

MULTIVARIATE METHODS IN FTIR SPECTRA TO THE DETERMINATION OF KINEMATIC VISCOSITY AND THE ACID NUMBER IN AIRCRAFT OILS

Leal De Rivas, B.¹; Torres Sanguino, R.¹; Capuz Rizo, S.²; Vivancos Bono, J. L.²⁻³

¹ Universidad Metropolitana, ² Universitat Politècnica de València, ³ CIBER de Bioingeniería, Biomateriales y Nanomedicina (CIBER-BBN), Spain

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.

Keywords: *Multivariate analysis; Principal components; Partial least squares; Analysis of oils; Aviation*

MÉTODOS MULTIVARIANTE EN ESPECTROS FTIR PARA LA DETERMINACIÓN DE LA VISCOSIDAD CINEMÁTICA Y EL NÚMERO ACIDO EN ACEITES DE AVIACIÓN

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.

Palabras clave: *Análisis multivariantes; Componentes principales; Mínimos cuadrados parciales; Análisis de aceites usados; Aviación*

Correspondencia: jvivanco@dpi.upv.es

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 potencia elevada durante períodos de tiempo largos ya que opera en máxima potencia durante unos minutos mientras el avión despegue, luego opera con una potencia un poco menor para adquirir altitud, y durante la mayor parte del vuelo reduce la potencia manteniendo la denominada velocidad de crucero, típicamente entre 65% y 75% de la potencia máxima. Estas son unas condiciones más exigentes para los motores y sus lubricantes, que para sus homólogos de automoción. (Teledyne Continental Motors, nd)

Por otra parte la caracterización del lubricante y sus contaminantes se realiza mediante los análisis fisicoquímicos de los aceites en servicio en condiciones estándar de medición, tales como la viscosidad cinemática y la acidez, las cuales proporcionan datos, para determinar cambios significativos en ellos que ayudan a determinar la degradación, o contaminación del lubricante durante el tiempo de servicio por condiciones de operación y/o 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 niveles máximos y mínimos a los que pueden llegar estas propiedades para que mantengan sus propiedades de lubricación. (Exxon. Lubricantes y Productos, 2005). 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, los cuales están incluidos en los manuales de mantenimiento/operación, en los boletines de servicio de los fabricantes (Service Letters), en las listas de productos calificados y aprobados ("Qualified Products Lists" (QPL) y "Approved Products Lists" (APL)).

Los aceites para motores MCI se subdividen en dos clases principales, aceites minerales puros y aceites con aditivos dispersantes. Los primeros, como su nombre 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 un "overhaul" (reparación mayor) o de cambio de, al menos, la mitad más 1 de cilindros. Ya finalizado el asentamiento esos aceites son sustituidos por otros con aditivos dispersantes que impiden la acumulación de depósitos en el motor, especialmente materiales carbonaceos, y suciedad que los mantiene en suspensión para ser atrapados por el sistema de filtración y drenados, siendo posteriormente eliminados en los cambios de aceite.

Los períodos de tiempo tras los que se cambia el aceite suelen oscilar entre 50 y 100 horas de operación, básicamente cuando se encuentran cambios significativos en sus dos características fisicoquímicas fundamentales la viscosidad cinemática (40°C) y el Número de Acidez, ambas incluidas en las normas de la American Standards for Testing and Material (ASTM) bajo la ASTM D445 y la D664 respectivamente. (ASTM D445-03, 2003; ASTM D664-01, 2001).

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 y boroscopia entre otros, les permiten programar intervenciones (Jaw, 2005).

