

114  
2ej



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**

**FACULTAD DE QUIMICA**



EXAMENES TERCER SEMESTRE  
FAC. DE QUIMICA

**DETERMINACION DE METALES EN ACEITES  
LUBRICANTES AUTOMOTRICES POR  
ESPECTROMETRIA DE ABSORCION  
ATOMICA.**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE :

**INGENIERO QUIMICO**

P R E S E N T A :

*Angélica Guadalupe Villalpando San Juan*

MEXICO, D. F.

1985.



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## I N D I C E .

- Capítulo I.    Introducción.
- Capítulo II.- Aceites Lubricantes.
  - 2.1    Clasificación y usos.
  - 2.2    Control de calidad.
- Capítulo III.- Aditivos para aceites lubricantes.
  - 3.1    Clasificación y constitución.
  - 3.2    Funcionamiento y usos.
- Capítulo IV.- Análisis de metales en los aceites lubricantes de tipo automotríz por espectrometría de absorción atómica.
  - 4.1    Fundamento del método.
  - 4.2    Descripción del equipo.
  - 4.3    Técnica de manejo.
  - 4.4    Métodos analíticos.
  - 4.5    Interferencias.
- Capítulo V.- Determinación experimental.
  - 5.1    Preparación de los estandares o patrones.
  - 5.2    Preparación de las muestras.
  - 5.3    Condiciones de la experimentación.
  - 5.4    Resultados de la experimentación.
- Capítulo VI.- Conclusiones.
- Capítulo VII.- Bibliografía.

C A P I T U L O I .

I N T R O D U C C I O N .

C A P I T U L O I .  
I N T R O D U C C I O N .

Son bien conocidos el papel y la importancia de los aditivos químicos en el comportamiento de los aceites destinados a la lubricación. El desarrollo de estos productos ha sido notable en los últimos años y puede decirse que integran una poderosa industria de alto valor económico, donde el aspecto de investigación es muy relevante.

En efecto, los fabricantes de aditivos lanzan constantemente al mercado productos más sofisticados cuyas dosis de empleo en los aceites tienden a ser reducidas. La calidad de estos componentes incide directamente en el ámbito de las características que se pretenden optimizar en los lubricantes. Es así como periódicamente se ofrecen al consumidor lubricantes más perfeccionados que, según la publicidad que de ellos se hace, cubren cada vez un servicio más amplio.

El aceite mineral que sirve de básico a todos los lubricantes comerciales, posee en sí mismo propiedades que permiten emplearlo directamente en cierto tipo de motores de combustión interna, pero resulta inadecuado para las máquinas automotrices, donde requieren características de lubricación

bajo condiciones especiales. Los aditivos químicos están diseñados para mejorar las propiedades lubricantes de los aceites e impartir otras de las que éstos carecen. Aspectos como el índice de viscosidad, la temperatura de congelación, el trabajo a extrema presión, son mejorados considerablemente por la adición de pequeñas cantidades de estos productos a los aceites.

Las modalidades de construcción de motores que se van presentando continuamente en los nuevos modelos de vehículos, exigen el empleo de lubricantes más perfeccionados, que permitan prolongar el período de cambio de aceite y funcionar sin problemas bajo situaciones extremas de calentamiento o enfriamiento, mantener limpios de residuos las unidades de combustión.

En la práctica las diferencias que podrían apreciarse en las marcas comerciales de lubricantes automotrices, consisten fundamentalmente en la calidad y cantidad de aditivos que poseen, ya que los aceites básicos constitutivos son los mismos en todos, abastecidos por el único proveedor nacional que es Petróleos Mexicanos. Para ponderar la superioridad relativa de algunas marcas sobre otras que se ofrecen en el mercado, -

habría que obtener información acerca de los resultados en pruebas de banco en laboratorio y pruebas de campo con flotas de automóviles, pero para verificar constancia en la calidad de dichos productos basta con el control analítico y el conocimiento de que de él se deriva con respecto a su composición.

El índice más revelador es el de la presencia de aditivos en los lubricantes en su contenido en metales, puesto que los principales aditivos utilizados suelen ser compuestos organometálicos, a base generalmente de calcio y zinc. Un análisis de estos dos elementos lleva en la mayor parte de los casos a conclusiones determinantes sobre la calidad de las muestras en estudio.

Desde que se hizo necesario llevar el control en la producción de lubricantes automotrices, se empiezan a desarrollar técnicas de determinación de metales en adición a las tradicionalmente conocidas dentro del área de análisis químico, con el propósito de mejorar la precisión de los resultados y facilitar la ejecución del método.

Con el advenimiento de la técnica de absorción atómica se encontró un sistema sencillo, rápido y exacto para cuantificar metales en los aditivos y aceites. De hecho es la técnica

nica más profusamente empleada en los diversos sectores industriales relacionados con la fabricación y comercialización de lubricantes.

El presente trabajo está enfocado a la descripción de esta técnica y su aplicación al análisis de aceites automotrices para la determinación de calcio y zinc.

Partiendo de la premisa de que el método de absorción atómica es el más recomendado en el control analítico de lubricantes, se hace abstracción de comparación de resultados con otras técnicas y se concentra su aplicación a la verificación del contenido metálico en muestras de productos comerciales muy conocidos, con el único objetivo de establecer la funcionalidad del método y la facilidad en la obtención e interpretación de los datos.

Sin tratar de exhibir diferenciaciones que pudieran presentarse a opiniones y conclusiones en el orden comercial, sino simplemente con el ánimo de ofrecer los resultados que se obtienen al aplicar indistintamente la técnica analítica seleccionada, se eligieron para su estudio cuatro aceites lubricantes de tipo automotriz que elabora con su propio básico la empresa estatal y cuatro fabricados por la industria privada.

CAPITULO II.  
ACEITES LUBRICANTES.

## C A P I T U L O    I I .

## A C E I T E S   L U B R I C A N T E S .

Los aceites lubricantes convencionales son productos de rivados del petróleo, los cuales se obtienen por destilación, pretratamiento con propano y posteriormente de los procesos de extracción con furfural, metil etil cetona o hidrógeno, - según el caso para eliminar los productos indeseables.

La desasfaltización con propano se usa como un pretrata miento para separar el aceite del asfalto. Una mezcla de - aceite y propano líquido en proporciones adecuadas se carga, a altas presiones y a temperaturas previamente determinadas, a la torre de desasfaltización en contracorriente, con el - objeto de obtener una separación continua más eficiente.

Puesto que el propano es un gas a presiones y temperatu ras normales, el proceso se efectua a presiones en el orden de  $14.06 \text{ Kg/cm}^2$ , para mantener el propano en estado líquido.

En la extracción con furfural la proporción de éste, - así como las temperaturas de tratamiento, se seleccionan de acuerdo con el básico y las propiedades del producto deseado. Siendo el furfural de mayor densidad que el aceite, se separa solubilizando los componentes indeseables, ya que se efec-

túa una extracción continua en contracorriente.

Los aceites tratados con furfural dan un índice API más alto, un color más claro y un marcado incremento en el índice de viscosidad comparado con el aceite básico de carga.

Los aceites que han sido refinados con solventes son sometidos a un proceso de desparafinación, cuando se desea obtener aceites terminados de bajo punto de congelación; los aceites de viscosidad baja o destilados neutros contienen parafina de tipo cristalino. Los aceites de viscosidad más alta y residuos contienen parafinas de tipo micro-cristalino llamadas así por que están formadas por cristales microscópicos.

Uno de los procesos más usados en la desparafinación con solventes es el proceso cetona-benzol, en el que se usan diferentes tipos de cetonas y solventes aromáticos, siendo los más empleados la metil etil cetona y el tolueno.

Los productos resultantes son aceites minerales refinados, que se denominan como "básicos", los cuales pueden ser: parafínicos, nafténicos y mixtos.

Aceites de Base Parafínica (  $C_n H_{2n+2}$  ) : Son los productos del petróleo preparados a partir de crudos, cuya pro-

propiedad principal es la de contener un alto porcentaje de hidrocarburos con cadenas alifáticas rectas saturadas, o sea de moléculas de hidrocarburos parafínicos; generalmente su índice de viscosidad es superior a 80, es decir, tienen poca variación en la viscosidad con el cambio de temperatura, y son apropiados para lubricar motores que trabajan en forma intermitente, como por ejemplo los motores de automóviles, aviones.

Aceites de Base Nafténica (  $C_n H_{2n}$  ) : Son los productos del petróleo que se obtienen de crudos y que contienen un alto contenido de moléculas de hidrocarburos con cadenas alifáticas cerradas; pueden tener un índice de viscosidad muy bajo, es decir que la variación de la viscosidad es muy alta con el cambio de temperatura y son apropiados para lubricar motores que trabajan en forma continua como por ejemplo: turbinas, engranes.

Aceites de Base Mixta : Son mezclas de hidrocarburos parafínicos y nafténicos.

En general, puede decirse que los aceites lubricantes son mezclas de aceites básicos únicamente o mezclas de aceites básicos con aditivos.

Las mezclas que contienen únicamente aceites básicos no son muy utilizadas en lubricación.

La mayoría de los aceites lubricantes son formulados mediante una mezcla de aceites básicos a los que se les adiciona uno o más aditivos, los cuales proporcionan ciertas características que los aceites básicos por si solos no tienen, - o mejoran otras características propias de dichos aceites básicos.

En el caso de los aceites lubricantes el proceso de elaboración es únicamente una mezcla.

Existen dos tipos de mezclado de aceites lubricantes con aditivos:

El primero se logra mediante el uso de recipientes con agitación mecánica, la cual puede ser auxiliada con el uso de aire seco. Este procedimiento no es continuo ya que el mezclado se hace lote por lote.

El segundo método de mezclado consiste en un equipo que contiene dosificadores o proporcionadores automáticos; estos equipos normalmente están constituidos por cuatro o cinco proporcionadores. Dichos proporcionadores dan la cantidad adecuada de aceite básicos y aditivos para obtener la formu-

lación adecuada del lubricante final. El procedimiento es totalmente continuo y se utiliza principalmente para obtener altas producciones.

Normalmente, los aceites lubricantes no se formulan con un solo aceite básico, sino que se utilizan dos o más aceites básicos de distintas viscosidades.

## 2.1 CLASIFICACION Y USOS.

Los aceites lubricantes se clasifican en dos grandes grupos teniendo en cuenta su uso final.

- Aceites Automotrices.
- Aceites Industriales.

Dentro del grupo de aceites automotrices debemos considerar los que se utilizan en motores de gasolina, así como los utilizados en motores diesel.

En el grupo que contempla los aceites industriales podemos considerar como principales los que se utilizan en: engranes, sistemas hidráulicos, máquinas para trabajos de metales, turbinas, templado.

Un aceite lubricante adecuadamente formulado debe llenar generalmente las siguientes funciones:

- Control de la fricción.
- Control del desgaste.
- Control de la temperatura.
- Control de la corrosión.
- Aislante (eléctrico).
- Transmisor de potencia (hidráulico).
- Amortiguador.

Control de contaminantes.

Formación de sello.

Lo anterior no quiere decir que todos los aceites lubricantes llenen todas las funciones antes mencionadas, sino que un aceite lubricante llenará ciertas funciones específicas, - de acuerdo a su uso final.

#### ACEITES LUBRICANTES AUTOMOTRICES.

Los aceites lubricantes que se utilizan tanto en motores de gasolina como en los motores diesel se formulan normalmente con aceites básicos del tipo paraffnico y aditivos.

Los principales aditivos que se utilizan en aceites lubricantes automotrices son:

Antioxidantes.

Dispersantes.

Detergentes.

Los antioxidantes aumentan la vida del aceite evitando - que por el oxígeno se formen compuestos corrosivos que atacan las partes metálicas.

Los dispersantes son compuestos químicos cuya función principal es retardar la formación de lodos y depósitos, manteniendo las partículas insolubles en suspensión.

Los detergentes tienen como función principal neutralizar los ácidos que lleguen a formarse durante la operación del motor.

#### ACEITES INDUSTRIALES.

Los aceites lubricantes industriales tienden a reducir el rozamiento, evitar el desgaste y corrosión y soportar cargas necesarias para conservar las máquinas trabajando a la máxima eficiencia.

Sus requerimientos de aditivos dependen de la función específica que van a desempeñar, ya que pueden cubrir un amplio rango de aplicaciones, donde la lubricación en máquinas industriales sencillas hasta las altamente sofisticadas donde se pueden encontrar variaciones muy amplias en especificaciones de cargas, velocidades y automaticidad.

## 2.2 CONTROL DE CALIDAD.

Las principales características físicas y químicas que se determinan en los aceites lubricantes como medio de control de calidad, pueden ser utilizadas así mismo para determinar si un aceite usado está en condiciones de seguir trabajando o los aditivos se han agotado.

Estas pruebas de control normalmente son las siguientes:

### Apariencia.

Prueba visual. Se reporta como brillante o turbia. En este último caso puede haber indicación de humedad en el aceite.

### Color

Al refinar cualquier tipo de crudo para obtener un producto determinado, el color es útil para controlar la uniformidad. Por lo general se utiliza el colorímetro A.S.T.M. (Método D-155-45-T). En el caso de aceites claros se especifica el color conforme a la escala del colorímetro Saybolt.

### Peso específico

El peso específico de un aceite permite hasta cierto punto, llegar a determinar el crudo de origen. En los casos

en que pretende seleccionar aceites provenientes de determinados crudos, se establecen límites para este valor. (Método A.S.T.M. D-1298-67).

#### Densidad A.P.I.

Es una escala arbitraria relacionada con el peso específico. La prueba se hace con un hidrómetro especialmente calibrado para el desplazamiento del líquido a cualquier temperatura. Los valores A.P.I. se expresan en grados y se refieren a la densidad de 15.5°C.

En el método A.P.I., la densidad del agua es 10. Un número más alto que el 10 significa que el producto es más ligero que el agua. (Método A.S.T.M. D-287-67).

#### Índice o Número de Neutralización.

El número de neutralización indica la acidez o alcalinidad de un aceite nuevo y es un indicador de la degradación de los aditivos en un aceite usado.

Por lo tanto, podemos definir el número de neutralización diciendo que es la cantidad de mg. de KOH necesarios para neutralizar un g. de muestra.

Si se trata de un aceite alcalino, se neutralizará con ácido clorhídrico, en este caso, la cantidad de mg. de ácido expresada en mg. de KOH, necesarios para neutralizar un g. de aceite toma la denominación de número de basicidad fuerte. (Método A.S.T.M. D-664-58).

#### Punto de Anilina

El punto de anilina es la temperatura a la cual volúmenes iguales de la muestra de aceite y anilina alcanzan solubilidad completa.

Cuanto más alto es el punto de anilina, el aceite contiene menos compuestos aromáticos; esto es importante debido a que muchos equipos contienen sellos de hule o polímeros, los cuales pueden sufrir cambios debido a los compuestos aromáticos. (Método A.S.T.M. D-1012-62).

#### Viscosidad

La viscosidad es indudablemente la propiedad de más importancia en un aceite lubricante.

Determina la fricción fluída o sea la resistencia interna al desplazamiento que ofrece un líquido y en el caso de aceite determina, además, su capacidad para soportar la car-

ga; influye mucho en el grado de fuerza motriz que es absorbida por la fricción fluida y en la intensidad de calor que se genera en los cojinetes por dicha fricción. También regula el efecto de cierre de la película de aceite entre las paredes del cilindro y los aros del pistón e influye en el consumo de aceite.

Generalmente se expresa en segundos Saybolt Universal a las temperaturas de 37.8°C y 98.9°C. (Método A.S.T.M. D-445-72 y D-2161-66).

### Índice de Viscosidad

Los productos del petróleo, igual que otros líquidos, alteran sus viscosidades al variar la temperatura; se espesan con el frío y se adelgazan con el calor. Hasta el agua - justamente antes de congelarse es cuatro veces más viscosa - que en el momento de entrar en ebullición.

Los aceites tienen la particularidad de que los cambios en sus viscosidades debidos a la temperatura abarcan una escala muy variada según los diferentes tipos. El índice de viscosidad es un número abstracto que mide el grado de variación de la viscosidad de un aceite en relación con la temperatura. Su determinación está basada en el cambio de visco-

sidad de dos tipos de aceite que posean esta característica - ampliamente diferenciada.

Conociendo la viscosidad Saybolt de un aceite a 37.8°C y 98.9°C, su índice de viscosidad puede calcularse mediante una fórmula y tablas publicadas por la A.S.T.M. También - - existen diversas gráficas preparadas para este objeto que - permiten determinar el índice de viscosidad. (Método A.S.T. M. D-2270-64).

#### Contenido de Carbón.

Es el residuo que queda después que la muestra de aceite ha sido sometida a un calor extremo en la ausencia de - - aire. Las pruebas indican la cantidad de carbón que depositará un aceite de petróleo bajo condiciones de coquizado. Generalmente se expresa por uno de los siguientes métodos: Conradson y Ramsbottom.

#### Método Conradson

Este método fué desarrollado para establecer un índice de la calidad de residuo que se supone dejaría el aceite en motores de combustión interna y en otros servicios donde estuviese sometido a la operación por altas temperaturas. La-

parte principal de esta prueba consiste en evaporar una pequeña cantidad de aceite hasta que se seque sin que durante la evaporación pueda llegar aire a la muestra y quemarla. (Método A.S.T.M. D-189-65).

#### Método Ramsbottom

En este método la evaporación de la muestra de aceite se efectúa en un recipiente de acero inoxidable aislado completamente de la atmósfera, a excepción de un pequeño tubo capilar por donde escapan los vapores de aceite. Este recipiente se sumerge durante 20 minutos en un baño de metal sólido o en fusión a una temperatura estable de 550°C. (Método A.S.T.M. D-524-64).

#### Temperatura de Inflamación.

#### Temperatura de Ignición.

Desde el punto de seguridad, estas determinaciones revisten importancia, ya que indican a que temperatura existencierta cantidad de gases, los cuales pueden ser combustibles al mezclarse con el aire.

Estas temperaturas también pueden ser usadas para determinar la presencia de combustibles o solventes en aceites lu-

bricantes. (Método A.S.T.M. D-92-72).

#### Temperatura de Escurrimiento.

Indica la temperatura a la cual el aceite lubricante - permanecerá en estado líquido y por lo tanto se mantendrá lubricado, evitándose así un desgaste por falta de lubricación. (Método A.S.T.M. D-97-66).

#### Temperatura de Enturbiamiento.

Es la temperatura a la cual la parafina u otros materiales normalmente solubilizados en un aceite, tendrá que separarse, formando pequeños cristales y el aceite se mostrará - turbio.

La temperatura de enturbiamiento es importante exclusivamente en algunos casos especiales en los cuales al sistema de lubricación contenga tubos capilares o algún medio de filtración que pueda taponarse debido a los pequeños cristales de parafina de otros materiales.

#### Número de Saponificación.

Es la cantidad en mg. de KOH que reacciona con un g. de lubricante.

Esta determinación nos indica principalmente la cantidad de compuestos que deben ser adicionados a ciertos aceites que requieren un aditivo que incremente sus propiedades de aceitosidad.

Algunos compuestos de azufre, fósforo, halógenos, que a veces son agregados a los aceites, consumen álcali y ácido, por lo tanto los números de saponificación resultan más altos de lo que correspondería si solamente existieran compuestos grasos o saponificables. Es importante tomar en cuenta lo anterior para interpretar los valores obtenidos. (Método A.S.T.M. D-94-71).

#### Contenido de Azufre.

El azufre puede ser un componente natural del aceite lubricante o puede deberse a la adición de un aditivo que contenga azufre, usado para impartir varias propiedades especiales al lubricante.

La determinación del contenido de azufre en un aceite usado nos puede indicar la cantidad de agente de extrema presión que permanece en dicho lubricante. (Método A.S.T.M. D-1266-70).

### Insolubles en Pentano y Benceno.

Mediante esta determinación podemos conocer en un aceite de carter la cantidad de resinas de oxidación y las materias extrañas insolubles, tales como contaminantes externos.

