

## Determinación cuantitativa de antioxidantes fenólicos en un lubricante de refrigeración por espectroscopía infrarroja

### *Quantitative determination of phenolic antioxidant in a refrigeration oil by infrared spectroscopy*

Yumirka Comesaña García<sup>a,\*</sup>, Karelía Aldana Jiménez<sup>a</sup>, Ángel Dago Morales<sup>a</sup>, Belkis Torres Ríos<sup>a</sup>, Rebeca Berea Oropesa<sup>b</sup>, Vivian Artzer Núñez<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Centro de Investigación del Petróleo, Cuba.

<sup>b</sup>Empresa cubana de lubricantes CUBALUB, Cuba

\*E-mail: [yumi@ceinpet.cupet.cu](mailto:yumi@ceinpet.cupet.cu)

### RESUMEN

Algunos aceites lubricantes están compuestos por aditivos antioxidantes fenólicos; garantizar la concentración adecuada de éstos asegura una operación eficiente de la maquinaria y su durabilidad. El objetivo del trabajo fue la determinación de aditivos fenólicos en un lubricante de refrigeración por espectroscopía infrarroja. Se empleó la técnica de celda de paso fijo. Se aplicó el algoritmo de Ley de Beer y se seleccionó el área correspondiente a la vibración de estiramiento O-H de fenoles como parámetro de pico. El modelo de regresión y la validación se desarrollaron en el intervalo de concentraciones de 0.1 a 0.5 % m/m. La evaluación de los parámetros de desempeño: errores en calibración y validación, límites de detección y cuantificación, coeficiente de correlación y error global de concentración, demostró que la metodología desarrollada puede implementarse para el control de calidad de aceites lubricantes que posean aditivos del tipo estudiado.

**Palabras clave:** espectroscopía infrarroja; antioxidante fenólico; calibración; validación

### ABSTRACT

Some lubricating oils are composed of phenolic antioxidant additives; ensuring the proper concentration of these ensures an efficient operation of the machinery and its durability. The objective of the work was the determination of phenolic additives in a refrigeration lubricant by infrared spectroscopy. The fixed-pitch cell technique was used. The Beer's Law algorithm was applied and the area corresponding to the O-H stretching vibration of phenols was selected as peak parameter. The regression model and the validation were developed in the concentration range of 0.1 to 0.5% m/m. The evaluation of performance parameters: errors in calibration and validation, limits of detection and quantification, correlation coefficient and overall concentration error, showed that the methodology developed can be implemented for the quality control of lubricating oils that have additives of the studied type.

**Keywords:** infrared spectroscopy; phenolic antioxidant; calibration; validation

## INTRODUCCIÓN

Obtener un aceite lubricante industrial cuya composición garantice las funciones básicas como el control de fricción y de temperatura, desgaste y corrosión, es una tarea compleja que involucra un cuidadoso balance, tanto de la base lubricante, como de los aditivos que se emplean para su formulación.

Las bases lubricantes pueden clasificarse en sintéticas y minerales. Las primeras se obtienen exclusivamente a través de síntesis química mientras que las segundas resultan de procesos de tratamiento que se realizan a fracciones obtenidas del proceso de destilación del petróleo. Con la finalidad de mejorar sus propiedades, acorde a su funcionalidad, los aceites básicos se aditivan convenientemente para producir: aceites hidráulicos, transformadores, compresores, entre otros (Contreras, 2007; Obast et al. 2014).

Específicamente, el tipo de aceite lubricante que se utiliza en los sistemas de refrigeración, además de lubricar las partes móviles del compresor debe cumplir requerimientos especiales tales como: enfriar el sistema, sellar el gas comprimido entre los lados de succión y descarga y amortiguar los ruidos generados por las piezas en movimiento dentro del compresor. Estos requisitos le permiten realizar su función sin importar los efectos de interacción con el refrigerante, los materiales aislantes utilizados en los compresores, las impurezas y las amplias variaciones de temperatura a las que frecuentemente son expuestos (Oro, 2001; Mainali y Higging, 2015).

