites minerales AeroShell W100 (con aditivos dispersante sin cenizas) cuyos tiempos de operación eran cercanos a las 1200 horas. Se analizaron aceites con

50 horas que presentaban ciertos niveles de contaminación con combustible (AVGAS 100-130), humedad, hollín, y niveles de oxidación/nitración, ya que se trataba de muestras reales de aeronaves en operación frecuente. Se aplicaron modelos de predicción multivariante por PLS y PCR, a fin de estimar los Números de Acidez (TAN) y compararlos con los obtenidos por el método tradicional de ASTM D664.

Las correlaciones entre los resultados de acidez AN por los métodos de predicción por PLS1 y los obtenidos por el método tradicional de la ASTM D664, demostraron la potencialidad de la espectroscopia infrarroja como técnica de identificación de procesos de degradación térmica y de oxidación, en lubricantes que no disponen de aditivos antioxidantes. Se llevó a cabo la monitorización de los parámetros que determinan la vida útil de los aceites en servicio de motores de aviación, usando esta técnica para valorar su potencial contribución al mantenimiento predictivo, mediante la evaluación de sus lubricantes por espectroscopia infrarroja. Se evidenció la dificultad del análisis con cada muestra, derivada de la variabilidad de las reacciones químicas involucradas y de la carencia de aditivos que puedan asociarse a cada parámetro en los espectros de infrarrojo, razón por la cual se llevó a cabo un diseño experimental de envejecimiento controlado en el laboratorio, para validar los modelos de predicción sobre aceites sin uso, sometidos a envejecimiento.

### **6.3.2 TRABAJO EXPERIMENTAL**

#### **6.3.2.1 MATERIALES. PROPUESTA METODOLÓGICA DE MEDICIÓN**

Se analizaron las muestras de aceite por el método convencional ASTM D664-11a "Standard test method for Acid Number of petroleum products by Potentiometric Titration", determinando su acidez por titulación del aceite con hidróxido de potasio (KOH).

Paralelamente, se registraron los espectros infrarrojos utilizando un espectrómetro marca Perkin & Elmer modelo Spectrum 100 en un rango espectral de  $4000-500\text{ cm}^{-1}$ , con una resolución de  $1\text{ cm}^{-1}$  y 16 escaneos o barridos por muestra, con 3850 puntos por espectro. Se utilizaron celdas de transmisión de Selenuro de Zinc (ZnS) de paso óptico igual a 0,1 mm (100 micrómetros). Los análisis se realizaron

en el laboratorio de la Universidad Metropolitana (UNIMET). Se estimaron las áreas de oxidación según la norma ASTM E2412, la cual es la base de las siguientes normas, ASTM D7418-07, "Standard practice for set-up and operation of Fourier Transform Infrared", la ASTM D7414-09, "Test method for condition monitoring of oxidation in in-service petroleum and hydrocarbon based lubricants by trend analysis using Fourier Transform Infrared \_FTIR \_ Spectrometry," y la nueva norma ASTM D7889-13 "Standard test method for field determination of in-service fluid properties using IR Spectroscopy", que es utilizada en el espectrómetro marca Spectro modelo FluidScan Q1000 en un rango espectral similar. Este espectrómetro utiliza celdas de reflexión múltiple atenuada (ATR) de selenuro de zinc (ZnS) con una resolución de 2 cm<sup>-1</sup>, basado en el método de área de pico (PA) por aumento de la superficie en unidades de Ab/ 0,1 mm de las áreas en los intervalos de 1800-1670 cm<sup>-1</sup> menos el área de la línea base en la región espectral de 1815-1805 cm<sup>-1</sup>.

Cabe destacar que la correlación entre los resultados de oxidación en Ab/0,1 mm de ambas prácticas estándar (ASTM E2412 y ASTM D7889) es de 0,9757 según se muestra en la Figura 6.25, tomada de la propuesta presentada a ASTM previa a la aprobación de la nueva práctica estándar ASTM D7889-13.

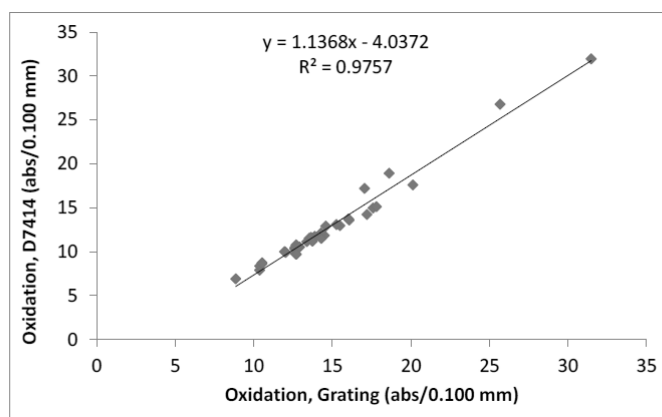


Figura 6.25. Correlación de áreas de picos (PAI) entre los resultados de la norma ASTM E2412 y la ASTM D7889.

### 6.3.2.2 PROCEDIMIENTO

Para lograr el envejecimiento acelerado, se diseñó un sistema de ensayo en Erlenmeyer con tapas de vidrio esmeriladas, de 100 ml conteniendo 50 ml de aceite virgen. Se seleccionaron dos temperaturas para la degradación térmica controlada, 120°C y 220°C.

Se seleccionó 220°C como la temperatura de degradación, ya que en los sistemas de lubricación de motores de combustión interna, la temperatura extrema en la zona de la cámara de combustión (paredes de cilindros/anillos/pistones) es de este orden. Por su parte, se escogió 120°C ya que es la temperatura promedio dentro del sistema de lubricación antes de regresar al sumidero o tanque de aceite.

Los sets de probetas a 120°C se prepararon utilizando el aceite virgen así como el mismo aceite con un 5% Volumen/volumen de agua. A 220°C solo se envejecieron los aceites vírgenes.

Los envejecimientos se llevaron a cabo en baños térmicos controlados a  $(120,0 \pm 0,1)$  °C y a  $(220,0 \pm 0,1)$  °C, colocando 12 probetas por cada medida para poder realizar los análisis de acidez por la norma ASTM D664.

### 6.3.2.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### Degradación térmica a 120°C:

Las probetas fueron incubadas durante un periodo de 1218 horas (Tabla 6.5), analizando el Número de Acidez (TAN) y sus espectros infrarrojos; con estos últimos valores, se determinó el área de pico de la zona espectral asociada a procesos de oxidación según la norma ASTM E2412. Se corrieron los espectros en los modelos desarrollados anteriormente. Se identificaron las muestras de las probetas como M1 (aceite AESW100) y M2 (aceite AESW100+ 5% de humedad).

AESW100	AESW100 + 5% agua	Tiempo de envejecimiento (h)
M_T0_120	M_T0_120	0
M1_T1_120	M2_T1_120	18
M1_T2_120	M2_T2_120	42
M1_T3_120	M2_T3_120	138
M1_T4_120	M2_T4_120	282
M1_T5_120	M2_T5_120	426
M1_T6_120	M2_T6_120	546
M1_T7_120	M2_T7_120	714
M1_T8_120	M2_T8_120	1218

Tabla 6.5. Tiempos de envejecimiento de las probetas AESW100 a 120°C

Se normalizaron los espectros según la metodología descrita en el apartado 6.2 y se registraron los espectros infrarrojos normalizados para cada set de probetas, según se muestran en las Figuras 6.25 y 6.26.

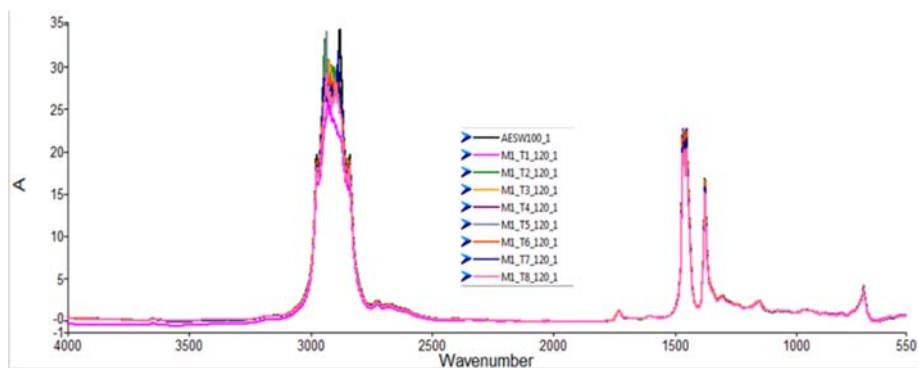


Figura 6.26. Espectros en Absorbancia (Ab) de las probetas M1 (AESW100) a 120°C.



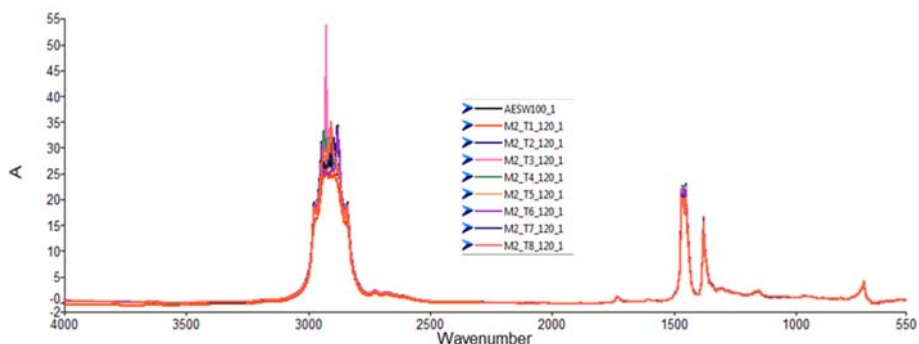


Figura 6.27. Espectros en Absorbancia (Ab) de las probetas M2 (AESW100 + 5% de gua) a 120°C.

Se evaluaron los espectros individuales y se determinaron las áreas de picos (PAI) en los intervalos espectrales de 1800-1670  $\text{cm}^{-1}$  para cada muestra de cada set de probetas. Al evaluar por diferencia con el aceite virgen AESW100 sin uso, cada muestra de cada set, se determinó que no se produjeron cambios apreciables en 1218 horas de envejecimiento a 120°C con y sin agua, según se muestra en la Figura 6.28.

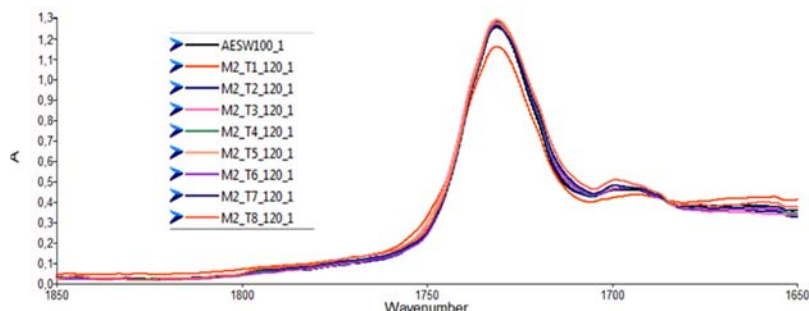
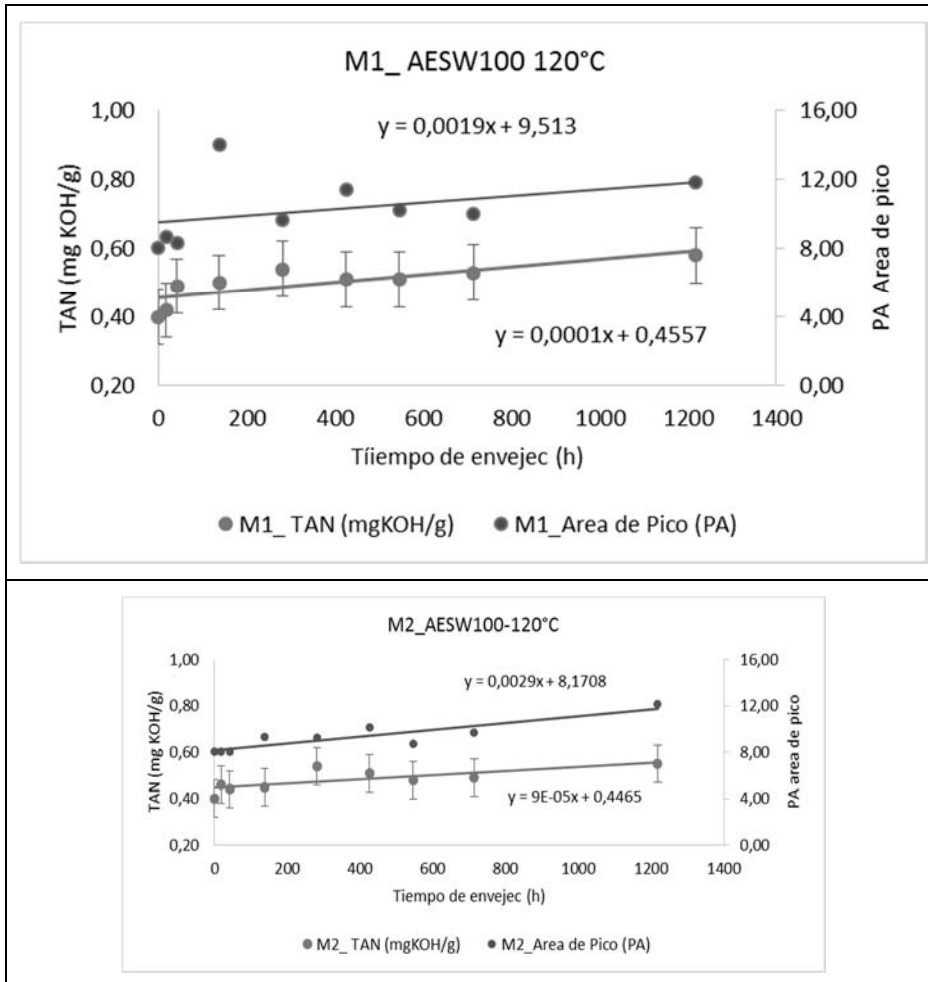


Figura 6.28. Espectros de las probetas M2 con región espectral ampliada de 1850- 1650  $\text{cm}^{-1}$

Se determinaron las áreas de los picos (PA) de oxidación, según la metodología propuesta en el apartado 6.3.2.1, basada en la guía práctica ASTM E2412-10 y se correlacionaron con los resultados del

Número de Acidez (TAN) determinados por la ASTM D664. Se encontró que las áreas de picos obtenidas según la metodología se correlacionan con los resultados de TAN obtenidos, como se muestra en las Figuras 6.29 a y b, de los cuales se deduce que durante las 1218 horas de envejecimiento a 120°C, el aceite no tuvo una oxidación significativa y, en consecuencia, las ecuaciones determinan líneas de pendiente cercanas a cero.



Figuras 6.29 a y b. Gráficas de tendencias para M1 y M2, de TAN y de Área de Pico (PAI) en función de los tiempos de envejecimiento a 120°C

Se confirmó que la presencia de humedad en el set de probetas M2 no afecta los resultados, realizando una sustracción pareada de los espectros al mismo tiempo de incubación como se muestra a la temperatura T5 correspondiente a 426 horas. No se encontraron diferencias evidentes entre ambos espectros, como se muestra en la Figura 6.30.

Se aplicaron los modelos de predicción obtenidos en la sección 6.2, a fin de evaluar si los resultados mostraban tendencias similares a las registradas por potenciometría.

Estos resultados se muestran en la Tabla 6.6 y las Figuras 6.31 y 6.32.

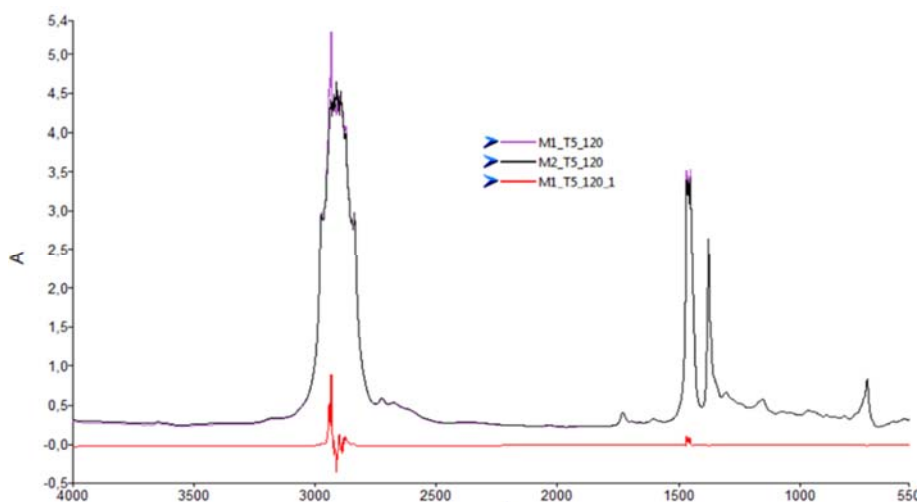


Figura 6.30. Espectros de M1 y M2 a T5 y del espectro diferencia entre M1 y M2.

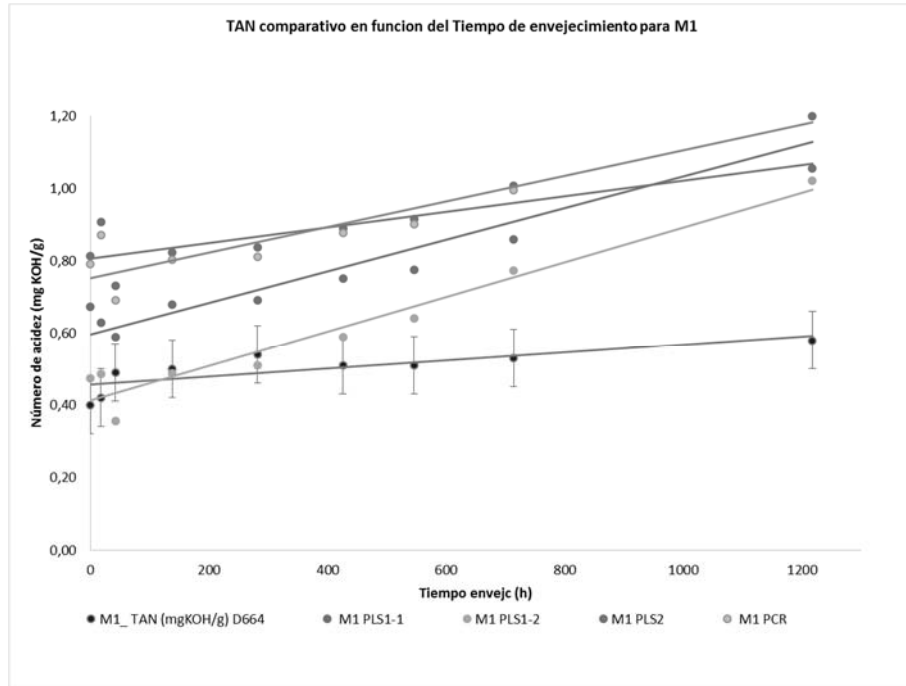


Figura 6.31. Tendencias del TAN en función del tiempo de envejecimiento para M1.

Codificación	Tiempo envejec (h)	M1_ TAN (mgKOH/g) D664	M1 PLS1-1	M1 PLS1-2	M1 PLS2	M1 PCR
M1_T0_120	0	0,40	0,67	0,47	0,81	0,79
M1_T1_120	18	0,42	0,63	0,49	0,91	0,87
M1_T2_120	42	0,49	0,59	0,36	0,73	0,69
M1_T3_120	138	0,50	0,68	0,49	0,82	0,80
M1_T4_120	282	0,54	0,69	0,51	0,84	0,81
M1_T5_120	426	0,51	0,75	0,59	0,89	0,88
M1_T6_120	546	0,51	0,77	0,64	0,92	0,90
M1_T7_120	714	0,53	0,86	0,77	1,01	0,99
M1_T8_120	1218	0,58	1,20	1,02	1,05	1,23
Codificación	Tiempo envejec (h)	M2_ TAN (mgKOH/g) D664	M2 PLS1-1	M2 PLS1-2	M2 PLS2	M2 PCR
M2_T0_120	0	0,40	0,67	0,47	0,81	0,79
M2_T1_120	18	0,46	0,72	0,56	0,99	0,99
M2_T2_120	42	0,44	0,57	0,33	0,71	0,67
M2_T3_120	138	0,45	0,60	0,39	0,75	0,71
M2_T4_120	282	0,54	0,66	0,47	0,81	0,79
M2_T5_120	426	0,51	0,70	0,51	0,82	0,81
M2_T6_120	546	0,48	0,74	0,59	0,87	0,86
M2_T7_120	714	0,49	0,84	0,75	0,99	0,99
M2_T8_120	1218	0,55	1,14	0,96	1,00	1,16

Tabla 6.6. Resultados de la predicción de TAN por los modelos

Los valores de TAN obtenidos por potenciometría fueron inferiores a la unidad, encontrándose que en todos los modelos la tendencia en los valores de predicción del TAN se incrementó a menos de 1,23 mg KOH/g para 1200 horas de envejecimiento, tanto para el aceite virgen como para el mismo con humedad, con tendencias similares en función del tiempo de envejecimiento.

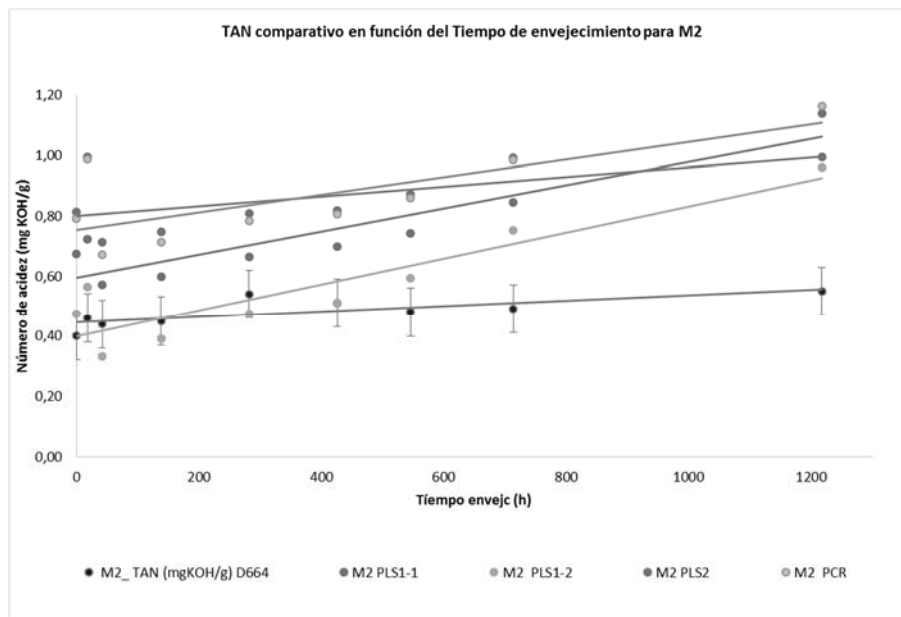


Figura 6.32. Tendencias del TAN en función del tiempo de envejecimiento para M2

La determinación del Número Ácido Total (TAN) por potenciometría permite conocer la concentración de especies ácidas totales presentes en el aceite, independientemente de que se traten de ácidos fuertes o débiles. Estos últimos están asociados a la región espectral correspondiente a los ácidos carboxílicos, vibración tensional del C=O: ( $1730-1700\text{ cm}^{-1}$ ), Vibración tensional del C-O: ( $1320-1200\text{ cm}^{-1}$ ), y vibración de balanceo en los alrededores de  $900\text{ cm}^{-1}$ , en tanto los modelos de predicción utilizan todo o parte de los espectros infrarrojos por lo que la medición de TAN está influenciada por las regiones espectrales y no por solamente la presencia de hidrógenos acídicos.

El lubricante bajo estudio AESW100 no dispone de aditivos antioxidantes y no se encontraron cambios significativos en el Número de Acidez (TAN), bajo la temperatura promedio de circulación del aceite en condiciones controladas, en las cuales no están presentes gases de combustión blow-by. Este resultado sugiere gran estabilidad térmica de los aceites básicos a temperaturas inferiores a  $120^{\circ}\text{C}$ .

**Degradación térmica a 220°C:**

Las muestras fueron degradadas térmicamente por un periodo de 272 horas y analizadas según procedimientos previamente descritos, sellando herméticamente las probetas para evitar la evaporación del aceite virgen, así como de los compuestos intermedios que pudieran producirse durante los ensayos.

I.D. Muestra AESW	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10
Tiempo de envejecimiento (h)	15	30	45	60	75	95	140	152	176	272

Tabla 6.7. Tiempos de análisis empleados en el envejecimiento de las probetas a 220°C

**6.3.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

Se evaluaron los TAN potenciométricamente por la norma ASTM D664; cabe destacar que para intervalo de T6 a T7 correspondiente al intervalo de 95-140 horas del aceite sometido a envejecimiento a 220°C, (Tabla 6.8) se registraron TAN superiores a los límites preestablecidos por el fabricante respecto al tiempo máximo para el cambio, según se muestra en la tabla y se detectaron descensos de la acidez en la etapa intermedia (60 horas) atribuibles a la formación de alcoholes en la etapa de ramificación vía radicales libres. (Figura 6.33).

Tiempo de envejecimiento horas)	TAN $\pm$ 0,08 (mgKOH/g) ASTM D664
0	0,03
15	0,60
30	1,20
45	1,39
60	1,26
75	1,41

95	1,87
140	3,08
152	3,37
176	3,55
272	3,87

Tabla 6.8. Resultados del Número Acido (TAN) potenciométrico para las probetas a 220°C

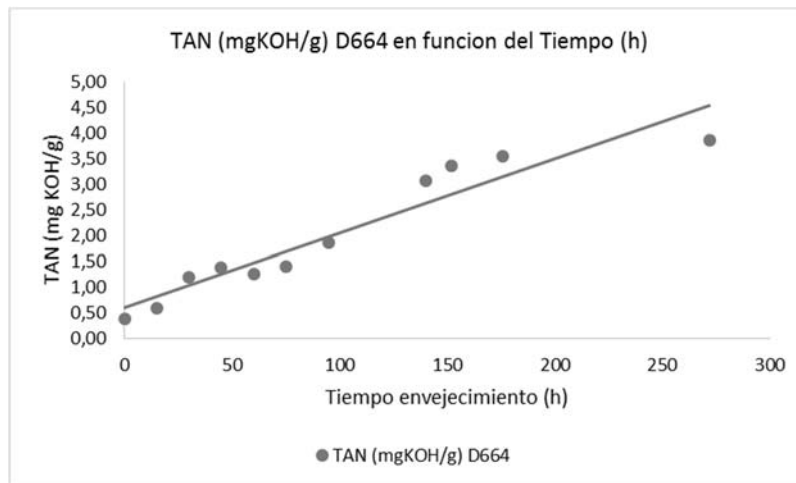


Figura 6.33. Gráfico de tendencias de TAN ASTM D664 en función del tiempo de envejecimiento

Se registraron los espectros de las probetas sometidas a envejecimiento por porcentaje de Transmitancia (%T) y por Absorbancia (Ab), los cuales fueron normalizados según la metodología establecida en la sección 6.2. Los resultados se muestran en las Figuras 6.34 y 6.35, para la region espectral de (4000-450)  $\text{cm}^{-1}$ .



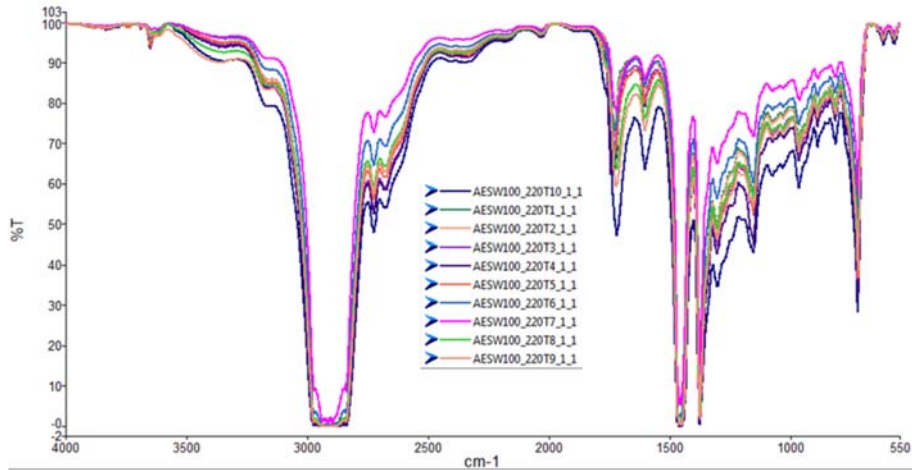


Figura 6.34. Espectros en unidades de % de Transmitancia (%T) de las probetas de aceite mineral AESW- 100 sometidas a envejecimiento a 220°C.

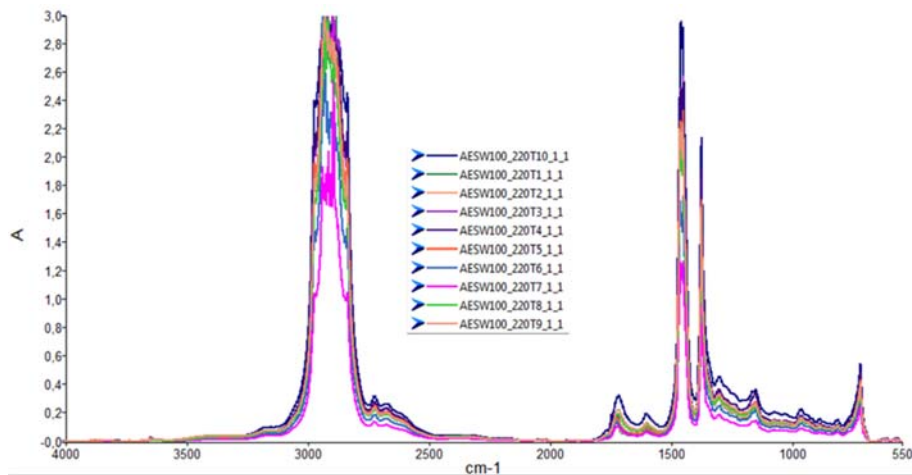


Figura 6.35. Espectros en unidades de Absorbancia (Abs) de las probetas de aceite mineral AESW- 100 sometidas a envejecimiento a 220°C.

Se observan diferencias en los espectros, especialmente en la región  $1800-1600\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a la región espectral para la detección de la oxidación (Figura 6.36).

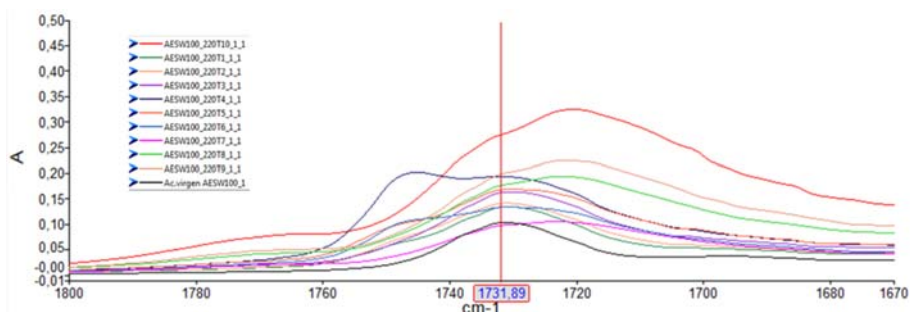


Figura 6.36. Espectros IR en Ab en el rango para la detección de oxidación 1800-1670  $\text{cm}^{-1}$ .

Como se puede observar, el pico inicial a  $1731,89 \text{ cm}^{-1}$  presente en el aceite a tiempo cero (0) horas, se incrementa gradualmente a picos de mayor intensidad, desplazándose hasta un máximo a T 10 a  $1721,42 \text{ cm}^{-1}$ , lo cual es consecuencia directa de la degradación térmica. Esto sugiere que durante el estrés térmico la frecuencia de vibración tensional del carbonilo estuvo influenciada por los grupos funcionales a él por la formación de compuestos intermedios, desde hidroperóxidos, ésteres, aldehídos, cetonas, hasta llegar a ácidos carboxílicos, cuyas frecuencias de vibración están señaladas en el capítulo 4. Se observa incremento de un pico en el intervalo de  $1760\text{-}1740 \text{ cm}^{-1}$  con un máximo a T4 correspondiendo a las 60 horas de envejecimiento, señal espectral a  $1747,26 \text{ cm}^{-1}$  que comienza a decrecer progresivamente hasta desaparecer, incrementándose la señal a las frecuencias inferiores ( $1720 \text{ cm}^{-1}$ ), bajo los efectos de la degradación térmica, como lo señala Macian et al. (2012), por formación de ésteres intermedios hasta llegar a ácidos carboxílicos.

De la Figura 6.36, se calcularon las áreas de picos (PAI) aplicando la norma ASTM E2412 y se determinó que la evolución del nivel de oxidación es función exponencial del tiempo de degradación térmica, como se muestra en la Figura 6.37 en concordancia con Macian et al. (2012).

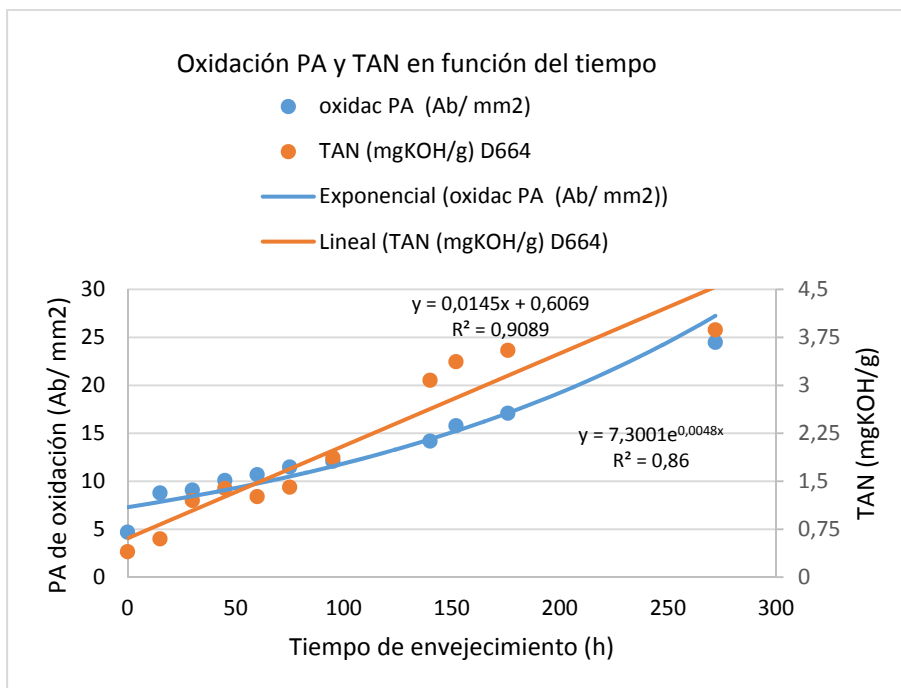


Figura 6.37. Picos de área de oxidación (Ab/ mm<sup>2</sup>) y TAN D664 (mgKOH/g) en función del tiempo de envejecimiento (h).

Al correlacionar las áreas de los picos de oxidación PAI, según la guía práctica de ASTM E2412, con los resultados de TAN potenciométrico, se encontró una buena correlación (varianza de 84,33%) según se muestra en la Figura 6.38, aunque se evidencia que el valor extremo a T10 cercano a un TAN de 4 mg KOH/g, la altura de pico es superior a la esperada, posiblemente por la presencia de compuestos no acídicos, aunque con enlaces carboxílicos tales como aldehídos, cetonas, ésteres y lactonas, entre otros.

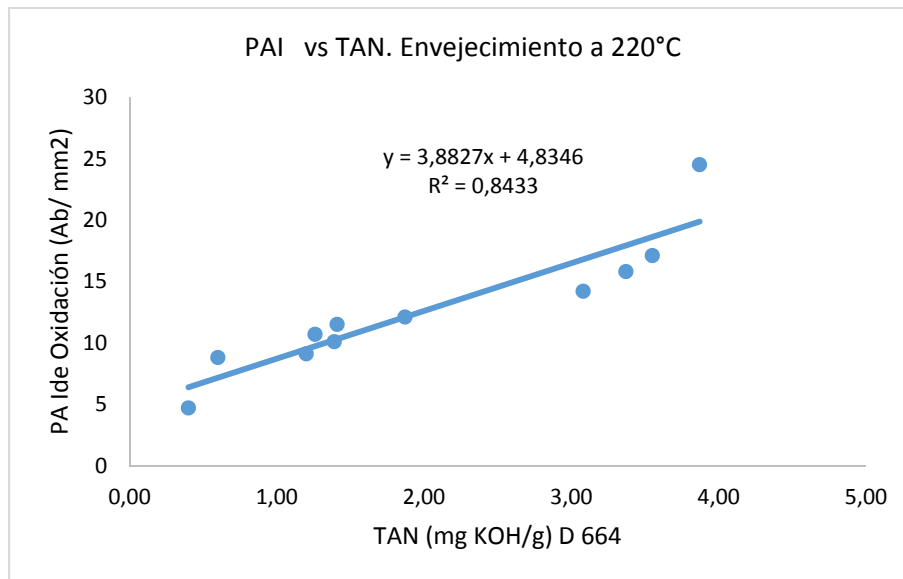


Figura 6.38. Picos de áreas de oxidación (PAI) en función del TAN (D664) en envejecimiento a 220°C.

Se determinaron los Números de Acidez (TAN), utilizando los modelos obtenidos sobre muestras de aceites usados de la sección 6.2, según se muestra en la Tabla 6.9.

Sample Name	Time sample	TAN (mgKOH/g) PLS1-2	TAN (mgKOH/g) PLS1-1	TAN (mgKOH/g) PLS2	TAN (mgKOH/g) PCR	TAN (mgKOH/g) D664	oxidac (Ab/mm2)
T0	0	0,58	0,31	0,72	0,67	0,40	4,7
T1	15	0,67	0,82	0,99	0,99	0,60	8,8
T2	30	0,86	0,98	1,12	1,14	1,20	9,1
T3	45	0,97	1,07	1,21	1,22	1,39	10,1
T4	60	1,38	1,39	1,49	1,57	1,26	10,7
T5	75	1,66	1,58	1,73	1,76	1,41	11,5
T6	95	1,87	1,73	1,89	1,94	1,87	12,1
T7	140	2,73	2,43	2,52	2,56	3,08	14,2
T8	152	3,56	3,03	3,32	3,41	3,37	15,8
T9	176	4,00	3,44	3,59	3,72	3,55	17,1
T10	272	4,41	3,70	3,87	3,96	3,87	24,5

Tabla 6.9. Determinación de TAN por los modelos de predicción para aceite AESW100 a 220°C.

Se graficaron los resultados de TAN de predicción en función del TAN potenciométrico, según la Figura 6.39, encontrando que todos los modelos por PLS1 presentan un % de varianza superior al 95%.

Al correlacionar los resultados obtenidos por predicción por PLS2 y PCR se obtuvieron correlaciones similares como se muestra en la Figura 6.40

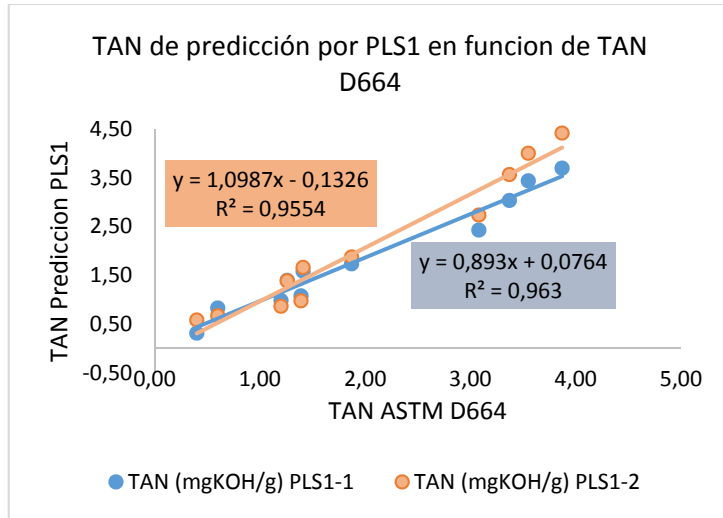


Figura 6.39. TAN de predicción por PLS1 en función del TAN potenciométrico por D664.

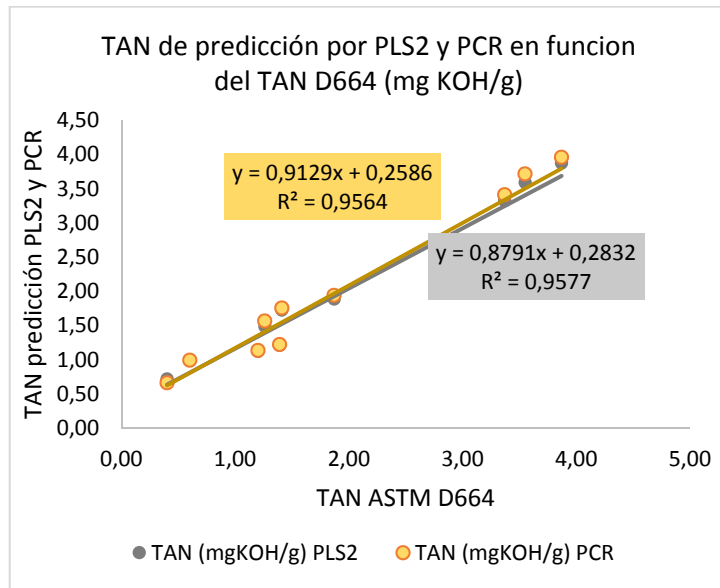


Figura 6.40. TAN de predicción por PLS2 y PCR en función del TAN potenciométrico por D664.

## CAPÍTULO 6

Los resultados obtenidos por predicción sobre aceites envejecidos parecen sugerir que en los aceites usados están presentes especies o subproductos que absorben radiación en las regiones espectrales asociadas a la oxidación, así como a los procesos de nitración por utilización de mezclas pobres en combustible, e incluso a sulfatación dada la presencia de azufre en el combustible venezolano que no están presentes en los procesos vía laboratorio.

Adicionalmente se quiso establecer el comportamiento de los modelos para los valores extremos de TAN que no estaban incluidos en la calibración con los aceites usados, según se muestra en la Figura 6.41, determinando que todos los valores de predicción del TAN la máxima temperatura de envejecimiento de 272 horas presentaron resultados inferiores a los esperados por las tendencias individuales de los modelos de predicción, en tanto fueron superiores a las esperadas a tiempos de exposición superiores a las 150 horas, y dentro de los valores esperados según los TAN potenciométricos (D664) para tiempos inferiores. Estos resultados sugieren que los aceites AESW100 comienzan a sufrir reacciones de descomposición a partir de las 100 horas de operación, término máximo al que deberían llegar los aceites en operación.

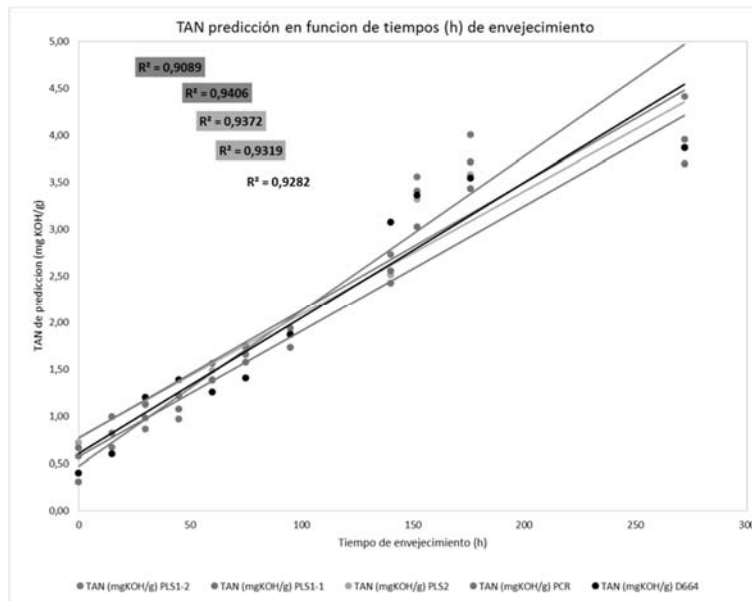


Figura 6.41. Registro de TAN de predicción por los modelos y de TAN D664 en función del tiempo de envejecimiento (h)

Dado que se tenía en consideración la probabilidad de que los modelos podían fallar a concentraciones superiores de TAN utilizadas en la calibración de los modelos, se evaluaron los resultados de los modelos por PLS en función de las áreas de los picos de oxidación determinados espectralmente utilizando la guía práctica ASTM E2412, encontrándose que las concentraciones de predicción en el rango de (1-4) mg KOH/g presentan tendencias similares a la presentada por el TAN potenciométrico, en los cuales los picos de área PAI son mayores a los esperados para los TAN de predicción, según se muestra en la Figura 6.42.

Por tanto, se valida la hipótesis de que los modelos pueden fallar en puntos extremos no incluidos en la calibración y/o que en las PAI se están tomando en cuenta compuestos con enlaces carbonílicos (C=O) que no acídicos de enlaces (-COOH), o que a partir de una acidez TAN de 2,5 mg KOH/g el aceite comienza a degradarse exponencialmente por lo que debería establecerse como límite para el cambio de aceite la concentración de acidez TAN y no solamente el tiempo de operación en horas de aceite.

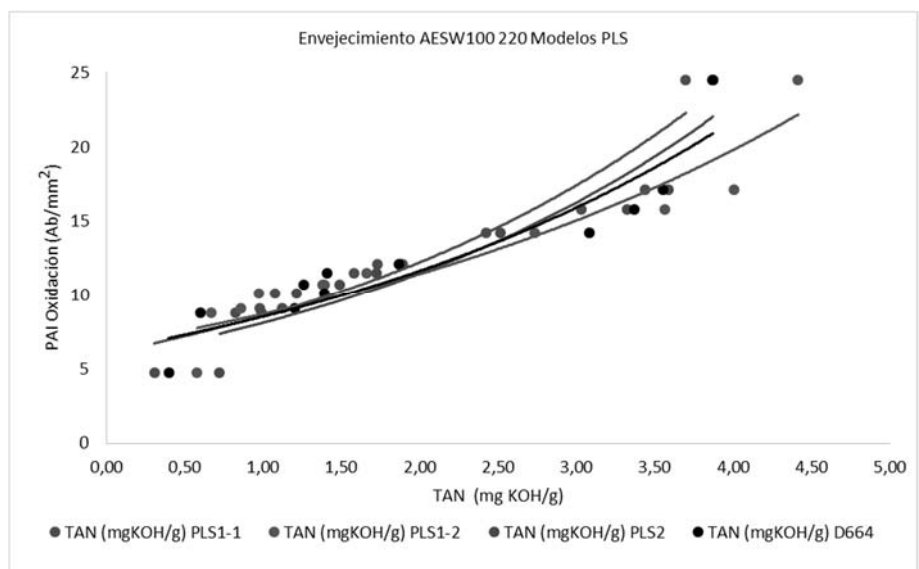


Figura 6.42. Correlación entre picos de áreas de oxidación (PAI) y los resultados de TAN por predicción por PLS.

#### **6.3.4 CONCLUSIONES DEL ANÁLISIS MEDIANTE FTIR DE ACEITES MINERALES ENVEJECIDOS**

Los resultados de los Números de Acidez total obtenidos por los modelos de la sección 6.2.1 se logran predecir adecuadamente sobre todo cuando los valores de TAN potencimétrico se encuentran en el rango de calibración especialmente con el modelo por PLS1 y en menor grado con el modelo de PLS2 ya que este último toma en consideración más de una propiedad.

Las correlaciones encontradas por el método PLS1 sugieren que los análisis por FTIR utilizando quimiometría pueden utilizarse en el monitoreo por condición de aceites minerales de aviación.

Adicionalmente se determina que la finalización de la vida útil de los aceites AESW100 está limitada a obtener un TAN de 2,5 mg KOH/g y no solo por el tiempo de operación, ya que a partir de este valor de acidez el crecimiento es exponencial. Se limita el tiempo de operación del aceite a un máximo de 100 horas dentro de los sistemas de lubricación. A partir de ese límite se producen gran cantidad de sub productos intermedios que pueden propiciar la polimerización del aceite con formación de lodos y barnices que disminuirán la transferencia de calor entre las piezas que forman los componentes.

Para futuras investigaciones se hará el envejecimiento de muestras de aceites vírgenes de otras marcas y tipos.

Se incluirán pruebas a temperaturas superiores que propicien la formación de compuestos de degradación incluso hollín.

Adicionalmente se contaminarán con gasolina, agua y con catalizadores metálicos, a fin de validar los métodos quimiométricos obtenidos.

Se prepararán nuevos modelos de predicción utilizando los resultados de los ensayos con muestras envejecidas, así como con un mayor número de muestras de aceites usados.



