

100
2ej



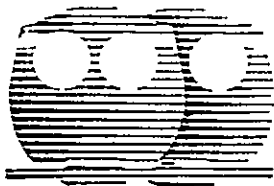
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

DETERMINACION DE ELEMENTOS DE DESGASTE
EN ACEITES USADOS POR ESPECTROSCOPIA DE
EMISION DE PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE
(ICP - AES)

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A:

LOYOLA HERRERA ERNESTO RICARDO



263164



MEXICO, D.F.:

EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA
1998

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



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 esta 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.

JURADO ASIGNADO:

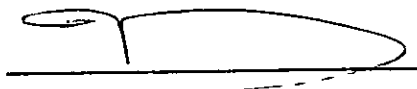
Presidente	Prof. FERNANDEZ PEREZ GRACIELA
Vocal	Prof. UGALDE VARGAS REBECA
Secretario	Prof. BAEZA REYES JOSE ALEJANDRO
1er. Suplente	Prof. GARCIA VALDES JOSE DE JESUS
2o. Suplente	Prof. CHAVEZ ESPIN JUANA JUDITH

Sitio donde se desarrolló el tema:

**ESSO MEXICO, S.A. DE C.V.
BIBLIOTECA DE LA FACULTAD DE QUIMICA, UNAM**

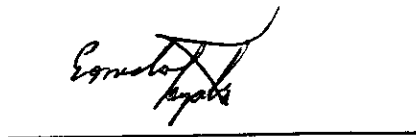
Nombre completo y firma del asesor del tema:

Prof. BAEZA REYES JOSE ALEJANDRO



Nombre completo y firma del sustentante:

LOYOLA HERRERA ERNESTO RICARDO



AGRADECIMIENTOS

**AL PROF. ALEJANDRO BAEZA:
POR SU APOYO Y CONSIDERACION**

**AL ING. JUAN JOSE MARTINEZ:
POR SU COOPERACION Y AMISTAD**

DEDICATORIA

**A MI ESPOSA GEORGINA AGÜERO, CON AMOR:
POR SU COMPRESION, EMPUJE Y CORAJE**

**A MIS PADRES, CON RESPETO:
POR CREER EN MI**

INDICE

	Página
Capítulo I. Introducción.	2
Capítulo II. Aceites Lubricantes.	4
2.1 Fricción.	4
2.2 Química del Petróleo.	5
2.3 Bases Lubricantes y Proceso de Refinación.	7
2.4 Aditivos.	10
2.5 Clasificación de los Aceites Lubricantes de Motor.	13
2.6 Funciones del Aceite Lubricante de Motor.	15
2.7 Pruebas de Control de Calidad.	16
2.8 Aceites Usados.	22
Capítulo III. Espectroscopía de Emisión Atómica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-AES).	26
3.1 Bases Teóricas.	26
3.2 Descripción del Instrumento.	34
3.3 Introducción de la Muestra.	42
3.4 Interferencias.	49
3.5 Métodos Analíticos.	53
3.6 Comparación entre ICP-AES y AAS.	54
Capítulo IV. Parámetros del Equipo. Optimización.	57
4.1 Selección de la Longitud de Onda .	57
4.2 Origen de la Longitud de Onda.	59
4.3 Altura de la Vista u Observación.	59
4.4 Potencia del Plasma.	60
4.5 Flujo de Gas del Plasma.	60
4.6 Presión del Nebulizador.	60
4.7 Gas Auxiliar.	61
4.8 Velocidad de la Bomba Peristáltica.	61
4.9 Tiempo de Integración.	61

Capítulo V. Determinación Experimental.	62
5.1 Objetivo.	62
5.2 Alcance.	62
5.3 Aparatos.	62
5.4 Reactivos y Materiales.	62
5.5 Preparación de Estándares.	63
5.6 Preparación de Muestras.	63
5.7 Preparación del Equipo.	64
5.8 Calibración.	65
5.9 Análisis.	65
5.10 Resultados.	67
Capítulo VI. Conclusiones.	87
Glosario.	88
Bibliografía.	91

Capítulo I. Introducción

Un aceite lubricante es un fluido cuyas funciones principales son reducir el desgaste entre partes metálicas en movimiento, sellar, enfriar y limpiar.

Estos lubricantes se fabrican a partir de aceites minerales derivados del petróleo y aditivos sintéticos que les mejoran sus propiedades o les confieren otras características que no poseen.

La industria de los aceites lubricantes produce una gran variedad de aceites y grasas lubricantes para una gama muy amplia de aplicaciones. Así, tenemos lubricantes para motor de automóvil, autobús, barco o para la turbina de un avión; se utilizan para máquinas de todas las industrias, destacando la minera, automotriz y la siderúrgica.

En el presente estudio nos enfocaremos especialmente a los aceites de motor. Los aceites lubricantes que se aplican a los motores son los más complejos que se utilizan hoy en día y por lo mismo su clasificación está establecida por organismos internacionales como la SAE (Society of Automotive Engineers), API (American Petroleum Institute), CCMC (Comité des Constructeurs D'Automobiles Marche Common) y ACEA (Association of Constructors of European Automobiles).

Los aceites lubricantes son de una importancia vital para el buen funcionamiento de los motores. Debido a esto, la tecnología de los aceites lubricantes de motor ha tenido que crecer de la mano con la tecnología de los motores para poder proporcionar un servicio que cumpla con exigencias mayores en cuanto a potencia, mejor rendimiento de gasolinas mejoradas y una menor emisión de contaminantes.

La determinación de metales en aceites lubricantes usados es muy útil para conocer en qué condiciones se encuentra una máquina. A partir de la información obtenida se pueden establecer programas y procedimientos de mantenimiento más efectivos que alarguen la vida útil de la máquina. Se ha generalizado alrededor del mundo el establecer programas de análisis espectrométrico de aceite en los sectores de servicios armados, aerolíneas comerciales, ferrocarriles, tractores, autobuses y grandes líneas de camiones pesados.

La Fuerza Aérea de los Estados Unidos estima que ahorra entre 13 y 15 millones de dólares al año por el monitoreo de metales de desgaste en aceites lubricantes.

Debido al fuerte impacto en cuanto al ahorro que representa, cada día cobra mayor importancia el análisis de aceites lubricantes usados, como parte integral del servicio que dan a sus clientes las compañías del ramo de los lubricantes.

El objetivo de este trabajo consiste en describir la técnica de análisis conocida como Espectroscopía de Emisión Atómica de Plasma Acoplado Inductivamente (AES-ICP, por sus siglas en inglés). Así mismo, se aplicará para el análisis de metales en aceites

lubricantes usados en motores diesel monitoreados regularmente y se hará la interpretación correspondiente de los resultados obtenidos.

Los elementos que se evaluarán son: cromo, plomo, hierro, silicio, aluminio, cobre y estaño, ya que estos elementos se encuentran en el motor formando aleaciones y podemos observar la tendencia en su concentración dentro del aceite y por lo tanto saber que parte del motor se está desgastando considerablemente.

Los equipos de AES-ICP comerciales estuvieron disponibles a partir de 1974 y fueron ampliamente difundidos en los países del primer mundo en la década de los 80's y hoy en día existe un creciente interés en nuestro país en la aplicación de estos instrumentos en las diferentes ramas de la industria. La espectrometría de emisión es la base de numerosos análisis cualitativos y cuantitativos en el control de calidad y en investigaciones. Los análisis cuantitativos son muy rápidos una vez que se han desarrollado los métodos, los cuales suelen contemplar varios elementos a analizar en una misma muestra.

Las características más importantes de la espectrometría de emisión atómica de ICP son su rapidéz, su capacidad para medir concentraciones a nivel de trazas y la determinación de elementos que son difíciles de cuantificar por otras técnicas.

Capítulo II. Aceites Lubricantes

Cuando se fabricaron los primeros automóviles sus componentes eran lubricados con aceites minerales puros con la finalidad de reducir el contacto metal con metal. A medida que los automóviles fueron desarrollando velocidades más altas se hizo necesario agregarles aditivos a estos aceites para que pudieran cumplir con las exigencias de los nuevos motores.

La industria de los aceites lubricantes de motor a ido creciendo junto con las industrias de aditivos, de gasolinas y con la automotriz, y debido a los continuos avances en ésta última la intercomunicación entre estos sectores se ha hecho más estrecha que nunca.

A la par también fué creciendo la necesidad de nuevos aceites lubricantes para otras aplicaciones de tipo industrial y la variedad de aceites lubricantes es tan extensa como la gama de maquinaria y herramientas que se utilizan en industrias de toda índole.

Los aceites ya no sólo deben disminuir el desgaste, también deben enfriar, sellar, proteger contra la oxidación y herrumbre, proteger sellos, limpiar las partes metálicas, transmitir potencia, aislar, etc.

Primero veremos lo que es la fricción y el papel que juega el lubricante en la disminución del desgaste y luego entraremos de lleno a la química del petróleo, obtención de un aceite lubricante de motor, sus propiedades y sus funciones, así como el control de calidad.

2.1 Fricción y Lubricación.

Al frotar un cuerpo contra otro se debe vencer una resistencia. A esta fuerza que se opone al deslizamiento se le conoce como fricción. En el caso que los cuerpos sean rígidos, la fricción se llamará fricción sólida o fricción deslizante.

La fricción deslizante tiene dos causas: la más obvia es la aspereza de la superficie; ninguna superficie, aún pulida, es verdaderamente lisa. La otra causa es la tendencia de las protuberancias de las superficies opuestas a soldarse bajo severas condiciones deslizantes. La rotura de las pequeñas soldaduras así creadas es responsable de mucha de la fricción que puede ocurrir entre los elementos de las máquinas.

Una vez que un cuerpo está en movimiento con respecto al cuerpo opuesto, la fricción entre ellos es considerada constante independientemente de la velocidad. La fricción deslizante varía sólo con la fuerza que presiona una superficie contra la otra y es directamente proporcional a esta fuerza. La fricción se considera independiente del área de contacto.

En cierto modo es bueno que exista la fricción. Sin fricción nos sería imposible caminar y un auto o un freno resultarían inútiles.

Por otra parte, casi todos los mecanismos involucran el deslizamiento de una parte contra otra. En este caso la fricción es indeseable, ya que se requiere trabajo para vencer esta fricción y la energía así gastada supone una pérdida de potencia y eficiencia (y, obviamente, de dinero).

