

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 793 004**

51 Int. Cl.:

G01N 21/3577 (2014.01)

G01N 33/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.07.2016 PCT/EP2016/067743**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.02.2017 WO17017082**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.07.2016 E 16750657 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.05.2020 EP 3329252**

54 Título: **Procedimiento de determinación en línea de un índice de basicidad de un cuerpo líquido y uso de este procedimiento para un lubricante**

30 Prioridad:

27.07.2015 FR 1557138

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

12.11.2020

73 Titular/es:

**WIKA TECH S.A.S. (100.0%)
17 Rue du Lac Saint André, Savoie Technolac
73370 Le Bourget-du-Lac, FR**

72 Inventor/es:

**ADJALI, MUSTAPHA;
JUSTON, RAPHAEL y
CHAUDOREILLE, FRANÇOIS**

74 Agente/Representante:

SALVÀ FERRER, Joan

ES 2 793 004 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de determinación en línea de un índice de basicidad de un cuerpo líquido y uso de este procedimiento para un lubricante

5

[0001] La presente invención se refiere a un procedimiento de determinación en línea de un índice de basicidad de un cuerpo líquido, en particular un lubricante. La presente invención encuentra una aplicación especial para la determinación de la basicidad de un lubricante que circula en un equipo, tal como un motor de barco.

10 **[0002]**

En el campo de los motores de combustión interna usados en los barcos de comercio, se sabe que conviene seguir la situación de un motor analizando un lubricante que circula en ese motor. Dicho análisis permite detectar fenómenos de desgaste o de corrosión que tienen tendencia a producirse en un motor. En el pasado, el funcionamiento de los motores se estabilizaba relativamente y bastaba con controlar la calidad de un lubricante de forma puntual, durante las escalas, para anticipar las operaciones de mantenimiento que se deben realizar. En la actualidad, los motores son cada vez más elaborados y sensibles a los fenómenos de desgaste o de corrosión, de manera que los análisis deben realizarse en el mar, en particular para seguir el índice de basicidad o BN (del inglés «Base Number») del aceite de motor. Esto obliga a formar al personal y a embarcar un material elaborado, cuyo funcionamiento es relativamente difícil de controlar, incluso por un tripulante formado. Además, aumenta la carga de trabajo del personal.

20

[0003] En este marco, a partir del artículo «A low cost mid-infrared sensor for on line contamination monitoring of lubricating oils in marine engines» de Ben Mohammadi y col. (Optical Sensing and Detection Conference - Bruselas - 12-15/4/2010) se sabe prever un sistema de análisis del TBN (o «Total Base Number») que corresponde al índice de basicidad total, por medio de un sensor en el que se dispone una muestra del lubricante para estudiar. El material usado es elaborado y su manipulación es compleja, hasta el punto de que difícilmente podría embarcarse en un barco. Además, este enfoque requiere, por parte del usuario, un buen conocimiento de los fenómenos medidos, hasta el punto de que no está forzosamente al alcance de un tripulante. Este material usa un modelo que está adaptado a un solo tipo de aceite. Por tanto, se hace muy difícil integrarlo en un proceso en el que los líquidos usados están en cambio permanente.

30

[0004] El documento WO-A-03/073075 describe un procedimiento de análisis de la basicidad de un lubricante en el curso del cual se compara una medida, efectuada en una muestra de un lubricante para su control, con medidas efectuadas en muestras de referencia. El procedimiento contemplado en este documento se basa en el uso de la absorbancia del lubricante que es relativamente poco precisa dado que es sensible al ruido de las informaciones recogidas. De hecho, se incurre en el riesgo de que los valores erráticos o de «ruido» sean considerados como igual de pertinentes que los valores significativos medidos. Esta técnica obliga a hacer una «puesta a cero» antes de cada medida, lo que es restrictivo y genera una pérdida de tiempo. Además, es necesario proceder a la limpieza del sensor después de cada medida ya que un residuo de la muestra precedente alteraría la medida en curso. Finalmente, el modelo obtenido con este procedimiento es válido para un umbral de tipo de lubricante y depende acusadamente de la precisión de lectura de la absorbancia.

40

[0005] A partir del documento WO-A-2013/186338 se sabe también determinar un índice de basicidad global de un lubricante por un análisis FTIR de un espectro de absorción. Este procedimiento es complejo de implementar.

45 **[0006]**

De forma general, se plantean problemas comparables cuando conviene determinar el índice de basicidad de un cuerpo líquido.

[0007] A la resolución de estos inconvenientes se refiere más en particular la invención al proponer un nuevo procedimiento de determinación de un índice de basicidad de un cuerpo líquido que es fiable y menos dependiente del ruido en los datos recogidos, a la vez que fácil de implementar para un operador.

50

[0008] Para este fin, la invención se refiere a un procedimiento de determinación en línea de un índice de basicidad de un cuerpo líquido, para su caracterización, en particular un lubricante, por espectroscopia media de infrarrojo, en el que se implementa al menos una etapa a que consiste en detectar la intensidad de una señal de infrarrojo que pasa a través de una muestra del cuerpo líquido para su caracterización. De acuerdo con la invención, este procedimiento comprende asimismo al menos etapas suplementarias que consisten en:

55

b) con posterioridad a la etapa a, calcular el valor de transmitancia de ondas de infrarrojo a través de la muestra para p números de onda, con p un número entero superior o igual a dos;

60

c) expresar el índice de basicidad del cuerpo líquido para su caracterización en la forma

$$BN = Tr.M_{(px1)}+R$$

en la que:

65

BN es el índice de basicidad del lubricante para su caracterización,
 Tr es un conjunto de valores de transmitancia calculados en la etapa b
 $M_{(px1)}$ es un conjunto de datos del modelo que contiene coeficientes determinados a partir de valores de índice de basicidad medidos y de valores de transmitancia medidos para cuerpos líquidos de referencia,
 5 R es un residuo del modelo, determinado a partir de los valores medidos de índice de basicidad y de transmitancia.

[0009] Gracias a la invención, el índice de basicidad puede calcularse automáticamente en la etapa c basándose en los valores de transmitancia detectados en la etapa b y en el modelo establecido previamente, sin que el usuario tenga que consultar tablas de datos difíciles de leer y que pueden llevarle a cometer errores de interpretación. En particular, las etapas b y c pueden ser automatizadas, lo que permite plantear la implementación del procedimiento de la invención a bordo de un barco, bajo el único control de un tripulante. La invención puede implementarse asimismo para determinar el índice de basicidad de otro líquido usado en otras circunstancias.

[0010] Según aspectos ventajosos, pero no obligatorios de la invención, dicho procedimiento puede incorporar una o varias de las características siguientes, tomadas en cualquier combinación técnicamente admisible:

- Durante la etapa b), el valor de transmitancia para cada número de onda se calcula como la relación entre la intensidad de la señal de infrarrojo que pasa a través de la muestra y la intensidad en vacío de la señal.
- Como variante, la etapa b) comprende etapas elementales b1) y b2) que consisten para b1) en calcular, para cada número de onda, la relación entre la intensidad de la señal de infrarrojo que pasa a través de la muestra y la intensidad en vacío de la señal, y para b2) en calcular el valor de transmitancia en la forma de un valor corregido de la relación calculada en la etapa b1). En este caso puede preverse que, durante la etapa elemental b2), el valor de la relación se corrige por filtrado y/o retirada de una línea de base.
- El valor de transmitancia comprende una matriz unidireccional con una línea y p columnas y el conjunto de datos del modelo es una matriz unidireccional con p líneas y una columna.
- El procedimiento comprende etapas previas, implementadas para la determinación del modelo y que consisten en:

- α1) detectar la intensidad $I_0(N)$ de una señal de infrarrojo, para los p números de onda, en el vacío,
- α2) detectar la intensidad $I(N)$ de una señal de infrarrojo, para los p números de onda, en n muestras, cada una representativa de un cuerpo líquido de referencia;
- α3) calcular la transmitancia de cada cuerpo líquido de referencia como un conjunto de valores definidos, para cada número de onda, como la relación entre la intensidad detectada en la etapa α2 y la intensidad detectada en la etapa α1;
- α4) crear un primer conjunto de datos de referencia que comprenden los valores de transmitancia calculados en la etapa α3 para las n muestras y para los p números de onda;
- α5) medir el índice de basicidad de cada cuerpo líquido de referencia;
- α6) crear un segundo conjunto de datos de referencia que comprenden los n valores de índice de basicidad medidos en la etapa α5; y
- α7) determinar por cálculo el conjunto de datos y el residuo del modelo, sobre la base de los conjuntos primero y segundo de datos de referencia.

- Durante la etapa α3), la transmitancia de cada cuerpo líquido de referencia se calcula como un conjunto de valores definidos, para cada número de onda, como la relación entre la intensidad detectada en la etapa α2) y la intensidad detectada en la etapa α1).
- Como variante, la etapa α3) comprende etapas elementales α31) y α32) que consisten para α31) en calcular, para cada número de ondas, la relación entre la intensidad detectada en la etapa α2) y la intensidad detectada en la etapa α1), y para α32) en calcular el valor de transmitancia en la forma de un valor corregido de la relación calculada en la etapa α31), preferentemente por filtrado y/o retirada de una línea de base.
- El primer conjunto de datos de referencia es una matriz bidimensional con n líneas y p columnas, comprendiendo cada línea valores de transmitancia calculados en la etapa α3 para un cuerpo líquido de referencia y p números de onda y comprendiendo cada columna valores de transmitancia calculados para un número de onda y los n cuerpos líquidos de referencia, mientras que el segundo conjunto de datos de referencia es una matriz unidireccional con n líneas y una columna.
- El procedimiento comprende etapas previas suplementarias, implementadas en el curso de la etapa α7 para la determinación del modelo y que consisten en:

- β1) definir un primer conjunto de datos de cálculo que es una imagen del primer conjunto de datos de referencia;
- β2) definir un segundo conjunto de datos de cálculo que es una imagen del segundo conjunto de datos de referencia;
- β3) definir una primera variable dependiente del primer conjunto de datos de cálculo según la relación: $T = X.W$

en el que T es la primera variable,
 X es el primer conjunto de datos de cálculo,
 W es un primer coeficiente de ponderación,

β4) definir una segunda variable dependiente del segundo conjunto de datos de cálculo según la relación: $C = Y.U$

en la que C es la segunda variable,
 Y es el segundo conjunto de datos de cálculo,
 U es un segundo coeficiente de ponderación, y

β5) calcular de forma iterativa, los valores de los dos coeficientes de ponderación, maximizando la covarianza de las variables primera y segunda.