## 6.4 REFERENCIAS DEL CAPÍTULO

- Abbas, O., Rebufa, C., Dupuy, N., Permanyer, A., & Kister, J. (2008). Assessing petroleum oils biodegradation by chemometric analysis of spectroscopic data. *Talanta*, 75(4), 857-871.
- Aeroshell Piston Engine Oils. (2012). *The Aeroshell Book*. 19 ed. London: Shell Aviation Lubricants Department. Obtenido de [www.shell.com/aviation](http://www.shell.com/aviation)
- Al-Ghouti, M. A. (2008). Determination of motor gasoline adulteration using FTIR spectroscopy and multivariate calibration. *Talanta*, 76, 1105–1112.
- Al-Ghouti, M. A., Al-Degs Y. S., & Amera, M. (2010). Application of chemometrics and FTIR for determination of viscosity index and base number of motor oils. *Talanta*, 81, 1096–1101.
- Amendola, L. (2009). *Indicadores de Confiabilidad Propulsores en la Gestión del Mantenimiento*. Obtenido en junio 2009 de Dpto. Proyectos de Ingeniería. Universidad Politécnica Valencia: ([mantenimientoplanificado.com](http://mantenimientoplanificado.com)) [www.klaron.net](http://www.klaron.net)
- ASTM D445-03. (2003). *Standard test method for kinematic viscosity of transparent and opaque liquids and the calculation of dynamic viscosity*.
- ASTM D664-01. (2001). *Standard test method for acid number of petroleum products by Potentiometric Titration*.
- ASTM D7415-09. (2008). *Standard test method for condition monitoring of sulfate by-products in in-service petroleum and hydrocarbon based lubricants by trend analysis using Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectrometry*.
- ASTM D7418-07. (2007). *Standard practice for set-up and operation of Fourier Transform Infrared (FTIR) spectrometers for in-service oil condition monitoring*.
- ASTM D7624-10. (2010). *Standard test method for condition monitoring of nitration in in-service petroleum and hydrocarbon-based lubricants by trend analysis using Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectrometry*.
- ASTM D7414-09. (2009). *Standard test method for condition monitoring of oxidation in in-service petroleum and*

*hydrocarbon based lubricants by trend analysis using Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectrometry.*

- ASTM D7889-13. (2013). *Standard test method for field determination of in-service fluid properties using IR Spectroscopy.*
- ASTM E1421-99. (2009). *Standard practice for describing and measuring performance of Fourier Transform Mid-Infrared (FT-MIR) Spectrometers: Level zero and Level one tests.*
- ASTM E1655-05. (2012). *Standard practices for infrared multivariate quantitative analysis.*
- ASTM E2412-10. (2010). *Standard practice for condition monitoring of used lubricants by trend analysis using Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectrometry.*
- ASTM International. (2014). *Interlaboratory study to establish precision and statistical agreement assessment statements for ASTM WK37977, Standard test method for field determination of in-service fluid properties using IR Spectroscopy. Pennsylvania.*
- Blackstone Laboratories. (2009). *Aircraft oil Analysis.* Obtenido en marzo 2009 de <http://www.blackstone-labs.com/aircraft.php>
- Departments of the Army, the Navy, and the Air Force. (2008). *Joint Oil Analysis Technical Support Center. (JOAP-TSC)-JOAP-TSC.* Washington DC.
- Diaby, M., Sablier, M., Le Negrate, A., El Fassi, M., & Bocqueta J. (2009). Understanding carbonaceous deposit formation resulting from engine oil degradation. *Carbon*, 47(2), 355–366.
- Exxon. (2005). *Lubricantes y Productos Afines. Línea Básica.* 12a. ed. Qualified Products Lists (QPL) y Approved Products Lists (APL). Parte 11, pág. 293- 299.
- Federal Aviation Administration (FAA). (1993). *Aeronautics and Space. Maintenance, Preventive, Rebuldind and Alteration.* Cap 3, Part 43. USA.
- Felkel, Y., Dorr, N., & Varmuza, K. (2010). Determination of the total acid number (TAN) of used gas engine oils by IR and chemometrics applying a combined strategy for variable selection. *Systems*, 101(1),14–22.

- Geladi, P., Sethson, B., Nyström, J., Lillhonga, T., Lestander, T., & Burger, J. (2004). Chemometrics in spectroscopy: Part 2. Examples. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 59(9), 1347-1357.
- Gracia, N., Bazin, P., Duponchel, L., Thibault-Starzyk, F., Lerasle, O. (2010). Combination of mid-infrared spectroscopy and chemometric factorization tools to study the oxidation of lubricating base oils. *Catalysis Today*, 155, 255–260.
- Li, D., Sedman, J., García-González, D. L., & Van de Voort F.R. (2009). Automated acid content determination in lubricants by FTIR spectroscopy as an alternative to acid number determination. *Journal of ASTM International*, 6 (6).
- Jaw, L.C. (2005) Recent Advancements in Aircraft Engine Health Management (EHM). Technologies and Recommendations for the next step. (2005)
- JOAP. (2007). Volumen III: Joint Oil Analysis Program. *Laboratory analytical methodology and equipment criteria (aeronautical)*. 7a. revisión.
- Leal de Rivas, B., Torres Sanguino, R., Capuz Rizo, S., & Vivancos Bono, J. L. (2013). Métodos multivariantes en espectros FTIR para la determinación de la viscosidad cinemática y el número ácido en aceites de aviación. *Proceedings from the 17th International Congress on Project Management and Engineering*. Logroño: AEIPRO.
- Li, D., Sedman, J., García-González, D. L., & Van de Voort, F.R. (2009). Automated Acid Content Determination in Lubricants by FTIR Spectroscopy as an Alternative to Acid Number Determination. *Journal of ASTM International*, 6(6).
- Macián, V., Tormos, B., Gómez, Y.A., & Salavert, J.M. (2012). Proposal of an FTIR Methodology to Monitor Oxidation Level in Used Engine Oils: Effects of Thermal Degradation and Fuel Dilution. *Tribology Transactions*, 55(6), 872-882.
- Ng, E., & Mintova, S. (2011). Quantitative moisture measurements in lubricating oils by FTIR spectroscopy combined with solvent extraction approach. *Microchemical Journal*, 98, 177–185.
- Perkin & Elmer. (2005). *Multivariate analysis with partial least squares and principal components regression (PLS and*

PCR+) with model diagnostics and validation. Product number: L1108654 Perkin Elmer.

Powell, J. R., (1998) Molecular Condition Monitoring in the Commercial World: Objectives and Applications of FTIR Analysis, *Proceedings of the JOAP International Condition Monitoring Conference*, 186-193.

Rudnick, L. R. (2010). *Lubricant additives: chemistry and applications*. CRC Press.

Shen, Y., & Duhamel, J. (2005). Synthesis and Characterization of Oil-Soluble Dispersants. Institute of Polymer Research. Department of Chemistry, University of Waterloo. [https://uwaterloo.ca/institute-polymer-research/sites/ca.institute-polymer-research/files/uploads/files/yushen\\_0.pdf](https://uwaterloo.ca/institute-polymer-research/sites/ca.institute-polymer-research/files/uploads/files/yushen_0.pdf)

Stecki, J.S, & Kuhnell. (1985). Condition Monitoring of Jet Engines. *Journal of the American Society of Lubrication Engineers* . 41(8), 485-493.

Teledyne Continental Motors. (1988). *Time between overhaul periods*. Service Information Letter SIL98-9<sup>a</sup> 18.

Teledyne Continental Motors. (nd). *Differential Pressure Test and Boroscope Inspection Procedures for cylinders*. Service Bulletin. Pág. 1-14. Obtenido de [www.tcmlink.com/distributor/servicebulletins.cfm](http://www.tcmlink.com/distributor/servicebulletins.cfm)

Textron Lycoming. (1977). *Recommended Time Between Overhaul Periods* Service Instruction N° 1009AQ 17. Rev 2014: No. 1009AW.

Van de Voort, F.R., Sedman, J., Cocciardi, R. A. and Pinchuk, D. (2006) FTIR Condition monitoring of in-service lubricants: Ongoing developments and future perspectives. *Tribology Transactions* 49 (3) 410-418.

Van de Voort, F. R., Sedman, J., & Pinchuk, D. (2011). An Overview of Progress and New Developments in FTIR Lubricant Condition Monitoring Methodology. *Journal of ASTM International*, 8(5).

Van de Voort, F.R., Sedman, J., Cocciardi, R. A., & Pinchuk, D. (2006). FTIR Condition monitoring of in-service lubricants:

Ongoing developments and future perspectives. *Tribology Transactions*, 49(3), 410-418.



# **CAPÍTULO 7**

## **ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN DE LUBRICANTES DE TURBINAS AERONÁUTICAS, MEDIANTE ESPECTROMETRÍA DE INFRARROJO**

### **7.1. INTRODUCCIÓN**

En la aviación comercial se utilizan tres tipos de turbinas para los sistemas de propulsión, dependiendo de la altitud y velocidad que requiera la aeronave. Estas turbinas son: turbo pro/hélice, turbo jet y turbo fan.

El programa de motores turbo hélice modelo PT6, de Pratt & Whitney, se inició en 1958 con más de 100 desarrollos y a la fecha existen más de 36.000 motores operando en más de 160 países. Debido al rango de potencia en el que operan (580-2000 HP, equivalentes a 432-1491kW), estas turbinas puede ser utilizadas en modelos de aeronaves ejecutivas, aerolíneas y aplicaciones agrícolas, así como en sus versiones militares especialmente en helicópteros de ala rotativa en la versión Twin Pac PT6T (Turboshafts).

## CAPÍTULO 7

Las turbinas PT6 son del tipo turbina libre de bajo peso y una potencia al eje que va de 475 a 1600 HP (equivalentes a 354-1193 kW), con dos secciones de turbina independiente de las cuales la primera mueve el compresor y la segunda mueve la hélice (turbina libre). El aire entra al motor a través de una cámara anular ubicada cerca de la parte trasera del motor, para luego fluir por todas las etapas del compresor y entrar a la cámara de combustión de tipo anular y de flujo inverso, en donde se mezcla con el combustible atomizado por los inyectores de combustible. Los gases calientes producto de la combustión pasan a través de la turbina del compresor y llegan a la turbina de potencia, donde se expanden y enfrían transformando la energía térmica en energía mecánica, para luego salir por el ducto de escape a la atmósfera.

A estas turbinas en todos sus sub modelos no se les realiza un cambio real de aceite, como se acostumbraba en el pasado, actualmente solo se rellena el volumen faltante después de cada operación (capacidad de aceite de 11,40 litros), con una tasa de consumo de aceite de 0,091 kg/hora que dependiendo de la densidad del aceite en uso, supone un consumo en volumen de 0,09 litros/hora, (principalmente porque el aceite circula a alto régimen de flujo y baja carga, dado que se trata de lubricación hidrodinámica), con fugas de aceite posibles en los sistemas de separación de aire, del sistema de respiración y presurización a través de los sellos laberínticos de carbón que, en teoría deberían evitar la fuga de aceite. En estos sistemas se pierde poco aceite por el escape.

En el ámbito de las turbinas a gas, el lubricante tiene como función primordial eliminar el calor y mantener las piezas móviles bajo un régimen de lubricación hidrodinámica, en rodamientos, engranajes, torquímetros, entre otros, gracias a la acción de las bombas principales y recuperadoras. En estos sistemas, el lubricante no está en contacto con la cámara de combustión, denominada sección caliente, y las pocas posibles fugas de aceite solo se producen a través de respiraderos, sellos de los ejes del compresor o de la turbina y de los sistemas de presurización. Las pérdidas por el escape son pequeñas (Cuesta, 1980).

Operaciones tales como encendidos en caliente (fallas en la batería), compresores sucios, radiador de aceite (oil cooler), filtro y líneas con obstrucciones, e incluso por empleo de reversa, incrementan la



probabilidad de incrementos de temperatura/restricción de flujo de aceite que deterioran al aceite en uso.

El lubricante para esta aplicación es generalmente sintético con aditivos antiespumantes, demulsificantes y especialmente antioxidantes y antidesgaste, en bajas proporciones, en el rango del 1 al 3%.

La mayoría de los aceites utilizados en aviación, en los Estados Unidos, cumplen con dos especificaciones principales, MIL-PRF-7808 y MIL-PRF-23699. Los lubricantes que cumplen con la especificación MIL-PRF-23699D, O-156, se conocen como de 2° generación o tipo II STD y sus viscosidades están en el orden de los 5 cSt a 100°C. Hace varias décadas que se desarrolló una formulación mejorada, conocida como HTS o de III generación, con alta resistencia a la oxidación, y que ayuda a impedir la degradación/oxidación del aceite básico en servicio. Sin embargo, su uso se restringe a turbinas nuevas o sometidas a overhaul (reparación total) ya que puede arrastrar depósitos presentes en los sistemas de lubricación que podrían obstruir las líneas, razón por la cual un alto porcentaje de las turbinas que operan en la aviación (civil y militar) a lo largo del mundo, aún operan con el aceite de II generación STD.

El aceite base es un polioléster al que se le añaden aditivos antioxidantes de tipos fenólicos y amínicos como fenilaminas, como por ejemplo PAN (N-fenil-1-naftilamina,  $C_{16}H_{13}N$ ). También se le añaden aditivos antidesgaste o de lubricidad/desactivador metálico como pueden ser el trifenil fosfato (TPP) y fosfato tricálcico (TCP), ambos aditivos en concentraciones del orden del 1,5-2% que tienen como función proteger al aceite de la descomposición térmica y la oxidación, y a los componentes y sus piezas del desgaste, respectivamente (Wyman et al., 1993; Adams et al., 2007).

Cualquier lubricante, esté en servicio o almacenado, va a degradarse con el tiempo, lo cual supone cambios en su composición y por tanto en sus propiedades fisicoquímicas, generándose productos precursores de depósitos de lodos y barniz, que son adsorbidos sobre las superficies metálicas. Los procesos de degradación están asociados a oxidación, hidrólisis y a degradación térmica, en presencia de oxígeno, humedad y altas temperaturas. Los aceites sintéticos a base de polyol éster (POE) son especialmente higroscópicos, por tanto susceptibles a hidrolizarse, llegando a producir compuestos acídicos altamente corrosivos, lo cual reduce la

## CAPÍTULO 7

vida útil del lubricante, y propicia el desgaste (Hamada y Nishiura, 1996; Rudnick & Shubkin, 1999; Barnes, 2003).

Si bien la turbina opera a una temperatura promedio de 75°C, los componentes del sistema de lubricación están expuestos a rangos delimitados por su exposición a las diferentes secciones que exponen al aceite y sus componentes a lubricar (especialmente rodamientos/ bearing) a condiciones de degradación/oxidación que conducen a la formación de lodos y lacas.

Desde el siglo pasado ha existido una gran preocupación en relación a los posibles procesos de degradación de estos lubricantes (Cottingham y Ravner, 1968), sus productos y su interacción con las aleaciones metálicas y el agua, así como los efectos sobre los sistemas, y sobre la salud, por la descomposición de los aceites básicos y el agotamiento de sus aditivos (Wyman et al., 1993).

Es importante destacar que en las turbinas, el lubricante tiene como función indudable el evitar el contacto metal-metal, lo cual ocurre principalmente en los momentos de arranque y parada así como a nivel de los dientes de los engranajes de las cajas y de las bombas, en los cuales el aceite está bajo condición límite, y con menor probabilidad en su operación normal dado que la mayoría de las piezas operan a régimen hidrodinámico por las altas velocidades y bajas cargas de ejes/rodamientos que componen el compresor y la turbina de potencia. Por tanto su función más importante es evacuar calor, especialmente en los componentes de la sección caliente, siendo de especial importancia determinar cambios en las propiedades del aceite como indicador de finalización de su vida útil.

La degradación de un aceite puede ser producto de tres mecanismos fundamentales: hidrólisis, oxidación y descomposición térmica, especialmente en presencia de catálisis metálica de las aleaciones de los componentes del sistema de lubricación, procesos que disminuyen su eficiencia (Mousavi, et al., 2005; Mousavi, et al., 2006; Wang y Wood, 2007; Siouris y Wilson, 2010).

La oxidación es la forma más común de degradación de un aceite en servicio, y ocurre cuando el oxígeno reacciona con el aceite básico, aire que entra al sistema de lubricación especialmente en la etapa de arranque/puesta en marcha, y en algunos casos durante toda la operación, además el aire cargado de humedad favorece la hidrólisis en los lubricantes a base de ésteres sintéticos así como la

descomposición térmica. Si bien este proceso puede ocurrir en ausencia de oxígeno, se asocia a la oxidación y puede ocurrir cuando el aceite entra en contacto con superficies calientes o en contacto con burbujas de aire comprimido. En todo caso, cada uno de estos procesos disminuye el uso de los aceites.

Muchos trabajos, señalados en capítulos precedentes, utilizan metodologías de degradación extremas (RPVOT, TOAST, DSC) que no simulan lo que realmente sucede en las películas de aceite en sistemas en funcionamiento y pocos han estudiado lo que realmente sucede entre la película de aceite y las superficies metálicas. Por otra parte, entre las técnicas de evaluación para medir los procesos de degradación de los aceites, se utilizan desde cromatografías, hasta el FTIR.

La técnica de FTIR surge realmente a mediados del año 1993, debido a la necesidad que existía de encontrar un método que reemplazara a los que aplicaban en aquella época y de la importancia de obtener de forma rápida resultados de las pruebas en el monitoreo previo al vuelo, Pusey y Pusey (1996) señalaba "...Estos métodos consumen tiempo, son potencialmente difíciles, sujetos a errores y requieren de la operación de instrumentos individuales para cada parámetro medido" (Pusey y Pusey, 1996, p. 207). Para este siglo XXI, Higgins y Seelenbinder (2008) sostienen que la técnica FTIR provee información de forma inmediata acerca de la salud del lubricante. "... Es una ventana para analizar los signos vitales tanto del lubricante, como de la máquina que el lubricante protege" (Higgins y Seelenbinder, 2008) (Macian et al., 2013) Es por ello que su aplicación se considera importante e innovadora para el mantenimiento preventivo de los equipos.

Cabe destacar que el Mantenimiento Basado en Condición en la aviación requiere de metodologías instrumentales rápidas y confiables, entre las cuales el FTIR ha demostrado ser una herramienta importante para estimar la evolución de la degradación a nivel molecular del aceite, que ha sido estudiado y desarrollado por décadas, especialmente en el ámbito de la evaluación de aceites de motores de combustión interna, y más recientemente en aceites sintéticos en operación utilizando técnicas quimiométricas que revelan diferencias sustanciales entre uno y otro producto desarrollado.

En el ámbito de la aviación de turbinas a gas caben destacar los trabajos realizados por Stecki y Kuhnell (1985), Farooq y Fowler (2001), así como de muchos artículos de Van de Voort et al. (2006) en esta área, así como por Adams et al. (2007), este último sobre un modelo de Pratt & Whitney turbo Fan TF30 en el cual se determinó la correlación entre el incremento en la acidez y la deflexión del contenido del aditivo anti oxidante.

El presente trabajo se realizó con la finalidad de establecer si en aceites sintéticos para motores en turbinas aeronáuticas existían pérdidas en las propiedades de los lubricantes, especialmente en sistemas con una alta tasa de reposición de aceite y expuestos a altas temperaturas de operación y contacto con el aire. Se analizaron los aceites usados en circulación de dos turbinas Pratt & Whitney modelo PT6 durante más de 2000 horas de operación, a fin de establecer si se mantienen sus aditivos y si no hay deterioro de su aceite básico, que aseguren su operación eficiente sin necesidad de realizar cambios de aceites. Para tal fin se utilizaron los resultados de los análisis de aceite realizados por espectroscopia Infrarroja por transformadas de Fourier FTIR con instrumental analítico Perkin & Elmer, a fin de estudiar y comparar los espectros de los aceites usados y correlacionarlos con los resultados de las propiedades por espectroscopia infrarroja IR (FluidScan) de Spectro Inc.

### 7.2 ESTUDIO DEL CASO

Se disponen de muestras de aceites usados de motores de turbina (PT6), marca Pratt & Whitney (P&W) de aeronaves militares Sky Truck (PT6A) y helicópteros Bell 412 (PT6T) monitorizadas durante un periodo de más de 2000 horas de funcionamiento.

Las muestras de aceites usados fueron recogidas entre las 300 a 400 horas de uso, con consumos promedios de 0,09 l/h. En su momento se analizaron las dos pruebas fisicoquímicas señaladas por el fabricante, viscosidad cinemática y número de acidez (TAN) como único criterio para un cambio de aceite, independientemente de las condiciones del aceite, según sus dos propiedades fisicoquímicas fundamentales. En todos los casos estudiados, la viscosidad cinemática se mantuvo entre el rango de 4,81-5,37 cSt, con un promedio de 5,05 cSt, y la acidez AN en el rango de 0,12-5,64 mg KOH/g.

Al analizar nuevamente el Número de Acidez (TAN) potenciométrico (ASTM D664) al inicio del estudio, después de captar el mayor número de muestras de aceites usados, se determinó que las mismas habían sufrido incrementos sustanciales en este parámetro oscureciéndose durante el almacenamiento, como se muestra en la Figura 7.1.

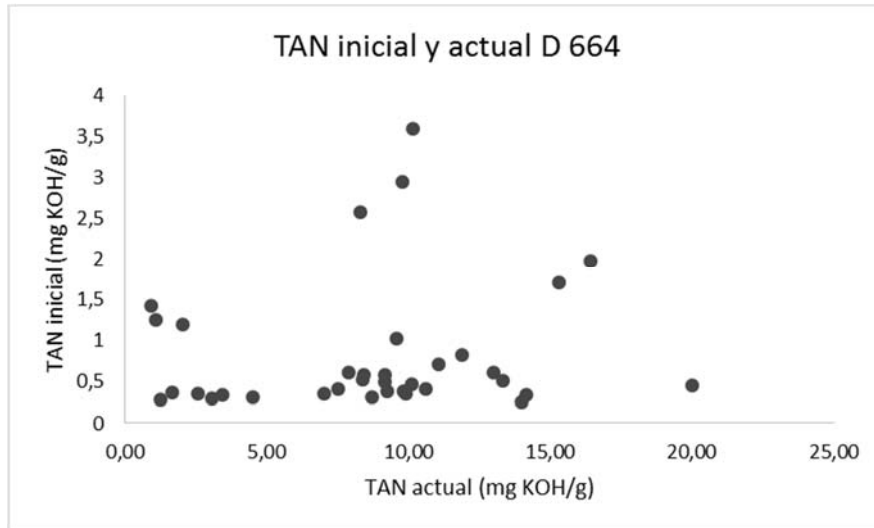


Figura 7.1. Registro de TAN de muestras aceites usados actual e inicial por ASTM D664

Las nuevas mediciones de TAN no guardaban correlación lineal con la acidez inicial, por tanto dependían del tiempo de almacenamiento a temperatura ambiente, razón por la cual se decidió utilizar para el estudio los espectros y Números de Acidez actuales y no los iniciales.

Las mediciones de TAN (potenciométrico ASTM D664) fueron comparadas con las obtenidas con el equipo de IR (FluidScan/Q1000) encontrando una correlación  $R^2$  del 93,58% como se muestra en la Figura 7.2.

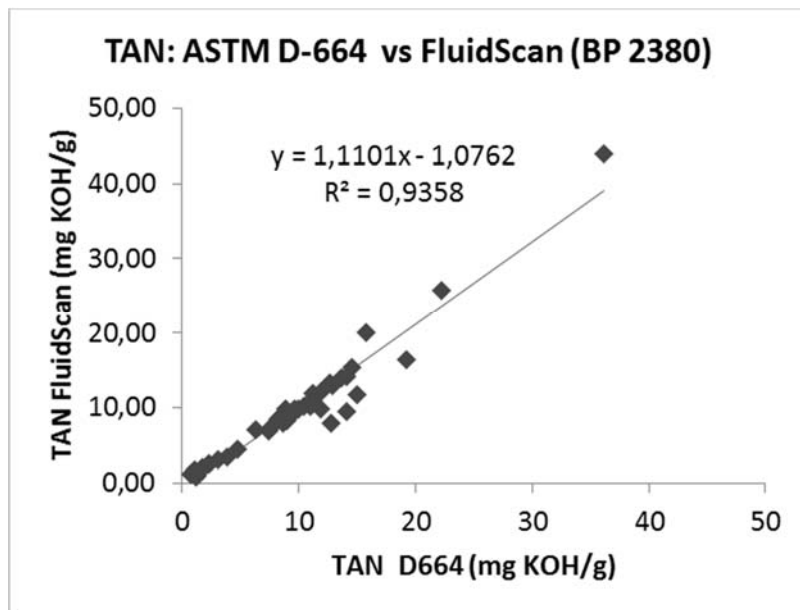


Figura 7.2. Comparación del TAN por IR vs. TAN por Titulación Potenciométrica (ASTM 664)

### 7.2.1 RESULTADOS

Se evaluaron los espectros con el objetivo de analizar si el incremento en horas de operación revelaba procesos de degradación, para lo cual se normalizaron los espectros originales a (2200- 1950)  $\text{cm}^{-1}$ , como se observa en las Figuras 7.3 (a) y (b) de los espectros originales y normalizados respectivamente.

Es de hacer notar que las gráficas que se muestran en esta sección, son resultado de la utilización de un software en inglés y muestran en el eje de las abscisas la Absorbancia, y en de las ordenadas, el número de onda, expresado en  $\text{cm}^{-1}$ .

*Estudio de la degradación de lubricantes turbinas aeronáuticas,  
mediante Espectrometría de Infrarrojo*

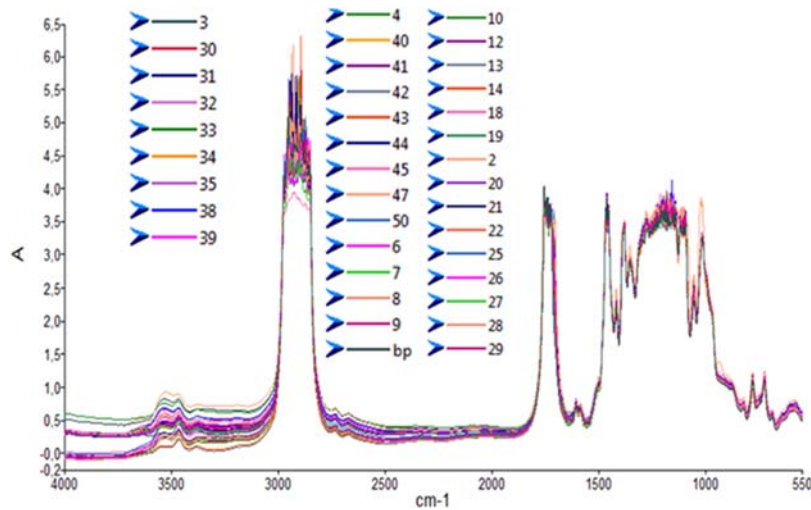


Figura 7.3 a. Espectros originales en Absorbancia de las muestras sujetas a evaluación

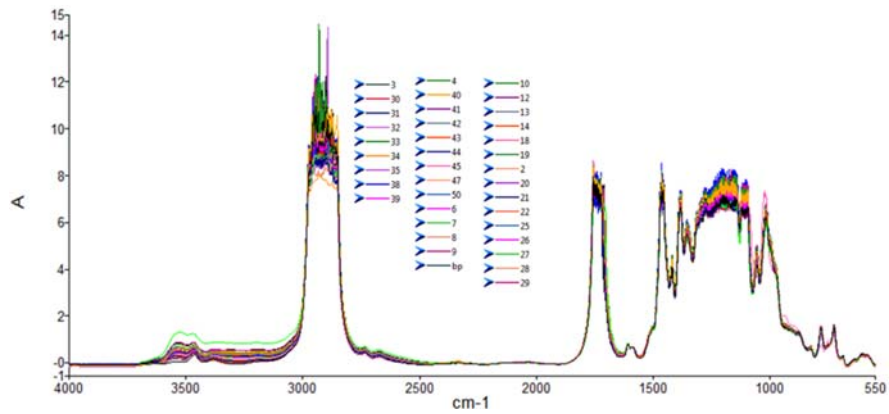


Figura 7.3 b. Espectros normalizados en Absorbancia de todas las muestras sujetas a evaluación

La normalización se aplicó sobre toda la región espectral a fin de suprimir la contribución de la humedad especialmente en la región espectral. Se amplió la región espectral asociada a las vibraciones tensionales por degradación del aceite de 3700-3000  $\text{cm}^{-1}$ , resaltando el espectro del aceite sin uso BP 2380 (Figura 7.4) ya que según autores tales como Urbansky y Brown (2006), la degradación de los aceites básicos sintéticos a base de poliol éster deben ser evaluados en dos regiones características: La región I (3600-3400  $\text{cm}^{-1}$ ) centrada en 3540  $\text{cm}^{-1}$  de productos de descomposición que

están compuestos en su mayoría por grupos alcohólicos y ácidos con enlaces débiles de hidrógeno; la región II (3400-3000  $\text{cm}^{-1}$ ) centrada en 3380  $\text{cm}^{-1}$  se debe a los numerosos subproductos formados por el lubricante con hidrógenos unidos a oxígeno (O-H).

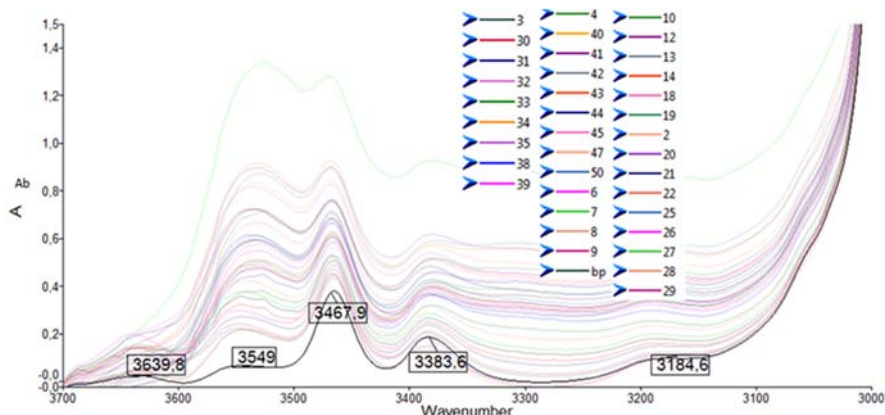


Figura 7.4. Espectro en Absorbancia ampliado en la región espectral de 3700-3000  $\text{cm}^{-1}$  para todas las muestras sujetas a evaluación

En la Figura 7.4, se observaron picos principales de mayor intensidad, centrados en 3467,9 y 3383,6  $\text{cm}^{-1}$ , correspondientes al aceite básico (éster overtone), y al antioxidante en el aceite nuevo, respectivamente; con tres picos de menor intensidad centrados en 3639,8; 3549; y en 3184,6  $\text{cm}^{-1}$ . El primero atribuible a la presencia de humedad y los otros dos a la zona espectral de degradación, BDI (3600-3500  $\text{cm}^{-1}$ ) y BD II (inferior a 3300  $\text{cm}^{-1}$ ) del aceite básico. Se observaron incrementos en ambas regiones, en función del aumento en horas de operación de los motores, partiendo del espectro del aceite sin uso BP2380, estando en concordancia con los rangos de medición según la norma ASTM E2412-04.

En cuanto a la evaluación del nivel de antioxidante, que usualmente se determina en la región espectral centrada en el intervalo de 3.400-3.300  $\text{cm}^{-1}$ , los resultados obtenidos no reflejan consumo o disminución del aditivo (Figura 7.5).



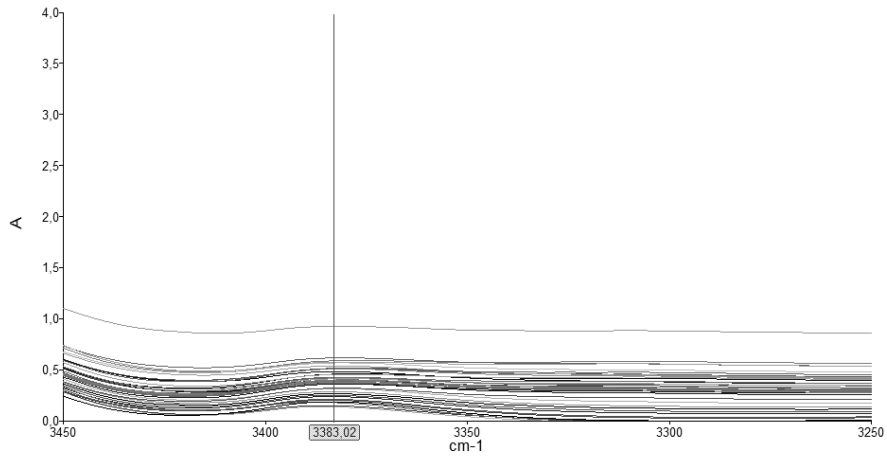


Figura 7.5. Espectro en Absorbancia ampliado en la región espectral de 3450-3250  $\text{cm}^{-1}$  para todas las muestras sujetas a evaluación.

Para todas las muestras se evaluó el área espectral de 1025 - 960  $\text{cm}^{-1}$ , que según indica la norma ASTM E2412, corresponde al aditivo antidesgaste conocido como TCP (Tricrecil fosfato), especialmente entre 985-955  $\text{cm}^{-1}$ , cuyos resultados no reflejan consumo de este aditivo en los aceites usados de las turbinas PT6, como se muestra en la Figura 7.6.

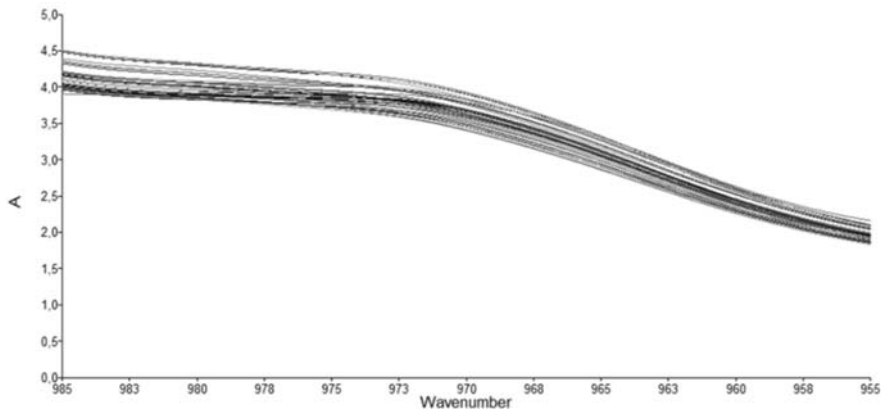


Figura 7.6. Espectro en Absorbancia ampliado en la región espectral de 985-955  $\text{cm}^{-1}$  para todas las muestras sujetas a evaluación

En cuanto a los procesos de degradación de los aceites básicos se observa un incremento sustancial del BDI (Breakdown I) así como del BDII (Breakdown II) en las regiones espectrales de (3800-3000)  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 7.7).

## CAPÍTULO 7

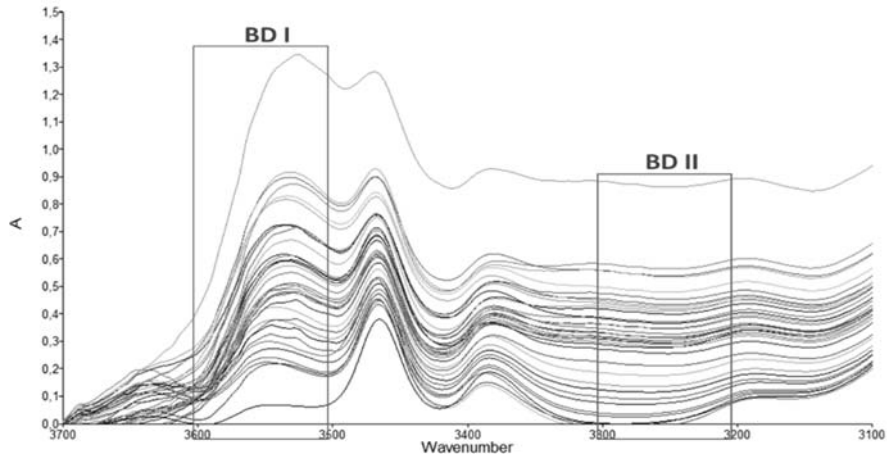


Figura 7.7. Espectro en Absorbancia ampliado en la región espectral de 3700-3100  $\text{cm}^{-1}$  para todas las muestras sujetas a evaluación

Paralelamente se realizó la evaluación de las propiedades medibles con el equipo infrarrojo (FluidScan) encontrando una excelente correlación entre los incrementos en la degradación del aceite básico (BDI y BDII) así como con el incremento de la acidez TAN, como se muestra en la Figura 7.8 y en el Anexo 3.

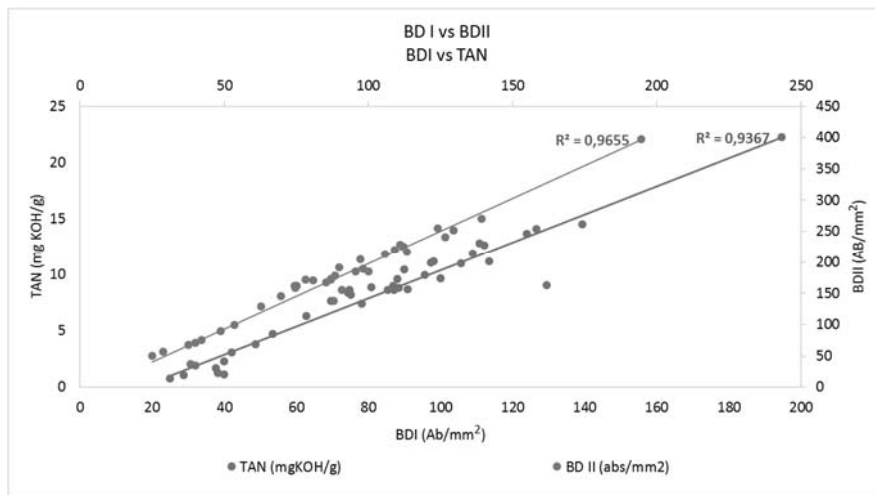


Figura 7.8. Degradación del aceite BDII y Numero de Acidez (TAN) en función de BDI.

Lo que sugiere que la degradación del aceite está asociada a su acidificación, especialmente con respecto a los incrementos del BD

II, por la formación de productos de la degradación con enlaces –OH, especialmente ácidos carboxílicos, como se muestra en la Figura 7.8.

En cuanto al consumo de aditivos antioxidantes (% remanente de AOX) y de antidesgaste (Ab/ mm<sup>2</sup>), es importante destacar que el porcentaje de vida remanente de los aditivos antioxidantes amínicos (AOX) se mantuvieron en un promedio del 70% para TAN inferiores a 10,00 mg KOH/g.

Los aditivos AOX son de sacrificio, se van agotando con el tiempo de forma muy lenta, si se agotaran totalmente el aceite comenzaría a formar lodos, lacas y, en ese momento se podrían comenzar a observar problemas mecánicos por la formación de depósitos duros y suaves respectivamente, así como obstruir inyectores o boquillas e incluso impedir el cierre hermético de los sellos laberínticos, impidiendo una eficiente presurización de los sistemas de lubricación.

Los aditivos antioxidantes en las etapas iniciales de degradación de la mayoría de los aceites, descomponen los hidroperóxidos actuando tanto los aditivos primarios como secundarios.

Es importante destacar que los aditivos primarios se regeneran gracias a los secundarios, extendiendo la vida útil del aceite más allá que si se utilizara uno solo de los aditivos primarios (Mousavi et al., 2006).

Ya en las etapas de propagación y ramificación, los radicales formados en la iniciación reaccionan irreversiblemente con la molécula de oxígeno para formar un radical peroxi, el cual extrae un átomo de hidrógeno de otra molécula del aceite básico y forma otro radical.

Este proceso puede continuar indefinidamente, y es la causa por la cual se dice que la degradación oxidativa es una "reacción en cadena", por lo que el aire atrapado puede acelerar rápidamente la oxidación al aumentar el área superficial del lubricante expuesta a moléculas de oxígeno.

La formación de moléculas de ácidos carboxílicos (ROOH) causan el aumento de TAN.

Por estas razones, el incremento en el Número de Acidez (TAN) no mantiene una relación lineal con los tiempos de operación de los aceites en servicio (Figura 7.9).

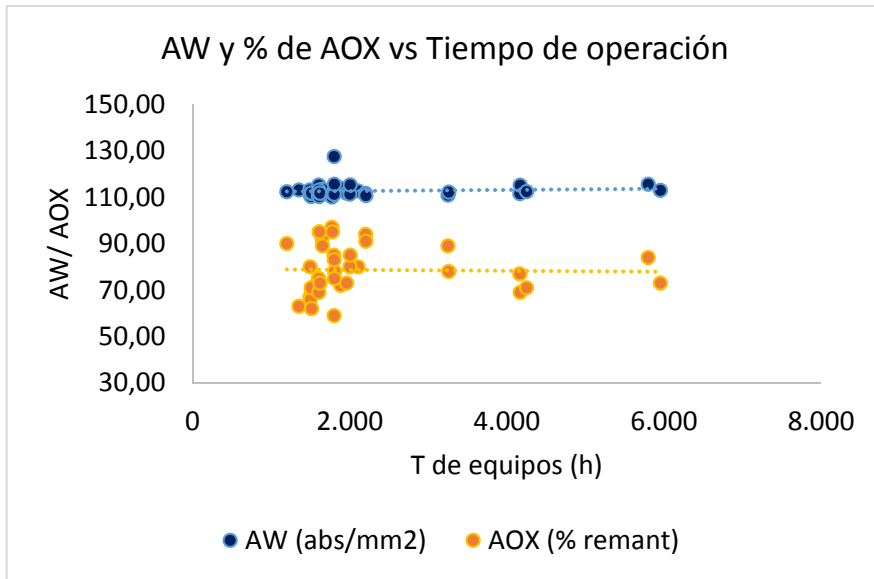


Figura 7.9. Parámetros de AW y % de AOX en función del tiempo de operación

La concentración de antidesgaste AW (Ab/mm<sup>2</sup>) permanece casi constante, cercana al valor nominal del aceite BP2380 sin uso (110 Ab/mm<sup>2</sup>). Su consumo, vía reacción química superficial en condiciones de lubricación límite, solo se produce en las etapas iniciales y finales de la operación en las cuales esté presente el contacto metal-metal, y no durante la operación (lubricación hidrodinámica).

Adicionalmente podría suponerse que el relleno con aceite nuevo mantuvo la concentración del aditivo AW cercano al valor inicial.

Según autores como Wyman et al. (1993), Mangolini, Rossi y Spencer (2009 y 2011) en sus trabajos de investigación sugieren que se requieren temperaturas superiores a los 220°C para que los aditivos antidesgaste derivados del TCP se degraden o descompongan.

A pesar de que los sistemas de lubricación de estos modelos de turbinas aeronáuticas presentan temperaturas promedios del orden de 120°C, se presentan zonas en las cuales las temperaturas puntuales pueden superar los 300°C, como ocurre a nivel de la

lubricación de los rodamientos en la sección caliente (turbina de potencia).

Los procesos de degradación térmica, especialmente del aditivo antidesgaste, podría presentarse a largo plazo debido a las características de estos sistemas de lubricación (lubricación por mezclas de aire/aceite cargados de humedad) debido a otros procesos de degradación térmica tales como descargas de chispas electrostáticas que se producen por la acumulación de electricidad estática a nivel molecular. Esto produce fricción interna, acumulación que puede producir descargas de chispas (superiores a los 10.000°C) en aceites a altas velocidades de flujo que pasan a través de orificios pequeños que degradan al aceite. También por *Microdieseling*, asociado principalmente a procesos de cavitación en la cual se forman burbujas de aire que implosionan sobre las superficies cuando el aceite pasa de zonas de baja a alta presión calentándose a temperaturas elevadas, tan altas que el aceite en la interfaz de la burbuja se descompone dando lugar a subproductos como lodos y barnices (Wright, 2012).

Ahora bien, el relleno con aceite virgen en los periodos de 350 horas de muestreo promedio puede que haya renovado el 100% del aceite original en tan solo 30 vuelos (autonomía de 3,5 horas/vuelo) y esta sea la causa de las fluctuaciones observadas en los resultados de ambos parámetros.

Los modelos de las turbinas sujetas a evaluación son en su diseño idénticas, aunque los aceites evaluados provienen de aeronaves de ala fija (aviones) y de ala rotativa (helicópteros) y no se observan diferencias significativas en los resultados, aunque su operación en ascenso y descenso sean diferentes.

Normalmente se realizan mantenimientos preventivos a las turbinas aeronáuticas a las (1500 ±100) horas, que usualmente coinciden con un año calendario, en el cual es obligatorio el cambio de fluidos aunque aún se encuentren bajo especificación, pudiendo ser una causa adicional de las fluctuaciones observadas en los parámetros en función de los tiempos de operación de las unidades, como puede observarse en las Figuras 7.10 a y b.

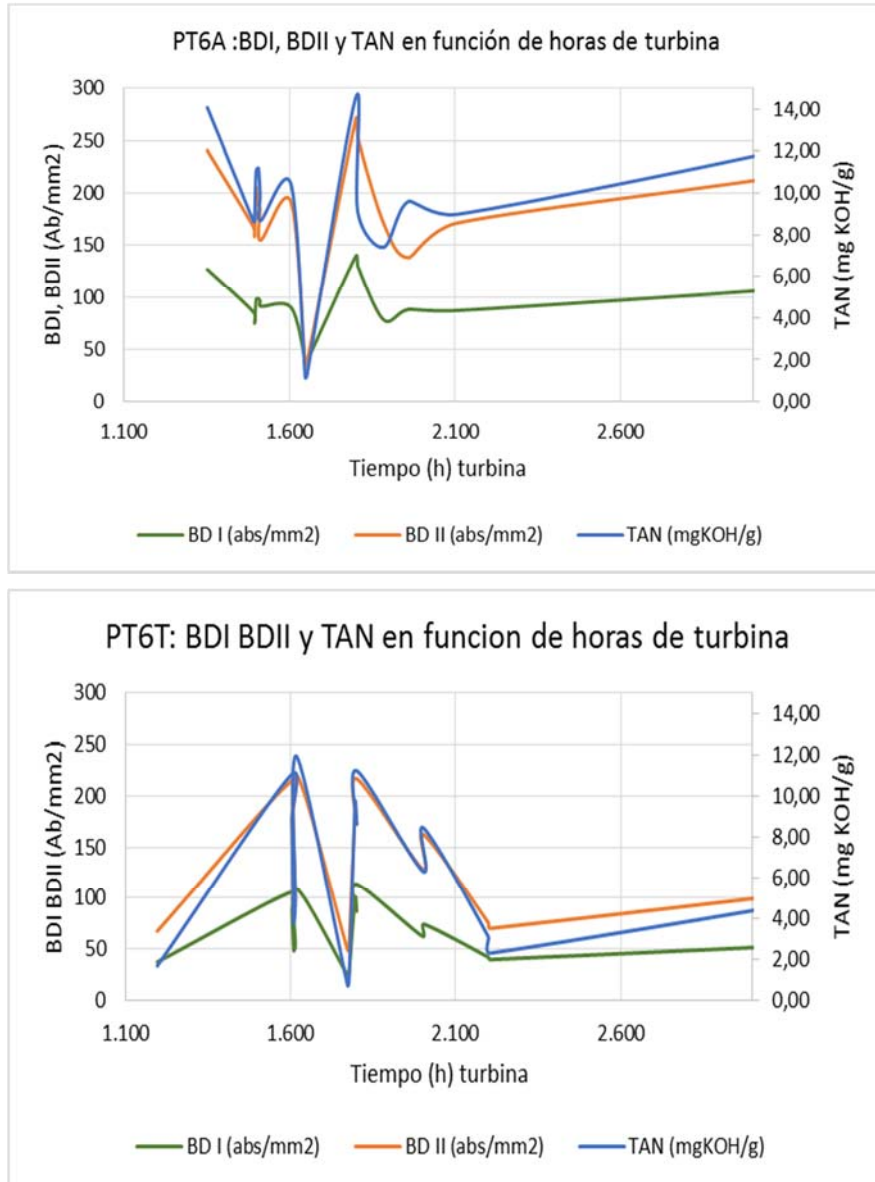


Figura 7.10 a y b. Parámetros por FluidScan en función del tiempo de operación para turbinas PT6A y PT6T

Referencia importante a estos resultados fueron los concernientes a la evaluación de partículas (# partículas/ml) en suspensión sobre

esta misma data en la que se evidenciaron fluctuaciones similares (Leal et al., 2012).

## **7.2.2 EVALUACIÓN DE RESULTADOS**

En primer lugar, se evidencian cambios de coloración con incrementos del Número de Acidez (TAN) de las muestras de aceites usados almacenadas. Esta condición pudiera presentarse por múltiples factores, tales como: por reacción química entre los aceites y los envases (polipropileno), por formación de grupos cromóforos que propician la formación de grupos carboxílicos, en presencia de humedad y/o aire, y hasta por la simple exposición a la radiación UV/Visible. Por esta razón, se sometió al aceite virgen a procesos de degradación controlada a escala de laboratorio, a temperatura ambiente de 25°C con exposición a la luz y en oscuridad.

En cuanto a los aceites en servicio, se encontró correlación lineal entre la degradación BDI con BDII guardando entre si un porcentaje de varianza de 96,55%. Esto supone formación de compuestos con grupos funcionales de ácidos y/o de alcoholes con hidrógenos asociados a oxígeno (BDI), y de una serie de sub productos con grupos hidroxilos (-OH) dados por el BDII, y ambos con el Número de Acidez (TAN) con un porcentaje de varianza de 93,67%, lo que sugiere que los incrementos del Número de Acidez TAN se incrementan en función del BDI.

Se determinó que el % de vida remanente del aditivo antioxidante AOX disminuyó hasta solo un 60%, no guardando correlación lineal con la acidez.

El contenido de aditivo antidesgaste (AW) no sufrió variación.

Estos resultados sugieren que durante la operación se produce degradación del aceite con formación de compuestos acídicos que pueden estar asociados a los distintos gradientes de temperatura presentes en la lubricación de las turbinas y que, posiblemente, la reposición de aceite impidió un descenso apreciable del porcentaje remanente de aditivo antioxidante y del antidesgaste, razón por la cual se llevó a cabo un estudio de envejecimiento de los aceites vírgenes a escala de laboratorio a las temperaturas a las cuales se pueda encontrar el aceite en funcionamiento y almacenadas por periodos de 1 año calendario.

### **7.3 SIMULACIÓN DE PROCESOS DE DEGRADACIÓN DE ACEITES SINTÉTICOS DE AVIACIÓN, BAJO CONDICIONES DE PELÍCULA (VÍA FILMS CONDITION) POR FTIR ESPECTROSCOPIA**

#### **7.3.1 ESTUDIO DEL CASO**

La presente investigación tiene como objetivos determinar los cambios espectrales y en las propiedades que se llevan a cabo en el lubricante a 5 temperaturas, desde temperatura ambiente (25°C) hasta 220°C, con el fin de establecer los mecanismos de degradación que se puedan presentar. Estos mecanismos van desde procesos de hidrólisis, de degradación del aceite básico (POE) y/o sus aditivos y los posibles efectos bajo condiciones de humedad, y diferentes superficies metálicas, proceso de envejecimiento o degradación estudiando por (Konecny et al., 2014).