Los resultados de los análisis de aceites usados establecen intervalos de cambios de aceite basados en la condición real del equipo, beneficio que sólo puede ser logrado si

se toman muestras de aceites frecuentemente, para así establecer las tendencias de desgaste y/o de contaminación en el equipo y degradación del lubricante. Esto proporciona la ventaja de que las operaciones no tienen por qué ser interrumpidas para la captación de muestras. Cabe destacar que los análisis de aceites usados surgen a mediados de la década de los 60 en Estados Unidos de Norteamérica al implementar un programa unificado para todas las Fuerzas militares del país (Navy, Army and Air Force) conocido como "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 2007). El "Manual de Procedimientos de la JOAP (Joint Oil Analysis Program de la Fuerza Aérea de los Estados Unidos)" (FAA, 1993) establece que el análisis de propiedades físicas de los lubricantes proporcionan datos en condiciones estándar de medición. Estos datos se emplean para determinar la calidad del lubricante en operación que ayudan a determinar la degradación o contaminación del lubricante debido a la combustión a mezclas pobres o ricas, por recalentamiento o sobreenfriamiento entre otros introduciendo así el término de Mantenimiento Basado en Condición, "Condition Monitoring" el cual combina técnicas predictivas con proactivas. (JOAP, 2007; Amendola, 2009; Stecki & Kuhnell, 1985).

Desde la década de los 90, se han realizado trabajos tendientes a sustituir dichas pruebas utilizando como técnica de análisis la espectroscopia infrarroja por Transformadas de Fourier (FTIR) que trataban de determinar propiedades fisicoquímicas a través del seguimiento de cambios estructurales. Esta técnica requiere volúmenes pequeños de muestra (menos de 5 ml) y un tiempo de análisis muy corto (menos de 5 minutos) en tanto los métodos tradicionales de medición involucran procedimientos largos, costosos y en gran medida con sustancias nocivas para el ambiente (Powell, 1998). Así destacan los trabajos donde los resultados de la técnica FTIR eran emitidos en unidades de Absorbancia/ cm (oxidación/ nitración/ sulfatación) y para la década pasada ya se disponían de métodos estándar establecidos por ASTM. (Li et al., 2009). En años posteriores autores tales como Van de Voort et al. (2006), Diaby et al. (2009), Eng-Poh & Svetiana (2011) y Van de Voort et al. (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.

La degradación/ oxidación del aceite durante su operación en la maquinaria implican procesos en el que se producen una serie de especies que contienen oxígeno tales como ROO*, RO*, RCOO*. Las reacciones químicas vía radicales libres al final llevan a la formación de ácidos carboxílicos que conducen al incremento progresivo de la acidez del aceite en servicio. AN (Número Ácido) es una medida de la cantidad de ácidos orgánicos débiles y ácidos fuertes inorgánicos presentes en el aceite. La magnitud del valor AN es proporcional a la cantidad de componentes ácidos en el aceite y se define como la cantidad específica, en mg, de la base (hidróxido de potasio) requerida para neutralizar el ácido en 1 g de aceite (Adams Romeo & Rawson, (2007). Los ácidos más comunes formados en los aceites para turbinas de aviación son ácidos carboxílicos, predominantemente C7 y C9, pero también ácido butírico (butanoico) y ácido valérico, que surgen de la hidrólisis de ésteres, y ácido fosfórico que se origina a partir de la hidrólisis de fosfatos orgánicos. 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 tensionales 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 presentaran señales características a enlaces Hidrogeno-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 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 presentaran estas vibraciones con mayor o menor intensidad (Al-Ghoutia, 2008).

Si el lubricante no es sustituido en este periodo el proceso de envejecimiento del aceite conocido como "Breakdown" continuará produciendo compuestos de alto peso molecular (polimerización) por un proceso de condensación aldólica entre aldehídos y cetonas; los polímeros solubles incrementaran la viscosidad del aceite, y los insolubles formaran lodos, lacas y barnices, materiales que causan obstrucción de líneas, de lubricación, filtros y que 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-Hidrogeno (C-H), en la región de $(1085-1045) \text{ cm}^{-1}$.

Autores tales como Geladia et al. (2004), Al-Ghoutia (2008), Al-Ghoutia et al. (2010), Gracia et al. (2010) y Yulia et al. (2010), han desarrollando métodos multivariantes en aplicaciones con FTIR para la predicción de parámetros asociados a aditivos relacionados con una propiedad específica, 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).