10 - El procedimiento comprende etapas previas suplementarias implementadas en el curso de la etapa α7 para la determinación del modelo y que consisten en:

β6) aplicar, para cada paso iterativo, una regresión lineal del primer conjunto de datos de cálculo en la primera variable;

15 β7) aplicar, para cada paso iterativo, una regresión lineal del segundo conjunto de datos de cálculo en la primera variable;

β8) calcular, para cada paso iterativo, un valor estimado del primer conjunto de datos de cálculo, aplicando una transpuesta de una pendiente de la regresión lineal, determinada en este paso, para la primera variable calculada en este paso.

20 β9) calcular, para cada paso iterativo, un valor real del primer conjunto de datos de cálculo, restando el valor estimado calculado en la etapa β8 de un valor real de este primer conjunto de datos de cálculo calculado en el paso iterativo anterior.

β10) calcular, para cada paso iterativo de la etapa β5, un valor estimado del segundo conjunto de datos de cálculo, aplicando una transpuesta de una pendiente de la regresión lineal, determinada en este paso, para la primera variable calculada en este paso.

25 β11) calcular, para cada paso iterativo, un valor real del segundo conjunto de datos de cálculo, restando el valor estimado calculada en la etapa β10 de un valor real de este segundo conjunto de datos de cálculo calculada en el paso iterativo anterior.

30 - Las etapas β5 a β11 se repiten hasta que el valor del segundo conjunto de datos se convierta en inferior a un valor de umbral predeterminado

- La primera variable es una matriz bidimensional con n líneas y p columnas, la segunda variable es una matriz unidireccional con n líneas y una columna, el primer coeficiente de ponderación es una matriz bidimensional con p líneas y p columnas, el segundo coeficiente de ponderación es un número, mientras que, para cada paso iterativo, los

35 coeficientes de ponderación se calculan según las ecuaciones:

$$W_k = {}^t X_{k-1} Y_{k-1} {}^t Y_{k-1} X_{k-1}$$

$$U_k = {}^t Y_{k-1} X_{k-1} {}^t X_{k-1} Y_{k-1}$$

40 en las que el índice k aplicado a una matriz indica el valor de esta matriz en el paso de iteración k, que la regresión lineal de la etapa β6 se efectúa sobre la base de una ecuación de tipo:

$$X_{k-1} = T_k {}^t p_k + X_{k_k}$$

45 en la que p_k es una matriz de coeficientes de regresión determinada por el procedimiento de los mínimos cuadrados y que se expresa en la forma:

$$p_k = \frac{{}^t X_{k-1} T_k}{{}^t T_k T_k}$$

50 que la regresión lineal de la etapa β7 se efectúa sobre la base de una ecuación de tipo:

$$Y_{k-1} = T_k {}^t q_k + Y_{k_k}$$

55 en la que q_k es una matriz de coeficientes de regresión determinada por el procedimiento de los mínimos cuadrados y que se expresa en la forma:

$$q_k = \frac{{}^t Y_{k-1} T_k}{{}^t T_k T_k}$$

- El procedimiento comprende etapas previas suplementarias γ_1 y γ_2 , implementadas para la determinación del modelo y que consisten en expresar el segundo conjunto de datos de referencia en función de la primera variable según la relación:

$$Y^0 = \sum_1^K W_k^t q_k + Y_K$$

5

en la que K es el número de iteraciones de la etapa β_5), k es un número entero entre 1 y K, T_k es la primera variable en el rango de iteración k,

$^t q_k$ es la transpuesta de la pendiente de regresión lineal usada en la etapa β_{10} ,

10 Y_K es el segundo conjunto de datos de cálculo en el rango de iteración K, y determinar el conjunto de datos del

modelo y el residuo como respectivamente iguales a $M_{(p \times 1)} = \sum_1^K W_k^t q_k$ y $R = Y_K$, en la que W_k es el coeficiente de ponderación en el rango de iteración k.

[0011] La invención se refiere igualmente al uso de un procedimiento tal como se menciona anteriormente para determinar el índice de basicidad de un lubricante que circula en un equipo de un barco, en particular en un motor de barco.

[0012] La invención se entenderá mejor y otras ventajas de la misma se desprenderán más fácilmente a la vista de la descripción que se ofrece a continuación de dos realizaciones de un procedimiento de acuerdo con su principio, dada únicamente a modo de ejemplo y hecha en referencia a los dibujos anexos en los que:

- la figura 1 es una representación esquemática de principio de una instalación que permite implementar el procedimiento de la invención;
- la figura 2 es un diagrama de bloques de un primer procedimiento según la invención;
- 25 - la figura 3 es un diagrama de bloques de determinadas etapas previas, útiles para el procedimiento de la figura 2;
- la figura 4 es un diagrama de bloques de otras determinadas etapas previas, útiles para el procedimiento de la figura 2;
- la figura 5 es un diagrama de bloques análogo a la figura 2, para un segundo procedimiento según la invención y;
- la figura 6 es un diagrama de bloques análogo a la figura 3, para el segundo procedimiento según la invención.

30

[0013] La instalación 2 representada en la figura 1 comprende un depósito 4 en el que se almacena una muestra E de un lubricante L de motor de propulsión de barco y que forma una cámara de análisis cuyo volumen interno puede ser relativamente bajo, en particular inferior a 1 cm^3 . En la práctica, el volumen interno del depósito 4 puede ser inferior a $0,1 \text{ cm}^3$. El depósito 4 es alimentado con una cantidad de lubricante destinada a constituir la muestra E, ya sea vertiendo manualmente una cantidad de lubricante L destinada a constituir la muestra o bien a partir de una extracción derivada de una conducción de evacuación del lubricante, en salida del motor del barco. Una válvula 6 montada en una conducción 8 de purga del depósito 4 permite controlar la evacuación de la cantidad de lubricante presente en el depósito 4. La válvula 6 es una electroválvula controlada por una unidad electrónica 10 configurada para este fin.

40 **[0014]** La instalación 2 comprende asimismo un emisor 12 y un receptor 14 controlados igualmente por la unidad electrónica de control 10. En particular, el receptor 14 es capaz de suministrar a la unidad electrónica de control 10 una señal eléctrica S14 representativa de una señal de infrarrojo que detecta.

[0015] El emisor 12 y el receptor 14 están configurados para trabajar en conjunto en la gama media de infrarrojo. El emisor 12 emite ondas en la gama media de infrarrojo, es decir, con un número de ondas N comprendido entre 4.000 cm^{-1} y 600 cm^{-1} . El sensor 14 es de hecho un espectroscopio que puede trabajar en el intervalo de números de ondas citados anteriormente. En la práctica, para la determinación del índice de basicidad de un lubricante de motor de barco, el emisor 12 y el receptor 14 trabajan en una gama de números de onda N comprendida entre aproximadamente 1.900 cm^{-1} y aproximadamente 900 cm^{-1} . Esto tiene en cuenta el hecho de que la respuesta a los rayos infrarrojos de diferentes trazadores del índice de basicidad, en particular los carbonatos de calcio o de magnesio y los sulfonatos, se encuentra en esta gama.

[0016] Cuando una muestra E de lubricante está presente en el depósito 4, es posible emitir con el emisor 12 una señal en forma de haz F de luz de infrarrojo que es detectada por el receptor 14 después de haber atravesado las paredes del recipiente 4 y la muestra E de lubricante. El procedimiento de la presente invención se basa en la determinación de la transmitancia de una muestra E de lubricante L colocado en el depósito 4, de manera que esta transmitancia se usa para determinar el índice de basicidad BN de este lubricante. La transmitancia T_r de un líquido se define como la relación I/I_0 en la que I es la intensidad del haz F detectada por el receptor 14 cuando este haz F atraviesa a la vez el depósito 4 y la muestra E de este líquido e I_0 es la misma intensidad con el haz F con el depósito 4 vacío de muestra, y por tanto conteniendo aire, o con el depósito retirado. En este caso en el que el depósito está vacío de muestra o retirado, se habla de medida «en vacío», ya que no hay muestra presente en la instalación 2. En

55

60

la práctica, la transmitancia T_r se mide para un líquido con diferentes valores de número de onda N del haz F , en la gama 1.900 cm^{-1} - 900 cm^{-1} citada anteriormente.

Cálculo del índice de basicidad

5

[0017] Al comienzo del uso de la instalación 2, se implementa una etapa previa z en el curso de la cual se determina la intensidad $I_0(N)$ del haz F captado por el receptor 14 para diferentes números de ondas N , cuando el depósito 4 se retira o está vacío de muestra. En este ejemplo, esta determinación tiene lugar para 128 números de ondas N . Se crea así un conjunto de 128 valores de intensidad en vacío $I_0(N)$ para los diferentes valores de números de ondas N . Esto se representa mediante la etapa z en la figura 2.

10

[0018] Esta etapa z se implementa una sola vez, incluso si a continuación se estudian varias muestras E por medio de las etapas descritas a continuación. Así, no es necesario hacer una «puesta a cero» con la instalación 2 antes de cada medida.

15

[0019] El número p de números de ondas N para las que se efectúa la medida puede elegirse diferente a 128, por ejemplo, igual a 64 o 256, en función de la precisión buscada. Este número es superior o igual a 2.

20

[0020] Cuando conviene determinar en línea el índice de basicidad de un lubricante L , se introduce una cantidad de este lubricante en el depósito 4 para constituir la muestra E , en la línea de medida representada en la figura 1 tal como se representa en la figura 1 y se mide la intensidad $I(N)$ del haz F detectada por el receptor 14, cuando este haz F ha atravesado a la vez el depósito 4 y la muestra E de lubricante L para cada uno de los p números de ondas. Esto se efectúa en el curso de una primera etapa a del procedimiento de invención.

25

[0021] Se calcula entonces, para cada número de ondas N , el valor de la transmitancia $Tr(N)$ como igual a la relación $I(N)/I_0(N)$ para este número de ondas. Esto tiene lugar durante una etapa b y permite construir el espectro de transmitancia Tr de la muestra medida con la instalación 2, en forma de una matriz con una línea y p columnas que puede escribirse del modo siguiente:

30

$$Tr_{(1 \times p)} = [tr_1 \quad tr_2 \quad \dots \quad tr_p] \quad \text{(ecuación 1)}$$

en la que p es el número de números de ondas tenido en cuenta, siendo este número superior o igual a 2, como se explica anteriormente, y por ejemplo igual a 128.