La fricción entre las superficies en contacto genera calor y las altas temperaturas que se generan pueden ser muy destructivas (p. ejemplo: el deterioro de los cojinetes de un motor). Además, donde hay fricción sólida también hay desgaste: una pérdida de material debida a la acción cortante de las asperezas opuestas y al rompimiento de las minúsculas partículas soldadas.

Uno de los problemas a resolver es el controlar la fricción. Es decir, incrementar la fricción donde se requiera y disminuirla donde no es conveniente.

Desde hace tiempo se sabe que si dos cuerpos deslizantes son separados por una película de lubricante, la fricción entre ellos disminuye considerablemente. A este concepto se le conoce como lubricación y ya se aplicaba hace siglos. por ejemplo, cuando los campesinos lubricaban los ejes de sus carretas de bueyes con grasa de origen animal.

Pero la maquinaria moderna es cada vez más complicada y las demandas impuestas sobre los lubricantes se han vuelto proporcionalmente más exigentes. Aún cuando el principio básico continúa siendo el mismo (la prevención del contacto de metal con metal por medio de una capa intermedia de un fluido), la lubricación moderna se ha convertido en un estudio complejo.

Todos los líquidos pueden lubricar en un momento dado, pero unos lo hacen mejor que otros. Es importante que los lubricantes tengan la capacidad de mojar las superficies metálicas y que mantengan una película lubricante del espesor adecuado.

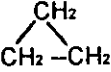
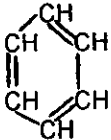
Se ha encontrado que los aceites derivados del petróleo son excelentes lubricantes para una gran variedad de aplicaciones. Además, poseen la facultad de mojar los metales y proporcionan una película lubricante muy fuerte.

Los aceites lubricantes tienen otras propiedades adicionales que son importantes para la lubricación moderna. Al momento de formular un aceite lubricante, estas propiedades se pueden modificar para obtener el lubricante más adecuado para cada una de sus aplicaciones. La eficiencia y quizás la existencia de muchas industrias dependen de los lubricantes del petróleo.

Veamos en detalle como están constituidos estos aceites lubricantes.

2.2 Química del Petróleo.

El petróleo crudo es una mezcla extremadamente compleja de compuestos orgánicos, principalmente de hidrocarburos que contienen carbono e hidrógeno. Existen 4 clases de hidrocarburos:

CLASE	TIPO	CONFIGURACION	ENLACE
Parafínicos	Saturado	$\text{CH}_3 - \text{CH}_3$	Sencillo
Olefínicos	Insaturado	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	Doble
Nafténicos	Cicloparafina		Sencillo
Aromáticos	Con Anillo Bencénico		Doble

Parafínicos.

Todos los hidrocarburos parafínicos son compuestos de cadena abierta, con enlaces sencillos y con la fórmula general $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$. También se les conoce como hidrocarburos saturados y tienen en general propiedades químicas similares. Los cuatro primeros parafínicos son gases: metano, etano, propano y butano. Los siguientes son líquidos. Los parafínicos son combustibles y liberan una gran cantidad de calor; cuando la combustión es completa se producen dióxido de carbono y agua.

Olefínicos.

Los olefínicos tienen 2 átomos de hidrógeno menos que el número requerido para saturar el átomo de carbono, por lo que se dice que está insaturado. También se les conoce como alquenos y su fórmula general es C_nH_{2n} . Estos hidrocarburos tienen dobles ligaduras, por lo que son muy reactivos ya tienden a enlazarse con otros elementos con los que entren en contacto.

Nafténicos o Cicloparafínicos.

Estos hidrocarburos tienen enlaces sencillos, por lo que están saturados, pero forman anillos que les confieren propiedades distintas a los parafínicos.

Aromáticos.

Estos hidrocarburos contienen en su estructura el anillo del benceno, el cual tiene 6 átomos de carbono y 6 átomos de hidrógeno. El anillo tiene 3 enlaces C-C y 3 enlaces C=C. Estos compuestos no son deseables en los aceites lubricantes, ya que son muy reactivos; además son cancerígenos. Sin embargo se utilizan en gasolinas por su alto octanaje.

A continuación se presentan resumidas las características de los hidrocarburos:

Hidrocarburo	Reactividad y Olor	Propiedades como Lubricantes
Parafina	Estables. Olor ligero.	Indice de viscosidad alto. Punto mínimo de fluidéz alto.
Olefina	Reactivo. Mayor olor. Forma gomas y polímeros.	No es bueno como lubricante.
Nafténico	Estable. Olor moderado.	Indice de viscosidad bajo. Punto mínimo de fluidéz bajo.
Aromático	Moderado reactivo. Olor fuerte. Alta solvencia.	No es bueno como lubricante.

2.3 Bases Lubricantes y Proceso de Refinación.

Los aceites lubricantes se elaboran a partir de la mezcla de aceites minerales y aditivos. En esta sección nos enfocaremos en describir el proceso de obtención de los primeros.

Los aceites minerales se obtienen a partir del petróleo crudo, por lo cual las características de un aceite mineral estarán determinadas por el tipo de petróleo crudo del cual se obtuvo.

Los petróleos crudos varían en su composición de hidrocarburos, azufre y nitrógeno, dependiendo de la región del mundo de la cual provengan. Por ejemplo, los petróleos con mayor contenido de hidrocarburos parafínicos se encuentran en el Mar del Norte, U.S.A. (Texas y Pensilvania), México, Alaska y el Golfo Pérsico, mientras que los hidrocarburos con alto contenido de hidrocarburos nafténicos se encuentran en Canadá, Venezuela y U.S.A. (California y costa del Golfo de México).

Las características predominantes en la clasificación del petróleo y de las bases de aceite mineral son el contenido de azufre y la composición de hidrocarburos, como se muestra a continuación:

Petróleo Crudo.- Tiene alto contenido de azufre.
Petróleo Dulce.- Tiene bajo contenido de azufre.

Clasificación Típica de Bases de Aceite Mineral

Tipo de Base	% Parafinas	% Nafténicos	% Aromáticos	% Ceras	% Asfaltos
Parafínico	45-60	20-30	15-25	1-10	0-5
Nafténico	15-25	65-75	10	Trazas	0-5
Aromático	5	60-75	20-25	0-0.5	0-20

Existe una serie de características deseables en las bases de aceite mineral y otras que no se desean, por lo cual los procesos de refinación dependerán de cuales son estas características deseadas, siendo las más importantes:

Propiedades Físicas

- Viscosidad e índice de viscosidad.
- Punto de inflamación.
- Color.
- Volatilidad.
- Punto mínimo de fluidéz.

Nota: Estas propiedades se explicarán en detalle en la sección 2.7

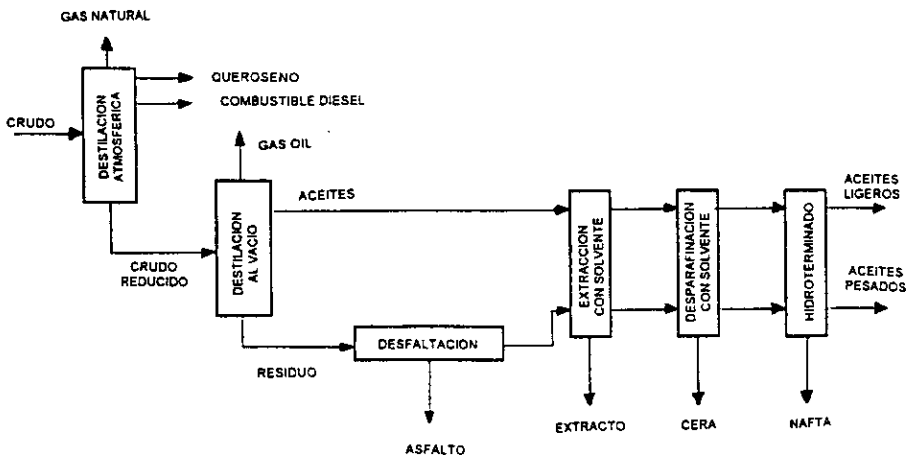
Mantener a los Compuestos Deseables

- Saturados.
- Alquibencenos.
- Ciertos compuestos de azufre (no todos).

Remover a los Compuestos Indeseables

- Aromáticos.
- Compuestos polares (los cuales contienen nitrógeno y oxígeno).
- Asfaltos.
- Ceras.

A continuación se presenta el esquema típico de procesos para la obtención de aceites minerales básico:



Los procesos de refinación se pueden dividir en dos grandes grupos:

Procesos de Separación. En los cuales se separan los componentes deseables de los indeseables. Estos procesos son: destilación, extracción con solventes y desparafinación.

Procesos de Conversión. En los cuales los componentes indeseables son convertidos en compuestos deseables. Estos procesos son hidroterminado e hidrocrqueo.

2.4 Aditivos

Los aditivos son sustancias que se adicionan a los aceites minerales para mejorarles alguna característica o para conferirles una característica que no tienen.

Los aceites lubricantes tienen una formulación balanceada de aceites minerales básicos y aditivos que les permiten cumplir con los requerimientos de las máquinas, motores, herramientas, etc. Es muy importante que los aditivos puedan disolverse en los aceites minerales y que no interaccionen negativamente unos aditivos con otros, ya que puede haber problemas de sedimentación, separación de componentes o incluso, de formación de polímeros.

Existen una gran cantidad de aditivos en el mercado tanto para aceites industriales como para aceites de motor. Sin embargo, sólo nos abocaremos a los últimos ya que forman parte de nuestro objetivo establecido.

Debido a la constante innovación de la competitiva industria automotriz (y una de las más importantes a nivel mundial), las compañías productoras de aditivos tienen que estar desarrollando nuevos aditivos para cumplir con los nuevos requerimientos que les exige el mercado.

Para certificar que un aceite de motor cumple con las calidades que marcan la SAE (Sociedad de Ingenieros Automotrices) y el API (Instituto Americano del Petróleo), las compañías fabricantes de aditivos deben preparar muestras de aceite con sus aditivos desarrollados y correr pruebas de banco establecidas por estos organismos.

Los aditivos para aceite de motor los podemos agrupar de la siguiente manera:

2.4.1 Detergentes-Inhibidores

Estos aditivos sirven para neutralizar los ácidos que se forman en el motor durante la combustión. También reducen la cantidad de depósitos de lacas, carbón y barniz sobre los pistones del motor. Así mismo previenen el atascamiento de los anillos bajo severas condiciones de operación a temperaturas altas.