Actualmente constituye un reto la construcción de modelos de predicción de propiedades de lubricantes que no contienen aditivos con los cuales interrelacionarlas en motores MCI aeronáuticos. Las condiciones severas de operación a la cual están sujetos los motores MCI aeronáuticos, la alta confiabilidad y seguridad que exige la aviación y la importancia de obtener de forma rápida resultados de las propiedades fundamentales de sus lubricantes que contribuyen a determinar su finalización de tiempo útil, es la intención del presente trabajo. Por tanto la metodología empleada se basará en intentar correlacionar las propiedades fisicoquímicas de acidez y viscosidad cinemática con la información extraída analizando por espectroscopia infrarroja las muestras correspondientes. Se emplearon 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)

2. Trabajo experimental.

2.1 Métodos ASTM y Espectroscopia Infrarroja FTIR.

Los parámetros fisicoquímicos de las muestras de aceite fueron analizadas por el método convencional ASTM D664 (ASTM D664-01, 2001), determinando su acidez por titulación del aceite con Hidróxido de potasio (KOH). La viscosidad cinemática fue medida a 100°C , utilizando la norma ASTM D445 (ASTM D445-03, 2003).

Cada análisis fue realizado por triplicado determinándose una desviación estándar promedio de 0,08 para la acidez (AN) y de 0,10 para la viscosidad cinemática (Visc).

Los espectros infrarrojos fueron obtenidos utilizando un espectrómetro marca Perkin & Elmer modelo Spectrum 100 en un rango espectral de $(4000-500) \text{ cm}^{-1}$, con una resolución de 1 cm^{-1} y 16 escaneos o barridos por muestra, con 3850 puntos por espectro. El equipo 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 fueron realizados en dos laboratorios (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/o en mínimos cuadrados parciales (PLS) aptos para una (PLS-1), y para (PLS-2).

Cabe destacar que en Spectrum Quant+, el modelo de regresión para cada propiedad selecciona sólo aquellos factores que considera de importancia estadística en la determinación de cada propiedad. En la PCR y PLS-2, 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 cada propiedad y los valores de concentración son modelados por los respectivos factores. Para los modelos de predicción de cada propiedad se comenzó generando los datos correspondientes a los espectros de las muestras, incluyendo las propiedades, así como del aceite virgen. 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, 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, la influencia de las muestras individuales y los parámetros del modelo.
- Las relaciones entre los modelos para diferentes propiedades.

En PCR, la etapa de descomposición hace que sea posible expresar los espectros como una combinación lineal de términos independientes, $X = S \times F^T$, siendo X la matriz de espectros de calibración (cada espectro se utiliza en una columna). F es la matriz de factores (componentes principales o variables latentes), donde T denota transposición. S es la matriz de resultados.

Para PCR, la técnica de calibración consta de dos pasos: El análisis de componentes principales sobre toda la matriz X, Este análisis genera un conjunto de vectores ortogonales no relacionados, Componentes principales (coordenadas en los nuevos ejes) y la nueva matriz de datos centrados.

. El segundo paso consiste en realizar una regresión lineal múltiple entre las nuevas variables obtenidas y el parámetro de referencia Y (propiedad) que se desea modelar. Si bien este modelo maximiza la varianza, no maximiza la calidad de los resultados de la predicción del o los parámetros modelados en muestras desconocidas.

2.2. Muestras.

Se utilizaron 146 resultados de muestras de aceites usados para la construcción de los modelos, de los cuales el algoritmo Quant+ utilizó 20 resultados para la calibración. Las muestras seleccionadas pertenecían a lubricantes en servicio de motores marca Teledyne Continental Motors (TCM) con aceites AeroShell W 100 (con aditivos dispersante sin cenizas) con tiempos de operación cercanos a las 1200 horas y

aceites con 50 horas. Algunas de las muestras analizadas presentaban ciertos niveles de contaminación con combustible (AVGAS 100-130), humedad, hollín y niveles de oxidación/ nitración, ya que se trata de muestras reales de aeronaves en operación frecuente.