35

[0022] Cuando esta matriz de transmitancia Tr es conocida, se usa, en una etapa c ulterior del procedimiento de la invención, un modelo calculado en laboratorio y que comprende una matriz unidireccional $M_{(p \times 1)}$ con p líneas y una columna. Esta matriz $M_{(p \times 1)}$ está constituida, por su parte, por valores m_i de ponderación para los p números de onda en la que i es un número entero entre 1 y p . Se expresa según la relación siguiente:

40

$$M_{(p \times 1)} = \begin{bmatrix} m_1 \\ \vdots \\ m_p \end{bmatrix} \quad \text{(ecuación 2)}$$

[0023] El procedimiento de cálculo de estos valores de ponderaciones m_i se describe a continuación, en la parte de «cálculo del modelo».

45

[0024] El índice de basicidad del lubricante L , a menudo denominado BN , como «base number», o TBN , como «total base number», se calcula en esta etapa c por la relación matricial siguiente:

$$BN = Tr.M_{(p \times 1)} + R \quad \text{(ecuación 3)}$$

50 en la que:

BN es el índice de basicidad,
 Tr es el espectro de transmitancia de la muestra,
 $M_{(p \times 1)}$ es la matriz del modelo y

55

R es un residuo, es decir, un error aceptado del modelo, que se expresa en la forma de un número.

60

[0025] Así, el procedimiento de la invención, que usa la ecuación 3 para calcular el índice de basicidad BN , puede ser automatizado, en particular realizado en la unidad 10, sin que el usuario deba tener una competencia especial y sin que pase un largo periodo estudiando tablas de referencia, difíciles de leer.

60

[0026] En otros términos, las etapas b y c mencionadas anteriormente pueden ser implementadas de forma

automática una vez que la muestra E de lubricante esté en su lugar en el depósito 4, lo que permite calcular el índice de basicidad de forma rápida y fiable y visualizar un valor directamente legible por el usuario, e incluso transmitir automáticamente este valor a un miembro de pilotaje del motor del que se extrae el lubricante L. En otros términos, todas las etapas de cálculo están integradas y el sensor solo reenvía el valor final del índice de basicidad por medio de un protocolo de comunicación industrial específico. No es necesaria ninguna intervención o manipulación exterior. En la etapa a) mencionada anteriormente, la válvula 6 está cerrada y la intensidad I(N) del haz F se mide mientras el líquido está en reposo en el depósito 4. Como variante, esta medida puede tener lugar «en continuo», es decir, cuando el líquido fluye al depósito 4, que funciona entonces como un tramo de conducción, mientras la válvula 6 está abierta.

10 **Cálculo del modelo**

[0027] El cálculo del modelo tiene lugar antes de la implementación de las etapas a a c mencionadas anteriormente y pretende determinar la matriz $M_{(p \times 1)}$ y el residuo R. Una vez calculado este modelo, puede usarse para la determinación del índice de basicidad de varias muestras, por medio de las etapas a a c, como se explica anteriormente.

[0028] Para calcular el modelo, se procede a partir de n muestras de lubricante cuyo índice de basicidad puede medirse mediante una técnica conocida, siendo n un número entero superior o igual a 2.

[0029] En un primer momento, se procede a la adquisición de espectros en transmitancia de estas n muestras por medio del emisor 12 y del sensor o receptor 14. Para ello se implementa una primera etapa α_1 en el curso de la cual se detecta la intensidad de la señal formada por el haz F en vacío, cuando el depósito 4 se retira o está presente, pero sin muestra. Esta etapa α_1 es la misma que la etapa z mencionada anteriormente en torno a la definición de la transmitancia. En la práctica, la etapa α_1 puede implementarse en el curso del cálculo del modelo y su resultado puede usarse durante la etapa b mencionada anteriormente. La etapa z mencionada anteriormente es, por tanto, facultativa.

[0030] Se implementa igualmente una segunda etapa α_2 en el curso de la cual se mide la intensidad de la señal formada por el haz F a través de cada una de las n muestras y del depósito 4. Esta etapa α_2 es del mismo tipo que la etapa a, con la salvedad de que se efectúa con las n muestras de referencia. Después de implementación de las etapas α_1 y α_2 , la unidad 10 implementa automáticamente una etapa α_3 en el curso de la cual se calcula la transmitancia T_r de cada una de las n muestras para cada uno de los p números de onda considerados.

[0031] Esto permite generar, en una etapa siguiente α_4 , un primer conjunto de datos de referencia X° que está construido en forma de una matriz con n líneas y p columnas que se expresa en la forma:

$$X_{(n \times p)}^0 = \begin{bmatrix} x_{11}^0 & x_{12}^0 & \dots & x_{1p}^0 \\ x_{21}^0 & x_{22}^0 & \dots & x_{2p}^0 \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ x_{n1}^0 & x_{n2}^0 & \dots & x_{np}^0 \end{bmatrix}, \quad (\text{ecuación 4})$$

[0032] En esta matriz, cada línea proporciona los valores de transmitancia de una muestra para los p números de onda y cada columna proporciona los valores de transmitancia de las n muestras para un número de onda.

[0033] En un segundo momento, en el curso de una etapa α_5 , se efectúa un análisis en laboratorio para estas n muestras. El índice de basicidad de cada una de estas muestras se mide por el procedimiento ASTM D2896. Como variante, puede implementarse otro procedimiento de medida del índice de basicidad, por ejemplo, una valoración potenciométrica ASTM D4739, o una valoración por indicador colorimétrico ASTM D5984 o ASTM D974

[0034] Esta medida de la etapa α_5 permite generar, en una etapa siguiente α_6 , un segundo conjunto de datos de referencia Y° que se construye en forma de una matriz unidireccional de n líneas y 1 columna y que se expresa en la forma:

$$Y_{(n \times 1)}^0 = \begin{bmatrix} y_1^0 \\ \vdots \\ y_n^0 \end{bmatrix} \quad (\text{ecuación 5})$$

[0035] Como variante, las etapas α_5 y α_6 se implementan antes de las etapas α_1 a α_4 , o al mismo tiempo.

[0036] A partir de los conjuntos de datos de referencia X° e Y° , el procedimiento calcula, en una etapa α_7 los valores de la matriz $M_{(p \times 1)}$ y del residuo R. Esta etapa α_7 se representa en la figura 3 con las etapas α_1 a α_6 y constituye con estas etapas la parte preliminar del procedimiento de la invención. La etapa α_7 se representa de forma detallada en la figura 4.

[0037] En el curso de esta etapa $\alpha 7$ y a partir de los conjuntos X° e Y° de datos de referencia, se pueden construir, respectivamente en dos etapas $\beta 1$ y $\beta 2$, dos conjuntos de datos de cálculo, que son respectivamente imágenes de los conjuntos X° e Y° , en la forma de variables matriciales X e Y definidas del modo siguiente:

5

$$X_{(n \times p)} = \begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} & \dots & x_{1p} \\ x_{21} & x_{22} & \dots & x_{2p} \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ x_{n1} & x_{n2} & \dots & x_{np} \end{bmatrix}, \quad (\text{ecuación 6})$$

$$Y_{(n \times 1)} = \begin{bmatrix} y_1 \\ \vdots \\ y_n \end{bmatrix} \quad (\text{ecuación 7})$$

10 en la que $X_{(n \times p)}$ es una matriz que representa n espectros de valores de transmitancia con p números de onda e $Y_{(n \times 1)}$ es una matriz que representa valores de índice de basicidad BN correspondientes a las n muestras. X es una variable de entrada e Y es una variable de salida para la ecuación 3, ya que Y corresponde a los valores de índice de basicidad o BN.

15 **[0038]** Se desea poder aprovechar la ecuación 3, escribiendo la variable de salida Y correspondiente a los valores de índice de basicidad BN de las n muestras, en función de la variable de entrada X que corresponde a los espectros en transmitancia asociados.

[0039] Por tanto, el objetivo del cálculo es llegar a escribir:

20

$$Y = X \cdot B + \varepsilon \quad (\text{ecuación 8})$$

en la que B es una matriz con p líneas y una columna y ε es un residuo.

25 **[0040]** En otros términos, el objetivo es encontrar una relación entre estas dos magnitudes X e Y que se exprese como la relación de la ecuación 3 que se desea usar en la etapa c. Esto permite considerar que la matriz B de la ecuación 8 es igual a la matriz M y que el valor ε es igual al residuo R . La escritura de la ecuación 8 pretende por tanto determinar la matriz $M_{(p \times 1)}$ del modelo y su residuo R .

30 **[0041]** Para ello, se crean nuevas variables T y C procediendo a una transformación lineal de las magnitudes X e Y , respectivamente en el curso de una etapa $\beta 3$ y de una etapa $\beta 4$, en la forma:

$$T = X \cdot W \quad (\text{ecuación 9})$$

35 y

$$C = Y \cdot U \quad (\text{ecuación 10})$$

en la que W y U son coeficientes de ponderación para las variables X e Y .

40

[0042] La transformación de las magnitudes X e Y durante las etapas $\beta 3$ y $\beta 4$ se efectúa para maximizar la covarianza entre las nuevas variables creadas T y C con el objetivo de encontrar la correlación entre las magnitudes X e Y tal como se ha descrito en la ecuación 8. La covarianza $Cov(T, C)$ de las variables T y C se expresa en la forma siguiente:

45

$$Cov(T, C) = Cov(XW, YU) = \frac{1}{n-1} {}^t W^t X Y U \quad (\text{ecuación 11})$$

[0043] En otros términos, se busca calcular los coeficientes de ponderación W y U que maximicen la ecuación 11.

50

[0044] La resolución de este problema se realiza mediante un procedimiento iterativo, considerando los valores sucesivos W_k y U_k de los coeficientes de ponderación, en los que k es el paso de iteración. Consiste en las etapas siguientes que se repetirán K veces, siendo K un número entero superior o igual a 2:

55 Inicialmente, se plantea $X=X^\circ$ et $Y=Y^\circ$.

[0045] En una etapa $\beta 5$, se calcula W_k y U_k para k comprendido entre 1 y K .