### Contenido de Metales.

El contenido de metales nos determina el porcentaje de aditivo que lleva un aceite lubricante. En un aceite lubricante usado nos indica la cantidad de aditivo que aún queda en dicho aceite.

Normalmente se determinan zinc, calcio, azufre y fósforo. Cuando aparecen otros metales como el cobre, fierro, quiere decir que hay un excesivo deterioro de la parte a lubricar.

### Constante Dieléctrica.

Indica las características aislantes de un aceite de transformador o de un aceite que se use en equipo eléctrico y equipo de refrigeración. (Método A.S.T.M. D-887-49).

### Demulsibilidad.

Esta característica mide la habilidad que tiene un aceite para separarse del agua.

La A.S.T.M., ha desarrollado un método ( D-1401-56-T ), para medir la rapidez con que un aceite se separa del agua.

Esta prueba se efectúa normalmente en los aceites para turbinas ya que si persiste la emulsión puede ocasionar problemas en las partes a lubricar.

### Espuma

Indica la tendencia de un aceite lubricante a formar espuma, así como la persistencia de esta espuma.

Esta prueba es importante ya que en ciertos sistemas que emplean engranes o bombas de alta velocidad, existe la tendencia a formar espuma, debido a las condiciones de trabajo de las máquinas, lo que las afecta disminuyendo su eficiencia.

C A P I T U L O   I I I .

A D I T I V O S   P A R A   A C E I T E S   L U B R I C A N T E S .

## CAPITULO III.

## ADITIVOS PARA ACEITES LUBRICANTES.

Un aceite mineral puro posee propiedades bien definidas que en muchos casos no son suficientes para cumplir una determinada función. Estabilidad térmica y a la oxidación, resistencia de película, emulsibilidad, alto índice de viscosidad, son propiedades que rara vez se encuentran en un aceite básico puro y que deben impartirse por medio de agregados ó aditivos.

Un aditivo ha sido definido como un material que imparte o mejora una propiedad deseada al lubricante. Es importante comprender que los aditivos no son la solución de todos los problemas. Ellos no pueden corregir equipo mal diseñado o hacer un aceite de alta calidad de un aceite mal refinado. El aceite mismo debe ser del tipo y viscosidad adecuados, ser estable y químicamente puro. Los aditivos pueden mejorar un aceite de buena calidad y lograr un funcionamiento adecuado en modernos, bien diseñados motores de combustión interna o en los modernos equipos industriales.

Existen cientos de compuestos que pueden añadirse a un lubricante para mejorar sus propiedades, pero debemos recordar que un aditivo debe ser compatible tanto con otros aditi-

vos como con el propio aceite y con aquellos componentes con los que esté en contacto.

Debido a esto el número de materiales que pueden usarse en la realidad se reduce notablemente. Todos los aditivos deben poseer ciertas propiedades físicas generales que, aunque no muy importantes globalmente sí lo sean para la función que desempeñan.

### 3.1 CLASIFICACION Y CONSTITUCION.

Los aditivos para aceites lubricantes, de acuerdo a su finalidad, se clasifican en los siguientes tipos:

Antioxidantes.

Inhibidores de corrosión.

Agentes inhibidores del desgaste.

Detergentes.

Dispersantes.

Agentes alcalinos.

Inhibidores de herrumbre.

Depresores del punto de escurrimiento.

Mejoradores del índice de viscosidad.

Agentes de aceitosis o modificadores de la fricción.

Agentes de extrema presión

Inhibidores de espuma.

Agentes de adhesividad.

Emulsificantes.

Aceites grasos.

Lubricantes sólidos.

Agentes espesantes.

Agentes repelentes al agua.

Agentes deactivadores de metales.

### Inhibidores de corrosión de plata.

#### Antioxidantes.

Fenoles alquilados y bloqueados, compuestos orgánicos de azufre y nitrógeno, sales y ésteres de ácidos fosfóricos orgánicos y diaril dialquilditio fosfatos metálicos (especialmente zinc.)

#### Inhibidores de corrosión.

Dialquil y diarilditio fosfatos metálicos.

#### Agentes inhibidores del desgaste.

Se han usado compuestos de fósforo, zinc, bario, calcio y nitrógeno. El tipo del dialquilditio fosfato de zinc da mejores resultados.

#### Detergentes.

Sales metálicas de ácidos orgánicos complejos de alto peso molecular. Sales sobre-básicas de calcio y bario son las más efectivas. Los ácidos orgánicos son del tipo sulfónico conteniendo fósforo y fenatos (Fenoles Alquilados).

Dispersantes.

Sales de bario de ácidos orgánicos complejos de alto peso molecular conteniendo fósforo. Las cadenas básicas son polímeros de tipo butílico, poliaminas.

Agentes alcalinos.

Dispersantes y detergentes básicos de calcio y bario, dialquil ditiofosfatos metálicos y oleofinas con azufre y y fósforo.

Inhibidores de herrumbre.

En fase líquida: sulfonatos de calcio, sodio, bario, aminas fosfatadas, aceites y ácidos grasos, ácidos parafínicos, fosfatos y derivados de los ácidos alquilsuccínico y alquildisacético.

En fase vapor: principalmente aminas volátiles de bajo peso molecular.

Depresores del punto de escurrimiento.

Poliacrilatos, polimetacrilatos y polímeros de hidrocarburos, naftalenos polialquilados, ésteres poliméricos y fenoles polialquilados.

### Mejoradores del índice de viscosidad.

Poliisobutilenos, copolímeros, polímeros acrílicos y metacrilatos, estireno poliéster y polímeros conteniendo nitrógeno (que actúan además como dispersantes).

### Agentes de aceitocidad o modificadores de la fricción.

Ácidos, aminas, grasas, mantecas, aceites animales y vegetales.

### Agentes de extrema presión.

Sulfuros, xantatos y ditiocarbonatos orgánicos, hidrocarburos o parafinas cloradas, aceites y grasas sulfurizadas, sales de plomo de ácidos orgánicos, diaquilditio carbonatos y ditiolfosfatos de zinc.

### Inhibidores de espuma.

Silicones, copolímeros orgánicos y ceras modificadas.

### Agentes de adhesividad.

Polímeros de isobutileno principalmente.

Emulsificantes.

Detergentes derivados de hidrocarburos, sulfonatos del -  
petróleo, jabones alcalino y alcalinotérreos.

Aceites grasos.

Grasas sulfonadas.

Lubricantes sólidos.

Sulfuro de molibdeno, grafito.

Agentes espesantes.

Poliisobutilenos, jabones alcalinos, alcalinotérreos y de  
aluminio, bentonita y sílice.

Agentes repelentes al agua.

Sulfonatos de calcio.

Agentes deactivadores de metales.

Compuestos orgánicos de azufre, fósforo y zinc.

Inhibidores de corrosión de plata.

Compuestos detergentes y antioxidantes.

### 3.2 MECANISMO DE FUNCIONAMIENTO.

#### Antioxidantes.

Descomponen los peróxidos inhibiendo así la formación de radicales libres, deactivan las superficies metálicas que pudieran intervenir como catalizadores en el mecanismo de oxidación. Aumentan la vida del aceite evitando el ataque por oxígeno, previenen o controlan la formación de lodos, barnices y compuestos corrosivos, resultantes de la oxidación del aceite que se refleja en aumento de viscosidad y puede llegar a la solidificación, protegen las partes metálicas de productos corrosivos de la oxidación.

#### Inhibidores de la corrosión.

Inhiben la formación de ácidos orgánicos. Protegen los cojinetes y las superficies metálicas contra el ataque químico. La corrosión de metales de los cojinetes se considera debida generalmente al ataque ácido. Los ácidos se pueden originar en los productos de combustión incompleta o en la oxidación del aceite lubricante.

#### Agentes inhibidores del desgaste.

Forman una película la cual se mantiene aún después de -

desaparecer el lubricante. Reducen el desgaste rápido bajo condiciones de lubricación límite; el contacto metal con metal causa del desgaste, puede evitarse formando una película que puede estar unida a la superficie metálica por adsorción física o por reacción química. En otros tipos de desgaste, como el abrasivo, la acción preventiva se logra filtrando el lubricante y los productos corrosivos resultantes del ataque ácido, por medio de agentes alcalinos inhibidores de corrosión.

#### Detergentes.

Mantienen limpia la superficie lubricada al suspender los insolubles en el aceite. Son moléculas que tienen un extremo soluble en el aceite y otro polar que se suspende en el contaminante. También neutralizan el ácido presente en el aceite. Reducen depósitos en motores operados a altas temperaturas.

Debemos de aclarar que un aditivo con la mejor eficiencia detergente verdadera no es capaz de estabilizar las suspensiones de productos finamente dispersados de contaminación y deterioro del aceite.

Por ello es necesario usar aditivos dispersantes que a -

su vez siendo estabilizadores muy efectivos, no poseen una verdadera acción detergente.

Resisten a altas temperaturas donde su acción detergente es eficaz. Podría decirse que solubilizan el contaminante en el aceite. Controlan la formación de barnices y lodos reaccionando con los productos de la oxidación para formar materiales solubles en aceite que permanezcan suspendidos en éste.

#### Dispersantes.

Previenen y retardan la formación de lodos y depósitos en condiciones de operación a bajas temperaturas; mantienen los insolubles en suspensión, evitando atascamiento de anillos y depósitos en el pistón en los aceites automotrices.

Los dispersantes tienen una fuerte afinidad por partículas de contaminantes y rodean cada una con moléculas solubles en el aceite, de tal forma que mantienen los lodos sin aglomerarse y depositarse en el motor.

#### Agentes alcalinos.

Neutralizan los ácidos presentes en el aceite que pueden provenir de oxidación del propio aceite, de contaminaciones,

o de productos de combustión en el caso de aceites automotrices. Reaccionan con los ácidos formando sales inertes.

#### Inhibidores de herrumbre.

Previene la formación de herrumbre en las partes metálicas. Modifican las propiedades de los lubricantes para evitar la corrosión en presencia de agua de las partes de hierro durante la lubricación.

Algunos actúan en la fase líquida (especialmente cuando la maquinaria está detenida) y otros en fase vapor sobre el aceite.

En la fase líquida se usan compuestos polares que reaccionan o son absorbidos por las superficies metálicas. En fase vapor los compuestos volátiles alcalinos se vaporizan con agua y forman una película que protege la superficie y neutralizan compuestos ácidos.

#### Depresores del punto de escurrimiento.

Previene el crecimiento en tamaño de los cristales de ceras y parafinas cubriéndolos, absorbiéndolos y evitando oclusión de aceite en dicho cristal a bajas temperaturas o cristalizándose con la cera formando cristales pequeños. Dis

minuyen la temperatura de escurrimiento o punto de congelación de los aceites lubricantes especialmente paraffnicos.

### Mejoradores del índice de viscosidad.

Disminuye la relación de cambio de viscosidad con la temperatura.

Los mejoradores del índice de viscosidad son generalmente polímeros orgánicos solubles en aceite con pesos moleculares entre 50 000 y 1000 000 que mejoran las relaciones viscosidad temperatura. La molécula del polímero se hincha al contacto con el solvente hidrocarburo, el volumen de esta molécula determina el grado de incremento de viscosidad debido al polímero. A mayor temperatura mayor volumen y mayor efecto de espesamiento del polímero y por tanto, menor tendencia a adelgazarse el aceite debido a incrementos de temperaturas; además de las características de incremento de viscosidad; la función de estos polímeros incide también en la estabilidad al rompimiento o resistencia a romperse y a su estabilidad térmica y química. Con un polímero dado la estabilidad al rompimiento se reduce con un incremento en el peso molecular. La pérdida debida a rompimiento se refleja en una pérdida en viscosidad del lubricante. Algunos polímeros sirven también-

como dispersantes sin cenizas principalmente los acrilatos y poliésteres; actúan también como depresores del punto de fluidez.

#### Agentes de aceitosidad o modificadores de fricción.

Reducen la fricción e incrementan la lubricidad.

Son compuestos fuertemente polares que forman puentes de hidrógeno entre sí y con las superficies metálicas, lo cual - da por resultado cadenas que forman capas que aumentan la resistencia de la película y aceite previniendo que ésta se rompa manteniendo las superficies separadas; modifican la fricción al agregarse a los aceites lubricantes. A altas temperaturas su resistencia a la fricción disminuye.

#### Agentes de extrema presión.

Bajo condiciones de extrema presión la película de lubricante escurre; este tipo de aditivos reacciona químicamente con la superficie metálica formando compuestos de naturaleza lubricante de gran resistencia a la presión que evitan la fricción y por ende el desgaste. Tienen menor resistencia al corte que el metal base y se desgastan con preferencia a éste.

No son compuestos con atracción polar; su tipo de ataque químico es muy estable y se requiere de altas temperaturas y presiones para eliminarlos de las superficies metálicas. Constituyen casi un tipo de soldadura al metal que forma una película lubricante que reduce el coeficiente de fricción previniendo el desgaste. Los compuestos de azufre activos, sulfonados, actúan a temperaturas bajas manchando los metales no ferrosos, mientras que aquellos donde el azufre está dentro del compuesto (sulfurizados), actúan a temperaturas y presiones más elevadas sin manchar los metales no ferrosos.

Los compuestos clorados actúan a temperaturas intermedias y su ataque a los metales no ferrosos es similar o un poco menor que los compuestos de azufre activo (sulfonados).

#### Inhibidores de espuma.

Previenen la formación de espuma estable. Aseguran el colapso rápido de las burbujas de aire previniendo de tal forma la oxidación excesiva del aceite y problemas en los equipos por falta de lubricación. Atrásdos en la interfase aire-aceite los antiespumantes reducen la tensión superficial de las burbujas de aire causando la formación de grandes burbujas fáciles de romper. Son generalmente insolubles en aceite

dando ligera turbidez.

### Agentes de adhesividad.

Incrementan la adhesividad del lubricante. Productos de gran peso molecular, son cadenas que forman "hilo" en el aceite y fomentan su retención en las paredes.

Bajo condiciones de lubricación en película delgada es necesario evitar que el lubricante escurra de la superficie lubricada.

### Emulsificantes.

Reducen la tensión interfacial, de manera que pueden emulsionarse dos líquidos no miscibles, en este caso aceite y agua. Bajo este mecanismo, la humedad que pudiera presentarse en los "carters" y en otros sistemas cerrados que contienen aceite para lubricación, se elimina con más facilidad manteniéndose emulsionada y sin efecto nocivo para la operación de lubricación.

Las emulsiones consisten en gotitas de un líquido disperso en un volumen de otro líquido. Las emulsiones son estables si la cantidad de aceite por ejemplo: es muy pequeña en comparación con la cantidad de agua; la estabilidad en este

sistema es debida al potencial eléctrico de las gotitas coloidales. Pero este potencial es insuficiente cuando la emulsión no es tan diluida, por lo que es necesario añadir un tercer componente que forme una película alrededor de cada gota y prevenga su coalescencia. El tercer componente es llamado emulsificante.

Los requerimientos para que una emulsión sea estable son:

- a) Que las gotitas dispersadas sean lo suficientemente pequeñas para que permanezca en suspensión.
- b) Que estén rodeadas de superficie, película viscosa o plástica para prevenir coalescencia. Un agente emulsificante es por lo tanto una sustancia que se introduce en la interfase aceite agua y produce una película con las propiedades necesarias.

Existen dos tipos de emulsiones: Aceite agua y agua en aceite y en general, un agente emulsionante que sea satisfactorio en un caso no lo será en el otro.

### Aceites grasos.

Aumentan la resistencia del aceite al lavado con agua.

En condiciones de humedad los puentes de hidrógeno del -

glicérido entre sí y con el aceite aumentarán la resistencia al lavado con agua.

Tienen baja resistencia al esfuerzo cortante y son fácilmente aplicables a superficies metálicas.

Se recomienda usarlos cuando la lubricación hidrodinámica falla como en el caso de las holguras mínimas, a altas presiones (del orden de 200 000 psig) y temperaturas elevadas de 300 a 400 grados en adelante.

#### Agentes espesantes.

Incrementan la viscosidad del aceite.

Puede tratarse de productos de mejoradores de índice de viscosidad, que aumentan la viscosidad del aceite al hincharse dentro del mismo o a productos del tipo jabones o materiales como bentonita, que convierten el aceite en grasa lubricante.

#### Agentes repelentes al agua.

Proveen propiedades de repelencia al agua, en grasas - - principalmente.

Su extremo polar no es miscible con agua.

### Agentes desactivantes de metales.

Inhiben el efecto catalítico de los metales en la oxidación y corrosión.

Deactivan las superficies metálicas que puedan estar envueltas en el mecanismo de oxidación catalíticas.

### Inhibidores de corrosión de plata.

Son compuestos que neutralizan la acción de elementos corrosivos a la plata tales como azufre, fósforo y zinc.

Evitan la corrosión de las chumaseras de plata.

CAPITULO IV.

ANALISIS DE METALES EN LOS -  
ACEITES DE TIPO AUTOMOTRIZ -  
POR ABSORCION ATOMICA .

## C A P I T U L O   I V .

ANALISIS DE METALES EN LOS ACEITES LUBRICANTES  
DE TIPO AUTOMOTRIZ POR ABSORCION ATOMICA.

El control de calidad en aceites lubricantes automotrices se lleva a cabo en la práctica, en forma rutinaria, mediante determinaciones sencillas simplemente para constatar que el producto ha sido elaborado dentro de tres o cuatro normas fundamentales que sirven de parámetros, como son la densidad, la viscosidad, el índice de viscosidad y la temperatura de inflamación. Las demás características, aunque también importantes, suelen verificarse ocasionalmente, cuando se producen desviaciones de las especificaciones, problemas de producción, modificaciones en las materias primas o adulteraciones.

El análisis de metales permite comprobar la presencia de aditivos y cuantificar sus proporciones en el aceite. La forma más rápida y precisa de realizar esta determinación, es, como se ha mencionado antes, mediante el empleo de técnicas de absorción atómica, aun cuando es de reconocerse que las limitaciones de tipo económico que pervalecen en algunas industrias, impiden disponer en forma permanente del equipo correspondiente en los laboratorios de control y sólo por excepción, cuando se hace necesario obtener una correlación ocasional -

entre el contenido de aditivos y el funcionamiento del aceite, se recurre a Empresas e Instituciones que cuentan con aparatos para investigación donde pueden correrse las pruebas del aceite para su análisis.

Puesto que este control del contenido metálico en aceites automotrices es esporádico - lo que no sucede en la producción de aditivos - suele hacerse abstracción de otros métodos analíticos y por lo general no se buscan diferentes opciones de análisis de metales en la actualidad, ya que siempre es posible acudir a un equipo de absorción atómica, propio o ajeno, para cubrir este requisito.

#### 4.1. FUNDAMENTO DEL METODO.

Si la luz de una determinada longitud de onda incide sobre un átomo libre en estado fundamental, el átomo puede absorber energía y pasar al estado excitado en un proceso conocido como absorción atómica.

El elemento que se determina se debe vaporizar y reducir a su estado atómico. Un rayo luminoso de una longitud de onda característica, producido por una lámpara especial, se dirige a través del eje longitudinal de una flama hacia un espectrofotómetro. Al mismo, la solución de la muestra, previamente dispersada en forma de niebla, pasa a la flama donde se evapora secando la sal y el vapor de ésta se disocia en los átomos del elemento en estudio, los cuales absorben parte de la luz a longitudes de onda características que se pueden utilizar para su identificación y cuantificación. La longitud de onda capaz de excitar al elemento se conoce como línea de resonancia del elemento.

Para que ocurra el proceso de absorción atómica se deben producir átomos libres en la muestra, la cual inicialmente es una solución de iones por el sistema de nebulización se aspira la muestra hacia la cámara del quemador, donde se mezcla -

con los gases combustible y oxidante en la forma de un aerosol fino. En este punto los metales están todavía en solución en las pequeñas gotitas del aerosol; cuando éstas pasan al calor de la llama, el proceso de evaporación o desolvatación remueve el solvente y deja partículas sólidas pequeñas del material de la muestra. Al aplicarse más calor tiene lugar la licuefacción y de hecho la vaporización de la muestra. Al suceder ésto, el metal, llamado analito, está todavía con algún anión formando una molécula que no sufre el fenómeno de absorción atómica que se desea medir. Cuando se prevee más energía calórica, la molécula se disocia en átomos individuales que son los que responden a la absorción.