Los aditivos de este tipo que más se utilizan hoy en día son los sulfonatos de metales (Mg, Ca, Zn, principalmente). También se utilizan fenatos alquilatados y fenatos de metal sulfuro alquilatados.

2.4.2 Dispersantes

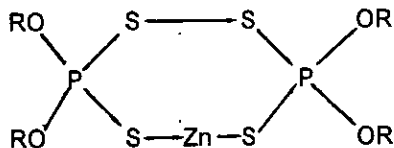
Estos aditivos sirven para mantener en suspensión el hollín que se forma durante la combustión (principalmente en motores a diesel). También inhiben y dispersan los lodos que se forman en el motor debido a paradas y arranques continuos (especialmente en motores a gasolina). Además, sirven para reducir la formación de depósitos de barniz en los motores a gasolina.

Estos aditivos contienen poliisobutileno succinimidas de poliaminas de alta polaridad o polimetacrilatos que contienen grupos funcionales de alta polaridad. También pueden ser

poliésteres de estireno que contengan grupos de alta polaridad, como los que provee el anhídrido maleico.

2.4.3 Agentes Antidesgaste

Estos aditivos reducen el desgaste del motor y, en particular, del tren de válvulas. Estos aditivos suelen contener dialquilditiofosfato de zinc:



donde R = alquil C₃ a C₁₂ ó alquil benceno.

El dialquilditiofosfato de zinc se descompone en los puntos calientes y el zinc y fósforo liberados forman una película sólida, la cual se va a desgastar antes que las partes metálicas del motor y del tren de válvulas.

2.4.4 Mejoradores de Índice de Viscosidad

Estos aditivos suelen ser polímeros de alto peso molecular, los cuales se adicionan al aceite lubricante para mejorar su índice de viscosidad. Los aceites multigrado contienen este aditivo aproximadamente en un 10% y es de suma importancia para que aceite funcione óptimamente tanto a altas como a bajas temperaturas.

Cuando el aceite se utiliza a bajas temperaturas tiende a aumentar su viscosidad, pero el polímero se "enrolla" y permite que las capas de aceite fluyan más libremente y con esto minimiza la tendencia de aumento de la viscosidad. Por el contrario, cuando el aceite se utiliza a altas temperaturas tiende a disminuir su viscosidad, entonces el polímero se "extiende" y disminuye la fluidéz de las capas internas de aceite minimizando la tendencia de disminución de la viscosidad.

2.4.5 Inhibidores de la Oxidación

Cuando el aceite se oxida se forman barnices y aumentan la viscosidad y el número de acidéz total (TAN) del aceite. Para disminuir esta degradación del aceite, cuando se formula se le adiciona un aditivo inhibidor de la corrosión. Los compuestos que inhiben la corrosión son los dialquilditiofosfatos de zinc, los terpenos reaccionados con P₂S₃ y los éteres de fenol.

Los inhibidores de la corrosión atacan a los radicales libres formados por la oxidación del aceite:



donde: InH = Inhibidor y In = Radical libre inhibidor

Después el compuesto RO₂H formado se descompone en productos neutros.

2.4.6 Inhibidores de Herrumbre

Estos aditivos previenen la formación de herrumbre en áreas sensibles del motor mediante la formación de una película protector. Su composición es con sulfonatos de metal, ésteres de fenol o con ácido alquenil succínico.

2.4.7 Depresores de Punto Mínimo de Fluidéz

Estos aditivos se utilizan para disminuir el punto mínimo de fluidéz de los aceites al modificar la formación de cristales de cera, lo cual asegura que el aceite fluya adecuadamente a temperaturas por debajo de 0°C. Esta característica es muy importante cuando los aceites se utilizan en climas fríos.

2.5 Clasificación de los Aceites Lubricantes de Motor.

Existe una gran variedad de aceites lubricantes para las diversas aplicaciones que exige la industria hoy en día. Puesto que el objetivo de este trabajo es el análisis de aceites de motor y la posterior interpretación, sólo veremos este tipo de aceite lubricante.

Los aceites lubricantes de motor se han clasificado para tener una identificación fácil de su funcionamiento y calidad y son usadas a nivel mundial. Los fabricantes de vehículos usan esta clasificación en los manuales de sus unidades. Además, se ha logrado mejorar la comunicación y romper las barreras del lenguaje entre los fabricantes de motores, la industria de aceites lubricantes y los consumidores.

Las clasificaciones más importantes son las emitidas por la Society of Automotive Engineers (SAE) y por el American Petroleum Institute (API).

Clasificación SAE J300

La SAE clasifica a los aceite únicamente por sus propiedades de viscosidad a diferentes temperaturas y esfuerzos. La viscosidad de un aceite tiene un fuerte impacto en el funcionamiento del motor.

SAE J300 clasifica a los aceites lubricantes en dos tipos: Aquellos que tienen una "W" son grados de invierno (apropiados para operar a bajas temperaturas) y los que no tienen una "W" son grados de verano (apropiados para operar a temperaturas más altas).

Los grados de viscosidad para invierno deben cumplir con dos pruebas de viscosidad a baja temperatura (viscosidad de arranque en frío y bombeabilidad a baja temperatura) y con la viscosidad cinemática a 100°C. Los grados de viscosidad para verano deben cumplir con las pruebas de viscosidad a alta temperatura y alta tasa de corte (HTHS) y con la viscosidad cinemática a 100°C.

GRADOS DE VISCOSIDAD PARA ACEITES DE MOTOR. SAE J300 (Mar '93)

Grado SAE	Viscosidad CCS Máxima, cP	Bombabilidad Máxima, cP	Viscosidad Cinemática a 100°C, cSt	Viscosidad HTHS a 150°C cP
0W	3250 a -30°C	30000 a -35°C	3.8 Mínimo	
5W	3500 a -25°C	30000 a -30°C	3.8 Mínimo	
10W	3500 a -20°C	30000 a -25°C	4.1 Mínimo	
15W	3500 a -15°C	30000 a -20°C	5.6 Mínimo	
20W	4500 a -10°C	30000 a -15°C	5.6 Mínimo	
25W	6000 a -5°C	30000 a -10°C	9.3 Mínimo	
20			5.6 - <9.3	2.6 Mínimo
30			9.3 - <12.5	2.9 Mínimo
40			12.5 - <16.3	2.9 Mín. (XW-40)
40			12.5 - <16.3	3.7 Mín. (YW-40, 40)
50			16.3 - <21.9	3.7 Mínimo
60			21.9 - <26.1	3.7 Mínimo

donde:

X = 0, 5, 10

Y = 15, 20, 25

A mediados de 1997 cambiaron las especificaciones para la bombeabilidad, quedando como sigue:

Grado SAE	Bombabilidad Máxima, cP
0W	60000 a -40°C
5W	60000 a -35°C
10W	60000 a -30°C
15W	60000 a -25°C
20W	60000 a -20°C
25W	60000 a -15°C

Clasificación API

El API es una organización que representa los intereses domésticos de los fabricantes de productos del petróleo en los Estados Unidos. Antes de 1947, los aceites de motor estaban clasificados por SAE J300 únicamente.

En 1969-1970, API, ASTM y SAE establecieron el sistema actual de clasificación de aceites. El sistema API está dividido en dos grandes categorías:

- La serie "S" que cubre los aceites de motor que son vendidos por lo general en estaciones de servicio para uso en automóviles y camiones ligeros.
- La serie "C" para aceites usados en vehículos para comercio, agricultura, construcción y fuera de carretera.

Sin embargo, un aceite puede cumplir una clasificación "S" y una "C", por ejemplo API SH/CF. Todas las clasificaciones contienen un número de pruebas de funcionamiento que están diseñadas para simular áreas críticas de lubricación en el motor. Sólo los aceites que cumplen todos estos requerimientos cumplen con el nivel de calidad API.

Desde la introducción del sistema API, los cambios en el diseño del motor y en la severidad de su operación han llevado a la necesidad de mejorar la calidad de los lubricantes, y las clasificaciones API han tenido que cambiar periódicamente para reflejar esto.

Clasificación API para Aceites Tipo Estación de Servicio (S)

Categoría de Servicio API	Descripción del Aceite
SD	Mayor protección que los aceites SC. Cumple con los requerimientos modelos 1971 y anteriores.
SE	Mayor protección que los aceites SD. Cumple con los requerimientos de modelos 1980 y anteriores.
SF	Mejores propiedades antidesgaste y antioxidantes. Cumple con los requerimientos de modelos 1988 y anteriores.
SG	Mejor control de lodos. Cumple con los requerimientos de modelos 1993 y anteriores.
SH	Mejor control de los depósitos, oxidación y desgaste que las categorías anteriores. Cumple con los requerimientos de modelos 1994 y anteriores.
SJ	Excelente protección contra oxidación y depósitos; fósforo máximo de 0.1% peso. Cumple con los requerimientos de los modelos 1997 y anteriores.

Clasificación API para Aceites Tipo Comercial (C)

Categoría de Servicio API	Descripción del Aceite
CC	Servicio moderado a severo.
CD	Servicio severo; más alta protección contra depósitos, desgaste, herrumbre y corrosión.
CF	Para motores diesel inyectados indirectamente, incluyendo aquellos que usan combustible con un alto contenido de azufre. Los aceites con esta clasificación también se pueden utilizar cuando se recomienda API CD.
CD-II	Para trabajo severo de motores diesel de 2 tiempos; cumple también con API CD.
CF-2	Para trabajo severo de motores diesel de 2 tiempos; excede API CD-II y se puede usar cuando se recomienda API CD-II.
CE	Trabajo severo; alta protección contra depósitos, desgaste, herrumbre y corrosión.
CF-4	Trabajo severo; diseñado para control de emisiones y alta velocidad en motores diesel de 4 tiempos; proporciona un mejor control de consumo de aceite y depósitos en el pistón.
CG-4	Trabajo muy severo para motores diesel de 4 tiempos y alta velocidad, especialmente para modelos 1994 y posteriores y que cumple con los estándares de emisiones de 1994. Se puede utilizar en motores que requieran API CD, CE y CF-4.

2.6 Funciones del Aceite Lubricante de Motor

Las funciones básicas que debe cumplir un aceite de motor son las siguientes:

2.6.1 Reducir la fricción.

Es importante que el aceite lubricante tenga una viscosidad tal que en el arranque a baja temperatura pueda llegar rápidamente a los puntos críticos de desgaste. Puesto que la viscosidad del aceite baja a temperaturas altas, éste deberá ser capaz de mantener una película lubricante a altas temperaturas.