Entre los aditivos que se emplean para formular estos lubricantes, se encuentran los de tipo fenol, los cuales previenen la formación de ácidos, barniz, lodos e incrementos de viscosidad derivados del proceso de oxidación. Estos antioxidantes se caracterizan por su capacidad de destruir los radicales libres (rompedor cadenas) e iniciar la reacción en cadena de auto oxidación. Garantizar la concentración adecuada de este constituyente en el producto final resulta de vital importancia para asegurar una operación eficiente de la maquinaria y la durabilidad del equipo (Higging, 2011; Canaza, 2009). Entre los métodos analíticos que pueden emplearse para estos fines se encuentra la espectroscopia infrarroja de rango medio con transformada de Fourier (Maguirre, 2010; Gómez, 2013; ASTM D 2144-07, 2013; ASTM D 2688-07, 2013). Esta técnica de análisis instrumental, constituye una herramienta sencilla, rápida, selectiva y con alta sensibilidad para la cuantificación de estos compuestos. El método se fundamenta en la medición de la intensidad o el área de la banda correspondiente a la vibración de estiramiento del enlace O-H de fenoles. Sobre la base de un modelo de regresión previamente desarrollado y validado, es posible precisar la concentración real del aditivo en el producto final (ASTM E 168-06, 2016; ASTM E 1252-98, 2013). El objetivo del presente trabajo fue la determinación de aditivos antioxidantes fenólicos en lubricantes de refrigeración por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### *Preparación de las muestras de calibración*

La composición del lubricante que se estudió fue la siguiente: 0.3 % m/m del aditivo antioxidante RC 7110, 0.3 % del aditivo depresor del punto de fluidez L 0 33838, 12 % m/m del aceite transformador y 87.4 % m/m del aceite SAE 30.

Inicialmente se preparó una mezcla de los compuestos cuyas concentraciones no varían en el sistema: aditivo L 0 33838 y aceites transformador y SAE 30. La concentración del aditivo RC 7110 varió en el intervalo de 0.1 a 0.5 % m/m (tabla 1). En la preparación de los estándares de

calibración se pesó la concentración establecida del aditivo objeto de estudio, se adicionó la mezcla confeccionada hasta obtener 100 mg de masa total y luego se homogenizó.

**Tabla 1.** Datos de las muestras de calibración.

Estándares	c <sub>RC 7110</sub> (% m/m)
St 1	0.1011
St 2	0.2066
St 3	0.2508
St 4	0.3040
St 5	0.3497
St 6	0.4025
St 7	0.5042