En el proceso de atomización, la solución se alimenta como una nebulización que contiene gotas de menos de 20 micrómetros de diámetro. Cerca del 90% de la solución, con gotas más grandes, se descarga por el drenaje. A medida que el rocío llega al quemador las gotitas se empiezan a evaporar y el proceso se completa en la base de la flama donde la muestra se encuentra en forma de partículas pequeñas.

El espectro de absorción atómica de un elemento consta de líneas que son el resultado de transiciones electrónicas desde el estado basal a niveles superiores de energía. La

fuente de radiación más empleada es la lámpara de cátodo hueco que produce un espectro de líneas bien definidas.

Si un rayo de frecuencia característica atraviesa el vapor que contiene los átomos, éstos absorberán fotones pasando del estado basal al excitado; al regresar a su estado basal - emitirán fotones de la misma frecuencia.

La ecuación de Boltzman relaciona el número de átomos - excitados con la temperatura.

$$N_j = N_0 (g_j / g_0) e^{-E_j / K T}$$

Donde:

$N_j$  = Número de átomos excitados a un estado de energía.

$N_0$  = Número de átomos en estado basal.

$g_j$  y  $g_0$  = Pesos estadísticos de los estados excitado - y basal.

$E_j$  = Energía de excitación.

$K$  = Constante de Boltzman ( $1.38 \times 10^{-16}$  erg/grado)

$T$  = Temperatura absoluta.

Un átomo puede absorber luz solamente a longitudes de onda muy específicas que corresponden a la energía de transi-

ción electrónica. Ya que en la lámpara de cátodo hueco (que es la fuente de iluminación), se usa el mismo tipo de átomos, la emisión tiene la longitud de onda adecuada para ser absorbida por los átomos similares en la flama.

Conforme el número de átomos se incrementa en el paso de la luz, a longitudes de onda resonante, la cantidad de radiación absorbida se incrementará en forma predecible. Se puede efectuar una determinación cuantitativa del analito presente midiendo esta luz absorbida. El uso de fuentes especiales de luz y la selección cuidadosa de la longitud de onda, permite el análisis específico de elementos individuales en presencia de otros.

La absorción de luz se identifica con el término de Absorbancia definido por la ley de Lambert y Beer, la cual guarda una relación lineal con la concentración.

$$A = a b c$$

Donde

"a" es el coeficiente de absorptividad.

"b" es la longitud del paso de luz en la celda de absorción

"c" es la concentración de las especies absorbentes.

Esta conducta de proporcionalidad directa entre la absor**ban**cia y concentración es observada en absorción atómica.

Cuando la absorbancia de soluciones patrón conteniendo - concentraciones conocidas del analito se miden y se grafican, se obtienen una curva de calibración que permite determinar - concentraciones de problemas conociendo su dato de absorban--cia. En la región donde se sigue estrictamente la ley de - Beer, la gráfica se presenta como una línea recta. Conforme se incrementa la concentración y absorbancia, comportamientos no ideales de los procesos de absorción producen una desvia--ción en el desarrollo de la línea recta.

La espectrometría de absorción atómica es un método de - detección y determinación de aproximadamente 70 elementos. No se aplica a gases nobles ni a otros gases cuyas líneas de resonancia se encuentran en la región ultravioleta. Para la ma yoría de los análisis se usa flama aire-acetileno u óxido ni-troso-acetileno. Las flamas más frías, como aire-propano o - aire-butano se usan generalmente para metales alcalinos.

## 4.2 DESCRIPCION DEL EQUIPO.

Los aparatos de análisis por absorción atómica se integran fundamentalmente con seis elementos: fuente de luz, quemador, monocromador, fotodetector, amplificador y registrador.

La fuente de luz más comunmente empleada es la lámpara de cátodo hueco que emite líneas atómicas características del elemento que va a ser analizado.

El ánodo y el cátodo de la lámpara se encuentran en un cilindro de vidrio sellado y lleno de gas neón o argón, en cuyo extremo se ha fundido una ventana transparente a la radiación emitida. Cuando se aplica un potencial eléctrico entre ánodo y cátodo, algunos de los elementos del gas de relleno se ionizan; los iones cargados positivamente se aceleran a través del campo eléctrico y colisionan con el cátodo desalojando átomos metálicos individuales del mismo, los cuales son excitados para la emisión por los impactos subsecuentes que tienen con más iones del gas de relleno.

El cátodo de la lámpara se construye usualmente de un metal altamente puro que se traduce en un espectro de emisión muy definido. Algunas veces consiste en una aleación de va--

rios metales y entonces la lámpara "multielemento" puede ser usada como una fuente para todos los elementos contenidos en la aleación del cátodo.

Se requiere que la radiación de la fuente sea modulada - (encendido y apagado rápido de la misma) para suministrar una forma de amplificar selectivamente luz de la lámpara e ignorar la emisión de la flama. Esto se logra con un modulador - rotatorio localizado entre la fuente y la llama o pulsando el voltaje de la fuente.

En el quemador se sigue un sistema de premezcla, donde - la solución de la muestra es aspirada a través del nebulizador que genera un aerosol fino dentro de una cámara de mezclas. Aquí el aerosol se mezcla con los gases combustibles y oxidantes y luego es llevado al cabezal del quemador, donde ocurre la combustión y la atomización de la muestra. Cuando el tamaño inicial de las gotitas es grande, la vaporización - de la muestra y el proceso de atomización se completan con - más dificultad en el corto tiempo en el cual la muestra está - expuesta al ambiente de la llama antes de pasar a través del - rayo de luz. Una incompleta atomización de la muestra incrementará la susceptibilidad a las interferencias químicas; por - ésto se coloca una espiral de deflección de flujo en el inte-

rior de la cámara de premezcla, directamente al frente del nebulizador. Las gotitas más grandes de la solución que no son llevadas por el flujo del gas alrededor de la espiral, chocan con éste y caen al fondo de la cámara donde son removidos del sistema a través del drenaje.

El monocromador dispersa las distintas longitudes de onda de la luz que es emitida por la fuente y separa la línea particular que se emplea para la medición.

La longitud de onda es aislada por el monocromador incidente directamente sobre el detector, que sirve como el "ojo" del instrumento. Este es un tubo fotomultiplicador que produce una corriente eléctrica que depende de la intensidad de la luz incidente. La corriente es luego amplificada y procesada por la electrónica del instrumento, que produce una señal que es posteriormente procesada para producir una lectura directamente en unidades de concentración.

El equipo empleado en las determinaciones a las que se refiere la parte experimental de este trabajo, fué el Perkin-Elmer modelo 306, cuyo diagrama se observa en la fig. No. 1

FIGURA No. 1

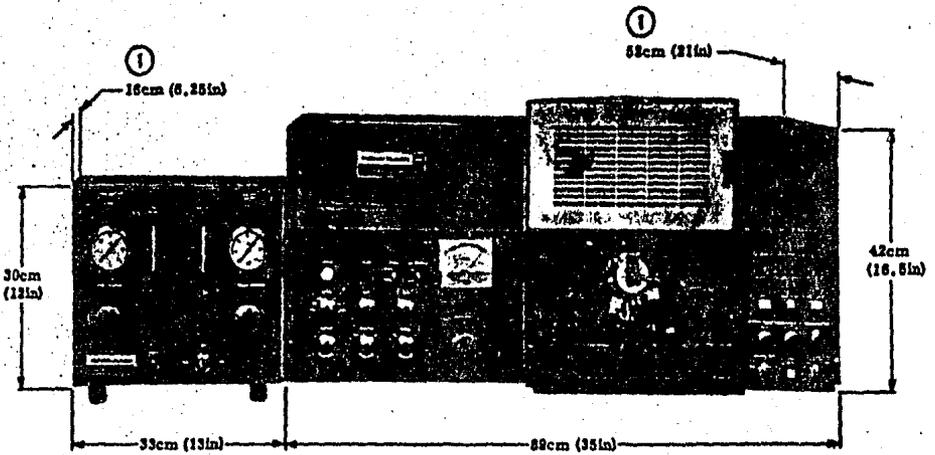


Diagrama del espectrofotómetro de Absorción  
Atómica Modelo 306

Los diferentes controles que residen en el tablero frontal derecho se indican a continuación:

- 1.- PANTALLA DE LECTURA DIGITAL. Indica absorbancia, concentración e intensidad de emisión. Los signos + y - , indican las lecturas arriba y abajo de cero. En la esquina inferior izquierda hay una luz que se prende intermitentemente cuando se excede el límite superior de la lectura.
- 2.- BOTON INDICADOR DE LECTURA. Cuando se presiona con el control de señal cambiante en posición INT 2 e INT 10 o PICO, se inicia un nuevo ciclo de medición.
- 3.- AJUSTE DE PICO. Cuando el botón de señal cambiante está en posición PEAK, al presionar el botón de arranque se elimina la señal previa y se limpia la pantalla para la siguiente lectura de PICO.
- 4.- BOTON DE CERO AUTOMATICO. Al presionarlo se ajusta a cero la pantalla. Se usa en conjunto con el ARRANQUE DE PICO para ponerlo a cero inicial el interruptor de MODO DE AUTO CONCENTRACION.
- 5.- CORRECTOR DE CURVAS. Control para establecer la terminal superior de la posición lineal de la curva de trabajo.

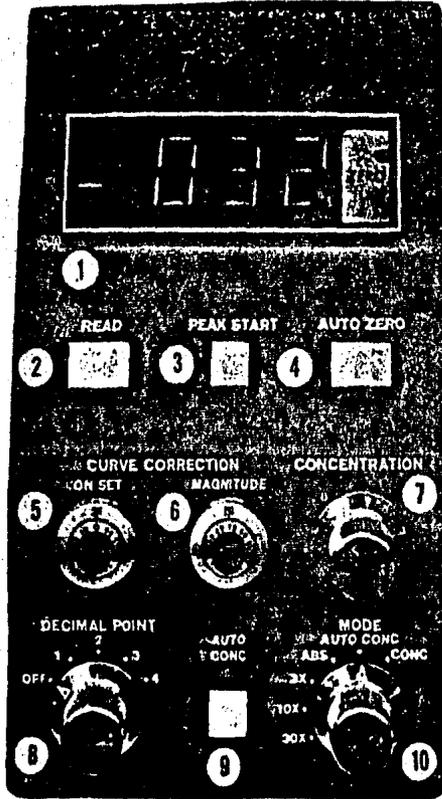
- 6.- CORRECTOR DE CURVA MAGNITUD. Control para rectificar la posición no lineal de la curva de trabajo dentro de un rango seleccionado por el operador.
- 7.- BOTON DE CONCENTRACION. Es un potenciómetro para seleccionar la calibración libre de ruido en la pantalla.
- 8.- BOTON DE PUNTO DECIMAL.
- 9.- INDICADOR AUTOMATICO DE CONCENTRACION. Se presiona durante la aspiración de la solución estandar de calibración hasta que en la pantalla aparezca el valor previamente fijado con el botón de SEÑAL CAMBIANTE en posición INT 2 o INT 10; el indicador se presiona hasta que se ilumine nuevamente el BOTON INDICADOR DE LECTURA.
- 10.- INTERRUPTOR AUTOMATICO DE MODO. Es un interruptor de posición múltiple para seleccionar las condiciones de operación: AUTO CONC. Para fijar la concentración en la pantalla.

ABS. Para hacer mediciones de absorbancia.

MODO AUTO CONC. 3X, 10X y 30X para expandir la señal de registrador 3, 10, 30 veces.

Figura No. 2

FIGURA No. 2



Tablero Frontal Derecho.

Los diferentes botones que residen en el tablero frontal izquierdo se indican a continuación:

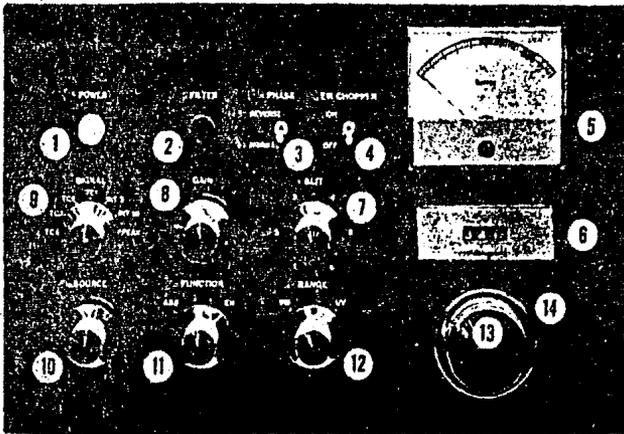
- 1.- PERILLA DE ENCENDIDO. Controla el encendido del espectro fotómetro.
- 2.- BOTON DEL FILTRO. Cuando el botón se presiona, se mueve un filtro del tipo de separación de órdenes, dentro del - rango de luz.
- 3.- PERILLA DE FASE.
- 4.- PERILLA DE CORTE DE EMISION. Para indicar el trabajo de - emisión de flama.
- 5.- MEDIDOR DE ENERGIA. Indica el nivel de energía del rayo - de referencia cuando el interruptor de fase está en la po sición normal.
- 6.- CONTROLADOR DE LONGITUD DE ONDA. Indica la posición de - la longitud de onda del monocromador. Cuando el interrup - tor de rango está en U.V. la lectura es en nm.; cuando es - tá en VIS se multiplica la lectura por dos directamente.
- 7.- REGULADOR DE ABERTURA. Selecciona el ancho de rendija - del monocromador.
- 8.- REGULADOR DE GANANCIA. Cambia el voltaje aplicado al de -

lector del fotomultiplicador. Al aumentar la ganancia - la aguja del medidor de energía se mueve hacia la derecha.

- 9.- CONTROL DE OSCILACION DE LA SENAL. Las posiciones TC 1 - a TC 4 dan lecturas continuas con cambios tres veces cada segundo.
- 10.- CONTROL DE LA FUENTE. Ajusta la corriente de la lámpara de cátodo hueco. Para fijar el valor de la corriente conforme a la etiqueta de la lámpara, alzar la cubierta del compartimiento de la lámpara sobre el tablero frontal izquierdo y observar la lectura del medidor de corriente - mientras se gira el control de origen en el sentido de las manecillas del reloj.
- 11.- INTERRUPTOR DE ENTRADA.
- 12.- INTERRUPTOR DE AMBITO. Selecciona la rejilla de difracción para contener la línea de resonancia de interés.
- 13.- CONTROL FINO DE LONGITUD DE ONDA.
- 14.- CONTROL GRUESO DE LONGITUD DE ONDA.

Figura No. 3

FIGURA No. 3



Tablero Frontal Izquierdo.

## 4.3 TECNICA DE MANEJO.

## OPERACION.

- 1.- Encender el botón de potencia.
- 2.- Asegurar el control de potencia en cero.
- 3.- Instalar la lámpara adecuada.
- 4.- Ajustar el control de la lámpara a manera de obtener la -  
indicación de corriente en el medidor de corriente de la -  
lámpara, de acuerdo a lo señalado en la etiqueta de la -  
lámpara.
- 5.- Ajustar el control de abertura en el ancho recomendado.
- 6.- Colocar el interruptor de rango en la posición apropiada.  
Si la longitud de onda es alrededor de 650 nm. se coloca-  
el filtro en la posición IN. Ajustar el control de longi-  
tud de onda; ampliar para obtener la indicación correcta-  
en el contador de longitud de onda.
- 7.- Girar el botón de control fino de longitud de onda lenta-  
mente hasta obtener la máxima deflexión de la aguja hacia  
la derecha en el medidor de energía. Mientras se gira el  
control de longitud de onda, ajustar el control de ganan-  
cia hasta colocar la aguja del medidor de energía en la -  
región verde la escala.

PROCEDIMIENTO CON FLAMA DE AIRE - ACETILENO Y  
OXIDO NITROSO - ACETILENO.

Esta mezcla de combustibles son adecuadas para las determinaciones de calcio y zinc en los aceites lubricantes automotrices.

Para su empleo se efectuan los siguientes pasos:

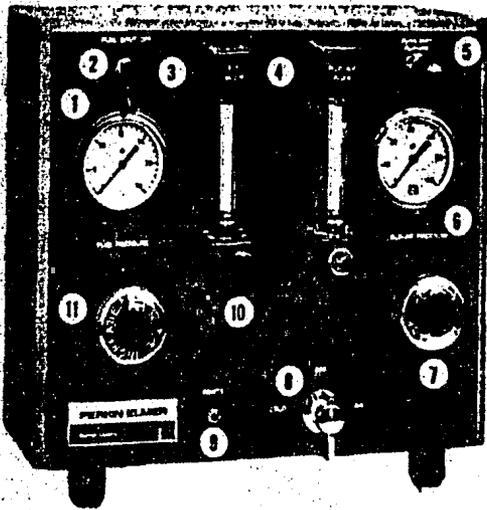
- 1.- Verificar que estén correctamente instaladas la cabeza - adecuada del quemador y el tubo de drenaje.
- 2.- Asegurar que la válvula de combustible esté en posición - cerrado.
- 3.- Ajustar el regulador de presión del cilindro de acetileno a  $0.85 \text{ Kg/cm}^2$ .
- 4.- Ajustar el regulador de salida de aire a una presión de -  $2.8$  a  $5.3 \text{ Kg/cm}^2$ .
- 5.- Girar la válvula de  $\text{N}_2\text{O}$  - aire a la posición aire y fijar el regulador para que marque una lectura de  $2.1 \text{ Kg/cm}^2$ .
- 6.- Ajustar la válvula auxiliar  $\text{N}_2\text{O}$  para una lectura de  $9.0 \text{ Kg/cm}^2$ .
- 7.- Abrir la válvula de combustible y rápidamente fijar la - presión del regulador a una lectura de  $0.56 \text{ Kg/cm}^2$ . Ajustar

tar la válvula de aguja que se encuentra debajo del medidor de flujo de combustible, a manera de llevar el rotámetro blanco superior a 9.0 aproximadamente.

- 8.- Encender el quemador presionando el botón de ignición y sosteniéndolo hasta que la flama se estabilice.
- 9.- Antes de apagar, aspirar agua por unos minutos.
- 10.- Cerrar primero la válvula de combustible y después poner la válvula de  $N_2O$  - aire en posición OFF.

Figura No. 4

FIGURA No. 4



Controlador de Flujos Combustibles.

## AJUSTE DE LA FLAMA.

- 1.- Permitir que trabaje el sistema del quemador durante 3 a 5 minutos mientras se aspira una solución de "blanco". Si la flama es dispareja apagar y limpiar la cabeza del quemador.
- 2.- Una mezcla oxidante produce una flama caliente, de color azul; una mezcla reductora produce una flama fría, de color amarillo. Ajustar el control de oxidante auxiliar para producir la flama que requiera el método para el elemento que se va a determinar. Se requerirán ajustes finos adicionales para obtener una sensibilidad óptima. Aspirar una solución estandar del elemento y ajustar el flujo de combustible y oxidante a fin de obtener la máxima lectura, corrigiendo a cero con un blanco después de cada ajuste.

## DETERMINACION DE RUTINA.

- 1.- Con el instrumento preparado para su uso, colocar las condiciones como sigue:

<u>Control</u>	<u>Posición</u>
Función	ABS
Fase	Normal
Modo	ABS
ONSET	Totalmente en CCW
Magnitud	Totalmente en CCW
Señal de ámbito	INT 2

- 2.- Mientras se aspira la solución de blanco, presionar el botón de Auto cero hasta leer cero en la pantalla.
- 3.- Girar el control de MODO hasta la señal CONC y seleccionar la posición de calibración adecuada para el estándar. Ajustar el control de CONCENTRACION para que aparezca este valor en la pantalla. Asegurar el botón de CONCENTRACION girando el anillo de cierre hacia la derecha.
- 4a- Con el botón de OSCILACION de la señal en posición INT 2 o INT 10, girar el control de MODO a la posición de AUTO-CONC y, mientras se aspira el estándar de calibración; presionar el botón de AUTO CONC. Soltar el botón cuando-

en la pantalla aparezca el valor anotado en el paso 3 y - el botón de lectura se ilumine nuevamente. Colocar el - control DECIMAL según se desee. Verificar la posición ce ro mientras se aspira el blanco. Con esto se completa la calibración si la curva es lineal.

