

# Determinación del contenido de insolubles a través de técnicas multivariantes en aceites lubricantes para el mantenimiento proactivo y sostenible en la industria

Álvaro Casado de Diego, Raúl Leronés Revuelta, Julián Malaina Landívar y Jesús Echevarría Astarloa

*Determination of insolubles in lubricating oils by multivariate analysis for proactive maintenance and sustainable industry*

## RESUMEN

El artículo que aquí se presenta tiene su origen y punto de partida en los distintos problemas encontrados en el control de aceites lubricantes presentes en distintos sistemas lubricados (motores, sistemas hidráulicos, reductoras, turbinas, etc.) y derivados de la inadecuada metodología empleada a la hora de llevar a cabo las distintas operaciones que se hacen totalmente necesarias para la obtención de un resultado preciso y exacto y de esta forma contribuir a la reducción del impacto medioambiental provocado por un incremento anormal del nivel de residuos industriales derivados de una analítica no acorde con los tiempos actuales. Este trabajo pretende ser una mínima referencia para aquellas personas que se dedican a la interpretación del análisis del aceite lubricante usado y a la solución de problemas como consecuencia de los resultados obtenidos.

Recibido: 27 de octubre de 2015

Aceptado: 17 de enero de 2016

## ABSTRACT

*The article presented here has its origin and starting point in the various problems encountered in the control of lubricating oils in different lubrication systems (engines, hydraulics, gear, turbines, etc.). They also result from incorrect methodology when carrying out the various operations that are made entirely necessary for obtaining precise and accurate results and thus contribute to reducing the environmental impact caused by an abnormal increase in the level of industrial waste from an analytic not commensurate with the times. This paper is a minimum reference for those engaged in the interpretation of used lubricating oil analysis and solution of problems due to the results obtained.*

Received: October 27, 2015

Accepted: January 17, 2016

## Palabras clave

Lubricantes de motores, sistemas hidráulicos, espectroscopia de infrarrojos, análisis multivariante

## Keywords

Engine lubricating, hydraulic systems, infrared spectroscopy, multivariate analysis



Foto: Dmitry Kalinovsky / Shutterstock.

## Introducción

El análisis de muestras con la intención de determinar la condición tanto del aceite como de la maquinaria lubricada no es un concepto nuevo, pero en la actualidad los equipos de análisis junto con los sistemas informáticos han hecho del análisis sistemático y habitual una herramienta de trabajo viable desde un punto de vista económico.

Los ensayos regulares de un aceite lubricante durante su uso nos proporcionan información valiosa sobre la idoneidad para continuar llevando a cabo la acción para la que fue diseñado. Es del todo necesario que los ensayos esenciales se realicen de forma rápida y nos proporcionen el máximo de información en un tiempo mínimo. Para cumplir con estos objetivos un determinado número de ensayos se llevan a cabo en cada muestra de aceite usado.

El aspecto más importante del análisis de muestras es el de la interpretación de los resultados. La cuantificación de los parámetros de forma individual puede llevarnos a equivocaciones ya que la condición real de un aceite en servicio no queda establecida a menos que se obtenga el análisis en su totalidad. El muestreo regular nos permitirá establecer *tendencias* y ob-

tener la excelencia como metodología de control proactiva en la industria (Adams, 2007).

## Ensayos sistemáticos de laboratorio y su significado

**Viscosidad cinemática** (ASTM D445 – IP 71). La viscosidad de un líquido es la resistencia del mismo a fluir y está íntimamente relacionada con la temperatura del mismo. Su incremento puede indicarnos varias situaciones distintas: oxidación, derrames de fuel residual o una mezcla no deseada con un grado de aceite más *pesado*. **La razón más habitual para un incremento en la viscosidad está relacionada con la presencia de material insoluble en el aceite.** La contaminación acuosa también puede provocar un incremento en la viscosidad si se originan emulsiones. El descenso de viscosidad normalmente se debe a efectos de dilución por combustibles destilados y puede aparecer también por contaminación cruzada con grados de aceites más ligeros.