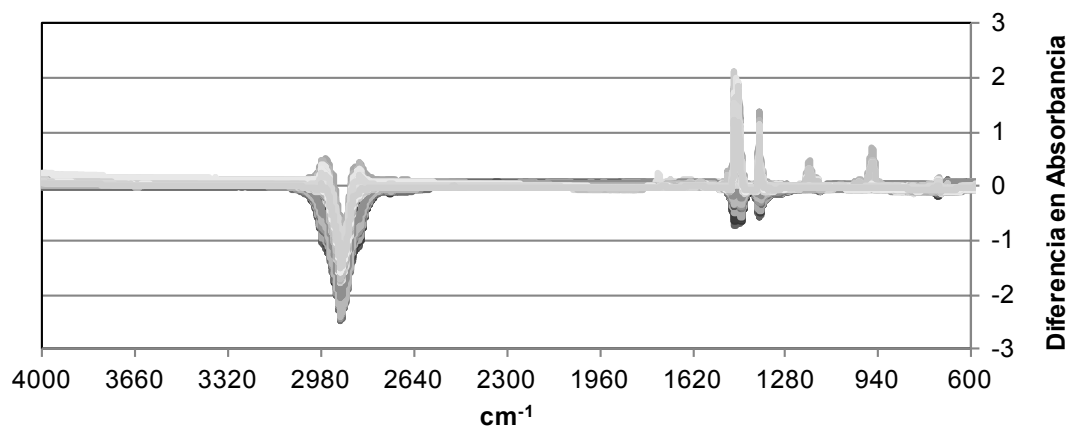
Los modelos obtenidos por la aplicación de Quant+ fueron capaces de predecir los resultados de acidez en más del 60% por los modelos PLS1, en 70% para PLS2, y apenas en 37% al aplicar el modelo por PCR.

En cuanto a la aplicación de los modelos para la determinación de la viscosidad cinemática a 100°C, los modelos realizaron predicciones para todas las muestras sometidas a evaluación.

3. Resultados y discusión

Los espectros por FTIR de las muestras de los aceites de motor fueron registrados en el rango de $(4000-600) \text{ cm}^{-1}$. En la figura 1 se muestran la diferencia en absorbancia con respecto al aceite virgen. Se incluyen los espectros divididos en las regiones en las cuales se observaron cambios significativos.

Figura 1. Diferencia de absorbancias de las muestras con respecto al aceite virgen.



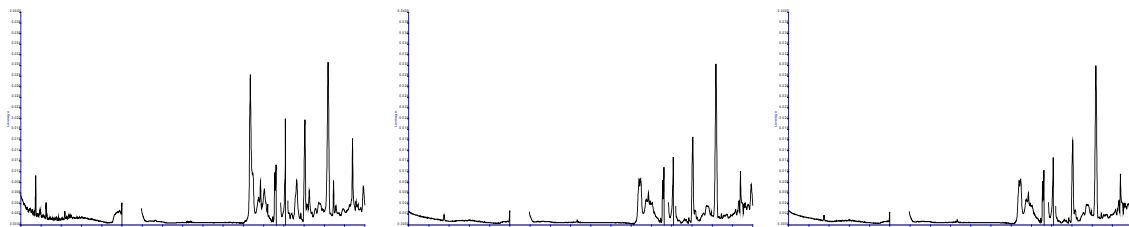
Se realizaron modelos de calibración/ predicción para las regresiones de PCR y PLS en toda la región espectral, así como utilizando distintas regiones espectrales y se validaron los resultados, comparándose con los obtenidos experimentalmente mediante las normas ASTM.

Se utilizaron 20 resultados de muestras para la calibración y el resto para la validación de los métodos.