4b.-En las posiciones TC 1 a TC 4 de OSCILACION DE SEÑAL, girar el interruptor de MODO a AUTO CONC hasta que en la - pantalla aparezca el valor fijado en el tercer paso. Colocar el control DECIMAL donde se desee. Verificar la po sición cero mientras se aspira el blanco. Con esto se - completa la calibración si la curva es lineal.

5.- Con el botón de OSCILACION DE SEÑAL en posición INT 2 o - INT 10, aspirar la primera muestra y presionar el botón - de LECTURA. En la pantalla aparece la concentración medi da y se mantiene así hasta que en la pantalla se alcance el valor final. En un análisis de bajo ruido, la posi - ción TC 1 es ventajosa porque se requiere un corto tiempo de aspiración. Para reducir los efectos del ruido se pue de usar TC 2 TC 3 y TC 4. En las posiciones TC 1 a TC 4 aparece en la pantalla automáticamente el valor de la con concentración durante la aspiración actualizando la lectu ra tres veces por segundo.

6.- Después de analizar 10 muestras o cambiar de posición de oscilación de la señal, hay que verificar el cero mientras se aspira el blanco. Ocasionalmente también hay que aspirar el estandar para verificar la calibración.

## DESVIACIONES DE LA LEY DE BEER.

Los procedimientos descritos anteriormente suponen una relación lineal entre la concentración y la absorbancia dentro del rango de medición. Las desviaciones de la linealidad ocurren a altas concentraciones o en rangos amplios de medición y varían con el elemento a cuantificar. Para determinar que una calibración dada involucra la no linealidad, hay que verificar dicha calibración aspirando un estándar cuya concentración sea el 50% de la más alta y comprobar que la lecturas de la mitad. Si no es así, proceder como sigue:

- 1.- Seleccionar una solución cuya concentración esté próxima a la correspondiente al final de la posición lineal de la curva de trabajo.
- 2.- Girar completamente la perilla de MAGNITUD en el sentido de las manecillas del reloj.
- 3.- Aspirar el estándar seleccionado y girar el control ONSET hasta sobre pasar la lectura que debe corresponder a dicho estándar, regresar el giro del botón hasta que aparezca una lectura una vez más en la pantalla. Con esto se estabiliza el extremo superior de la región lineal de la curva. No cambiar la posición de la perilla ONSET en lo-

sucesivo.

- 4.- Aspirar una solución de concentración mayor conocida, digamos 1.5 más concentrada que la anterior y girar el control de MAGNITUD en sentido contrario de las manecillas del reloj hasta que en la pantalla se lea el número que le corresponde. No mover la posición del botón hasta terminar todas las determinaciones.
- 5.- Antes de iniciar cualquier nueva calibración, fijar en ce ro las perillas de ONSET y de MAGNITUD.

#### 4.4 METODOS ANALITICOS

##### METODO DE RUTINA

Se utiliza en todos los trabajos donde es suficiente una precisión de 0.5 a 2% o donde los niveles analíticos están por arriba de los límites de detección del elemento de interés.

Se coloca la muestra en una solución fácil de aspirar a través del nebulizador; bastan 2 ml. para cada medición.

Se preparan soluciones estandar de concentraciones conocidas del metal por determinar, empleando el mismo solvente que lleva la muestra. Se determinan las lecturas de absorbancia. Normalmente los estándares se analizan al principio y al final de cada corrida; el blanco o el solvente se lee entre cada muestra o estandar para verificar la estabilidad de la línea base.

Se prepara una curva de calibración gráficamente leyendo lecturas de absorbancia contra concentración de la muestra y de los tipos están dentro de los límites del rango lineal, se necesitan solamente un estandar y un blanco. El dato del problema se obtiene directamente de la curva o bien de la fórmula.

$$\text{Elemento (mg/ml)} = \frac{\text{absorbancia de la muestra} \times \text{concentración del estandar en mg/ml}}{\text{absorbancia del estandar.}}$$

## METODO DE ADICIONES PATRON

Está diseñado para compensar las interferencias menores haciendo que el comportamiento del tipo o estandar sea igual al de la muestra. Esta técnica permite trabajar en presencia de interferencias sin eliminarlas y realizar una determinación exacta de la concentración del analito. Se preparan varias alcuotas iguales de la muestra y se le agrega cantidades progresivamente mayores de estandar a cada una, completando el mismo volumen.

Se determina la absorbancia de cada solución, expandiendo la escala si es necesario para mejorar la lectura. Se grafican lecturas de absorbancia contra concentraciones agregadas y se extrapola la línea resultante hasta cero de absorbancia. La intercepción con el eje de las concentraciones proporciona el valor de la concentración de metal en la solución diluida de la muestra.

Es posible obtener el resultado por medio de cálculos, como otra opción al uso de la gráfica.

$$C_s = \frac{C_a \cdot R_s \cdot V_a}{V_s (R_a - R_s)}$$

$C_a$  = Concentración del elemento problema en la muestra original, mg/ml.

Ca = Concentración del elemento problema en la solución-  
estandar, mg/ml.

Vs = Volumen de la muestra original, ml.

Va = Volumen de la solución estandar, ml.

Rs = Lectura de la solución diluida de la muestra.

Ra = Lectura de la solución de la muestra con el estandar.

#### 4.5 INTERFERENCIAS.

Una interferencia es un efecto que cambia el número de átomos libres en la flama y por lo tanto la absorción.

Las interferencias físicas se definen como las que cambian la cantidad de solución que llega a la flama. Si la viscosidad se altera, la velocidad de entrada de la muestra cambia, llegará a la flama una cantidad diferente de solución y consecuentemente se observará una absorción diferente. Este efecto se compensa como sigue:

- La muestra y los estándares deben estar en el mismo solvente y tener viscosidades similares.
- Las muestras de aceite disueltas en solventes se deben estandarizar contra soluciones de sales organometálicas en el mismo solvente, con adición de aceites no metálicos similares para igualar viscosidades.

Las interferencias químicas son las que causan efectos más significativos en la mayoría de los casos y afectan la eficiencia de la flama para desintegrar la muestra en átomos libres.

Para contrarrestarlas se usan flamas muy calientes y en algunos casos la adición de agentes de liberación que son productos químicos específicos que reaccionan de igual manera

que la muestra.

La ionización es una forma de interferencia química. Si los átomos se ionizan no pueden absorber luz de las longitudes de onda que interesan. Se combate esta interferencia - - agregando un exceso de una sustancia fácilmente ionizable, - generalmente de 2000 a 5000 p.p.m. de KCl.

El número formado de átomos del metal en estado fundamental en el paso de atomización determinará la cantidad de luz absorbida. Se determina la concentración al comparar la absorbancia de la muestra con la obtenida de concentraciones patrón conocidas. Las relaciones entre el número de átomos en la flama y la concentración del analito en la solución están gobernadas por el proceso en la llama. Si algún constituyente de la muestra altera uno ó más pasos en este proceso de lo observado para los estandares, existirá una interferencia resultando entonces que la medida de la concentración será - - errónea si es que no se reconoce la interferencia. Existen tres áreas en las que este proceso es vulnerable a las interferencia.

#### INTERFERENCIA DE MATRIZ.

El primer lugar del proceso de la llama sujeto a interferencia es la nebulización. Si la muestra es más viscosa o

tiene una tensión superficial característica considerablemente diferente a la de los patrones, la velocidad de aspiración de la muestra o la eficiencia de nebulización pueden ser diferentes entre las muestras y los patrones si no son introducidos en el proceso a la misma velocidad; es obvio que el número de átomos en el rayo de luz y por consiguiente, la absorbancia, no correlacionará entre los dos. Existirá entonces una interferencia generada por la matriz.

Una forma de compensar este tipo de interferencia es la de asemejar lo más que sea posible los componentes mayores de la matriz en los patrones y muestras.

#### INTERFERENCIA QUIMICA.

En el paso de atomización se debe disponer de suficiente energía para disociar la fórmula de las moléculas del analito y crear átomos libres. Si la muestra contiene un componente el cual forma un compuesto térmicamente estable con el analito y no es completamente descompuesto por la energía disponible de la llama, existirá una interferencia química.

Una solución consiste en eliminar la interferencia añadiendo un exceso de otro elemento, el cual forme con la interferencia un compuesto térmicamente estable. Existe una segun

da aproximación a la solución del problema de interferencia química. Si ésta es originada por la insuficiente energía para descomponer el compuesto del analito térmicamente estable, se puede eliminar el problema incrementando la cantidad de energía, esto es, usando una llama más caliente.

#### INTERFERENCIA POR IONIZACION.

Hay una tercera interferencia mayor, la cual a menudo se encuentra en llamas calientes. Como el proceso de disociación no termina necesariamente en el átomo en estado fundamental, si se aplica energía adicional, el átomo en estado fundamental puede ser térmicamente elevado al estado excitado o si la energía termal es suficiente, el electrón puede ser completamente removido del átomo originando un ión. Como estos arreglos electrónicos disminuyen el número de átomos disponibles en estado fundamental para absorción de luz, se reducirá la absorción atómica a la longitud de onda de resonancia. Cuando un exceso de energía destruye el átomo en estado fundamental, existe una interferencia por ionización.

Se puede eliminar la interferencia por ionización añadiendo un exceso de un elemento que sea muy fácil de ionizar, lo que originará la ionización del analito. Comúnmente se em

plea el sodio o el potasio como supresores de ionización.

### INTERFERENCIAS ESPECTRALES.

Si el perfil de la absorción atómica de un elemento sobre cubre la línea de emisión de algún otro, se dice que existe una interferencia espectral. Como se ha mencionado anteriormente, ésto es raro que ocurra por la naturaleza muy específica de la longitud de onda que se usa en absorción atómica. Aún si la línea de absorción para un elemento en el paso de la banda espectral para la determinación de otro elemento, sólo existirá interferencia si una línea de emisión precisamente con la misma longitud de onda ésta presente en la fuente. Como el ancho de una línea típica de emisión puede ser de 0.002 nanómetros, es extraordinariamente raro que este tipo de interferencia ocurra.

Los procedimientos para eliminar las interferencias espectrales incluyen el estrechamiento del ancho de la apertura espectral del monocromador o usar una longitud de onda alterna.

Las mayores interferencias en absorción atómica caen en una de las cuatro primeras categorías discutidas. Para las primeras tres interferencias: matriz, química o de ionización, se pueden compensar los problemas o con el uso del mét

do de adición.

Para la cuarta interferencia, la absorción de fondo, un accesorio instrumental automáticamente compensará el problema. La aplicación de las técnicas descritas, hace posible de terminaciones exactas de absorción atómica aún en las muestras muy complejas.

CAPITULO V.

DETERMINACION EXPERIMENTAL

## C A P I T U L O V.

## DETERMINACION EXPERIMENTAL

No ha sido el propósito en este trabajo, establecer resultados comparativos entre diferentes métodos analíticos de metales, lo cual llevaría a obtener conclusiones sobre las ventajas o desventajas de unos sobre otros.

Partiremos de la premisa - comprobada a satisfacción - de que la técnica de absorción atómica supera notablemente a cualquier otra en esta aplicación, lo que nos ha inducido a enfocar la parte experimental a determinaciones de los aceites exclusivamente por este método.

Con base en la información disponible de los fabricantes y proveedores sobre las proporciones de aditivos en las formulaciones y el tipo de aditivos empleados para definir su cuantificación metálica, se verificaron las composiciones de varias muestras de lubricantes automotrices comerciales y se derivó de ello la comprobación sobre la aplicabilidad del método de absorción atómica en estos análisis. En forma paralela se desarrolló la preparación de los estándares o patrones de calcio y zinc, adecuados al método, y se ensayaron combinaciones de variables en el equipo para obtener las mejores correlaciones entre lecturas de absorbancia y concentraciones a -

fin de asegurar correctas interpretaciones en los resultados.

Es común en los laboratorios de control efectuar adaptaciones de los métodos clásicos en función de los productos que se analizan y los requerimientos de la producción.

Los datos de concentración se modifican conforme a los deseos del usuario y la correspondencia de lecturas puede lograrse en forma muy simplificada con el manejo de unos cuantos controles del equipo.

En el desarrollo de este trabajo, se entró en conocimiento del manejo completo del equipo disponible y de sus amplias posibilidades analíticas, pero a la postre se llegó a un uso racional, aprovechando solamente aquellos botones, perillas e interruptores que se consideraron necesarios para llegar a los resultados que se buscaban.

Es sabido que el aceite mineral contenido en todos los productos comerciales es abastecido por una sola empresa, Petróleos Mexicanos, ya sea con materiales de su propia producción o con aceites complementarios de importación. Los básicos que entrega Pemex (parafínicos, nafténicos o aromáticos), están diseñados para cubrir los requisitos primarios de los lubricantes y los tipos empleados dependerán de la función de éstos, ya sea industriales o automotrices. En el caso de es-

tos últimos, como se buscan ciertas propiedades específicas - en el comportamiento durante el manejo de vehículos, se añaden los aditivos químicos de acuerdo a los fines que se pretenden.

Puede decirse en forma general que los lubricantes comerciales que se ofrecen en el mercado tienen características similares puesto que están elaborados con los mismos básicos. Las distinciones especiales pregonadas por la publicidad se financian solamente en la calidad y cantidad de aditivos que poseen.

Para la determinación experimental de esta tesis se seleccionaron cuatro lubricantes automotrices de Pemex y cuatro elaborados por industrias privadas, en los que se determinó el contenido de calcio y zinc procedentes de los aditivos que los integran.

5.1 PREPARACION DE LOS ESTANDARES  
O PATRONES.

ESTANDAR DE CALCIO

2 - Etil hexanoato de Calcio

(Sal de calcio del ácido 2-Etil hexanoico)

Fórmula estructural.  $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2\text{Ca}$

Fórmula empírica  $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{Ca}$

Peso molecular 326.49

Puesto que la sal como está suministrada no es anhidra, es necesario secarla a un peso constante antes de usarla; aproximadamente 0.5 g. de la sal se seca sobre pentóxido de fósforo en un desecador por 48 hrs., una muestra de 0.416 g. de esta sal se transfiere rápida y completamente a un matraz volumétrico de 100 ml. El solvente deseado es añadido con agitación, el calentamiento puede ser necesario para efectos de disolución. La solución entonces es aforada a 100 ml. y se mezcla completamente, esto producirá una solución que tenga una concentración de 500 p.p.m. de Ca.

Para algunos solventes es deseable una relación de peso a peso. En tales casos la muestra se coloca en un frasco tarado y después de que esté totalmente disuelta, se completa -

el peso de la solución a 100 g. con el solvente deseado.

Es importante que el mismo solvente sea usado en el estándar y la muestra; puesto que la sal es suficientemente soluble en muchos solventes orgánicos, esto no debe presentar ninguna dificultad.

Si a pesar de esto hubiese insuficiente solubilidad, puede superarse a menudo el problema disolviendo la sal en 3 a 6 ml. de ácido 2-etil hexanoico, y diluyendo con el solvente deseado.

Otros buenos agentes solubilizadores son la 2-etil hexil amina, el xileno, la 6 metil, 2,4 heptaneidona y mezclas de estos productos.

Cuando se trabaja con concentraciones de estándar menores de 100 p.p.m., es aconsejable preparar diariamente una solución fresca. También es útil agregar algunas impurezas al estándar a fin de aproximarlos a las características del problema.

## ESTANDAR DE ZINC.

Ciclo hexano butirato de Zinc.

Fórmula estructural  $(C_6H_{11} (CH_2) COO)_2 Zn$ Fórmula empírica  $C_{20}H_{34}O_4 Zn$ 

Peso molecular 403.85

Puesto que la sal como está suministrada no es anhidra, es necesario secarla a un peso constante antes de usarla; - aproximadamente 0.4g. de la sal se seca sobre pentóxido de - fósforo en un desecador por 48 hrs., una muestra de 0.303 g. de esta sal se transfiere rápida y completamente a un matraz volumétrico de 100 ml. El solvente deseado es añadido con - agitación, el calentamiento puede ser necesario para efectos de disolución. La solución entonces es aforada a 100 ml. y se mezcla completamente esto producirá una solución que tenga una concentración de 500 p.p.m. de Zn.

Para algunos solventes es deseable una relación de peso a peso. En tales casos la muestra se coloca en un frasco ta rado y después de que esté totalmente disuelta, se completa el peso de la solución a 100 g. con el solvente deseado.

Es importante que el mismo solvente sea usado en el es-  
tandar y la muestra; puesto que la sal es suficientemente so

luble en muchos solventes orgánicos, esto no debe presentar ninguna dificultad.

Si a pesar de esto hubiese insuficiente solubilidad, puede superarse a menudo el problema disolviendo la sal en 4 a 6 ml. de ácido 2-etil hexanoico, y diluyendo con el solvente deseado.

Otros buenos agentes solubilizadores son la 2-etil hexil amina, el xileno, la 6 metil-2,4 heptaneidona y mezclas de estos productos.

Cuando se trabaja con concentraciones de estandar menores de 100 p.p.m. es aconsejable preparar diariamente una solución fresca. También es útil agregar algunas impurezas al estandar a fin de aproximarlos a las características del problema.

## 5.2 PREPARACION DE LAS MUESTRAS.

Las muestras de los aceites lubricantes automotrices correspondieron a los siguientes productos comerciales.

1. Pemex Lub
2. Pemex Dex
3. Pemex Dis
4. Pemex Sol
5. Quaker State
6. Esso Motor Oil
7. Esso Super Racing Oil
8. Mobil Oil

Para proceder a la lectura en el Espectrofotómetro de Absorción Atómica se midió 1 ml. de la muestra comercial y se diluyó con xileno a un volumen de 100 ml; se hizo una segunda dilución tomando 2 ml. de esta solución completando a 100 ml. con xileno.

De aquí se tomaron 5 partes alcuotas de 20 ml., las cuales se trataron en la forma siguiente:

- 1a. Se agregaron 5 ml. de xileno para tener un volumen de 25 ml.
- 2a. Se agregaron 1 ml. de estandar de calcio y 4 ml. de xileno.
- 3a. Se agregaron 2 ml. de estandar de calcio y 3 ml. de xileno.
- 4a. Se agregaron 1 ml. de estandar de zinc y 4 ml. de xileno.
- 5a. Se agregaron 2 ml. de estandar de zinc y 3 ml. de xileno.

La primera alícuota se tomó como "blanco" para detectar Calcio y Zinc en la muestra, mediante el método de adiciones patrón, representadas por las otras cuatro muestras.

cia permanezca estable puesto que a la longitud de onda fijada se determinará el elemento y también es necesaria para evitar interferencias y para disminuir el ruido.

La lámpara se tiene que colocar de modo que por medio de las dos rendijas pase la luz; la intensidad se ajusta con el botón de control de la fuente.

El quemador se puede mover hacia todas las direcciones para comprobar que pase la luz por los extremos y en la parte central del quemador.

Se regula el flujo del nebulizador, puesto que de esto depende el color de la flama y la magnitud de las lecturas; si el flujo está muy abierto se absorberá mayor cantidad del líquido; la lectura de absorbancia será demasiado grande y también se desestabilizará la ganancia.

Si la abertura del regulador del nebulizador es demasiado grande, provoca burbujeo y cuando está demasiado cerrada se impide que sea absorbida la muestra. Consiguientemente es muy importante el ajuste correcto del flujo, lo cual se logra con experiencia a través de la observación del color de la flama, o bien para mayor seguridad empleando estándares de concentración y absorbancias conocidas, de acuerdo a la literatura, verificando el cumplimiento de éstas.