Si el aceite no cumple con lo anterior, tendremos un desgaste prematuro con la consecuente disminución de la vida del motor.

2.6.2 Proteger contra el desgaste.

Por la presencia de metales y las temperaturas altas que se alcanzan en el motor, el aceite tiende a degradarse, por lo cual se deberá formular con aditivos antioxidantes.

Cuando se presenta el contacto de metal con metal, los aditivos antidesgaste del aceite entran en acción y disminuyen el desgaste mecánico que se presenta.

Durante la combustión se producen agua y ácido sulfúrico los cuales provocan herrumbre y corrosión química de las partes de metal, por lo cual el aceite deberá contener aditivos antiherrumbre y aditivos alcalinos para neutralizar a los ácidos.

2.6.3 Limpiar.

Durante la combustión se producen ollín, barnices, resinas, etc. También se tienen partículas metálicas debidas al desgaste y polvo que entra al motor. El aceite deberá evitar que estos materiales se peguen a las partes metálicas y mantenerlos en suspensión para eliminarlos cuando se efectúe el cambio de aceite. Estas características las proporcionan los paquetes de aditivos detergentes/dispersantes.

2.6.4 Sellar.

Otra función del aceite de motor es actuar como un sello entre el cilindro y el pistón. Si el aceite tiene una viscosidad demasiado baja va a permitir que pasen más gases de venteo a la atmósfera y se tendrá una pérdida en la potencia.

Por el contrario, si la viscosidad del aceite es muy alta, se tendrá una pérdida en la potencia por la alta fricción interna del aceite y un consumo más elevado de combustible. Se pueden tener también problemas a bajas temperaturas durante el arranque. Se recomienda usar aceites multigrado para sellar y lubricar correctamente en el arranque.

2.6.5 Enfriar.

Aunque la mayoría de los motores son enfriados mediante el uso de sistemas de enfriamiento, el aceite contribuye también removiendo aproximadamente el 30% del calor generado principalmente en el pistón, anillos y cojinetes.

2.7 Pruebas de Control de Calidad.

Actualmente se efectúan a los aceites lubricantes una gran cantidad de pruebas de laboratorio. Sin embargo, únicamente trataremos aquellas pruebas que se aplican a los aceites lubricantes de motor para evaluar su calidad después de haberse elaborado en planta.

2.7.1 Viscosidad. La viscosidad está definida como una medida de la resistencia de un fluido a fluir. La viscosidad es la característica más importante de un aceite lubricante, ya que le ayuda al aceite a que cumpla con sus funciones de reducción de la fricción y de sellado.

La viscosidad de un aceite estará determinada por la viscosidad de las materias primas utilizadas en su manufactura: aceites minerales básicos y aditivos.

Los factores externos que afectan la viscosidad son la temperatura y el esfuerzo cortante. Al aumentar la temperatura, la viscosidad del aceite disminuirá y al disminuir la temperatura, la viscosidad aumentará. Este comportamiento es lineal si se grafica viscosidad contra temperatura en papel semilogarítmico (logarítmico en el eje de la viscosidad).

Se ha observado que los esfuerzos cortantes a que es sometido un aceite en un motor provocan una disminución de la viscosidad debido al rompimiento de las cadenas de hidrocarburo.

En un aceite nuevo la viscosidad es importante para saber si cae dentro del grado de viscosidad deseado y para corroborar que el producto esté bien formulado.

La viscosidad se checa normalmente a 40 y 100°C y existen varios métodos para hacerlo. La viscosidad cinemática es la viscosidad más utilizada y se aplica generalizadamente el método ASTM D 445, el cual considera el uso de viscosímetros de vidrio de los cuales existen varios modelos como los viscosímetros Ubbelohde y los Fenske. Estos tubos tienen bulbos con 2 marcas, una arriba del bulbo y otra abajo; el tubo se coloca en un

baño a la temperatura de prueba y se le introduce la muestra de aceite. Cuando el aceite ya alcanzó la temperatura de prueba, se deja caer por gravedad a través del bulbo y se mide el tiempo que tarda el aceite en pasar de una marca a la otra. Finalmente se calcula la viscosidad en centiStokes (cSt) multiplicando el tiempo obtenido (en segundos) por la constante del bulbo.

Existen otras técnicas para checar la viscosidad, la cual cambia de nombre dependiendo de la técnica; así tenemos viscosidad SSU (Segundos Saybolt Universal), viscosidad Furoi, viscosidad Redwood y viscosidad Engler. Todas estas técnicas consisten de un tubo de metal dentro de un baño de temperatura constante; la muestra se coloca dentro del tubo y se deja atemperar y después se quita un tapón que tiene el tubo en la parte inferior y se mide el tiempo que tarda el aceite en llenar una copa de vidrio. Estos equipos son muy similares y las diferencias estriban únicamente en la forma y tamaño de los tubos de muestra y en las copas de vidrio.

2.7.2 Índice de Viscosidad. El índice de viscosidad (IV) es un número arbitrario que indica que tanto varía la viscosidad con la variación de la temperatura. Un aceite con un IV alto tiene una variación pequeña de viscosidad con respecto a la temperatura; por el contrario, un aceite con un IV pequeño tiene una variación grande de viscosidad con respecto a la temperatura.

El IV es una característica muy importante cuando un vehículo recorre lugares que tienen temperaturas muy diferentes, ya que el aceite debe ser lo suficientemente fluido para ser bombeado a bajas temperaturas (sobre todo en el arranque) y debe mantener una película lubricante a altas temperaturas.

Los aceites conocidos como multigrado tienen índices de viscosidad altos (130-140), mientras que los monogrados tienen IV más bajos (90-100).

El IV se calcula mediante el método ASTM D 2270 y se utilizan los datos de viscosidad a 40 y 100°C.

2.7.3 Análisis de Elementos. Los aceites de motor contienen elementos que son proporcionados por los aditivos: zinc, magnesio, calcio, fósforo, cobre, bario. Estos elementos les confieren a los aceites las características antidesgaste, detergente, dispersante, etc.

Los elementos provenientes del desgaste del motor y de contaminación externa son mencionados a lo largo de este estudio, por lo que sería poco conveniente abundar en ellos en esta sección.

En los aceites nuevos se determina el contenido de elementos para verificar que el contenido de aditivos en la formulación es el correcto. En el caso de los aceites usados se puede determinar el contenido de los elementos provenientes de aditivos para evaluar en qué medida a bajado la concentración de algún elemento o si el aceite a sido rellenado con aceite de otra tecnología.

Los métodos gravimétricos para la determinación de elementos están prácticamente en vías de extinción en México, debido al fuerte impulso que han tenido los métodos instrumentales en los últimos 15 años. Las marchas que aprendimos en la escuela son

métodos muy exactos, pero son demasiado lentos para poder responder a las necesidades de la industria moderna. Los métodos más utilizados para la determinación de elementos son los de absorción atómica, emisión atómica y fluorescencia de rayos X.

Para la determinación de elementos de aditivos en aceites lubricantes se tienen los métodos ASTM D 4628 (bario, calcio, magnesio y zinc por absorción atómica), ASTM D 4951 (bario, boro, calcio, cobre, magnesio, fósforo, azufre y zinc por emisión atómica de plasma) y ASTM D 4927 (bario, calcio, fósforo, azufre y zinc por fluorescencia de rayos X). Estos métodos se basan en la capacidad de los elementos para absorber o emitir luz a longitudes de onda características. Son métodos indirectos que requieren estándares de concentración conocida para poder efectuar las curvas de calibración y la concentración elemental de la muestra desconocida se interpola en estas curvas.

2.7.4 Número de Base Total (TBN). El TBN es la cantidad de componentes alcalinos que contiene el aceite de motor, expresado en miligramos de KOH por gramo de muestra. Estos componentes alcalinos están dados por los aditivos detergentes y dispersantes y sirven para neutralizar al ácido sulfúrico que se forma durante la combustión. Este ácido se forma por la presencia de azufre en el combustible, el cual se oxida con el oxígeno del aire y luego se combina con el agua que también proviene de la combustión de la gasolina o diesel. Esto es más crítico en los motores diesel, ya que el combustible diesel contiene aproximadamente 0.4% en peso de azufre (hace 3 años el contenido de azufre era de aproximadamente 0.7% en peso). Incluso, en México ya se están obteniendo combustibles con 0.05% en peso de azufre.

Como "regla de dedo" se recomienda multiplicar el % en peso de azufre del combustible por 20 para encontrar el TBN óptimo para proteger el motor del ataque del ácido. Es importante considerar que si se utiliza un aceite con un TBN más alto de lo que debe ser, se tendrá una formación de cenizas más elevada, lo cual puede acarrear problemas graves en el motor.

El método utilizado para determinar el TBN es el ASTM D 2896 el cual consiste en disolver el aceite en una mezcla de ácido acético y clorobenceno y luego titular potenciométricamente con ácido perclórico.

2.7.5 Cenizas Sulfatadas. Las cenizas sulfatas se forman en el motor cuando la reserva alcalina del aceite (TBN) neutraliza al ácido sulfúrico formado durante la combustión, obteniéndose las sales correspondientes (sulfatos de magnesio, calcio y bario).

Estas cenizas no deben ser excesivas como se mencionó en el punto anterior y junto con el TBN su valor es un dato importante para la selección del lubricante adecuado por parte de los fabricantes de vehículos. Como "regla de dedo", el contenido de cenizas es de aproximadamente un 10% del valor de TBN.

Para la determinación de las cenizas se aplica el método ASTM D 874 el cual consiste en quemar el aceite y luego atacarlo con ácido sulfúrico; luego se calienta a alta temperatura

para volatilizar los hidrocarburos y que solamente queden los sulfatos, los cuales se calculan en % en peso.

2.7.6 Punto de Inflamación. El punto de inflamación es la temperatura a la cual el aceite genera suficiente vapor que al mezclarse con el oxígeno del aire forma una mezcla combustible. El punto de inflamación se utiliza para verificar que el aceite ha sido formulado correctamente y debe cumplir con punto de inflamación mínimo.

En los aceites usados una disminución drástica en el punto de inflamación puede ser indicio de una contaminación con combustible; si se tiene un aumento en el punto de inflamación puede deberse a la presencia de productos de oxidación del aceite.