Este estudio pretende mejorar la comprensión de los procesos químicos subyacentes a los resultados de las pruebas realizadas, utilizando técnicas sencillas de análisis que permitan una visión más detallada de los cambios que se producen con las diversas condiciones de prueba.

#### **7.3.2 SECCIÓN EXPERIMENTAL**

##### **7.3.2.1 MATERIALES**

Se utilizó el aceite BP Turbo Oil (BPTO) 2380, que es un aceite sintético de 5 cSt de viscosidad a 100°C, aprobado de acuerdo con la especificación militar de los Estados Unidos MILPRF-23699F-STD, DEF STAN 91-101/2\* (DERD 2499), y cumple con los requerimientos de la mayoría de los motores turbo y los accesorios relacionados. Es un aceite Tipo II con características de estabilidad térmica y oxidación, capacidad de carga y excelentes características de fluidez a bajas temperaturas.

Este lubricante se utilizó debido a su diferente comportamiento en condiciones de almacenamiento y en aeronaves con baja frecuencia de vuelo, condiciones en las cuales ciertos aditivos antioxidantes son muy efectivos como descomponedores de peróxidos, pero con



efectos de tinción y decoloración (Wootton et al., 2003; Mousavi et al., 2006). Por tanto los cambios de color son importantes y podrían ser asociados a algún parámetro medible tal como la acidez (AN), el agotamiento de aditivos y la estabilidad térmica.

Se emplearon alambres de cobre y de hierro como elementos metálicos catalíticos similares a aleaciones en los sistemas de lubricación de turbinas a gas aeronáuticas. Además se utilizó agua destilada conforme la especificación ASTM D 1193, Type II.

Se prepararon distintas mezclas de aceite, agua y catalizadores en las siguientes proporciones:

- Aceite: 30 ml
- Agua: 1% (volumen)
- Catalizadores: 3 g. En el caso de la presencia de los dos metales cobre y hierro, se mantiene el peso constante con aportaciones proporcionales de cada uno.

Los Polyol éster utilizados para la formulación del aceite BP 2380 son del tipo pentaerythritol éster con un grado de solubilidad de agua de 0.06 mg/L (600 ppm Volumen) a 20°C. Según Hamana et al. (1996) y Sunami et al. (1994) solo 75 ppm volumen pueden causar hidrólisis. Bajo estas condiciones experimentales se prepararon las muestras identificadas como BP1 a BP8, tal y como se especifica en la Tabla 7.1

Nombre	Composición	Nombre	Composición
BP1	Aceite	BP2	Aceite+Agua
BP3	Aceite+Cu+Fe	BP6	Aceite+Cu+Fe+Agua
BP4	Aceite+Fe	BP7	Aceite+Fe+Agua
BP5	Aceite+Cu	BP8	Aceite+Cu+Agua

Tabla 7.1. Probetas preparadas utilizando BP TURBO OIL 2380.

### 7.3.2.2 REACTOR

Para lograr la simulación en condiciones de película fluida en la cual el lubricante se encuentra en capas delgadas sobre superficies metálicas especialmente asociadas a rodamientos, ejes y engranajes; se diseñó un sistema de ensayo en viales (probetas) de 50 mL (diámetro interno de 70 mm, altura 13 mm) de aproximadamente 40 cm<sup>2</sup>, con cubierta de vidrio, en el cual el lubricante estuviese en contacto con los metales que actúan como catalizadores, agua y a distintas temperaturas. Estas condiciones de ensayo simulan adecuadamente lo que ocurre en la realidad en sistemas de lubricación con alto caudal.

### 7.3.2.3 INSTRUMENTAL ANALÍTICO

Las muestras de aceite frescas y almacenadas fueron analizadas por el método convencional ASTM D664-01 (2011), determinando su acidez por titulación del aceite con Hidróxido de potasio (KOH) y la viscosidad cinemática se midió a 100°C, utilizando la norma ASTM D445-72 (ASTM, 2012).

Los espectros infrarrojos se obtuvieron utilizando un espectrómetro marca Perkin Elmer modelo Spectrum 100, en un rango espectral de (4000-500) cm<sup>-1</sup>, una resolución de 0,5 cm<sup>-1</sup> y 16 barridos por muestra. Se utilizaron celdas de transmisión de selenuro de Zinc (ZnS) de paso óptico igual a 0,1 mm.

Se obtuvieron la acidez, el consumo de aditivos antioxidantes y antidesgaste, la degradación del aceite básico (Break down), utilizando un espectrómetro Infrarrojo, marca Spectro Inc, modelo FluidScan Q 1000, con una micro- celda de ZnS.

### 7.3.2.4 PROCEDIMIENTO

Se simuló la película lubricante con la exposición de un cierto volumen de aceite que solo cubre una película metálica (catalizador) dentro de cápsulas petri.

Se determinaron las condiciones óptimas para la degradación (el envejecimiento) de aceites, para lo cual se determinaron las siguientes variables para cada probeta:

- Volumen: 30 cc de cada aceite.
- Temperatura: (25, 95, 120, 150 y 220) °C.
- Catalizadores metálicos: 3 g de hierro, de cobre, de (hierro + cobre).
- Humedad: 1000 ppm.
- Tiempo de exposición: Se estableció como límite de exposición, la disminución del 50% de antioxidantes de las muestras sometidas a envejecimiento (% de vida remanente).

### **7.3.3 RESULTADOS**

#### **7.3.3.1 ANÁLISIS DE MUESTRAS ENVEJECIDAS A TEMPERATURA AMBIENTE**

Las probetas, desde BP1 a BP8, fueron expuestas a la luz e identificadas como BPN, mientras que otras se conservaron en la oscuridad y se identificaron como BPO. Se realizó un seguimiento mensual, y se registraron los resultados durante un periodo de 21 meses, monitorizando los parámetros más relevantes por FluidScan y sus espectros infrarrojos, tal como se muestra en la Tabla 7.2.

Nomenclatura	Tiempo en meses	Tiempo en horas
BPO	0	0
BPN_1 y BPO_1	8	5.800
BPN_2 y BPO_2	16	11.500
BPN_3	21	15.100

Tabla 7.2. Tiempo de análisis empleado de probetas a 25° C

Los aceites de las probetas sufrieron cambios en el período de observación, en sus contenidos de aditivos antidesgaste (AW) en Ab/mm para probetas a la luz y en oscuridad dentro de la reproducibilidad del método, y poco en el % de vida remanente de los aditivos antioxidantes (AOX). Para el cierre del trabajo realizado, los aceites aún contienen más del 80% de AOX, a pesar de haber

transcurrido un tiempo cercano a los dos años calendarios de almacenamiento a temperatura ambiente, como se muestra en las Figuras 7.11 y 7.12, para las probetas expuestas a la luz y en su ausencia para los aditivos AW y AOX respectivamente.

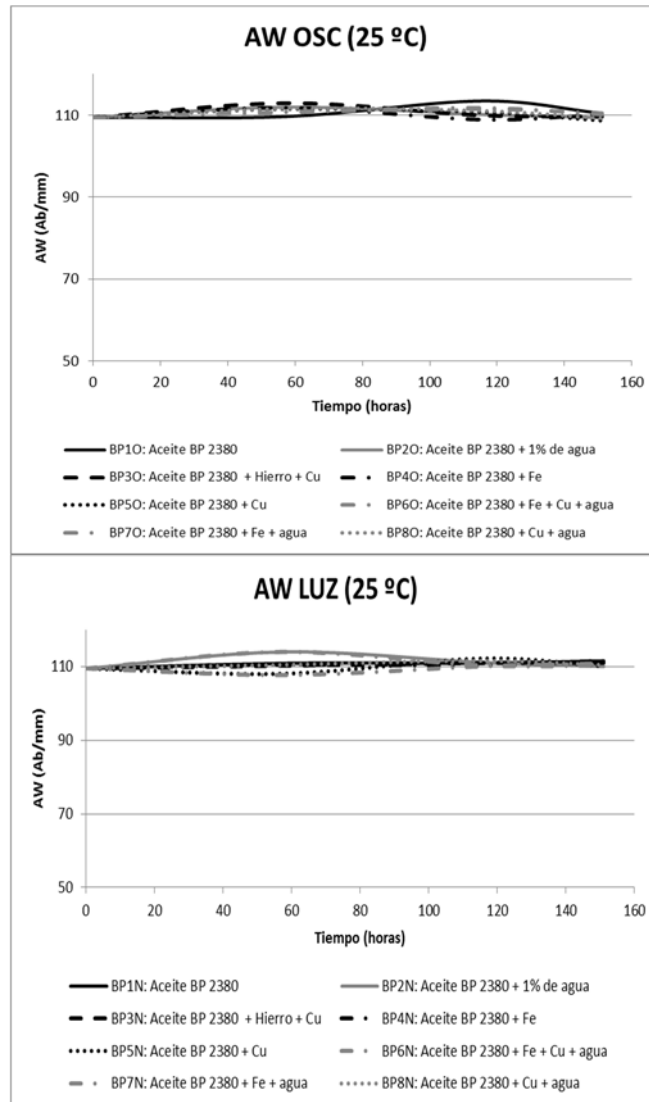


Figura 7.11 Tendencia de aditivo antidesgaste (AW) de BP1 A BP8 a 25°C a la luz y a la oscuridad

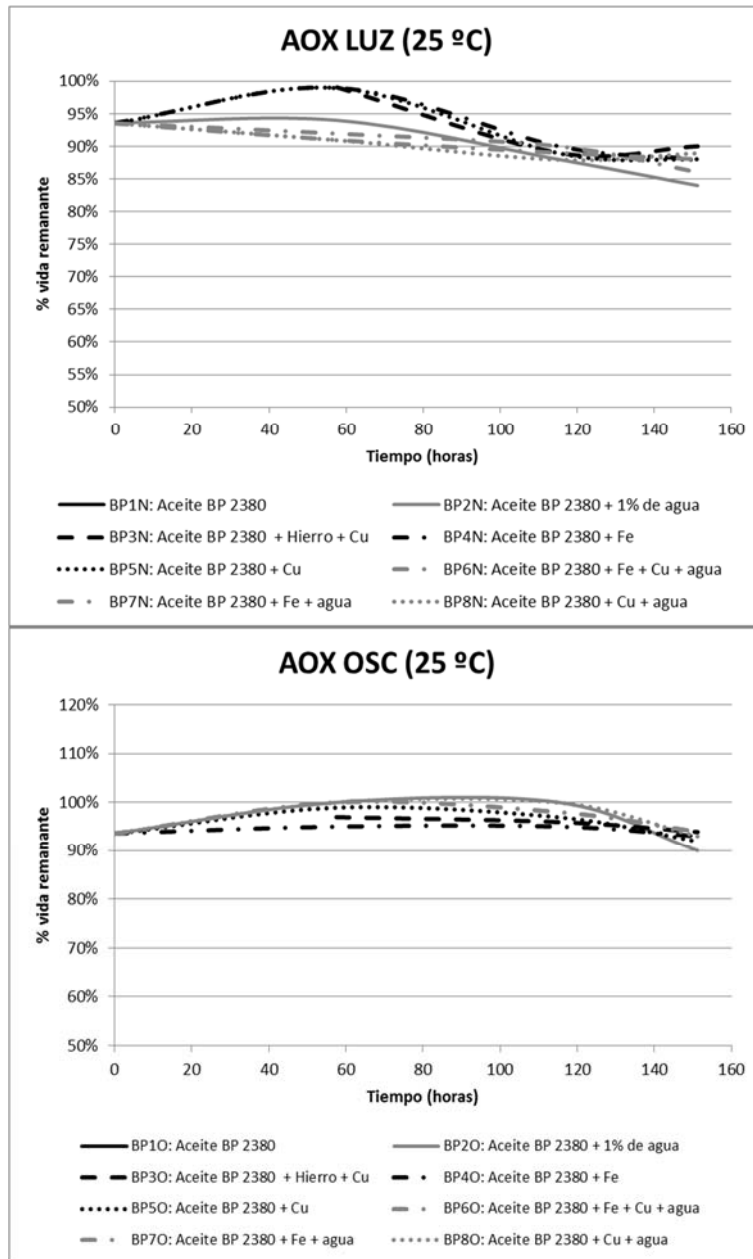


Figura 7.12. Tendencia del % de vida remanente del aditivo antioxidante (AOX) de BP1 A BP8 a 25°C a la luz y a la oscuridad

En tanto, durante este periodo de 21 meses, se observaron cambios apreciables en el Número de Acidez (TAN), especialmente en las probetas de los aceites sin catalizadores a la luz y en la oscuridad, y en cierto grado, en la probeta del aceite con un 1% de humedad a la luz como se muestran en las Figura 7.13.

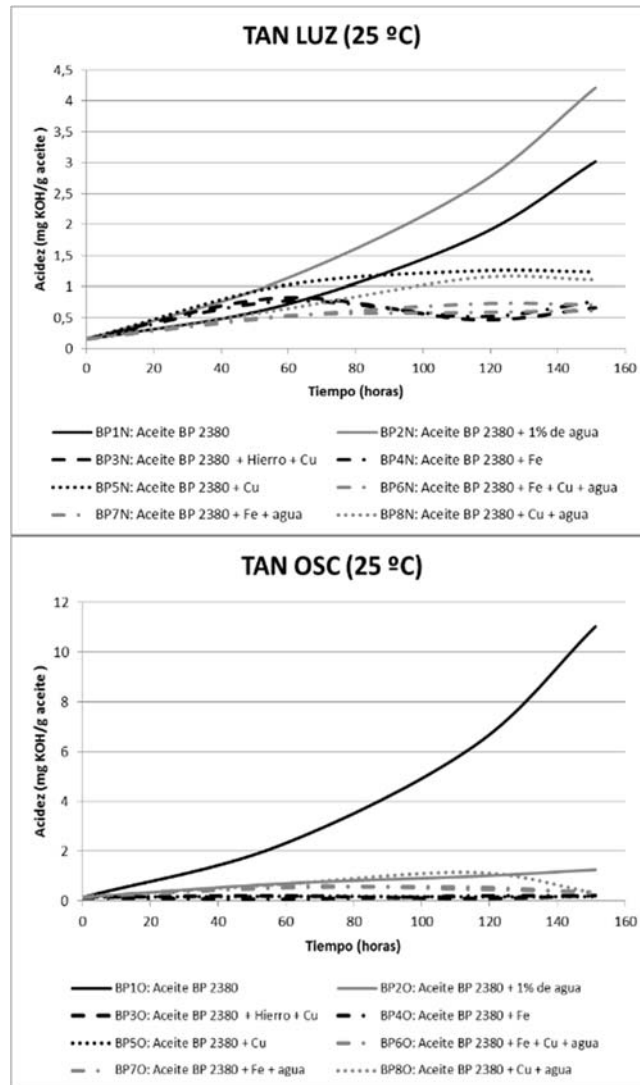


Figura 7.13. Tendencia del TAN de BP1 A BP8 a 25°C a la luz y a la oscuridad

Al evaluar las tendencias en cuanto a la degradación del aceite básico, tanto en su BDI como en su BDII, se encontraron tendencias incrementales de ambos parámetros, similares a los incrementos del TAN para las muestras almacenadas durante 5800 horas, según se muestra en las Figuras 7.14 y 7.15.

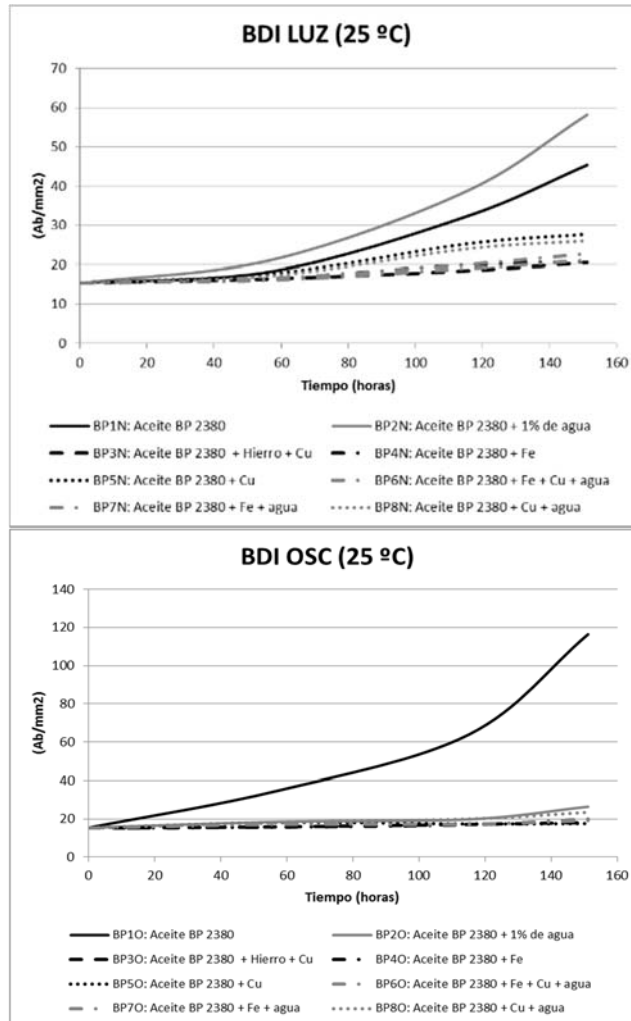


Figura 7.14. Tendencia del BDI de BP1 A BP8 a 25°C a la luz y a la oscuridad

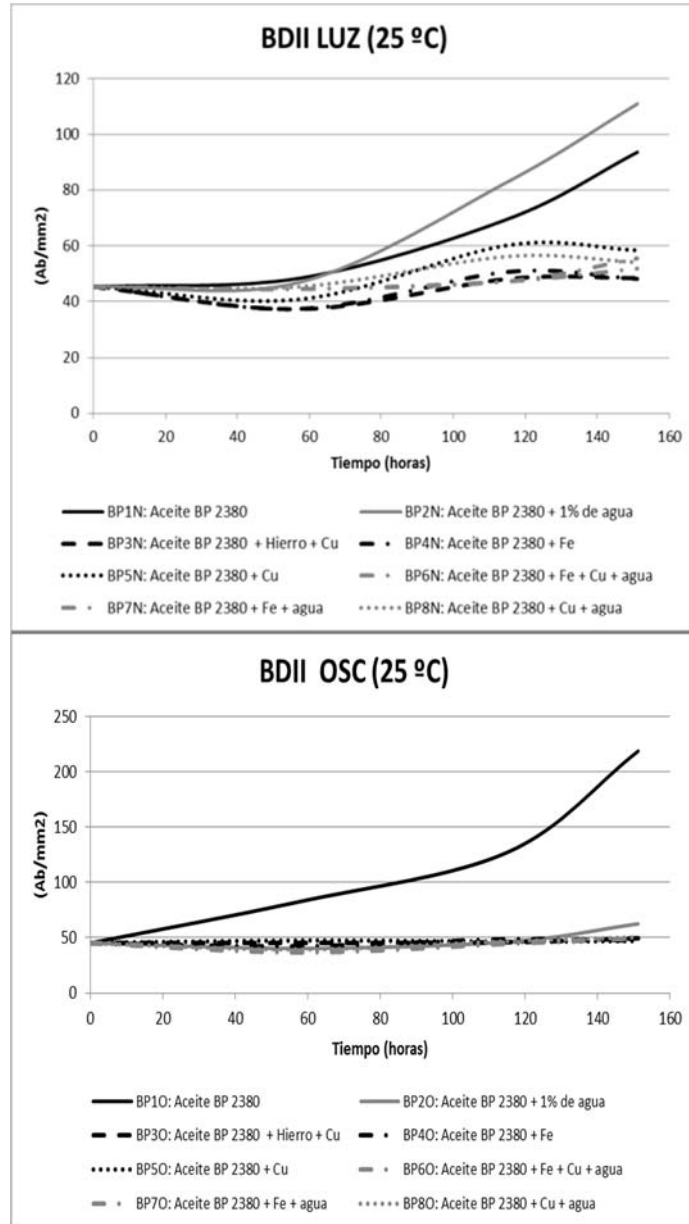


Figura 7.15 Tendencia del BDII de BP1 A BP8 a 25°C a la luz y a la oscuridad

Paralelamente, fueron registrándose los espectros infrarrojos de



todas las probetas, encontrando que los cambios observables se ubicaban efectivamente en la zona espectral correspondiente a la degradación de los aceites básicos (BDI y BDII), como se muestra a título ilustrativo, en las Figuras 7.16 a y b, con aceites BP sin catalizadores (BP1) y con un 1% de agua (BP2) en unidades de % de Transmitancia.

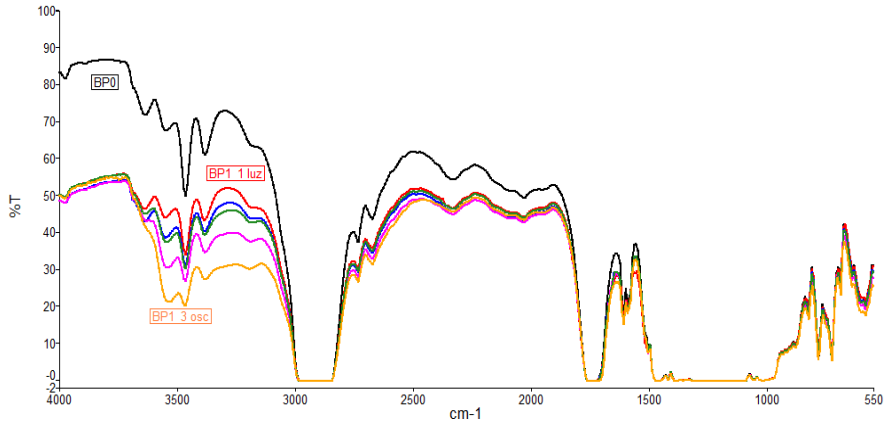


Figura 7.16 a. Espectros Infrarrojos en % de T, de registro de aceite BP1 a la luz y en oscuridad.

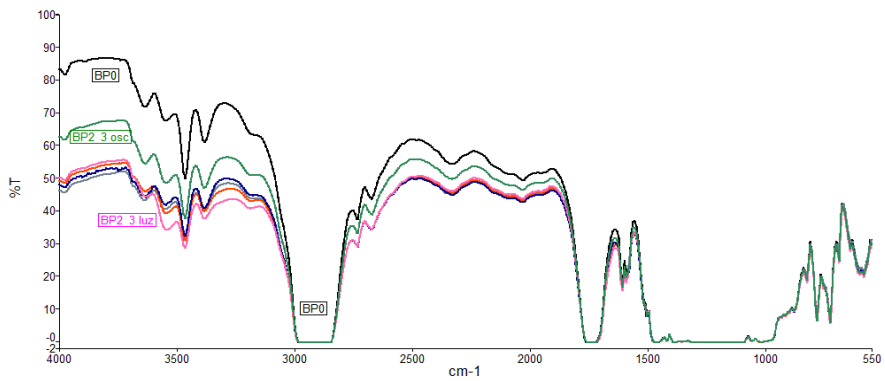


Figura 7.16 b. Espectros Infrarrojos en % de T, de registro de aceite BP2 a la luz y en oscuridad.

## CAPÍTULO 7

Es de destacar el mayor oscurecimiento sufrido por las muestras expuestas a la luz, según se muestra en la Figura 7.17, en las cuales se presentan todos los sets de probetas incluidos en la investigación tanto de aceites nuevos como almacenados, razón por la cual los espectros en % de T inician a  $4000\text{ cm}^{-1}$  con unidades inferiores al 100% de Transmitancia.

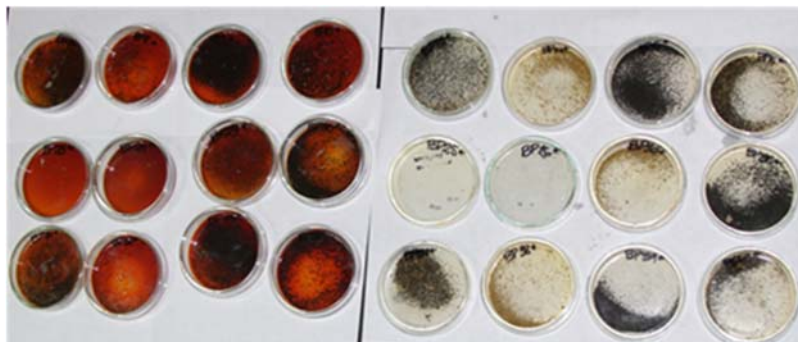


Figura 7.17. Probetas con exposición a la luz y en ausencia de luz

Los resultados obtenidos sugieren que durante el almacenamiento a temperatura de  $25^{\circ}\text{C}$  durante 21 meses se producen procesos de degradación del aceite básico con incrementos del Número de Acidez (TAN) y con poca disminución del % de vida remanente del aditivo antioxidante, tanto bajo la radiación lumínica como en oscuridad, en los aceites sin catalizadores. Esta observación concuerda con los resultados obtenidos en la sección 7.2 sobre la data de aceites usados en turbinas aeronáuticas, en almacenamiento.

Estos resultados sugieren que se produjo hidrólisis del aceite básico con la formación de compuestos C-OH en los alrededores de  $3530\text{ cm}^{-1}$  separados de los carbonilos del grupo éster de los BDI y BDII y con presencia de enlaces C=O a  $1720\text{ cm}^{-1}$ , con bandas características de OH en  $1662\text{ cm}^{-1}$ , que según Mousavi et al. (2006), se descomponen a dioles por hidrolisis y transesterificación con formación de cetonas, acetales cíclicos y quinonas (reacción de una cetona con un alcohol) llegando a polimerizarse, sin cambios apreciables en el % de antioxidantes.

Es importante destacar los cambios de coloración sufridos por las probetas al estar expuestas a la radiación lumínica después de 8 meses (56.000 h), período en el cual ya la acidez (TAN) ha superado

la unidad (1 mg KOH/g) y comienza a disminuir el % remanente de Antioxidantes (AOX). Según Mousavi et al.(2006), los ésteres pueden cambiar a marrón oscuro durante los procesos de degradación, debido a la formación de grupos carbonilos o de enlaces dobles (insaturados) que absorben luz y producen color.

Adicionalmente en un trabajo realizado por Herguth y Adams (2005) se sugiere que los aditivos de base amínica se degradan a temperatura ambiente incrementando las bandas de nitración en los alrededores de  $1680\text{ cm}^{-1}$  en aceites minerales, y en este caso de aceites a base de POE, se registraron en  $1663\text{ cm}^{-1}$  expuestas a la radiación lumínica como se muestra en la Figura 7.18 y la Tabla 7.3.

Adicionalmente, señalan que también la exposición prolongada al sol puede causar oxidación acelerada del aceite básico. A nivel molecular, el lubricante reacciona con el oxígeno en presencia de radiación ultravioleta (UV) del sol, como resultado, se forman cromóforos de aldehídos conjugados, cetonas y ésteres, los cuales absorben la luz. En dicho trabajo la degradación se observó por pequeños aumentos en el índice de acidez (TAN), y en algunos casos, una disminución sustancial en la resistencia a la oxidación a través del uso del PRVOT a  $150^{\circ}\text{C}$ . En el caso en estudio los cambios de color observados pueden ser resultado de la formación de cromóforos de compuestos con dobles enlaces señalados.

En los resultados de las pruebas de las probetas sin humedad y con humedad a la luz y en oscuridad al cabo de 21 meses de envejecimiento, se observan incrementos significativos en la degradación del aceite y del TAN de las probetas sin catalizadores metálicos (BP1 y BP2) sobre las que contienen hierro y cobre, elementos que pudieron oxidarse con el agua disponible dados sus potenciales de oxidación. Caso especial es el observado en la probeta BP1 en la oscuridad, que sin contener catalizador alguno presentó resultados similares a los registrados por una muestra de aceite expuesta al ambiente (luz y aire), resultados inesperados ya que el resto de las probetas en oscuridad mantuvieron los parámetros similares al aceite nuevo. Este comportamiento puede observarse en la Figura 7.18 y la Tabla 7.3

CAPÍTULO 7

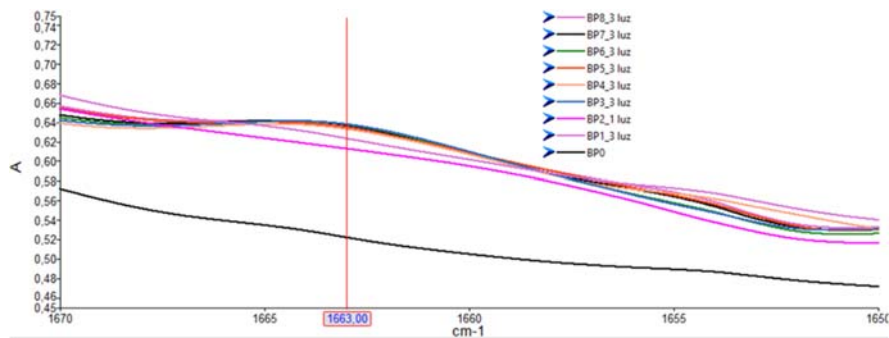


Figura 7.18. Espectro en Absorbancia ampliado en la región espectral de 1670-1650  $\text{cm}^{-1}$  para todas las probetas a 25C con exposición a la luz

BP a 25°C a la luz (BPN) con envejecimiento de 21 meses (151.000 h)									
Probetas exentas de agua					Probetas con 5% de agua				
Nombre	TAN	% AOX	BDI	BDII	Nombre	TAN	% AOX	BDI	BDII
BP1N_3	3,02	85%	45,33	93,59	BP2N_3	4,22	84%	58,15	110,98
BP3N_3	0,66	90%	20,67	48,39	BP6N_3	0,62	88%	21,11	51,90
BP4N_3	0,77	88%	20,72	48,08	BP7N_3	0,71	86%	22,69	55,31
BP5N_3	1,24	88%	27,76	58,37	BP8N_3	1,11	89%	26,16	54,10
BP a 25°C en la oscuridad (BPO) con envejecimiento de 21 meses (151.000 h)									
Probetas exentas de agua					Probetas con 5% de agua				
Nombre	TAN	% AOX	BDI	BDII	Nombre	TAN	% AOX	BDI	BDII
BP1O_3	11,03	76%	116,38	218,74	BP2O_3	1,27	90%	26,40	62,55
BP3O_3	0,23	94%	18,00	49,61	BP6O_3	0,32	94%	19,28	49,95
BP4O_3	0,21	93%	19,96	47,59	BP7O_3	0,36	94%	19,99	49,30
BP5O_3	0,18	92%	17,52	47,10	BP8O_3	0,32	93%	23,52	50,79
BP a 25°C luz y aire, envejecimiento de 21 meses (151.000 h)									
Nombre	TAN	% AOX	BDI	BDII					
BP luz aire	10,43	81%	117,89	214,72					
BP a 25°C empaque nuevo									
BP0	0,15	94%	15,36	45,27					

Tabla 7.3. Identificación de probetas a la luz (BPN) y en oscuridad (BPO) a 25°C a las 151.000 horas de envejecimiento

En resumen, los resultados obtenidos sugieren que los aceites sintéticos BP2380 son susceptibles a cambios de color por exposición a la radiación uv/visible con degradación asociada probablemente a hidrólisis del aceite básico, formando subproductos que contienen enlaces simples y dobles de carbono-oxígeno, incluidos ácidos carboxílicos que producen incrementos en la acidez en periodos tan prolongados de almacenamiento como los obtenidos en este estudio, mucho mayor que el tiempo máximo para cambio de aceite de 1 año calendario establecido para las turbinas aeronáuticas.

La permanencia de los aceites BP2380 en los sistemas de lubricación de las turbinas (que contienen aleaciones de hierro y de cobre principalmente) no se ven afectados por las aleaciones metálicas a temperatura ambiente, solo por la presencia de agua, razón por la cual los fabricantes sugieren el encendido frecuente en las aeronaves con baja frecuencia de vuelo, a fin de evacuar la humedad.

Es importante destacar que para obtener cambios significativos en los espectros y en los parámetros evaluados, se requirieron envejecimientos por 21 meses, que corresponden a 151.000 horas calendario dentro de los sistemas de las turbinas. Esto representa un tiempo mucho mayor a los meses requeridos para el caso de estudio previo.

A fin de evaluar si los procesos de degradación a temperatura ambiente pudieran estar asociados a oxidación por hidrólisis o por transesterificación del éster del aceite básico (Finkenstadt y Mulay, 2004; Lindsay et al., 2004), se procedió a envejecer el aceite BP 2380 de probetas a 95°C, temperatura que aún supone que el agua está en estado líquido y que es cercana a la temperatura del aceite en los sumideros de aceite y en los rodamientos de la sección del compresor, en los sistemas de lubricación de las turbinas analizadas en la sección 7.2.

### **7.3.3.2 ANÁLISIS DE MUESTRAS ENVEJECIDAS A 95°C**

Las probetas se prepararon según la metodología propuesta (selladas herméticamente para impedir la vaporización del agua), y se analizaron periódicamente durante más de 1200 horas, finalizando el experimento a las 4622 h., tal y como se muestra en la Tabla 7.4.

Nomenclatura	O	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10	T11
Tiempo (h)	0	14	24	48	102	150	332	518	704	890	1262	4622

Tabla 7.4. Tiempo de análisis empleado de probetas a 95°C

Se evaluaron los espectros infrarrojos y los resultados de las propiedades de las muestras individuales en cada evolución

temporal, para cada probeta, determinándose que tampoco había variación en las concentraciones del contenido del aditivo antidesgaste (AW) en Ab/cm en la región de  $(1000-800) \text{ cm}^{-1}$ , incluso al máximo tiempo de envejecimiento de 4.622 h.

Al evaluar los registros de  $(4000-550) \text{ cm}^{-1}$ , se determinó que a esta temperatura los espectros en % de Transmisión y de Absorción desplazaban sus valores superiores a medida que se producían los cambios de color por efecto del calentamiento. Muy especialmente estaban desplazados en las probetas que contenían agua, por efecto de la presencia de humedad de las probetas originales, como se evidencia en la Figura 7.19 a y b, de la evolución temporal de los espectros del aceite BP2380 con un 1% de humedad en el cual aparece una banda ancha entre  $(3800- 3000) \text{ cm}^{-1}$ , debido a la asociación de alcohol o de ácido por puentes de Hidrógeno.

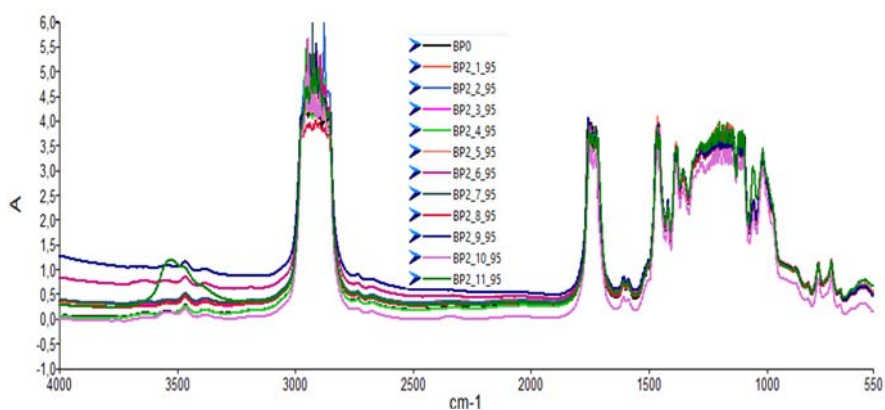


Figura 7.19 a. Registro de evolución temporal del BP2= (BP1 + 1% agua) a 95° C.

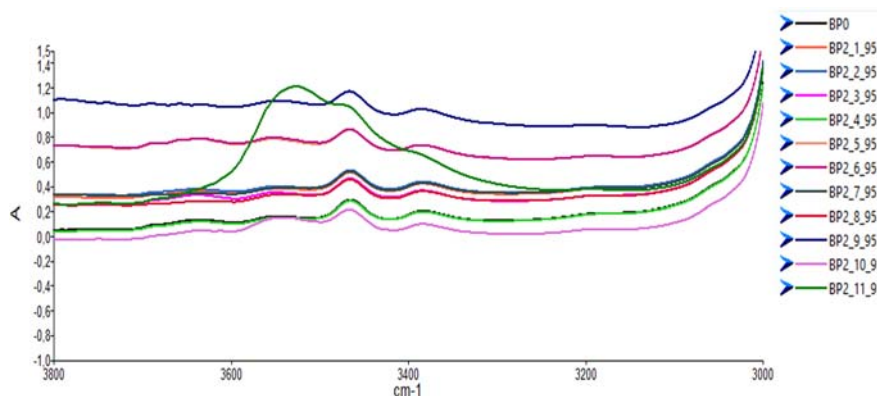


Figura 7.19 b. Registro de evolución temporal del BP2= (BP1 + 1% agua) a 95° C. en la región espectral ampliada en el intervalo de 3800-3000  $\text{cm}^{-1}$

Los mayores cambios espectrales se encontraron en la zona de (3800-3000)  $\text{cm}^{-1}$ , regiones asociadas a la hidrólisis, a la degradación del aceite básico (Break Down) y al % de vida remanente de los aditivos antioxidantes (AOX) y por tanto al Número de Acidez (TAN) (Figura 7.19 b).

Dado que se prepararon probetas pareadas de los aceites BP2380 + humedad, se evaluaron las contribuciones de cada catalizador metálico en ausencia y en presencia de humedad.

Por ejemplo para las muestras catalizadas con hierro y cobre en ausencia y en presencia de agua, los espectros no muestran variación significativa entre ambos (BP3 y BP6) excepto en el desplazamiento de la línea base como resultado de la presencia de agua (BP6). Se obtuvieron resultados similares en los parámetros evaluados por IR-FluidScan y la acidez disminuyó a valores similares. Estos resultados pueden sugerir que las muestras se encontraban en el proceso de propagación vía radicales libres en el cual se forman alcoholes intermedios que disminuyen la acidez previo a la terminación, en el cual se forman carbonilos, entre ellos los ácidos carboxílicos, que incrementan la acidez (Figura 7.20).

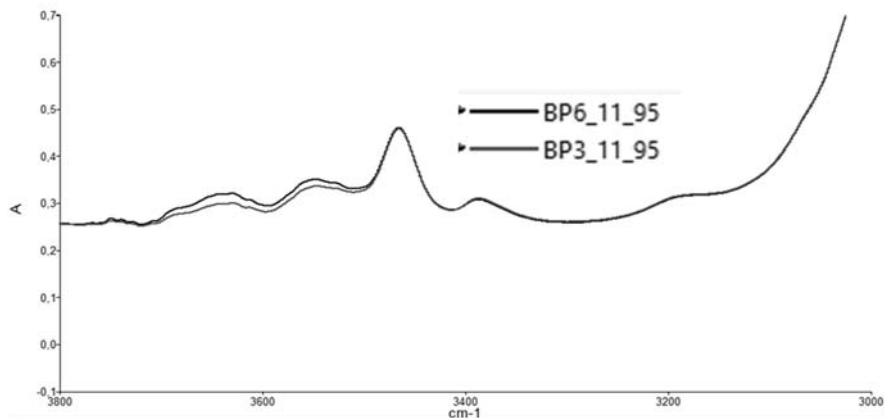


Figura 7.20. Comparación de espectros para las probetas BP3 (hierro y cobre en ausencia de agua) y BP6 (hierro y cobre en presencia de agua) en la región espectral ampliada de 3800-3000  $\text{cm}^{-1}$

La comparación por parejas de las probetas BP4/ BP7 (hierro con ausencia y con presencia de agua) (Figura 7.21) así como BP5/ BP8 (cobre con ausencia y con presencia de agua), sugieren que el hierro cataliza las reacciones de descomposición, no haciéndolo el cobre.

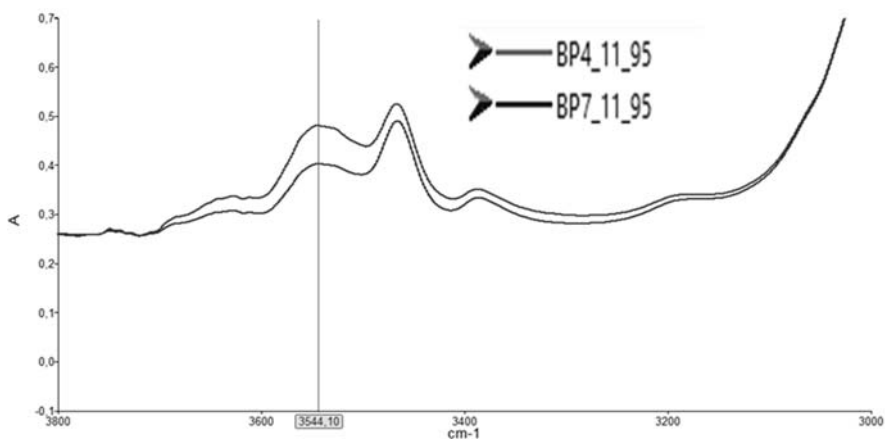


Figura 7.21. Comparación de espectros para las probetas BP4 (hierro con ausencia de agua) y BP7 (hierro en presencia de agua) en la región espectral ampliada de 3800-3000  $\text{cm}^{-1}$

En la Figura 7.22 a y b se comparan los espectros de las muestras catalizadas con cobre, hierro y los dos metales en ausencia y con presencia de agua respectivamente. Se puede sugerir que el hierro cataliza las reacciones de descomposición en mayor proporción que



la combinación de hierro con cobre, cuyo efecto es mínimo. El agua incluida en las muestras pudo contribuir con la mayor formación de grupos alcohólicos o grupos ácidos que puede sugerir hidrólisis del aceite básico, aunque la presencia de agua no fue determinante al comparar los resultados a T11 de las probetas catalizadas con metales en ausencia de agua.

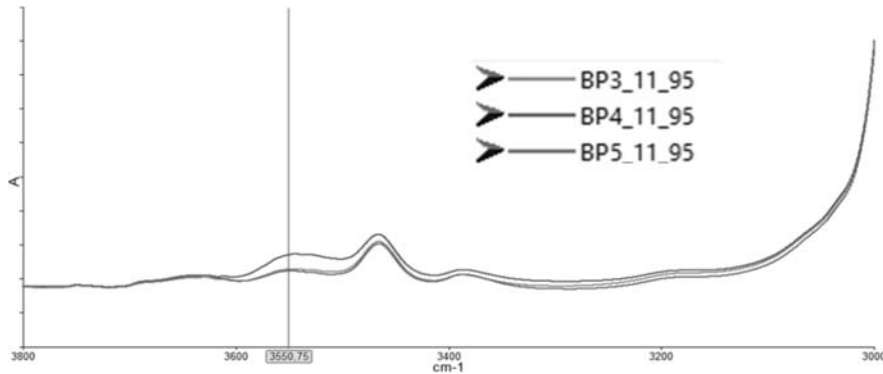


Figura 7.22.a. Comparación de espectros para las probetas BP3 (hierro con cobre), BP4 (hierro) y BP5 (cobre) en la región espectral ampliada de 3800-3000  $\text{cm}^{-1}$

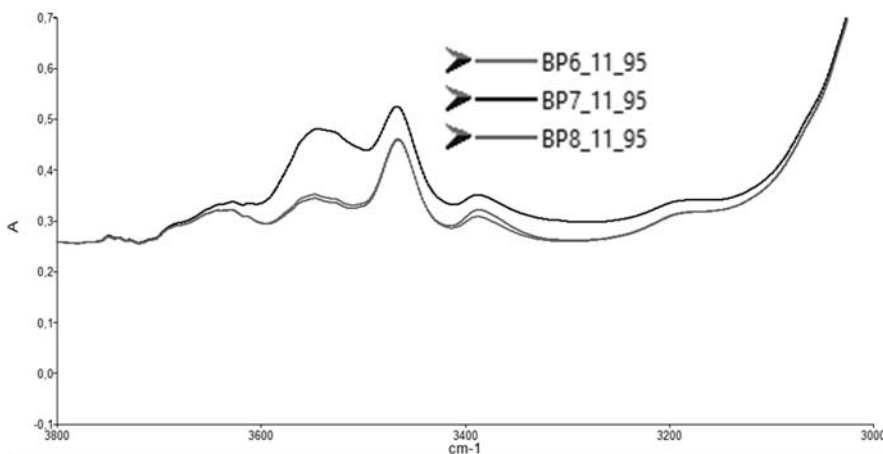


Figura 7.22 b. Comparación de espectros para las probetas BP6 (hierro con cobre y agua), BP7 (hierro con agua) y BP8 (cobre con agua) en la región espectral ampliada de 3800-3000  $\text{cm}^{-1}$

Se compararon los espectros a T11 (4622 h) entre las muestras con hierro, encontrando una superposición casi exacta excepto en los alrededores de 3550  $\text{cm}^{-1}$ . El proceso de degradación fue similar, ligeramente superior en la probeta con agua, en ambos casos, atribuible a una descomposición del aceite básico, que indica que los productos de descomposición están compuestos en su mayoría por alcoholes o grupos ácidos de enlace de hidrógeno débil. Se observa en la región atribuible a la descomposición, que no se produjeron subproductos de enlaces de hidrógeno formados por el lubricante basado en poliéster (Figura 7.23).

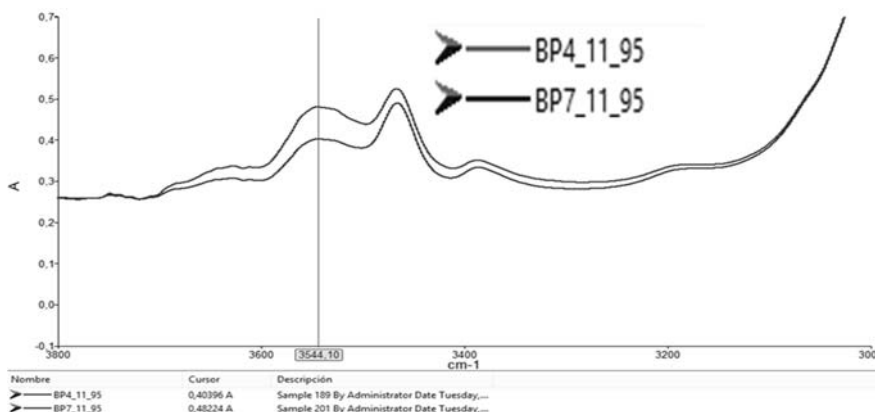


Figura 7.23. Comparación de espectros para las probetas BP4 (hierro exenta de agua) y BP7 (hierro en presencia de agua).

En cuanto a los resultados de las propiedades evaluadas por IR-FluidScan, pasaron más de 300 horas para que el TAN del aceite BP2380 superara un valor de 1,0 mg KOH/g, y los % de vida remanente de AOX no disminuyeron del 90%. Se requirió llegar a más de 4000 horas para que este aditivo fuese inferior al 80%, no logrando en este período a una disminución del 50% remanente de AOX. Solo en las probetas de aceites BP2 (BP+ 1% de agua) y BP7 (BP+ hierro+ 1% de agua) se llegó a un TAN de 5,89 y 2,53 y de disminución de AOX del 60% y de 65% respectivamente.

A fin de establecer los efectos de los catalizadores metálicos y de la humedad sobre el aceite BP2380, se registraron los resultados por

IR- FluidScan de cada propiedad, para todas las probetas, durante todo el tiempo de envejecimiento.

Como se señaló previamente, se determinó que el aditivo antidesgaste AW (Ab/cm) no presentó variaciones a 95° C, incluso a más de 4600 horas (Figura 7.24).

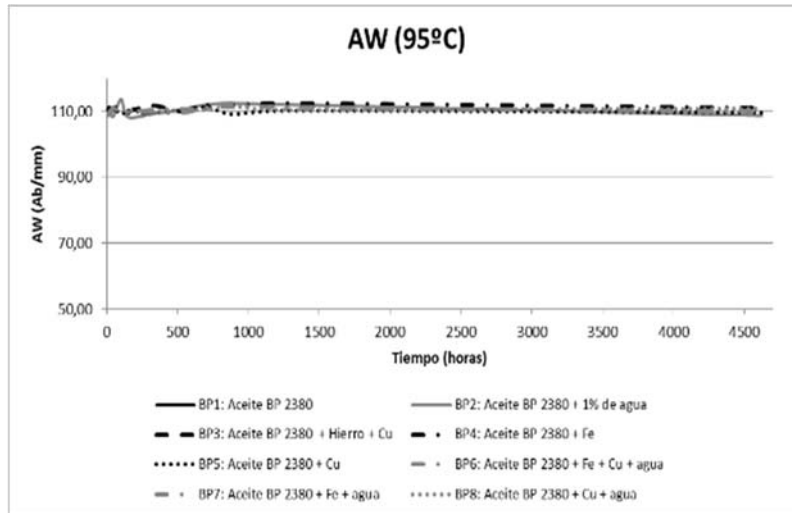


Figura 7.24. Tendencia temporal del AW de BP1 a BP8 a 95°C

En tanto, se determinó que en las muestras en presencia de humedad tanto del aceite BP2380, como el catalizado con hierro, el agua libre reaccionó con el aceite básico hasta llegar a su degradación, tanto del BDI como el BDII, para BP2 (aceite BP2380 + humedad), BP7 (aceite BP + hierro+ humedad), y en menor grado para el BP4 (aceite BP2380+ hierro) como se muestra en la Figura 7.25 a y b que confirma los resultados espectrales en el rango de (3800-3000)  $\text{cm}^{-1}$ .