Para prender el quemador, primero se debe abrir el aire, después se abre el combustible y se deja escapar un poco con el objeto de purgarlo, se cierra y se deja escapar más aire y ahora sí se abre el combustible y se prende el quemador; cuando se utilice óxido nitroso se hace de igual forma y cuando está prendido el quemador directamente se pasa de aire a óxido nitroso; en el momento de ajustar el flujo del nebulizador se debe verificar que la flama tenga arriba del quemador como un cm. de otro color y el resto de la flama tenga un color uniforme, ya que en este caso el xileno de las muestras también sirve como combustible.

Después de tener todas estas condiciones ya resueltas, se procede a tomar las lecturas de absorbancia, posteriormente se trazan gráficas de absorbancia vs. concentración; al obtener todos los puntos de las muestras y de los estándares graficados, se traza la recta y se extrapola hasta el punto de corte con la ordenada; aquí se tiene una lectura en p.p.m. de la muestra con una concentración desconocida, posteriormente se hacen cálculos y se determina la concentración de dicha muestra.

Para fines prácticos consideramos que:

1 gramo = 1 mililitro  
 y que: % en peso = % en volumen.

## 5.4 RESULTADOS DE LA EXPERIMENTACION.

## C A L C U L O S .

Muestra original de aceite 1 ml.

Primera dilución: Se toma 1 ml. de aceite y se afora con xileno a 100 ml.

Segunda dilución: Se toman 2 ml. de la solución de trabajo y se afora con xileno a 100 ml.

Tercera dilución: (Alícutas)

- a) Se toman 20 ml. de la segunda dilución + 5 ml. de xileno y se obtiene 25 ml. de la solución "blanco".
- b) Se toman 20 ml. de la segunda dilución + 4 ml. de xileno + 1 ml. de estandar y se obtiene 25 ml. de solución.
- c) Se toman 20 ml. de la segunda dilución + 3 ml. de xileno + 2 ml. de estandar y se obtiene 25 ml. de solución.

Factor de dilución:

$$(100/1) (100/2) (25/20) = 6250$$

Concentración de la segunda dilución:

$$\frac{1 \text{ g.}}{100 \text{ ml.}} \times \frac{2 \text{ ml.}}{100 \text{ ml.}} \times \frac{2 \text{ g. de aceite}}{10000 \text{ ml. xileno}} = \frac{2000 \text{ mg.}}{10 \text{ l.}}$$

$$\frac{200 \text{ mg.}}{1 \text{ l.}} = 200 \text{ p.p.m.}$$

Concentración de la tercera dilución:

$\frac{200 \text{ mg.}}{1.} = \text{significan } 200 \text{ p.p.m.}$

1.

Los 20 ml. equivalen a  $\frac{1}{50}$  de litro, o sea  $\frac{1}{50}$  de 200 p.p.m.

o sea 4 p.p.m.

Concentración de los estadares:

Partiendo de soluciones de 500 p.p.m. tenemos que:

$500 \text{ mg/ } 1 \times (0.005 \text{ l / } 0.01 \text{ l}) = 25 \text{ p.p.m.}$

$25 \text{ mg/ } 1 \times (0.001 \text{ l / } 0.025 \text{ l}) = 1 \text{ p.p.m.}$

$25 \text{ mg/ } 1 \times (0.002 \text{ l / } 0.025 \text{ l}) = 2 \text{ p.p.m.}$

ACEITE PEMEX LUB  
DETERMINACIONES DEL CALCIO

## LECTURAS DE ABSORBANCIA

	Muestra	Muestra + 1 ml.Std.	Muestra + 2 ml.Std.
1a. corrida	0.016	0.027	0.040
2a. corrida	0.016	0.027	0.040
3a. corrida	0.017	0.027	0.038
4a. corrida	0.016	0.028	0.039
5a. corrida	0.017	0.027	0.039

## DETERMINACIONES DE ZINC

## LECTURAS DE ABSORBANCIA

	Muestra	Muestra + 1 ml.Std.	Muestra + 2 ml.Std.
1a. corrida	0.043	0.105	0.160
2a. corrida	0.039	0.101	0.161
3a. corrida	0.042	0.104	0.161
4a. corrida	0.043	0.104	0.160
5a. corrida	0.043	0.105	0.160

ACEITE PEMEX DEX  
DETERMINACIONES DE CALCIO

## LECTURAS DE ABSORBANCIA

	Muestra	Muestra + 1 ml.Std.	Muestra + 2 ml.Std.
1a. corrida	0.017	0.030	0.041
2a. corrida	0.017	0.030	0.041
3a. corrida	0.018	0.030	0.041
4a. corrida	0.017	0.031	0.041
5a. corrida	0.017	0.030	0.041

## DETERMINACIONES DE ZINC.

## LECTURAS DE ABSORBANCIA

	Muestra	Muestra + 1 ml.Std.	Muestra + 2 ml.Std.
1a. corrida	0.034	0.091	0.154
2a. corrida	0.035	0.105	0.154
3a. corrida	0.035	0.090	0.155
4a. corrida	0.034	0.092	0.155
5a. corrida	0.035	0.090	0.155

ACEITE PEMEX DIS.  
DETERMINACIONES DE CALCIO.

## LECTURAS DE ABSORBANCIA

	Muestra	Muestra + 1 ml.Std.	Muestra + 2 ml.Std.
1a. corrida	0.040	0.070	0.133
2a. corrida	0.040	0.067	0.128
3a. corrida	0.040	0.067	0.124
4a. corrida	0.040	0.066	0.128
5a. corrida	0.040	0.067	0.128

## DETERMINACIONES DE ZINC.

## LECTURAS DE ABSORBANCIA

	Muestra	Muestra + 1 ml.Std.	Muestra + 2 ml.Std.
1a. corrida	0.014	0.057	0.092
2a. corrida	0.014	0.057	0.092
3a. corrida	0.014	0.056	0.092
4a. corrida	0.014	0.057	0.092
5a. corrida	0.014	0.057	0.093

ACEITE PEMEX SOL  
DETERMINACIONES DE CALCIO.

## LECTURAS DE ABSORBANCIA

	Muestra	Muestra + 1 ml.Std.	Muestra + 2 ml.Std.
1a. corrida	0.045	0.112	0.210
2a. corrida	0.042	0.110	0.206
3a. corrida	0.040	0.107	0.212
4a. corrida	0.044	0.107	0.210
5a. corrida	0.043	0.106	0.210

## DETERMINACIONES DE ZINC.

## LECTURAS DE ABSORBANCIA

	Muestra	Muestra + 1 ml.Std.	Muestra + 2 ml.Std.
1a. corrida	0.029	0.096	0.166
2a. corrida	0.024	0.101	0.166
3a. corrida	0.025	0.104	0.166
4a. corrida	0.024	0.092	0.168
5a. corrida	0.025	0.100	0.165

ACEITE QUAKER STATE.  
DETERMINACIONES DE CALCIO

## LECTURAS DE ABSORBANCIA

	Muestra	Muestra + 1 ml.Std.	Muestra + 2 ml.Std.
1a. corrida	0.038	0.107	0.170
2a. corrida	0.038	0.106	0.170
3a. corrida	0.037	0.106	0.170
4a. corrida	0.037	0.107	0.169
5a. corrida	0.038	0.107	0.169

## DETERMINACIONES DE ZINC.

## LECTURAS DE ABSORBANCIA

	Muestra	Muestra + 1 ml.Std.	Muestra + 2 ml.Std.
1a. corrida	0.064	0.135	0.195
2a. corrida	0.063	0.139	0.190
3a. corrida	0.063	0.138	0.192
4a. corrida	0.064	0.136	0.195
5a. corrida	0.064	0.135	0.195

ACEITE ESSO MOTOR OIL  
DETERMINACIONES DE CALCIO

## LECTURAS DE ABSORBANCIA

	Muestra	Muestra + 1 ml.Std.	Muestra + 2 ml.Std.
1a. corrida	0.013	0.076	0.125
2a. corrida	0.013	0.072	0.126
3a. corrida	0.013	0.074	0.126
4a. corrida	0.013	0.075	0.126
5a. corrida	0.013	0.076	0.125

## DETERMINACIONES DE ZINC

## LECTURAS DE ABSORBANCIA

	Muestra	Muestra + 1 ml.Std.	Muestra + 2 ml.Std.
1a. corrida	0.032	0.077	0.135
2a. corrida	0.032	0.079	0.135
3a. corrida	0.033	0.078	0.134
4a. corrida	0.033	0.077	0.134
5a. corrida	0.032	0.077	0.135

## ACEITE ESSO SUPER RACING OIL.

## DETERMINACIONES DE CALCIO

## LECTURAS DE ABSORBANCIA

	Muestra	Muestra + 1 ml.Std.	Muestra + 2 ml.Std.
1a. corrida	0.039	0.097	0.134
2a. corrida	0.039	0.097	0.135
3a. corrida	0.040	0.098	0.135
4a. corrida	0.039	0.097	0.135
5a. corrida	0.039	0.097	0.134

## DETERMINACIONES DE ZINC.

## LECTURAS DE ABSORBANCIA

	Muestra	Muestra + 1 ml.Std.	Muestra + 2 ml.Std.
1a. corrida	0.038	0.091	0.123
2a. corrida	0.040	0.088	0.126
3a. corrida	0.037	0.093	0.130
4a. corrida	0.039	0.088	0.126
5a. corrida	0.040	0.088	0.126

ACEITE MOBIL OIL  
DETERMINACIONES DE CALCIO

## LECTURAS DE ABSORBANCIA

	Muestra	Muestra + 1 ml.Std.	Muestra + 2 ml.Std.
1a. corrida	0.042	0.107	0.171
2a. corrida	0.043	0.108	0.173
3a. corrida	0.043	0.108	0.173
4a. corrida	0.044	0.107	0.174
5a. corrida	0.043	0.108	0.173

## DETERMINACIONES DE ZINC.

## LECTURAS DE ABSORBANCIA

	Muestra	Muestra + 1 ml.Std.	Muestra + 2 ml.Std.
1a. corrida	0.038	0.117	0.176
2a. corrida	0.040	0.116	0.175
3a. corrida	0.040	0.120	0.176
4a. corrida	0.039	0.116	0.175
corrida	0.040	0.116	0.175

ACEITE MOBIL OIL  
DETERMINACIONES DE CALCIO

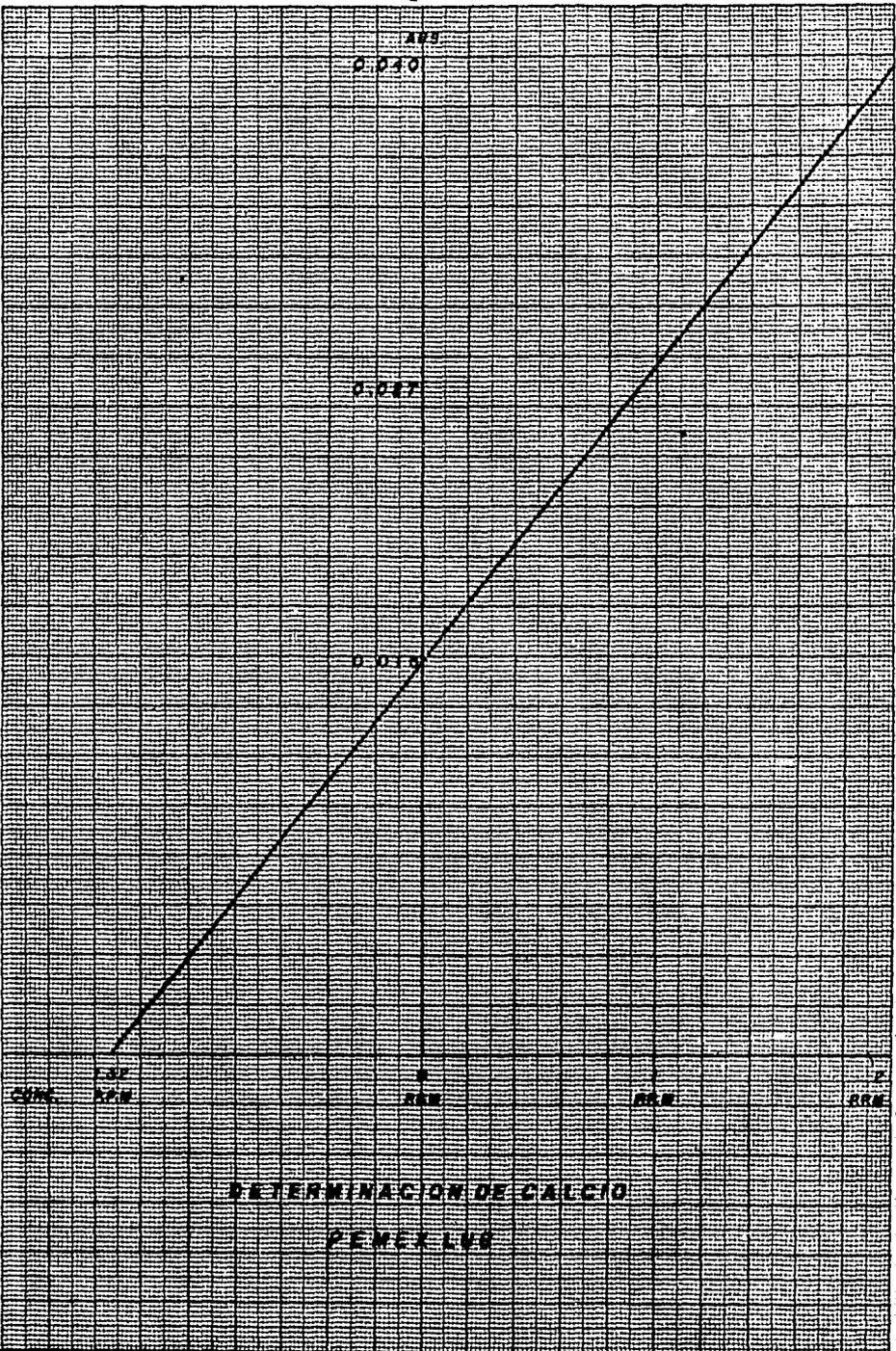
## LECTURAS DE ABSORBANCIA

	Muestra	Muestra + 1 ml.Std.	Muestra + 2 ml.Std.
1a. corrida	0.042	0.107	0.171
2a. corrida	0.043	0.108	0.173
3a. corrida	0.043	0.108	0.173
4a. corrida	0.044	0.107	0.174
5a. corrida	0.043	0.108	0.173

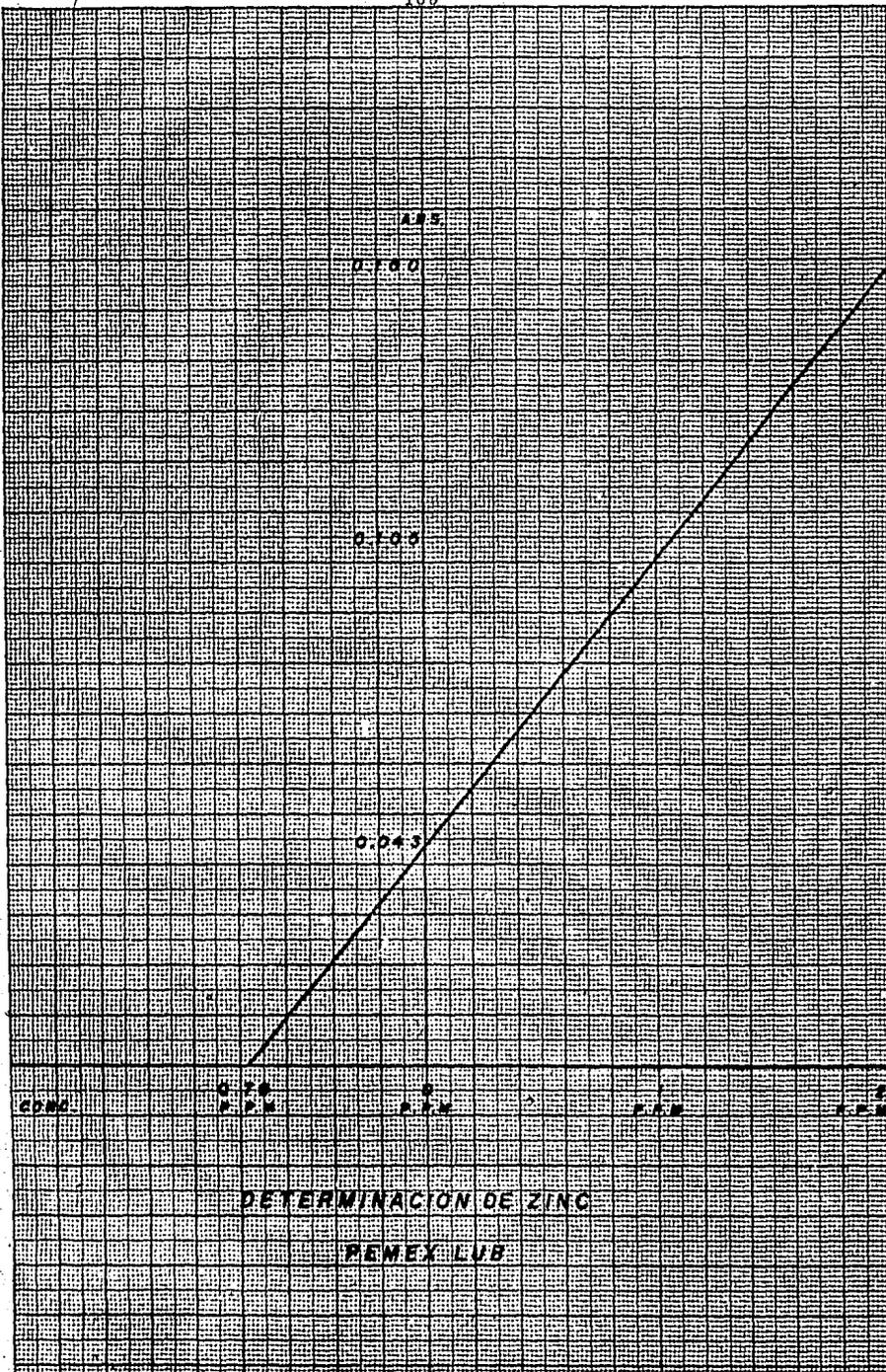
## DETERMINACIONES DE ZINC.