El punto de inflamación se determina mediante el método ASTM D 92, el cual consiste en calentar gradualmente el aceite en una copa de bronce. Se hace pasar una flama pequeña sobre la copa cada 2 °C hasta que se inflamen los vapores durante un instante y se reporta la temperatura a la cual esto sucede.

2.7.7 Características Espumantes. Los aceites que son utilizados para lubricar piezas en movimiento no deben generar espuma, ya que si esto sucede puede presentarse el contacto de metal con metal y pérdida de lubricante por derrame.

El método que se aplica es el ASTM D 892, el cual consiste en colocar la muestra de aceite en una probeta a una temperatura específica e inyectar aire mediante un difusor; se mide la cantidad de espuma (conocida como tendencia) generada durante 5 minutos y luego se deja de inyectar el aire dejando que el aceite repose 10 minutos, al final de los cuales se mide de nuevo la cantidad de espuma que permanece (conocida como estabilidad). El método consta de 3 secuencias: la primera consiste en correr la muestra a 24°C, la segunda se corre a 93.5°C y la tercera se corre a 24°C después de enfriar la muestra usada para la segunda secuencia. La secuencia crítica para los aceites de motor es la segunda, ya que es la temperatura que más se acerca a la temperatura promedio del motor.

Nota: Ford Motor Co. ya propuso una cuarta secuencia a 150°C, y todo indica que próximamente será incluida en el método ASTM D 892.

2.7.8 Punto Mínimo de Fluidéz. El punto mínimo de fluidéz es la temperatura más baja a la cual un aceite fluye. Esta característica es de interés en aceites monogrados cuando se utilizan en climas fríos y es importante que el aceite pueda fluir para llegar a los puntos de lubricación del motor.

Se aplica el método ASTM D 97 y consiste vertir el aceite en un tubo de vidrio con termómetro y se coloca en un baño de enfriamiento; se enfría la muestra gradualmente y cada 3°C se saca del baño y se inclina para verificar si sigue fluyendo. La prueba termina cuando el aceite ya no fluye y se reporta la lectura anterior (cuando todavía fluía).

2.7.9 Viscosidad Apparente Cold Cranking Simulator (CCS). Esta viscosidad se determina a baja temperatura y es una de las características más importantes de los aceites multigrado los cuales deben trabajar a temperaturas extremadamente bajas (-5 a

-30 °C). La viscosidad CCS del aceite depende de la mezcla de básicos y de los aditivos presentes, principalmente del mejorador de índice de viscosidad y del depresor de punto mínimo de fluidéz. De hecho, la efectividad del mejorador de IV se evalúa al checar la viscosidad CCS del producto.

El método utilizado es el ASTM D 5293 el cual consiste en colocar una muestra de aceite entre un rotor y un estator; el estator tiene un sistema de enfriamiento y se enfría hasta la temperatura correspondiente al aceite a evaluar (ver la tabla de clasificación SAE en la columna correspondiente a CCS para los grados W). Luego se hace girar el rotor y se mide su velocidad, la cual está en función de la resistencia que presenta el aceite para que el rotor gire. Se interpola el valor de la viscosidad en una gráfica log-log de velocidad contra viscosidad en centipoises (cP), la cual se construye previamente usando estándares de viscosidad.

2.7.10 Viscosidad HTHS (High Temperature-High Shear). Esta viscosidad se determina a 150°C y a una tasa de corte de 10^6 s⁻¹; se reporta en cP. Se aplica tanto a aceites monogrado como a aceites multigrado, donde es más útil, puesto que el polímero se rompe cuando se ve sometido a cizallamiento y la viscosidad disminuye.

Existen varios métodos con equipos diferentes, pero a las mismas condiciones descritas arriba para hacer la determinación y consisten en lo siguiente:

ASTM D 4624. Se forza a una muestra de aceite a pasar por un capilar, el cual está calibrado con una muestra patrón. La viscosidad se mide en función de su relación con la velocidad de flujo del aceite.

ASTM D 4683. Se tiene un rotor que gira dentro de un estator y la muestra se encuentra entre ambos. Se mide la viscosidad como la resistencia que presenta el aceite para que gire el rotor. La distancia entre rotor y estator se calibra con muestras patrón para asegurar que se tiene la tasa de corte indicada arriba.

ASTM D 4741. Se aplica el mismo principio que en el método ASTM D 4683, pero el modelo del equipo es diferente.

ASTM D 5481. Se aplica el mismo principio que en el método ASTM D 4624, pero el equipo consiste en varios capilares y se establecen las dimensiones que deben tener estos capilares. Se maneja una tasa de corte de 1.5×10^6 .

2.7.11 Color. Esta característica se evalúa tanto a aceites minerales como a producto terminado como una prueba de control de calidad. El método más comúnmente utilizado es el ASTM D 1500, el cual consiste en colocar la muestra en un tubo y se compara contra otro tubo que contiene agua y en el fondo tiene un patrón con diferentes colores. Se gira el patrón hasta igualar colores y se reporta el número correspondiente al color resultante. El color ASTM va de 0 a 8.0 con múltiplos de 0.5.

2.7.12 Volatilidad. Esta característica está tomando cada vez más importancia debido al deseo de los clientes de disminuir el consumo de aceite lubricante. Algunas armadoras europeas (por ejemplo: Mercedes Benz) ya han establecido especificaciones de volatilidad Noack para los aceites recomendados para sus unidades.

El método más utilizado es la volatilidad Noack, ASTM D 5800, que consiste en pesar una muestra de aceite, luego se calienta hasta 250°C durante una hora, se enfría por media hora y por último se pesa de nuevo. Se reporta la volatilidad como el % en peso de pérdida de aceite lubricante que se evaporó por efecto de la temperatura.

2.8 Aceites Usados.

La investigación de trazas de metales en aceite de motor ha permitido la identificación de componentes de desgaste sin la necesidad de desmantelar el motor. De esta manera se puede efectuar el mantenimiento preventivo cuando sea conveniente y resultando en un ahorro considerable y en la minimización de tiempos muertos.

En un programa de análisis de aceite usado, éste debe ser muestreado a intervalos regulares bajo condiciones muy estrictas. Este programa permite la observación de tendencias en el contenido de metales del aceite. El desgaste de un componente del motor se evidencia por un incremento en la concentración de un elemento en particular, o por la aparición súbita del mismo.

Ya que las diferentes partes de un motor están compuestas de aleaciones diferentes, el incremento de un metal en particular servirá para identificar una falla inminente de una parte específica del motor. Así, por ejemplo, un incremento en el cromo podría indicar desgaste en el pistón, mientras un incremento en el cobre podría indicar desgaste en los cojinetes. Un incremento en el contenido de silicio podría sugerir una filtración inapropiada del aire con la consecuente entrada de polvo abrasivo hacia el motor.

A continuación se presenta un lista de elementos que se pueden encontrar en un aceite usado y su origen posible, el cual puede ser de 3 fuentes diferentes: aditivos, contaminación y desgaste:

Elemento	Símbolo	Origen Posible
Aluminio	Al	Anillos de pistón / Cojinetes del árbol de levas
Antimonio	Sb	Cojinetes de árbol de levas y cigüeñal
Boro	B	Fuga de anticongelante
Calcio	Ca	Aditivo del aceite
Cadmio	Cd	Cojinetes
Cromo	Cr	Anillos de pistón / Camisas del cilindro
Cobre	Cu	Cojinetes
Estaño	Sn	Cojinetes
Hierro	Fe	Anillos del pistón / Camisas del cilindro / Válvulas / Bomba de aceite
Fósforo	P	Aditivo de aceite / Cojinetes
Magnesio	Mg	Aditivo del aceite / Fuga de agua
Molibdeno	Mo	Anillos del pistón
Níquel	Ni	Válvulas / Cojinetes de acero
Plata	Ag	Cojinetes
Plomo	Pb	Cojinetes o camisas
Silicio	Si	Aditivo del aceite / Entrada de aire con polvo
Sodio	Na	Fuga de anticongelante
Tungsteno	W	Cojinetes
Zinc	Zn	Aditivo de aceite / Cojinetes

Un programa de análisis de aceite usado requiere el conocer todas las características de un motor en particular como son: fabricante, modelo, kilometraje, etc. Esto nos permitirá saber con mayor precisión el origen de los metales evaluados.

Otra información importante son los "límites condenatorios" de los elementos de desgaste y de otras pruebas que se les practican a los aceites usados. Estos límites se establecen en base al comportamiento histórico de la máquina y cuando un aceite excede los límites máximos, esto nos indica que ya es necesario cambiar el aceite o que una pieza del motor ya está muy dañada y necesita reemplazarse.

También se deben conocer los límites de los elementos cuyo origen es un aditivo para saber que tanto se ha "agotando" el aceite o si ha ocurrido una contaminación.

Uno de aspectos que deben cuidarse sobremanera en un programa de aceites usados es la toma de la muestra, ya que si esta no se efectúa correctamente se obtendrán resultados erróneos, con la consecuente pérdida de tiempo, dinero y esfuerzo.

2.8.1 Toma de Muestra

Si se analiza una sola muestra del aceite de un motor, esta información no será valiosa, ya que se requieren varias muestras a periodos regulares para que podamos observar las tendencias de los metales analizados.

Se deben considerar los siguientes puntos para el muestreo del aceite:

1. Se deberá tomar la muestra cuando el motor esté caliente (a la temperatura normal de operación) y siempre del mismo lugar del motor para tener una muestra representativa. El método de muestreo y el instrumento de muestreo pueden variar, dependiendo del diseño del motor. Generalmente se utiliza un instrumento conocido como "vampiro", el cual es una jeringa grande con una manguera en la punta para alcanzar el punto de muestreo y con un recipiente integrado para la colección del aceite. Se debe tener la certeza que la manguera del vampiro no esté en contacto con ninguna parte en movimiento del motor cuando se tome la muestra.
2. Se deben llevar registros de los cambios de aceite y de los rellenos, con las cantidades y fechas. Esto es muy importante para poder interpretar correctamente los resultados de los elementos.
3. La frecuencia del muestreo deberá estar en función del tiempo de vida esperado de los componentes.
4. La cantidad de muestra dependerá de qué tantas pruebas se necesiten realizar. Normalmente se requerirá una muestra de 200 ml.