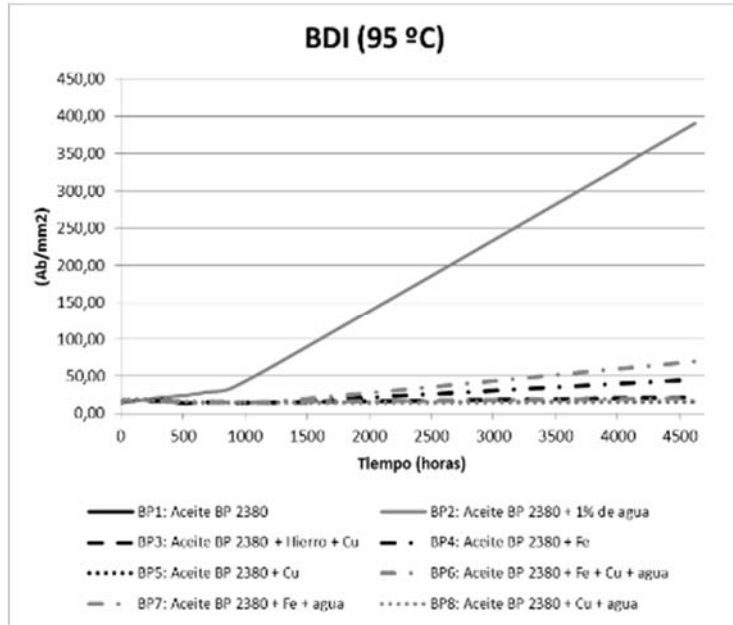


Figura 7.25 a. Tendencia temporal del BDI de BP1 a BP8 a 95°

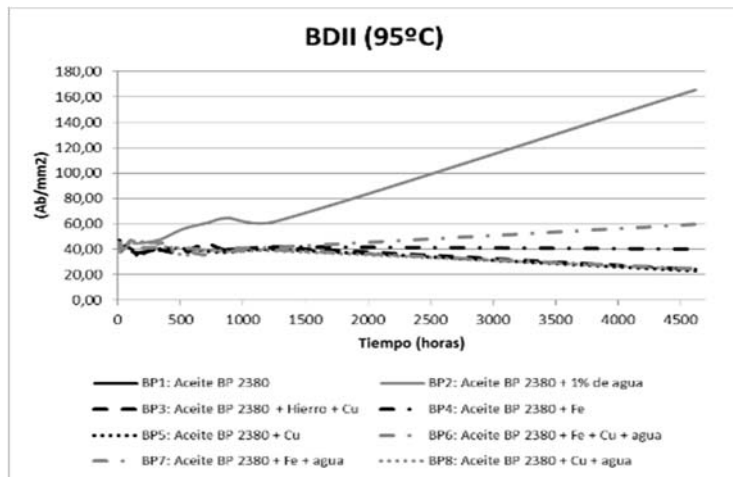


Figura 7.25 b. Tendencia temporal del BDII de BP1 a BP8 a 95°

Los incrementos en el Número de Acidez (TAN) comenzaron a presentarse con los procesos de degradación del aceite básico (BDI y BDII), mucho antes de que se disminuyera el % remanente del Antioxidante (AOX), como se muestra en la Figura 7.26. a y b, para el TAN y para el % remanente de antioxidante (AOX) respectivamente.

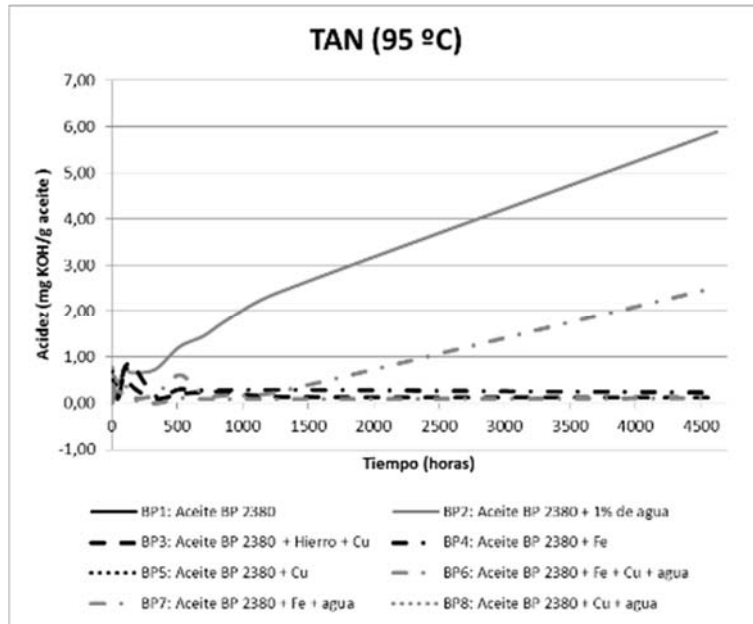


Figura 7.26 a. Tendencia temporal del TAN de BP1 a BP8 a 95°C.

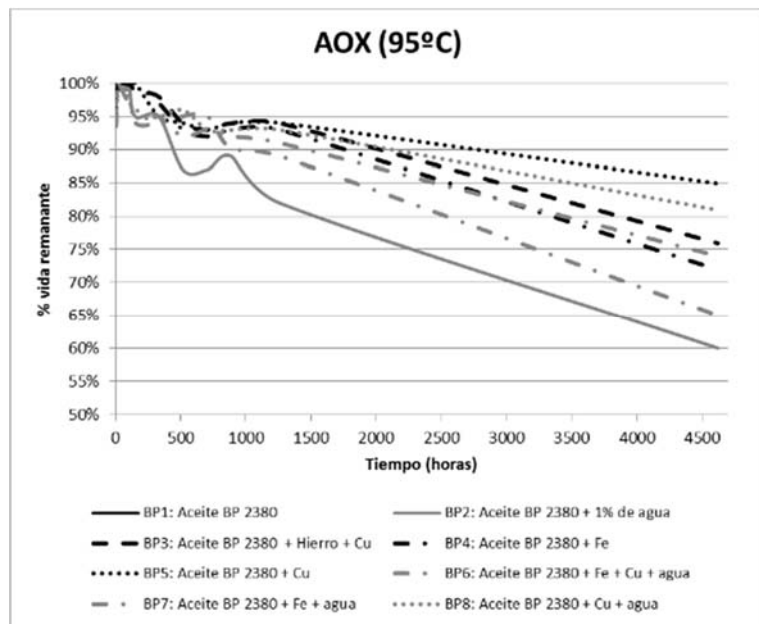


Figura 7.26 b. Tendencia temporal del % de AOX de BP1 a BP8 a 95°C.

Los incrementos del TAN sucedieron mucho más rápido en las muestras con humedad BP2 y BP7, y en menor grado con la muestra con hierro BP4, lo que sugiere que estos incrementos están asociados a la degradación del aceite básico vía radicales libres en sus etapas de propagación, comenzando a consumirse el aditivo AOX en las etapas finales de producción de ácidos carboxílicos.

Estos resultados confirman la interpretación de los espectros infrarrojos, como los presentados en las probetas catalizadas con hierro y cobre en ausencia y en presencia de agua, que no muestran variación significativa entre ambos (BP3 y BP6) excepto en el desplazamiento de la línea base como resultado de la presencia de agua (BP6), en los cuales los resultados de los parámetros se corresponden con los evaluados por IR-FluidScan, y de la acidez que disminuyó a valores similares (Figura 7.27 a y b).

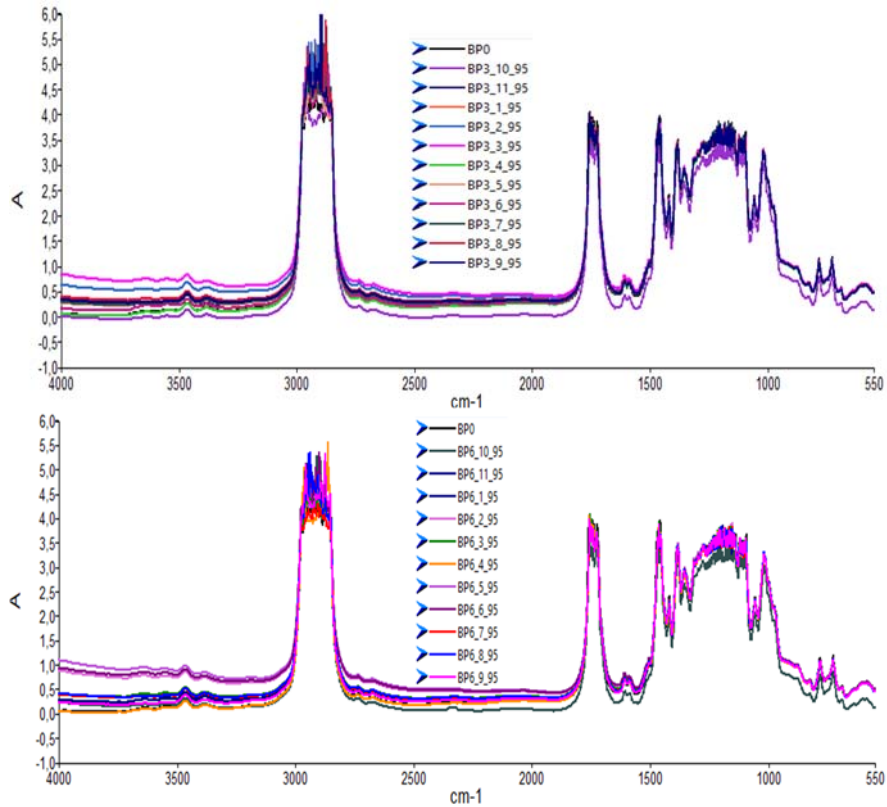


Figura 7.27. Espectros de los registros temporales en Ab de las probetas BP3 (a) y de BP6 (b) de 4000- 550  $\text{cm}^{-1}$ .

De la comparación por parejas de las probetas BP4/ BP7 (hierro con ausencia y con presencia de agua) en las Figuras 7.28 a y b, así como BP5/ BP8 (cobre con ausencia y con presencia de agua) en las Figuras 7.29 a y b, puede sugerirse que el hierro en ambos sets de probetas cataliza las reacciones de descomposición, no haciéndolo el cobre.

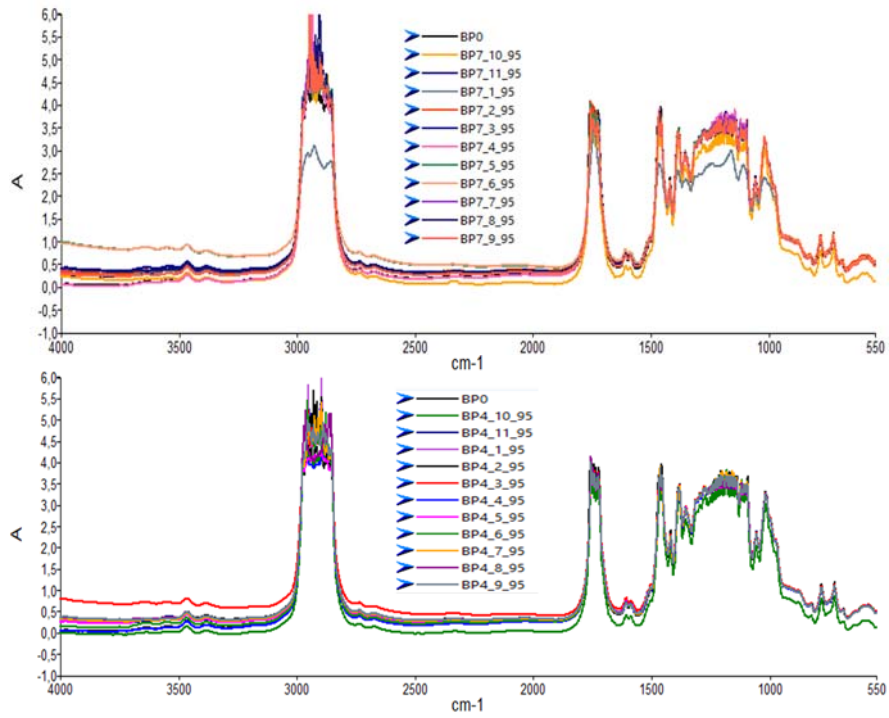
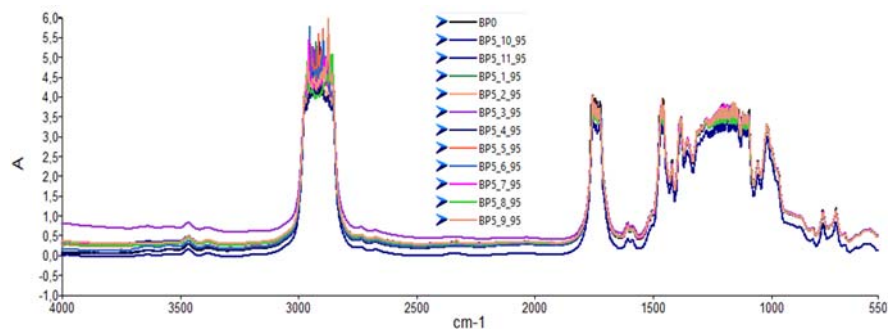


Figura 7.28. Espectros de los registros temporales en Ab de las probetas BP4 (a) y de BP7 (b) de 4000- 550 cm<sup>-1</sup>.





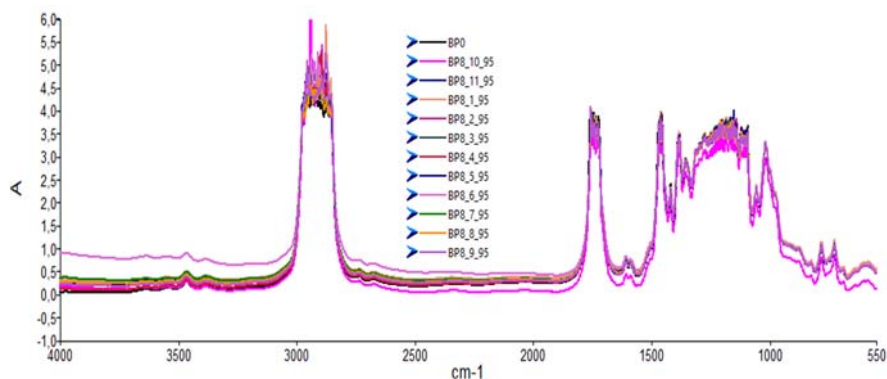
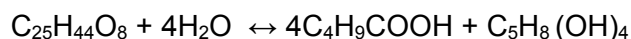


Figura 7.29 Espectros de los registros temporales en Ab de las probetas BP5 (a) y de BP8 (b) de 4000- 550  $\text{cm}^{-1}$ .

Estos resultados pueden sugerir que las muestras se iniciaron en un proceso de degradación por hidrólisis, y al consumirse el agua la degradación continuó por vía de radicales libres. En la etapa de propagación se formaron alcoholes intermedios, previo a la terminación, en el cual se forman carbonilos, entre ellos cetonas, dioles y ácidos carboxílicos. Estos últimos incrementan la acidez, según se observa en las gráficas de tendencias de los parámetros por IR-FluidScan.

La absorción de humedad de aceites a base de poliol éster ha sido estudiada ampliamente en aplicaciones de refrigeración. A temperatura ambiente han registrado 500 ppm (peso/peso) de agua ya que son extremadamente higroscópicos al compararlos con los aceites minerales en una proporción de 10 a 1.

El agua causa la hidrólisis, que es una reacción reversible y por tanto puede ocurrir la esterificación del ácido carboxílico y el alcohol cuya ecuación química general para un neopentil pentaerythritol éster es:



Finkenstadt y Mulay (2004) sugieren que la reacción sería totalmente reversible si se mantuvieran constantes las concentraciones de todos los reactivos, aunque los ácidos carboxílicos pueden reaccionar con las superficies metálicas causando corrosión y sales, por lo que

rompe el equilibrio desplazándose hacia los productos hasta que se consume el agua disponible, dándose en paralelo las reacciones vía radicales libres. Esta consideración es muy importante para explicar las fluctuaciones en el Número de Acidez encontradas en el envejecimiento a esta temperatura de 95°C y del % remanente de antioxidantes (AOX) que no siguen un consumo lineal en la etapa inicial.

Según Mousavi et al. (2006) y Vital Point (2008), los aditivos de base fenólica (no incluidos en los aceites BP2380) y las alquil y diaril alquilaminas secundarias que si están presentes como del tipo aminas formadas por la combinación de: dioctildifenilamina (dioctyldiphenylamine-DODPA), fenil-1naftilamina (phenyl-1-naphthylamine-PAN), y octilfenil-1-naftilamina (octylphenyl-1-naphthylamine-OPAN) en concentraciones de 2-3%, están designados a inhibir reacciones a temperaturas inferiores a 120°C en las etapas de propagación como descomponedores de peróxidos, reduciendo la formación final de ácidos carboxílicos en las etapas de iniciación vía radicales libres.

Por tanto, los resultados del envejecimiento a 95°C sugieren que la degradación del aceite BP 2380, puede ser producto de dos mecanismos fundamentales: por hidrólisis y/o por oxidación vía radicales libres.

Hasta esta temperatura de 95°C se requirieron más de 4000 horas de envejecimiento para obtener cambios en los espectros, así como con solo la disminución al 60% de la vida remanente del antioxidante (AOX) y con reducción del Número de Acidez (TAN) en las probetas de los aceites BP2380 con humedad y con hierro y con humedad.

En el resto de las probetas expuestas a un equivalente de 6 meses calendario no se registraron incrementos de acidez superiores al límite de +2 mg KOH/g de aceite del fabricante del aceite y, los % de vida remanente (AOX) fueron superiores al 72%, por lo que estos resultados sugieren que los aceites BP2380 deberían ser sustituidos al menos a los 6 meses.

Ya que los procesos de oxidación se duplican cada 10°C a partir de 100°C (Ecuación de Arrhenius) se decidió extender los seguimientos de degradación a temperaturas superiores, en cuales el agua estuviera en estado de vapor y especialmente a la temperatura promedio de la mayoría de los componentes tales como cajas de

engranajes, bombas principales y recuperadoras, y rodamientos de los compresores de las turbinas evaluadas en la sección 7.1 que es de 120° C. Como se explicó en el capítulo 2, se les realiza el cambio de aceite cuando el Número de Acidez supera las 2 unidades sobre el aceite virgen (Federal Test Method Standard, 1986). Adicionalmente, Yano et al. (2004) estudiaron la formación de barnices y lodos de aceites de turbinas a esta temperatura con AOX del tipo amínicos.

### **7.3.3.3 ANÁLISIS DE MUESTRAS ENVEJECIDAS A 120°C**

Las probetas fueron preparadas según la metodología propuesta y analizadas periódicamente durante 513 horas, terminando el experimento a las 6273 h, tal y como se muestra en la Tabla 7.5, ya que durante el seguimiento frecuente se observaron algunos cambios en los espectros, no así en el Número de Acidez (TAN) ni los aditivos medidos por IR- FluidScan

Nomenclatura	To	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9
Tiempo (h)	0	24	44	64	131	174	264	264	513	6273

Tabla 7.5. Tiempo de análisis empleado de probetas a 120°C

Se realizó un estudio similar al desarrollado a la temperatura de envejecimiento a 95°C, sellando herméticamente las probetas; a esta temperatura se determinó que no existían cambios en la concentración del antidesgaste (AW en Ab/cm), por tanto no hay evidencia de degradación térmica de este aditivo (Figura 7.30).

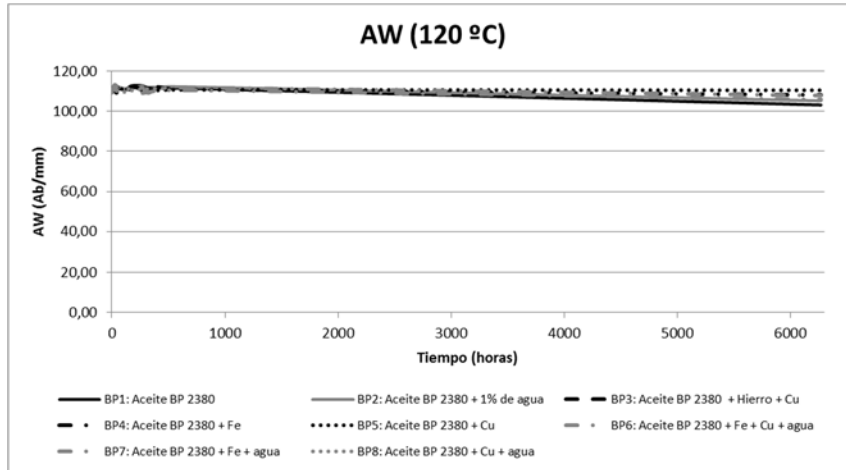


Figura 7.30. Tendencia temporal del AW de BP1 a BP8 a 120°C

En tanto para la degradación del aceite básico BDI y BDII (Figuras 7.31 a y b, respectivamente) así como para el % remanente del aditivo antioxidante (AOX) y del Número de Acidez (TAN), se encontraron cambios importantes al extender el envejecimiento hasta obtener una disminución de menos del 50% remanente de aditivos antioxidantes AOX lo cual fue posible al cabo de 6273 h (T9) para las probetas BP7 (aceite + Hierro+ agua) y muy especialmente para las probetas BP1 y BP2 de aceites sin y con humedad), como se muestran en las Figuras 7.32 a y b, respectivamente.

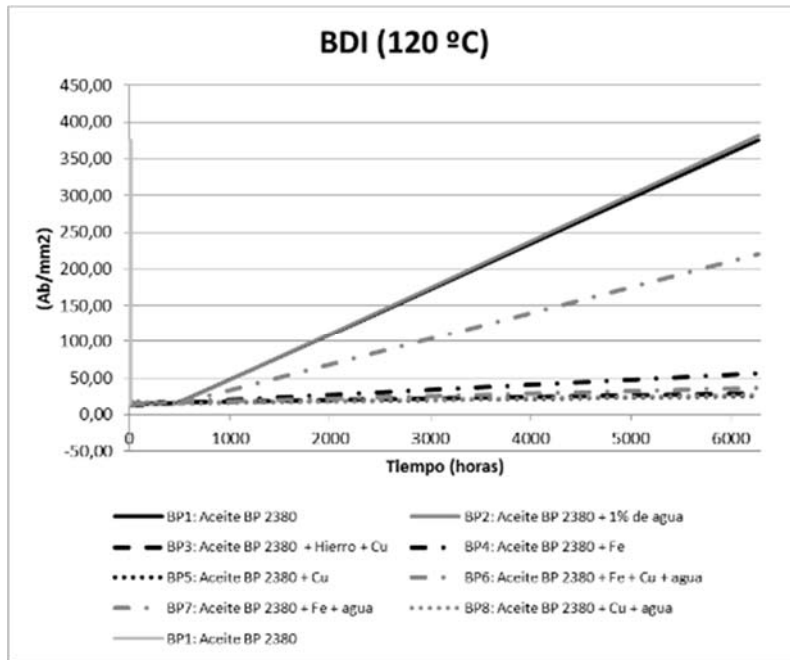


Figura 7.31 a. Tendencia temporal del BDI de BP1 a BP8 a 120°C

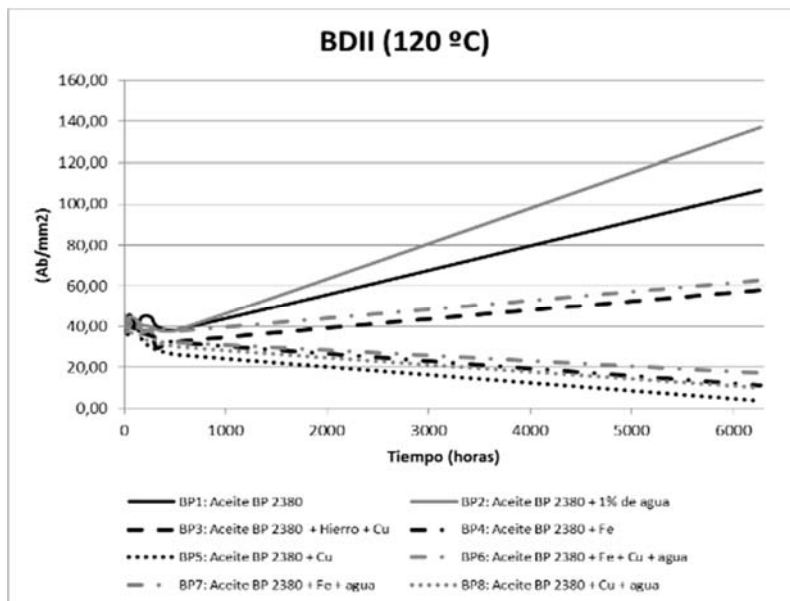


Figura 7.31 b. Tendencia temporal del BDII de BP1 a BP8 a 120°C

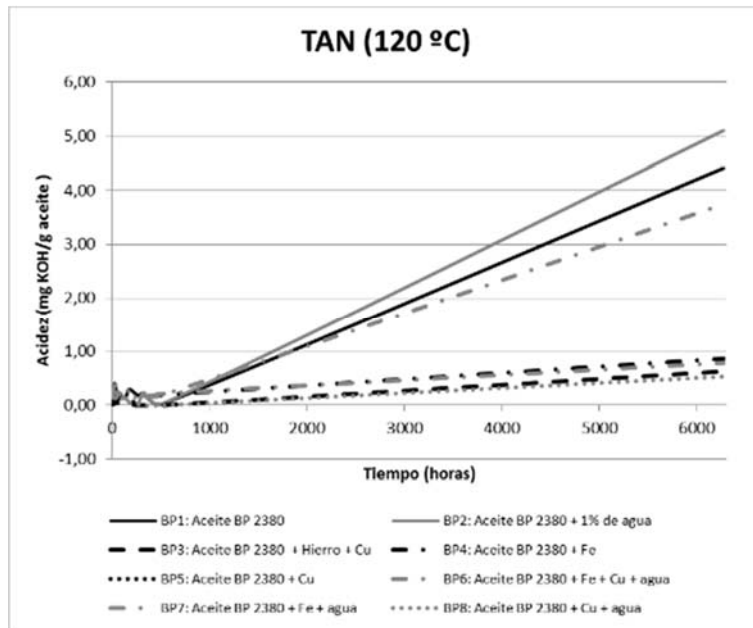


Figura 7.32 a. Tendencia temporal del TAN de BP1 a BP8 a 120°C

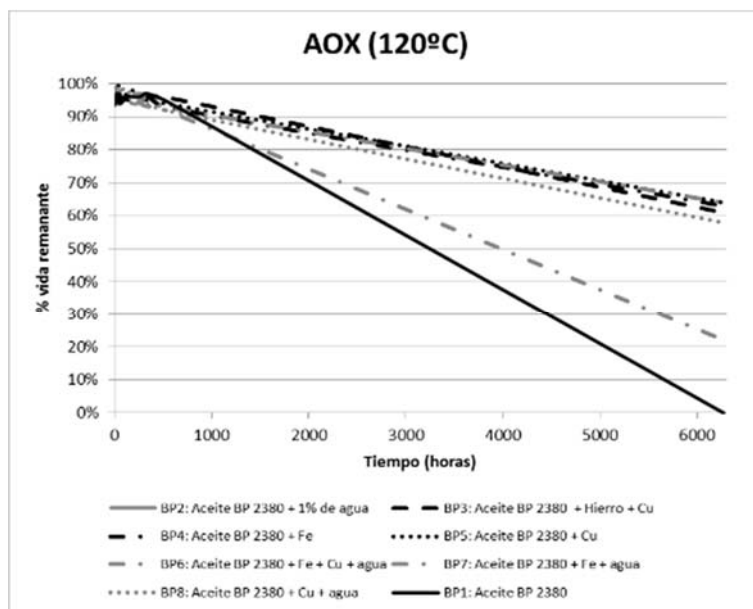
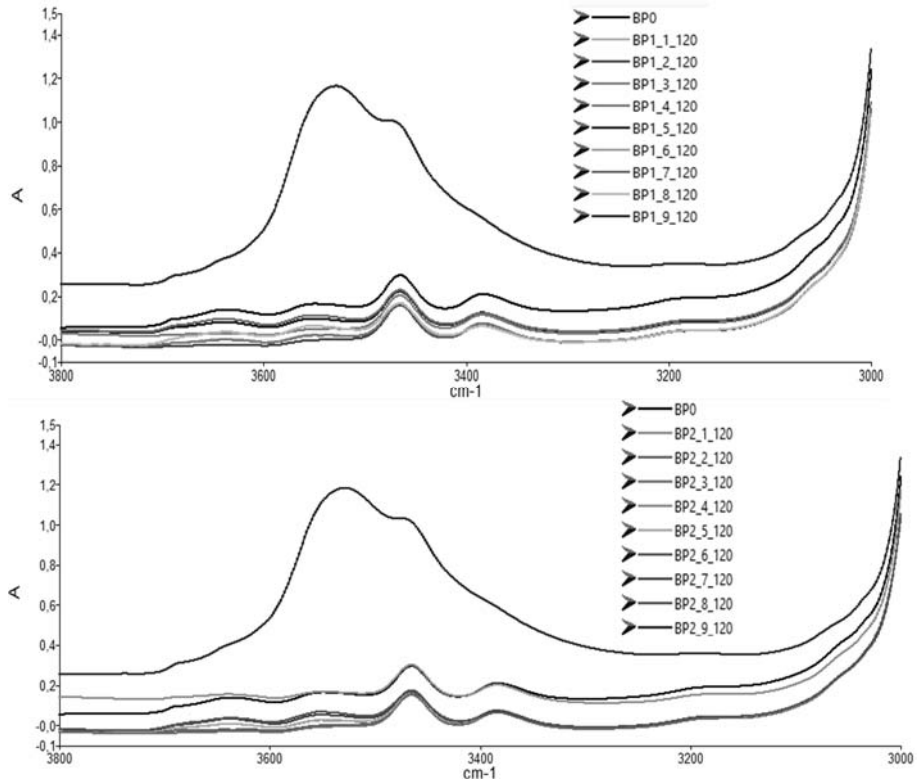


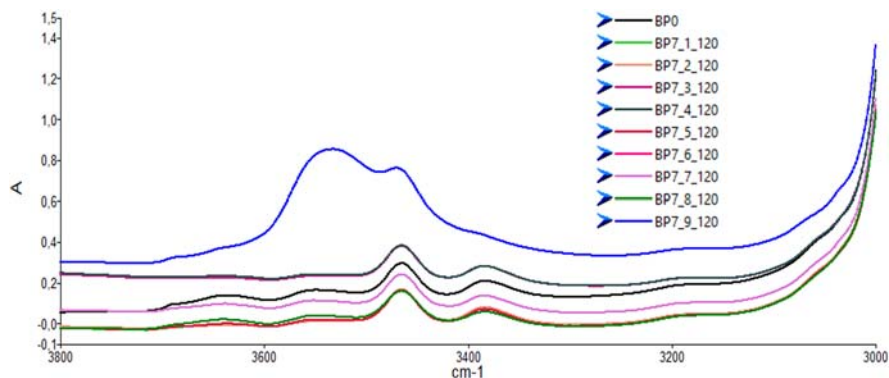
Figura 7.32 b. Tendencia temporal del % remanente de AOX de BP1 a BP8 a 120°C

Estos resultados a 120°C sugieren que efectivamente el incremento de temperatura aceleró los procesos de degradación, con posibles procesos de hidrólisis iniciales, dadas las fluctuaciones observadas en las primeras 500 horas, de forma similar a lo que ocurrió en el envejecimiento a 95°C al cabo de 1000 horas.

Se evaluaron los resultados de los espectros infrarrojos de cada tendencia temporal de las probetas encontrándose que, efectivamente, los cambios espectrales estaban asociados a la región de degradación (BDI y BDII) y de antioxidantes (AOX) de las probetas BP1 y BP2, y en menor grado en BP7, como se muestra en la figuras 7.33 a, b y c en la región ampliada.



## CAPÍTULO 7



Figuras 7.33 Evaluación temporal de los espectros de las probetas BP1 (a), BP2 (b) y BP7(c) a 120°C en la región ampliada de 3800-3000 cm<sup>-1</sup>

Con el fin de establecer los catalizadores que más contribuían a la degradación del aceite básico, al incremento del TAN y a la disminución del % de AOX, se realizó una comparación de la región espectral de (3800-3000) cm<sup>-1</sup>, de probetas a T9 a la temperatura de 120° C (Figura 7.34 y Tabla 7.6), encontrándose que efectivamente los espectros IR a T9 mostraban bandas de degradación del aceite básico, catalizadas por humedad, especialmente en la probeta de aceite BP + humedad (BP2) y muy especialmente por la presencia de hierro + humedad (BP7).

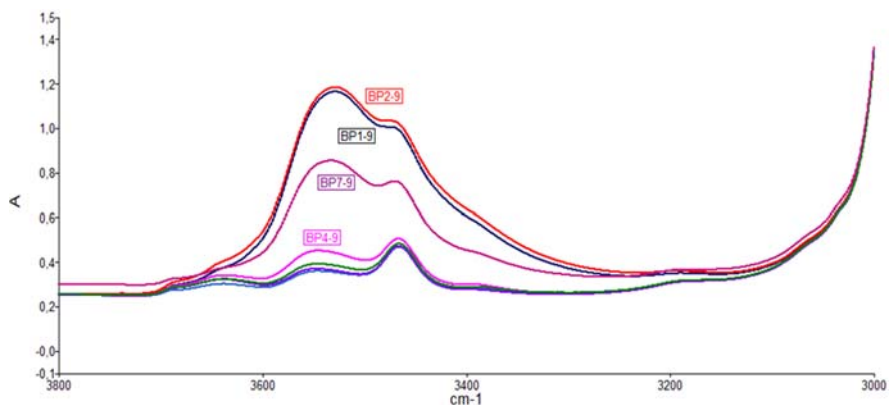


Figura 7.34. Evaluación de los registros espectrales en la región de 3800-3000 cm<sup>-1</sup> de las probetas a T9 y temperatura 120°C.



Probetas	TAN	% AOX	BDI	BDII	AW
BP1_9_120	4,41	0%	375,59	106,81	103,14
BP2_9_120 (BP1+agua)	5,10	0%	381,55	137,23	105,16
BP3_9_120 (Fe+Cu)	0,63	61%	29,16	58,13	111,21
BP6_9_120 (BP3+agua)	0,78	64%	36,76	17,26	107,93
BP4_9_120 (Fe)	0,87	63%	56,51	11,53	108,27
BP7_9_120 (BP4+ agua)	3,74	22%	219,97	62,86	105,97
BP5_9_120 (Cu)	0,41	64%	25,05	3,87	110,49
BP8_9_120 (BP5+ agua)	0,53	58%	27,09	10,02	103,44

Tabla 7.6. Resultados de los parámetros por FluidScan para las probetas a Tiempo T9 y a temperatura de 120°C

A la temperatura de envejecimiento de 120° C se logró determinar procesos de degradación por una combinación inicial de hidrólisis, y de vía radicales, en los cuales el hierro aceleró la catálisis con agua, en tanto con el cobre como catalizador, no propició cambios significativos.

Los incrementos de la acidez y la disminución del % remanente de AOX para iguales probetas en función del tiempo, sugieren la acción combinada de los aditivos antioxidantes primarios y secundarios, cuya catálisis fue más evidente en las probetas con hierro.

La disponibilidad de agua en forma de vapor pudo concluir las reacciones de hidrólisis al cabo de 500 horas y en paralelo comenzar las reacciones vía radicales libres.

Por lo tanto, es evidente que se cumple la Ley de Arrhenius en la cual se incrementaron los procesos de degradación por oxidación al incrementar la temperatura. De 1500 horas a solo 500 horas aproximadamente, al aumentar la temperatura de 95°C a 120°C (+25° C).

Se procedió a envejecer los mismos sets de probetas a temperaturas superiores, tales como 150° C, a la cual los procesos de degradación deben estar asociados a mecanismos distintos a la hidrólisis aunque el agua esté presente en las probetas identificadas como BP2, BP6, BP7 y BP8.

**7.3.3.4 ANÁLISIS DE MUESTRAS ENVEJECIDAS A 150°C**

Se prepararon las probetas según la metodología propuesta (selladas herméticamente) y se analizaron periódicamente durante 1128 horas según se muestra en la Tabla 7.7. Es de hacer notar que los registros se realizaron a su inicio cada 24 horas hasta T5 (120 horas) y posteriormente cada 72 y 96 horas, excepto las dos últimas mediciones que se realizaron cada 120 horas hasta llegar a 1368 horas, para finalizar a las 2508 horas por casi dos meses.

Identif	T0	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10	T11	T12	T13	T14	T15	T16	T17
tiempo horas	0	24	48	72	96	120	144	192	288	360	456	552	624	720	840	960	1128	2508

Tabla 7.7. Tiempo de análisis empleado de probetas a 150°C

Se realizó una evaluación de las tendencias temporales para cada probeta, especialmente previa a las 1000 horas de envejecimiento, ya que se pretendía evaluar a esta temperatura los tipos de compuestos que se estaban produciendo y que podían consumir aditivos AOX y producir compuestos intermedios previos a la finalización.

Se determinó que en este período, hasta T15-T16, las probetas con hierro con 1% de agua (BP7) y con hierro (BP4) presentaron un primer síntoma de degradación del aceite básico (BDI) superior al presentado por el resto de las probetas. Esto sugiere reacciones vía radicales libres en la primera etapa (iniciación) en la cual se comienzan a producir los primeros radicales libres y en paralelo con la degradación secundaria del aceite básico (BDII) según se muestra en las Figura 7.35 a y b.

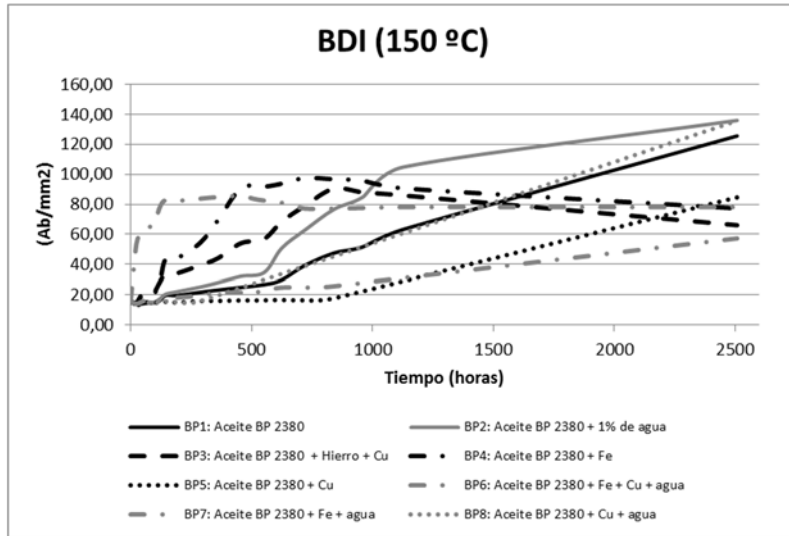


Figura 7.35 a. Tendencia temporal del BDI de BP1 a BP8 a 150°C

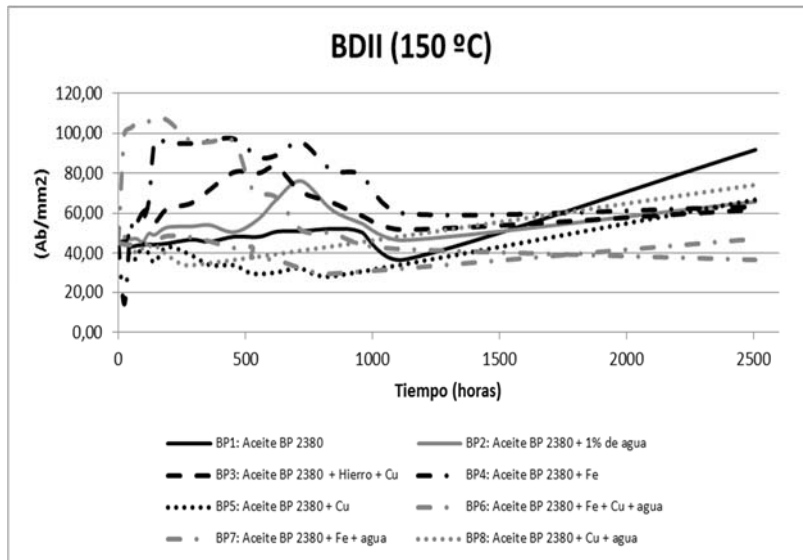


Figura 7.35 b. Tendencia temporal del BDII de BP1 a BP8 a 150°C

Los resultados sugieren que los aditivos primarios (descomponedores de peróxido) inhiben la etapa de iniciación por la descomposición de los compuestos intermedios de hidroperóxidos a medida que se forman durante la oxidación en el aceite con humedad

## CAPÍTULO 7

(BP2) y sin humedad (BP1), pero poco con la catálisis del hierro con agua (BP7) y sin humedad (BP4) respectivamente. En esta etapa las probetas catalizadas con cobre - BP5 y BP8- no mostraban cambios significativos en las degradaciones de sus aceites básicos en las estructuras moleculares del aceite básico.

Estos resultados sugieren que en las etapas de propagación/ramificación son los aditivos secundarios los que inhiben las reacciones de quelación por competencia entre el aceite básico y los radicales peróxidos. Se observa que el aceite BP1 se degrada lentamente durante las primeras 1000 horas.

Transcurridas las primeras 1000 horas, es la probeta del aceite BP1 la que sufre los procesos de degradación más significativos, y para las probetas con cobre comienza un incremento sostenido de todos los parámetros evaluados (Mangolini et al., 2009; Lindsay et al., 2004).

En cuanto a la acidez y al % remanente de AOX se observó que, en las primeras 1000 horas de envejecimiento, las probetas catalizadas con hierro -BP7 y BP4- presentaron valores superiores a 3,0 mg KOH/g con descenso al 60% de remanente de AOX, en tanto las probetas BP1 y BP2 presentaron una tendencia creciente y progresiva. Las probetas catalizadas con cobre BP5 y BP8 sin y con agua respectivamente, comenzaron a sufrir incrementos en el Número de Acidez y descenso del % remanente de AOX superadas las 1000 horas de envejecimiento, como se muestra en la Figura 7.36 a y b respectivamente.

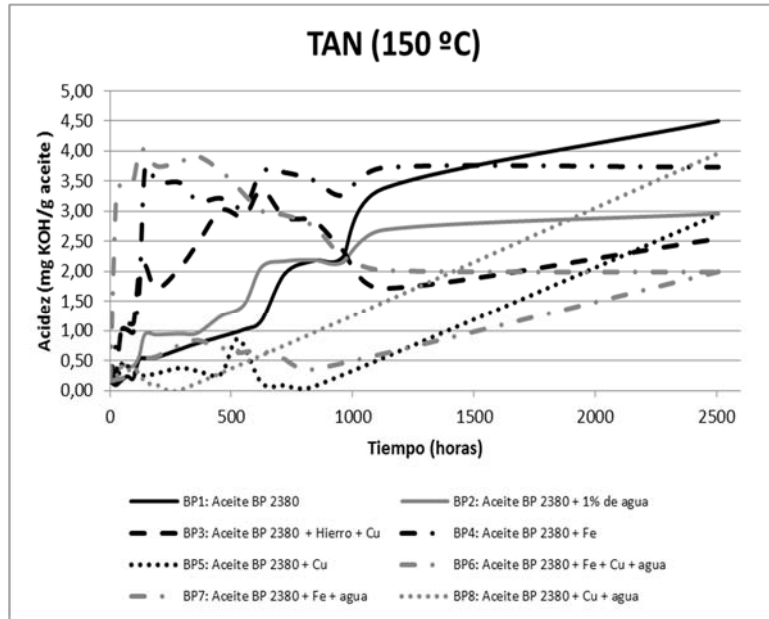


Figura 7.36 a. Tendencia temporal del TAN de BP1 a BP8 a 150°C

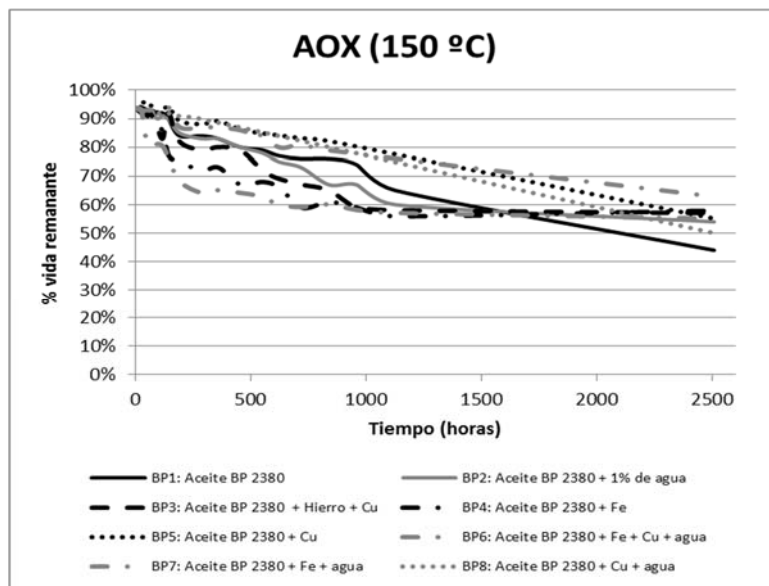


Figura 7.36 b. Tendencia temporal del % remanente de AOX de BP1 a BP8 a 150°C

## CAPÍTULO 7

Al final del estudio, al cabo de 2500 horas, todas las probetas mostraron una disminución del 50% del % remanente de AOX, con Números de Acidez (TAN) superiores a + 2 del aceite virgen sin uso.

Los resultados de la evaluación del comportamiento de las probetas sugieren que los lubricantes en operación dentro de los sistemas de lubricación de turbinas aeronáuticas con baja frecuencia de vuelo, deben ser cambiados entre las 1000 y las 2000 horas a fin de asegurar que los mismos aún contengan cantidades suficientes de aditivos AOX y que la acidez no supere los máximos permitidos por los fabricantes, que corresponde a un año calendario aproximadamente.

Cabe destacar que a esta temperatura de envejecimiento de 150°C no se encontró degradación del aditivo antidesgaste (AW) en alguna las probetas (Figura 7.37).

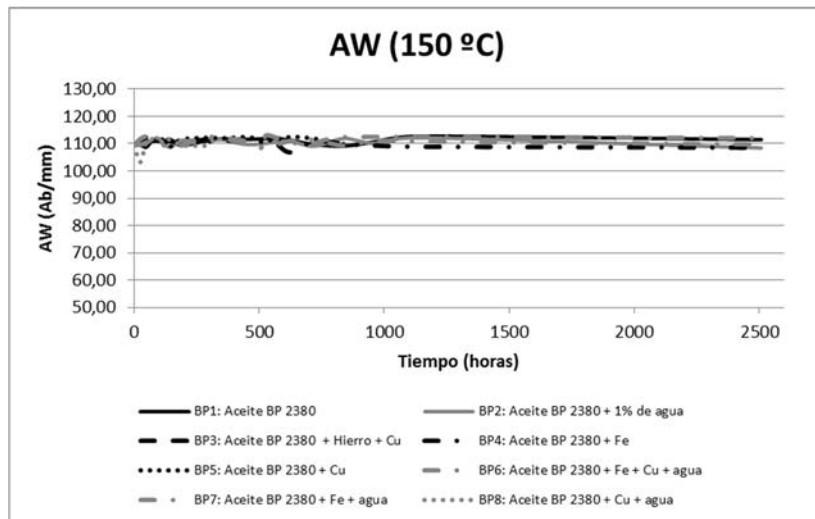


Figura 7.37. Registro temporal del aditivo AW de BP1 a BP8 a 150°C.

Durante el proceso de envejecimiento a 150°C, se observa claramente la formación de compuestos intermedios que disminuyen la acidez en las etapas propagación y ramificación, y su incremento al final de la reacción sugiere, indudablemente, que las reacciones

están transcurriendo vía radicales libres. La velocidad de la reacción de degradación se vio altamente influenciada por la presencia de hierro y humedad, y que transcurrido un período de activación que se inicia en el proceso de degradación en las probetas de aceites vírgenes BP1 y BP2, registrándose al cabo de 2500 horas valores de numero de acidez TAN y consumos de aditivos superiores a los límites establecidos por los fabricantes de los lubricantes.

Los espectros infrarrojos a esta temperatura de envejecimiento muestran claramente la degradación temporal de la probeta BP1 la cual se presentó en la región espectral de 3800-3000  $\text{cm}^{-1}$  un incremento inicial de descomposición del básico BDI, y al final incremento mayor en BDII con formación de enlaces carboxílicos de doble enlace Carbono= Oxígeno a 1720  $\text{cm}^{-1}$ , como se muestra en la Figura 7.38.