### *Registro de los datos espectrales*

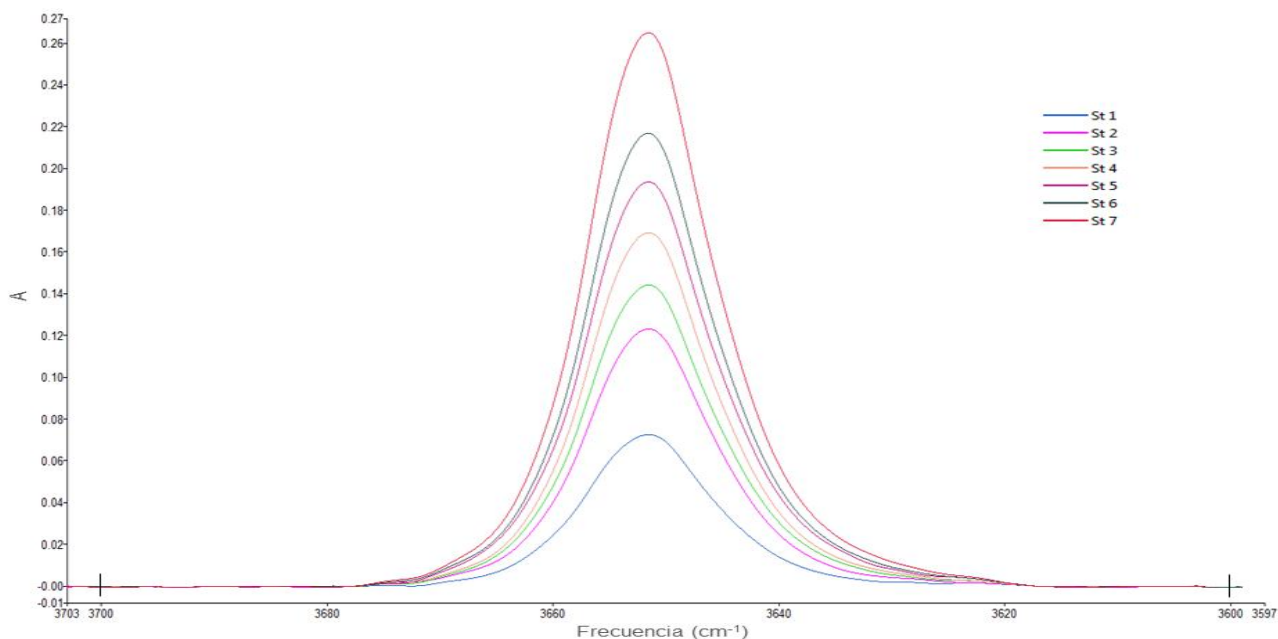
Los espectros infrarrojos se obtuvieron mediante la técnica de celdas de paso fijo con ventanas de Selenuro de Zinc de 0.5 mm en las condiciones experimentales reportadas en la tabla 2 (ASTM E 1252-98, 2013). Se empleó un espectrómetro FT-MIR modelo Frontier, de la firma Pelkin Elmer. El procesamiento de los datos se realizó con el software Spectrum (PerkinElmer Spectrum, 2015).

**Tabla 2.** Datos del registro de los espectros infrarrojos.

Opciones de configuración	Condiciones experimentales
Modo fotométrico	Absorbancia
Intervalo de frecuencia	4000 a 300 cm <sup>-1</sup>
Resolución	4 cm <sup>-1</sup>
Número de barridos	16
Porta muestra	Celda fija con ventanas de ZnSe 0.5 mm

### *Modelo de calibración*

El procesamiento de los espectros se realizó con el software Spectrum Quant (PerkinElmer Spectrum Quant, 2015). Se sustrajo el espectro del blanco del resto de los estándares de calibración, de modo que los cálculos posteriores se realizaron a partir de las diferencias. Se seleccionó el algoritmo de Ley de Beer y se utilizó el área correspondiente a la vibración de estiramiento O-H de fenoles como parámetro de pico. La medición de la misma se efectuó a partir de valores establecidos de las bases de la banda: 3700 cm<sup>-1</sup>(base 1) y 3600 cm<sup>-1</sup> (base 2). En la figura 1 se muestra gráficamente el intervalo de integración utilizado. El ajuste de los puntos se realizó con un polinomio de grado 1. No se realizaron procesamientos adicionales a los datos espectrales (Danzer, 2004; Olivieri, 2014; Rio y Bosqué, 2008).



**Figura 1.** Espectros infrarrojos de los estándares de calibración. Área de integración.

Para efectuar la evaluación del desempeño del modelo en la etapa de calibración se consideró el coeficiente de correlación ( $r$ ), el error estándar en calibración (RMSEC) y los gráficos de áreas vs concentración teórica, concentración teórica vs concentración estimada por el modelo y concentración teórica vs concentración residual. Además, se calcularon los límites de detección (LOD) y de cuantificación (LOQ) a partir de 10 medidas del blanco (Thompson, 2006; Miller, 2010; Olivieri y Rivas, 2011, Olivieri, 2017).

### *Validación del modelo*

La validación del modelo se realizó a los niveles de concentración 0.2 y 0.3 % m/m (tabla 3). Las muestras se prepararon por triplicado en ambos casos. Los procedimientos utilizados en la preparación de las muestras, condiciones de registro de los espectros infrarrojos y procesamiento, se realizaron acorde a lo descrito en los Materiales y Métodos. Las concentraciones estimadas del aditivo antioxidante se obtuvieron al aplicar el modelo de calibración (Olivieri y Rivas, 2011, Olivieri, 2017; Magnusson y Örnemark, 2016).