[0046] Según Agnar Höskuldsson (PLS regression methods. Journal of chemometrics, 2:221-228, 1988), las soluciones W_k y U_k de la ecuación 11 tienen la forma siguiente:

5
y

$$W_k = {}^tX_{k-1} Y_{k-1} {}^tY_{k-1} X_{k-1} \quad (\text{ecuación 12})$$

$$U_k = {}^tY_{k-1} X_{k-1} {}^tX_{k-1} Y_{k-1} \quad (\text{ecuación 13})$$

10 **[0047]** Esto permite calcular T_k y C_k del modo siguiente:

$$T_k = X_{k-1} W_k \quad (\text{ecuación 14})$$

y
15

$$C_k = Y_{k-1} U_k \quad (\text{ecuación 15})$$

[0048] A continuación se procede, respectivamente durante una etapa β_6 y durante una etapa β_7 , a una regresión de X_{k-1} en T_k y C_k , con el objetivo de llegar a estimar X_{k-1} y Y_{k-1} con las nuevas variables T_k y C_k , y más en particular estimar X_{k-1} y Y_{k-1} en función de T_k según las relaciones:

$$X_{k-1} = T_k {}^t p_k + X_{k_k} \quad (\text{ecuación 16})$$

y
25

$$Y_{k-1} = T_k {}^t q_k + Y_{k_k} \quad (\text{ecuación 17})$$

[0049] La regresión en C_k no sirve para el cálculo del modelo en sí sino para evaluar sus prestaciones.

30 **[0050]** Por tanto, durante estas etapas β_6 y β_7 , se calculan coeficientes p_k y q_k de regresión que corresponden a la regresión de X_k e Y_k respectivamente en T_k , por el procedimiento de los mínimos cuadrados. Estos coeficientes de regresión p_k y q_k son matrices con p líneas y p columnas. Se obtiene:

$$p_k = \frac{{}^tX_{k-1} T_k}{{}^tT_k T_k} \quad (\text{ecuación 16'})$$

35
y

$$q_k = \frac{{}^tY_{k-1} T_k}{{}^tT_k T_k} \quad (\text{ecuación 17'})$$

40 **[0051]** Como variante, puede usarse un procedimiento de regresión distinto del de los mínimos cuadrados. En particular, se puede realizar una estimación por el procedimiento del máximo de verosimilitud o incluso por el procedimiento de inferencia bayesiana.

[0052] Durante una etapa siguiente β_8 , se usa el resultado de la regresión para calcular un valor estimado X'_k de la magnitud X en el rango k de iteración, según la relación siguiente:

$$X'_k = T_k {}^t p_k \quad (\text{ecuación 18})$$

50 **[0053]** De la misma forma, durante una etapa siguiente β_9 se calcula un valor estimado Y'_k de la magnitud Y en el rango k de iteración, según la relación siguiente:

$$Y'_k = T_k {}^t q_k \quad (\text{ecuación 19})$$

[0054] A partir de las ecuaciones 18 y 19, se deduce, en dos etapas posteriores β_{10} y β_{11} , el valor real X_k e Y_k de las magnitudes X e Y en el rango de iteración k , gracias a las ecuaciones siguientes:

$$X_k = X_{k-1} - X'_k = X_{k-1} - T_k {}^t p_k \quad (\text{ecuación 20})$$

en la que X_{k-1} es el valor real calculado en el rango de iteración k-1 y X'_k o $T_k^t p_k$ es el valor estimado en el rango de iteración k, y

5
$$Y_k = Y_{k-1} - Y'_k = Y_{k-1} - T_k^t q_k \quad (\text{ecuación 21})$$

en la que Y_{k-1} es el valor real calculado en el rango de iteración iteración k-1 y Y'_k o $T_k^t q_k$ es el valor estimado en el rango de iteración k.

10 **[0055]** Se obtiene así la escritura de X_{k-1} e Y_{k-1} en función de la nueva variable T_k , es decir:

$$X_{k-1} = T_k^t p_k + X_k \quad (\text{ecuación 22})$$

y

15
$$Y_{k-1} = T_k^t q_k + Y_k \quad (\text{ecuación 23})$$

[0056] A continuación, se incrementa el valor de k y después se reiteran las etapas β_5 a β_{11} , tomando como valores iniciales para cada paso de iteración k+1, los valores X_k e Y_k obtenidos durante el paso de iteración precedente k por las ecuaciones 20 y 21.

[0057] Estas etapas de cálculo β_5 a β_{11} se reiteran K veces hasta obtener una correlación satisfactoria entre los valores de salida medidos del modelo $Y_{(n \times 1)}^0$ y los valores de entrada correspondientes a las medidas efectuadas $X_{(n \times p)}^0$ cuando se conectan estas magnitudes por la relación de la ecuación 8, en la forma siguiente:

25
$$Y_{(n \times 1)}^0 = X_{(n \times p)}^0 \cdot B + \varepsilon \quad (\text{équation 24}) \quad (\text{ecuación 24})$$

[0058] Esta correlación satisfactoria se considera alcanzada cuando el residuo ε en esta ecuación 24 tiene un valor inferior a un valor de umbral V_0 predeterminado en función de la precisión buscada para el procedimiento de cálculo del índice de basicidad. Si así sucediera, se considera que la ecuación 24 se cumple y se detiene la iteración en una etapa β_{12} . En caso contrario, la iteración continúa para volver a las etapas β_3 y β_4 . Un cálculo del error cuadrático medio permite asimismo determinar K y detener la iteración en la etapa β_{12} .

[0059] A continuación, se explican en detalle, a modo de ejemplo, los dos primeros pasos de iteración de las etapas β_5 a β_{12} .

[0060] Por definición según las ecuaciones 6 y 7, se tiene:

$$X_{(n \times p)} = \begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} & \dots & x_{1p} \\ x_{21} & x_{22} & \dots & x_{2p} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ x_{n1} & x_{n2} & \dots & x_{np} \end{bmatrix}, \quad Y_{(n \times 1)} = \begin{bmatrix} y_1 \\ \vdots \\ y_n \end{bmatrix}$$

40 **[0061]** 1 Paso de iteración 1: Para $k = 1 \Rightarrow X = X^0$ e $Y = Y^0$

1.1 Cálculo de T_1 en la etapa β_3 y C_1 en la etapa β_4

45 **[0062]**

$$T_1 = X^0 W_1 = \begin{bmatrix} x_{11}^0 & x_{12}^0 & \dots & x_{1p}^0 \\ x_{21}^0 & x_{22}^0 & \dots & x_{2p}^0 \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ x_{n1}^0 & x_{n2}^0 & \dots & x_{np}^0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} w_{11} & w_{12} & \dots & w_{1p} \\ w_{21} & w_{22} & \dots & w_{2p} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ w_{p1} & w_{p2} & \dots & w_{pp} \end{bmatrix}$$

$$T_1 = \begin{bmatrix} t_{11} & t_{12} & \dots & t_{1p} \\ t_{21} & t_{22} & \dots & t_{2p} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ t_{n1} & t_{n2} & \dots & t_{np} \end{bmatrix}$$

$$C_1 = Y^0 U_1 = \begin{bmatrix} y_1^0 \\ \vdots \\ y_n^0 \end{bmatrix} [U_1] = \begin{bmatrix} c_1 \\ \vdots \\ c_n \end{bmatrix}$$

1.2 Cálculo de W_1 y U_1 en la etapa β_5

5

[0063]

$$W_1 = {}^t X_0 Y_0 {}^t Y_0 X_0$$

$$W_1 = \begin{bmatrix} x_{11}^0 & x_{21}^0 & \dots & x_{n1}^0 \\ x_{12}^0 & x_{22}^0 & \dots & x_{n2}^0 \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ x_{1p}^0 & x_{2p}^0 & \dots & x_{np}^0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} y_1^0 \\ \vdots \\ y_n^0 \end{bmatrix} [y_1^0 \quad \dots \quad y_n^0] \begin{bmatrix} x_{11}^0 & x_{12}^0 & \dots & x_{1p}^0 \\ x_{21}^0 & x_{22}^0 & \dots & x_{2p}^0 \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ x_{n1}^0 & x_{n2}^0 & \dots & x_{np}^0 \end{bmatrix}$$

10

$$W_1 = \begin{bmatrix} w_{11} & w_{12} & \dots & w_{1p} \\ w_{21} & w_{22} & \dots & w_{2p} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ w_{p1} & w_{p2} & \dots & w_{pp} \end{bmatrix}$$

$$U_1 = {}^t X^0 X^0 {}^t X^0 Y^0$$

$$U_1 = [y_1^0 \quad \dots \quad y_n^0] \begin{bmatrix} x_{11}^0 & x_{12}^0 & \dots & x_{1p}^0 \\ x_{21}^0 & x_{22}^0 & \dots & x_{2p}^0 \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ x_{n1}^0 & x_{n2}^0 & \dots & x_{np}^0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_{11}^0 & x_{21}^0 & \dots & x_{n1}^0 \\ x_{12}^0 & x_{22}^0 & \dots & x_{n2}^0 \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ x_{1p}^0 & x_{2p}^0 & \dots & x_{np}^0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} y_1^0 \\ \vdots \\ y_n^0 \end{bmatrix}$$

15

$$U_1 = [U_1]$$

1.3 Cálculo de los coeficientes de regresión p_1 en la etapa β_6 y q_1 en la etapa β_7

20

[0064]

$$p_1 = \frac{{}^t X^0 T_1}{{}^t T_1 T_1} = ({}^t T_1 T_1)^{-1} {}^t X^0 T_1$$

$$p_1 = IV_{1(p \times p)} \begin{bmatrix} x_{11}^0 & x_{12}^0 & \dots & x_{1p}^0 \\ x_{21}^0 & x_{22}^0 & \dots & x_{2p}^0 \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ x_{n1}^0 & x_{n2}^0 & \dots & x_{np}^0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} t_{11} & t_{12} & \dots & t_{1p} \\ t_{21} & t_{22} & \dots & t_{2p} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ t_{n1} & t_{n2} & \dots & t_{np} \end{bmatrix}$$

25

$$p_1 = \begin{bmatrix} p_{11} & p_{12} & \dots & p_{1p} \\ p_{21} & p_{22} & \dots & p_{2p} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ p_{p1} & p_{p2} & \dots & p_{pp} \end{bmatrix}$$

$$q_1 = \frac{{}^t Y_0 T_1}{{}^t T_1 T_1} = {}^t Y_0 T_1 ({}^t T_1 T_1)^{-1} = [y_1^0 \quad \dots \quad y_n^0] \begin{bmatrix} t_{11} & t_{12} & \dots & t_{1p} \\ t_{21} & t_{22} & \dots & t_{2p} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ t_{n1} & t_{n2} & \dots & t_{np} \end{bmatrix} IV_{1(p \times p)}$$

30

$$q_1 = [q_1 \quad \dots \quad q_p]$$

[0065] En la explicación anterior, la notación $IV_{1(p \times p)}$ corresponde al resultado del cálculo de la matriz inversa de ${}^t T_1 T_1$ en la fórmula anterior. Se trata de una matriz cuadrada.