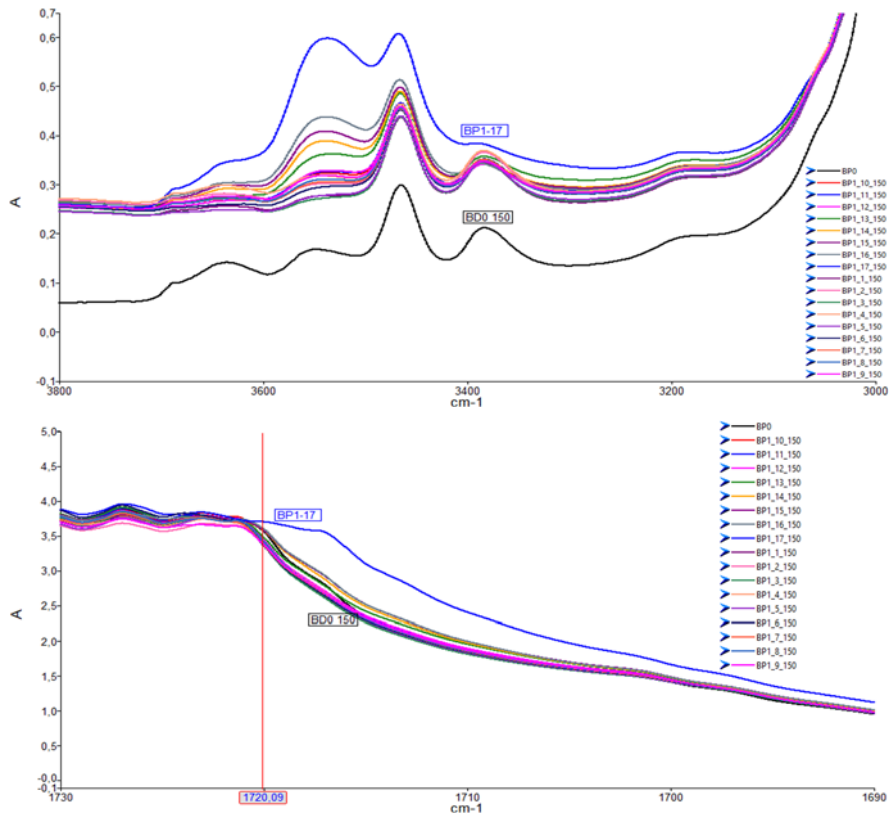


Figura 7.38. Evolución temporal de los espectros de la probeta BP1 a 150°C

## CAPÍTULO 7

En la Figura 7.39 se muestran a título de ejemplo, registros similares en la probeta BP7 y, con evidente formación de enlaces carbonilos C- O, centrado en  $1600\text{ cm}^{-1}$

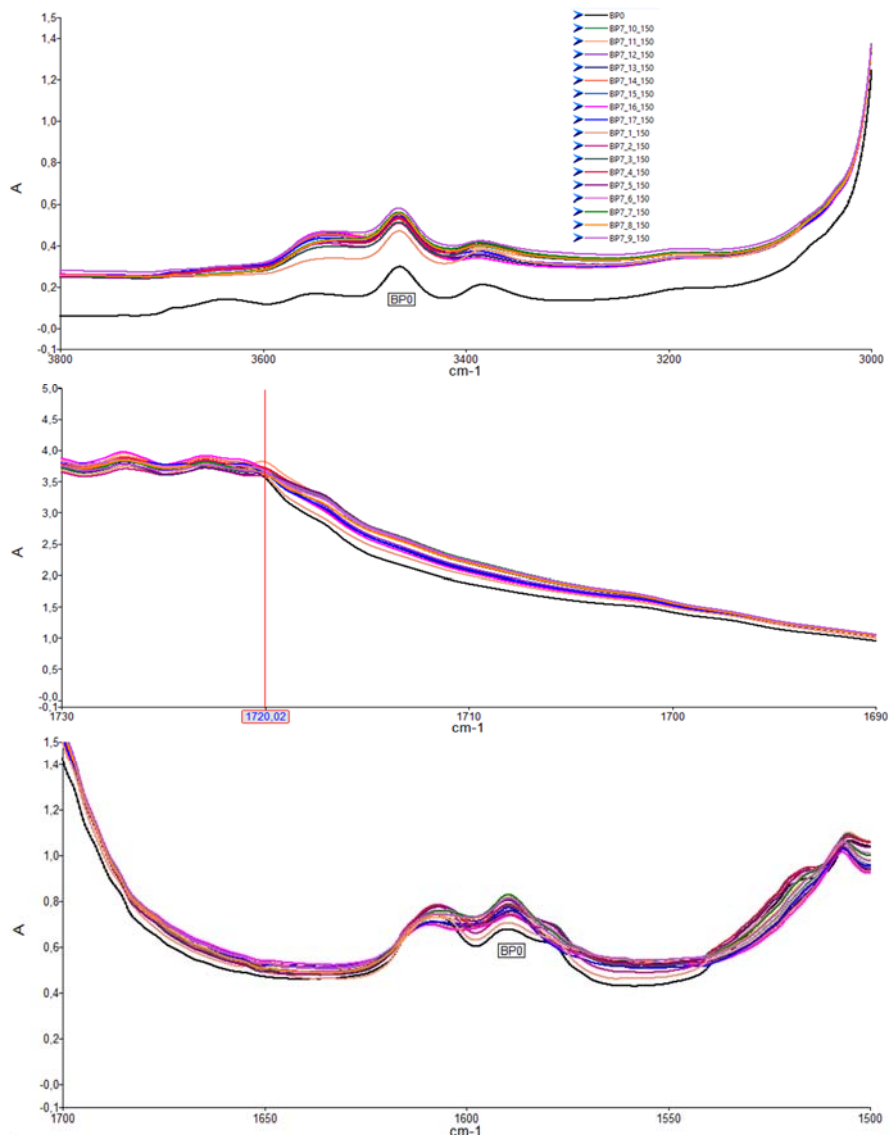


Figura 7.39. Evolución temporal de los espectros de la probeta BP7 a  $150^{\circ}\text{C}$



Hasta la temperatura de 150°C no se ha observado degradación del aditivo antidesgaste en la región espectral de (1000-900)  $\text{cm}^{-1}$  de enlaces dobles de Fósforo= Azufre (Figura 7.40), a pesar de que trabajos realizados por Mangolini et al. (2009), sugieren que este aditivo, neurotóxico, comienza a descomponerse a esta temperatura.

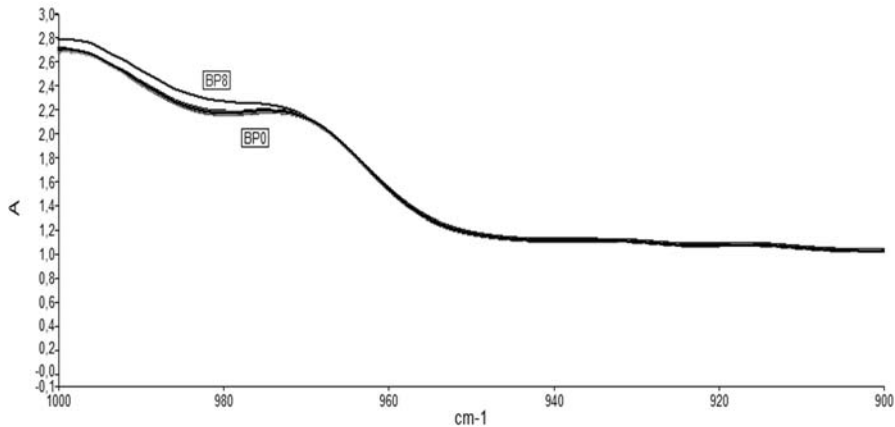


Figura 7.40. Registros temporales de las probetas BP1 a BP8 en la región espectral ampliada de 1000-900  $\text{cm}^{-1}$

Los resultados obtenidos en los envejecimientos sugieren que a temperaturas de 150°C las reacciones se producen vía radicales libres.

A fin de validar esta hipótesis, para próximas investigaciones se estudiarán a mayor profundidad los compuestos que se producen en cada etapa de envejecimiento a 150°C, a intervalos de 24 horas, durante las 2000 horas, para lo cual se utilizarán evaluaciones tanto de FTIR como de otras técnicas tales como cromatografía de gases, a fin de establecer los mecanismos sugeridos por autores como Naudi et al. (1984), Zeman (1988), Rasberger (1994), Gatto et al. (2007) y más recientemente Diaby et al. (2009).

Dado que la temperatura máxima de operación del aceite en circulación a la salida de los rodamientos de la sección caliente es superior a los 200°C, se decidió envejecer el aceite BP230 a 220°C con el fin de determinar su estabilidad térmica bajo las condiciones de pruebas.

**7.3.3.5 ANÁLISIS DE MUESTRAS ENVEJECIDAS A 220°C.**

Se prepararon las probetas según la metodología propuesta (selladas herméticamente) y se analizaron periódicamente durante 192 horas, período en el cual la mayoría de las probetas presentaron en la finalización, disminuciones del % remanente de AOX del 50%, según se muestra en la Tabla 7.8. Obsérvese que los registros se realizaron cada 15 horas a su inicio, y luego cada 30 a 72 horas en las últimas mediciones.

Identif 220°C	T0	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8
tiempo horas	0	15	30	45	60	75	90	120	192

Tabla 7.8. Tiempo de análisis empleado de probetas a 220°C

Durante el período de solo 8 días calendario para la degradación de los aceites a esta temperatura, se observó la formación de compuestos absorbiendo en la región espectral carboxílica (-C=O), en todas las probetas BP1 A BP8 con degradaciones importantes de los aceites básicos, con formación de enlaces carbonilos C-O. Se muestra a título de ejemplo en la Figura 7.41 para BP1 y Figura 7.42 para BP3.

Estudio de la degradación de lubricantes turbinas aeronáuticas,  
mediante Espectrometría de Infrarrojo

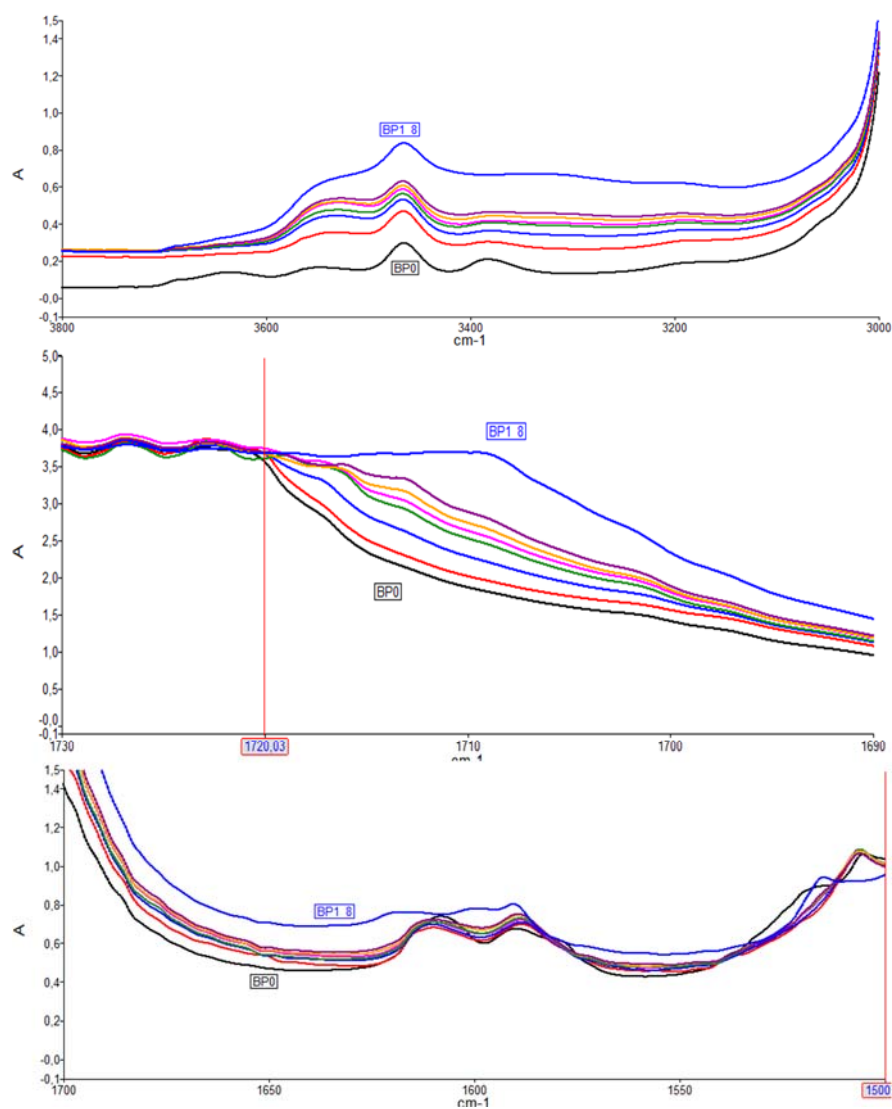


Figura 7.41. Evolución temporal de los espectros de BP1 a 220°C

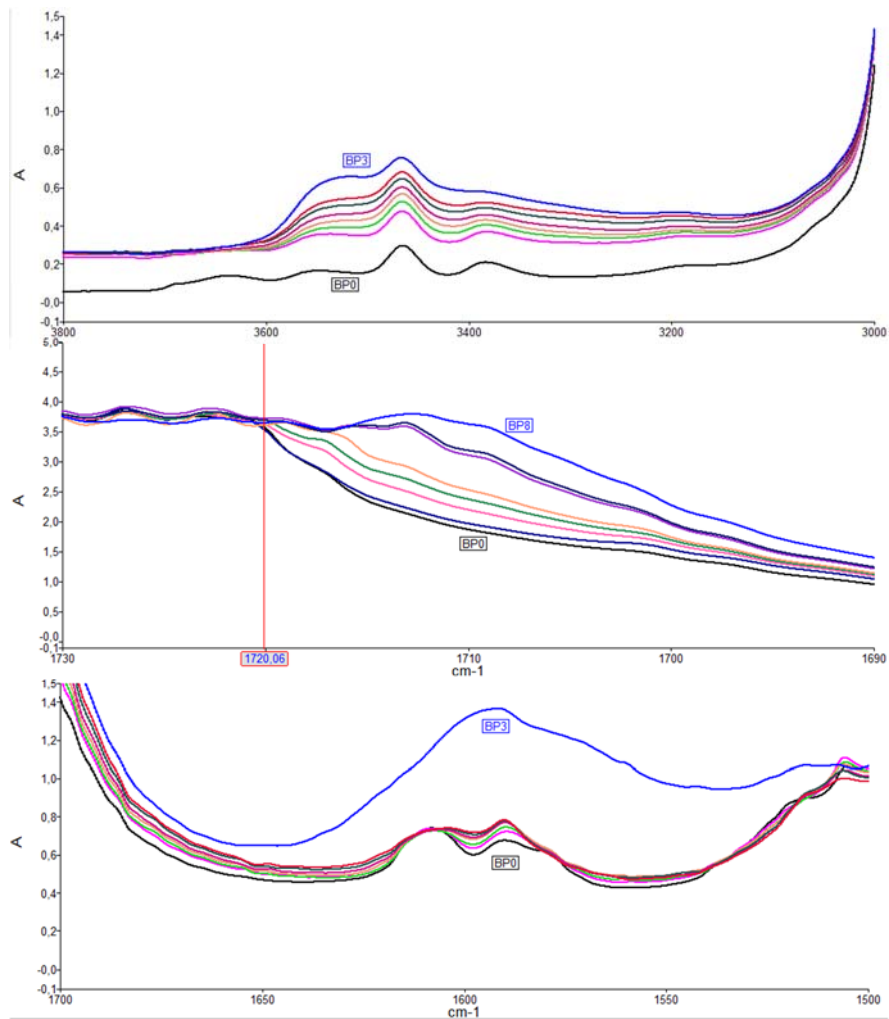


Figura 7.42. . Evolución temporal de los espectros de BP3 a 220°C

Al evaluar las tendencias temporales de degradación de los básicos BDI y BD II, se evidenció que las probetas catalizadas con cobre (BP3 y BP8) comenzaron sus procesos de envejecimiento más tempranamente que las probetas catalizadas con hierro (BP4 y BP7), llegando al final del estudio en ambos casos a valores de las propiedades similares al resto de las probetas (Figura 7.43 a y b).

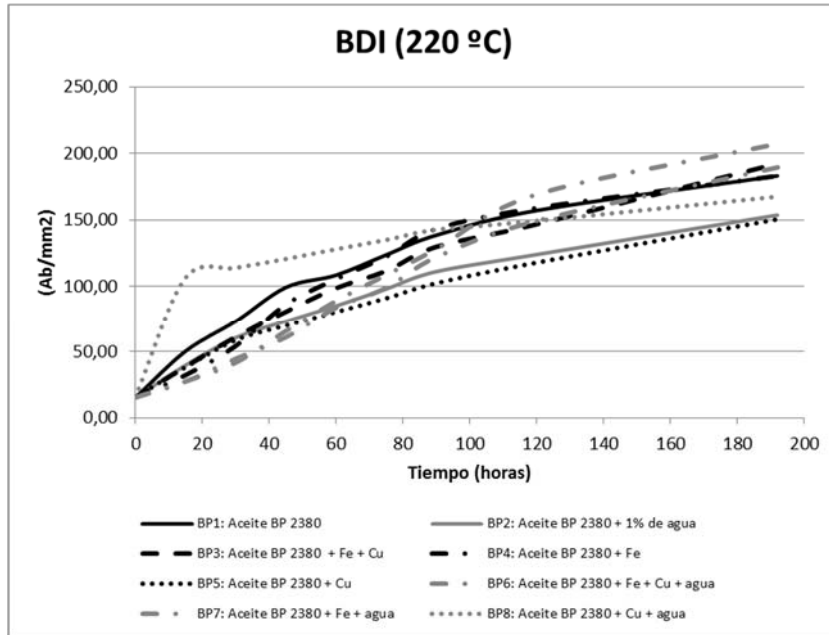


Figura 7.43 a. Tendencia temporal del BDI de BP1 a BP8 a 220°C

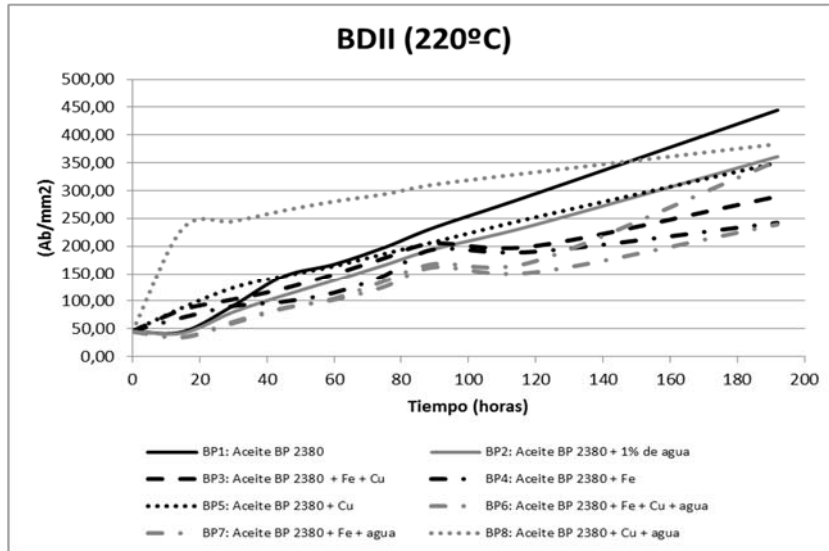


Figura 7.43 b. Tendencia temporal del BDII de BP1 a BP8 a 220°C

Esta tendencia es similar a la obtenida en las propiedades de Número de Acidez TAN y en el % remanente de antioxidantes AOX (Figura 7.44 a y b, respectivamente).

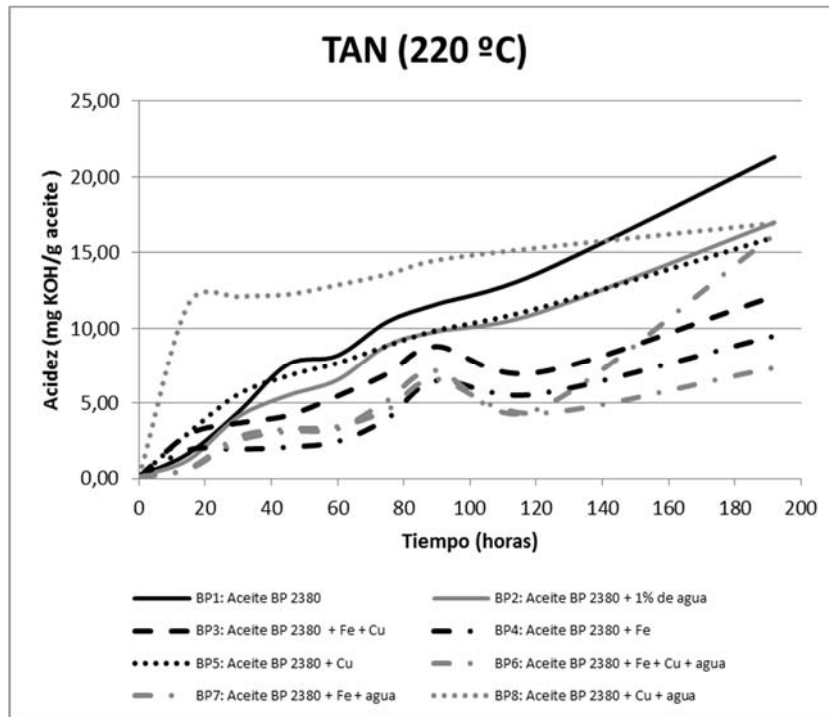


Figura 7.44 a. Tendencia temporal del TAN de BP1 a BP8 a 220°C

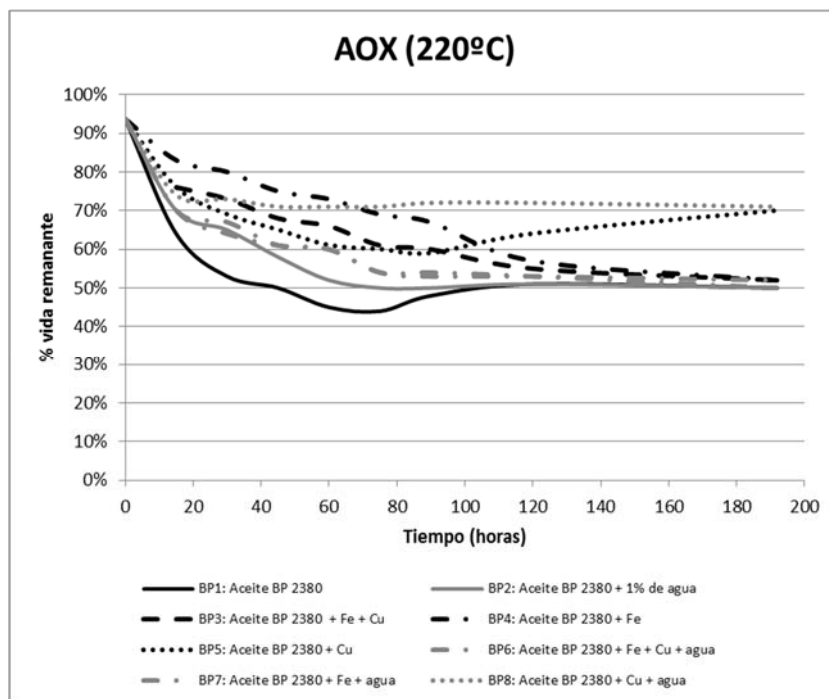


Figura 7.44 b. Tendencia temporal del % remanente de AOX de BP1 a BP8 a 220°C

Importante destacar que el % de AOX disminuyó en la mayoría de las probetas al 50% del inicial, excepto, precisamente en las probetas catalizadas con cobre BP3 y BP8 solo llegaron al 70%.

Se realizó una evaluación comparativa de los espectros de las probetas catalizadas con 1% de humedad (BP2, BP6, BP7, BP8) a T8 (192 h) que se muestra en la Figura 7.45, en la cual se evidencia que la probeta con hierro + 1% de agua presentó los cambios más significativos a  $1600\text{ cm}^{-1}$ , por formación de enlaces carbonilos (C-O), así como en los espectros de las probetas exentas de humedad (BP1, BP3, BP4, BP5) en la Figura 7.46.

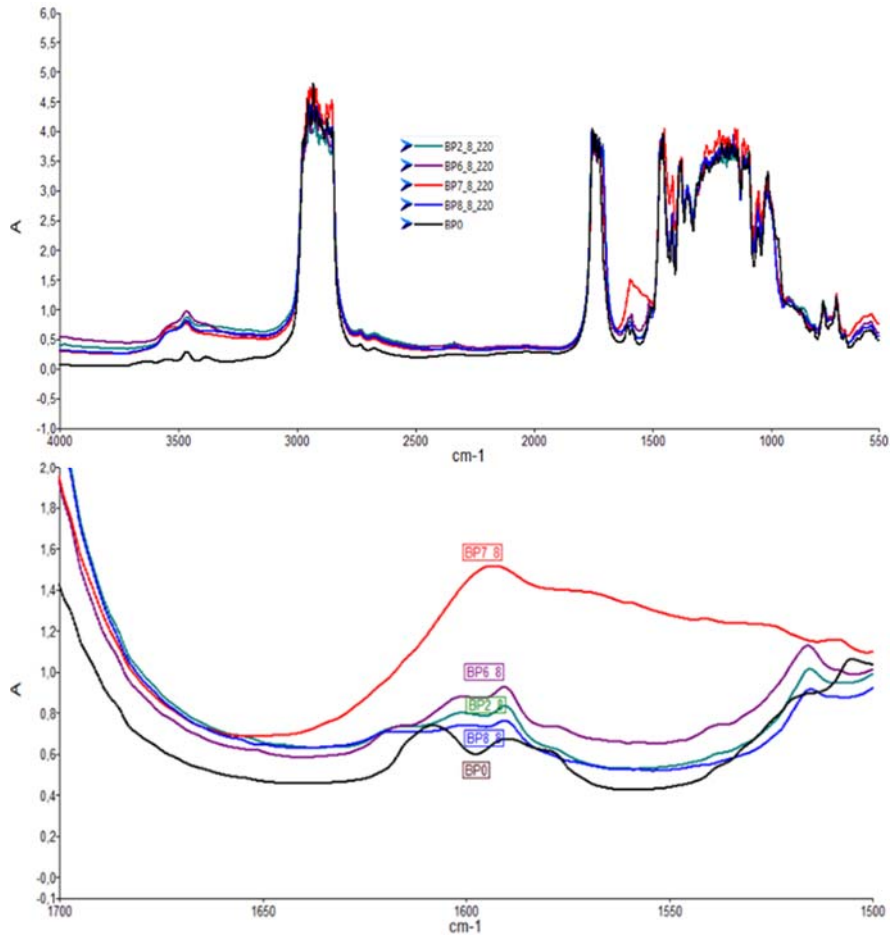


Figura 7.45. Evolución temporal de los espectros de las probetas catalizadas con 1% de humedad (BP2, BP6, BP7, BP8) a tempo de envejecimiento T8 (192 h) a 220°C.



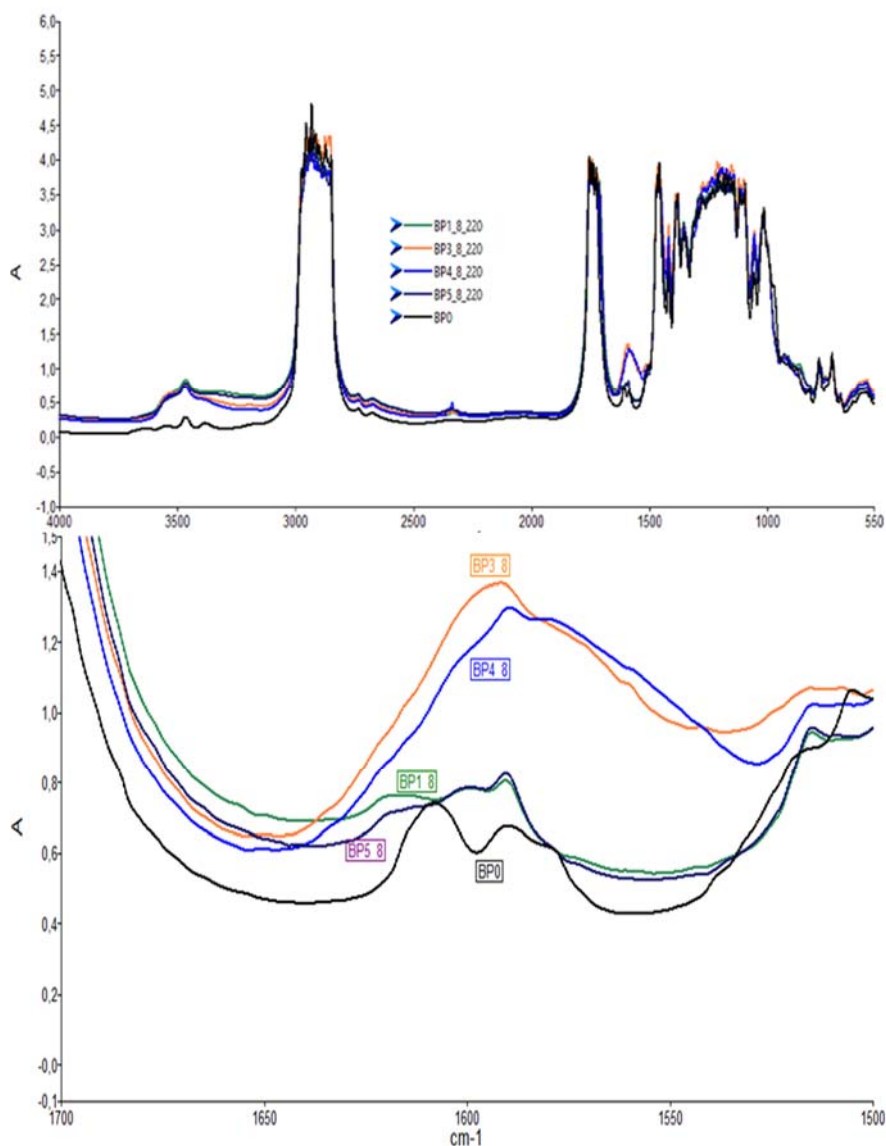


Figura 7.46. Evolución temporal de los espectros de las probetas exentas de humedad (BP1, BP3, BP4, BP5) a tempo de envejecimiento T8 (192 h) a 220°C.

## CAPÍTULO 7

Estos resultados sugieren que efectivamente el hierro (BP4 solo hierro, y BP7 con hierro y agua) y el cobre (BP3 solo cobre y BP8 con cobre y agua) catalizan las reacciones de envejecimiento del aceite sintético BP2380 a la temperatura de 220°C, aunque la reacción de descomposición se inicia más temprano en las probetas catalizadas con cobre más agua.

Por último, cabe destacar que a esta temperatura las probetas presentaron un cierto grado de descomposición de los aditivos antidesgastes AW, evidenciado en los registros espectrales en el intervalo de (1000-900)  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 7.47), tanto para las probetas con humedad como las probetas exentas de agua.

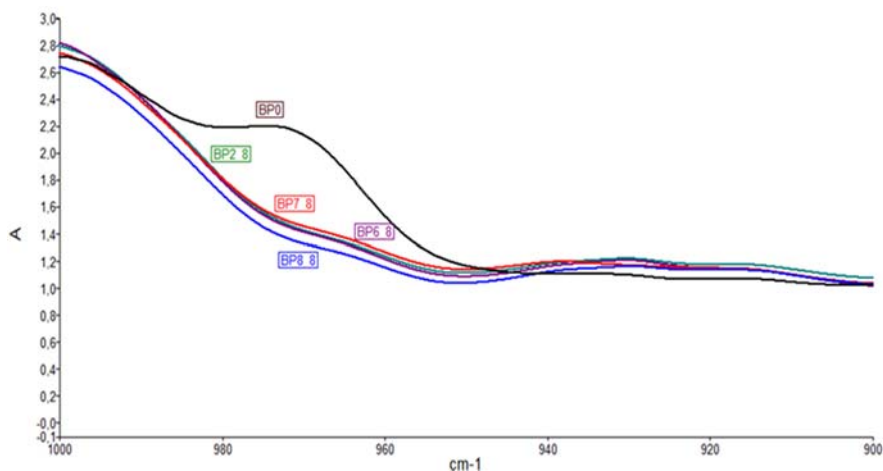


Figura 7.47. Registros temporales de las probetas BP1na BP8 en la región espectral ampliada de 1000-900  $\text{cm}^{-1}$

A 220°C se aceleran las reacciones vía radicales libres de descomposición del aceite básico, de degradación del aditivo antidesgaste (AW) y sobre todo se consumen los aditivos AOX. Es importante destacar que en las etapas iniciales de envejecimiento a 220°C, las probetas con cobre+agua (BP8) sufrieron unos incrementos con descensos a las 20 horas de operación que solo pueden racionalizarse como resultado tardío de procesos de hidrólisis del aceite.

### 7.3.3.6 INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS

Los resultados del envejecimiento de los aceites a las distintas temperaturas sugieren que:

Los aceites se degradan a mayor velocidad a medida que se incrementa la temperatura.

Los parámetros que reflejan los procesos de envejecimiento están asociados a los contenidos en Ab/mm<sup>2</sup> de los BDI y BDII.

El Número de Acidez TAN se incrementa principalmente en los aceites sin catalizadores y con humedad a temperaturas inferiores a los 120°C, lo que sugiere que el proceso principal al cual está sometido el aceite es de hidrólisis.

Los aditivos antioxidantes (AOX) están incluidos en la formulación del aceite BP2380 en concentración suficiente para no consumirse durante los procesos de hidrólisis y de oxidación en todos los gradientes de temperatura a los cuales estuvieron sujetas las probetas, solo cuando se extendieron los períodos de envejecimiento sobre las 1000 horas a 150°C, el Numero de Acidez TAN excedió los 2,0 mgKOH/ g con una disminución al 50% del aditivos antioxidante AOX.

El aditivo antidesgaste (AW) solo comienza a degradarse a temperaturas de 220°C.

### 7.4 REFERENCIAS DEL CAPÍTULO

Adams, M., Rawson, P. y Romeo, M. (2007). FTIR analysis, and monitoring of synthetic aviation engine oils. *Talanta*, 73. Obtenido el 8 de marzo de 2011 de <http://biblioteca.unimet.edu.ve/bases-de-datos-rev.htm>

ASTM D1193-06. (2011). *Type II. Standard specification for reagent water.*

ASTM D445-03. (2003). *Standard test method for kinematic viscosity of transparent and opaque liquids and the calculation of dynamic viscosity.*

ASTM D664-01. (2001). *Standard test method for acid number of petroleum products by potentiometric titration.*

## CAPÍTULO 7

- Barnes, M. (2003, Mayo). The Lowdown on oil breakdown. *Practicing Oil Analysis magazine*. Noria Corporation
- Cottingham, R.L., & Ravner, H. (1968). *US Gov't Res. & Dev Report*. Naval Research Laboratories, Washington, DC, 68(14), 81.
- Cuesta, M. (1980). *Motores de reacción*. 6ª. ed. Madrid: Paraninfo.
- Diaby, M., Sabliera, M., Le Negratéb, A., El Fassib, M., & Bocqueta, J. (2009). Understanding carbonaceous deposit formation resulting from engine oil degradation. *Carbon*, 47(2), 355–366.
- Exxon. (2005). *Lubricantes y Productos Afines. Línea Básica. Qualified Products Lists (QPL) y Approved Products Lists (APL). Parte 11. 12ª ed., Pág. 293- 299.*
- Farooq, K., & Fowler, R. (2001). Comparison of water results in poly-ol ester base lubricating fluids determined by coulometric Karl Fisher method and thin film polymer capacitive water sensor. *Tribotest*, 8(2),151–161.
- Federal Test Method Standard. (1986). *Lubricants, liquid fuels and related products; Methods of testing. FED. TEST METHOD STD. NO. 791C.*
- Finkenstadt, W. R., & Mulay, A. (2004). Improving hydrolytic stability of POE lubricants by the addition of acid catchers. *International Refrigeration and Air Conditioning Conference*. Paper 489.
- Gatto, V. J., Moehle, W. E , Cobb, T. W., & Schneller, E. R. (2007). The relationship between oxidation stability and antioxidant depletion in turbine oils formulated with Groups II, III and IV base stocks. *Journal of Synthetic Lubrication*, 24, 111-124. doi: 10.1002/jsl.33
- Hamada, T., & Nishiura, N.(1996) . Refrigeration lubricant based on polyolester for use with HFCs and prospect of its application with R-22 (Part 2) Hydrolytic stability and compressor endurance test results. *International Refrigeration and Air Conditioning Conference*. Paper 337. Obtenido de <http://docs.lib.purdue.edu/iracc/337>.
- Herguth, W. R., & Adams, H. (2005). Sunlight degradation of lubricants. *Practicing Oil Analysis*, 7(9).

- Higgins, F., & Seelenbinder, J. (2008). On-site infrared analysis for lubrication condition monitoring. *Maintenance Technology*, 19-23.
- Jaw, L.C. (2005). *Recent Advancements in Aircraft Engine Health Management (EHM)*. Technologies and Recommendations for the next step.
- Konecny, B., Kral J., Madac, K., Fedorko, G., & Molnar, V. (2014). Degradation and chemical change of longlife oils following intensive use in automobile engines. *Measurement*, 50, 34–42.
- Leal de Rivas B., Torres Sanguino, R., Capuz-Rizo S. F., & Ordieres-Meré, J. (2012). Evaluación de procesos de desgaste en turbinas aeronáuticas mediante espectrometría por RDE y por contador de partículas por laser (LNF). *XVI Congreso Internacional de ingeniería de Proyectos*. Valencia: AEIPRO.
- Lindsay, J. R., Pritchard, E. D., Stark, M. S., & Waddington D. J. (2004, Mayo). Degradation of ester lubricants: Part 2: The oxidation of polyol esters. *STLE Conference*. Toronto.
- Macian, V., Tormos, B., Gómez, Y. A., & Salavert, J. M. (2013). Proposal of an FTIR methodology to monitor oxidation level in used engine oils: Effects of thermal degradation and fuel dilution. *Tribology & Lubrication Technology*, 69(1), 40-50.
- Mangolini, F., Rossi, A., & Spencer, N. D. (2009). Reactivity of Triphenyl Phosphorothionate in Lubricant Oil Solution. *Tribol Lett* (2009) 35:31–43. DOI 10.1007/s11249-009-9429-3.
- Mangolini, F., Rossi, A., & Spencer, N. D. (2011). Influence of metallic and oxidized iron/steel on the activity of triphenyl phosphorothionate in oil solution. *Tribology International*, 44, 670–683.
- Mousavi, P., Wang, D., Grant, C. S., Oxenham, W., & Hauser, P. J. (2005). Measuring thermal degradation of a polyol ester lubricant in liquid phase. *Ind. Eng. Chem. Res*, 44, 5455-5464.
- Mousavi, P., Wang, D., Grant, C. S., Oxenham, W., & Hauser, P. J. (2006). Effects of antioxidants on the thermal degradation of a polyol ester lubricant using GPC. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45(15), 15-22.

## CAPÍTULO 7

- Naidu, S. K., Klaus, E. E., Duda, J. L. (1984). Evaluation of liquid phase products of ester and mineral oil lubricants. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res.*, 23, 613.
- Ng, E., & Mintova, S. (2011). Quantitative moisture measurements in lubricating oils by FTIR spectroscopy combined with solvent extraction approach. *Microchemical Journal*, 98, 177–185.
- Pusey, H., & Pusey, S. (1996). *Use of FTIR spectrometry as a replacement for a physical property testing of railway lubricants. Technology Showcase. Integrate monitoring diagnostics and failure prevention.*1a. ed. pág. 207-216. Swansea: University of Wales.
- Rasberger, M. (1994). Oxidative degradation and stabilization of mineral oil based lubricants. *Chemistry and Technology of Lubricants*, 83-123.
- Rudnick, L. R., & Shubkin, R. L. (Eds.). (1999). Synthetic lubricants and high-performance functional fluids, revised and expanded. CRC Press Shubkin, R. *Synthetic lubricants and high-performance functional fluids*. Ed: Marcel Dekker Inc.
- Siouris, S., & Wilson, C. W. (2010). Thermodynamic properties of pentaerythritol-based species involved in degradation of aviation gas turbine lubricants. *Ind. Eng. Chem. Res*, 49, 12294–12301.
- Stecki, J.S., & Kuhnell (1985). Condition monitoring of jet engines. *Journal of the American Society of Lubrication Engineers*, 41(8), 485-493.
- Sunami, M., Takigawa, K., & Suda, S. (1994). Optimization of POE type refrigeration lubricants. *International Refrigeration and Air Conditioning Conference*. Paper 241. Obtenido de <http://docs.lib.purdue.edu/iracc/241>
- Urbansky, E. T., & Brown, D. (2006). *Examination of the complete oil breakdown rate analyzer model 2 (COBRA 2) and the tandem conductivity tester (TCT) for detecting synthetic aircraft oil degradation*. Joint Oil Analysis Program. Technical Support Center. Pensacola, Florida.
- Van de Voort, F.R., Sedman, J., Cocciardi, R. A., & Pinchuk, D. (2006). FTIR Condition monitoring of in-service lubricants:

- Ongoing developments and future perspectives. *Tribology Transactions*, 49(3), 410-418.
- Vital Point. (2008). *Monitoring and optimizing turbine oil life. Turbine lube monitoring programs*. Analysts Inc. California, USA. Obtenido de <http://www.analystsinc.com>
- Wang, L., & Wood, R.J.K. (2007). The influence of contact conditions on surface reaction layers formed between steel surfaces lubricated by an aviation oil. *Tribology International*, 40, 1655-1666.
- Wright, J. (2012). Microdieseling and its effects on oil. *Machinery Lubrication*, 12/2012.
- Wooton, D., Thomas, R., Barry, S., & White, S. (2003). Using infrared spectroscopy in used engine oils – Estimating Base Number. *Practicing Oil Analysis*, 30-35.
- Wyman, J., Pitzer, E., Williams, F., Rivera, J., Durkin, A., Gehringer, J., Serve, P., von Minden, O., & Macys, D. (1993). Evaluation of shipboard formation of a neurotoxicant (Trimethylolpropane phosphate) from thermal decomposition of synthetic aircraft engine lubricant. *The American Industrial Hygiene Association Journal*, 54(10), 584-592.
- Yano, A., Watanabe, S., Miyazaki, Y., Tsuchiya, M., & Yamamoto, Y. (2004). Study on Sludge Formation during the Oxidation Process of Turbine Oils. *Tribology Transactions*, 47(1), 111-122.
- Zeman, A. (1998). DSC-Cells a versatile tool to study thermo-oxidation of aviation lubricants. *J. Synth. Lubr.*, 5, 133. Article first published online: 28 feb. 2006. doi: 10.1002/jsl.





## **CAPÍTULO 8**

# **CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS DE INVESTIGACIÓN**

### **8.1. RESULTADOS DEL TRABAJO**

La presente tesis doctoral tiene como principal resultado la contribución al conocimiento de los procesos de degradación y deterioro de los lubricantes usados en motores de aviación, utilizando la técnica de infrarrojo como metodología alternativa frente a otras técnicas analíticas tradicionales, dada su rapidez de respuesta, facilidad de uso y bajo consumo de materiales.

Esta técnica, de reciente introducción en el mantenimiento predictivo aeronáutico, tiene grandes posibilidades de desarrollo ya que permite disminuir los tiempos de obtención de los resultados de los análisis de forma precisa, sin requerir técnicos de laboratorio expertos, permitiendo al equipo de mantenimiento realizar el diagnóstico necesario para posteriormente implementar las acciones preventivas o correctivas correspondientes.

La aplicación de técnicas estadísticas y de quimiometría tanto a los resultados de los análisis de aceites usados, en los dos tipos de motores (MCI y turbinas) de aeronaves considerados, como a los aceites vírgenes envejecidos de manera controlada en el laboratorio, ayudan a mejorar el conocimiento de las propiedades de los aceites y

de esta forma poder predecir y diagnosticar discrepancias, averías y fallas en estos tipos de motores.

Además de este resultado principal, se han obtenido otros resultados parciales que se resumen a continuación:

- Se ha realizado una revisión de los sistemas de lubricación en los sistemas propulsores aeronáuticos, estudiando los programas de mantenimiento, su operación, y desempeño.
- Se ha estudiado los lubricantes que se utilizan en cada aplicación, tanto de los aceites minerales como los sintéticos según normativas internacionales y propias de los fabricantes.
- Se ha realizado una revisión de las técnicas analíticas aplicadas en los análisis de aceites usados en la aviación, mostrando sus posibilidades, campo de aplicación y limitaciones.
- Se ha llevado a cabo una revisión de la evaluación de aceites usados utilizando la espectroscopía infrarroja. Se incluyeron métodos analíticos directos para la evaluación de propiedades y se estudiaron metodologías multivariantes, utilizando herramientas informáticas disponibles para el establecimiento de modelos de predicción.
- Se ha definido una metodología multivariante por quimiometría para la determinación del Número de Acidez (TAN) a partir de los espectros infrarrojos de aceites en servicio de motores MCI (aceites exentos de aditivos antioxidantes). Esta metodología supone una mejora frente a la medición potenciométrica ya que reduce los tiempos de respuesta de 30 minutos a 3 minutos, reduce la utilización de materiales consumibles (sólo se requiere el uso de disolvente para la limpieza de la celda) y reduce el volumen de muestra necesaria (de 25 ml a menos de 1 ml).
- Mediante el envejecimiento controlado de los aceites en el laboratorio, se han evaluado muestras exentas de contaminantes. Esta metodología podrá incluirse en los programas frecuentes del mantenimiento por condición, para lo cual se requerirá del seguimiento y control del consumo de aceite, ya que el TAN, al tratarse de una propiedad extensiva, depende del volumen de aceite del sistema de lubricación.

- Se han evaluado los espectros por infrarrojo y las principales propiedades de aceites sintéticos en servicio, en motores turbo hélices PT6. Se ha identificado que los rellenos frecuentes mantienen los aditivos antidesgaste dentro de sus valores nominales en aceites en circulación, o que los mismos no se consumen debido a la operación de alta velocidad y baja carga que supone un régimen de lubricación hidrodinámica.
- Se ha definido una metodología para el envejecimiento de aceites sintéticos, bajo condiciones de película líquida, que simula el conjunto tribológico conformado por las superficies metálicas, los contaminantes y la temperatura a la cual están expuestos los componentes de los sistemas de lubricación de las turbinas de aviación bajo régimen hidrodinámico.

## 8.2. CONCLUSIONES

A continuación se exponen las conclusiones alcanzadas en la tesis doctoral, basadas en los objetivos propuestos, el contraste de las hipótesis planteadas y los resultados alcanzados.

Se envejecieron aceites vírgenes para motores MCI, a fin de establecer la potencialidad que presenta la técnica de FTIR frente a la técnica analítica por potenciometría del Número de Acidez TAN.

- 1) Las evaluaciones de los aceites usados en motores MCI en aviación para determinar el número de acidez, cuyo objetivo fue predecir el parámetro fundamental que determina la vida útil de los aceites en servicio de motores aeronáuticos, representan una potencial contribución en el monitoreo por condición de motores de aeronaves.

Las correlaciones entre los resultados del Número de acidez TAN por los métodos de predicción por PLS1 y los obtenidos por el método tradicional de la ASTM D664, demuestran la potencialidad de la espectroscopía de infrarrojo en la evaluación de aceites exentos de aditivos antioxidantes, sujetos a procesos de degradación térmica y de oxidación. Para ello se requiere disponer de espectros en unidades de Absorbancia, con un alto número de variables independientes, a intervalos de números de onda de al menos  $2\text{ cm}^{-1}$  en todo el rango del infrarrojo medio y cercano a  $4000\text{-}550\text{ cm}^{-1}$

En todos los modelos de predicción, los valores estimados fueron inferiores a los valores determinados por ASTM. Este resultado podría sugerir que en las medidas potenciométricas se están valorando ácidos presentes en el aceite que no causan cambios significativos en los espectros.

Los modelos de predicción son específicos, o exclusivos, para cada tipo de aceite, en este caso para aceites monogrados únicamente con aditivos “dispersantes sin cenizas”.

La dificultad para validar los resultados por predicción, obteniendo un porcentaje de varianza superior, puede atribuirse al gran número de reacciones químicas asociadas a los procesos de polimerización con señales espectrales en regiones similares a las absorciones provenientes de la oxidación del aceite, la presencia de combustible como contaminante en el aceite, de agua y de productos carbonáceos.

- 2) Los resultados del envejecimiento de aceites minerales bajo condiciones controladas, permiten validar los resultados de acidez de los modelos propuestos sobre aceites usados. El diseño experimental de envejecimiento controlado a escala de laboratorio se realizó a dos temperaturas propias de operación; a 220°C, temperatura a la cual está expuesto el lubricante en la zona de cilindros, anillos (segmentos) y pistones, y a 120°C, temperatura a la cual están sujetos el resto de los componentes de los motores.

El resultado a temperaturas inferiores a 120°C, en ausencia y en presencia de humedad, sugiere gran estabilidad térmica de los aceites básicos. A pesar de que el lubricante bajo estudio (AES W100) no dispone de aditivos antioxidantes, no se encontraron cambios significativos en el Número de Acidez (TAN) en más de 270 horas de envejecimiento bajo condiciones controladas, tanto por el método potenciométrico como por los modelos de predicción.

Los resultados a la temperatura de 220°C sugieren que la tasa de degradación del aceite tiene un crecimiento exponencial a partir de las 100 horas de operación. Esta situación se evidencia tanto en los registros del TAN potenciométrico (ASTM D664), como en la evaluación de los

espectros en la región espectral de 1800-1600  $\text{cm}^{-1}$ . Por otro lado, se ha determinado que el Número de Acidez (TAN) ha sido inferior a 2,00 mg KOH/g tras más de 95 horas de envejecimiento.

Este resultado es compatible con el hecho de que los fabricantes de motores de avión, tanto Lycoming como Continental, establecen cambios de aceite tras un periodo máximo de 100 horas de operación, para aeronaves con alta frecuencia de operación y con un TAN mayor a 2 unidades sobre el aceite nuevo.

Los modelos de predicción de TAN presentan correlaciones superiores al 90% respecto los resultados obtenidos potenciométricamente. Esto puede sugerir que los espectros de los aceites usados contienen señales espectrales derivadas de otros contaminantes (nitración, hollín, combustible) que afecta la predicción del Número de Acidez, especialmente en los valores extremos. Esta conclusión se confirma al observar en las gráficas de áreas, los picos de oxidación (PAI) frente a los TAN por predicción y por ASTM D664, en el cual se observa que los modelos pueden fallar en los valores extremos.

- 3) En el estudio de la degradación de lubricantes en servicio de turbinas aeronáuticas, mediante espectrometría de infrarrojo, se determinó que los aceites usados almacenados sufrieron cambios significativos de color con incrementos del Número de Acidez TAN, a pesar de que se mantuvieron herméticamente cerradas y en la oscuridad.

En cuanto a los parámetros evaluados sobre las muestras almacenadas de aceites, se determinó que existe una correlación lineal creciente entre las degradaciones BDI, BDII y el Número de Acidez TAN, partiendo de las determinaciones realizadas sobre las muestras almacenadas.

La poca disminución del porcentaje de vida remanente del aditivo AOX y sin consumo de aditivo antidesgaste (AW) sugieren que la reposición frecuente de aceite regenera los paquetes de aditivos antioxidantes durante el servicio y que la operación bajo régimen hidrodinámico mantiene a los aditivos antidesgaste cercanos a su concentración nominal. Por esta razón se presume que no es suficiente evaluar los

incrementos del TAN y/o el consumo remanente de antioxidantes (AOX) para determinar la finalización de la vida de un lubricante.

- 4) El envejecimiento del aceite sin uso, en condiciones controladas, se ha realizado con cinco diferentes temperaturas, desde temperatura ambiente a 220°C, e introduciendo varios catalizadores que pueden acelerar o inhibir las reacciones que conducen a la degradación de los aceites y sus aditivos, a fin de simular lo que sucede entre los componentes tribológicos (superficies metálicas, aceite y contaminantes) bajo regímenes hidrodinámicos que son los que prevalecen en sistemas de baja carga y alta velocidad. Estas condiciones no se simulan mediante los métodos tradicionales de estimación del grado de degradación oxidativa disponibles en las normativas de la ASTM.