**Punto de inflamación** (ASTM D 93 – IP34). El *flash point* es la temperatura más baja a la cual los vapores que se generan cuando un lubricante es sometido a un calentamiento de

forma controlada son capaces de inflamarse ante la presencia de un foco de ignición. En el interior de un motor el descenso del valor esperado en el aceite suele deberse a la dilución por combustibles destilados (Al- Ghouti, 2008).

**Insolubles.** (IP 316) Conocemos como insolubles a los productos tanto orgánicos como inorgánicos que precipitan y que encontramos en los aceites lubricantes usados. Parte de ellos se depositan en los alojamientos de la falda del pistón, de los segmentos y en otras partes del motor en forma de lacas y barnices.

Dentro de los mismos podemos encontrar:

- Hollín: proveniente del combustible y del lubricante tras la combustión.
- Sulfato de calcio: proveniente de la neutralización.
- Productos de oxidación y nitración.
- Asfaltenos: provenientes de los residuos de los fuelóleos pesados.
- Calcita: proviene del carbonato cálcico inestabilizado por una contaminación acuosa.
- Metales de desgaste.

La composición de los insolubles depende del tipo de motores al que nos

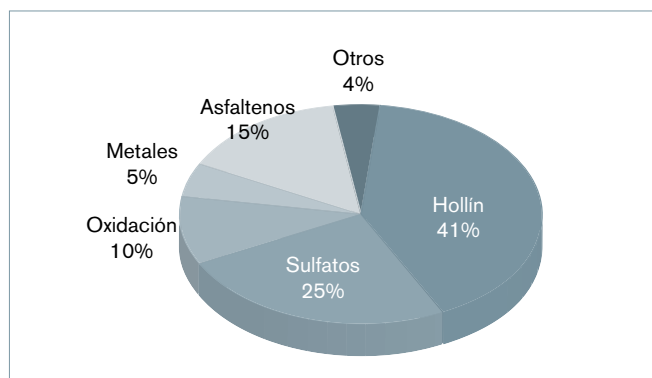


Figura 1. Representación gráfica de la distribución de los insolubles en un motor que usa como combustible fuelóleo pesado.

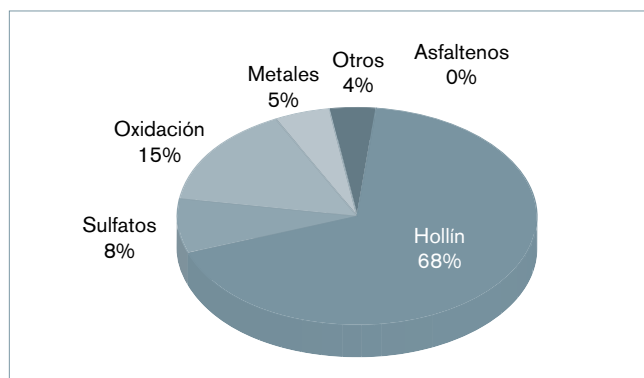


Figura 2. Representación gráfica de la distribución de los insolubles en un motor que usa combustible destilado.



Figura 3. Evaluación subjetiva por parte del operario del grado de extracciones necesarias en función de la claridad del disolvente de extracción.



Figura 4. Equipo FTIR. Jasco 4100.

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

**Número básico** (ASTM D2896 – IP 276). Indica la reserva alcalina incorporada en el aceite con el objetivo de neutralizar los productos ácidos generados en el interior de un motor de combustión. Su reducción expresa que la neutralización está siendo efectiva y su aumento en la mayoría de los casos se debe a una contaminación cruzada con aceites de cilindros (Al-Ghouti, 2010).

**Número ácido** (IP – 1B). Este ensayo normalmente se lleva a cabo en lubricantes sometidos a condiciones oxidantes fuertes. Su incremento nos indica la tendencia oxidante así como la degradación del paquete de aditivo encargado de su regulación (Gracia, 2010).

**Agua** (ASTM D95 – IP 74). La presencia de agua en el lubricante puede deberse a muy diversas

causas, que van desde condensaciones de humedad hasta graves fugas en el sistema de refrigeración y depuración. De forma general el agua no debería estar presente en el lubricante. Su presencia genera el problema más acusado en el caso de tratarse de agua salada (Eng-Poh, 2008).