1.4 Regresión de X_1 e Y_1 en T_1 en las etapas β_6 y β_7

[0066]

$$X_1 = X^0 - T_1 t p_1$$

5

$$X_1 = \begin{bmatrix} x_{11}^0 & x_{12}^0 & \dots & x_{1p}^0 \\ x_{21}^0 & x_{22}^0 & \dots & x_{2p}^0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ x_{n1}^0 & x_{n2}^0 & \dots & x_{np}^0 \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} t_{11} & t_{12} & \dots & t_{1p} \\ t_{21} & t_{22} & \dots & t_{2p} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ t_{n1} & t_{n2} & \dots & t_{np} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} p_{11} & p_{12} & \dots & p_{1p} \\ p_{21} & p_{22} & \dots & p_{2p} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ p_{p1} & p_{p2} & \dots & p_{pp} \end{bmatrix}$$

$$Y_1 = Y^0 - T_1 t q_1$$

$$Y_1 = \begin{bmatrix} y_1^0 \\ \vdots \\ y_n^0 \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} t_{11} & t_{12} & \dots & t_{1p} \\ t_{21} & t_{22} & \dots & t_{2p} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ t_{n1} & t_{n2} & \dots & t_{np} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} q_1 \\ \vdots \\ q_p \end{bmatrix}$$

10

[0067] 2 Paso de iteración 2: Para $k = 2 \Rightarrow X = X_1$ e $Y = Y_1$

2.1 Cálculo de T_2 en la etapa β_3 y C_2 en la etapa β_4

15

[0068]

$$T_2 = X_1 W_2 = \begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} & \dots & x_{1p} \\ x_{21} & x_{22} & \dots & x_{2p} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ x_{n1} & x_{n2} & \dots & x_{np} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} w_{11} & w_{12} & \dots & w_{1p} \\ w_{21} & w_{22} & \dots & w_{2p} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ w_{p1} & w_{p2} & \dots & w_{pp} \end{bmatrix}$$

$$T_2 = \begin{bmatrix} t_{11} & t_{12} & \dots & t_{1p} \\ t_{21} & t_{22} & \dots & t_{2p} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ t_{n1} & t_{n2} & \dots & t_{np} \end{bmatrix}$$

20

$$C_2 = Y_1 U_2 = \begin{bmatrix} y_1 \\ \vdots \\ y_n \end{bmatrix} [U_1] = \begin{bmatrix} c_1 \\ \vdots \\ c_n \end{bmatrix}$$

2.2 Cálculo de W_2 et U_2 en la etapa β_5

25 [0069]

$$W_2 = {}^t X_1 Y_1 {}^t Y_1 X_1$$

$$W_2 = \begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} & \dots & x_{1p} \\ x_{21} & x_{22} & \dots & x_{2p} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ x_{n1} & x_{n2} & \dots & x_{np} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} y_1 \\ \vdots \\ y_n \end{bmatrix} [y_1 \dots y_n] \begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} & \dots & x_{1p} \\ x_{21} & x_{22} & \dots & x_{2p} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ x_{n1} & x_{n2} & \dots & x_{np} \end{bmatrix}$$

$$W_2 = \begin{bmatrix} w_{11} & w_{12} & \dots & w_{1p} \\ w_{21} & w_{22} & \dots & w_{2p} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ w_{p1} & w_{p2} & \dots & w_{pp} \end{bmatrix}$$

30

$$U_2 = {}^t Y_1 X_1 {}^t X_1 Y_1$$

$$U_2 = [y_1 \dots y_n] \begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} & \dots & x_{1p} \\ x_{21} & x_{22} & \dots & x_{2p} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ x_{n1} & x_{n2} & \dots & x_{np} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_{11} & x_{21} & \dots & x_{n1} \\ x_{12} & x_{22} & \dots & x_{n2} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ x_{1p} & x_{2p} & \dots & x_{np} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} y_1 \\ \vdots \\ y_n \end{bmatrix}$$

35

$$U_2 = [U_2]$$

2.3 Cálculo de los coeficientes de regresión p_2 en la etapa β_6 y q_2 en la etapa β_7

5 [0070]

$$p_2 = \frac{{}^t X_1 T_2}{{}^t T_2 T_2} = ({}^t T_2 T_2)^{-1} {}^t X_1 T_2$$

$$p_2 = IV_{2(p \times p)} \begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} & \dots & x_{1p} \\ x_{21} & x_{22} & \dots & x_{2p} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ x_{n1} & x_{n2} & \dots & x_{np} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} t_{11} & t_{12} & \dots & t_{1p} \\ t_{21} & t_{22} & \dots & t_{2p} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ t_{n1} & t_{n2} & \dots & t_{np} \end{bmatrix}$$

$$p_2 = \begin{bmatrix} p_{11} & p_{12} & \dots & p_{1p} \\ p_{21} & p_{22} & \dots & p_{2p} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ p_{p1} & p_{p2} & \dots & p_{pp} \end{bmatrix}$$

10

$$q_2 = \frac{{}^t Y_0 T_1}{{}^t T_1 T_1} = {}^t Y_0 T_1 ({}^t T_1 T_1)^{-1} = [y_1 \quad \dots \quad y_n] \begin{bmatrix} t_{11} & t_{12} & \dots & t_{1p} \\ t_{21} & t_{22} & \dots & t_{2p} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ t_{n1} & t_{n2} & \dots & t_{np} \end{bmatrix} IV_{1(p \times p)}$$

$$q_2 = [q_1 \quad \dots \quad q_p]$$

15

2.4 Regresión de X_2 e Y_2 en T_2 en las etapas β_6 y β_7

[0071]

$$X_2 = X_1 - T_2 {}^t p_2$$

20

$$X_2 = \begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} & \dots & x_{1p} \\ x_{21} & x_{22} & \dots & x_{2p} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ x_{n1} & x_{n2} & \dots & x_{np} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} t_{11} & t_{12} & \dots & t_{1p} \\ t_{21} & t_{22} & \dots & t_{2p} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ t_{n1} & t_{n2} & \dots & t_{np} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} p_{11} & p_{12} & \dots & p_{1p} \\ p_{21} & p_{22} & \dots & p_{2p} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ p_{p1} & p_{p2} & \dots & p_{pp} \end{bmatrix}$$

$$Y_2 = Y_1 - T_2 {}^t q_2$$

$$Y_2 = \begin{bmatrix} y_1 \\ \vdots \\ y_n \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} t_{11} & t_{12} & \dots & t_{1p} \\ t_{21} & t_{22} & \dots & t_{2p} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ t_{n1} & t_{n2} & \dots & t_{np} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} q_1 \\ \vdots \\ q_p \end{bmatrix}$$

25

[0072] Los pasos de iteración siguientes se deducen de los dos primeros, sobre la base de las explicaciones que anteceden.

30 [0073] Cuando el paso de iteración K se ha alcanzado en la etapa β_{12} , se obtiene, durante una etapa γ_1 de síntesis, la ecuación general 25 siguiente, aplicando sucesivamente la ecuación 23 con k comprendido entre 1 y K :

$$Y = Y^0 = T_1 {}^t q_1 + T_2 {}^t q_2 + \dots + T_K {}^t q_K + Y_K = T {}^t q + Y_K \quad (\text{ecuación 25})$$

35 en la que la notación $T {}^t q$ significa $\sum_1^K T_k {}^t q_k$

[0074] Sustituyendo T por su definición de la ecuación 9, es decir, $T = X \cdot W$, se obtiene la relación:

$$\begin{aligned} Y &= Y^0 = X_1 W_1 {}^t q_1 + X_2 W_2 {}^t q_2 + \dots + X_K W_K {}^t q_K + Y_K \\ &= X W {}^t q + Y_K \end{aligned} \quad (\text{ecuación 26})$$

40

en la que la notación $W^t q$ significa $\sum_1^K W_k^t q_k$

[0075] Por comparación entre las ecuaciones 8 y 26, se obtiene, en una segunda etapa $\gamma 2$ de síntesis, la matriz B y el residuo ε correspondiente, con las relaciones:

5

$$B = W^t q = \sum_1^K W_k^t q_k \quad (\text{ecuación 27})$$

$$\varepsilon = Y_K \quad (\text{ecuación 28})$$

10 **[0076]** Así, el procedimiento de las etapas $\alpha 1$ a $\alpha 7$ permite determinar una matriz B y un residuo ε que pueden usarse como la matriz $M_{(p \times 1)}$ y el residuo R del modelo en la ecuación 3, durante la etapa c. En otros términos, los valores de ponderación m_i y el residuo R del modelo se determinan durante las etapas $\alpha 1$ a $\alpha 7$.

[0077] Las etapas $\beta 1$ a $\beta 12$, $\gamma 1$ y $\gamma 2$ son de hecho subetapas de la etapa $\alpha 7$.

15

[0078] Dejando aparte, en su caso, la introducción de las muestras en el depósito 4, el cálculo del modelo puede ser realizado de forma automática por la unidad electrónica 10. En otros términos, las etapas $\alpha 1$ a $\alpha 7$ y las subetapas de la etapa $\alpha 7$ pueden ser automatizadas, como las etapas a a c.

20 **[0079]** La invención se describe anteriormente en el caso de su uso para un motor de propulsión de barco. No obstante, es aplicable a otros equipos, por ejemplo, un motor auxiliar o accesorios de barco, así como una caja de cambios, en particular una caja de cambios de una turbina hidráulica submarina o un aerogenerador, o un motor de combustión interna de central eléctrica.

25 **[0080]** En la segunda realización representada en las figuras 5 y 6, las etapas análogas a las de la primera realización llevan las mismas referencias.

[0081] En lo sucesivo se describe únicamente lo que distingue a esta segunda realización de la anterior.

30 **[0082]** En esta segunda realización, la etapa b) de cálculo del valor de transmitancia T_r comprende dos etapas elementales sucesivas. Una primera etapa elemental b1) consiste en calcular, para cada número de onda N, la relación $T'r(N)$ entre la intensidad I(N) de la señal de infrarrojo F que pasa a través de la muestra E y la intensidad en vacío $I_0(N)$. Esta etapa elemental b1) es comparable a la etapa b) de la primera realización, pero no conduce directamente a la determinación de la transmitancia.