3.1 Predicción de las propiedades.

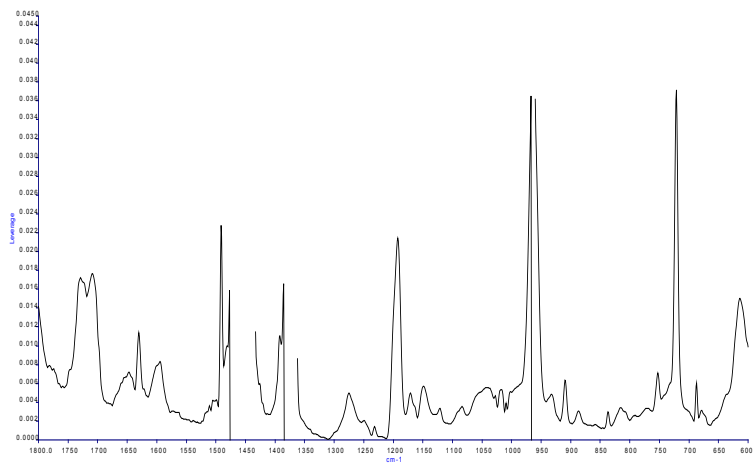
Se realizó la calibración del modelo utilizando toda la región espectral (4000-600) cm^{-1} para modelar los resultados de las dos propiedades Visc y AN, donde la influencia de las variables aparece en las regiones (4000- 3200) cm^{-1} y en la región inferior a 1800 cm^{-1} según se aprecia en la Figura 2 (a), (b) y (c).

Figura 2. Influencia de las variables en los espectros de FTIR para el modelo de calibración por PCR (a), PLS2 (b) y PLS1-1 (c)



Basados en los resultados obtenidos por PCR y por PLS2, se procedió a modelar por PLS1 cada una de las propiedades utilizando los espectros de toda la región espectral y adicionalmente del rango inferior a 1800 cm^{-1} , verificándose que efectivamente el rango espectral en el cual se observa mayor influencia de la variable acidez AN en el espectro se encuentran en esta región (Figura 3), lo que se valida mediante un test Chi cuadrado del análisis espectral por sustracción y por área espectral. En tanto para la variable viscosidad cinemática a 100°C/ acidez el modelo requiere de toda la región espectral.