**Desgaste del motor.** El aceite lubricante, como fluido que está en contacto directo con las superficies rozantes del mecanismo que protege, arrastra en su seno las partículas que se forman debido a esa fricción y debe tener como misión llevarlas hasta los dispositivos empleados para su eliminación, tales como los filtros. Por ello el estudio detallado de las partículas, bien por métodos espectrométricos (ASTM D5185) o a través de contadores (ISO 4406) es de vital importancia (Macián, 2003).

#### Medida del nivel de insolubles

##### IP 316

Los insolubles se miden de forma habitual mediante métodos basados en la

sucesiva solubilidad o insolubilidad en distintos disolventes de los productos de alteración del aceite. Según el método indicado en la normativa IP 316, la parte insoluble en heptano se separa por centrifugación. El peso de precipitado seco representa el contenido de insolubles. El método normalizado mediante la norma IP 316 presenta algunos problemas (figura 3); el objeto de este trabajo es proponer una serie de mejoras a través de un método alternativo basado en la quimiometría (Diaby, 2009).

#### Quimiometría

Entendemos como quimiometría la disciplina química que relaciona métodos estadísticos y matemáticos de análisis con resultados experimentales de variables químicas, con el fin de seleccionar y planificar procedimientos óptimos de experimentos (diseño experimental) o extraer la máxima información química posible de un sistema otorgando resultados cuali-



Muestra	Porcentaje de insolubles (%) (IP 316)
1	0,87
2	0,84
3	0,93
4	0,9
5	1,48
6	1,44
7	0,66
8	1,12
9	3,84
10	1,01
11	0,71
12	1,47
13	1,7
14	0,9
15	0,05
16	2,1
17	2,98
18	0,29
19	1,25

Tabla 1.

tativos y/o cuantitativos a través del uso simultáneo de un alto número de variables.

La aportación científica de este trabajo consiste en un análisis FTIR (infrarrojos por transformada de Fourier) (figura 4) apoyado en la quimiometría mediante la regresión por componentes principales (PCR) (Van de Voort, 2006).

### Resultados experimentales

La tabla 1 recoge los resultados obtenidos tras la aplicación de la metodología IP 316.

A continuación (figura 5) se exponen los espectros de infrarrojos de todas las muestras objeto de estudio.

### Análisis comparativo

Una vez expuesta la problemática vamos a introducir el análisis multivariante con el fin de obtener unos

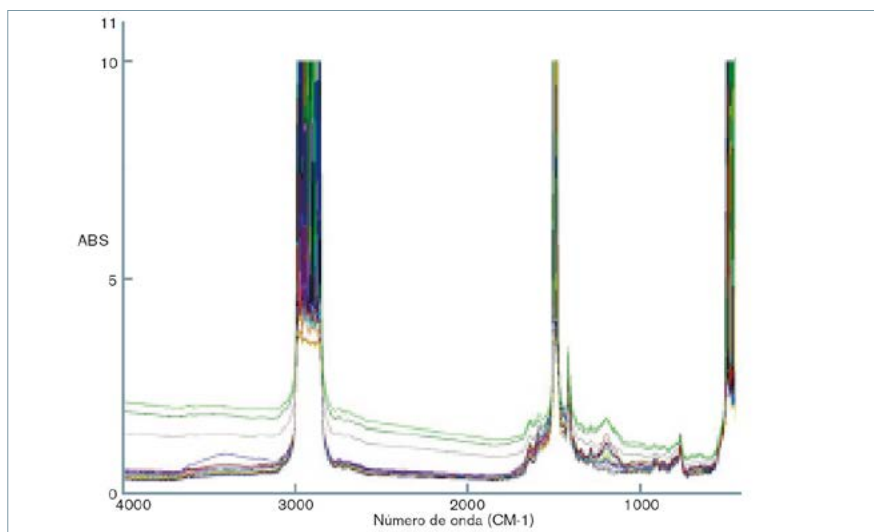


Figura 5. Espectros de infrarrojos de las muestras de estudio.