El envejecimiento a temperatura ambiente, tanto a la luz UV/visible como a la oscuridad, reveló que se requiere más del tiempo de observación de las muestras ensayadas para obtener cambios significativos en los parámetros dados por la degradación (BDI, BDII y TAN). Los mayores cambios ocurrieron en las probetas sin humedad y con humedad, especialmente las expuestas a la radiación lumínica. Los resultados obtenidos sugieren que la degradación se produjo vía degradación fotoquímica y de hidrólisis y no aún por otros mecanismos de reacción.

Los resultados a 95°C y a 120°C sugieren que los procesos de degradación fueron inicialmente por hidrólisis hasta que se consumió totalmente el agua disponible, a partir del cual el aceite se degradó via radicales libres. A estas temperaturas el agua se encuentra en las probetas en fase líquida y en vapor respectivamente, todas en un ambiente en oscuridad.

A 150°C de envejecimiento se produjeron incrementos no lineales de TAN. Ello puede explicarse por la formación de compuestos con enlaces alcohólicos (-OH) que impedían su crecimiento lineal. A esta temperatura, los aditivos primarios y secundarios están inhibiendo las reacciones de polimerización y de acidificación, razón por la cual al consumirse los aditivos AOX (cerca de las 1000 horas de envejecimiento) sólo estaban disponibles los aditivos

secundarios de AOX. Este resultado es coherente con la indicación, en la mayoría de los manuales de mantenimiento de turbinas aeronáuticas, de que deben realizarse cambios de aceite en el intervalo de 1000-1500 horas de operación.

A la temperatura de 220°C los procesos de degradación comenzaron desde las primeras horas de envejecimiento. Las probetas contaminadas con cobre (Cu) presentaron una degradación superior al resto, aunque a partir de las 100 horas todas las probetas mostraron un comportamiento similar en su degradación. El cobre y el hierro poseen los mayores potenciales de reducción, por lo que su actividad catalítica comienza en las primeras horas de envejecimiento. Al consumirse el cobre disponible, las reacciones de degradación en todas las probetas son similares. Este resultado sugiere que a 220°C los procesos de envejecimiento se ven catalizados predominantemente por la presencia de contaminantes metálicos y no por el agua para la hidrólisis. Es importante destacar el leve ascenso de la concentración del aditivo antidesgaste que, según otros autores, comienza a descomponerse a esta temperatura.

- 5) Se determina, como consecuencia de esta investigación, la posibilidad de implementar la técnica de Infrarrojo para la determinación del Número de Acidez en aceites en servicio de motores MCI en aviación.
- 6) El tiempo máximo para el cambio de aceite se establece en 100 horas, para motores con alta frecuencia de vuelo.
- 7) Se comprueba que los aceites sintéticos nuevos y usados no pueden ser almacenados después de ser abiertos los envases, ya que se produce un efecto fotoquímico y de oxidación al exponerlos a la luz y al oxígeno del aire.
- 8) Se determinó que el análisis por infrarrojo de parámetros y propiedades del aceite en su conjunto contribuyen a detectar discrepancias operacionales que pueden ser incluidas en boletines o cartas de servicio.

### 8.3 LÍNEAS FUTURAS DE INVESTIGACIÓN

La metodología desarrollada en la presente tesis doctoral ha permitido contrastar las hipótesis planteadas y alcanzar las conclusiones presentadas en el anterior apartado.

De los resultados obtenidos, tanto en el desarrollo teórico como en su aplicación a un caso real, surgen nuevas líneas de investigación que pueden, por un lado, mejorar y completar lo realizado, y por otro, seguir modelando sistemas de predicción para nuevos parámetros de estado de los aceites usados analizados, que en conjunto con las diferentes técnicas aplicadas en el mantenimiento, permitan tomar acciones inmediatas utilizando metodologías fáciles de aplicar y seguir y a costes más bajos. Es por ello que se propone:

- Llevar a cabo un estudio que incluya los análisis por desgaste a través de la técnica de Emisión por RDE y, de ser posible, de partículas largas por Contador de partículas (preferiblemente por Laser, LaserNet Fines) para contabilizar la contribución de partículas de hollín en las muestras de aceites usados, tanto de aceites minerales como sintéticos.
- Correlacionar los niveles de desgaste con las medidas de los niveles de los parámetros evaluados por Infrarrojo, a fin de elaborar modelos que los correlacionen. Ello permitiría establecer límites de criticidad bajo condiciones reales de operación en estos motores.
- Estudiar en mayor profundidad la relación entre los dos tipos de degradación de aceites sintéticos y su relación con el valor del Número de Acidez y porcentaje de vida remanente de los aditivos antioxidantes.
- Ampliar los procesos de envejecimiento controlado, utilizando como catalizadores otros metales que estén presentes en las aleaciones que forman parte de las piezas que conforman los componentes de los motores, tales como aluminio, acero, bronce, entre otros, bajo las condiciones de estudio en las cuales se registraron los mayores cambios de degradación.
- Extender a otros modelos de motores MCI y de turbina el seguimiento de sus aceites usados, así como extender a otros lubricantes minerales y sintéticos los ensayos realizados en esta investigación.



- Monitorizar aceites usados que incluyan parámetros de funcionamiento, a fin de establecer correlaciones entre desempeño y resultados de análisis de aceites usados.
- Plantear la posibilidad de ensayos en bancos de pruebas que permitan evaluar los niveles de degradación y de desgaste a través de técnicas de infrarrojo, Emisión por RDE, Laser Net Fines y de propiedades por ASTM, que simulen las condiciones reales de operación en régimen estacionario.



## BIBLIOGRAFÍA

- Abbas, O., Rebufa, C., Dupuya, N., Permanyer, N., & Kister, J. (2008). Assessing petroleum oils biodegradation by chemometric analysis of spectroscopic data. *Review Talanta*, 75, 857–871.
- Adams, M. J. (2004). *Chemometrics in Analytical Spectroscopy*. Royal Society of Chemistry. 2da. ed.
- Adams, M., Rawson, P. & Romeo, M. (2007). FTIR analysis, and monitoring of synthetic aviation engine oils. *Talanta*, 73. Obtenido el 8 de marzo de 2011 de <http://biblioteca.unimet.edu.ve/bases-de-datos-rev.htm>
- Adams, M., Romeo, M. J., & Rawson, P. (2007). FTIR analysis and monitoring of synthetic aviation engine oils. *Talanta*, 73, 629-634.
- Aeroshell Piston Engine Oils. (2012). *The Aeroshell Book*. 19 ed. London: Shell Aviation Lubricants Department. Obtenido de [www.shell.com/aviation](http://www.shell.com/aviation)
- Albarracín, P. (2003). *Tribología y lubricación industrial y automotriz. Ingenieros de lubricación LTDA*. 4ta. ed. Colombia: Ed. Litochoa.
- Al-Ghouti, M. A. (2008). Determination of motor gasoline adulteration using FTIR spectroscopy and multivariate calibration. *Talanta*, 76, 1105–1112.
- Al-Ghouti, M., Yahya, A., Al-Degsb, S., & Amara, M. (2008). Determination of motor gasoline adulteration using FTIR spectroscopy and multivariate calibration. *Talanta*, 76, 1105–1112.
- Al-Ghouti, M. A., Al-Degs Y. S., & Amara, M. (2010). Application of chemometrics and FTIR for determination of viscosity index and base number of motor oils. *Talanta*, 81, 1096–1101.

## Bibliografía

- Allison. (1989). *250-C30 Engine Trading Manual*. Rolls & Royce/Allison. EE.UU.
- Alonso J. M. (2002) *Motores*. 10ª ed. Madrid: Ed. Paraninfo.
- Altmann, C. (2005, Abril). El análisis de aceite como herramienta del mantenimiento proactivo en flotas de maquinaria pesada. 1er Congreso Uruguayo de Mantenimiento, Gestión de Activos y Confiabilidad, Montevideo, Uruguay.
- Amendola, L. (2003). *Indicadores de confiabilidad propulsores en la gestión del mantenimiento*. Dpto. Proyectos de Ingeniería. Universitat Politècnica València, Valencia, España.
- Amendola, L. (2009). *Indicadores de Confiabilidad Propulsores en la Gestión del Mantenimiento*. Obtenido en junio 2009 de Dpto. Proyectos de Ingeniería. Universidad Politécnica Valencia: (mantenimientoplanificado.com) [www.klaron.net](http://www.klaron.net)
- ASM International. (1992). *Handbook Volume 18: Friction, Lubrication, and Wear Technology*. ASM International. Editor: Peter J. Blau.
- ASTM D1193-06. (2011). *Type II. Standard specification for reagent water*.
- ASTM D2270-10e1. (2010). *Standard practice for calculating viscosity index from kinematic viscosity at 40 and 100°C*.
- ASTM D2272-13. (2014). *RPVOT/ Oxidation stability of steam turbine oil by Rotating Pressure Vesels*
- ASTM D2983-09. (2009). *Standard Test Method for Low-Temperature Viscosity of Lubricants Measured by Brookfield Viscometer*.
- ASTM D4378 -12. (2012). *Standard practice for in-service monitoring of mineral turbine oils for steam, gas, and combined cycle turbine*.
- ASTM D4378-13. (2013). *Standard practice for in-service monitoring of mineral turbine oils for steam, gas, and combined cycle turbines*
- ASTM D445-03. (2003). *Standard test method for kinematic viscosity of transparent and opaque liquids and the calculation of dynamic viscosity*.

- ASTM D445-12. (2012). *Standard test method for kinematic viscosity of transparent and opaque liquids (and the calculation of dynamic viscosity)*.
- ASTM D4628-02. (2002). *Standard test method for analysis of Barium, Calcium, Magnesium, and Zinc in unused lubricating oils by Atomic Absorption Spectrometry*.
- ASTM D4718-02. (2012). *Standard practice for set-up and operation of Fourier Transform Infrared (FTIR) spectrometers for in-service oil condition monitoring*.
- ASTM D5185-09. (2009). *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)*.
- ASTM D6186-08. (2013). *Standard test method for oxidation induction time of lubricating oils by Pressure Differential Scanning Calorimetry (PDSC)*.
- ASTM D6224-09. (2009). *Standard practice for in-service monitoring of lubricating oil for auxiliary power plant equipment*.
- ASTM D6595-00. (2000). *Standard test method for determination of wear metals and contaminants in used lubricating oils or used hydraulic*.
- ASTM D664-01. (2001). *Standard test method for acid number of petroleum products by Potentiometric Titration*.
- ASTM D664-11a. (2011). *Standard test method for acid number of petroleum products by Potentiometric Titration*.
- ASTM D6728-11. (2011). *Standard test method for determination of contaminants in gas turbine and diesel engine fuel by Rotating Disc Electrode Atomic Emission Spectrometry*.
- ASTM D6810-13. (2013). *Standard test method for measurement of hindered phenolic antioxidant content in non-zinc turbine oils by Linear Sweep Voltammetry*.
- ASTM D7214-06. (2012). *Standard test method for determination of the oxidation of used lubricants by FTIR using Peak Area Increase calculation*.

## *Bibliografía*

- ASTM D7414-09. (2009). *Standard test method for condition monitoring of oxidation in in-service petroleum and hydrocarbon based lubricants by trend analysis using Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectrometry.*
- ASTM D7415-09. (2008). *Standard test method for condition monitoring of sulfate by-products in in-service petroleum and hydrocarbon based lubricants by trend analysis using Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectrometry.*
- ASTM D7415-09.(2009). *Standard test method for condition monitoring of sulfate by-products in in-service petroleum and hydrocarbon based lubricants by trend analysis using Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectrometry.*
- ASTM D7418-07. (2007). *Standard practice for set-up and operation of Fourier Transform Infrared (FTIR) spectrometers for in-service oil condition monitoring.*
- ASTM D7596-10. (2014). *Standard test method for automatic particle counting and particle shape classification of oils using a Direct Imaging Integrated Tester.*
- ASTM D7624-10. (2010). *Standard test method for condition monitoring of nitration in in-service petroleum and hydrocarbon-based lubricants by trend analysis using Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectrometry.*
- ASTM D7690-11. (2011). *Standard practice for microscopic characterization of particles from in-service lubricants by Analytical Ferrography.*
- ASTM D7889-13. (2013). *Standard test method for field determination of in-service fluid properties using IR Spectroscopy.*
- ASTM D943-04A(2010)e1. (2010). *Standard test method for oxidation characteristics of inhibited mineral oils.*
- ASTM E1421-99. (2009). *Standard practice for describing and measuring performance of Fourier Transform Mid-Infrared (FT-MIR) Spectrometers: Level zero and Level one tests.*

- ASTM E1655-05. (2012). *Standard practices for Infrared Multivariate Quantitative Analysis*.
- ASTM E1858-08. (2008). *Standard test method for determining oxidation induction time of hydrocarbons by Differential Scanning Calorimetry*.
- ASTM E2009-08. (2014). *Standard test method for oxidation onset temperature of hydrocarbons by Differential Scanning Calorimetry*.
- ASTM E2412. (2010). *Standard practice for condition monitoring of used lubricants by trend analysis using Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectrometry. A1.4 Synthetic polyol ester lubricants (typically aero-derivative gas turbines)*.
- ASTM D6595-00. (2000). *Standard test method for determination of wear metals and contaminants in used lubricating oils or used hydraulic fluids by Rotating Disc Electrode Atomic Emission Spectrometry*.
- ASTM International. (2014). *Interlaboratory study to establish precision and statistical agreement assessment statements for ASTM WK37977, Standard test method for field determination of in-service fluid properties using IR Spectroscopy. Pennsylvania*.
- Avco Lycoming. (1993). *Service Letter N° 1014*. EE.UU.
- Azzam, H., Knight, P., Cook, J., & Moses, E. (2006). FUMS™ fusion and decision support for intelligent management of aircraft data. *IEEE Aerospace Conference Proceedings, 2006* (1656115).
- Baldin, L., Furlanetto, A., Roversi, F., & Turco. (1982). *Manual de mantenimiento de instalaciones industriales*. Barcelona: Gustavo Gili.
- Barcelo, J., & Otero, C. (1964). A Spectrophotometric method for studying the oxidation for lubricating oils.
- Barnes, M. (2003, Mayo). The Lowdown on oil breakdown. *Practicing Oil Analysis magazine*. Noria Corporation
- Barraclough, T., & Walsh, D. (2009). Establishing wear particle limits using the Theory of Dynamic Equilibrium condition (DEC) to

predict when abnormal wear modes are taking place in machinery. White paper. Spectro Scientific. Chelmsford, MA.

Bell Helicopter Textron, Inc. (2001). *Manual del estudiante. Bell 412 series*. Fort Worth. EE.UU.

Bellis, M. (nd) Different types of Jet Engines. Obtenido de [http://inventors.about.com/od/jstartinventions/ss/jet\\_engine.htm](http://inventors.about.com/od/jstartinventions/ss/jet_engine.htm)

Benloch, M. (1997). *Los lubricantes: características, propiedades, aplicaciones*. Barcelona: Ceac, D.L.

Bhushan, B. (2000). *Tribology: Friction, wear, and lubrication*. The Engineering Handbook. CRC Press LLC. Boca Raton: Richard C. Dorf.

Blackstone Laboratories. (2009). *Aircraft oil Analysis*. Obtenido en marzo 2009 de <http://www.blackstone-labs.com/aircraft.php>

Booser, E. R. (1997). *Tribology Data Handbook*. Ed. Taylor & Francis.

Boyce, M. P. (2006). *Gas turbine engineering handbook*. (3er. ed.). Elsevier.

Brereton, R. G. (2000). Introduction to multivariate calibration in analytical Chemistry. *Analyst*, 2000(125), 2125-2154. doi: 10.1039/B003805I

Bridgewater, J., Dever, & Sexton, M.O. (1980). Mechanisms of Antioxidant Action. Part 2. Reaction of Zinc Bis [OO-dialkyl(aryl)phosphorodithionates] and Related Compounds with Hidroperoxides. *J. C. S. Perkins II*, 1006-1016.

Caldora, F., & Arca J. (2007). Estrategias comunes de mantenimiento en Pan American Energy. *Petrotecnia*, 97.

Camero J. (2004). Mantenimiento Predictivo. Especialización y Diplomado en Gestión Productiva del Mantenimiento. Universidad de Piura, Perú.

Carrie, G. (1999). *Principios de Lubricación*. Lubricantes Venoco Internacional LVICA. Venezuela

Caterpillar Inc. (2001). *Fluids analysis: Interpretation guide S.O.S.* Obtenido de [http://www.cat.com/en\\_US/support/maintenance/sos-services.html](http://www.cat.com/en_US/support/maintenance/sos-services.html)



- Cessna Aircraft Company. (2000). *Manual de Servicio, serie 200*. Kansas, EE UU.
- Chapman, P., Clinton, J., Kerber, R., Khabaza, T., Reinartz, T., Shearer, C., & Wirth, R. (2000). *CRISP-DM 1.0 (Step-by-step data mining guide)*. SPSS. E.U.
- Cheng, J.H., Chen, H.P., & Cheng, K.L. (2009). Business failure prediction model based on grey prediction and rough set theory. *WSEAS Transactions on Information Science and Applications*, 6(2), 329-339.
- Coates, J., & Setti, L. (1983). *Condition monitoring of crankcase oils using computer aided infrared spectroscopy*. West Conshohocken, PA: SAE Technical Paper, 831681.
- Coates, J., & Setti, L. (1986). *Infrared spectroscopy as a tool for monitoring oil degradation. Aspects of lubricant oxidation*. West Conshohocken, PA: American Section of the International Association for Testing Materials, 57-78.
- Comando de Apoyo Aéreo de la Guardia Nacional. Venezuela. (1995). *Manual General de Mantenimiento de CAAGUARNAC*. 1° ed.
- Cook, M. (1996). More than a five-cent solution to cylinder distress. *AOPA Pilot Magazine*, 39(4). Obtenido de: [http://www.aopa.org/News-and-Video/All-News/1996/April/1/Airframe-and-Powerplant-\(2\).aspx](http://www.aopa.org/News-and-Video/All-News/1996/April/1/Airframe-and-Powerplant-(2).aspx)
- Cottingham, R. L., & Ravner, H. (1968). *Neopentyl polyol esters for jet engine lubricants-Effect of tricresyl phosphate on thermal stability and corrosivity*. NRL Report 6667. Naval Research Laboratory. Washington, D.C.
- Cottingham, R.L., & Ravner, H. (1968). *US Gov't Res. & Dev Report*. Naval Research Laboratories, Washington, DC, 68(14), 81.
- Cuesta, M. (1980). *Motores de reacción*. 6ª. ed. Madrid: Paraninfo.
- Cuesta, M. (2007). *Motores de Reacción. Tecnología y operación de vuelo*. 7ª ed. España: Ed. Paraninfo
- Departamento de Defensa. EE.UU. (2007). *JOINT Capabilities Integration and Development System*. CJCSI 3170.01F.

- Departments of the Army, the Navy, and the Air Force. (2008). *Joint Oil Analysis Technical Support Center (JOAP-TSC)- JOAP-TSC*. Washington, DC.
- Diaby, M., Sablier, M., Le Negrate, A., El Fassi, M. & Bocquet, J. (2009). Understanding carbonaceous deposit formation resulting from engine oil degradation. *Carbon*, 47(2), 355–366.
- Ding, G., & Zhong, S. (2007). Approximation Capability Analysis of Parallel Process Neural Network with Application to Aircraft Engine Health Condition Monitoring. *Advances in Neural Networks – 4th International Symposium on Neural Networks, Proceedings* 4493, 66-72. Nanjing, China.
- Engine Components Incorporated. ECI. (2007). Engine break in instructions and oil Management. M101 (Rev.2, 10-09-2007).
- Engine Components. (2002). Inc. *Cylinder Head Inspection*. SB N°: 02-9. San Antonio. Texas. EE.UU.
- Escobedo, M.T., & Salas J. A. (2008). P. CH. Mahalanobis y las aplicaciones de su distancia estadística. *CULCyT*, 5(27), 13-20. Obtenido de [http://www2.uacj.mx/iit/culcyt/JulioAgosto2008/5%20Art%C3%ADculo%2027\\_2.pdf](http://www2.uacj.mx/iit/culcyt/JulioAgosto2008/5%20Art%C3%ADculo%2027_2.pdf)
- Espectrometría.com. (nd). Espectro electromagnético. Obtenido de [http://espectrometria.com/espectro\\_electromagntico](http://espectrometria.com/espectro_electromagntico).
- Espinoza, H., Lara, Y., & Tineo, A. (2007, Octubre). Desgaste en un motor de encendido por chispa en condiciones de velocidad variable usando gasolina y gas natural como combustible. 8º Congreso Iberoamericano de Ingeniería Mecánica, Cusco.
- Esteban, A. (1991). *Las aeronaves y sus materiales*. Madrid: Ed. Paraninfo.
- Exxon Mobil. (1989). *Lubricantes y productos Afines*. 12ª ed. EE.UU.
- Exxon. (1988). *Lubricantes y productos afines. Lubricantes para motores a turbina*. 12ª ed. Colombia
- Exxon. (2005). *Lubricantes y Productos Afines. Línea Básica*. 12a. ed. Qualified Products Lists (QPL) y Approved Products Lists (APL). Parte 11, pág. 293- 299.

- Farooq, K., & Fowler, R. (2001). Comparison of water results in polyol ester base lubricating fluids determined by coulometric Karl Fisher method and thin film polymer capacitive water sensor. *Tribotest*, 8(2), 151–161.
- Federal Aviation Administration - FAA. U.S. Department of Transportation (2011). *Approval of Propulsion Fuels and Lubricating Oils*. AC No: 20-24C
- Federal Aviation Administration (FAA). (1993). *Aeronautics and Space*. Maintenance, Preventive, Rebuildind and Alteration. Cap 3, Part 43. USA.
- Federal Aviation Administration. (2003). Department of Transportation. Pilot's Handbook of Aeronautical Knowledge. Flight Standards Service.
- Federal Aviation Administration. (2012). Department of Transportation. *Flight Standards Service. Lubrication and Cooling Systems. Aviation Maintenance Technician Handbook–Powerplant*. (FAA-H-8083-32). Volume 2. Chapter 6.
- Federal Test Method Standard. (1986). Lubricants, liquid fuels and related products; Methods of testing. FED. TEST METHOD STD. NO. 791C.
- Felkel, Y., Dörr, N., Glatz, F., & Varmuza, K. (2010). Determination of the total acid number (TAN) of used gas engine oils by IR and chemometrics applying a combined strategy for variable selection. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 101(1), 14-22.
- Ferre, J. (2004). Calibración multivariante en análisis cuantitativo. El modelo directo. Grupo de Quimiometría y Cualimetría. Universidad Rovira i Virgili. *Técnicas de laboratorio*, 297, 986-989. Obtenido de [www.dialnet.unirioja.es/servlet/](http://www.dialnet.unirioja.es/servlet/)
- Filicky, D., Sebok, T., Lukas, M., & Anderson, D. (2002). LaserNet Fines - A new tool for the oil analysis toolbox. *Practicing Oil Analysis* (9).
- Finkenstadt, W. R., & Mulay, A. (2004). Improving hydrolytic stability of POE lubricants by the addition of acid catchers. *International Refrigeration and Air Conditioning Conference*. Paper 489.

## Bibliografía

- Fitch, J., & Troyer, D. (2004). *Oil Analysis Basics*, 1era. ed. Tulsa: Noria Corporation.
- Font, M. (nd). Espectroscopia. XVII Master en I+D+i. Departamento de Química Orgánica y Farmacéutica. Facultad de Farmacia. Universidad de Navarra. Obtenido de [http://www.unav.es/organica/docencia/espectroscopia\\_d/.../espectromaster.pdf](http://www.unav.es/organica/docencia/espectroscopia_d/.../espectromaster.pdf)
- Garry, M. (1992). Applied interpretation of FTIR oil analysis results for improving predictive maintenance programs. *Proceedings Joint Oil Analysis Program International Condition Monitoring Conference*, 233-254.
- Garry, M., & Bowman, J. (2003). *Application Note 50731. FTIR Analysis of used lubricating oils – General considerations*. Thermo Fisher Scientific.
- Gatto, V. J., Moehle, W. E., Cobb, T. W., & Schneller, E. R. (2007). The relationship between oxidation stability and antioxidant depletion in turbine oils formulated with Groups II, III and IV base stocks. *Journal of Synthetic Lubrication*, 24, 111-124. doi: 10.1002/jsl.33
- Geladi, P. (2003). Chemometrics in spectroscopy. Part 1. Classical chemometrics. *Spectrochimica Acta*, part B, 58, 767–782.
- Geladi, P., Sethson, B., Nyström, J., Lillhonga, T., Lestander, T., & Burger, J. (2004). Chemometrics in spectroscopy. Part 2. Examples. *Review. Spectrochimica Acta Part B* 59, 1347-1357.
- Gracia, N., Thomas, S., Bazin, P., Duponchel, L., Thibault-Starzyk F., & Lerasle, O. (2010). Combination of mid-infrared spectroscopy and chemometric factorization tools to study the oxidation of lubricating base oils. *Catalysis Today*, 155, 255–260.
- Gruver, D. R. (2005). Get control of your data trending. *Maintenance Technology*. Obtenido de <http://www.maintenancetechnology.com/2005>
- Gunston, B., & Jane, F. T. (1997). *Jane's fighting aircraft of War II*. Paul Jackson, Editor.

- Hamada, T., & Nishiura, N.(1996) . Refrigeration lubricant based on polyolester for use with HFCs and prospect of its application with R-22 (Part 2) Hydrolytic stability and compressor endurance test results. *International Refrigeration and Air Conditioning Conference*. Paper 337. Obtenido de <http://docs.lib.purdue.edu/iracc/337>.
- Herguth, W. R., & Adams, H. (2005). Sunlight degradation of lubricants. *Practicing Oil Analysis*, 7(9).
- Hernández, J., Ramírez Q., & Ferri, M. (2004). *Introducción a la Minería de Datos*. Madrid: Pearson Educación.
- Herzberg, G. (1945). *Molecular spectra and molecular structure II. Infrared and raman spectra of polyatomic molecules*. Van Nostrand, Princenton, N. J.
- Higgins, F., & Seelenbinder, J. (2008). On-site infrared analysis for lubrication condition monitoring. *Maintenance Technology*, 19-23.
- History of Aviation. (nd). Obtenido el 31 mayo 2013, de [http://www.globalaircraft.org/history\\_of\\_aviation.htm](http://www.globalaircraft.org/history_of_aviation.htm).
- Honeywell. (2001). *Estudy guide TPE-331 ENGINES*. Arizona. EE.UU.
- INAC. (2005). *Circular de Asesoramiento No. 43-50 y del Programa de Mantenimiento Preventivo por Condición (PMPC)*. Obtenido de [www.anac.gov.ar/anac/web/uploads/normativa/circ\\_as/ca-43-50-b.pdf](http://www.anac.gov.ar/anac/web/uploads/normativa/circ_as/ca-43-50-b.pdf)
- Ingenieros de lubricación. (nd). Aditivos de lubricantes de extrema presión. Obtenido de <http://ingenierosdelubricacion.com/publicaciones>
- International Chemometrics Society, North American Chapter (NAMICS). (nd). *What is Chemometrics?*. Obtenido de <http://www.namics.nysaes.cornell.edu/welcome.html>
- Jacobs, K. (2000). *Applying RCM principles in the selection of CBM-enabling technologies*. Technology Showcase 2000. JOAP International Condition Monitoring Conference. Alabama, EE.UU.

- Jane, F. T. (1969). *Jane's All the World's Aircraft*. Ed. David and Charles Publishers.
- Jardine, A., Lee, D., & Banjevic, D. (2005). A review on machinery diagnosis and prognostics implementing condition-based monitoring.
- Jaw, L. C. (2005). Recent Advancements in Aircraft Engine Health Management (EHM). Technologies and Recommendations for the next step. ASME Turbo Expo 2005: Power for Land, Sea, and Air, 1, 683-695. doi:10.1115/GT2005-68625.
- Jaw, L.C. (2005) Recent Advancements in Aircraft Engine Health Management (EHM). Technologies and Recommendations for the next step. (2005)
- Jaw, L.C. (2005). *Recent Advancements in Aircraft Engine Health Management (EHM)*. Technologies and Recommendations for the next step.
- JOAP. (2007). Volumen III: Joint Oil Analysis Program. *Laboratory analytical methodology and equipment criteria (aeronautical)*. 7a. revisión.
- Konecny, B., Kral J., Madac, K., Fedorko, G., & Molnar, V. (2014). Degradation and chemical change of longlife oils following intensive use in automobile engines. *Measurement*, 50, 34–42.
- Kothamasu, R., Huang, S. H., & VerDuin, W. H. (2006). System health monitoring and prognostics - a review of current paradigms and practice. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 28(9-10), 1012-1024.
- Leal B.; González, A.; Lostado, R.; Ordieres, J., & Cifuentes, P. (2009). Análisis de contaminantes en aceite de motor de avión, y su interpretación para el overhaul del motor. *XIII Congreso Internacional de Ingeniería de Proyectos* (págs. 1457-1466). Badajoz. Obtenido de [aeipro.com/files/congresos/2009badajoz/ciip09\\_1457\\_1466.2693.pdf](http://aeipro.com/files/congresos/2009badajoz/ciip09_1457_1466.2693.pdf)
- Leal de Rivas B., Torres Sanguino, R., Capuz-Rizo S. F., & Ordieres-Meré, J. (2012). Evaluación de procesos de desgaste en turbinas aeronáuticas mediante espectrometría por RDE y por

contador de partículas por laser (LNF). *XVI Congreso Internacional de ingeniería de Proyectos*. Valencia: AEIPRO.

- Leal de Rivas, B., Torres Sanguino, R., Capuz Rizo, S., & Vivancos Bono, J. L. (2013). Métodos multivariantes en espectros FTIR para la determinación de la viscosidad cinemática y el número ácido en aceites de aviación. *Proceedings from the 17th International Congress on Project Management and Engineering*. Logroño: AEIPRO.
- Leal, B., Ordieres, J., Capuz-Rizo, S.F., & Cifuentes, P. (2009). Contaminants analysis in aircraft engine oil and its interpretation for the overhaul of the engine. *WSEAS Transactions*, 6(10).
- Levi, O., & Eliaz, N. (2009). Failure Analysis and Condition Monitoring of an Open- Loop Oil System Using Ferrography. *Tribology Letters*, 36(1),17-29.
- Li, D., Sedman, J., García-González, D. L., & Van de Voort F.R. (2009). Automated acid content determination in lubricants by FTIR spectroscopy as an alternative to acid number determination. *Journal of ASTM International*, 6 (6).
- Lindsay, J. R., Pritchard, E. D., Stark, M. S., & Waddington D. J. (2004, Mayo). Degradation of ester lubricants: Part 2: The oxidation of polyol esters. *STLE Conference*. Toronto.
- Ling, A. (2002). Alarms and Limits-Field-Tested Database Techniques. *Practicing Oil Analysis*, November 2002
- López, W., & Valderrama, A. (2002). Metodología estadística para el análisis de aceite como herramienta de diagnóstico en motores diésel.
- Lu, S., & Huang, B. (2006). Condition Monitoring of model predictive control systems using Markov models. *Fault Detection, Supervision and Safety of Technical Processes*, 6(1), 264-269.
- Lukas, M., & Anderson, D. (2008). Establishing a wear particle limit using the LaserNet Fines dynamic limit calculator. *LNFC-09 / 5.8.08*. Spectro Inc.
- Lukas, M., Yurko, R. J., & Anderson, D. P. (2005). Rotrode Filter Spectroscopy: A Recently Improved Method to Detect and

- Analyze Large Wear and Contaminant Particles in Fluids. *Journal of ASTM International*, 2(3).
- Lycoming Flyer. (1996). A compilation of key maintenance and performance articles taken from the Textron Lycoming. Flyer Newsletter. *Maintenance*, 75- 102.
- Lycoming Service Instruction 1392. (1979). *Oil Recommendations, Lubricating, and Cold Weather Operation*. Service Bulletins Letters and Instructions.
- Macian, V., Tormos, B., Gómez, Y. A., & Salavert, J. M. (2013). Proposal of an FTIR methodology to monitor oxidation level in used engine oils: Effects of thermal degradation and fuel dilution. *Tribology & Lubrication Technology*, 69(1), 40-50.
- Macián, V., Tormos, B., Gómez, Y.A., & Salavert, J.M. (2012). Proposal of an FTIR Methodology to Monitor Oxidation Level in Used Engine Oils: Effects of Thermal Degradation and Fuel Dilution. *Tribology Transactions*, 55(6), 872-882.
- Macian, V., Tormos, B., Olmeda, P., & Montoro, L. (2003). Analytical approach to wear rate determination for internal combustion engine condition monitoring based on oil analysis. *Tribology International*, 36(10), 771-776.
- Mangolini, F., Rossi, A., & Spencer, N. D. (2009). Reactivity of Triphenyl Phosphorothionate in Lubricant Oil Solution. *Tribol Lett* (2009) 35:31–43. DOI 10.1007/s11249-009-9429-3.
- Mangolini, F., Rossi, A., & Spencer, N. D. (2011). Influence of metallic and oxidized iron/steel on the activity of triphenyl phosphorothionate in oil solution. *Tribology International*, 44, 670–683.
- Marsden, P., & Becker, A. (2002). *A Replacement Database for the CH-47D Spectrometric Oil Analysis Program*. Technical note. Defence Science and Technology Organisation. Aeronautical and Maritime Research Lab. Victoria (AUSTRALIA).
- Massart, D. L., Vandeginste, B.G., Buydens, L.M., de Jong, S., Lewi, P.J., & Smeyers-Verbeke, J. (1997). *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics, Part A*, Amsterdam: Elsevier Science.



- Matutano, J. R., & Otero, C. (1964). A Spectrophotometric method for studying the oxidation of lubricating oils. *Journal of the Institute of Petroleum*, 50 (481), 15–21.
- Molera, P. (1991). *Tratamientos térmicos de los metales*. España: Ed. Marcombo.
- Morcillo, J. (1981). *Espectroscopia Infrarroja*. 2ª ed.
- Moure, A., Pérez, F. J., González, J. M., Muñoz, M. & Hublard, M. (2003). *Espectroscopía de absorción atómica*. Departament d'Ensenyament de la Generalitat de Catalunya. Obtenido de <http://www.xtec.cat/>.
- Mousavi, P., Wang, D., Grant, C. S., Oxenham, W., & Hauser, P. J. (2005). Measuring thermal degradation of a polyol ester lubricant in liquid phase. *Ind. Eng. Chem. Res*, 44, 5455-5464.
- Mousavi, P., Wang, D., Grant, C. S., Oxenham, W., & Hauser, P. J. (2006). Effects of antioxidants on the thermal degradation of a polyol ester lubricant using GPC. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45(15), 15-22.
- Muller, A., Suhner, M., & Benoît, I. (2008). Formalisation of a new prognosis model for supporting proactive maintenance implementation on industrial system. *Reliability Engineering & System Safety*, 93(2), 234–253.
- Mundi Crespo, E. (1972). *Los lubricantes y sus aplicaciones*. Madrid: Ed. Interciencia.
- Muñoz, J. (2011). Sistema de enfriamiento. Obtenido de <http://sistemasdelaeronave.blogspot.com/2011/02/sistema-de-enfriamiento.html>
- Naidu, S. K., Klaus, E. E., & Duda, J. L. (1984). Evaluation of liquid phase products of ester and mineral oil lubricants. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 23, 613.
- Ng, E., & Mintova, S. (2011). Quantitative moisture measurements in lubricating oils by FTIR spectroscopy combined with solvent extraction approach. *Microchemical Journal*, 98, 177–185.
- Noria Latinoamerica. (2011). *Seminario Mantenimiento Proactivo*. Bogotá, Colombia.

## Bibliografía

- OEA. (1981). Secretaria General de la Organización de Estados Americanos. Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico. Washington, D.C.
- Oñate, E. (1991). *Las aeronaves y sus materiales*. España: Ed. Paraninfo.
- Palomo, J. G. (2011). *Regresión lineal múltiple*. Obtenido de ocw.upm.es
- Perkin Elmer. (2002a). *The JOAP Method for oil condition monitoring using the Spectrum Oil Express*. PerkinElmer Life and Analytical Sciences, Application Note. Obtenido de www.perkinelmer.com
- Perkin Elmer. (2002b). Oil condition monitoring using the oil spectrum Oil Express. Application Note. PerkinElmer Life and Analytical Sciences. Obtenido de www.perkinelmer.com
- Perkin & Elmer. (2005). *Multivariate analysis with partial least squares and principal components regression (PLS and PCR+) with model diagnostics and validation*. Product number: L1108654 Perkin Elmer.
- Perkin & Elmer. (2010). Spectrum for windows guide book
- Perkin & Elmer. (2010). Spectrum Quant Quantitative Analysis Software. Quant + guide book. Infrared Spectroscopy.
- Petrucci, R., Harwood, W. y Herring, G. (2003). *Química General*. 8ª ed. Ed. Pearson Education.
- Poley, J. (2004). Understanding Lubrication Analysis. *Tribology and Lubrication Technology*, May.
- Poley, J. (2007, Enero 1). Know your limitations in evaluating data. *Tribology & Lubrication Technology*.
- Powell, J. (1998). Molecular condition monitoring in the commercial world: objectives and applications of FTIR Analysis. *Proceedings of the JOAP International Condition Monitoring Conference*, 186-193.
- Powell, J. R., (1998) Molecular Condition Monitoring in the Commercial World: Objectives and Applications of FTIR Analysis, *Proceedings of the JOAP International Condition Monitoring Conference*, 186-193.

- Pratt & Whitney of Canada. (1980). *Specific Operating Instructions PT6T-6 Part N° 3024841. Setion 6. Lubrication Systems.*
- Pratt & Whitney. (nd) R-2800 Double Wasp. Obtenido de [http://www.pw.utc.com/R2800\\_Double\\_Wasp\\_Engine](http://www.pw.utc.com/R2800_Double_Wasp_Engine)
- Pratt &Whiney. (nd b). *Approved listing of synthetic lubricants.* P&WC S.B N° 3001.
- Pusey, H., & Pusey, S. (1996). *Use of FTIR spectrometry as a replacement for a physical property testing of railway lubricants. Technology Showcase. Integrate monitoring diagnostics and failure prevention.*1a. ed. pág. 207-216. Swansea: University of Wales.
- Rabinowicz, E. (1995). Friction and wear of materials. Obtenido el 22 de mayo de 2009, de <http://quimica.ugto.mx/revista/2/Desgaste.htm>
- Rasberger, M. (1994). Oxidative degradation and stabilization of mineral oil based lubricants. *Chemistry and Technology of Lubricants*, 83-123.
- Rende, L. (2005, Julio). Integrated wear particle analysis scheme for trunnion bearing oil. *Practicing Oil Analysis.*
- Riquelme, J., Ruiz, R., & Gilbert, K. (2006). Minería de Datos: conceptos y tendencias. Inteligencia Artificial. *Revista Iberoamericana de Inteligencia Artificial*, 10(29), 11-18.
- Rivas, A. G. (2012). Motores a turbinas a gas. Obtenido de [aerobib.aero.upm.es/cst/bibliografia/E1.pdf](http://aerobib.aero.upm.es/cst/bibliografia/E1.pdf)
- Riveras, J. (2009). *Particle Classifiers. Instruments that identify the type, rate of production, and severity of mechanical faults by measuring the size distribution, rate of progression, and shape features of wear debris in lubricating oil.* Spectro Inc.
- Roberts, J. (nd). *TPM. Mantenimiento Productivo Total. Su definición, historia y procesos de implementación.* Tomado de: Departamento de Tecnología e Ingeniería Industrial Texas A&M University-Commerce. Obtenido en marzo 09 de [www.tpmonline.com/articles\\_on\\_total\\_productive\\_maintenance/leanmfg/5sphilosophy.htm](http://www.tpmonline.com/articles_on_total_productive_maintenance/leanmfg/5sphilosophy.htm)
- Roll Royce, (1998a). *M250 - C20 Serie de Operación y Mantenimiento.* Sección 113. Roll Royce. England

## Bibliografía

- Roll Royce, (1998b). *The jet engine. The Technical Publications Department.* section 8. Roll Royce. England.
- Rookey, M., Fitzgerald, R., & Toms, A. (1998). The use of polyethylene media as a sample introduction method for FTIR. *Proceedings 1998 Technology Showcase JOAP International Condition Monitoring Conference.*
- Rudnick, L. R. (2010). *Lubricant additives: chemistry and applications.* CRC Press.
- Rudnick, L. R., & Shubkin, R. L. (Eds.). (1999). Synthetic lubricants and high-performance functional fluids, revised and expanded. CRC Press Shubkin, R. *Synthetic lubricants and high-performance functional fluids.* Ed: Marcel Dekker Inc.
- Rueda, M. (2005). Tutorial de Ferrografía directa. Analisis de elementos presentes y ferrografía analítica. Obtenido de: [www.a-maq.com](http://www.a-maq.com)
- Sacramento Sky Ranch Inc. (2003). [sacskyranch.com](http://sacskyranch.com). Maintaining your Continental and Lycoming engine.
- SAE International Surface Vehicle Standard (2011). J1966. *Lubricating oils, aircraft piston engine (Non-dispersant mineral oil).*
- Salazar, V. (1989). *Técnicas del Mantenimiento Organizado.* Ed. Editores Individuales.
- Santiago, A. (nd). Fundamentos de lubricación. Shell International, Santiago de Chile. Obtenido de <http://es.scribd.com/doc/96027494/Shell-Fundamentos-de-Lubricantes>
- Saxena, A., & Saad, A. (2007). Evolving an artificial neural network classifier for condition monitoring of rotating mechanical systems. *Applied Soft Computing*, 7(1), 441–454.
- Scott, R. (2008). Mecanismos básicos de desgaste en sistemas lubricados. Noria Corporation. *Machinery Lubrication.*
- Segura, J. M. (2009). Aceites lubricantes para automóvil y sus principales aditivos. *Ingeniería Química*. 442, 108-117. Obtenido de <http://www.marcossegura.info/Aditivos%20para%20lubricantes.htm>

- Shell. (nd). Fundamentos de Lubricación. Recuperado de <http://es.scribd.com/doc/96027494/Shell-Fundamentos-de-Lubricantes>
- Shen, Y., & Duhamel, J. (2005). Synthesis and Characterization of Oil-Soluble Dispersants. Institute of Polymer Research. Department of Chemistry, University of Waterloo. [https://uwaterloo.ca/institute-polymer-research/sites/ca.institute-polymer-research/files/uploads/files/yushen\\_0.pdf](https://uwaterloo.ca/institute-polymer-research/sites/ca.institute-polymer-research/files/uploads/files/yushen_0.pdf)
- Silverstein, R. M., Bassler, G. C., & Morrill, C. (1991). *Spectrometric identification of organic compounds*. Nueva York: Editorial John Wiley.
- Siouris, S., & Wilson, C. W. (2010). Thermodynamic properties of pentaerythritol-based species involved in degradation of aviation gas turbine lubricants. *Ind. Eng. Chem. Res*, 49, 12294–12301.
- Skoog, D. Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2008). *Principios de análisis instrumental*. 6ª ed. México: Editorial Cengage.
- Sperring, T. P., Tucker, J., Reintjes, J., Schultz, A., Lu, C., & Roylance, B. J. (1999). *Wear particle imaging and analysis – a contribution towards monitoring the health of military ships and aircraft*. International Conference on Condition Monitoring, pp. 539-546, University of Wales, Swansea, UK.
- Stavinoha, L., & Wright, B. (1969). *Spectrometric analysis of used oils*. West Conshohocken. PA: SAE Technical Paper, 690776.
- Stecki, J.S, & Kuhnell. (1985). Condition Monitoring of Jet Engines. *Journal of the American Society of Lubrication Engineers* . 41(8), 485-493.
- Sunami, M., Takigawa, K., & Suda, S. (1994). Optimization of POE type refrigeration lubricants. *International Refrigeration and Air Conditioning Conference*. Paper 241. Obtenido de <http://docs.lib.purdue.edu/iracc/241>
- Tabares, L. (2010). *Administración moderna del mantenimiento*. Ed. Novo Polo.
- Talavera, I., & Rodríguez, J. L. (2008). *Estado del arte del reconocimiento de patrones en la Quimiometría*. Centro de

## Bibliografía

- Aplicaciones de Tecnologías de Avanzada. Obtenido de [www.cenatav.co.cu](http://www.cenatav.co.cu).
- Taylor, M. J. (1990). *Jane's Fighting Aircraft of World War I*. Studio Editions.
- Teledyne Continental Aircraft Engine. (1999). *Current listing of sealants, lubricants & adhesives*. Authorized by TCM SIL99-2.
- Teledyne Continental Aircraft Engine. (1999). Service Information Letter SIL99-2B. *Current Listing of Sealants, Lubricants & Adhesives*.
- Teledyne Continental Aircraft Engine. (1999a). *Cylinder Bore and Piston Fit Specifications*. SID97-4C.
- Teledyne Continental Aircraft Engine. (1999b). *SIL99-2B. Current Listing of Sealants, Lubricants & Adhesives*. Service Information Letter. TCM.
- Teledyne Continental Aircraft Engine. (2003). *Differential Pressure Test and Borescope Inspection Procedures for Cylinders*. SB03-3. Marc E. Cook
- Teledyne Continental Motors. (1988). *Time between overhaul periods*. Service Information Letter SIL98-9ª 18.
- Teledyne Continental Motors. (nd a). Manual de instrucciones de overhaul O-470. p. A-2-2.
- Teledyne Continental Motors. (nd b). Tips on Engine Care. Aircraft Products Division. FORM X30548
- Teledyne Continental Motors. (nd). *Differential Pressure Test and Borescope Inspection Procedures for cylinders*. Service Bulletin. Pág. 1-14. Obtenido de [www.tcmlink.com/distributor/servicebulletins.cfm](http://www.tcmlink.com/distributor/servicebulletins.cfm)
- Textron Lycoming. (1977). *Recommended Time Between Overhaul Periods* Service Instruction N° 1009AQ 17. Rev 2014: No. 1009AW.
- Thibault, R. (2005, Noviembre-Diciembre). Proactive maintenance practices through condition monitoring of used oils. *Lubricant & Fluid Power*, 28- 31.

- Thibault, R. (2006, Septiembre-Octubre). Introduction to the use of atomic emission spectroscopy as predictive maintenance tool. *Lubricant & Fluid Power*, 30-35.
- Toms A., (2007). *Fourier-Transform infrared (FTIR) spectroscopy - Applying the correct method for your application*. STLE 2007 - Session: 3B - Condition Monitoring/Predictive Maintenance. 62nd Annual Meeting - May 6-10, Philadelphia, Pennsylvania, USA.
- Toms, A. M. (1994a). *Bio-Rad FTS7 Fourier Transform Infrared (FTIR)*. JOAP-TSC-TR-95-01 Final Report. 23 November.
- Toms, A. M. (1994b). FTIR for the Joint Oil Analysis Program: Part I. *Proc. 1994 Joint Oil Analysis Program International Condition Monitoring Conference*, pp. 387-406.
- Toms, A. M. (1994c). FTIR for the Joint Oil Analysis Program: Part II. Uses, advantages and benefits. *Proceedings 1994 Joint Oil Analysis Program International Condition Monitoring Conference*, 407-419.
- Toms, A. M. (1994d). *A preliminary report on the evaluation of FTIR for lubricant condition and contamination determination in support of machinery condition monitoring in synthetic lubricants*. Condition Monitoring, '94. Jones, M., Swansea: Ed. Pineridge Press, 520-531.
- Toms, A. M. (2007). *Fourier-Transform infrared (FTIR) spectroscopy – Applying the correct method for your application*. STLE 2007-Session 3B – Condition Monitoring/Predictive Maintenance. 62nd Annual Meeting - May 6-10. Philadelphia, Pennsylvania, USA.
- Toms, A. M., & Maclsaac, B. D. (2005). *On-line oil condition sensor for industrial gas turbine condition assessment*. Industrial Application OF Gas Turbines Committee. Paper No: 05-IAGT-2.3 Business Media B.V 2010
- Toms, A., & Toms, L. (2010). Oil analysis and condition monitoring. En R. M. Mortier et al. (Eds.), *Chemistry and Technology of Lubricants* (págs. 459-495). Netherlands: Springer.
- Toms, A., Rookey M., & Fitzgerald, R. (1998). Comparison of 100 micron transmission cell and the 3M card for FTIR analysis of

## Bibliografía

- military fluids. *Proceedings Technology Showcase JOAP International Condition Monitoring Conference.*
- Toms, L. A. (1996). *Expert Systems, a decade of use for used-oil data interpretation.* Joint Oil Analysis Program Technical Support Center. Pensacola, Florida.
- Toms, L. (1998). *Machinery oil analysis: methods, automation & benefits.* 2ª ed. Coastal Skills Training.
- Tormos, B. (2002). *Contribución al diagnóstico de motores Diésel basado en el análisis del aceite lubricante usado.* Tesis doctoral, Universitat Politècnica de València, Valencia, España.
- Totten, G. E. (2006). *Handbook of lubrication and tribology.* 2ª ed. s.l.CRC Press.
- Trujillo, G. (2001). *El mantenimiento industrial y la aplicación de un CMMS.* Noria Latin América.
- Trujillo, G. (2006). Lubricantes y Lubricación: Balanceando la tecnología con la actitud. *Machinery Lubrication.* Noria Corporation.
- Trujillo, G. (2008). Integrando el análisis de aceite con el análisis de vibración. Obtenido el 9 de marzo de 2008 de [http://www.confiableidad.net/art\\_05/lubricacion/lube\\_3.pdf](http://www.confiableidad.net/art_05/lubricacion/lube_3.pdf)
- U. S. Air Force. (1990). *Curso de motores de combustión interna.* Albroom Airforce Base, Canal Zone.
- U.S. Department of Defense. (2007). *JOAP. Joint Oil Analysis Program. Laboratory analytical methodology and equipment criteria (aeronautical).* Volumen III. 7ta revisión. Washington, DC.
- U.S. Department of Defense. (2008). *Joint Oil Analysis Technical Support Center. (JOAP-TSC)- JOAP-TSC.* Washington, DC.
- United Turbine Corp. (2002). *Manual de entrenamiento. Curso descriptivo y análisis de fallas para PT6.* Miami. EE. UU.
- Universidad de Piura. (2004a). Especialización y Diplomado. Gestión productiva del mantenimiento. Mantenimiento Preventivo.
- Urbansky, E. T., & Brown, D. (2006). *Examination of the complete oil breakdown rate analyzer model 2 (COBRA 2) and the tandem*



*conductivity tester (TCT) for detecting synthetic aircraft oil degradation.* Joint Oil Analysis Program. Technical Support Center. Pensacola, Florida.