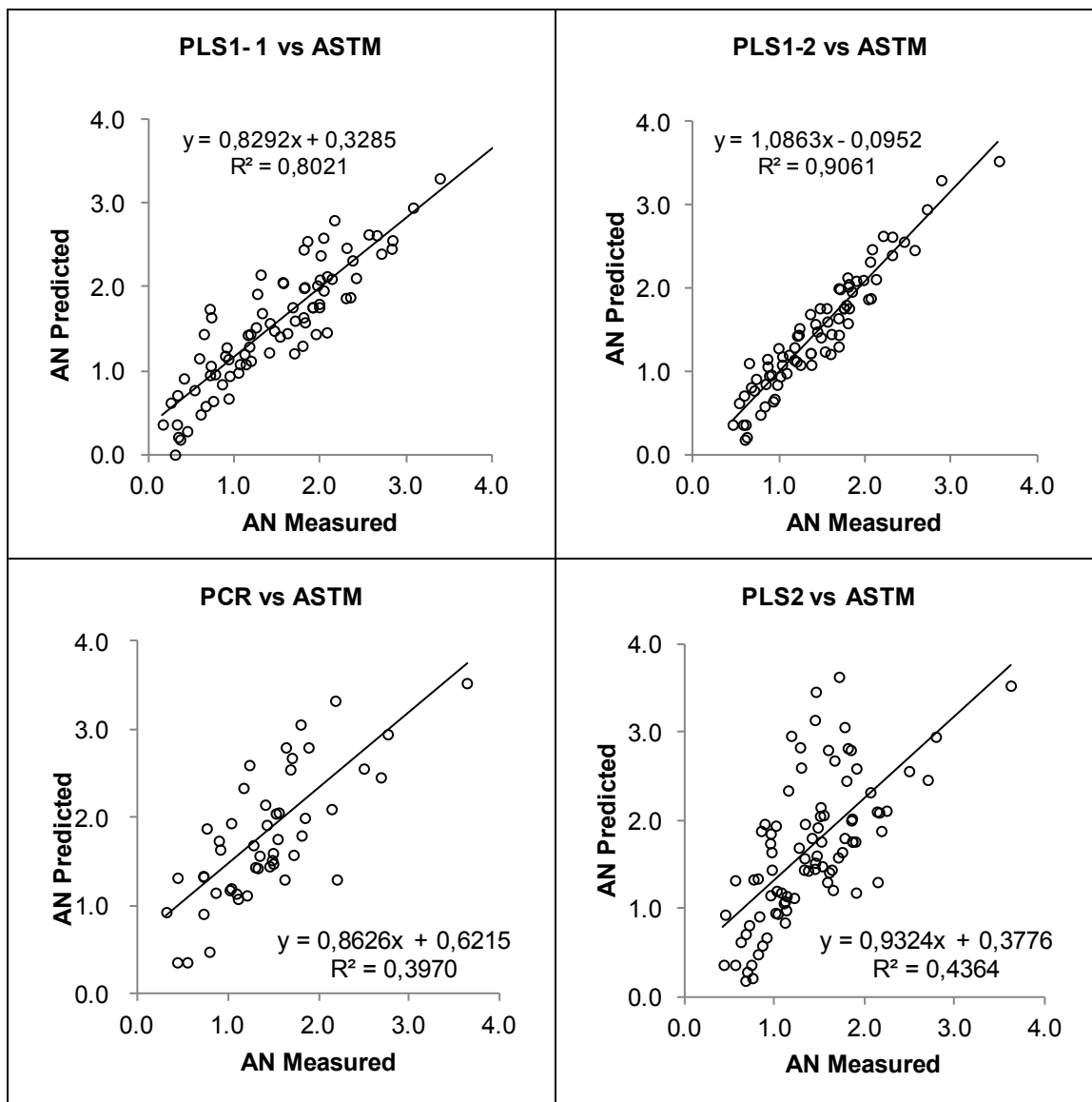
Figura 3. Influencia de las variables en los espectros de FTIR para el modelo de calibración por PLS1-2



3.1.1 Calculo del Número Acido (AN)

Los modelos de predicción obtenidos en la calibración, permitieron estimar los Números de Acidez (AN) y compararlos con los obtenidos por el método tradicional de ASTM D664 según se muestra en la Figura 4.

Figura 4. Valores estimados de Acidez AN por los métodos versus valores determinados por ASTM D664



Los resultados de la correlación de los valores de predicción vs los valores obtenidos por la norma ASTM, sugieren que la regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS), cuando se consideran las dos propiedades/ variables independientes (PLS1), tiene el potencial de predecir los números ácidos en aceites minerales de aviación mediante la espectroscopia de Infrarrojo por Transformadas de Fourier para toda la región espectral de (4000-600) cm^{-1} , y muy especialmente en la región de señales de compuestos sometidos a oxidación inferiores a 1800 cm^{-1} .

Se determinaron los modelos de regresión de Componentes Principales (PCR), y de Mínimos Cuadrados Parciales (PLS) mediante el algoritmo implementado en Spectrum Quant+. Para la acidez se consideraron dos rangos espectrales en el modelo de PLS1 según se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1 Modelos de predicción pro PRC, PLS1 y PLS2 para las dos variables/ propiedades