2.8.2 Análisis de Aceite Usado

Además del análisis de elementos del cual consiste este trabajo, existen otras pruebas que suelen determinarse para saber si el aceite está en buenas condiciones. Algunas de estas pruebas se utilizan tanto para aceites nuevos como para usados, sólo que para éstos últimos debemos tener en cuenta las consideraciones que se mencionan abajo:

2.8.2.1 Viscosidad. Método ASTM D 445.

La definición de viscosidad y el método de análisis se describieron anteriormente en el punto 2.7.1.

En el caso de los aceites usados, la viscosidad se determina usando viscosímetros Fenske y con la finalidad de verificar que la viscosidad no haya cambiado significativamente con el uso y siga permaneciendo con el mismo grado de viscosidad. Las causas más importantes de variación de la viscosidad son: contaminación con combustible, agua, sólidos, refrigerante o con un aceite de viscosidad diferente, oxidación del aceite y cizallamiento.

2.8.2.2 Número de Base Total (TBN). ASTM D 2896.

Este método de prueba ya se mencionó anteriormente en el punto 2.7.4.

En el caso de los aceites usados, se aplica la siguiente regla de dedo: si el TBN disminuye hasta 2 unidades o por debajo del 50% del valor inicial (cuando se colocó el aceite nuevo en el motor), se recomienda hacer el cambio del aceite.

2.8.2.3 Insolubles en Pentano. ASTM D893.

El contenido de insolubles en pentano es una medida de la cantidad de materiales sólidos presentes en un aceite usado de motor.

La prueba consiste en disolver el aceite con pentano en un tubo de centrifuga, luego se homogeniza y centrifuga. Los sólidos se van hacia el fondo del tubo, se decanta el solvente y se mete el tubo a una estufa hasta obtener los sólidos secos; luego se pesa y se calcula el % en peso de insolubles en pentano. Estos insolubles pueden ser:

- + Partículas de desgaste, producidas por el contacto metal con metal.
- + Lodos, producidos por la oxidación y nitración de combustible y aceite.
- + Hollín, que es carbón proveniente de la combustión incompleta del combustible y de la oxidación de combustible y/o aceite.
- + Partículas de polvo, provocadas por problemas en la filtración del aire para la combustión.

2.8.2.4 Presencia de Agua

El agua es un componente no deseado en el aceite lubricante de motor, debido a que causa corrosión, taponamiento en el filtro y una lubricación deficiente. El agua se presenta cuando se condensa la humedad presente en el aire o cuando existe fuga del agua de enfriamiento.

El primer paso es saber si el aceite tiene o no agua. Para esto se vierte una cantidad mínima de aceite bien agitado sobre una plancha caliente. Si el aceite crepita significa que contiene agua; si no crepita no contiene agua.

Si se detectó la presencia de agua, el siguiente paso es cuantificarla. Existen varios métodos por los cuales se puede obtener la cantidad de agua en % en volumen o en % en peso, como son: destilación por arrastre de vapor con solventes (ASTM D95), Karl Fischer (ASTM D1744) y por infrarrojo (sin método formal).

Capítulo III. Espectroscopía de Emisión Atómica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-AES).

3.1 Bases Teóricas.

3.1.1 Introducción.

Al poner en contacto algunas sales con la flama de un mechero Bunsen podemos observar que la flama adquiere un color. Así, las sales de sodio producen una flama amarilla, las de calcio una rojo ladrillo, las de bario una verde, etc. En el siglo pasado se encontró que los espectros ópticos de estas flamas coloridas contienen líneas o bandas características de los elementos presentes. Con el desarrollo de la mecánica cuántica a principios del siglo XX, se encontró que las líneas provenían de transiciones electrónicas de los átomos. La flama amarilla del sodio, por ejemplo, resulta de las líneas a 588.995 nm y 589.592 nm emitidas por los átomos de sodio.

En la década de 1860 Bunsen y Kirchhoff establecieron la espectroscopía de flama como un medio sensible y específico para identificar ciertos elementos. Bunsen descubrió el rubidio y el cesio en aguas minerales alemanas después de observar líneas en el espectro de la flama que no podía atribuir a ningún elemento conocido.

Después de estos comienzos prometedores, la espectrometría de emisión atómica desarrolló un método poderoso de análisis químico, en el cual se relaciona la concentración de un elemento con la intensidad de las líneas que emite. La espectrometría de emisión de flama fué desarrollada por Lundegardh y otros en la década de 1930, después de refinar los métodos de espectroscopía de flama usados por Kirchhoff y Bunsen y sus sucesores a finales del siglo XIX.

La espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) se basa en los mismos principios de la espectrometría de flama. Simplemente se reemplaza la flama por un plasma y un monocromador y detector sencillos son sustituidos por un espectrómetro óptico de alta precisión.

3.1.2 Antecedentes.

Un plasma es simplemente un gas cuyas propiedades son influenciadas por la presencia de iones y electrones. Estos se encuentran aproximadamente en la misma cantidad dentro del plasma, de tal manera que se mantiene eléctricamente neutro.

La generación de plasmas por gases calentados inductivamente a presiones reducidas fué explorada por Hittorf en 1884 y posteriormente por J.J. Thomson. No fué sino hasta 1941 que G. I. Babat experimentó a presión atmosférica con radio frecuencia (RF) para generar plasmas acoplados inductivamente (ICP), teniendo como objetivo la aplicación industrial.

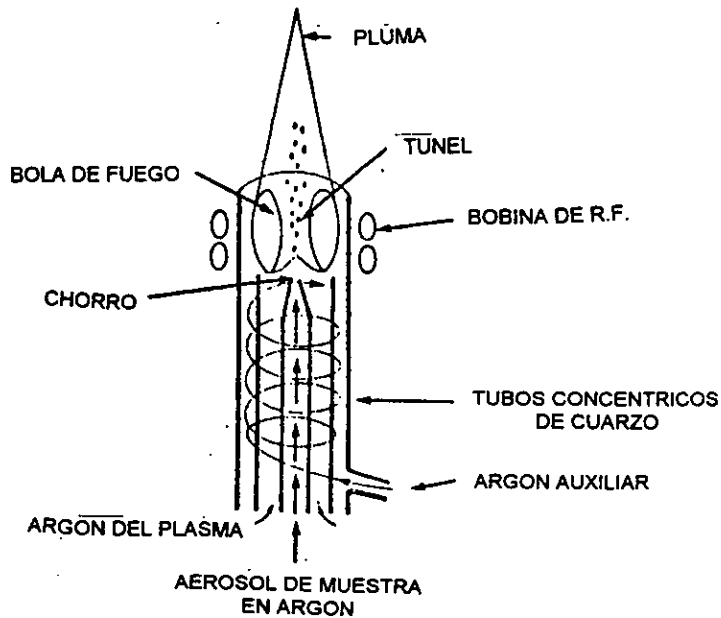
En 1961 T. B. Reed desarrolló una antorcha con tres tubos concéntricos de cuarzo, siendo el tubo que estaba más al centro utilizado para inyectar la muestra.

En 1964 S. Greenfield utilizando la antorcha como la de Reed ajustó el espectrómetro para leer la emisión en la punta del plasma, lo que permitió obtener mayores emisiones y una mejor relación lineal entre emisión y concentración.

Los ICP-AES comerciales que utilizaban antorchas de potencia relativamente baja fueron desarrollados por el equipo comandado por V. A. Fassel en 1974.

3.1.3 Naturaleza del Plasma.

Un plasma es una nube altamente energizada de iones y sus electrones. Un plasma acoplado inductivamente puede ser generado "acoplado" la energía de un generador de radio frecuencia a un gas apropiado, normalmente argón. El acoplamiento es alcanzado por la generación de un campo magnético que se forma cuando se aplica energía de radio frecuencia a una bobina de cobre hueca, la cual debe tener de 2 a 4 vueltas y ser enfriada por agua que circula por su interior (algunos equipos son enfriados con una corriente de argón o de aire en lugar de agua). El número de vueltas de la bobina alrededor del tubo de cuarzo determinará la longitud del plasma. El campo magnético oscilatorio está orientado en el plano vertical de la bobina. El plasma de argón recibe energía del campo magnético oscilatorio de la misma manera que la energía se transfirió de la bobina primaria (de inducción) a la secundaria en un transformador. La siguiente figura muestra un plasma típico.



El plasma se inicia sembrando electrones en el gas argón por medio de una chispa o de una bobina Tesla, la cual, mediante un vibrador mecánico produce una señal de alta frecuencia de aproximadamente 50 kV. Los electrones se aceleran en el campo magnético y alcanzan rápidamente la energía de ionización, la energía a la cual los átomos pueden perder electrones. Las colisiones con los átomos de argón promueven más la ionización hasta que el mismo plasma mantiene la ionización. Este proceso ocurre casi instantáneamente. Debido a su masa tan pequeña, los electrones son acelerados a velocidades mucho más altas que los iones y la transferencia de energía dentro del plasma está dominada por los procesos que involucran a los electrones.

Los iones y electrones, bajo la influencia del campo magnético, fluyen en el plano horizontal de la bobina, calentando a los átomos de argón neutros por colisión y aumentando así la temperatura del plasma. El argón no es conductor eléctrico a temperatura ambiente, pero se le puede convertir por calentamiento. Las altas temperaturas del plasma, arriba de 10 000°K, aseguran una atomización completa y por lo tanto un rango analítico lineal.

La temperatura alta del plasma permite que se puedan determinar elementos que son difíciles por otras técnicas, como los elementos refractarios, las tierras raras y elementos ligeros como boro, berilio y litio. También se puede analizar azufre purgando el sistema con argón o nitrógeno, ya que su emisión está en la región baja del espectro ultravioleta y es absorbida por el oxígeno del aire.