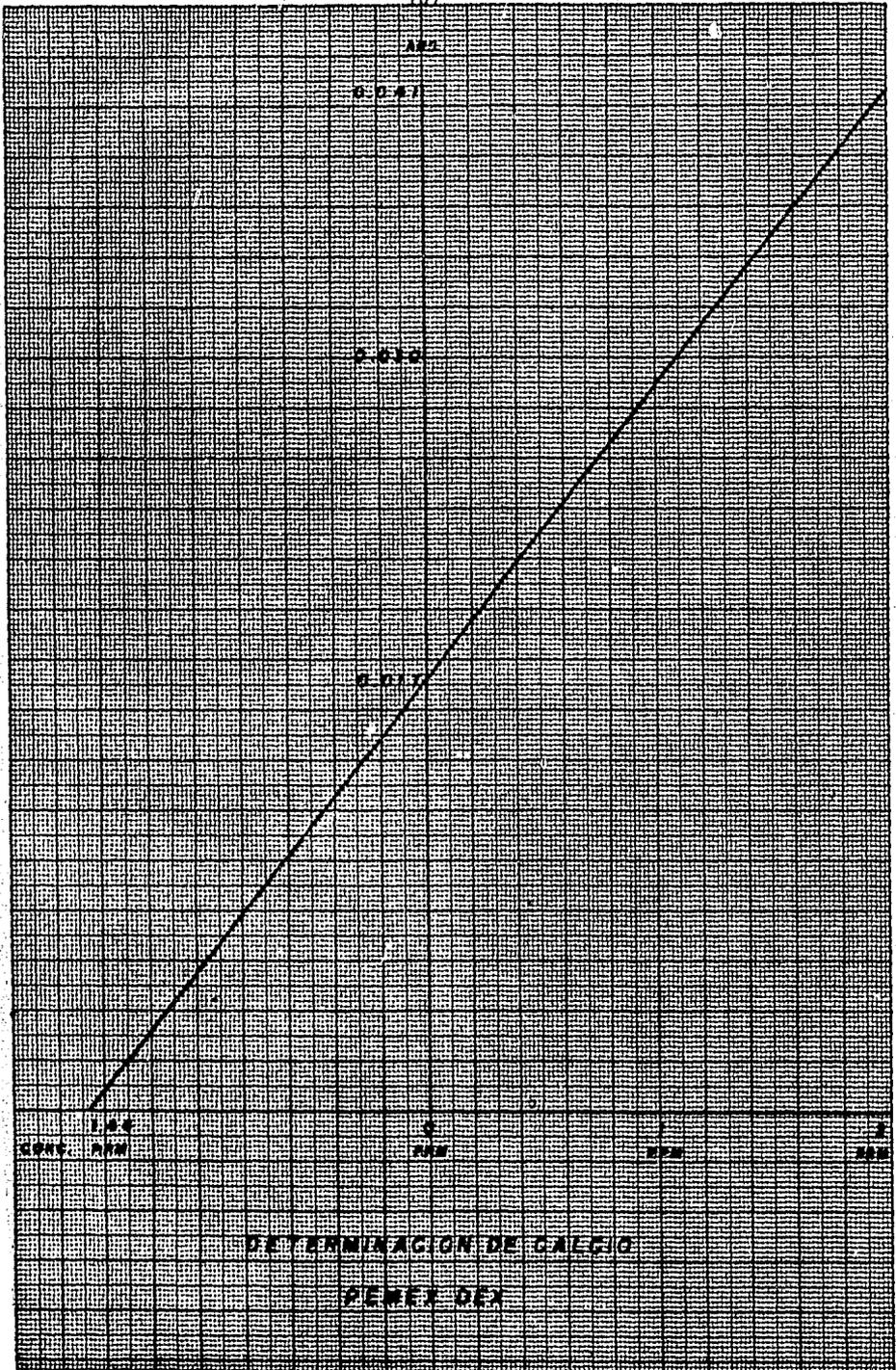
## LECTURAS DE ABSORBANCIA

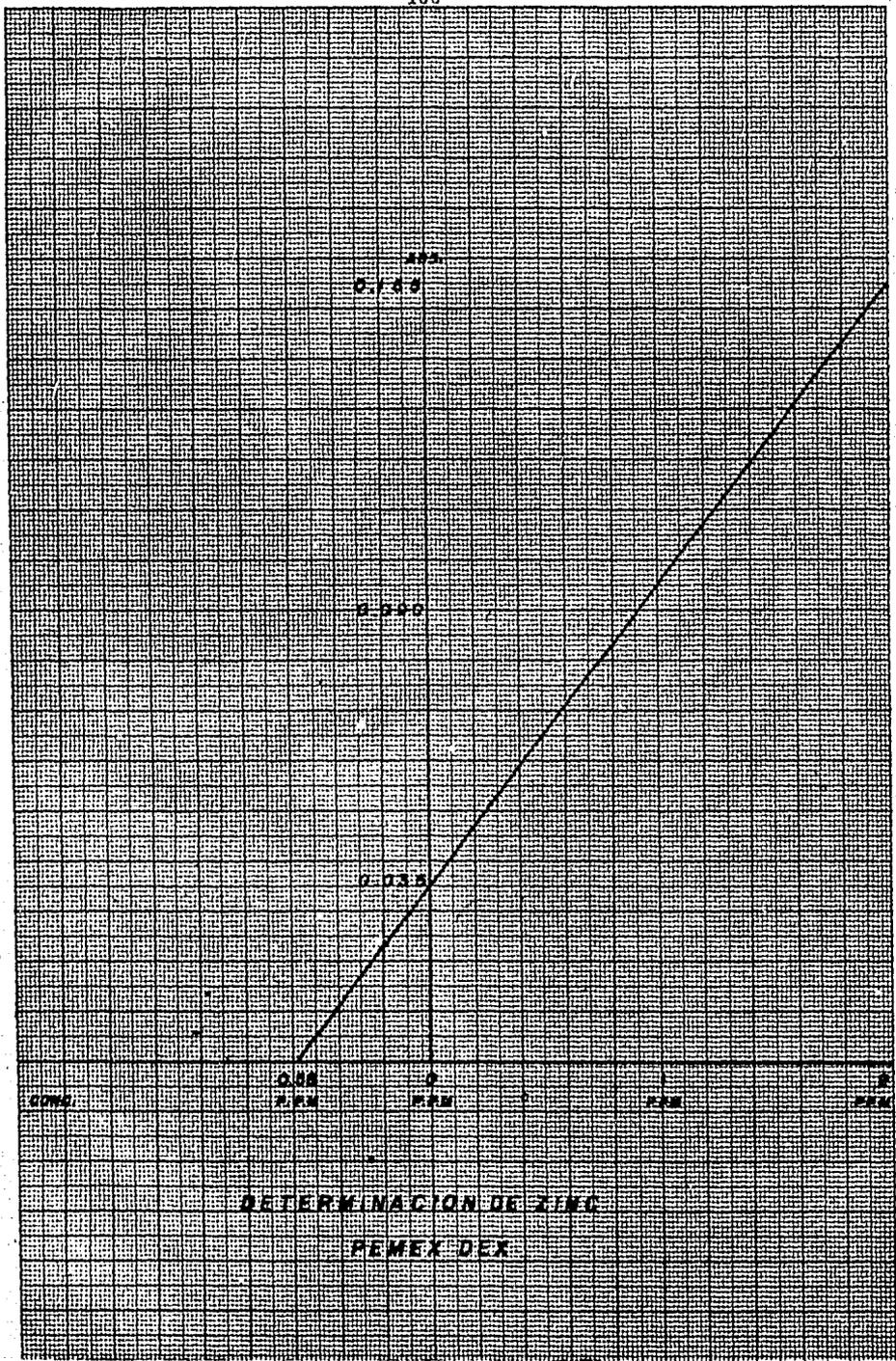
	Muestra	Muestra + 1 ml.Std.	Muestra + 2 ml.Std.
1a. corrida	0.038	0.117	0.176
2a. corrida	0.040	0.116	0.175
3a. corrida	0.040	0.120	0.176
4a. corrida	0.039	0.116	0.175
5a. corrida	0.040	0.116	0.175



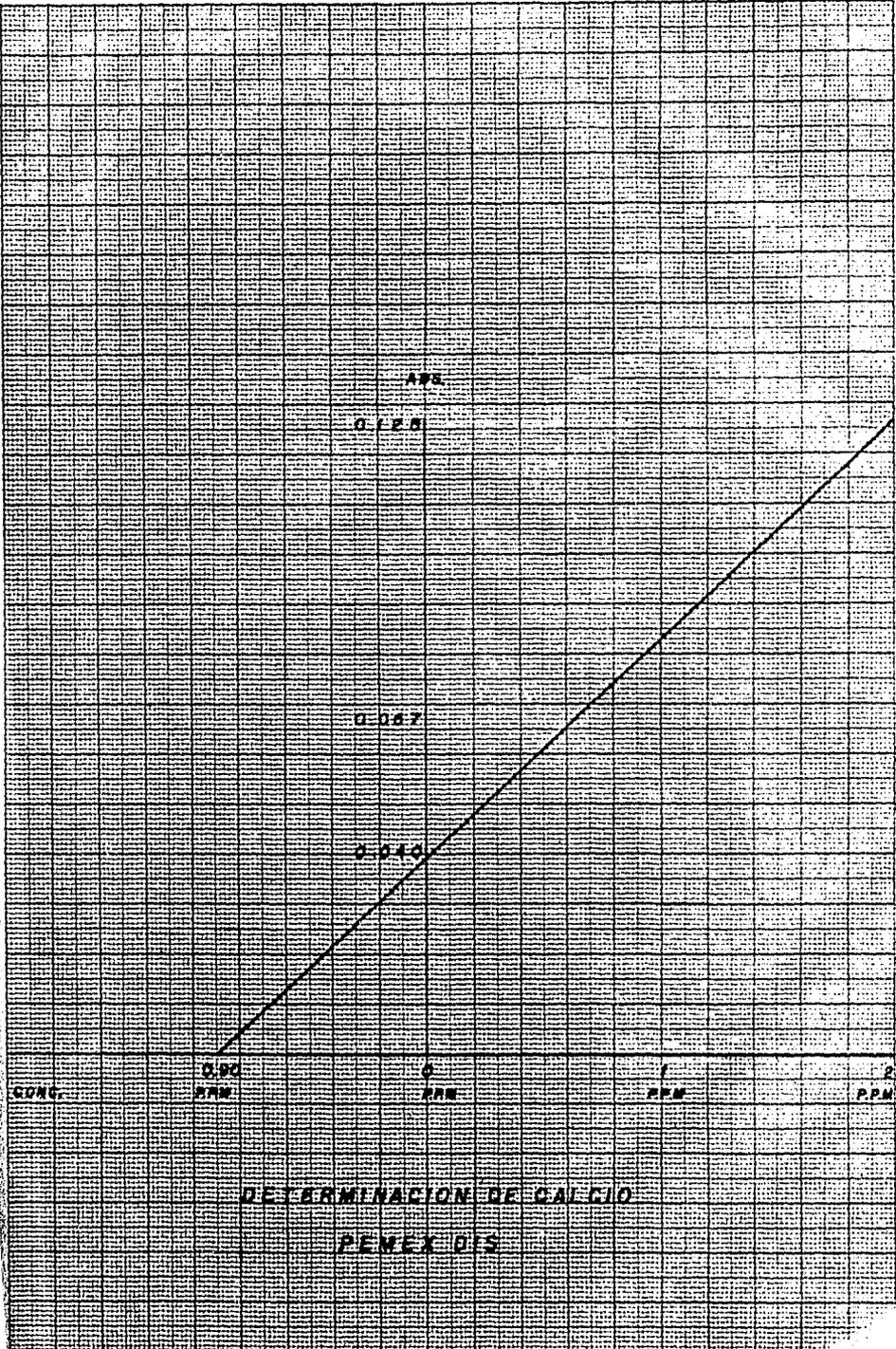
**DETERMINACION DE CALCIO**  
**PENEX LUG**