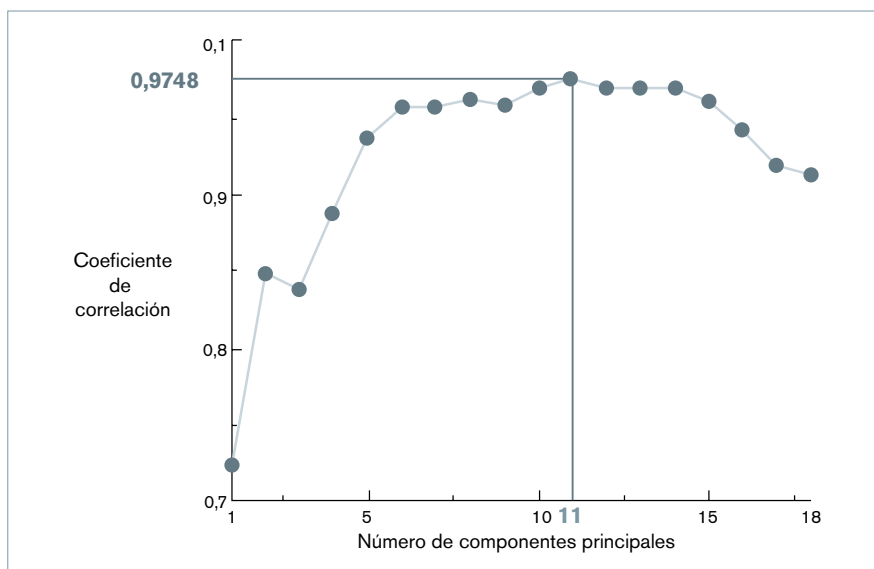


Figura 6. Representación del número de componentes principales frente al coeficiente decorrelación.

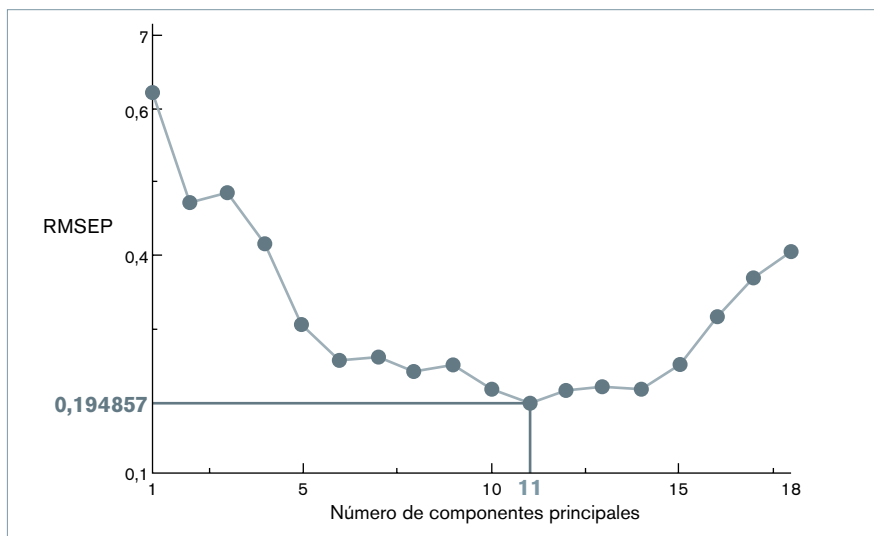


Figura 7. Representación del número de componentes principales frente al RMSEP (*Root mean squared error of prediction* o error de predicción).

modelos representativos que nos permitan predecir el valor de los insolubles en muestras desconocidas de forma satisfactoria, tanto desde un punto de vista técnico como medioambiental. Para ello, seguiremos el siguiente esquema de trabajo:

a) Aplicación de la regresión por componentes principales para obtener el menor número de componentes principales (conjunto de variables, combinación lineal de las variables originales) que dan lugar al mejor coeficiente de correlación (figura 6), así como la determinación posterior del número de componentes principales que dan lugar al menor error (figura 7).

b) Una vez seleccionado el número de componentes principales (11 en nuestro caso), aplicamos el programa de regresión por componentes principales (PCR) de tal forma que el modelo obtenido finalmente prediga el valor de las muestras incorporadas en el mismo. Los valores obtenidos se exponen en la tabla 2.

Como se puede observar en la tabla, anterior los errores cometidos son bajos, y entran en el rango de errores aceptables por la determinación de referencia (IP 316), por lo que podemos considerar este modelo adecuado para predecir el valor del contenido de insolubles.