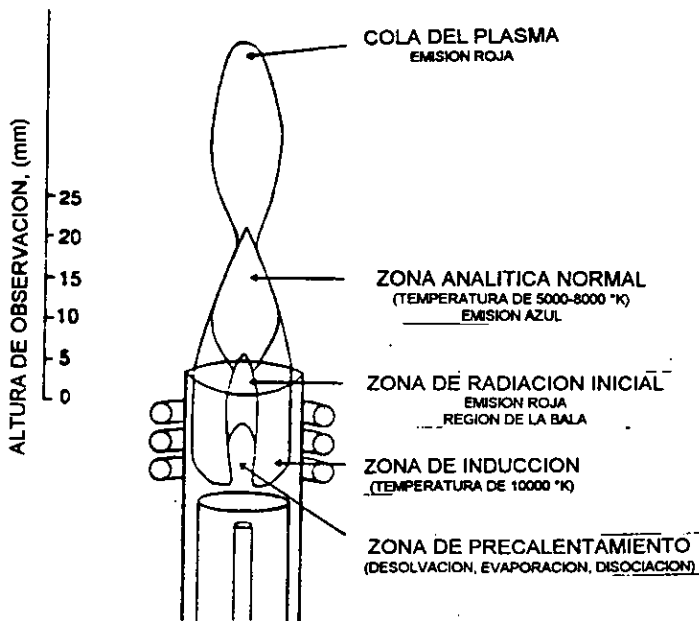
El color blanco azulado del plasma resulta de la emisión de argón en el rango de 400 a 450 nm. Un electrón energético que choca con un átomo de argón le puede transferir suficiente energía para ionizar el argón, liberando así otro electrón el cual queda disponible para participar en la transferencia de energía de la bobina al gas. Se produce un plasma estable cuando la velocidad a la cual se liberan los electrones por colisiones iguala a la velocidad a la cual se combinan de nuevo. Las recombinaciones ión-electrón emiten luz, produciendo un espectro continuo correspondiente a la distribución de las energías cinéticas de los iones en el plasma.

3.1.4 Zonas Analíticas del Plasma.

Al hacer pasar el aerosol dentro del plasma se forma un tunel o canal axial en el centro del plasma. Puesto que el aerosol está a temperatura ambiente, el canal axial es más frío que la parte externa del plasma.

Debido a que la temperatura del plasma varía con la localización dentro del plasma, la sensibilidad óptima para cada elemento se observa en diferentes alturas del plasma. Esta es la razón por la cual los espectrómetros están equipados con un espejo que se mueve de tal manera que se puede captar la emisión a una altura específica del plasma.

Para entender el proceso que se lleva a cabo en el canal axial, se utiliza la nomenclatura propuesta por S. R. Koirtiyohann, J. S. Jones y D. A. Yates quienes asignaron nombres descriptivos a las zonas del canal axial que podrían indicar la ruptura de la muestra o el proceso de excitación que está ocurriendo ahí. Las zonas son las siguientes:



Zona de Pre calentamiento (PHZ)

Es la zona comprendida por los primeros milímetros donde comienza el plasma. Es el primer contacto entre la muestra y el plasma. Aquí ocurre la desolvación, seguida por la fusión y vaporización de los sólidos. El vapor posteriormente es reducido a átomos.

Zona de Radiación Inicial (IRZ)

Esta región se extiende de 6 a 12 mm arriba de la bobina, dependiendo de los parámetros de operación del plasma, y es más caliente que la zona PHZ. En IRZ se tiene la suficiente energía para excitar a los átomos formados en la zona PHZ y llevarlos a niveles de energía más elevados. Se observa una fuerte emisión de líneas atómicas. En esta zona, al igual que la PHZ, se levanta un pequeño núcleo central que tiene un aspecto de bala brillante, pero no transparente. En esta bala se produce un fondo continuo intenso que va de 300 a 500 nm.

Zona Analítica Normal (NAZ)

Esta región se extiende del borde superior de la zona IRZ hasta alrededor de 20 mm arriba de la bobina. Esta es la zona del canal axial. Una fracción de los átomos de la muestra se ioniza y se observan líneas de emisión cuando estos átomos regresan al estado basal. En esta zona también se obtienen de líneas de emisión atómicas fuertes para la mayoría de los elementos, por lo cual es la zona que más comúnmente se utiliza en los análisis por ICP. Normalmente los iones +1 y +2 se forman en esta zona. Esta zona es brillante y algo transparente

Pluma

En esta región del plasma hay un decremento en la temperatura, los átomos han comenzado a emigrar hacia afuera y el canal axial ya no está definido claramente. La "pluma" es una zona difusa de átomos que tienen transiciones de baja energía. Esta zona es más transparente que la zona NAZ y es difícil de apreciar.

La entrada de los gases atmosféricos puede llevar a la observación de las bandas de los grupos cianógeno y óxido.

Debido a estas condiciones, esta región del plasma es la menos deseable para el trabajo analítico.

Factores que Afectan la localización vertical de las Zonas Analíticas.

La localización de las zonas del plasma depende fuertemente de las condiciones de operación del plasma. Los dos parámetros más importantes son la velocidad del flujo del gas del nebulizador y la potencia RF.

El gas del nebulizador actúa como un acarreador de la muestra en aerosol. Si se cambia la velocidad del flujo del nebulizador, se afecta a la temperatura del canal axial y el tiempo de residencia de la muestra. Si se incrementa la velocidad del flujo, disminuyen la temperatura y el tiempo de residencia, debido a que el plasma tiene menos tiempo para calentar una mayor cantidad de gas.

El nivel de potencia RF incidente determina la cantidad de energía disponible para calentar a la muestra en aerosol.

Normalmente se utiliza una sal de itrio para localizar visualmente las regiones del plasma. Cuando se aspira el itrio dentro del plasma, las zonas dan los siguientes colores: IRZ rojo, NAZ azul y la pluma rojo.

3.1.5 Emisión del Analito en el ICP.

El proceso que ocurre desde que se tiene una solución hasta que obtienen emisiones de átomos libres o iones consta de varias etapas. Primero la solución se nebuliza, luego las gotas de aerosol se evaporan y forman partículas sólidas de soluto. Posteriormente estas partículas se vaporizan y descomponen en moléculas las cuales después se disocian en átomos libres. Se requiere que los átomos reciban energía adicional para que sus electrones se exciten a estados de energía superiores, lo que permitirá que los átomos puedan emitir líneas espectrales características.

Los átomos pueden ganar la energía suficiente como para ionizarse. Los iones formados se pueden excitar y posteriormente emitir líneas espectrales características.

Tanto las líneas atómicas como las iónicas son útiles analíticamente.

Para obtener las más altas sensibilidad y repetibilidad analíticas, se deben optimizar todos los factores que afectan la producción de iones y átomos y su excitación; estos factores deben mantenerse constantes durante la determinación analítica. A continuación se discuten estos factores.

1. *Nebulización.* Sólo una pequeña fracción de la solución de muestra es convertida en aerosol. La mayoría del aerosol, conteniendo gotas grandes, se separa en la cámara de esparido y se drena a los desechos. La eficiencia del nebulizador para convertir la solución en un aerosol útil se ve afectada por parámetros tales como la viscosidad y la tensión superficial de la solución, del flujo de la solución, del flujo del gas para nebulizar y del diseño del nebulizador. Los altos niveles de sólidos disueltos pueden incrementar la viscosidad de la muestra y reducir la eficiencia de la nebulización, reduciendo con esto el número de átomos e iones del analito dentro del plasma. Por otro lado, las soluciones orgánicas suelen tener viscosidades más bajas que las acuosas y muestran una mayor eficiencia en la nebulización.

2. *Desolvación.* La desolvación ocurre en unos cuantos milisegundos. Las gotas grandes tardan más en desolvarse y pueden pasar por la región más caliente del plasma antes que se completen los pasos de vaporización, atomización e ionización. El tamaño de las gotas que alcanzan el plasma depende principalmente del diseño del nebulizador y de la cámara de esparido, e idealmente deberá ser de alrededor de 0.1 a 5 mm. La velocidad de flujo del aerosol afecta el tiempo de residencia de las gotas dentro del plasma y por lo tanto el grado de desolvación. La potencia del plasma y la velocidad del flujo de argón en el tubo más externo afectan al tamaño y temperatura del plasma, y esto también puede influir en la desolvación.

3. *Vaporización.* La fusión y posterior vaporización de las partículas sólidas que sigue a la etapa de desolvación se ve afectada por muchos de los parámetros que influyen a la desolvación. Todo aquello que incremente el tiempo que pasa la partícula en el plasma, o incremente la temperatura y el tamaño del plasma, mejorará la eficiencia de la vaporización. Además, la vaporización está influenciada por la naturaleza de la partícula a vaporizar. Cuando se tienen muestras complejas se dificulta la vaporización y la producción de átomos e iones; afortunadamente la temperatura tan alta que alcanza el plasma provoca que este efecto se vea minimizado.

4. *Disociación y Atomización.* La evaporación de las partículas sólidas lleva a la obtención de moléculas, las cuales requieren una disociación posterior para que se tengan los átomos libres. Existen óxidos e hidróxidos que no se disocian completamente aún en la región más caliente del plasma y frecuentemente se vuelven a asociar en las regiones más frías. Algunas interferencias que son despreciables a bajas alturas de

observación en el plasma son significativas a alturas altas de observación, donde la temperatura es más baja.

5. *Excitación e Ionización.* Los procesos de excitación de átomos libres a estados de energía más elevados, de ionización y de excitación de iones a estados de energía más elevados todavía no se conocen completamente. Los mecanismos que más probablemente ocurren son:



donde M denota un átomo, M un ión, M un átomo excitado y M un ión excitado.

La ionización ocurre por la siguiente reacción:



En esta reacción la energía del electrón debe ser igual o mayor que la energía de ionización del átomo.

La reacción inversa es:



Aquí tenemos tanto un mecanismo de remoción del ión como otra ruta para producir átomos en el estado excitado. En el plasma esta reacción es relativamente rara y la siguiente recombinación es más importante:



la cual también produce un átomo excitado y un fotón de radiación continua ($h\nu$).

La emisión del analito ocurre cuando los átomos y iones en el estado excitado regresan a su estado de más baja energía (basal) y liberan un fotón de radiación:



Estas reacciones podrían ser las responsables de las líneas espectrales características observadas en ICP-AES.

Posteriormente las líneas emitidas son detectadas y traducidas en términos de concentración. Las líneas utilizadas para hacer análisis son aquellas producidas por iones y átomos que regresan al estado basal y se les conoce como *líneas de resonancia*.