**Tabla 3.** Datos de las muestras de validación.

Estándares	$C_{RC\ 7110}$ (% m/m)
St 0.2-1	0.2007
St 0.2-2	0.2003
St 0.2-3	0.2004
St 0.3-1	0.3005
St 0.3-2	0.3010
St 0.3-3	0.3006

Para efectuar la evaluación del desempeño del modelo en la etapa de validación se consideraron los residuales del modelo y el error estándar en validación RMSEV. Además se calculó el error asociado a las concentraciones estimadas para los niveles antes mencionados (desviación estándar

del error global en la concentración) y se reportó como límite de confianza de acuerdo a:  $x_0 \pm t(n-2) * S_{x_0}$  (Thompson, 2006; Miller, 2010).

dónde:  $S_{x_0}$  es la desviación estándar del error global en la concentración,  $x_0$  es el promedio de las concentraciones para cada nivel y  $t_{n-2}$  es el valor  $t$  que se obtiene para un límite de confianza correspondiente al nivel del 95 % y  $n-2$  grados de libertad.

### *Estadísticos utilizados en la evaluación de los resultados*

1. Raíz cuadrada del error medio de calibración (RMSEC).

$$RMSEC = \sqrt{\frac{\sum_i (x_i - x_{est})^2}{n}} \quad (1)$$

dónde:  $x_i$  son las concentraciones de referencia,  $x_{est}$  son las concentraciones calculadas a partir del modelo y  $n$  el número de muestras utilizadas en la calibración.

2. Coeficiente de correlación ( $r$ ).

$$r = \frac{\sum_i \{(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})\}}{[\sum_i (x_i - \bar{x})^2][\sum_i (y_i - \bar{y})^2]} \quad (2)$$

dónde:  $\bar{x}$  es la media de  $x_i$ ,  $y_i$  son las áreas utilizadas en la regresión y  $\bar{y}$  la media de  $y_i$ .

3. Raíz cuadrada del error medio de predicción en validación (RMSEV).

$$RMSEV = \sqrt{\frac{\sum_i (x_i - x_{est})^2}{n}} \quad (3)$$

dónde:  $n$  es el número de muestras utilizadas en la validación.

4. Desviación estándar de los errores aleatorios en la dirección  $y$  ( $S_{y/x}$ ).

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{n - 2}} \quad (4)$$

dónde:  $y_i$  son las áreas utilizadas para obtener la recta de calibración y  $\hat{y}_i$  son las áreas obtenidas al evaluar  $x_i$  en la ecuación de la recta de calibración.

5. Desviación estándar del error global en la concentración ( $S_{x_0}$ ).

$$S_{x_o} = \frac{S_{y/x}}{b} \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{(y_o - \bar{y})^2}{b^2 \sum_i (x_i - \bar{x})^2}} \quad (5)$$

dónde:  $m$  es el número de réplicas,  $n$  es número de muestras utilizadas en calibración y  $y_o$  es el promedio de las áreas para las  $m$  réplicas.

6. Límite de detección (LOD).

$$A_{LOD} = \bar{A}_b + 3S_{A_b} \quad (6)$$

dónde:  $A_{LOD}$  es el área en el límite de detección,  $\bar{A}_b$  es la media de las áreas de 10 medidas repetidas del blanco y  $S_{A_b}$  es la desviación estándar de las 10 medidas.

La concentración correspondiente al límite de detección se calcula interpolando  $A_{LOD}$  en la recta de regresión.

7. Límite de cuantificación (LOQ)

$$A_{LOQ} = \bar{A}_b + 10S_{A_b} \quad (7)$$

dónde:  $A_{LOQ}$  es el área en el límite de cuantificación.