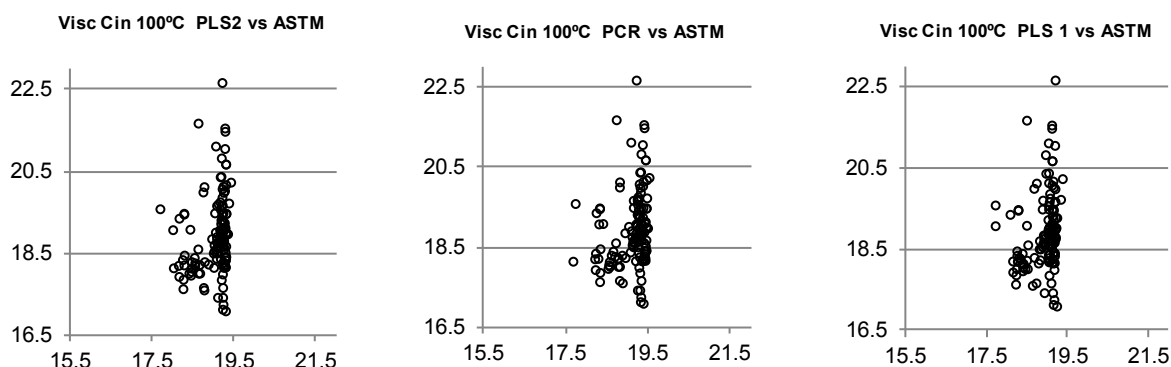
PLS1-1 (AN) 1000-600) cm-1						PLS1-2 (AN) 800-600) cm-1					
LV Number	Correl. Of LV with property	Regression Coefficient	Std. Error of R.C.	t-value	Sig Lev. %	LV Number	Correl. Of LV with property	Regression Coefficient	Std. Error of R.C.	t-value	Sig Lev. %
1	0,43	0,77	0,14	5,00	0,10	1	0,55	0,38	0,40	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	0,68	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) 1000-600) cm-1						PCR (AN) 1000-600) cm-1					
LV Number	Correl. Of LV with property	Regression Coefficient	Std. Error of R.C.	t-value	Sig Lev. %	PC Number:	Correl. 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

3.1.2. Calculo de la viscosidad cinemática a 100°C.

Los resultados obtenidos de las validaciones de los métodos a pesar de que la calibración para la viscosidad incluyendo todas las muestras sometidas a evaluación, (full- Cross) no mostraron correlaciones entre los valores de viscosidad por predicción vs los obtenidos por la norma ASTM. Se atribuye a que la mayoría de los aceites analizados presentaban viscosidades cinemáticas a 100°C dentro de los límites de la repetibilidad/ reproducibilidad del método (error estándar de medición de 0,25 cSt), como se observa en la Figura 5

**Figura 5. Valores de Viscosidad Cinemática estimada por los modelos vs Experimentales
ASTM D445**



4. Conclusiones.

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, demuestran la potencialidad de la espectroscopia infrarroja como técnica de identificación de procesos de degradación térmica, y de oxidación, que no disponen de aditivos antioxidantes requiriendo disponer de espectros en unidades de Absorbancia con un alto número de variables independientes a intervalos de números de onda de al menos 2 cm^{-1} .

Para la estimación de las viscosidades cinemáticas a 100°C , si bien los modelos lograron predecir la viscosidad para 133 muestras bajo estudio, no fue posible validarlas en su totalidad. El 41,35% presentaba una correlación lineal por Mínimos Cuadrados Parciales PLS2, y solo el 25,6% por Regresión de Componentes Principales PCR. La dificultad para validar los resultados 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 disminuye la viscosidad cinemática, en tanto la presencia de agua en suspensión la incrementa, por lo que los valores de predicción pueden presentarse 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 ayuden a la evaluación de lubricantes en motores de aviación en servicio por espectroscopia infrarroja. Se identifica la dificultad del análisis con cada muestra, derivado de la variabilidad de reacciones químicas involucradas y a la carencia de aditivos que puedan asociarse a cada parámetro en regiones infrarojos del espectro.

Referencias

- Adams M J, Romeo M J, & Rawson P (2007). FTIR analysis and monitoring of synthetic aviation engine oils. *Talanta*, 73, 629–634
- Al-Ghoutia M A, (2008). Determination of motor gasoline adulteration using FTIR spectroscopy and multivariate calibration. *Talanta*, 76, 1105–1112.