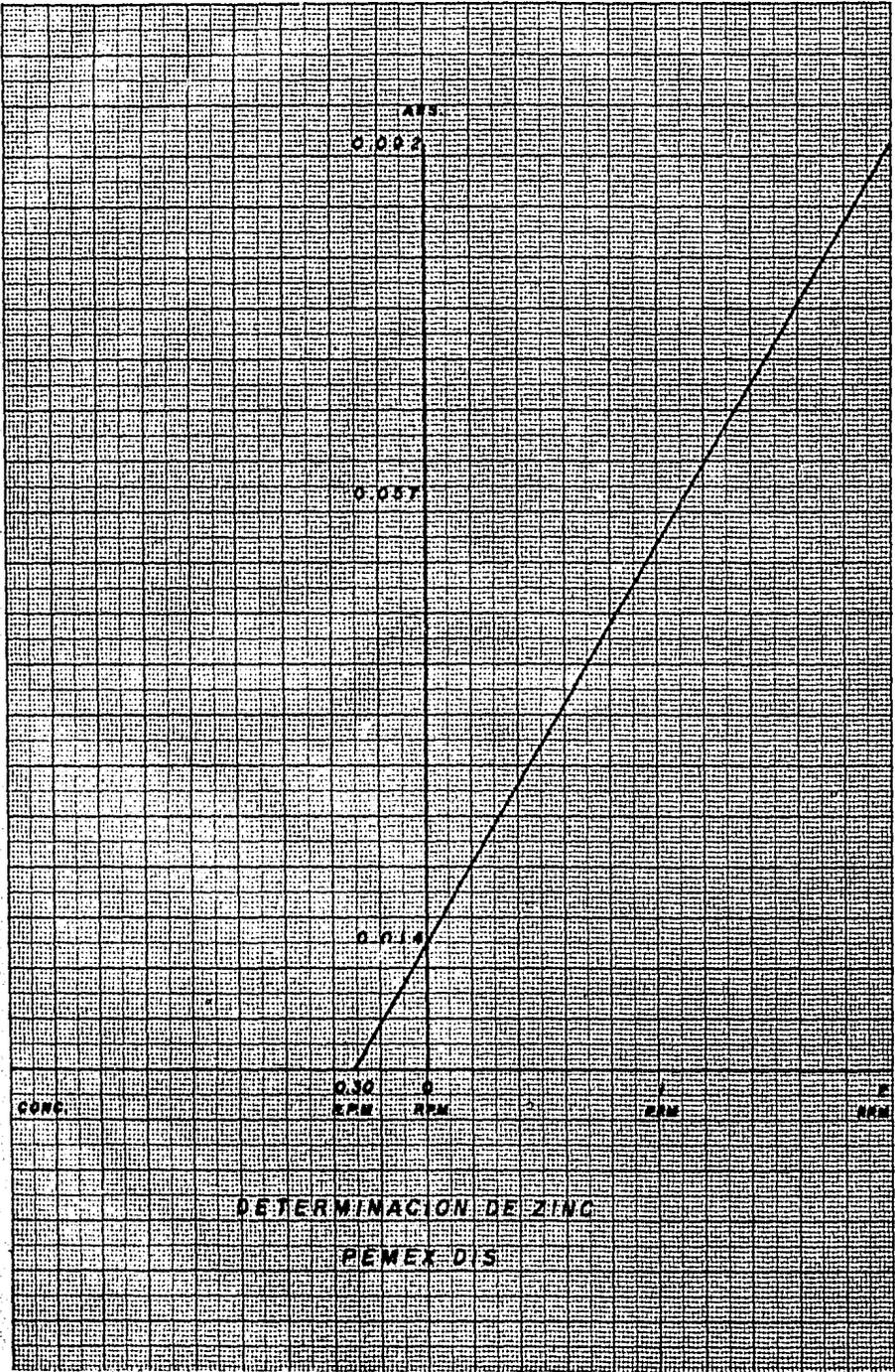


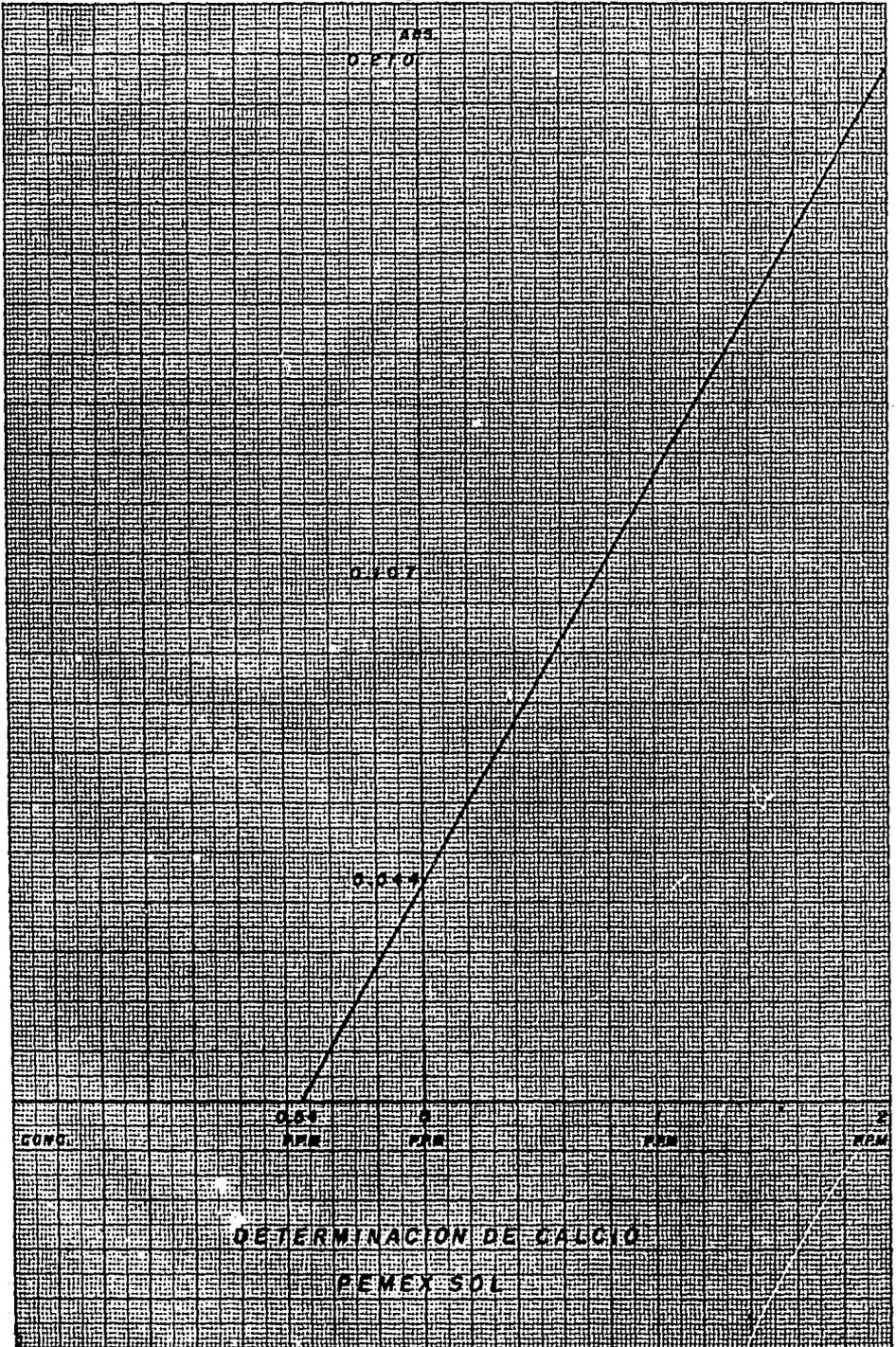




DETERMINACION DE ZINC  
PEMEX DEX

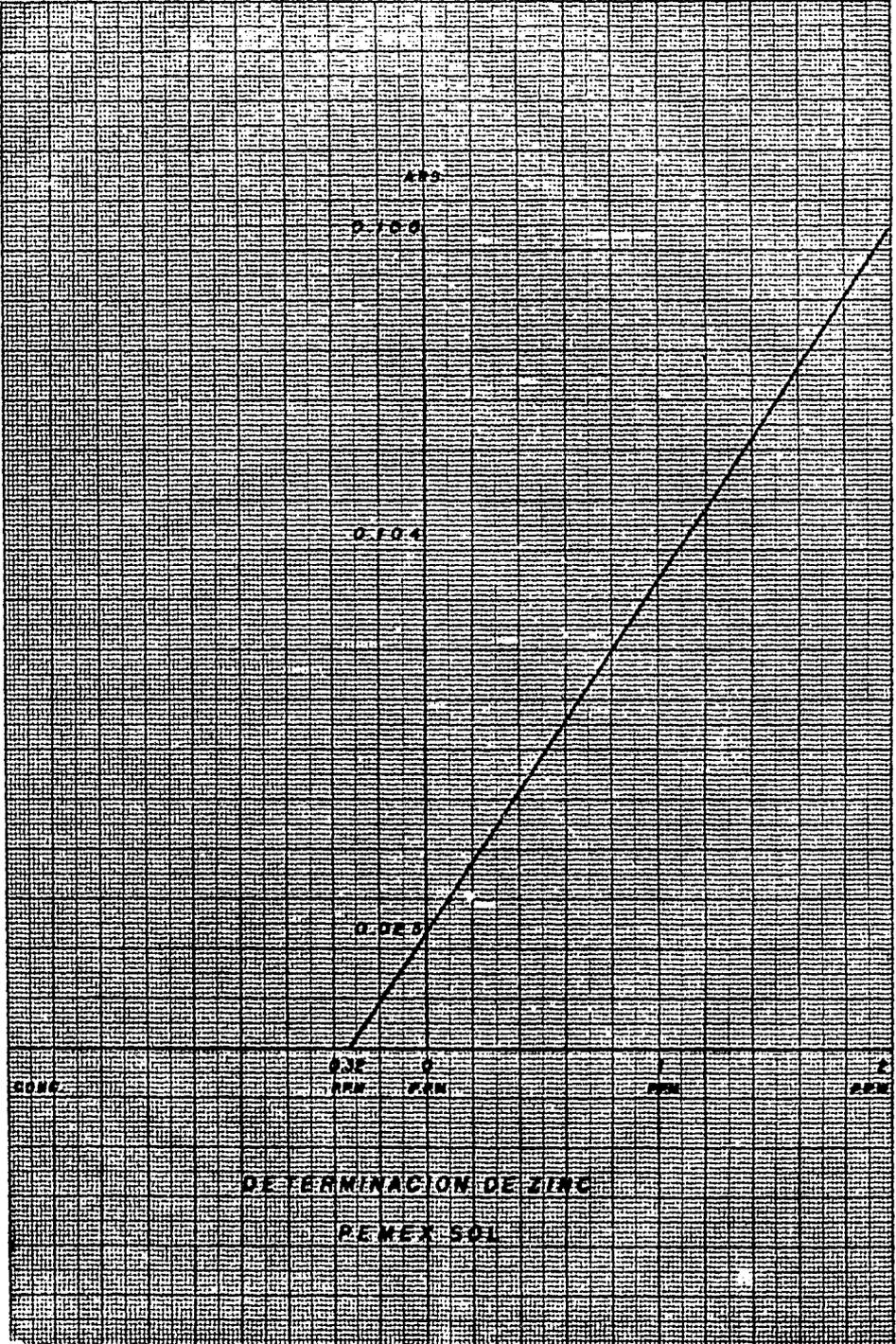






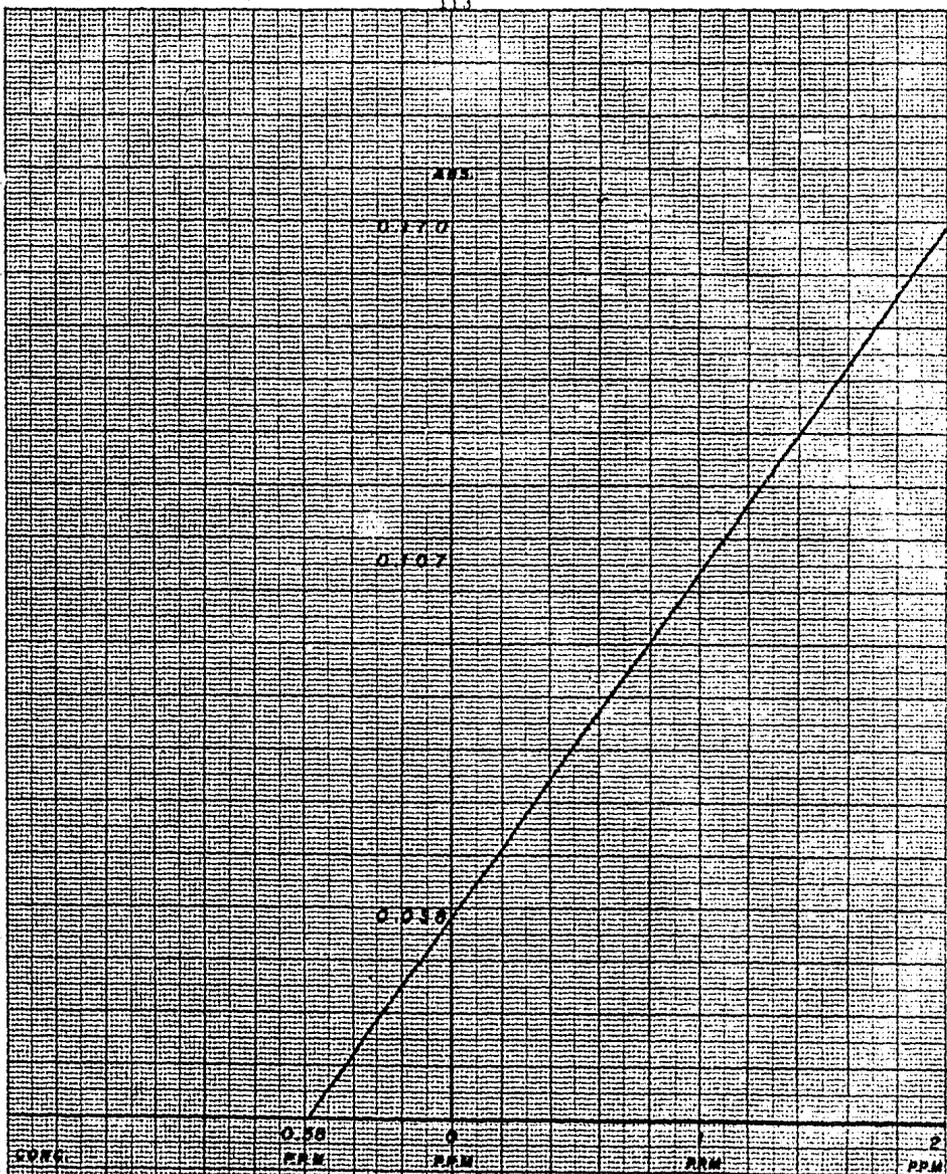
DETERMINACION DE CALCIO

PEMEX-SOL

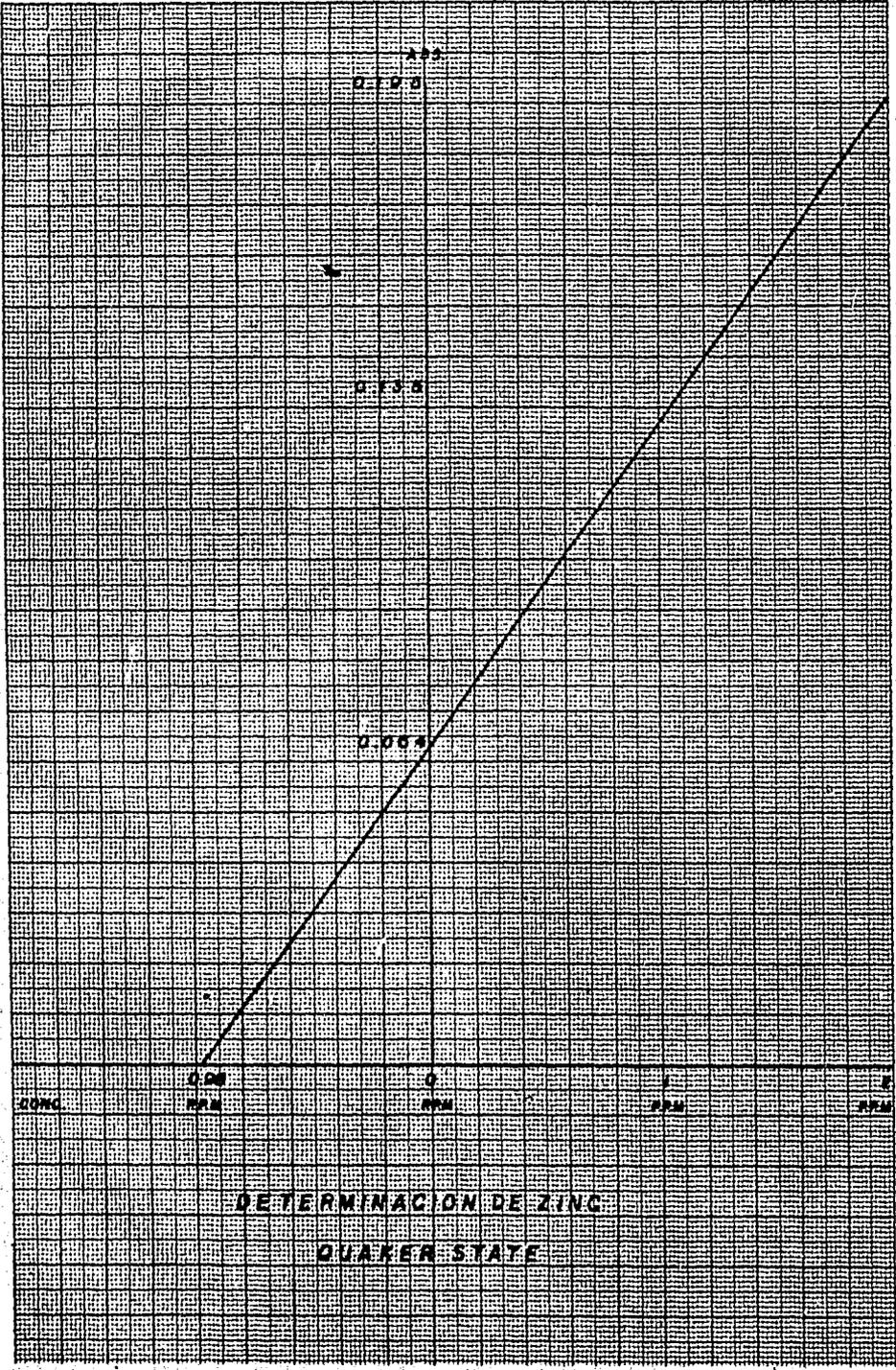


DETERMINACION DE ZINC

REMEX SOL

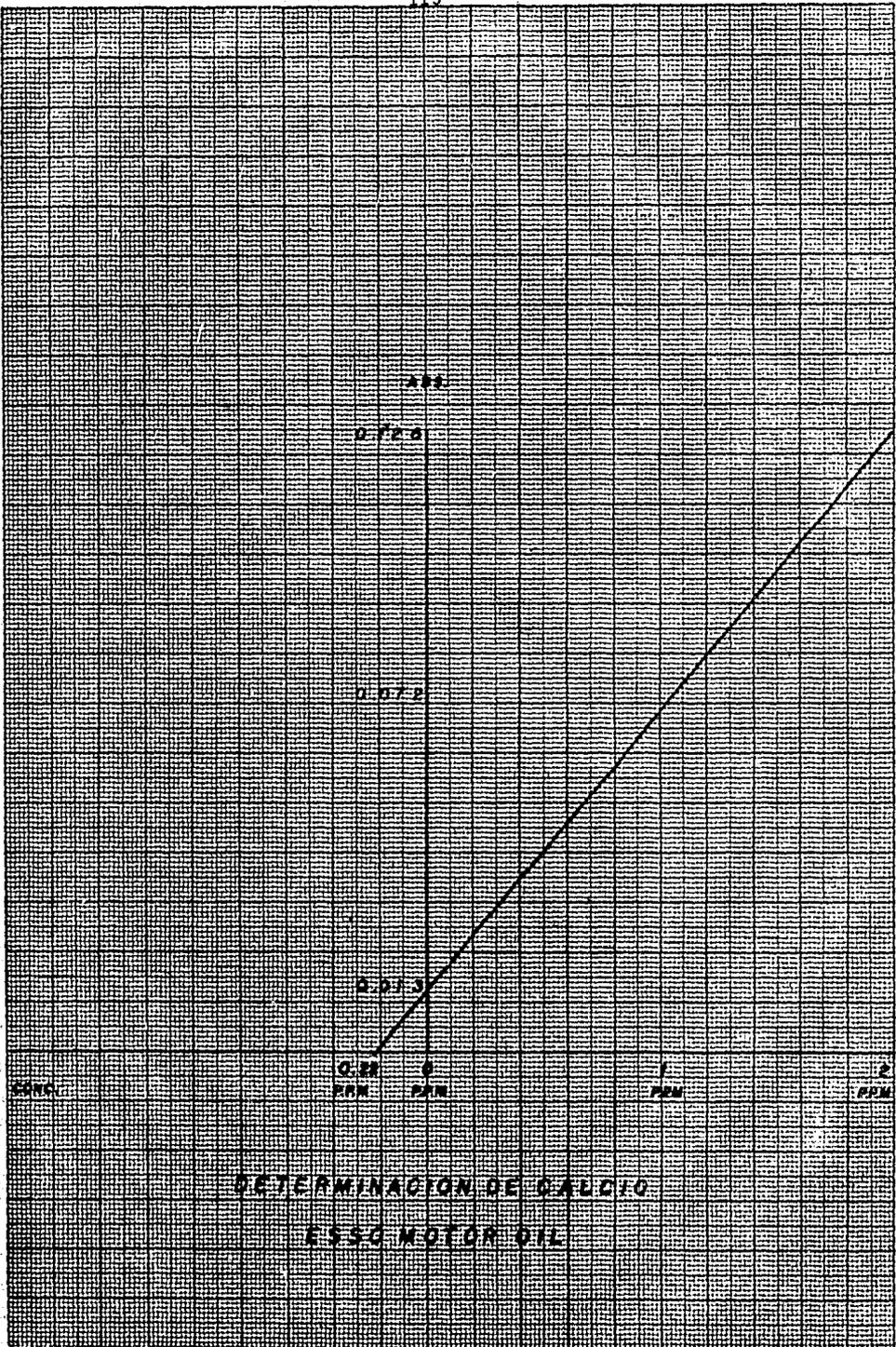


DETERMINACION DE CALCIO  
QUAKER STATE

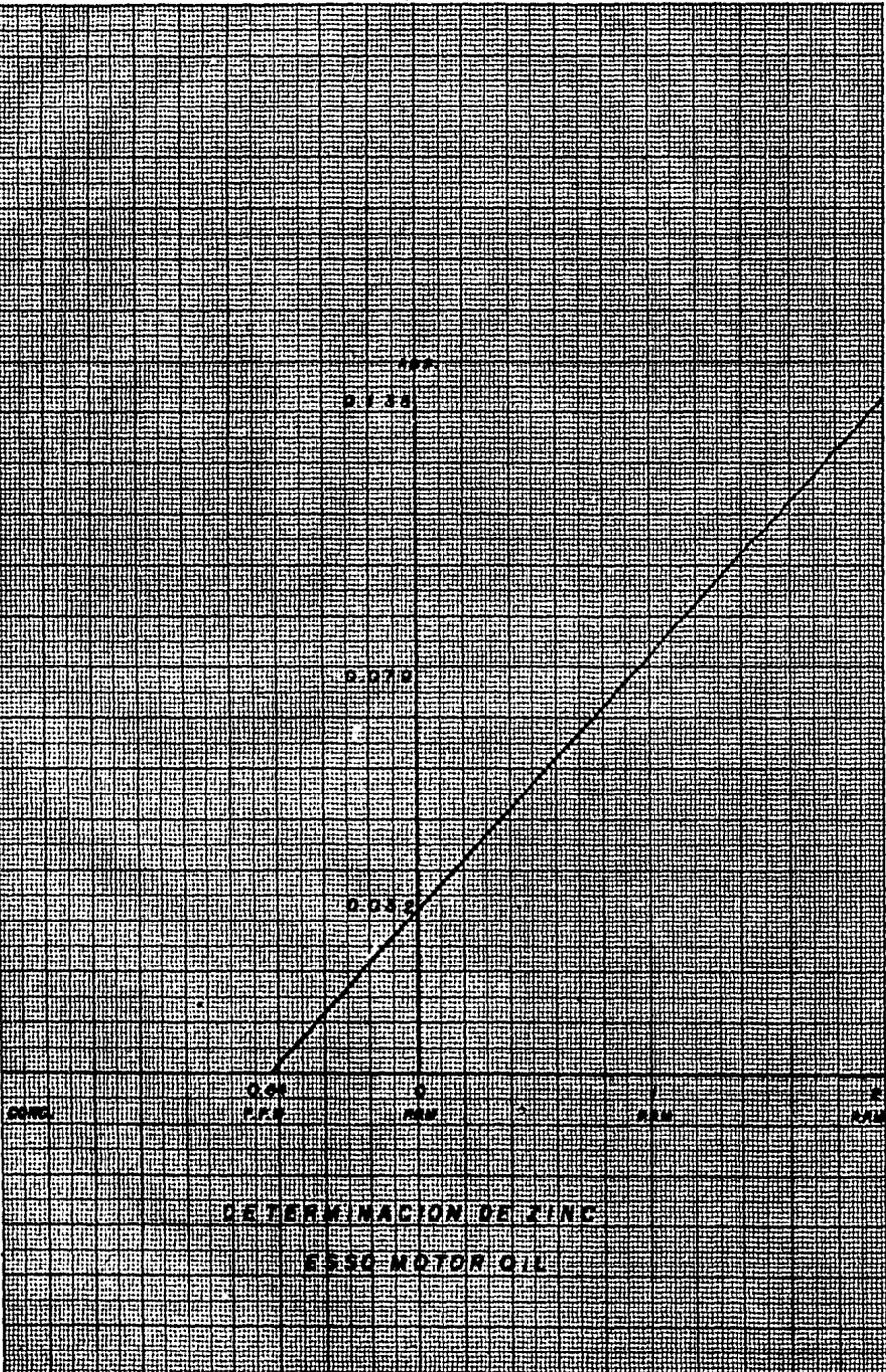


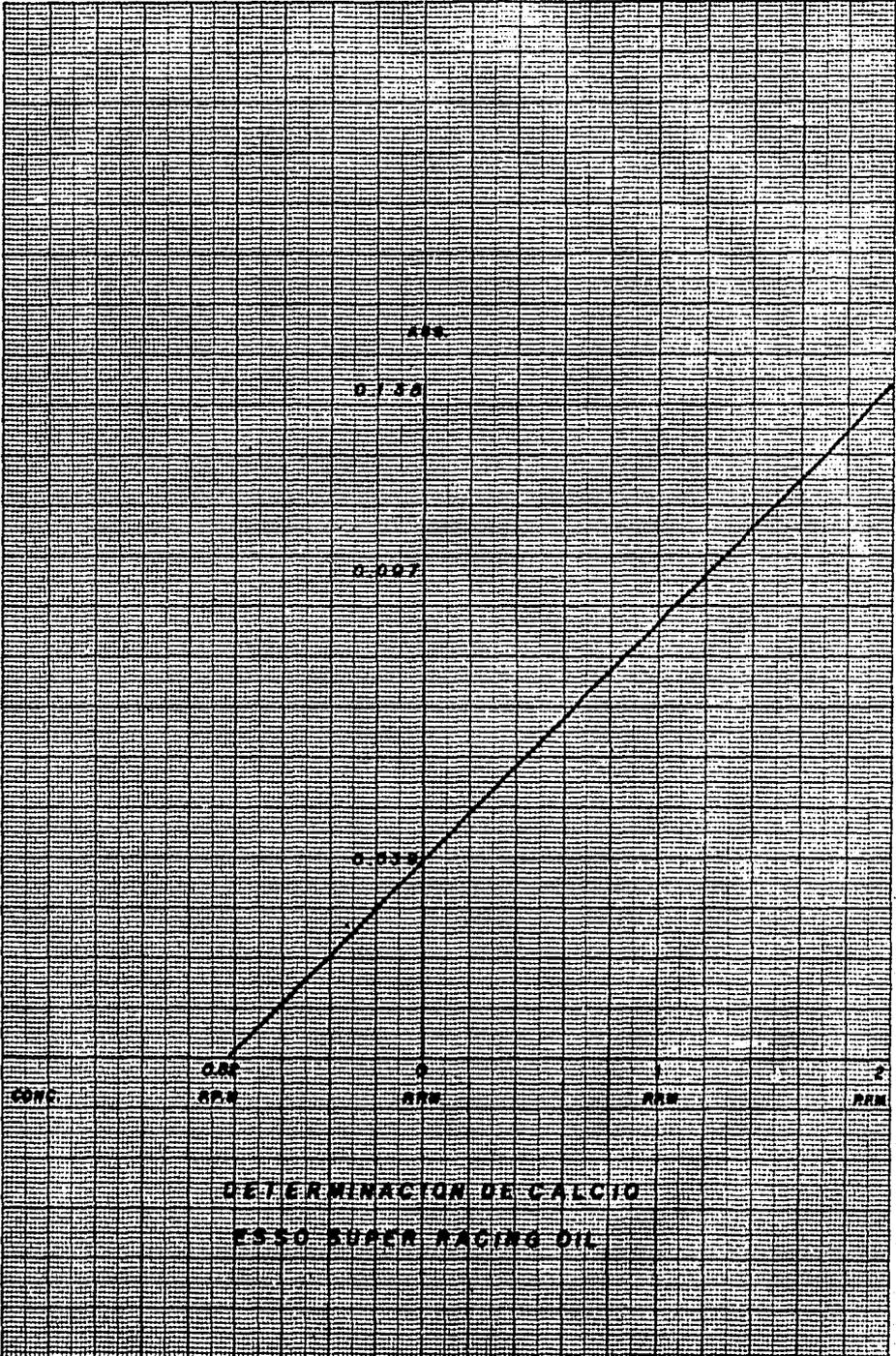
DETERMINACION DE ZINC

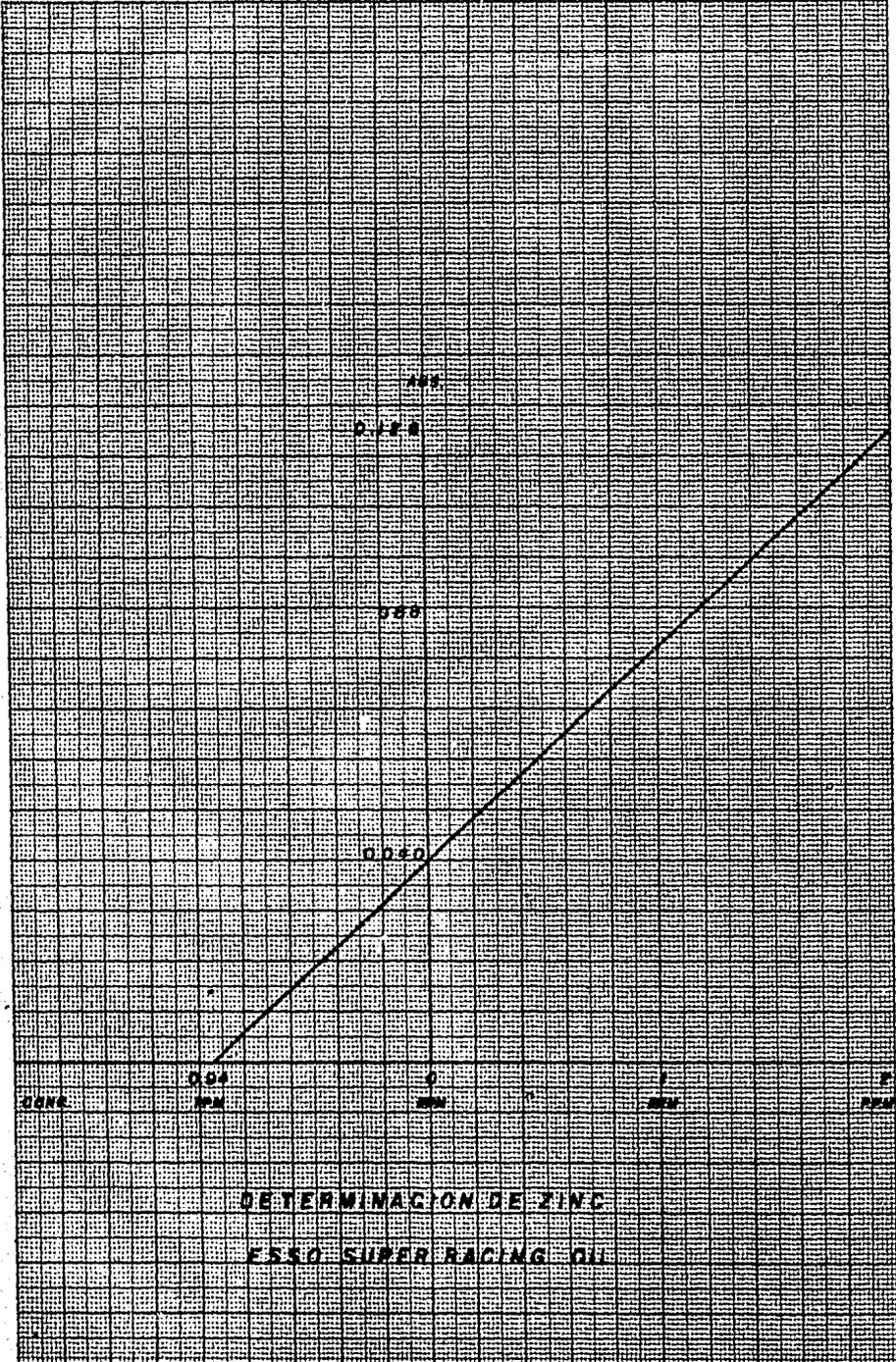
QUAKER STATE

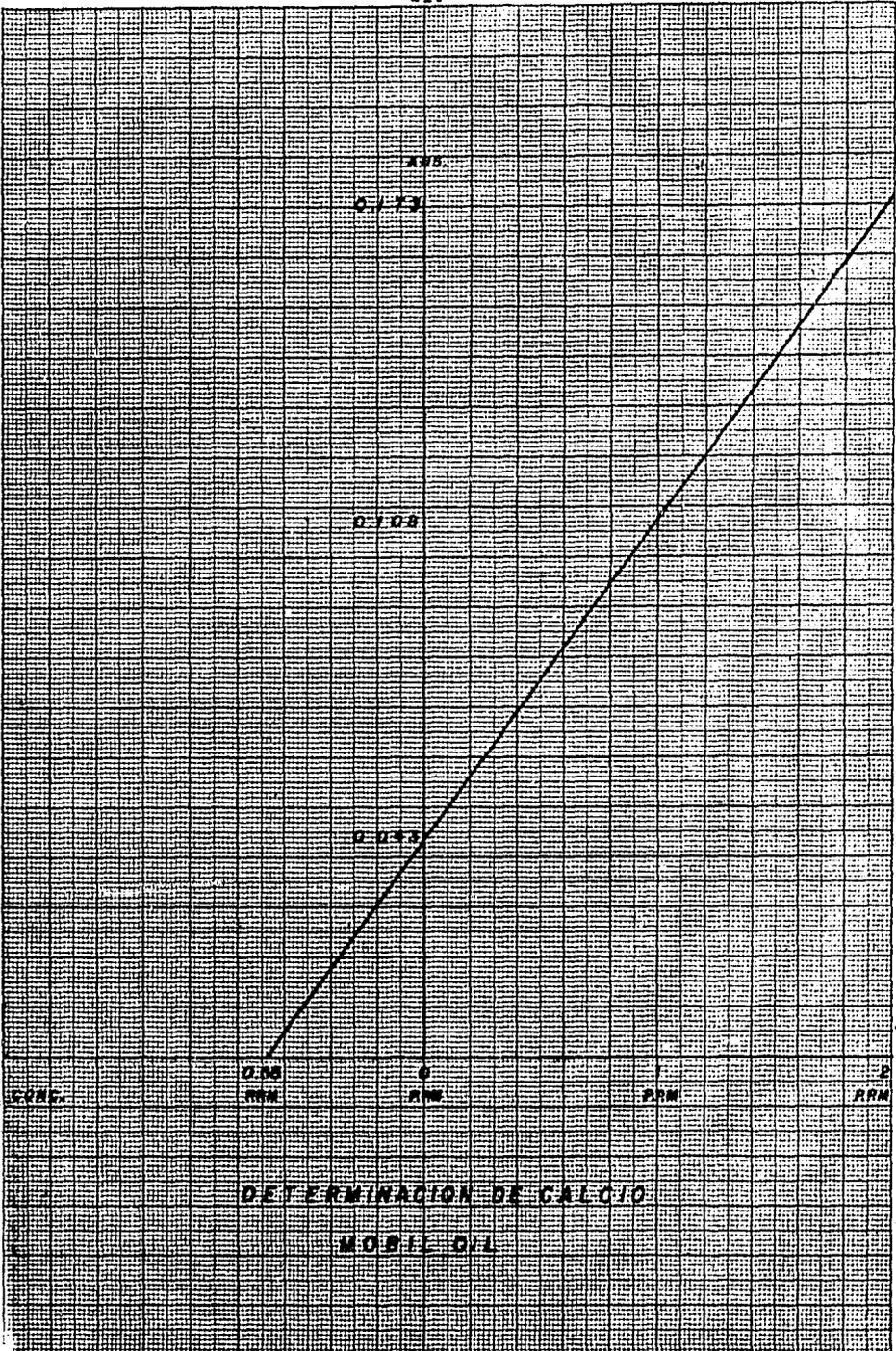


DETERMINACION DE CALCIO  
ESSO MOTOR OIL



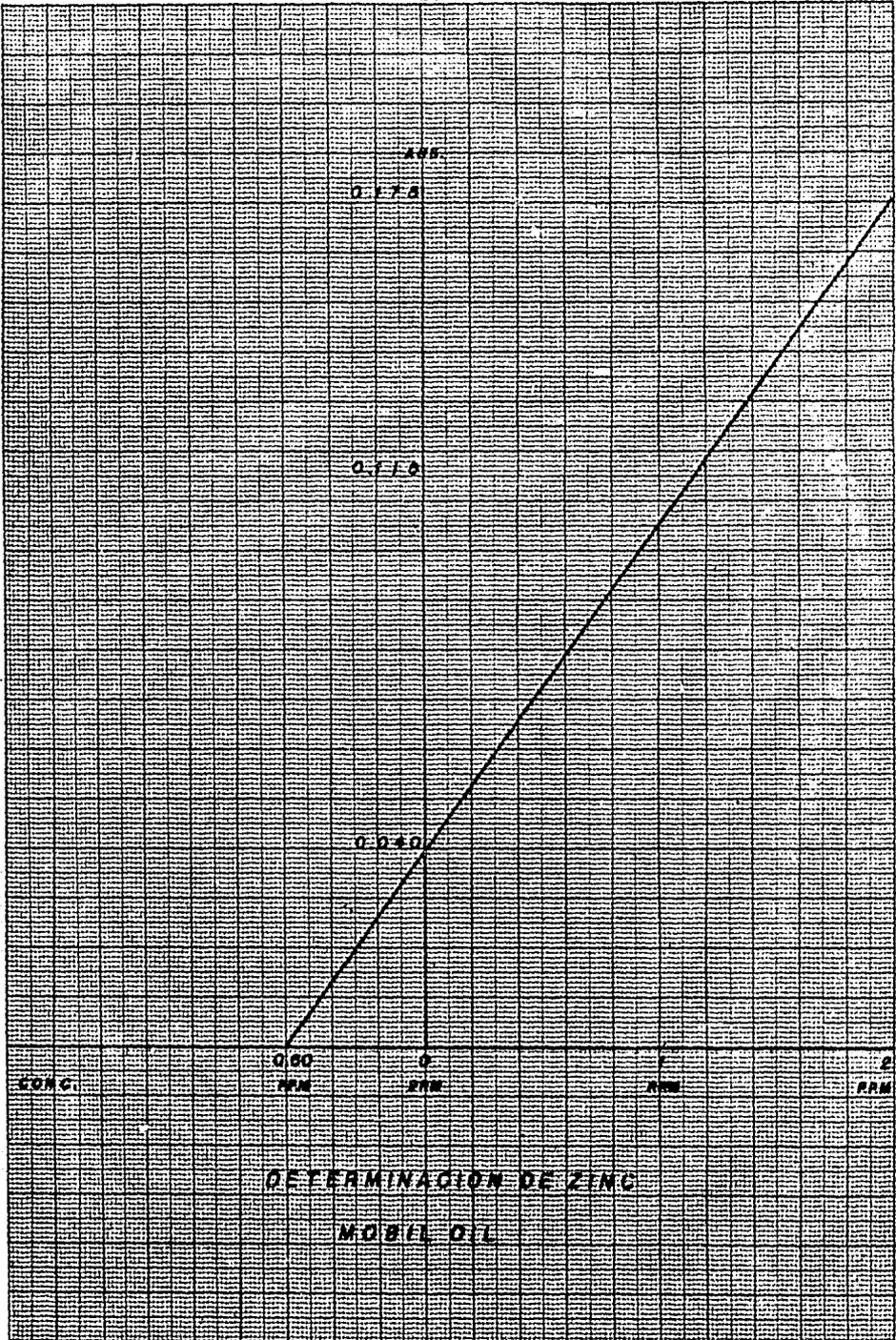






DETERMINACION DE CALCIO

MOBIL OIL



## CONCENTRACIONES EN LAS MUESTRAS COMERCIALES.

A partir de las lecturas directas de las concentraciones en las gráficas, sabiendo que la escala empleada es de 1 cm. que equivale a 0.2 p.p.m. o cada sector de la abscisa equivale a 1 p.p.m. y aplicando el factor de dilución.

## PEMEX LUB

Ca      1.32 (6250) = 8250 p.p.m.

Zn      0.76 (6250) = 4750 p.p.m.

## PEMEX DEX

Ca      1.44 (6250) = 9000 p.p.m.

Zn      0.58 (6250) = 3625 p.p.m.

## PEMEX DIS

Ca      0.90 (6250) = 5625 p.p.m.

Zn      0.30 (6250) = 1875 p.p.m.

## PEMEX SOL

Ca 0.54 (6250) = 3375 p.p.m.

Zn 0.32 (6250) = 2000 p.p.m.

## QUAKER STATE

Ca 0.58 (6250) = 3625 p.p.m.

Zn 0.98 (6250) = 6125 p.p.m.

## ESSO MOTOR OIL

Ca 0.22 (6250) = 1375 p.p.m.

Zn 0.64 (6250) = 4000 p.p.m.

## ESSO SUPER RACING OIL

Ca 0.82 (6250) = 5125 p.p.m.

Zn 0.94 (6250) = 5875 p.p.m.

## MOBIL OIL

Ca            0.68 (6250) = 4250 p.p.m.

Zn            0.60 (6250) = 3750 p.p.m.

CAPITULO VI  
CONCLUSIONES.

## CAPITULO VI

## CONCLUSIONES.

El empleo de la técnica de adiciones patrón en el análisis por absorción atómica de los metales calcio y zinc contenidos en muestras de aceites lubricantes automotrices, proporciona datos de alta precisión y reproducibilidad.

Son varias las ventajas de este método sobre los tradicionales de vía húmeda, destacando: la simplicidad de operaciones, rapidez, utilización de volúmenes muy pequeños de muestra, limpieza en las manipulaciones, facilidad de verificación instantánea de resultados y confiabilidad.

El control del contenido metálico en aceites se puede llevar a cabo en forma muy sencilla y precisa cuando se dispone de un espectrofotómetro de absorción atómica, ya que la preparación de patrones o estándares es relativamente rápida y una vez lograda la calibración y ajuste del aparato, las lecturas de las muestras se pueden obtener en forma continua para después llevarlas a una gráfica adecuada que proporciona los datos que se buscan.

Con este control, llevado a los ámbitos de producción, mezclado y envasado de aceites automotrices comerciales, se asegura el comportamiento funcional de los productos. Las ca-

racterísticas de éstos, en cuanto a aspectos muy específicos como pueden ser el trabajo a altas temperaturas, la detergencia, las propiedades antioxidantes y antiespumantes, son la respuesta a la adición de pequeñísimas cantidades de compuestos organometálicos a los aceites. Para su determinación - - cuantitativa y conjuntamente su control en los lubricantes - - terminados, la técnica ideal en el laboratorio es el análisis por absorción atómica, que detecta trazas de metales del orden de 0.0044 unidades de absorbancia.