La representación gráfica (figura 8) muestra coeficientes de correlación entre ambas metodologías de trabajo del orden de 0,9748 con errores de predicción del 0,194857, lo que confirma la viabilidad de la aplicación propuesta.

c) Validación del modelo.

A continuación, en la tabla 3 se representan los resultados obtenidos con el modelo de predicción PCR para las muestras de validación.

Representando los valores predichos frente a los obtenidos mediante la aplicación de la norma de referencia IP 316 (figura 9), observamos una correlación de resultados del 0,9720%, valor de concordancia que justifica la validez de nuestro modelo de predicción.

## Conclusiones

El método normalizado para la determinación del contenido de insolubles IP 316 presenta distintos problemas asociados a la determinación. El

Muestra	IP 316	PCR	Error absoluto
1	0,87	0,86	-0,01
2	0,84	0,6	-0,24
3	0,93	0,98	0,05
4	0,9	1,01	0,11
5	1,48	1,59	0,11
6	1,44	1,34	-0,1
7	0,66	0,96	0,3
8	1,12	1,02	-0,1
9	3,84	3,7	-0,14
10	1,01	0,86	-0,15
11	0,71	0,68	-0,03
12	1,47	1,15	-0,32
13	1,7	1,52	-0,18
14	0,9	0,57	-0,33
15	0,05	0,41	0,36
16	2,1	2,23	0,13
17	2,98	3,12	0,14
18	0,29	0,55	0,26
19	1,25	1,16	-0,09

Tabla 2. Resultados obtenidos con el modelo de predicción PCR.

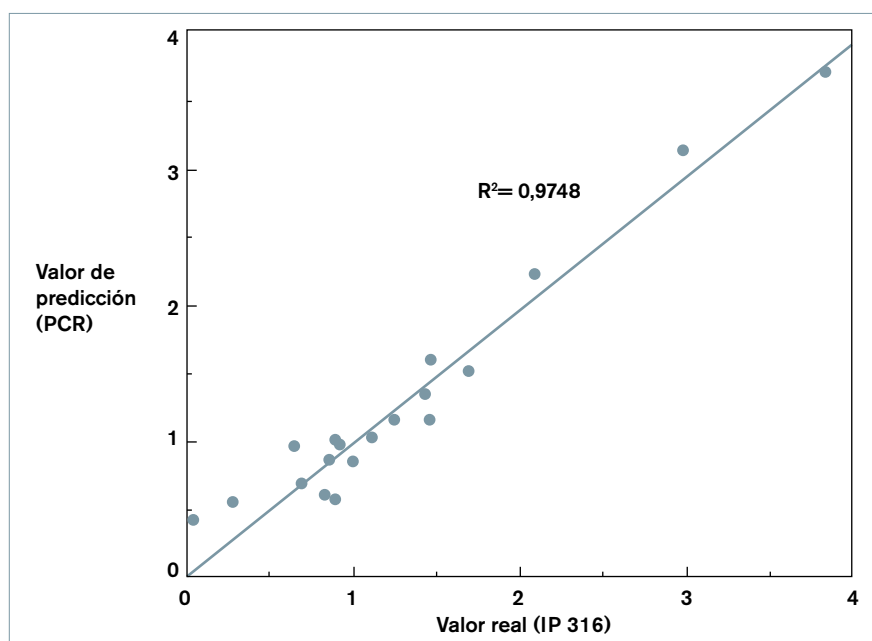


Figura 8. Coeficientes de correlación entre ambas metodologías de trabajo.

tiempo invertido en el ensayo, +/- 130 minutos, la toxicidad de los reactivos utilizados y el alto nivel de generación de residuos son algunos de los más acuciantes.

La espectroscopia de infrarrojos en combinación con técnicas de calibrado multivariante se presenta como

una metodología de trabajo alternativa válida, provocando un descenso tanto del tiempo de análisis a un minuto, así como la reducción de más del 90% tanto del consumo de reactivos como de generación de residuos.