35

[0083] De hecho, la etapa b) de esta segunda realización comprende una segunda etapa elemental de cálculo efectivo de la transmitancia $Tr(N)$ como un valor corregido de la relación $T'r(N)$. La corrección consiste en expresar el valor de la transmitancia $Tr(N)$ para un número de onda N con ayuda de una función f cuya variable es la relación $T'r(N)$, en la forma

40

$$TN(N) = f(T'r(N)) \quad (\text{ecuación 29})$$

[0084] La corrección efectuada durante la etapa b2), por aplicación de la función f, puede consistir en obtener el valor de la relación $T'r(N)$ por la retirada de una línea de base, lo que supone desfazar el valor de la relación $T'r(N)$ un valor constante o variable en función de los números de ondas. Como variante o como complemento, la corrección efectuada durante la etapa elemental b2) consiste en filtrar el valor de la relación $T'r(N)$, en otros términos, en un alisado.

[0085] En esta realización y como puede verse en la figura 6, la etapa previa $\alpha 3$ se descompone también en dos etapas elementales, que son una primera etapa elemental $\alpha 31$) comparable a la etapa $\alpha 31$) de la primera realización y en la que se calcula una relación $T'r(N)$ comparable a la mencionada anteriormente, y una segunda etapa elemental $\alpha 32$) en la que el valor de la transmitancia $Tr(N)$ se calcula en forma de un valor corregido de esta relación. La corrección consiste en expresar el valor de la transmitancia $Tr(N)$ para un número de onda N con ayuda de una función g cuya variable es la relación $T'r(N)$, en la forma

55

$$Tr(N) = g(T'r(N)) \quad (\text{ecuación 30})$$

[0086] La función g es preferentemente idéntica a la función f, incluso si esta no es obligatoria.

60 **[0087]** La corrección de la etapa elemental $\alpha 32$) puede tomar la forma de un filtrado y/o de la retirada de una línea de base, como se contempla anteriormente para la etapa b2).

[0088] Las etapas b2) y $\alpha 32$) pueden considerarse etapas de pretratamiento de datos en bruto $T'r(N)$ para

suministrar los datos tratados $Tr(N)$.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de determinación en línea de un índice de basicidad (BN) de un cuerpo líquido (L), para su caracterización, en particular un lubricante, por espectroscopia media de infrarrojo, en el que se implementa al menos una etapa que consiste en:

a) detectar (S14) la intensidad de una señal de infrarrojo (F) que pasa a través de una muestra (E) del cuerpo líquido para su caracterización,

10 **caracterizado porque** este procedimiento comprende asimismo al menos etapas suplementarias que consisten en

b) con posterioridad a la etapa a, calcular el valor de transmitancia (T_r) de ondas de infrarrojo a través de la muestra (E) para p números de onda, con p un número entero superior o igual a dos;

c) expresar el índice de basicidad del cuerpo líquido para su caracterización en la forma

15

$$BN = Tr.M_{(px1)} + R$$

en la que

20

BN es el índice de basicidad del lubricante para su caracterización,

T_r es un conjunto de valores de transmitancia calculados en la etapa b

$M_{(px1)}$ es un conjunto de datos del modelo que contiene coeficientes determinados a partir de valores de índice de basicidad medidos y de valores de transmitancia medidos para cuerpos líquidos de referencia,

25

R es un residuo del modelo, determinado a partir de los valores medidos de índice de basicidad y de transmitancia.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque**, durante la etapa b), el valor de transmitancia ($Tr(N)$) para cada número de onda (N) se calcula como la relación entre la intensidad ($I(N)$) de la señal de infrarrojo (F) que pasa a través de la muestra (E) y la intensidad en vacío ($I_0(N)$) de la señal.

30

3. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la etapa b) comprende etapas elementales que consisten en:

35

b1) calcular, para cada número de onda (N), la relación ($T_r(N)$) entre la intensidad ($I(N)$) de la señal de infrarrojo (F) que pasa a través de la muestra (E) y la intensidad en vacío ($I_0(N)$) de la señal,

b2) calcular el valor de transmitancia ($Tr(N)$) en la forma de un valor corregido de la relación calculada en la etapa b1).

40

4. Procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado porque**, durante la etapa elemental b2), el valor de la relación se corrige por filtrado y/o retirada de una línea de base.

45

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el valor de transmitancia comprende una matriz unidireccional (T_r) con una línea y p columnas y el conjunto de datos del modelo es una matriz unidireccional ($M_{(px1)}$) con p líneas y una columna.

60

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** comprende etapas previas, implementadas para la determinación del modelo y que consisten en:

50

$\alpha 1$) detectar la intensidad ($I_0(N)$) de una señal de infrarrojo (F), para los p números de onda, en el vacío,

$\alpha 2$) detectar la intensidad ($I(N)$) de una señal de infrarrojo, para los p números de onda, en n muestras, cada una representativa de un cuerpo líquido de referencia;

$\alpha 3$) calcular la transmitancia (Tr) de cada cuerpo líquido de referencia como un conjunto de valores definidos, para cada número de onda, como la relación entre la intensidad detectada en la etapa $\alpha 2$ y la intensidad detectada en la etapa $\alpha 1$;

55

$\alpha 4$) crear un primer conjunto (X°) de datos de referencias que comprenden los valores de transmitancia calculados en la etapa $\alpha 3$ para las n muestras y para los p números de onda;

$\alpha 5$) medir el índice de basicidad de cada cuerpo líquido de referencia;

$\alpha 6$) crear un segundo conjunto (Y°) de datos de referencia que comprenden los n valores de índice de basicidad medidos en la etapa $\alpha 5$; y

60

$\alpha 7$) determinar por cálculo el conjunto de datos ($M_{(px1)}$) y el residuo (R) del modelo, sobre la base de los conjuntos primero y segundo (X° , Y°) de datos de referencia.

65

7. Procedimiento según la reivindicación 6, **caracterizado porque** durante la etapa $\alpha 3$, la transmitancia de cada cuerpo líquido de referencia se calcula como un conjunto de valores definidos, para cada número de onda, como la relación entre la intensidad ($I(N)$) detectada en la etapa $\alpha 2$ y la intensidad ($I_0(N)$) detectada en la etapa $\alpha 1$.

8. Procedimiento según la reivindicación 6, **caracterizado porque** la etapa $\alpha 3$ comprende etapas elementales que consisten en:

- 5 $\alpha 31$ calcular, para cada número de ondas (N), la relación ($T'r(N)$) entre la intensidad ($I(N)$) detectada en la etapa $\alpha 2$) y la intensidad ($I_0(N)$) detectada en la etapa $\alpha 1$),
 $\alpha 32$ calcular el valor de transmitancia ($Tr(N)$) en la forma de un valor corregido de la relación calculada en la etapa $\alpha 31$), preferentemente por filtrado y/o retirada de una línea de base.

10 9. Procedimiento según las reivindicaciones 5 y 6, **caracterizado porque**:

- el primer conjunto (X°) de datos de referencia es una matriz bidimensional con n líneas y p columnas, comprendiendo cada línea valores de transmitancia calculados en la etapa $\alpha 3$ para un cuerpo líquido de referencia y p números de onda (N) y comprendiendo cada columna valores de transmitancia calculados para un número de
 15 onda y los n cuerpos líquidos de referencia,
 - el segundo conjunto (Y°) de datos de referencia es una matriz unidireccional con n líneas y una columna.

10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 6 a 9, **caracterizado porque** comprende etapas previas suplementarias, implementadas en el curso de la etapa $\alpha 7$ para la determinación del modelo y que consisten en:

- $\beta 1$) definir un primer conjunto (X) de datos de cálculo que es una imagen del primer conjunto (X°) de datos de referencia;
 $\beta 2$) definir un segundo conjunto (Y) de datos de cálculo que es una imagen del segundo conjunto (Y°) de datos de referencia;
 25 $\beta 3$) definir una primera variable (T) dependiente del primer conjunto de datos de cálculo según la relación: $T = X.W$
 $T = X.W$

30 en el que T es la primera variable,
 X es el primer conjunto de datos de cálculo,
 W es un primer coeficiente de ponderación,

- $\beta 4$) definir una segunda variable (C) dependiente del segundo conjunto de datos de cálculo según la relación: $C = Y.U$
 $C = Y.U$

35 en la que C es la segunda variable,
 Y es el segundo conjunto de datos de cálculo,
 U es un segundo coeficiente de ponderación, y

- 40 $\beta 5$) calcular de forma iterativa, los valores de los dos coeficientes de ponderación (W, U), maximizando la covarianza de las variables primera y segunda (T, C).

11. Procedimiento según la reivindicación 10, **caracterizado porque** comprende etapas previas suplementarias implementadas en el curso de la etapa $\alpha 7$ para la determinación del modelo y que consisten en:

- 45 $\beta 6$) aplicar, para cada paso iterativo (k), una regresión lineal del primer conjunto (X) de datos de cálculo en la primera variable (T);
 $\beta 7$) aplicar, para cada paso iterativo (k), una regresión lineal del segundo conjunto (Y) de datos de cálculo en la primera variable;

- 50 $\beta 8$) calcular, para cada paso iterativo (k), un valor estimado ($X'k$) del primer conjunto de datos de cálculo, aplicando una transpuesta ($'p_k$) de una pendiente ($'p_k$) de la regresión lineal, determinada en este paso, para la primera variable (Tk) calculada en este paso.

- $\beta 9$) calcular, para cada paso iterativo (k), un valor real (X_k) del primer conjunto (X) de datos de cálculo, restando el valor estimado ($X'k$) calculado en la etapa $\beta 8$ de un valor real (X_{k-1}) de este primer conjunto de datos de cálculo calculado en el paso iterativo anterior (k-1).

- 55 $\beta 10$) calcular, en cada paso iterativo (k) de la etapa $\beta 5$), un valor estimado ($Y'k$) del segundo conjunto (Y) de datos de cálculo, aplicando una transpuesta ($'p_k$) de una pendiente (q_k) de la regresión lineal determinada en este paso, a la primera variable (Tk) calculada en este paso.

- 60 $\beta 11$) calcular, para cada paso iterativo (k), un valor real (Y_k) del segundo conjunto (Y) de datos de cálculo, restando el valor estimado ($Y'k$) calculado en la etapa $\beta 10$ de un valor real (Y_{k-1}) de este segundo conjunto de datos de cálculo calculado en el paso iterativo anterior (k-1).

12. Procedimiento según la reivindicación 11, **caracterizado porque** las etapas $\beta 5$ a $\beta 11$ se repiten hasta que el valor del segundo conjunto de datos se convierta en inferior a un valor de umbral predeterminado (V_0).