- Valderrama, A., & López, W. (2001). Diagnóstico técnico de motores diésel, mediante el análisis estadístico. *Hidráulica y Termofluidos*, 2(2), 24-31.
- Van Basshuysen, R. (2004). *Internal combustion engine handbook - basics, components, systems and perspectives.* Society of Automotive Engineers.
- Van de Voort F. R., Sedman, J., & Pinchuk, D. (2011). An Overview of progress and new developments in FTIR lubricant condition monitoring methodology. *Journal of ASTM International*, 8(5).
- Van de Voort, F. R., Sedman, J., & Sherazi, S. T. (2008) Correcting for underlying absorption interferences in Fourier Transform Infrared trans analysis of edible oils using two-dimensional correlation techniques. *J. Agric. Food Chem*, 56,1532–1537.
- Van de Voort, F. R., Sedman, J., Cocciardi, R. A. & Pinchuk, D. (2006). FTIR Condition monitoring of in-service lubricants: Ongoing developments and future perspectives. *Tribology Transactions*, 49(3), 410-418.
- Van de Voort, F. R., Sedman, J., Yaylayan, V., & Saint-Laurent C. (2003).The determination of Acid and Base Number in lubricants by FTIR spectroscopy," *Appl. Spectrosc.*, 57, 1425-1431.
- Van de Voort, F. R., Sedman, J., Yaylayan,V., Saint-Laurent, C., & Mucciardi, C. (2004). The quantitative determination of moisture in lubricants by FTIR Spectroscopy. *Appl. Spectrosc.*, 58, pp 193-198.
- Van de Voort, F.R., Sedman, J., Cocciardi, R. A. and Pinchuk, D. (2006) FTIR Condition monitoring of in-service lubricants: Ongoing developments and future perspectives. *Tribology Transactions* 49 (3) 410-418.
- Vital Point. (2008). *Monitoring and optimizing turbine oil life. Turbine lube monitoring programs.* Analysts Inc. California, USA. Obtenido de <http://www.analystsinc.com>
- Wagle, A. M., Lobo, A.M., Kumar A., Santosh, P., Shubhangi, & Venkatasami, A. (2008). Real Time Web Based Condition

- Monitoring System for Power Transformers – Case Study. *Reliability Engineering & System Safety*, 93(2), 234–253.
- Wang, L., & Wood, R.J.K. (2007). The influence of contact conditions on surface reaction layers formed between steel surfaces lubricated by an aviation oil. *Tribology International*, 40, 1655-1666.
- Wang, W., & Zhang, W. (2005). A Model To Predict the Residual Life of Aircraft Engines Based upon Oil Analysis Data. *Naval Research Logistics*, 52, 277-284.
- Widman International. (2009). *Módulos para calcular el Índice de Viscosidad y/o la curva de viscosidad*. Obtenido de <http://www.widman.biz/Seleccion/indice-visc.html>
- Willermet, P. A., Mahoney, L. R., & Bishop, C. M. (1980). Lubricant degradation and wear II. antioxidant capacity and IR-Spectra in systems containing zinc dialkyldithiophosphates. *ASLE Trans.*, 23(3), 217- 224.
- Wills, G. (1980). *Lubrication Fundamentals*. Mobil Oil Corporation.
- Wold, S., & Sjöström, M. (1998). Chemometrics, present and future success. *Chem. Intell. Lab. Syst.*, 44, 3-14.
- Wooton, D., Thomas, R., Barry, S., & White, S. (2003). Using infrared spectroscopy in used engine oils – Estimating Base Number. *Practicing Oil Analysis*, 30-35.
- Wright, J. (2012). Microdieseling and its effects on oil. *Machinery Lubrication*, 12/2012.
- Wyman, J. F., Porvaznik, M., Serve, P., Hobson, D., David, E., & Uddin, D. E. (1987). High temperature decomposition of military specification L-23699 Synthetic Aircraft Lubricants. *Journal of Fire Sciences*, 5(3), 162-177.
- Wyman, J., Pitzer, E., Williams, F., Rivera, J., Durkin, A., Gehringer, J., Serve, P., von Minden, O., & Macys, D. (1993). Evaluation of shipboard formation of a neurotoxicant (Trimethylolpropane phosphate) from thermal decomposition of synthetic aircraft engine lubricant. *The American Industrial Hygiene Association Journal*, 54(10), 584-592.

- Yan, X. P., Zhao, C. H., Lu, Z. Y., Zhou, X. C., & Xiao, H. L. (2005). A study of information technology used in oil monitoring. *Tribology International*, 38(10), 879-886.
- Yano, A., Watanabe, S., Miyazaki, Y., Tsuchiya, M., & Yamamoto, Y. (2004). Study on sludge formation during the oxidation process of turbine oils. *Tribology Transactions*, 47, 111-122.
- Yesil, Y., & Ozturk, H. (2007). Tool condition monitoring in milling using vibration analysis. *International Journal of Production Research*, 45(4).
- Yurko, R. (2004). *Applying rotrode filter spectroscopy (RFS) and LaserNet Fines (LNF) technology to detect large wear particles of M50 alloy from J52 engine bearing failures*. Joint Oil Analysis Program International Condition Monitoring Conference. Pensacola, Florida.
- Zeman, A. (1998). DSC-Cells a versatile tool to study thermo-oxidation of aviation lubricants. *J. Synth. Lubr.*, 5, 133. Article first published online: 28 feb. 2006. doi: 10.1002/jsl.
- Zięba-Palus, J., & Kościelniak, P. (1999). Differentiation of motor oils by infrared spectroscopy and elemental analysis for criminalistic purposes. *Journal of Molecular Structure*, 482-83, s. 533-538.



# ANEXOS

## ANEXO I

### **Descripción de la Circular de Asesoramiento No. 43-50 y del Programa de Mantenimiento Preventivo por Condición (PMPC)**

El Instituto Nacional de Aviación Civil, INAC, ha considerado que el parque de aeronaves con motores recíprocos y de menos de 5700 K. MTOW (peso máximo de despegue de la aeronave) registrados, se caracteriza por una subutilización de los mismos, en relación a las horas de vuelo en el tiempo calendario, cuando se compara con el régimen típico de aproximadamente 15hr/mes, que es el establecido por el fabricante, para fijar los periodos y horas de utilización o de vuelo.

Esta subutilización tiene como soporte fundamental, los historiales en los registros, con la limitación de los errores u omisiones en las horas reales de utilización, que atentan con la seguridad operacional. En consecuencia de la situación señalada, el INAC crea un método alternativo para el reacondicionamiento de los motores que han excedido o están por exceder el TBO (tiempo de reacondicionamiento). Este método alternativo es el expuesto en la Circular de Asesoramiento No.43-50, que consiste en un Programa de Mantenimiento Preventivo por Condición de Motores Recíprocos (PMPC).

La alternativa para que se le otorgue a las aeronaves con motores recíprocos, el permiso para operar más allá del periodo recomendado por el fabricante, depende de la verificación de la condición del motor a través de inspecciones y detección de posibles fallas en las áreas del motor, en el intervalo de tiempo establecido.

Existe la posibilidad de que algunos tipos de fallas no puedan ser detectadas por estas inspecciones; razón por la cual el INAC ha organizado información relacionada con los componentes de estos motores, que la experiencia demuestra que se vencen en un tiempo calendario especialmente por fatiga de materiales, a partir del cual no es recomendable seguir operándolos, por considerarlas peligrosas.

Algunos propietarios de aeronaves u operadores no aplican el período de reacondicionamiento recomendado, otros pueden hasta sobrepasarlo; periodos que dependen del tiempo real de operación y mantenimiento del motor. El problema surge cuando dicho mantenimiento no es realizado por un taller aeronáutico autorizado identificado como “Organización de Mantenimiento Aeronáutico (OMA)”, certificada por el INAC, la cual establece los requerimientos mínimos de seguridad y calidad, en caso contrario se ve amenazada la seguridad aérea.

El INAC decide emitir la Circular de Asesoramiento (CA) No.43-50, cuya aplicabilidad considera que, para ingresar al programa PMPC, el motor debe cumplir con los siguientes requisitos:

- I.** Motores Recíprocos instalados en aeronaves de hasta 5700 Kg. MTOW (peso máximo de despegue de la aeronave) con menos de veinte (20) años

contados a partir de nueva la aeronave, o tiempo transcurrido desde el último Reacondicionamiento Overhaul.

2. Motores que no se encuentren bajo un programa de mantenimiento por condición, recomendado por el fabricante.
3. El programa no se aplica en aeronaves comerciales para transporte de pasajeros, de carga, aéreo- ambulancias, patrullaje o vigilancia aérea, entre otros.

Cada motor que pretenda ingresar al PMPC deberá contar con un informe técnico que deberá contener:

- a) La conformidad del propietario.
- b) El estudio realizado por el Representante Técnico de la OMA (Organización de Mantenimiento Aeronáutico).
- c) El registro de elementos con vida límite y Directrices Aeronáuticas (DA) del motor.
- d) El registro de cumplimiento de tareas a ser realizadas sobre el motor y sus accesorios, indicando las horas de operación y fechas, cuando se tiene que cumplir con la revisión anual/ o 100 horas de vuelo para la rectificación del motor y los Ensayos No Destructivos (END).
- e) Resultados de los análisis del aceite, realizados en los laboratorios nacionales e internacionales, certificados por el INAC.

Adicionalmente para la implementación del PMPC, será necesario verificar previamente:

1. Haber dado cumplimiento a los requisitos normales de aeronavegabilidad continuada, es decir verificación del estado de los componentes con vida útil límite.
2. El motor debe haber sido operado en una aeronave matriculada en la Republica Bolivariana de Venezuela por un periodo de al menos 1 año o 200 horas de vuelo, antes de cumplir el tiempo calendario recomendado por el fabricante para realizar el reacondicionamiento.

Para dar comienzo al Programa, previamente a que el motor sea ingresado en el PMPC, será necesario establecer un nivel de referencia, que permita contrastar su condición futura. Se asignará un inspector autorizado por la OMA y por el INAC, quienes realizarán las inspecciones mecánicas, físicas, y químicas.

En relación a las inspecciones y análisis de aceite, en la sección de interés químico, se presentan las siguientes:

- Inspección de los filtros de aceite con evidencia de partículas metálicas desprendidas por el desgaste o daños.
- Análisis del Aceite:

## Anexos

- Análisis Espectrométrico: cuya aplicación determina el patrón de desgaste interno.
- Análisis Físicoquímico: Se aplica para determinar los niveles de acidez y viscosidad cinemática, comparándolos con los niveles de la muestra del aceite virgen. Además, se detectan posibles contaminantes, degradación y desgaste corrosivo.

En cuanto a la verificación de los cilindros, establece las siguientes tareas:

- a) Verificar la compresión de los cilindros mediante el Método de Compresión Diferencial.
- b) Inspeccionar las pérdidas o fugas de los cilindros.
- c) Inspeccionar el interior de cada cilindro mediante un Boroscopio.
- d) Efectuar la inspección completa del motor.

a) Chequeo de compresión, de gran importancia ya que el desgaste en los anillos del pistón, en el cilindro, y el asentamiento pobre de las válvulas conduce a una pérdida significativa de potencia. La determinación de la compresión de los cilindros es un método, que sin efectuar el desarme del motor, puede comprobar el sellado provisto por las válvulas y los anillos del pistón.

En los ensayos de este método, se introduce aire a presión regulada, normalmente (80 psi) a través de un orificio calibrado a cada cilindro por turno, mientras los manómetros muestran la presión real en cada cilindro y la presión de entrada.

La presión en el cilindro es menor que la presión aplicada, y esta diferencia provee la indicación de la condición de los anillos del pistón y las válvulas. Los componentes defectuosos pueden ser localizados, escuchando el ruido de escapes de aire, en la toma de aire, del tubo de escape o del venteo del cárter. Se recomienda realizar estas pruebas inmediatamente después de detener el motor.

Cada fabricante tiene un valor de compresión mínimo, que generalmente no debe ser inferior a los 60 psi.

b) Verificación de fugas en los cilindros, se considera que esta permite identificar aquellas condiciones que escapan a una inspección visual, siguiendo el siguiente procedimiento:

- Aplicar aire a una presión de 5 psi, en el interior del cilindro, con el equipo de compresión diferencial conectado.
- Situar el pistón en el punto muerto inferior de la carrera de compresión, asegurando que las válvulas permanezcan cerradas.
- Cubrir totalmente el cilindro con una solución de agua y jabón.
- Incrementar la presión de aire lentamente, hasta alcanzar un valor máximo de 80 psi.



- Inspeccionar completamente el cilindro, identificando las fugas que pueden ser evidenciadas por la formación de burbujas.
- Repetir el mismo procedimiento en cada cilindro.

Por otra parte, Teledyne Continental, Aircraft Engine (TCM), en el Service Bulletin (2003), N° 03-3, Pág. 1.14, describe el método de Compresión Diferencial de los Cilindros, y los procedimientos de inspección con Boroscopio, como una guía para determinar la condición interna de los cilindros y sus componentes.

TCM, sugiere que los técnicos determinen el consumo de aceite, evaluar la apariencia del color del aceite del motor, y detectar los indicios de altas presiones en el cárter del motor, ya que el paso de gases de combustión (blow-by), tienden a oxidar y degradar al aceite debido a la formación de hollín en el aceite. Este Test es utilizado por razones de seguridad, ya que Pistones, anillos de Pistón, y válvulas, son las encargadas de crear sellos durante la generación de fuerzas por la combustión durante la operación el motor.

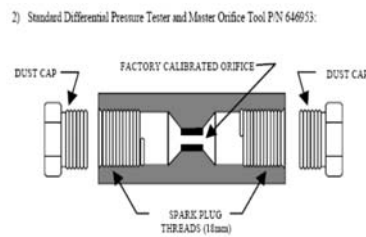


Fig 1. Herramienta Agujerada utilizada en el Empleo del Método de Medición de Presión Diferencial.

Fuente. Continental Teledyne Aircraft Engine, Service Bulletin 03-3.

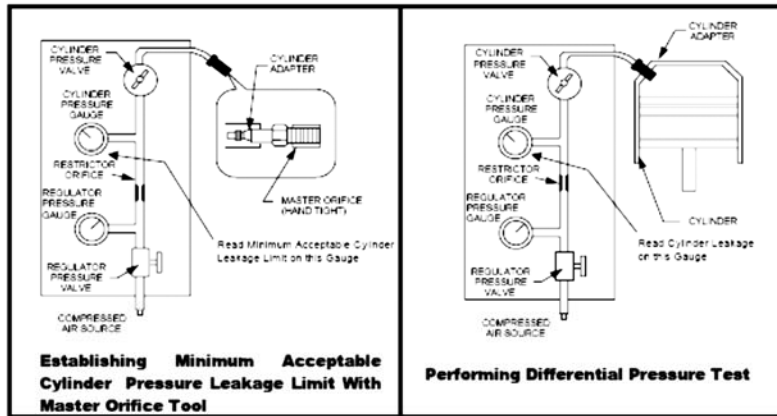


FIGURE 4  
Differential Pressure Test Equipment

ISSUED			REVISED			 Teledyne Continental Motors, Inc. P. O. Box 90 Motre Albarra • 251-438-3411	PAGE NO	REVISION
MO	DAY	YEAR	MO	DAY	YEAR		6 of 14	
03	28	2003					SB03-3	

Fig 2. Equipo utilizado en Método de Medición de Presión Diferencial.

Fuente. Continental Teledyne Aircraft Engine, Service Bulletin 03-3.

c) Inspección del cilindro con Boroscopio es el de proporcionar un método visual para examinar los componentes internos del cilindro, pero debe ser realizado conjuntamente con el Test de Presión Diferencial antes mencionado.

Se determinarán en la inspección con Boroscopio, los siguientes factores:

- El excesivo desgaste del barril del cilindro y de los anillos del pistón, indicado por:
  1. Presión elevada en el cárter del motor.
  2. Incremento en el consumo de aceite.
  3. Decoloración del aceite en las primeras 10 horas después de un cambio realizado.
  4. Alto contenido de hierro en el análisis del aceite.
- Rotura en los anillos del Pistón:
  1. Excoriaciones, estrías en las paredes del cilindro.
  2. Desechos anormales en el filtro de aceite.

3. Alto contenido de hierro en el análisis del aceite.
- Válvulas quemadas:
    1. Usualmente se detectan por lectura del Test de Presión Diferencial, que indican fugas en los rangos 0/80 a 40/80.
    2. Son fácilmente detectables a través de la inspección por boroscopio.



Fig. 3 Herramienta Boroscopio.

Fuente. Continental Teledyne Aircraft Engine, Service Bulletin 03-3

Otras variables que pueden afectar el estudio del técnico que aplica el Test de Presión Diferencial son:

1. Cantidad anormal de aceite en el cilindro.
2. Alta temperatura del motor y la temperatura del cilindro en el tiempo que se aplica el Test de Presión Diferencial.
3. Utilización del equipo inapropiado.
4. Capacidad y presión de salida por la compresión del aire, además de las técnicas utilizadas cuando se está realizando el Test.

#### **Desarrollo del Programa de Mantenimiento Preventivo por Condición $\square$ PMPC $\square$**

Durante el desarrollo del programa se efectúan las siguientes actividades:

- Análisis del aceite: análisis a las 50 horas cumplidas de vuelo, desde la última toma de muestra y a las 100 horas siguientes. Los análisis a realizar serán el Espectrométrico y el Físicoquímico.
- Inspecciones: se realizan las inspecciones de rutina, en el primer semestre, y una revisión anual para la verificación del motor.

La OMA realiza la evaluación teórica / práctica a través de inspecciones y ensayos.

Entre las inspecciones de interés en la sección de lubricantes, se encuentra la inspección de los filtros de aceite, ya que la presencia de las partículas metálicas visibles, son evidencias de desgaste.

## *Anexos*

El representante Técnico de la OMA solicita al INAC, Gerencia General de Seguridad Aeronáutica y Gerencia de Certificaciones Operacionales, la presencia de un inspector para realizar y registrar las siguientes tareas:

- Resultados de la verificación o nivel de referencia tomado previamente al ingresar al PMPC.
- Acciones correctivas en el caso que fuese necesario aplicarlas.
- RPM de referencia.
- Verificación de la compresión de los cilindros mediante el método de ensayo de compresión diferencial
- Efectuar la inspección completa del motor
- Inspeccionar el interior de cada cilindro, mediante boroscopio.
- Inspeccionar los filtros de aceite.
- Verificar en vuelo que el consumo de aceite esté dentro de los límites máximos permitidos.
- Tomar muestra de aceite para realizar los respectivos análisis del aceite.

## ANEXO 2

### COMUNICACIONES PRESENTADAS EN CONGRESOS

#### 1. CONTAMINANTS ANALYSIS IN AIRCRAFT ENGINE OIL AND ITS INTERPRETATION FOR THE OVERHAUL OF THE ENGINE.

Leal B <sup>(1)</sup>, Ordieres J <sup>(2)</sup>, Capuz-Rizo S.F. <sup>(3)</sup>, Cifuentes P <sup>(2)</sup>.

(1) U. Metropolitana, (2), U. Politécnica Madrid, (3) U. Politécnica Valencia

Proceedings of the 9th WSEAS International Conference on SIMULATION, MODELLING AND OPTIMIZATION (SOM'09)

#### Abstract

In this work, the authors will try to determine, by means of techniques based on Artificial Intelligence, the actual possibilities of using spectrometric analysis, done periodically to the engine oil, as predictors of the condition of the engine. Some similar works have led to a simple linear regression model, but in the particular case of this work it is intended to evaluate if the specific environmental conditions of the region and the low use of aircrafts allow to discuss the convenience of making use of the same criteria or elaborating some specific variant.

#### 2. EVALUACIÓN DE PROCESOS DE DESGASTE EN TURBINAS AERONÁUTICAS MEDIANTE ESPECTROMETRÍA POR DISCO ROTATIVO (RDE) y POR CONTADOR DE PARTÍCULAS LÁSER (LNF)

Beatriz Leal de Rivas<sup>1</sup>, Ronald Torres Sanguino<sup>1</sup>, Salvador F. Capuz-Rizo<sup>3</sup>,  
Joaquín Ordieres-Meré<sup>3</sup>

<sup>1</sup> U. Metropolitana, <sup>2</sup> U. Politécnica de València, <sup>3</sup> U. Politécnica de Madrid

16<sup>th</sup> International Congress on Project Engineering, Valencia, 11-13th July 2012

#### Abstract

In this paper different methodologies for assessing wear processes of aeronautical turbines have been examined. Analysing the characteristics of lubricants used, through spectrometric analysis and evaluating particles by particle-size counters, exceeding 20 microns, we intend to determine wear

processes and correlations between various operating parameters of turbines. For this purpose are showed the main methodologies of oil analysis, indicating information provided; areas where its application is relevant, and displays, results of different cases of application for fixed-wing and rotary wing aircrafts.

### Resumen

En esta ponencia se realiza una revisión de diferentes metodologías para la evaluación de procesos de desgaste en turbinas aéreas derivadas. Mediante el análisis de las características del lubricante utilizado, a través de espectrometría de micropartículas y de la evaluación por contadores de partículas de tamaño superior a los 20 micrómetros, se pretende determinar procesos de desgaste y correlaciones entre diversos parámetros de funcionamiento de la turbina. Para ello se presentan las principales metodologías de análisis de aceite en uso, indicando la información que suministran, los ámbitos en los que su aplicación es pertinente, y se muestran los resultados de diferentes casos de aplicación correspondientes tanto a aeronaves de ala fija como de ala rotativa.

### 3. MÉTODOS MULTIVARIANTE EN ESPECTROS FTIR PARA LA DETERMINACIÓN DE LA VISCOSIDAD CINEMÁTICA Y EL NÚMERO ACIDO EN ACEITES DE AVIACIÓN

Leal De Rivas, B.<sup>1</sup>, Torres Sanguino, R.<sup>1</sup>; Capuz Rizo, S.<sup>2</sup>; Vivancos Bono, J.L.<sup>2</sup>  
<sup>1</sup> Universidad Metropolitana, <sup>2</sup> Universitat Politècnica de València

17th International Congress on Project Management and Engineering Logroño, 17-19th July 2013

### Abstract

The multivariate techniques can represent an alternative, fast, easy, inexpensive and non-destructive to determine physicochemical properties of oils in service in aircraft internal combustion engines (MCI), such as kinematic viscosity and acid number which determine the end of their useful life. Numerous studies have been performed in lubrication systems operating in other fields, but this sector requires to assess quickly and expeditiously the lubricant condition in order take preventive and corrective measures stated in Condition Based Maintenance programs. One of the mathematical methods for the calculation of concentrations and properties from instrumental data of

chemometrics, is the method of Partial Least Squares PLS, strongly related to Principal Component Regression PCR that can take into account infrared spectrometry. Real values obtained were correlated to each property with the infrared spectra and multivariate analysis techniques applying PCR and PLS (PLS1 and PLS2) for a sample of 50 oils in engine operation. The results obtained show that the studied multivariate methods have the potential to estimate both properties.

### **Resumen.**

Las técnicas multivariantes pueden llegar a representar una alternativa rápida, fácil, económica y no destructiva para la determinación de propiedades fisicoquímicas de aceites en servicio en motores de combustión interna (MCI) de aviación, tales como la viscosidad cinemática y número de acidez que en gran medida determinan la finalización de su vida útil. Numerosas investigaciones se han realizado en sistemas de lubricación en otros ámbitos de operación, pero este sector requiere conocer de forma rápida y expedita la condición del lubricante a fin de tomar medidas preventivas y correctivas a las cuales son sujetos en los programas de Mantenimiento Basados en Condición. Uno de los métodos matemáticos para el cálculo de concentraciones y propiedades a partir de datos instrumentales de la quimiometría, es el método de mínimos cuadrados parciales PLS muy relacionado con la regresión de componentes principales PCR que pueden tomar en cuenta en la espectrometría infrarroja. Se relacionaron valores reales obtenidos de cada propiedad con los espectros infrarrojos y se aplicaron técnicas de análisis multivariante PCR y PLS (PLS1 y PLS2) sobre 50 muestras de aceites usados de motores en operación. Los resultados obtenidos demuestran que los métodos multivariantes estudiados tienen el potencial para estimar ambas propiedades.

#### **4. DETERMINACIÓN DE LOS PROCESOS DE ENVEJECIMIENTO EN ACEITES SINTÉTICOS EN AVIACIÓN.**

Leal De Rivas B. <sup>1</sup>; Vivancos Bono J.L. <sup>2</sup>; Capuz Rizo S. <sup>2</sup>

<sup>1</sup> Universidad Metropolitana de Caracas, <sup>2</sup> Universitat Politècnica de València

18th International Congress on Project Management and Engineering,  
Alcañiz, July 16-18th July 2014

### **Abstract**

The degradation of an oil can be caused by three main mechanisms , hydrolysis, oxidation and thermal decomposition. This paper has analyzed a synthetic oil with characteristics of Type II thermal and oxidation stability , load capacity and flow characteristics at low temperatures. The effect of opening the can for 6 months was analyzed and it was found that when removing the oil immediately absorbs humidity increasing acidity in a small amount . The effect of light was also analyzed and suffered but little change in the observation period , is to highlight the great blackout suffered by the samples exposed to light. The oils were subjected to controlled aging exposing them to conditions that could cause decomposition and consumption of its two main additives. Different mixtures of oil, water and catalysts in the presence of moisture and metal catalysts (iron and copper) were prepared. In the samples with metal catalysts was observed that the greater the presence of iron was increased degradation rate and lower in the presence of copper , the same effect observed in the presence of water.

### **Resumen.**

La degradación de un aceite puede ser producto de tres mecanismos fundamentales, hidrólisis, oxidación y descomposición térmica. En este trabajo se ha analizado un aceite sintético de Tipo II con características de estabilidad térmica y oxidación, capacidad de carga y características de fluidez a bajas temperaturas. Se analizó el efecto de abrir la lata, durante 6 meses y se encontró que al extraer el aceite inmediatamente absorbe humedad del ambiente aumentando su acidez en una pequeña cantidad. También se analizó el efecto de la luz y aunque sufrieron pocos cambios en el periodo de observación, es de destacar el gran oscurecimiento sufrido por las muestras expuestas a la luz. Los aceites fueron sometidos a envejecimiento controlado exponiéndolos a las condiciones que podrían producir su descomposición así como el consumo de sus dos aditivos principales. Se prepararon distintas mezclas de aceite, agua y catalizadores en presencia de humedad y de catalizadores metálicos (Hierro y Cobre). En las muestras con catalizadores metálicos se observó que cuanto mayor era la presencia de hierro aumentaba la tasa de degradación y menor en presencia de Cobre, observándose el mismo efecto en presencia de agua.



## ANEXO 3

Registro resultados de aplicación de los modelos de predicción para las muestras de validación.

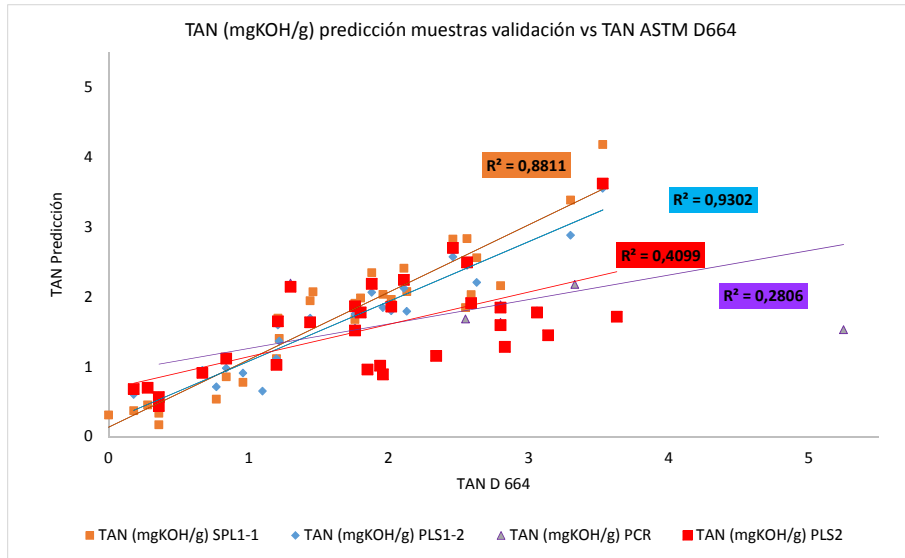
Muestras	TAN (mgKOH/g) PLS1-1	TAN (mgKOH/g) PLS1-2	TAN (mgKOH/g) PLS2	TAN (mgKOH/g) PCR	TAN (mgKOH/g) D664
ACUS186	0,92	0,84	0,89	0,89	1,96
ACUS187	1,05	1,00	1,01	1,03	1,94
ACUS188	1,64	1,81	1,59	1,63	2,80
ACUS189	1,49	1,62	1,44	1,49	3,14
ACUS191	1,88	2,16	1,84	1,88	2,80
ACUS192	1,69	1,94	1,63	1,68	1,44
ACUS195	1,79	2,07	1,76	1,81	2,13
ACUS197	0,46	0,17	0,43	0,44	0,36
ACUS198	0,73	0,45	0,69	0,73	0,28
ACUS199	0,58	0,33	0,56	0,55	0,36
ACUS203	1,55	1,67	1,51	1,54	1,76
ACUS205	1,63	1,85	1,59	1,68	2,55
ACUS207	0,95	0,93	0,91	0,92	0,67
ACUS210	1,29	1,40	1,28	1,28	2,83
ACUS211	2,15	2,51	2,15	2,18	3,33
ACUS212	1,78	2,01	1,77	1,80	3,06
ACUS215	1,78	1,98	1,77	1,81	1,80
ACUS216	2,21	2,56	2,20	2,25	2,63
ACUS224	2,45	2,83	2,49	2,49	2,56
ACUS225	0,60	0,37	0,67	0,64	0,18
ACUS226	1,84	2,04	1,92	1,92	1,96
ACUS227	1,88	2,07	1,95	1,94	1,46
ACUS229	1,59	1,69	1,64	1,64	1,21
ACUS230	1,80	1,96	1,86	1,85	2,02
ACUS231	3,55	4,18	3,62	3,63	3,53
ACUS233	1,11	1,12	1,02	1,03	0,86
ACUS234	2,26	2,73	2,14	2,20	1,20
ACUS239	1,84	2,03	1,91	1,89	2,59
ACUS240	1,64	1,76	1,71	1,70	3,63
ACUS242	0,84	0,67	0,95	0,90	0,96
ACUS245	2,88	3,38	2,97	2,98	3,30
ACUS246	0,71	0,53	0,84	0,73	0,77
ACUS247	1,36	1,40	1,47	1,41	1,22
ACUS250	2,57	2,82	2,70	2,68	2,46
ACUS251	2,06	2,34	2,18	2,21	1,88
ACUS252	2,12	2,41	2,24	2,23	2,11
ACUS256	0,98	0,85	1,11	1,05	0,84
ACUS257	0,91	0,77	1,03	0,94	0,96
ACUS258	1,75	1,91	1,86	1,84	1,76
ACUS262	0,65	0,45	0,79	0,68	1,10

Nota: Se incluyen todos los resultados.

Anexos

Sample Name	TAN RMS Error	TAN P2P Error	TAN M Distance	TAN Residual Ratio	TAN (mgKOH/g) SPL1-1	TAN (mgKOH/g) ASTM	Error de TAN pred- TAN ASTM
ACUS191	0,00411	0,03897	0,34897	0,33537	<b>2,16</b>	2,80	-0,64
ACUS192	0,00487	0,05955	0,34075	0,46403	<b>1,94</b>	1,44	0,50
ACUS195	0,00602	0,04990	0,64052	0,71920	<b>2,07</b>	2,13	-0,06
ACUS197	0,00209	0,01844	0,59518	0,09128	<b>0,17</b>	0,36	-0,19
ACUS198	0,00661	0,03770	0,57015	0,90943	<b>0,45</b>	0,28	0,17
ACUS199	0,00235	0,03048	0,46986	0,11311	<b>0,33</b>	0,36	-0,03
ACUS203	0,00431	0,05802	0,22181	0,37124	<b>1,67</b>	1,76	-0,09
ACUS205	0,00712	0,07942	0,43680	0,99837	<b>1,85</b>	2,55	-0,70
ACUS207	0,00370	0,02962	0,27907	0,27896	<b>0,93</b>	0,67	0,26
ACUS215	0,00412	0,03917	0,22204	0,33446	<b>1,98</b>	1,80	0,18
ACUS216	0,00598	0,05234	0,50868	0,69039	<b>2,56</b>	2,63	-0,07
ACUS224	0,00167	0,02162	0,27233	0,05218	<b>2,83</b>	2,56	0,27
ACUS225	0,00429	0,05781	0,56489	0,37119	<b>0,37</b>	0,18	0,19
ACUS226	0,00846	0,07754	0,17055	1,39610	<b>2,04</b>	1,96	0,08
ACUS227	0,00902	0,08627	0,16836	1,58510	<b>2,07</b>	1,46	0,61
ACUS229	0,00402	0,05303	0,10675	0,31761	<b>1,69</b>	1,21	0,48
ACUS230	0,00482	0,06109	0,10215	0,44933	<b>1,96</b>	2,02	-0,06
ACUS231	0,00731	0,07276	1,10110	0,92983	<b>4,18</b>	3,53	0,65
ACUS233	0,00231	0,02112	0,34569	0,10707	<b>1,12</b>	1,20	-0,08
ACUS239	0,00438	0,05184	0,12289	0,36096	<b>2,03</b>	2,59	-0,56
ACUS245	0,00838	0,07050	0,72781	1,30810	<b>3,38</b>	3,30	0,08
ACUS246	0,01163	0,11889	1,01500	2,78610	<b>0,53</b>	0,77	-0,24
ACUS247	0,01123	0,11351	0,34924	2,42600	<b>1,40</b>	1,22	0,18
ACUS250	0,00268	0,02709	0,44761	0,13224	<b>2,82</b>	2,46	0,36
ACUS251	0,00545	0,04835	0,20756	0,55429	<b>2,34</b>	1,88	0,46
ACUS252	0,00568	0,06967	0,29278	0,62307	<b>2,41</b>	2,11	0,30
ACUS256	0,00619	0,04614	0,59691	0,77202	<b>0,85</b>	0,84	0,01
ACUS257	0,01043	0,08694	0,63509	2,13220	<b>0,77</b>	0,96	-0,19
ACUS258	0,00516	0,06989	0,23957	0,52219	<b>1,91</b>	1,76	0,15
ACUS259	0,00707	0,04586	1,04790	1,02520	<b>0,31</b>	<b>0,00</b>	0,31

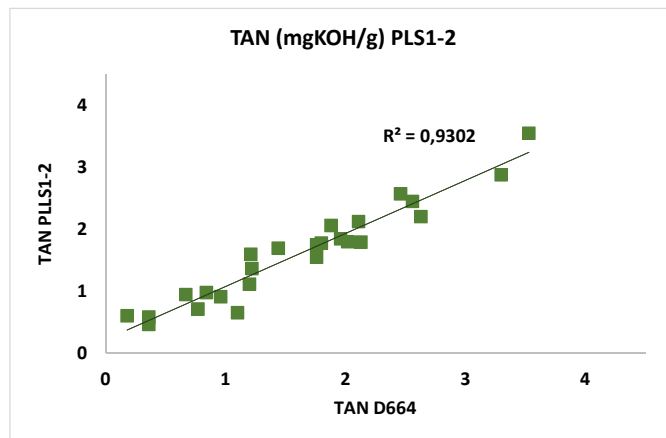
Validacion 30 **0,65** Max error



Sample Name	TAN RMS Error	TAN P2P Error	TAN M Distance	TAN Residual Ratio	TAN (mgKOH/g) PLS1-2	TAN (mgKOH/g) ASTM	Error de TAN pred- TAN ASTM
ACUS192	0,007295	0,072440	0,098969	1,075100	1,69	1,44	0,25
ACUS195	0,009895	0,086135	0,116070	2,022200	1,79	2,13	-0,34
ACUS197	0,002192	0,019744	0,614240	0,104510	0,46	0,36	0,10
ACUS199	0,002658	0,027576	0,508640	0,150070	0,58	0,36	0,22
ACUS203	0,005844	0,066680	0,153680	0,711050	1,55	1,76	-0,21
ACUS207	0,005328	0,037225	0,318720	0,600710	0,95	0,67	0,28
ACUS215	0,005600	0,047975	0,117890	0,647770	1,78	1,80	-0,02
ACUS216	0,007878	0,070402	0,125840	1,258600	2,21	2,63	-0,42
ACUS224	0,002589	0,020965	0,219700	0,132640	2,45	2,56	-0,11
ACUS225	0,004408	0,056952	0,565620	0,415730	0,60	0,18	0,42
ACUS226	0,008974	0,088668	0,187660	1,676400	1,84	1,96	-0,12
ACUS229	0,004246	0,053624	0,149790	0,374760	1,59	1,21	0,38
ACUS230	0,005141	0,062770	0,114670	0,541860	1,80	2,02	-0,22
ACUS231	0,005465	0,061608	0,705810	0,554540	3,55	3,53	0,02
ACUS233	0,005082	0,046514	0,332640	0,531370	1,11	1,20	-0,09
ACUS245	0,008839	0,071219	0,384450	1,558200	2,88	3,30	-0,42
ACUS246	0,012507	0,137020	0,794600	3,466800	0,71	0,77	-0,06
ACUS247	0,011612	0,100990	0,386810	2,785400	1,36	1,22	0,14
ACUS250	0,007062	0,062137	0,400120	0,990340	2,57	2,46	0,11
ACUS251	0,005860	0,049154	0,173690	0,687960	2,06	1,88	0,18
ACUS252	0,006185	0,070177	0,271810	0,796690	2,12	2,11	0,01
ACUS256	0,006843	0,055228	0,628620	1,018700	0,98	0,84	0,14
ACUS257	0,011206	0,094003	0,490150	2,646000	0,91	0,96	-0,05
ACUS258	0,005595	0,071778	0,291130	0,659300	1,75	1,76	-0,01
ACUS262	0,011652	0,121180	0,817990	3,008800	0,65	1,10	-0,45

25

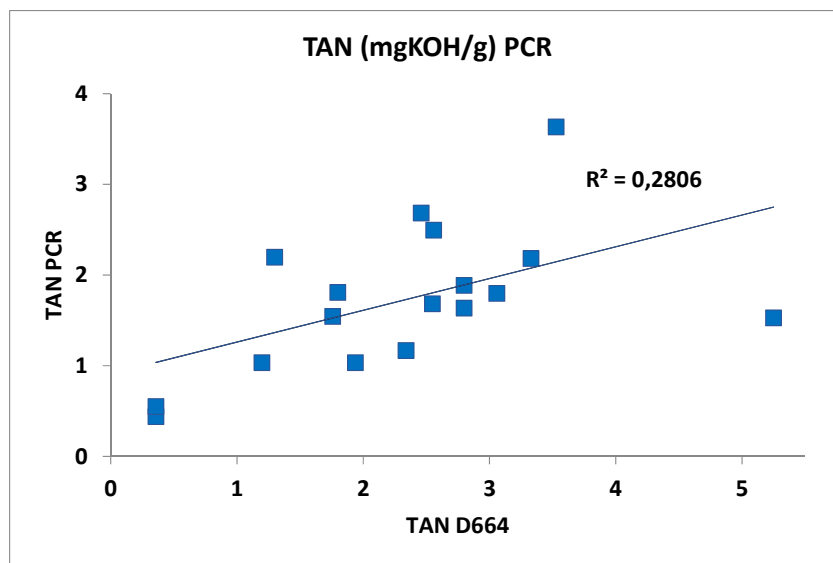
**0,42** Max error



Anexos

Sample Name	RMS Error	P2P Error	Total M Distance	Residual Ratio	TAN Prediction Error (SEP)	TAN (mgKOH/g) PCR	TAN (mgKOH/g) ASTM	Error de TAN pred- TAN ASTM
ACUS187	0,003403	0,062706	0,244420	2,905100	0,287050	1,03	1,94	-0,91
ACUS188	0,002893	0,025114	0,328930	2,053100	0,278590	1,63	2,80	-1,17
ACUS191	0,003360	0,044193	0,211470	2,757800	0,278950	1,88	2,80	-0,92
ACUS196	0,002659	0,026535	0,253830	1,730000	0,286430	1,17	2,34	-1,17
ACUS197	0,001836	0,023146	0,440150	0,868690	0,301400	0,44	0,36	0,08
ACUS199	0,002057	0,027069	0,345140	1,065200	0,297280	0,55	0,36	0,19
ACUS203	0,003076	0,047180	0,259370	2,335600	0,280860	1,54	1,76	-0,22
ACUS205	0,002728	0,026335	0,760700	1,802600	0,281580	1,68	2,55	-0,87
ACUS211	0,003290	0,046546	0,689240	2,605800	0,279670	2,18	3,33	-1,15
ACUS212	0,003022	0,046598	0,454210	2,228600	0,278870	1,80	3,06	-1,26
ACUS215	0,002987	0,034819	0,215630	2,184700	0,279420	1,81	1,80	0,01
ACUS223	0,003678	0,035393	0,339660	2,941900	0,283540	1,53	5,25	-3,72
ACUS224	0,001781	0,022935	0,141070	0,743910	0,285300	2,49	2,56	-0,07
ACUS231	0,001917	0,017275	0,964150	0,808830	0,308920	3,63	3,53	0,10
ACUS233	0,002384	0,022425	0,282450	1,386300	0,289770	1,03	1,20	-0,17
ACUS234	0,001831	0,015708	0,981340	0,792370	0,295210	2,20	1,30	0,90
ACUS250	0,002455	0,018524	0,745430	1,418300	0,291240	2,68	2,46	0,22
						17		0,90

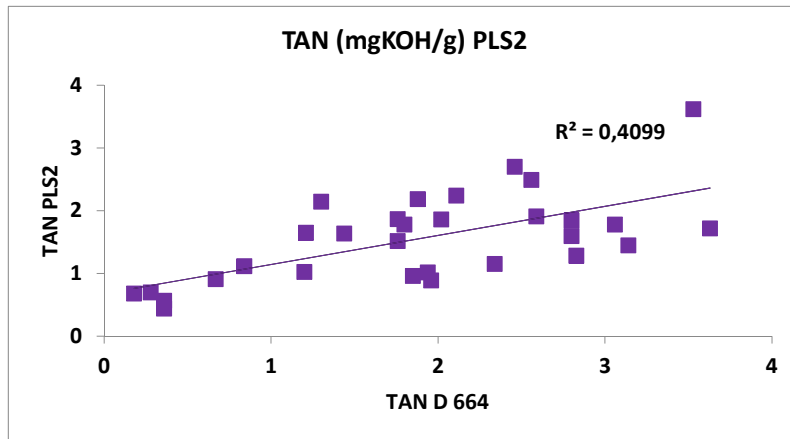
Max error



Sample Name	Total M Distance	Residual Ratio	TAN Prediction Error (SEP)	TAN (mgKOH/g) PLS2	TAN (mgKOH/g) ASTM	Error de TAN pred- TAN ASTM
ACUS186	0,258160	1,401800	0,292070	<b>0,89</b>	1,96	-1,07
ACUS187	0,224610	1,096000	0,290450	<b>1,01</b>	1,94	-0,93
ACUS188	0,154690	1,710300	0,281770	<b>1,59</b>	2,80	-1,21
ACUS189	0,187440	2,167400	0,282420	<b>1,44</b>	3,14	-1,70
ACUS191	0,175050	1,417700	0,282040	<b>1,84</b>	2,80	-0,96
ACUS192	0,249260	1,351400	0,282120	<b>1,63</b>	1,44	0,19
ACUS196	0,294510	0,583050	0,289660	<b>1,15</b>	2,34	-1,19
ACUS197	0,502210	0,233140	0,305090	<b>0,43</b>	0,36	0,07
ACUS198	0,601610	2,363600	0,296910	<b>0,69</b>	0,28	0,41
ACUS199	0,398730	0,410470	0,300480	<b>0,56</b>	0,36	0,20
ACUS203	0,151570	1,447600	0,283960	<b>1,51</b>	1,76	-0,25
ACUS207	0,312400	0,725930	0,292210	<b>0,91</b>	0,67	0,24
ACUS210	0,218200	1,067600	0,287340	<b>1,28</b>	2,83	-1,55
ACUS212	0,232190	1,804700	0,282010	<b>1,77</b>	3,06	-1,29
ACUS215	0,136000	1,371000	0,282540	<b>1,77</b>	1,80	-0,03
ACUS224	0,192730	0,165960	0,288740	<b>2,49</b>	2,56	-0,07
ACUS225	0,470170	1,077700	0,304280	<b>0,67</b>	0,18	0,49
ACUS229	0,134270	1,132300	0,285070	<b>1,64</b>	1,21	0,43
ACUS230	0,111160	1,620900	0,283580	<b>1,86</b>	2,02	-0,16
ACUS231	0,595330	1,720200	0,313070	<b>3,62</b>	3,53	0,09
ACUS233	0,304690	0,482780	0,293010	<b>1,02</b>	1,20	-0,18
ACUS234	0,556330	1,902000	0,298180	<b>2,14</b>	1,30	0,84
ACUS239	0,115520	1,318100	0,280890	<b>1,91</b>	2,59	-0,69
ACUS240	0,209000	1,237900	0,289010	<b>1,71</b>	3,63	-1,92
ACUS242	0,549130	1,758200	0,309670	<b>0,95</b>	1,85	-0,90
ACUS250	0,763360	1,264900	0,295050	<b>2,70</b>	2,46	0,24
ACUS251	0,219930	2,060600	0,286840	<b>2,18</b>	1,88	0,30
ACUS252	0,283780	2,385400	0,294190	<b>2,24</b>	2,11	0,13
ACUS256	0,586780	2,337700	0,310570	<b>1,11</b>	0,84	0,27
ACUS258	0,294680	1,870700	0,294850	<b>1,86</b>	1,76	0,10
						<b>0,84</b>

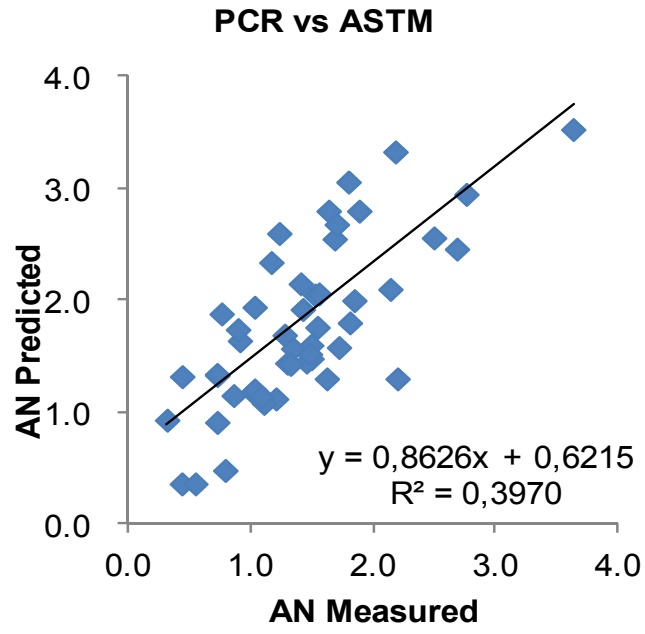
30

Max error



Validación	R <sup>2</sup>	#=40	# fallaron
PLS1-1	0,8811	30	10
PLS1-2	0,9302	25	15
PLS2	0,4099	30	10
PCR	0,2806	17	23

Validación	errores absolutos (máximos)
PLS1-1	0,65
PLS1-2	0,42
PLS2	0,84
PCR	0,90



## Anexos

Registro de resultados de los modelos de prediccion. Envejecimiento de AESW100 a 120°C.

probetas AESW100 a 120°C	Tiempo envejecimiento (h)	TAN M1 (mgKOH/g) PLS1-1	TAN M1 (mgKOH/g) PLS1-2	M1 (mgKOH/g) PLS2	TAN M1 (mgKOH/g) PCR	TAN M1 (mgKOH/g) D664	M1_Area de Pico (PIA) oxidación(Ab/mm <sup>2</sup> )
M1_T0_120	0	0,67	0,47	0,81	0,79	0,40	8,07
M1_T1_120	18	0,63	0,49	0,91	0,87	0,42	8,64
M1_T2_120	42	0,59	0,36	0,73	0,69	0,49	8,31
M1_T3_120	138	0,68	0,49	0,82	0,80	0,50	14,01
M1_T4_120	282	0,69	0,51	0,84	0,81	0,54	9,63
M1_T5_120	426	0,75	0,59	0,89	0,88	0,51	11,44
M1_T6_120	546	0,77	0,64	0,92	0,90	0,51	10,21
M1_T7_120	714	0,86	0,77	1,01	0,99	0,53	10,00
M1_T8_120	1218	1,20	1,02	1,05	1,23	0,58	11,83
probetas AESW100 a 120°C	Tiempo envejecimiento (h)	TAN M2 (mgKOH/g) PLS1-1	TAN M2 (mgKOH/g) PLS1-2	M2 (mgKOH/g) PLS2	TAN M2 (mgKOH/g) PCR	TAN M2 (mgKOH/g) D664	M2_Area de Pico (PIA) oxidación (Ab/mm <sup>2</sup> )
M2_T0_120	0	0,67	0,47	0,81	0,79	0,40	8,07
M2_T1_120	18	0,72	0,56	0,99	0,99	0,46	8,04
M2_T2_120	42	0,57	0,33	0,71	0,67	0,44	8,06
M2_T3_120	138	0,60	0,39	0,75	0,71	0,45	9,35
M2_T4_120	282	0,66	0,47	0,81	0,79	0,54	9,21
M2_T5_120	426	0,70	0,51	0,82	0,81	0,51	10,12
M2_T6_120	546	0,74	0,59	0,87	0,86	0,48	8,75
M2_T7_120	714	0,84	0,75	0,99	0,99	0,49	9,69
M2_T8_120	1218	1,14	0,96	1,00	1,16	0,55	12,16

Registro de resultados de los modelos de prediccion. Envejecimiento de AESW100 a 220°C.