La concentración correspondiente al límite de cuantificación se calcula interpolando  $A_{LOQ}$  en la recta de regresión.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### *Proceso de calibración*

En la tabla 4 se presentan los resultados de los parámetros considerados para describir y evaluar el modelo de calibración desarrollado. La ecuación de la recta de regresión calculada fue:

$$y = 0.0503 + 9.0875c$$

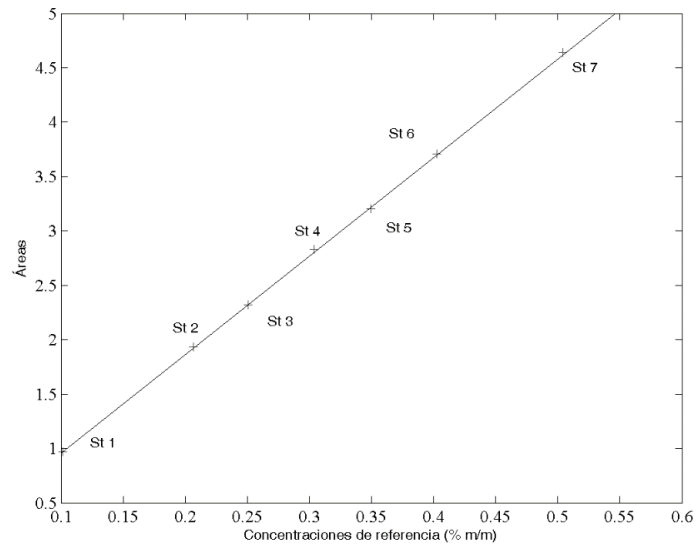
**Tabla 4.** Parámetros que describen el modelo de calibración desarrollado.

Parámetros	Valor (% m/m)
Coefficiente de correlación	0.9999*
Intercepto	0.0503
Pendiente	9.0875
Error medio de calibración	0.0020
Límite de detección	0.0140
Límite de cuantificación	0.0157

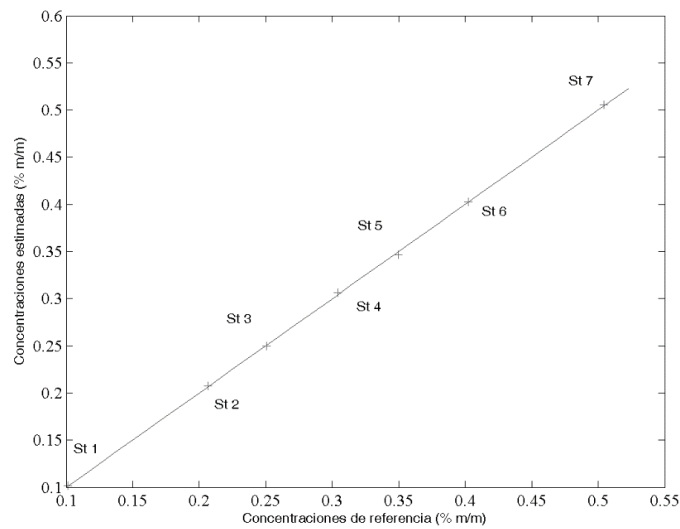
\* adimensional.

Desde el punto de vista gráfico es posible evaluar el comportamiento del modelo conjuntamente con los parámetros descritos en la tabla 3. Se evidenció que existe una buena correlación lineal entre las áreas calculadas y las concentraciones referencia (figura 2), lo cual se refleja en el coeficiente de correlación obtenido: 0.9999. Se observó un adecuado ajuste entre las concentraciones estimadas por el modelo de regresión y las concentraciones de referencia (figura

3). Las mayores diferencias entre ellas se hallan en el lugar de las centésimas lo cual se considera un resultado conforme para el fin previsto: los residuales del modelo se encuentran homogéneamente distribuidos entre  $\pm 10^{-3}$  % m/m (tabla 5) (Miller, 2010).