65

13. Procedimiento según la reivindicación 9 y una de las reivindicaciones 10 a 12, **caracterizado porque**

- la primera variable (T) es una matriz bidimensional con n líneas y p columnas,
- la segunda variable (C) es una matriz unidireccional con n líneas y una columna,
- el primer coeficiente de ponderación (W) es una matriz bidimensional con p líneas y p columnas,
- el segundo coeficiente de ponderación (U) es un número,
- para cada paso iterativo (k), los coeficientes de ponderación (W_k , U_k) se calculan según las ecuaciones:

$$W_k = {}^t X_{k-1} Y_{k-1} {}^t Y_{k-1} X_{k-1}$$

$$U_k = {}^t Y_{k-1} X_{k-1} {}^t X_{k-1} Y_{k-1}$$

en las que el índice k aplicado a una matriz indica el valor de esta matriz en el paso de iteración k
- la regresión lineal de la etapa β6 se efectúa sobre la base de una ecuación de tipo:

$$X_{k-1} = T_k {}^t p_k + X_{k_k}$$

en la que p_k es una matriz de coeficientes de regresión determinada por el procedimiento de los mínimos cuadrados y que se expresa en la forma:

$$p_k = \frac{{}^t X_{k-1} T_k}{{}^t T_k T_k}$$

- la regresión lineal de la etapa β7 se efectúa sobre la base de una ecuación de tipo:

$$Y_{k-1} = T_k {}^t q_k + Y_{k_k}$$

en la que q_k es una matriz de coeficientes de regresión determinada por el procedimiento de los mínimos cuadrados y que se expresa en la forma:

$$q_k = \frac{{}^t Y_{k-1} T_k}{{}^t T_k T_k}$$

14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 11 a 13, **caracterizado porque** comprende etapas previas suplementarias, implementadas para la determinación del modelo y que consisten en:

γ1) expresar el segundo conjunto (Y_0) de datos de referencia en función de la primera variable según la relación:

$$Y^0 = \sum_1^K W_k {}^t q_k + Y_K$$

en la que K es el número de iteraciones de la etapa β5), k es un número entero entre 1 y K, T_k es la primera variable en el rango de iteración k, ${}^t q_k$ es la transpuesta de la pendiente de regresión lineal usada en la etapa β10 Y_K es el segundo conjunto de datos de cálculo en el rango de iteración K,

γ2) determinar el conjunto de datos del modelo ($M_{(p \times 1)}$) y el residuo (R) como siendo iguales respectivamente a

$$M_{(p \times 1)} = \sum_1^K W_k {}^t q_k$$

$$R = Y_K$$

en la que W_k es el coeficiente de ponderación en el rango de iteración k.

15. Uso de un procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores para la determinación del índice de basicidad (BN) de un lubricante que circula en un equipo de un barco, en particular en un motor de barco.