La tendencia actual a diversificar el empleo de aditivos es la formulación de aceites lubricantes automotrices, a fin de lograr mayores niveles de competitividad en el mercado bajo el reclamo de una mayor excelencia en el comportamiento de estos productos dentro de los motores de toda clase de vehículos, exige que el control de calidad sea cada vez más riguroso y preciso, condiciones que a la fecha solamente se pueden obtener de manera optimizada con los métodos de análisis por absorción atómica.

CAPITULO VII  
BIBLIOGRAFIA

## CAPITULO VII

## BIBLIOGRAFIA

- Allan. G. O.  
Anal. Chem. acta 18; 259 - 263 (1962)
- Beatley. G. E.  
Anal. Chem. acta 49 (13) (1977)
- Brater. H. A.  
Anal. Chem. Vol. 47 No. 5 (Abril 1975)
- Chambers. J. C.  
Anal. Chem. Vol. 48 No. 14 (Dic. 1976)
- Elwel W. G.  
Atomic absorption spectrum.  
Ed. Pergamon Press (1966)
- Fabec. J. L.  
Anal. Chem. Vol. 53 No. 5 (Abr. 1981)
- Fick. N. H.  
Anal. Chem. Vol. 47 No. 5 (Abr. 1975)
- Fick. N. H.  
Anal. Chem. Vol. 51 No. 5 (Abr. 1979)
- Gabrill. C. M.  
Anal. Chem. Vol. 23 No. 10 (Oct. 1951)
- Gough D. S.  
Anal. Chem. Vol. 48 No. 13 (Nov. 1976)

Gouw. T. H.

Modern Methods of Instrumental.  
Ed. Inercience 1972 N.Y.

Gunn. E. L.

Anal. Chem. Vol. 26 No. 12 (Dic. 1954)

Hoggan. D. G.

Anal. Chem. Vol. 46 No. 6 (Abr. 1974)

Horeczy. J. T.

Anal Chem. Vol. 27 No. 12 (Dic. 1955)

Horlick. G.

Anal. Chem. Vol. 52 No. 5 (Abr. 1980)

Horlick. G.

Anal. Chem. Vol. 54 No. 5 (Abr. 1982)

Hydes. J. D.

Anal. Chem. Vol. 52 No. 5 (Abr. 1979)

Key. C. W.

Anal. Chem. Vol. 25 No.11 (Dic. 1953)

Key. C. W.

Anal. Chem. Vol. 26 No.12 (Dic. 1954)

Liddell. R. P.

Anal. Chem. Vol. 48 No.13 (Nov. 1976)

Lundberg. E.

Anal. Chem. Vol. 48 No.13 (Nov. 1976)

Melpolder. F. W.

Anal. Chem. Vol. 26 No.12 (Dic. 1954)

Melpolder. F. W.

Anal. Chem. Vol. 28 No. 12 (Dic. 1956)

Mobil Oil S.A.

Pruebas de Laboratorio en aceites lubricantes  
Manual.

Morrison. G. H.

Trace analytical physical Methods.  
Ed. Willey 1972

Pagliassotti. J. F.

Anal. Chem. Vol. 23 No. 12 (Dic. 1951)

Pemex.

Manual de lubricantes, características, uso y  
aplicaciones.

Pemex.

Productos elaborados por Pemex.  
Manual de propiedades.

Perkin Elmer

Conceptos instrumentales y técnicas en espectro-  
fotometría en absorción atómica. (Artículo).

Perkin Elmer.

The guide to techniques and application of A.A.S.

Perkin Elmer.

Hollow cathode lamps and electrodeless discharge  
lamp for A.A.S. (Artículo).

Poldoski. J. E.

Anal. Chem. Vol. 49 No. 6 (Mayo 1977)

- Posma. F. F.  
Anal. Chem. Vol. 47 No. 13 (Nov. 1975)
- Robinson. J. W.  
Atomic Absorption spectrum  
Ed. Marcel Dekker 1966 N.Y.
- Skoog. D.  
Análisis Instrumental.  
Ed. Ineramericana Mex. 1971.
- Slavin. M.  
Atomic Absorption Spectroscopy  
Ed. John Willey Intercience 1978 N.Y.
- Straub. W. A.  
Anal. Chem. Vol. 49 No. 5 (Abr. 1977)
- Terrell. R. E.  
Anal. Chem. Vol. 51 No. 5 (Abr. 1979)
- Vandenberg. J. T.  
Anal. Chem. Vol. 55 No. 5 (Abr. 1983)
- Walker. H. H.  
Anal. Chem. Vol. 48 No.14 (Dic. 1976)
- Watty. B. M.  
Química Analítica.  
Ed. Alhambra 1982.
- Willard. H.  
Instrumental Methods of analysis  
Ed. D' Van Nostrand 1981 6a. ed.
- Zander. A. T.  
Anal. Chem. Vol. 49 No. 6 (Mayo 1977)