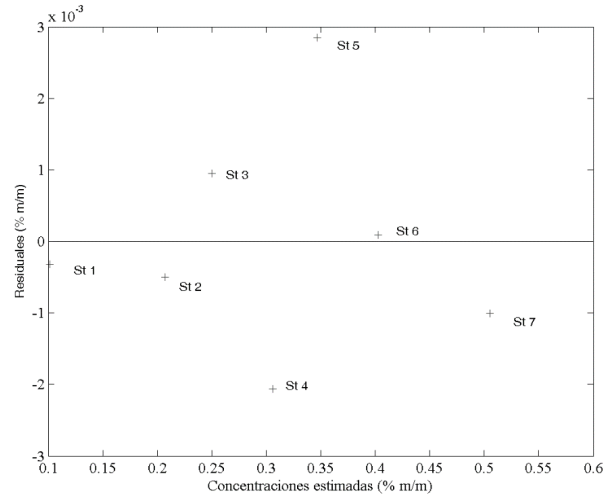
**Figura 2.** Modelo de calibración: concentraciones de referencia vs áreas de pico.



**Figura 3.** Resultado de concentraciones de referencia vs concentraciones estimadas.

**Tabla 5.** Resultados de la etapa de calibración del modelo desarrollado:  $c_{\text{Referencia}}$ , áreas,  $c_{\text{estimada}}$ , y residuales.

Estándares	$c_{\text{Referencia}}$ (% m/m)	Áreas	$c_{\text{estimada}}$ (% m/m)	Residuales (% m/m)
St 1	0.1011	0.9719	0,1014	-0,0003
St 2	0.2066	1.9323	0,2071	-0,0005
St 3	0.2508	2.3208	0,2499	0,0009
St 4	0.3040	2.8316	0,3061	-0,0021
St 5	0.3497	3.2023	0,3468	0,0029
St 6	0.4025	3.7072	0,4024	0.0001
St 7	0.5042	4.6413	0,5052	-0,0010



**Figura 4.** Concentraciones estimadas vs residuales del modelo.

**Proceso de validación**

Los resultados obtenidos en la etapa de validación se refieren en la tabla 6. Los errores entre las concentraciones estimadas y las de referencia están en el lugar de las centésimas, al igual que en la etapa de calibración, lo cual se consideró satisfactorio. El error medio de validación que se obtuvo fue de 0.007 % m/m que, comparado con el error medio de calibración, nos permite concluir que el modelo de regresión desarrollado no presentó sobreajustes (Thompson, 2006; Miller, 2010; Magnusson y Örnemark, 2016).

Los resultados del error global de la concentración fueron de 0.0013 % m/m y 0.0014 % m/m para los niveles de concentración 0.2 y 0.3 % m/m, respectivamente. Los límites de confianza calculados estuvieron en:  $0.1957 \pm 0.0034$  % m/m y  $0.2915 \pm 0.0037$  % m/m.



**Tabla 6.** Resultados de la etapa de validación del modelo desarrollado:  $c_{\text{Referencia}}$ , áreas,  $c_{\text{estimada}}$ , y residuales.

Estándares	$c_{\text{Referencia}}$ (% m/m)	Áreas	$c_{\text{estimada}}$ (% m/m)	Residuales (% m/m)
St 0.2-1	0.2007	1.8436	0.1973	0.0034
St 0.2-2	0.2003	1.8206	0.1948	0.0055
St 0.2-3	0.2004	1.8215	0.1949	0.0055
St 0.3-1	0.3005	2.6941	0.2909	0.0082
St 0.3-2	0.3010	2.6977	0.2913	0.0097
St 0.3-3	0.3006	2.7063	0.2922	0.0084

## CONCLUSIONES

Se desarrolló un modelo de regresión para cuantificar la concentración de aditivos antioxidantes fenólicos en un lubricante de refrigeración por espectroscopia infrarroja. Los parámetros empleados para evaluar el desempeño del modelo en las etapas de calibración y validación se consideraron adecuados para el uso previsto. La metodología desarrollada puede implementarse para el control de calidad de aceites lubricantes que posean aditivos del tipo estudiado

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Contreras-Espinosa J. J. (2007). La lubricación en la industria y el transporte. (Tesis de Ingeniería Mecánico-electricista). Universidad Autónoma de México.