Ahora bien, se debe tener en cuenta en todo momento que, aunque el

análisis espectroscópico mediante el análisis multivariante tenga múltiples ventajas, sobre todo detectadas cuando se aplica a controles de calidad de aceites lubricantes, y con el objeto de conservar la validez del método, se debe de ir actualizando el modelo con la incorporación de nuevos espectros y su validación correspondiente frente a los métodos de referencia IP 316.

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

Tabla 3. Resultados con el modelo de predicción PCR para las muestras de validación.

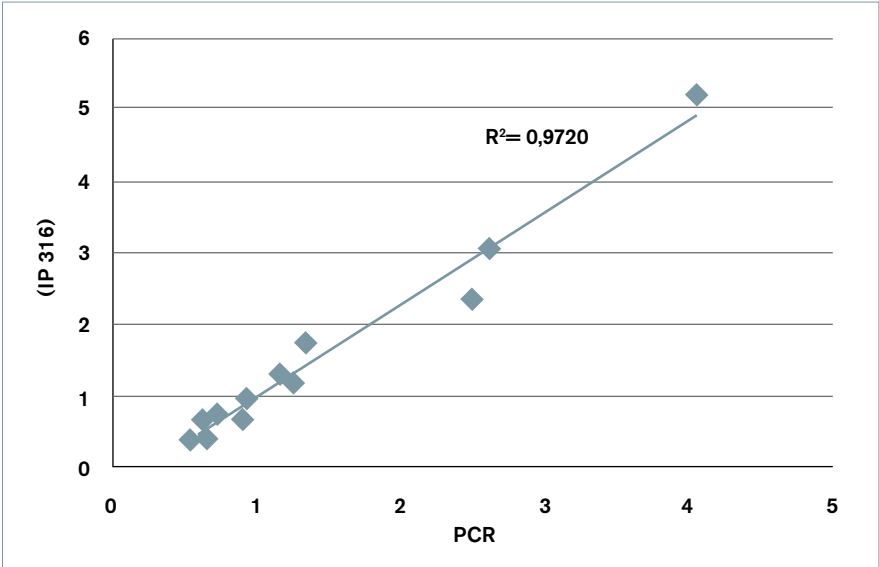


Figura 9. Representación del valor obtenido por PCR frente al obtenido por la norma IP 316 en las muestras de validación.

**Bibliografía**

Adams, M. J, Romeo, M. J, Rawson, P(2007). "FTIR analysis and monitoring of synthetic aviation engine oils". Talanta 73 : 629-634.

Al-Ghouti, M. A, Al-Degs, Y. S, Amer, M (2010). "Application of chemometrics and FTIR for determination of viscosity index and base number of motor oils". Talanta 81 : 1096-1101.

Al-Ghouti, M. A, Al-Degs, Y. S , Amer, M (2008). "Determination of motor gasoline adulteration using FTIR spectroscopy and multivariate calibration". Talanta 76 : 1105-1112.

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.

Eng-Poh, Ng, Mintova, S (2008). "Quantitative moisture measurements in lubricating oils by FTIR spectroscopy combined with solvent extraction approach". Microchemical Journal 98 : 177-185.

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

Macián, V, Tormos, B, Olmeda, P, Montoro, L (2003). "Analytical approach to wear rate determination for internal combustion engine condition monitoring base on oil analysis". Tribology International 36 : 771-776.

Van de Voort, F. R., Sedman J (2006) . "FTIR condition monitoring of in-service lubricants: Ongoing developments and future perspectives". Tribology Transactions 49 : 410-418.

**Glosario de términos**

Normas ASTM: American Society for Testing Materials.

Normas IP: Institute of Petroleum (UK).

Normas ISO: International Standard Organization.

**Alvaro Casado de Diego**  
alvarocasadd@gmail.com  
Graduado en Ingeniería Química por la Escuela Universitaria de Ingeniería Técnica Industrial de Bilbao.

**Raul Leronés Revuelta**  
Raul.Leronés@jasco-spain.com  
Director Técnico de JASCO Analítica Spain.

**Julian Malaina Landivar**  
iulian.malaina@pamas.de  
Director de ventas de PAMAS-HISPANIA

**Jesus Echevarria Astarloa**  
jesuscarmelo.echevarria@ehu.es  
Profesor titular de la Escuela Universitaria de Ingeniería Técnica Industrial de Bilbao de la Universidad del País Vasco.