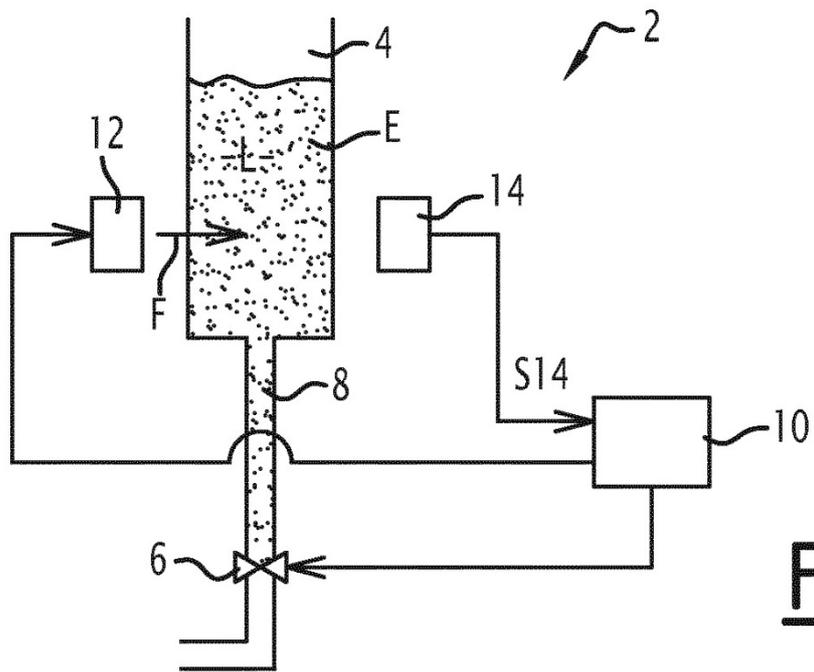


FIG.1

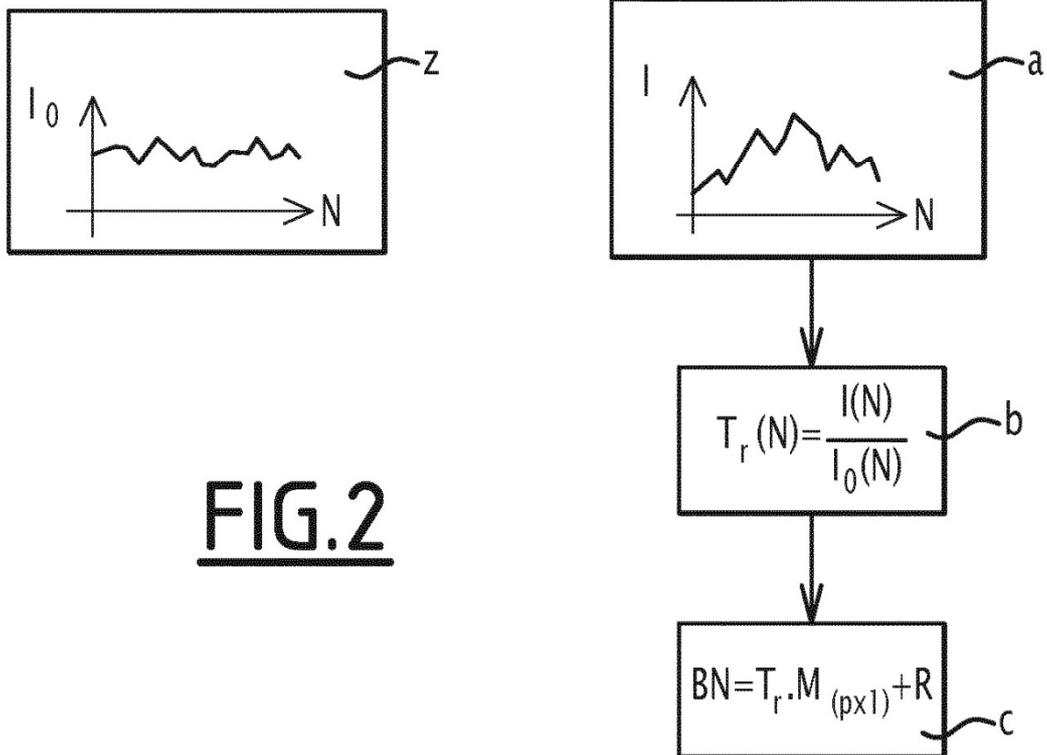


FIG.2

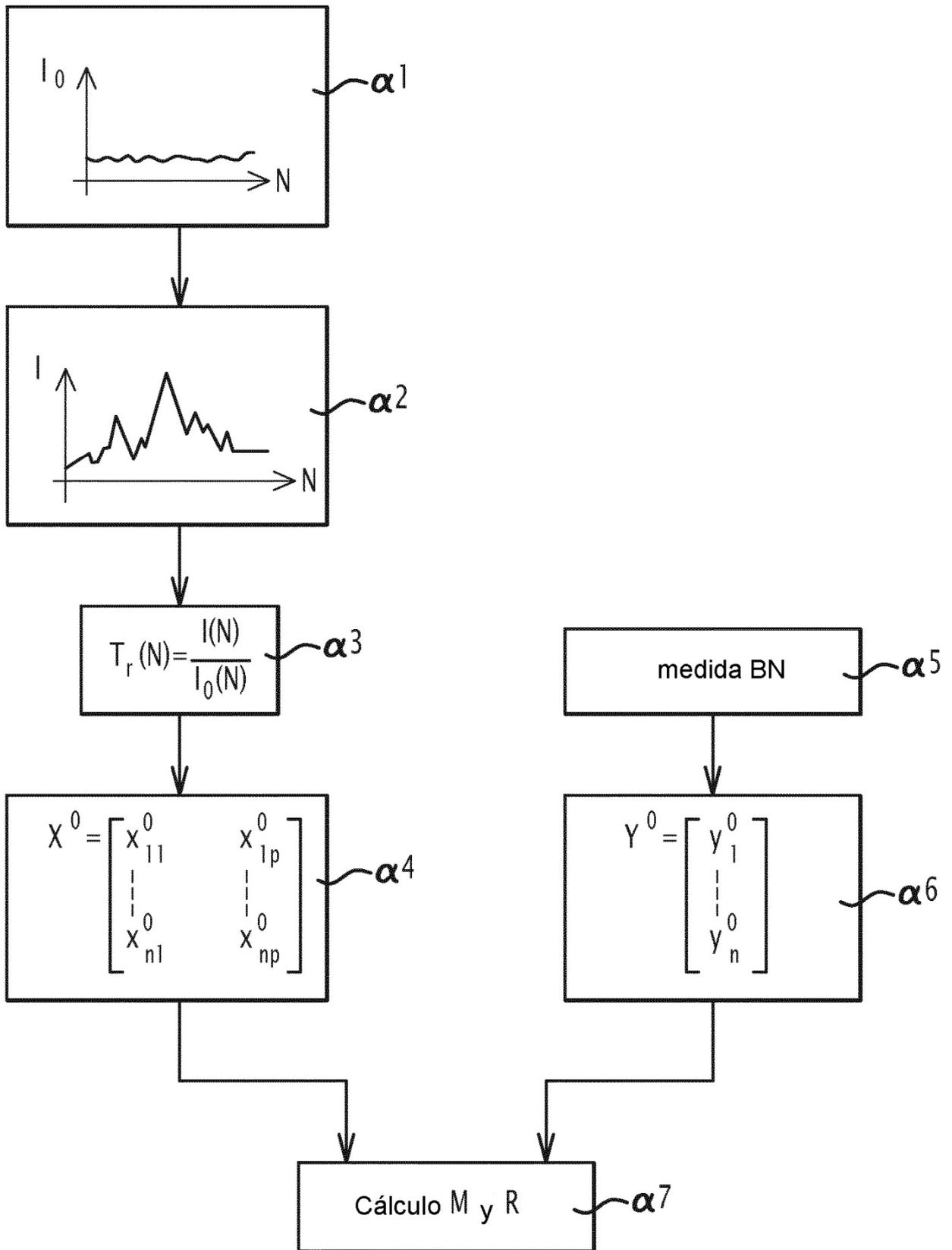


FIG.3

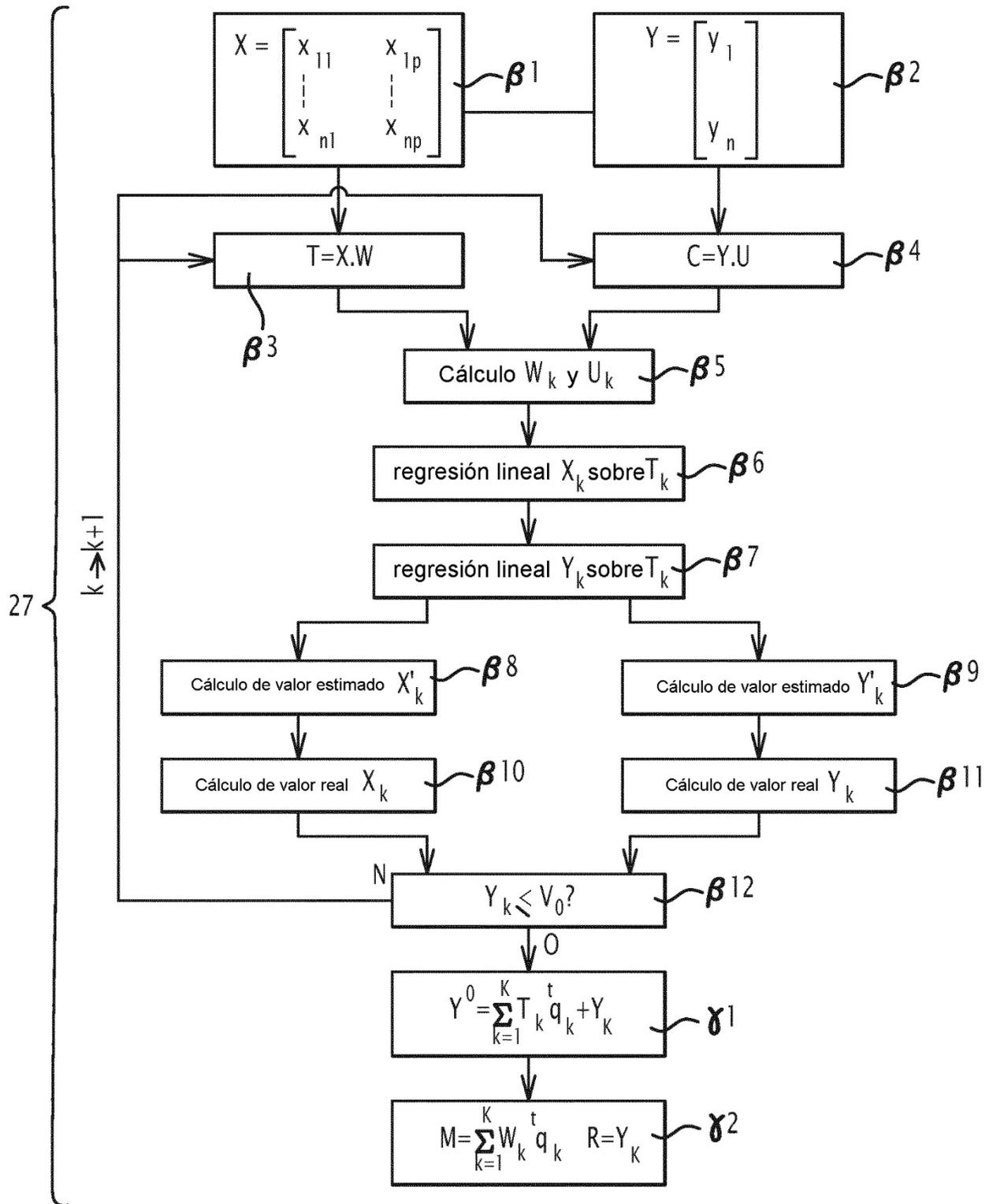


FIG. 4

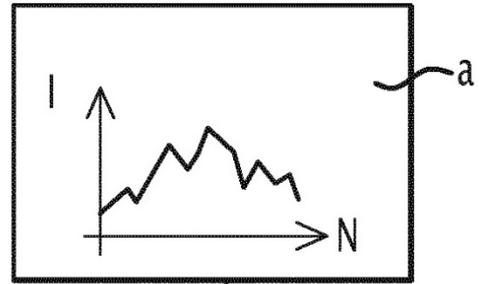
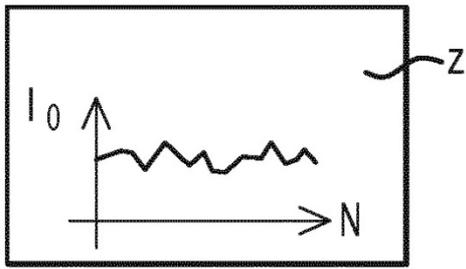
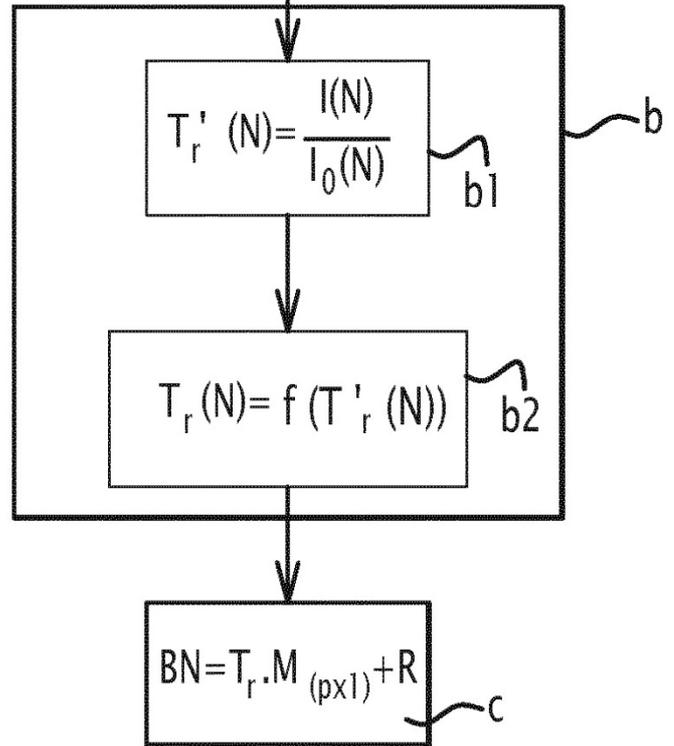


FIG.5



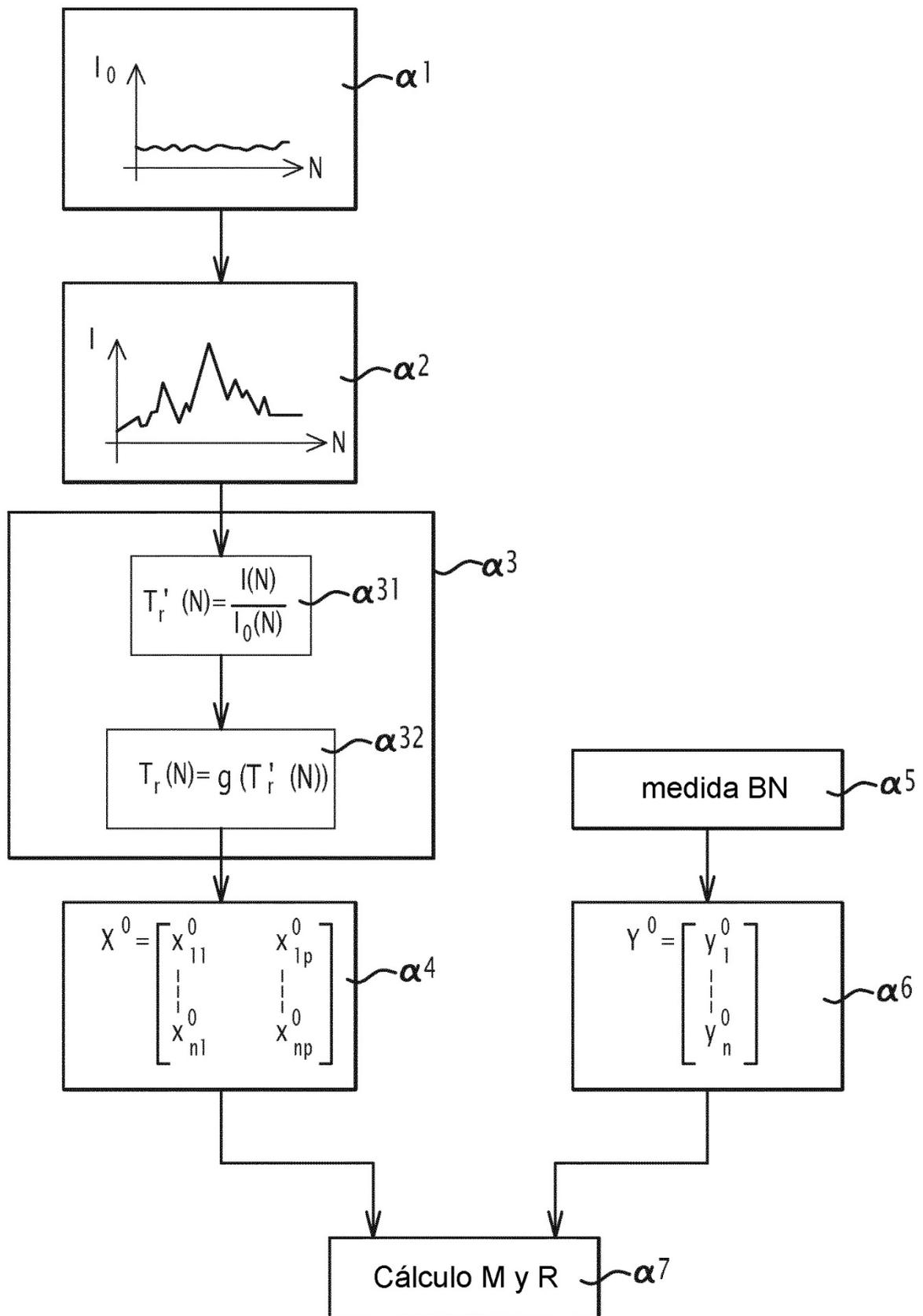


FIG.6