Probetas AESW100 a 220°C	Tiempo de envejecimiento (h)	TAN (mgKOH/g) PLS1-1	TAN (mgKOH/g) PLS1-2	TAN (mgKOH/g) PLS2	TAN (mgKOH/g) PCR	TAN (mgKOH/g) D664	Area de Pico (PIA) oxidación(Ab/mm <sup>2</sup> )
T0	0	0,31	0,58	0,72	0,67	0,40	4,7
T1	15	0,82	0,67	0,99	0,99	0,60	8,8
T2	30	0,98	0,86	1,12	1,14	1,20	9,1
T3	45	1,07	0,97	1,21	1,22	1,39	10,1
T4	60	1,39	1,38	1,49	1,57	1,26	10,7
T5	75	1,58	1,66	1,73	1,76	1,41	11,5
T6	95	1,73	1,87	1,89	1,94	1,87	12,1
T7	140	2,43	2,73	2,52	2,56	3,08	14,2
T8	152	3,03	3,56	3,32	3,41	3,37	15,8
T9	176	3,44	4,00	3,59	3,72	3,55	17,1
T10	272	3,70	4,41	3,87	3,96	3,87	24,5



## Resultados por Infrarrojo (FluidScan) de muestras de aceites usados de turbinas PT6 (P&amp;W)

Muestras PT6A	Tiempo de operación (h)	TAN (mgKOH/g)	AOX (% remanente)	BD I (abs/mm <sup>2</sup> )	BD II (abs/mm <sup>2</sup> )	AW (abs/mm <sup>2</sup> )
3	1.353	14,08	63	126,65	240,68	113,07
4	1.492	8,65	67	85,39	167,71	113,03
6	1.495	8,65	80	74,64	158,65	111,51
7	1.500	11,07	66	97,27	204,49	110,72
8	1.507	11,20	71	98,15	188,88	110,23
9	1.512	9,94	62	95,59	184,34	111,55
10	1.514	8,69	62	90,81	154,99	111,74
12	1.605	10,43	69	89,91	191,55	115,20
13	1.648	1,14	92	39,94	34,52	113,37
14	1.653	1,23	89	38,24	36,73	113,34
17	1.800	14,53	59	139,31	270,17	127,46
18	1.807	9,05	78	129,43	252,17	112,60
19	1.884	7,40	72	78,13	171,49	113,80
20	1.960	9,61	73	87,99	138,06	111,70
21	2.107	8,99	80	86,88	171,43	112,65
25	3.250	12,67	89	112,11	225,15	110,87
26	3.260	13,66	78	124,02	255,19	112,16
Muestras PT6T	Tiempo de operación (h)	TAN (mgKOH/g)	AOX (% remanente)	BD I (abs/mm <sup>2</sup> )	BD II (abs/mm <sup>2</sup> )	AW (abs/mm <sup>2</sup> )
27	1.197	1,69	90	37,63	67,66	112,33
28	1.600	10,98	75	105,76	213,71	110,88
29	1.605	8,83	75	88,36	178,51	112,99
30	1.610	3,80	95	48,68	89,49	110,27
31	1.615	4,72	95	53,50	98,97	111,77
32	1.620	11,89	73	108,99	219,54	111,65
33	1.773	0,76	97	24,92	49,51	110,02
34	1.778	1,10	95	28,70	56,44	111,64
35	1.796	9,66	85	100,06	184,57	111,25
36	1.801	8,65	83	87,08	172,45	111,23
37	1.803	11,20	75	113,43	216,27	115,51
39	2.000	6,34	80	62,67	128,78	111,29
40	2.005	8,41	85	74,32	161,93	115,28
41	2.200	3,08	94	42,07	75,45	111,61
42	2.205	2,31	91	39,97	70,3	110,65
43	4.165	7,63	77	69,66	145,09	111,49
44	4.170	8,20	69	75,04	161,99	115,11
45	4.250	12,85	71	110,87	228,80	112,39
47	5.800	22,24	84	194,71	397,84	115,56
50	5.955	8,89	73	80,74	170,82	112,91

## Anexos

Pruebas de repetibilidad del método por Infrarrojo (FluidScan)

Probetas de BP2380 a temperatura ambiente (2 años) envejecimiento. Nueve (9) determinaciones

### BP2380 al aire y Luz UV/visible

# determ.	TAN (mgKOH/g)	AOX (% remanente)	BD I (abs/mm <sup>2</sup> )	BD II (abs/mm <sup>2</sup> )	AW (abs/mm <sup>2</sup> )
1	4,88	85%	53,96	114,70	111,12
2	5,24	91%	54,69	111,57	112,38
3	4,71	81%	51,41	111,59	105,81
4	5,11	90%	54,29	111,12	111,38
5	5,44	94%	53,55	112,38	108,75
6	5,60	94%	53,80	115,04	111,07
7	5,00	85%	53,64	114,83	110,82
8	4,82	92%	55,68	115,89	110,29
9	5,02	86%	52,15	112,30	105,78
Promedio	5,09	89%	53,69	113,27	109,71
Maximo	5,60	94%	55,68	115,89	112,38
Minimos	4,71	81%	51,41	111,12	105,78
Desv	0,29	5%	1,27	1,82	2,42
r	0,82	13%	3,57	5,10	6,78
CV	0,06	5%	0,02	0,02	0,02

### BP2380 al aire y oscuridad

# determ.	TAN (mgKOH/g)	AOX (% remanente)	BD I (abs/mm <sup>2</sup> )	BD II (abs/mm <sup>2</sup> )	AW (abs/mm <sup>2</sup> )
1	0,44	97%	15,67	44,67	107,09
2	0,42	97%	16,17	45,67	112,27
3	0,33	96%	15,56	45,85	109,41
4	0,33	96%	15,72	45,80	110,43
5	0,28	93%	15,78	49,30	109,92
6	0,31	94%	15,79	50,17	109,75
7	0,44	98%	16,05	43,83	109,78
8	0,41	98%	15,96	42,97	111,23
9	0,36	95%	15,74	46,63	109,51
Promedio	0,37	96%	15,83	46,10	109,93
Maximo	0,44	98%	16,17	50,17	112,27
Minimos	0,28	93%	15,56	42,97	107,09
Desv	0,06	2%	0,19	2,36	1,41
r	0,17	5%	0,55	6,60	3,96
CV	0,16	2%	0,01	0,05	0,01

### BP2380 oscuridad desecador (sin aire ni humedad)

# determ.	TAN (mgKOH/g)	AOX (% remanente)	BD I (abs/mm <sup>2</sup> )	BD II (abs/mm <sup>2</sup> )	AW (abs/mm <sup>2</sup> )
1	0,19	92%	15,96	48,56	111,23
2	0,17	92%	15,59	48,99	111,88
3	0,15	91%	15,32	46,34	110,45
4	0,33	97%	15,94	43,96	109,23
5	0,33	97%	15,88	43,27	110,89
6	0,31	93%	15,85	46,46	109,57
7	0,30	92%	15,68	46,25	109,64
8	0,26	94%	15,81	44,18	109,45
9	0,25	94%	15,72	45,98	110,26
Promedio	0,25	94%	15,75	46,00	110,29
Maximo	0,33	97%	15,96	48,99	111,88
Minimos	0,15	91%	15,32	43,27	109,23
Desv	0,07	2%	0,20	1,96	0,91
r	0,20	6%	0,57	5,49	2,54
CV	0,27	2%	0,01	0,04	0,01

## Registro de resultados de Infrarrojo (FluidScan). Envejecimiento de BP 2380 a 25°C a la luz

BP1N: Aceite BP 2380						
Probeta	tiempo (h)/ 100	TAN (mgKOH/g)	AOX (% remanente)	BD I (abs/mm <sup>2</sup> )	BD II (abs/mm <sup>2</sup> )	AW (abs/mm <sup>2</sup> )
BP0	0	0,15	94%	15,36	45,27	109,47
BP1N_1	58	0,69	94%	18,38	48,35	110,86
BP1N_2	115	1,79	91%	32,23	69,56	110,94
BP1N_3	151	3,02	85%	45,33	93,59	111,52
BP3N: Aceite BP 2380 + Hierro + Cu						
Probeta	tiempo (h)/ 100	TAN (mgKOH/g)	AOX (% remanente)	BD I (abs/mm <sup>2</sup> )	BD II (abs/mm <sup>2</sup> )	AW (abs/mm <sup>2</sup> )
BP0	0	0,15	94%	15,36	45,27	109,47
BP3N_1	58	0,82	99%	16,40	37,19	110,23
BP3N_2	115	0,47	89%	18,50	48,07	110,93
BP3N_3	151	0,66	90%	20,67	48,39	110,98
BP4N: Aceite BP 2380 + Fe						
Probeta	tiempo (h)/ 100	TAN (mgKOH/g)	AOX (% remanente)	BD I (abs/mm <sup>2</sup> )	BD II (abs/mm <sup>2</sup> )	AW (abs/mm <sup>2</sup> )
BP0	0	0,15	94%	15,36	45,27	109,47
BP4N_1	58	0,77	99%	16,48	37,20	110,55
BP4N_2	115	0,52	90%	19,93	50,61	110,26
BP4N_3	151	0,77	88%	20,72	48,08	111,51
BP5N: Aceite BP 2380 + Cu						
Probeta	tiempo (h)/ 100	TAN (mgKOH/g)	AOX (% remanente)	BD I (abs/mm <sup>2</sup> )	BD II (abs/mm <sup>2</sup> )	AW (abs/mm <sup>2</sup> )
BP0	0	0,15	94%	15,36	45,27	109,47
BP5N_1	58	1,01	99%	17,66	40,71	107,97
BP5N_2	115	1,25	89%	25,28	60,18	112,22
BP5N_3	151	1,24	88%	27,76	58,37	110,05

Anexos

BP2N: Aceite BP 2380 + 1% de agua						
Probeta	tiempo (h)/ 100	TAN (mgKOH/g)	AOX (% remanente)	BD I (abs/mm <sup>2</sup> )	BD II (abs/mm <sup>2</sup> )	AW (abs/mm <sup>2</sup> )
BPO	0	0,15	94%	15,36	45,27	109,47
BP2N_1	58	1,09	94%	21,28	46,92	113,98
BP2N_2	115	2,61	88%	38,66	82,98	111,15
BP2N_3	151	4,22	84%	58,15	110,98	110,01
BP6N: Aceite BP 2380 + Fe + Cu + agua						
Probeta	tiempo (h)/ 100	TAN (mgKOH/g)	AOX (% remanente)	BD I (abs/mm <sup>2</sup> )	BD II (abs/mm <sup>2</sup> )	AW (abs/mm <sup>2</sup> )
BPO	0	0,15	94%	15,36	45,27	109,47
BP6N_1	58	0,53	91%	16,08	44,54	107,64
BP6N_2	115	0,59	89%	18,96	47,31	110,00
BP6N_3	151	0,62	88%	21,11	51,90	110,83
BP7N: Aceite BP 2380 + Fe + agua						
Probeta	tiempo (h)/ 100	TAN (mgKOH/g)	AOX (% remanente)	BD I (abs/mm <sup>2</sup> )	BD II (abs/mm <sup>2</sup> )	AW (abs/mm <sup>2</sup> )
BPO	0	0,15	94%	15,36	45,27	109,47
BP7N_1	58	0,51	92%	16,49	44,34	113,97
BP7N_2	115	0,72	90%	19,95	47,10	110,31
BP7N_3	151	0,71	86%	22,69	55,31	110,29
BP8N: Aceite BP 2380 + Cu + agua						
Probeta	tiempo (h)/ 100	TAN (mgKOH/g)	AOX (% remanente)	BD I (abs/mm <sup>2</sup> )	BD II (abs/mm <sup>2</sup> )	AW (abs/mm <sup>2</sup> )
BPO	0	0,15	94%	15,36	45,27	109,47
BP8N_1	58	0,63	91%	17,19	45,14	110,46
BP8N_2	115	1,14	88%	24,05	56,20	111,55
BP8N_3	151	1,11	89%	26,16	54,10	110,41

**Registro de resultados de Infrarrojo (FluidScan). Envejecimiento de BP 2380 a 25°C en la oscuridad**

BP10: Aceite BP 2380						
Probeta	tiempo (h)/ 100	TAN (mgKOH/g)	AOX (% remanente)	BD I (abs/mm <sup>2</sup> )	BD II (abs/mm <sup>2</sup> )	AW (abs/mm <sup>2</sup> )
BP0	0	0,15	94%	15,36	45,27	109,47
BP10_1	58	2,21	94%	34,87	82,52	109,65
BP10_2	115	6,21	89%	63,90	127,39	113,45
BP10_3	151	11,03	76%	116,38	218,74	110,42

BP30: Aceite BP 2380 + Hierro + Cu						
Probeta	tiempo (h)/ 100	TAN (mgKOH/g)	AOX (% remanente)	BD I (abs/mm <sup>2</sup> )	BD II (abs/mm <sup>2</sup> )	AW (abs/mm <sup>2</sup> )
BP0	0	0,15	94%	15,36	45,27	109,47
BP30_1	58	0,21	97%	15,94	45,07	112,88
BP30_2	115	0,10	96%	17,15	45,80	109,99
BP30_3	151	0,23	94%	18,00	49,61	109,74

BP40: Aceite BP 2380 + Fe						
Probeta	tiempo (h)/ 100	TAN (mgKOH/g)	AOX (% remanente)	BD I (abs/mm <sup>2</sup> )	BD II (abs/mm <sup>2</sup> )	AW (abs/mm <sup>2</sup> )
BP0	0	0,15	94%	15,36	45,27	109,47
BP40_1	58	0,10	95%	15,86	42,45	111,78
BP40_2	115	0,21	95%	17,12	48,70	108,93
BP40_3	151	0,21	93%	19,96	47,59	110,24

BP50: Aceite BP 2380 + Cu						
Probeta	tiempo (h)/ 100	TAN (mgKOH/g)	AOX (% remanente)	BD I (abs/mm <sup>2</sup> )	BD II (abs/mm <sup>2</sup> )	AW (abs/mm <sup>2</sup> )
BP0	0	0,15	94%	15,36	45,27	109,47
BP50_1	58	0,19	99%	17,96	47,53	111,56
BP50_2	115	0,17	97%	17,34	46,56	110,78
BP50_3	151	0,18	92%	17,52	47,10	108,59

Anexos

BP2O: Aceite BP 2380 + 1% de agua						
Probeta	tiempo (h)/ 100	TAN (mgKOH/g)	AOX (% remanente)	BD I (abs/mm <sup>2</sup> )	BD II (abs/mm <sup>2</sup> )	AW (abs/mm <sup>2</sup> )
BP0	0	0,15	94%	15,36	45,27	109,47
BP2O_1	58	0,70	100%	18,49	40,34	111,96
BP2O_2	115	1,00	100%	19,82	46,25	110,15
BP2O_3	151	1,27	90%	26,40	62,55	109,37

BP6O: Aceite BP 2380 + Fe + Cu + agua						
Probeta	tiempo (h)/ 100	TAN (mgKOH/g)	AOX (% remanente)	BD I (abs/mm <sup>2</sup> )	BD II (abs/mm <sup>2</sup> )	AW (abs/mm <sup>2</sup> )
BP0	0	0,15	94%	15,36	45,27	109,47
BP6O_1	58	0,54	100%	17,33	36,42	110,77
BP6O_2	115	0,57	98%	17,42	44,71	111,52
BP6O_3	151	0,32	94%	19,28	49,95	110,52

BP7O: Aceite BP 2380 + Fe + agua						
Probeta	tiempo (h)/ 100	TAN (mgKOH/g)	AOX (% remanente)	BD I (abs/mm <sup>2</sup> )	BD II (abs/mm <sup>2</sup> )	AW (abs/mm <sup>2</sup> )
BP0	0	0,15	94%	15,36	45,27	109,47
BP7O_1	58	0,60	100%	17,30	38,08	110,82
BP7O_2	115	0,47	98%	17,27	45,53	111,74
BP7O_3	151	0,36	94%	19,99	49,30	110,17

BP8O: Aceite BP 2380 + Cu + agua						
Probeta	tiempo (h)/ 100	TAN (mgKOH/g)	AOX (% remanente)	BD I (abs/mm <sup>2</sup> )	BD II (abs/mm <sup>2</sup> )	AW (abs/mm <sup>2</sup> )
BP0	0	0,15	94%	15,36	45,27	109,47
BP8O_1	58	0,67	100%	18,32	39,50	111,57
BP8O_2	115	1,17	100%	20,06	47,16	111,03
BP8O_3	151	0,32	93%	23,52	50,79	109,25

Registro de resultados de Infrarrojo (FluidScan). Envejecimiento de BP 2380 a 95°C

Nota: Problemas internos en el laboratorio impidieron el seguimiento de las probetas de BP1 (aceite BP2380)

Anexos

BP3: Aceite BP 2380 + Hierro + Cu						
Probeta	tiempo (h)	TAN (mgKOH/g)	AOX (% remanente)	BD I (abs/mm <sup>2</sup> )	BD II (abs/mm <sup>2</sup> )	AW (abs/mm <sup>2</sup> )
BP0	0	0,15	94%	15,36	45,27	109,47
BP3_1	14	0,51	99%	15,86	44,74	111,22
BP3_2	24	0,41	100%	16,19	40,25	110,75
BP3_3	48	0,11	98%	17,14	44,93	110,53
BP3_4	102	0,80	100%	17,51	40,10	110,68
BP3_5	150	0,38	99%	16,49	37,22	110,17
BP3_6	332	0,10	98%	17,15	39,32	111,81
BP3_7	518	0,20	94%	14,32	36,84	110,04
BP3_8	704	0,24	93%	15,62	43,93	111,24
BP3_9	890	0,24	94%	14,68	39,19	111,43
BP3_10	1262	0,14	94%	15,25	41,31	111,37
BP3_11	4622	0,12	76%	21,37	24,17	110,57

BP4: Aceite BP 2380 + Fe						
Probeta	tiempo (h)	TAN (mgKOH/g)	AOX (% remanente)	BD I (abs/mm <sup>2</sup> )	BD II (abs/mm <sup>2</sup> )	AW (abs/mm <sup>2</sup> )
BP0	0	0,15	94%	15,36	45,27	109,47
BP4_1	14	0,41	100%	15,35	46,66	110,13
BP4_2	24	0,58	100%	16,55	38,63	110,22
BP4_3	48	0,13	100%	16,15	42,95	111,26
BP4_4	102	0,75	100%	16,99	40,53	111,38
BP4_5	150	0,87	100%	16,95	36,23	109,69
BP4_7	332	0,16	97%	17,63	40,47	109,79
BP4_7	518	0,30	93%	14,62	38,14	110,36
BP4_8	704	0,27	92%	15,37	44,11	111,99
BP4_9	890	0,28	93%	15,20	39,91	112,10
BP4_10	1262	0,29	93%	15,20	41,86	112,58
BP4_11	4622	0,23	72%	45,98	40,21	111,21

BP5: Aceite BP 2380 + Cu						
Probeta	tiempo (h)	TAN (mgKOH/g)	AOX (% remanente)	BD I (abs/mm <sup>2</sup> )	BD II (abs/mm <sup>2</sup> )	AW (abs/mm <sup>2</sup> )
BP0	0	0,15	94%	15,36	45,27	109,47
BP5_1	14	0,35	100%	15,70	46,86	110,98
BP5_2	24	0,09	100%	15,89	38,59	109,12
BP5_3	48	0,05	100%	17,44	42,85	110,95
BP5_4	102	0,74	100%	18,99	41,84	109,24
BP5_5	150	0,73	100%	18,72	35,91	110,14
BP5_6	332	0,02	95%	18,44	40,63	109,93
BP5_7	518	0,09	94%	15,94	40,82	110,59
BP5_8	704	0,13	93%	15,41	38,94	111,36
BP5_9	890	0,11	94%	15,35	37,95	109,27
BP5_10	1262	0,10	94%	15,29	40,22	110,35
BP5_11	4622	0,00	85%	16,16	23,35	109,74



BP2: Aceite BP 2380 + 1% de agua						
Probeta	tiempo (h)	TAN (mgKOH/g)	AOX (% remanente)	BD I (abs/mm <sup>2</sup> )	BD II (abs/mm <sup>2</sup> )	AW (abs/mm <sup>2</sup> )
BP0	0	0,15	94%	15,36	45,27	109,47
BP2_1	14	0,29	100%	15,39	47,42	110,19
BP2_2	24	0,58	100%	16,43	41,36	109,98
BP2_3	48	0,41	100%	17,28	41,11	108,55
BP2_4	102	0,74	100%	16,87	47,40	113,75
BP2_5	150	0,66	95%	17,68	44,83	108,40
BP2_6	332	0,73	95%	21,71	47,63	109,40
BP2_7	518	1,22	87%	24,34	56,01	110,51
BP2_8	704	1,46	87%	28,91	60,67	112,10
BP2_9	890	1,82	89%	33,97	64,80	112,49
BP2_10	1262	2,40	82%	67,30	62,04	112,17
BP2_11	4622	5,89	60%	390,15	165,63	108,82

BP6: Aceite BP 2380 + Fe + Cu + agua						
Probeta	tiempo (h)	TAN (mgKOH/g)	AOX (% remanente)	BD I (abs/mm <sup>2</sup> )	BD II (abs/mm <sup>2</sup> )	AW (abs/mm <sup>2</sup> )
BP0	0	0,15	94%	15,36	45,27	109,47
BP6_1	14	0,17	98%	15,50	45,24	109,05
BP6_2	24	0,24	100%	17,70	37,06	110,30
BP6_3	48	0,25	99%	16,68	38,23	110,98
BP6_4	102	0,18	97%	16,75	45,68	110,60
BP6_5	150	0,09	96%	16,77	41,87	110,04
BP6_6	332	0,00	95%	15,80	41,68	109,85
BP6_7	518	0,11	92%	15,13	41,25	109,65
BP6_8	704	0,09	93%	14,95	39,84	111,07
BP6_9	890	0,09	92%	14,68	38,77	111,46
BP6_10	1262	0,09	91%	15,29	39,52	111,55
BP6_11	4622	0,11	74%	19,93	24,66	109,88

BP7: Aceite BP 2380 + Fe + agua						
Probeta	tiempo (h)	TAN (mgKOH/g)	AOX (% remanente)	BD I (abs/mm <sup>2</sup> )	BD II (abs/mm <sup>2</sup> )	AW (abs/mm <sup>2</sup> )
BP0	0	0,15	94%	15,36	45,27	109,47
BP7_1	14	0,37	100%	17,37	45,46	109,68
BP7_2	24	0,30	100%	18,63	43,85	109,25
BP7_3	48	0,40	99%	17,85	40,46	111,13
BP7_4	102	0,41	99%	17,05	47,65	111,37
BP7_5	150	0,12	94%	18,08	44,61	109,83
BP7_6	332	0,18	94%	16,54	45,51	110,65
BP7_7	518	0,61	95%	16,67	40,05	110,84
BP7_8	704	0,18	95%	15,63	36,11	111,28
BP7_9	890	0,17	90%	15,92	41,00	112,64
BP7_10	1262	0,24	89%	16,57	41,86	111,13
BP7_11	4622	2,53	65%	69,92	59,68	110,31

BP8: Aceite BP 2380 + Cu + agua						
Probeta	tiempo (h)	TAN (mgKOH/g)	AOX (% remanente)	BD I (abs/mm <sup>2</sup> )	BD II (abs/mm <sup>2</sup> )	AW (abs/mm <sup>2</sup> )
BP0	0	0,15	94%	15,36	45,27	109,47
BP8_1	14	0,00	99%	15,91	44,76	111,21
BP8_2	24	0,77	100%	17,62	41,07	110,37
BP8_3	48	0,19	100%	18,56	40,56	110,84
BP8_4	102	0,20	98%	18,49	45,48	110,33
BP8_5	150	0,03	95%	19,45	46,41	110,43
BP8_6	332	0,00	95%	17,44	43,96	109,92
BP8_7	518	0,02	96%	16,06	35,83	110,58
BP8_8	704	0,00	93%	14,91	39,36	110,64
BP8_9	890	0,02	93%	15,20	38,21	111,68
BP8_10	1262	0,20	93%	14,77	38,99	110,54
BP8_11	4622	0,01	81%	17,15	24,48	111,06

*Anexos*

**Registro de resultados de Infrarrojo (FluidScan). Envejecimiento de BP 2380 a 120°C**

BP1: Aceite BP 2380						
Probeta	tiempo (h)	TAN (mgKOH/g)	AOX (% remanente)	BD I (abs/mm <sup>2</sup> )	BD II (abs/mm <sup>2</sup> )	AW (abs/mm <sup>2</sup> )
BP0	0	0,15	94%	15,36	45,27	109,47
BP1_1	24	0,40	97%	15,10	38,50	111,48
BP1_2	44	0,22	94%	15,75	45,41	111,21
BP1_3	64	0,21	94%	15,75	45,41	111,21
BP1_4	131	0,13	96%	14,98	39,91	111,22
BP1_5	174	0,29	96%	16,50	44,63	112,77
BP1_6	264	0,18	96%	16,54	44,60	112,80
BP1_7	327	0,22	97%	17,83	39,92	111,74
BP1_8	513	0,02	95%	18,29	38,28	111,663
BP1_9	6273	4,41	0%	375,59	106,81	103,14

BP3: Aceite BP 2380 + Hierro + Cu						
Probeta	tiempo (h)	TAN (mgKOH/g)	AOX (% remanente)	BD I (abs/mm <sup>2</sup> )	BD II (abs/mm <sup>2</sup> )	AW (abs/mm <sup>2</sup> )
BP0	0	0,15	94%	15,36	45,27	109,47
BP3_1	24	0,04	95%	15,93	38,55	112,67
BP3_2	44	0,09	95,00%	15,61	42,27	111,94
BP3_3	64	0,01	96%	14,59	39,81	112,34
BP3_4	131	0,01	95%	14,71	38,96	111,44
BP3_5	174	0,01	95%	15,65	38,36	112,46
BP3_6	264	0,00	95%	15,16	36,97	111,40
BP3_7	327	0,00	96%	13,93	29,52	112,71
BP3_8	513	0,00	96%	16,10	32,69	111,21
BP3_9	6273	0,63	61%	29,16	58,13	111,21

BP4: Aceite BP 2380 + Fe						
Probeta	tiempo (h)	TAN (mgKOH/g)	AOX (% remanente)	BD I (abs/mm <sup>2</sup> )	BD II (abs/mm <sup>2</sup> )	AW (abs/mm <sup>2</sup> )
BP0	0	0,15	94%	15,36	45,27	109,47
BP4_1	24	0,24	97%	14,21	38,10	111,44
BP4_2	44	0,19	97%	14,85	42,91	109,33
BP4_3	64	0,10	97%	14,15	39,64	112,92
BP4_4	131	0,04	96%	13,73	38,91	111,12
BP4_5	174	0,07	96%	14,31	36,95	111,99
BP4_7	264	0,06	97%	14,28	35,54	110,56
BP4_7	327	0,15	97%	15,89	34,44	110,80
BP4_8	513	0,19	93%	17,33	32,28	110,84
BP4_9	6273	0,87	63%	56,51	11,53	108,27

BP5: Aceite BP 2380 + Cu						
Probeta	tiempo (h)	TAN (mgKOH/g)	AOX (% remanente)	BD I (abs/mm <sup>2</sup> )	BD II (abs/mm <sup>2</sup> )	AW (abs/mm <sup>2</sup> )
BP0	0	0,15	94%	15,36	45,27	109,47
BP5_1	24	0,05	100%	15,74	34,89	112,14
BP5_2	44	0,00	98%	17,03	41,35	112,62
BP5_3	64	0,00	96%	17,34	41,10	111,47
BP5_4	131	0,05	97%	16,90	39,66	110,91
BP5_5	174	0,00	98%	14,74	33,37	111,12
BP5_6	264	0,00	96%	14,24	29,84	112,40
BP5_7	327	0,02	95%	15,32	28,60	110,12
BP5_8	513	0,00	94%	15,44	26,30	110,82
BP5_9	6273	0,41	64%	25,05	3,87	110,49

Anexos

BP2: Aceite BP 2380 + 1% de agua						
Probeta	tiempo (h)	TAN (mgKOH/g)	AOX (% remanente)	BD I (abs/mm <sup>2</sup> )	BD II (abs/mm <sup>2</sup> )	AW (abs/mm <sup>2</sup> )
BP0	0	0,15	94%	15,36	45,27	109,47
BP2_1	24	0,01	96%	14,98	43,72	110,09
BP2_2	44	0,18	94%	14,72	44,09	111,48
BP2_3	64	0,10	94%	15,25	44,72	111,99
BP2_4	131	0,14	96%	15,22	43,00	111,05
BP2_5	174	0,05	94%	14,81	40,77	111,27
BP2_6	264	0,03	94%	14,87	39,86	112,58
BP2_7	327	0,23	95%	17,42	38,39	110,83
BP2_8	513	0,02	95%	17,57	38,06	112,34
BP2_9	6273	5,10	0%	381,55	137,23	105,16

BP6: Aceite BP 2380 + Fe + Cu + agua						
Probeta	tiempo (h)	TAN (mgKOH/g)	AOX (% remanente)	BD I (abs/mm <sup>2</sup> )	BD II (abs/mm <sup>2</sup> )	AW (abs/mm <sup>2</sup> )
BP0	0	0,15	94%	15,36	45,27	109,47
BP6_1	24	0,13	99%	15,09	37,55	112,95
BP6_2	44	0,14	97%	14,90	41,14	112,51
BP6_3	64	0,23	98%	15,32	37,87	110,28
BP6_4	131	0,15	96%	15,17	39,65	111,80
BP6_5	174	0,20	96%	15,44	36,94	109,89
BP6_6	264	0,12	97%	15,38	37,89	112,01
BP6_7	327	0,11	95%	14,68	31,09	109,26
BP6_8	513	0,21	93%	16,68	32,12	111,75
BP6_9	6273	0,78	64%	36,76	17,26	107,93

BP7: Aceite BP 2380 + Fe + agua						
Probeta	tiempo (h)	TAN (mgKOH/g)	AOX (% remanente)	BD I (abs/mm <sup>2</sup> )	BD II (abs/mm <sup>2</sup> )	AW (abs/mm <sup>2</sup> )
BP0	0	0,15	94%	15,36	45,27	109,47
BP7_1	24	0,37	98%	14,77	37,59	111,99
BP7_2	44	0,33	96%	15,18	43,47	110,18
BP7_3	64	0,26	95%	14,90	39,12	112,76
BP7_4	131	0,26	95%	14,53	40,79	112,15
BP7_5	174	0,26	96%	14,98	38,29	109,98
BP7_6	264	0,24	94%	15,19	38,03	109,12
BP7_7	327	0,17	93%	15,79	39,68	109,63
BP7_8	513	0,19	92%	16,78	37,81	110,63
BP7_9	6273	3,74	22%	219,97	62,86	105,97

BP8: Aceite BP 2380 + Cu + agua						
Probeta	tiempo (h)	TAN (mgKOH/g)	AOX (% remanente)	BD I (abs/mm <sup>2</sup> )	BD II (abs/mm <sup>2</sup> )	AW (abs/mm <sup>2</sup> )
BP0	0	0,15	94%	15,36	45,27	109,47
BP8_1	24	0,26	99%	16,92	35,79	110,71
BP8_2	44	0,22	99%	17,78	43,31	110,80
BP8_3	64	0,19	99%	16,81	36,80	109,72
BP8_4	131	0,10	97%	17,34	39,40	109,88
BP8_5	174	0,06	98%	16,66	34,55	110,40
BP8_6	264	0,02	95%	15,97	32,83	111,00
BP8_7	327	0,00	94%	15,85	33,69	111,13
BP8_8	513	0,00	92%	15,47	30,08	111,48
BP8_9	6273	0,53	58%	27,09	10,02	103,44

## Registro de resultados de Infrarrojo (FluidScan). Envejecimiento de BP 2380 a 150°C

BP1: Aceite BP 2380						
Probeta	tiempo (h)	TAN (mgKOH/g)	AOX (% remanente)	BD I (abs/mm <sup>2</sup> )	BD II (abs/mm <sup>2</sup> )	AW (abs/mm <sup>2</sup> )
BP0	0	0,15	94%	15,36	45,27	109,47
BP1_1	24	0,09	94%	13,67	45,98	110,25
BP1_2	48	0,17	93%	14,08	43,42	108,67
BP1_3	72	0,24	93%	14,56	43,80	110,90
BP1_4	96	0,20	92%	14,72	44,19	110,97
BP1_5	120	0,52	92%	16,06	44,33	110,73
BP1_6	144	0,54	90%	19,65	44,30	111,60
BP1_7	192	0,56	84%	19,55	44,89	109,39
BP1_8	288	0,69	84%	21,69	46,74	111,05
BP1_9	360	0,79	83%	23,11	45,77	111,75
BP1_10	456	0,90	80%	24,90	48,27	111,55
BP1_11	552	1,02	79%	26,72	48,13	111,92
BP1_12	624	1,17	77%	29,67	50,80	111,26
BP1_13	720	1,96	76%	39,25	51,01	109,70
BP1_14	840	2,18	76%	47,44	52,15	109,14
BP1_15	960	2,24	74%	51,57	50,35	110,62
BP1_16	1128	3,38	65%	63,25	36,84	112,70
BP1_17	2508	4,50	44%	125,61	91,72	111,47

BP3: Aceite BP 2380 + Hierro + Cu						
Probeta	tiempo (h)	TAN (mgKOH/g)	AOX (% remanente)	BD I (abs/mm <sup>2</sup> )	BD II (abs/mm <sup>2</sup> )	AW (abs/mm <sup>2</sup> )
BP0	0	0,15	94%	15,36	45,27	109,47
BP3_1	24	0,31	94%	14,55	45,82	110,86
BP3_2	48	1,10	93%	20,33	50,22	110,89
BP3_3	72	1,12	91%	20,95	54,95	111,73
BP3_4	96	1,13	87%	21,10	60,36	112,94
BP3_5	120	2,01	83%	27,91	61,45	110,72
BP3_6	144	2,10	92%	33,19	55,59	110,89
BP3_7	192	1,71	82%	33,87	61,95	110,27
BP3_8	288	2,06	79%	39,19	64,95	111,47
BP3_9	360	2,46	80%	43,76	71,61	110,86
BP3_10	456	3,01	79%	53,86	80,42	110,76
BP3_11	552	2,91	72%	56,80	79,92	110,68
BP3_12	624	3,35	69%	68,23	82,81	112,32
BP3_13	720	2,90	67%	78,88	70,61	100,86
BP3_14	840	2,83	65%	90,36	65,35	110,07
BP3_15	960	2,34	59%	88,00	58,57	110,49
BP3_16	1128	1,71	58%	85,85	51,67	111,46
BP3_17	2508	2,54	57%	65,95	61,74	111,03

## Anexos

BP4: Aceite BP 2380 + Fe						
Probeta	tiempo (h)	TAN (mgKOH/g)	AOX (% remanente)	BD I (abs/mm <sup>2</sup> )	BD II (abs/mm <sup>2</sup> )	AW (abs/mm <sup>2</sup> )
BP0	0	0,15	94%	15,36	45,27	109,47
BP4_1	24	0,77	92%	13,87	14,03	110,99
BP4_2	48	1,02	91%	19,77	52,12	110,59
BP4_3	72	1,01	90%	20,01	54,95	111,60
BP4_4	96	0,98	88%	20,41	56,26	112,01
BP4_5	120	1,70	85%	27,85	65,71	110,05
BP4_6	144	3,73	77%	43,06	96,23	111,90
BP4_7	192	3,48	75%	43,96	95,08	110,85
BP4_8	288	3,47	72%	54,24	94,77	110,74
BP4_9	360	3,17	73%	69,12	96,03	111,26
BP4_10	456	3,21	67%	90,68	97,08	110,42
BP4_11	552	3,06	68%	91,74	88,05	110,73
BP4_12	624	3,65	66%	93,78	88,95	106,92
BP4_13	720	3,64	59%	97,53	95,36	111,01
BP4_14	840	3,51	61%	96,80	81,42	109,98
BP4_15	960	3,26	59%	95,77	78,99	109,41
BP4_16	1128	3,72	56%	90,69	59,75	108,99
BP4_17	2508	3,73	58%	77,25	63,11	108,63

BP5: Aceite BP 2380 + Cu						
Probeta	tiempo (h)	TAN (mgKOH/g)	AOX (% remanente)	BD I (abs/mm <sup>2</sup> )	BD II (abs/mm <sup>2</sup> )	AW (abs/mm <sup>2</sup> )
BP0	0	0,15	94%	15,36	45,27	109,47
BP5_1	24	0,10	95%	13,12	45,26	108,71
BP5_2	48	0,45	96%	14,53	38,78	112,38
BP5_3	72	0,40	94%	15,16	37,28	111,23
BP5_4	96	0,30	92%	15,14	44,56	110,98
BP5_5	120	0,26	93%	14,99	39,59	110,18
BP5_6	144	0,24	94%	15,59	35,43	109,03
BP5_7	192	0,28	89%	15,12	43,11	111,51
BP5_8	288	0,37	88%	16,08	38,92	112,13
BP5_9	360	0,32	89%	16,13	34,02	111,98

BP2: Aceite BP 2380 + 1% de agua						
Probeta	tiempo (h)	TAN (mgKOH/g)	AOX (% remanente)	BD I (abs/mm <sup>2</sup> )	BD II (abs/mm <sup>2</sup> )	AW (abs/mm <sup>2</sup> )
BP0	0	0,15	94%	15,36	45,27	109,47
BP2_1	24	0,25	94%	13,84	46,58	110,37
BP2_2	48	0,42	93%	15,68	46,94	110,29
BP2_3	72	0,41	93%	15,25	47,23	111,31
BP2_4	96	0,41	90%	15,10	45,62	112,02
BP2_5	120	0,57	91%	17,25	49,80	110,04
BP2_6	144	0,94	90%	20,33	49,19	108,78
BP2_7	192	0,94	85%	22,03	52,92	110,75
BP2_8	288	0,95	83%	25,14	53,36	111,67
BP2_9	360	0,96	83%	27,97	54,05	111,37
BP2_10	456	1,25	80%	32,09	50,52	109,67
BP2_11	552	1,44	78%	34,60	57,09	110,39
BP2_12	624	2,07	75%	50,68	67,07	110,97
BP2_13	720	2,17	73%	62,77	76,05	109,07
BP2_14	840	2,19	67%	76,61	61,68	111,88
BP2_15	960	2,15	67%	84,81	54,74	110,12
BP2_16	1128	2,69	60%	104,82	46,48	112,20
BP2_17	2508	2,96	54%	135,93	65,73	108,42

BP6: Aceite BP 2380 + Fe + Cu + agua						
Probeta	tiempo (h)	TAN (mgKOH/g)	AOX (% remanente)	BD I (abs/mm <sup>2</sup> )	BD II (abs/mm <sup>2</sup> )	AW (abs/mm <sup>2</sup> )
BP0	0	0,15	94%	15,36	45,27	109,47
BP6_1	24	0,18	93%	14,00	44,50	111,58
BP6_2	48	0,20	93%	15,53	44,27	112,46
BP6_3	72	0,22	93%	16,73	44,50	111,24
BP6_4	96	0,23	94%	14,50	44,88	111,01
BP6_5	120	0,49	94%	16,57	44,66	109,96
BP6_6	144	0,53	94%	17,96	45,88	110,04
BP6_7	192	0,57	87%	18,12	48,72	110,94
BP6_8	288	0,76	87%	19,54	48,04	110,47
BP6_9	360	0,84	87%	21,42	46,02	111,85
BP6_10	456	0,71	86%	21,45	42,66	110,57
BP6_11	528	0,70	84%	21,37	43,10	107,76
BP6_12	528	0,63	85%	22,07	37,99	112,97
BP6_13	624	0,66	80%	24,74	36,50	110,32
BP6_14	720	0,52	81%	24,73	32,51	110,02
BP6_15	840	0,35	79%	25,56	29,69	112,27
BP6_16	2508	2,00	0,63	57,07	47,26	111,893

Anexos

BP7: Aceite BP 2380 + Fe + agua						
Probeta	tiempo (h)	TAN (mgKOH/g)	AOX (% remanente)	BD I (abs/mm <sup>2</sup> )	BD II (abs/mm <sup>2</sup> )	AW (abs/mm <sup>2</sup> )
BP0	0	0,15	94%	15,36	45,27	109,47
BP7_1	24	3,21	93%	53,50	99,88	109,52
BP7_2	48	3,50	82%	63,04	102,48	110,42
BP7_3	72	3,52	80%	64,95	104,78	110,81
BP7_4	96	3,53	81%	65,53	104,82	111,19
BP7_5	120	4,02	80%	77,64	105,83	109,21
BP7_6	144	4,01	76%	82,50	106,40	110,32
BP7_7	192	3,76	68%	82,03	106,51	109,29
BP7_8	288	3,83	64%	83,54	95,70	112,47
BP7_9	360	3,92	65%	84,53	95,63	111,72
BP7_10	456	3,68	64%	85,25	95,57	109,65
BP7_11	528	3,39	63%	82,75	72,03	108,56
BP7_12	624	3,01	60%	80,81	67,70	110,99
BP7_13	720	2,94	59%	76,93	51,52	111,40
BP7_14	840	2,75	60%	76,92	50,08	109,16
BP7_15	960	2,25	58%	77,34	44,22	111,03
BP7_16	1128	2,02	57%	77,87	41,94	110,77
BP7_17	2508	1,99	55%	77,84	36,64	109,61

BP8: Aceite BP 2380 + Cu + agua						
Probeta	tiempo (h)	TAN (mgKOH/g)	AOX (% remanente)	BD I (abs/mm <sup>2</sup> )	BD II (abs/mm <sup>2</sup> )	AW (abs/mm <sup>2</sup> )
BP0	0	0,15	94%	15,36	45,27	109,47
BP8_1	24	0,22	92%	14,57	48,03	103,20
BP8_2	48	0,40	94%	14,71	43,03	110,69
BP8_3	72	0,35	93%	14,95	40,25	111,72
BP8_4	96	0,30	92%	14,12	42,35	111,69
BP8_5	120	0,30	92%	15,86	43,32	110,59
BP8_6	144	0,13	92%	15,90	43,90	111,60
BP8_7	192	0,10	91%	15,32	39,33	109,46
BP8_8	288	0,00	90%	15,91	33,86	109,25
BP8_9	2508	3,97	50%	135,82	74,04	111,276



Registro de resultados de Infrarrojo (FluidScan). Envejecimiento de BP 2380 a 150°C

Anexos

BP1: Aceite BP 2380						
Probeta	tiempo (h)	TAN (mgKOH/g)	AOX (% remanente)	BD I (abs/mm <sup>2</sup> )	BD II (abs/mm <sup>2</sup> )	AW (abs/mm <sup>2</sup> )
BP0	0	0,15	94%	15,36	45,27	109,47
BP1_1	15	1,68	64%	50,50	44,51	110,41
BP1_2	30	4,41	53%	73,33	91,80	111,08
BP1_3	45	7,60	50%	99,11	145,50	111,59
BP1_4	60	8,19	45%	108,35	167,30	112,72
BP1_5	75	10,43	44%	123,64	197,75	111,02
BP1_6	90	11,60	48%	138,44	234,06	111,89
BP1_7	120	13,60	51%	157,02	294,52	109,79
BP1_8	192	21,32	50%	183,12	444,67	108,43

BP3: Aceite BP 2380 + Fe + Cu						
Probeta	tiempo (h)	TAN (mgKOH/g)	AOX (% remanente)	BD I (abs/mm <sup>2</sup> )	BD II (abs/mm <sup>2</sup> )	AW (abs/mm <sup>2</sup> )
BP0	0	0,15	94%	15,36	45,27	109,47
BP3_1	15	2,96	76%	38,40	84,10	110,45
BP3_2	30	3,69	73%	61,23	102,59	111,29
BP3_3	45	4,20	68%	80,65	122,09	112,35
BP3_4	60	5,49	66%	98,59	148,91	110,72
BP3_5	75	6,96	61%	111,61	178,33	109,83
BP3_6	90	8,78	60%	129,87	204,99	109,82
BP3_7	120	7,03	55%	146,87	200,55	108,11
BP3_8	192	12,09	52%	192,60	289,62	108,29

BP4: Aceite BP 2380 + Fe						
Probeta	tiempo (h)	TAN (mgKOH/g)	AOX (% remanente)	BD I (abs/mm <sup>2</sup> )	BD II (abs/mm <sup>2</sup> )	AW (abs/mm <sup>2</sup> )
BP0	0	0,15	94%	15,36	45,27	109,47
BP4_1	15	1,93	83%	32,15	69,85	111,45
BP4_2	30	1,96	80%	54,15	90,44	111,41
BP4_3	45	2,11	75%	85,85	98,33	108,64
BP4_4	60	2,48	73%	105,14	114,45	107,32
BP4_5	75	3,98	69%	122,09	146,44	108,88
BP4_7	90	6,50	67%	142,87	194,52	108,65
BP4_7	120	5,61	57%	158,62	190,15	106,84
BP4_8	192	9,48	52%	182,73	242,12	108,51

BP5: Aceite BP 2380 + Cu						
Probeta	tiempo (h)	TAN (mgKOH/g)	AOX (% remanente)	BD I (abs/mm <sup>2</sup> )	BD II (abs/mm <sup>2</sup> )	AW (abs/mm <sup>2</sup> )
BP0	0	0,15	94%	15,36	45,27	109,47
BP5_1	15	3,07	76%	38,12	87,87	111,25
BP5_2	30	5,63	69%	58,70	123,65	110,53
BP5_3	45	6,86	65%	69,87	145,62	109,61
BP5_4	60	7,72	61%	80,41	163,64	110,50
BP5_5	75	8,87	60%	90,75	186,00	110,12
BP5_6	90	9,90	59%	102,23	207,81	110,10
BP5_7	120	11,33	64%	117,70	252,11	109,66
BP5_8	192	16,05	70%	150,33	350,38	106,61

BP2: Aceite BP 2380 + 1% de agua						
Probeta	tiempo (h)	TAN (mgKOH/g)	AOX (% remanente)	BD I (abs/mm <sup>2</sup> )	BD II (abs/mm <sup>2</sup> )	AW (abs/mm <sup>2</sup> )
BP0	0	0,15	94%	15,36	45,27	109,47
BP2_1	15	1,26	70%	39,80	42,38	110,50
BP2_2	30	4,11	65%	60,71	80,23	110,79
BP2_3	45	5,53	58%	73,31	110,01	113,23
BP2_4	60	6,56	52%	85,10	137,46	111,36
BP2_5	75	8,87	50%	98,01	165,92	111,05
BP2_6	90	9,79	50%	111,04	195,07	110,07
BP2_7	120	10,99	51%	123,88	238,88	109,20
BP2_8	192	17,00	50%	153,54	361,07	108,84

BP6: Aceite BP 2380 + Fe + Cu + agua						
Probeta	tiempo (h)	TAN (mgKOH/g)	AOX (% remanente)	BD I (abs/mm <sup>2</sup> )	BD II (abs/mm <sup>2</sup> )	AW (abs/mm <sup>2</sup> )
BP0	0	0,15	94%	15,36	45,27	109,47
BP6_1	15	0,71	70%	27,30	35,81	111,67
BP6_2	30	2,80	67%	44,56	63,10	110,57
BP6_3	45	3,31	61%	61,01	87,80	110,45
BP6_4	60	3,48	60%	83,73	102,53	111,23
BP6_5	75	4,58	54%	98,86	126,04	109,62
BP6_6	90	6,62	54%	122,06	162,42	110,21
BP6_7	120	4,35	53%	149,41	153,37	107,56
BP6_8	192	7,39	50%	189,71	238,87	107,65

BP7: Aceite BP 2380 + Fe + agua						
Probeta	tiempo (h)	TAN (mgKOH/g)	AOX (% remanente)	BD I (abs/mm <sup>2</sup> )	BD II (abs/mm <sup>2</sup> )	AW (abs/mm <sup>2</sup> )
BP0	0	0,15	94%	15,36	45,27	109,47
BP7_1	15	0,65	70%	27,50	34,95	110,78
BP7_2	30	2,53	64%	41,62	60,27	110,93
BP7_3	45	3,15	61%	65,56	86,75	109,95
BP7_4	60	3,32	60%	88,75	104,39	110,20
BP7_5	75	5,19	54%	108,37	136,38	107,20
BP7_6	90	7,18	53%	127,91	168,43	110,48
BP7_7	120	4,57	53%	169,04	173,42	106,32
BP7_8	192	16,15	52%	207,09	353,29	110,31

BP8: Aceite BP 2380 + Cu + agua						
Probeta	tiempo (h)	TAN (mgKOH/g)	AOX (% remanente)	BD I (abs/mm <sup>2</sup> )	BD II (abs/mm <sup>2</sup> )	AW (abs/mm <sup>2</sup> )
BP0	0	0,15	94%	15,36	45,27	109,47
BP8_1	15	11,64	74%	106,31	232,30	109,53
BP8_2	30	12,08	73%	113,90	244,91	109,65
BP8_3	45	12,23	71%	120,64	264,11	111,61
BP8_4	60	12,85	71%	128,00	280,65	107,52
BP8_5	75	13,55	71%	135,02	293,70	108,20
BP8_6	90	14,48	72%	142,67	311,14	109,81
BP8_7	120	15,28	72%	149,45	333,42	108,46
BP8_8	192	16,91	71%	167,67	384,09	106,05