Obast A. U., Udeagbara S. G., Anassiobi O. J. (2014). Effects of Aditives on the Performance on engine oil. *International Journal of Engineering and Technology Research*, 2(9), 1-11

Oro C. (2001). Evaluación de las propiedades antidesgaste en los aceites de refrigeración. *Aplicaciones industriales, Energética.*, XXII, (4), 69-72.

Oro, C. (2001). Caracterización de los aceites de refrigeración utilizados en motocompresores herméticos que trabajan con el gas refrigerante LB-12. *Aplicaciones industriales, energética.* 2001, XXII (4), 63-68.

Mainali D., HIGGING F. (2015). Determination of phenolic antioxidant DBPC and DBP Levels in Electrical Insulating Oils Agilent 5500, 4500, and Cary 630 FTIR Spectrometers. Nota de aplicación, Agilent Technologies Inc.

Higging, F. (2011). Onside Additive Depletion Monitoring in turbine oils by FTIR Spectroscopy. Nota de aplicación, Agilent Technologies Inc.

Canaza-Ticona G. S. (2009). Interpretación de los análisis de lubricantes usados en maquinarias. (Tesis de Licenciatura en Química). Universidad Nacional de Ingeniería, Lima-Perú.

Maguirre E. (2010). Monitoring of Lubricant Degradation with RUER and MPC. (Tesis de Maestría). Linköping University, Institute of Technology.

Gómez-Estrada A. (2013). Contribución al desarrollo y mejora para la cuantificación de la degradación en aceites lubricantes usados de MCTA a través de la técnica de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier. (Tesis Doctoral). Universidad Politécnica de Valencia.

ASTM D 2144-07 (2013): Standard Practice for Examination of Electrical Insulating Oils by infrared Absorption.

ASTM D 2668-07 (2013): Standard Test Method for 2,6-Di-tert-butyl-p-Cresol and 2,6-di-tert-butylphenol in Electrical Insulating Oil by Infrared Absorption.

ASTM E 168-06 (2016): Standard practices for general techniques of infrared quantitative analysis.

ASTM E 1252-98 (2013): Standard Practice for General Techniques for Obtaining Infrared Spectra for Qualitative Analysis.

PerkinElmer Spectrum, version 10.4.4.449, copyright 2015, PerkinElmer, Inc.

PerkinElmer Spectrum Quant version 10.4.4.449, copyright 2015, PerkinElmer, Inc.

Danzer K. (2004). Guidelines for calibration in analytical. Parte 2. Pure and Appl. Chem, 76 (4), 1215-1225.

Olivieri A. C. (2014). Recientes desarrollos en calibración analítica empleando datos instrumentales multi-vía. Anale. Acad. de Cs., Fís. y Nat, 66, 5-21.

Rio J., Bosqué, R. (2008). Calibración lineal. Universitat Rovina i Virgili. PI. Imperial tarraco 1, 43005 Tarragona, Comunicación personal.

Thompson M. (2006). Uncertainties for Calibration in Concentrations Estimated from Calibrations Experiments. Amc Technical Brief.

Miller J. N., Miller J. C. (2010). Multivariate analysis Chapter 8. In: Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry (pp. 221-250). England: Prentice Hall, Pearson Education Limited.

Olivieri A. C., Rivas G. A. (2011). La química analítica del siglo XXI. Asociación Ciencia Hoy, 27(124), 51-56. Recuperado de <https://es.scribd.com/document/355044602/QuímicaAnalítica>.

OLIVIERI A. C. (2017). Regresión lineal en química analítica. Departamento de química analítica. Facultad de Ciencias Biomédicas y Farmacéuticas. Universidad Nacional de Rosario. Argentina, Comunicación personal.

Magnusson B., Örnemark, U. (eds.). (2016). Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics, ISBN 978-91-87461-59-0.