- Al-Ghoutia, M A. Al-Degs Y S. b, 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. Indicadores de Confiabilidad Propulsores en la Gestión del Mantenimiento. Dpto. Proyectos de Ingeniería Universidad Politécnica Valencia España. Obtenido en junio 2009 en: (mantenimientoplanificado.com) www.klaron.net
- ASTM D 445–03 (2003). Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids and the Calculation of Dynamic Viscosity.
- ASTM D 664– 01(2001). Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration
- ASTM D 7415–09 (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 (FT-IR) Spectrometry.
- ASTM D 7418-07 (2007) Standard Practice for Set-Up and Operation of Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectrometers for In-Service Oil Condition Monitoring
- ASTM D 7624-10 (2010) Standard Test Method for Condition Monitoring of Nitration in In-Service Petroleum and Hydrocarbon-Based Lubricants by Trend Analysis Using Fourier Transform Infrared (FT-IR) 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 (FT-IR) Spectrometry
- ASTM E 1421-99 (2009) Standard Practice for Describing and Measuring Performance of Fourier Transform Mid-Infrared (FT-MIR) Spectrometers: Level Zero and Level One Tests
- ASTM E 1655-05 (2012) Standard Practices for Infrared Multivariate Quantitative Analysis
- ASTM E 2412-10 (2010) Standard Practice for Condition Monitoring of Used Lubricants by Trend Analysis Using Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectrometry
- Departments of the Army, the Navy, and the Air Force. (2008) Washington, DC. Joint Oil Analysis Technical Support Center” (JOAP-TSC)- JOAP-TSC. Wasshington,DC, USA
- Diaby M, Sablier M, Le Negrate M. A, El Fassi, M, Bocquet J. (2009) Understanding carbonaceous deposit formation resulting from engine oil degradation. *Carbon*, 47, 355 –366
- Eng-Poh Ng, Svetlana Mintova. (2011) Quantitative moisture measurements in lubricating oils by FTIR spectroscopy combined with solvent extraction approach. *Microchemical Journal*, 98, 177–185
- Exxon. (2005) Lubricantes y Productos Afines. Línea Básica. “Qualified Products Lists” (QPL) y “Approved Products Lists” (APL). Parte 11, Pág. 293- 299. Duodécima Edición.
- Federal Aviation Administration (FAA). (1993) Aeronautics and Space. Part 43. Maintenance, Preventive, Rebuldind and Alteration. Cap 3. USA.
- 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, 14-22.

- Geladia P, Sethson B, Nyström J, Lillhögad T, Lestander T, Burger J. (2004) Chemometrics in spectroscopy Part 2. Examples. *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
- 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). 7ma revisión.
- 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), Paper ID JAI102110.
- Oil Check Laboratories. The Oil Analysis Report. Obtenido en marzo 2009 en: <http://www.oilcheck.com.au/technical-information/the-oil-analysis-report.html>
- Powell J. R., (1998) Molecular Condition Monitoring in the Commercial World: Objectives and Applications of FT-IR Analysis, Proceedings of the JOAP International Condition Monitoring Conference, p. 186-193.
- Stecki J.S, Kuhnell (1985) Condition Monitoring of Jet Engines (1985) *Journal of the American Society of Lubrication Engineers* .41(8), 485-493
- Teledyne Continental Motors (TCM).(1988) Service Service Information Letter SIL98-9ª 18.
- Teledyne Continental Motors, Aircraft Engine. Service Bulletin. Differential Pressure Test and Boroscope Inspection Procedures for cylinders. Pag 1-14. Obtenido en mayo en: www.tcmlink.com/distributor/servicebulletins.cfm
- Textron Lycoming (1977). Service Instruction N° 1009AQ 17.
- 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), Paper ID JAI103344
- 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.