En términos generales la espectrometría de emisión atómica de ICP se basa en tres principios fundamentales:

- 1. Los iones y átomos de todos los elementos pueden emitir luz.** Esta emisión de luz es la característica a medir directamente en las muestras. La emisión es producida cuando los iones y átomos absorben energía calorífica del plasma, luego son excitados a niveles de energía superiores y cuando regresan a su estado basal o a un estado intermedio emiten la energía en forma de luz.
- 2. La luz emitida es de una longitud de onda característica para cada elemento.** Puesto que los iones y átomos de los elementos emiten a diferentes longitudes de onda, podemos hacer análisis cualitativos y saber qué elementos están presentes en una muestra.
- 3. La Intensidad de la luz emitida es directamente proporcional a la concentración del elemento dentro de la muestra.** Este principio es conocido como la Ley de Lambert y Beer. Esto nos permite hacer análisis cuantitativos, ya que se construye una gráfica de emisión contra concentración mediante la obtención de la emisión de estándares de concentración conocida. Se analiza la muestra problema y la emisión obtenida se interpola en la gráfica de calibración. Debido a esto, la espectrometría de emisión no es una técnica absoluta, sino que es una técnica comparativa.

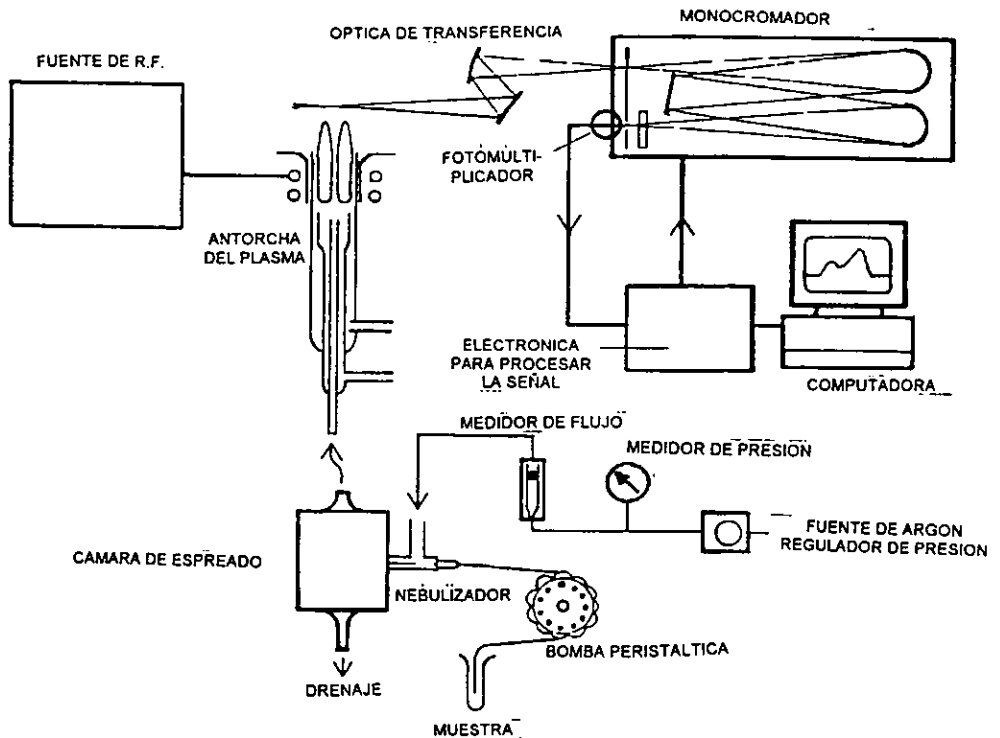
Los espectrómetros de emisión atómica de ICP pueden trabajar con 27.12 o 40.68 MHz de radiofrecuencia, tener fibras ópticas o espejos en su óptica, tener nebulizadores de flujo cruzado o concéntrico de vidrio, estar más automatizados que otros, etc. Sin embargo, todos están diseñados en base a estos 3 principios fundamentales.

En la siguiente sección veremos las diferentes partes que componen a un espectrómetro de emisión atómica de ICP.

3.2 Descripción del Instrumento.

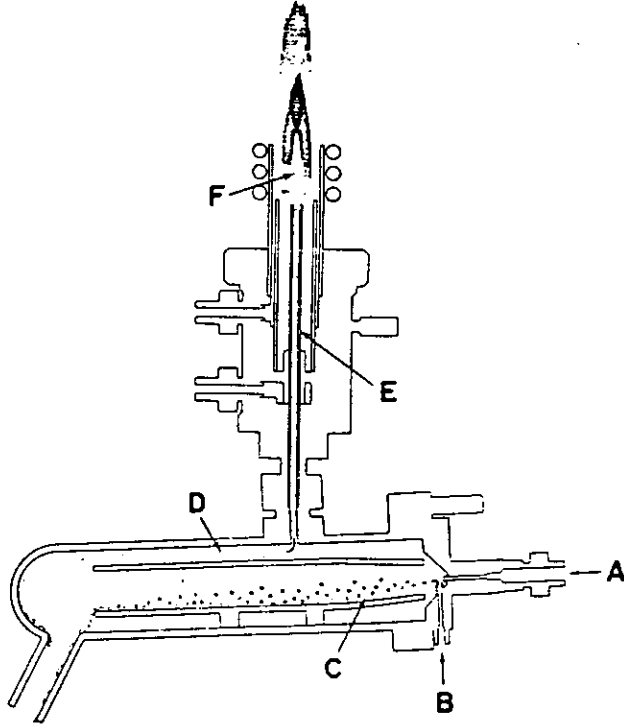
El arreglo típico de un Espectrómetro ICP-AES se muestra en la figura inferior y consiste de:

1. Sistema de introducción de la muestra.
2. Antorcha del plasma.
3. Fuente de radiofrecuencia.
4. Espectrómetro óptico
5. Detectores y electrónica asociada.
6. Computadora. Control del equipo, colección y análisis de datos.



3.2.1 Sistema de Introducción de la Muestra.

Generalmente la muestra líquida (A) se bombea a un nebulizador neumático, donde una corriente de argón (B) la convierte en un aerosol fino (C). Después pasa a través de una cámara de esparido donde se eliminan las gotas grandes, las cuales van al drenaje, y las gotas pequeñas (D) entran al plasma a través del tubo inyector (el tubo interior) de la antorcha.



Por su importancia y los detalles que involucra, este punto se verá más adelante en la sección 3.3.

3.2.2 Antorcha del Plasma.

El plasma se forma en una antorcha de silicio fundido y que consiste de tres tubos concéntricos. La corriente principal de argón (el gas del plasma) se introduce tangencialmente entre los tubos intermedio y exterior. Esto limita al plasma y evita que se sobrecaliente la antorcha. El plasma se inicia por la descarga rápida de una chispa dentro de la corriente principal de argón.

En la región de la bobina de inducción los electrones de la chispa proporcionan una trayectoria para la transferencia de energía entre la bobina y el argón, estableciéndose

así un plasma que se mantiene así mismo. La energía se transfiere dentro del plasma más efectivamente en las regiones externas del plasma, cerca de la bobina. Como resultado, la parte más baja del plasma toma la forma de una nuez. La corriente de argón que lleva a la muestra en aerosol sale del tubo interno, pasa por un "orificio" central en la base del plasma y forma un canal axial a través del plasma. El flujo de gas conocido como "auxiliar", y que se introduce en el espacio entre los tubos interno e intermedio, es útil para estabilizar el plasma en ciertas circunstancias, como cuando las soluciones analíticas contienen solventes orgánicos.

Las fuentes de plasma se caracterizan por la gran estabilidad de la descarga y esto permite precisiones de 0.5 a 2% y esta es una ventaja considerable sobre los espectrómetros de emisión de arco-chispa, los cuales ya se utilizan en algunas empresas en México.

3.2.3 Fuente de Radiofrecuencia.

La función de la fuente de radiofrecuencia (RF) es suministrar corriente alterna de una frecuencia deseada a la bobina de inducción, la cual se usa para formar y sostener al plasma acoplado inductivamente. El circuito básico de la fuente de Rf es muy sencillo y consta de un capacitor y un inductor configurados en serie o en paralelo. A esto se le llama el "circuito tanque" y se sintoniza para resonar a la frecuencia de operación deseada.

Las fuentes de RF están agrupadas en dos categorías, dependiendo si el circuito resonante actúa como un amplificador o como un oscilador.

En los osciladores que "corren libres", la frecuencia básica es determinada por el circuito tanque, pero la frecuencia de oscilación actual puede variar para ajustar los cambios en la impedancia del plasma sin pérdida en la potencia.

En los osciladores de "cristal controlado", se usa un cristal piezoeléctrico para mantener fija la frecuencia de operación. Normalmente este tipo de oscilador opera en el rango de salida de miliwatt, ya que el cristal no puede llevar corrientes grandes. Luego la oscilación de bajo nivel es amplificada por una cadena de amplificadores hasta al nivel de kilowatt, que es el requerido por el ICP.

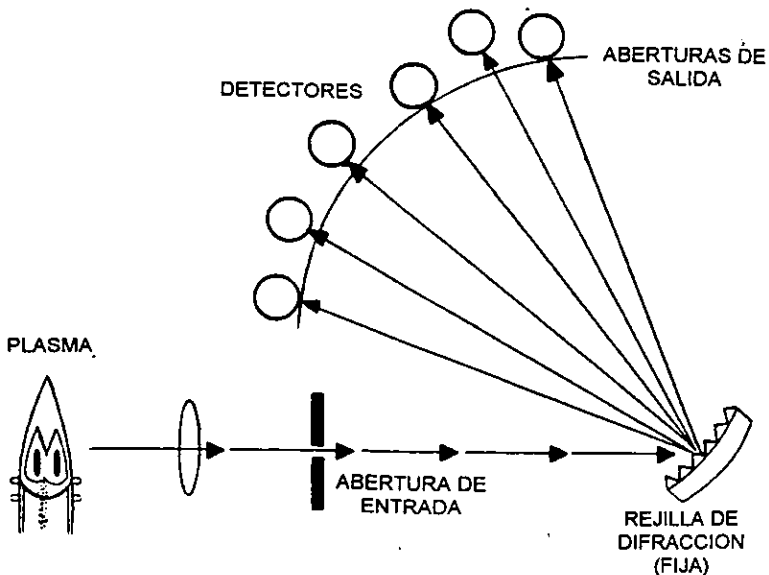
En los equipos modernos la estabilidad de la potencia de ambos tipos de fuente puede controlarse bastante, hasta tener una variación menor de 0.1%. Las frecuencias de operación más comunes en la mayoría de los países son 27.12 MHz y 40.68 MHz. Cada vez se prefieren frecuencias más altas debido a que el plasma se perturba menos al introducir los materiales por un canal central.

3.2.4 Espectrómetro Óptico.

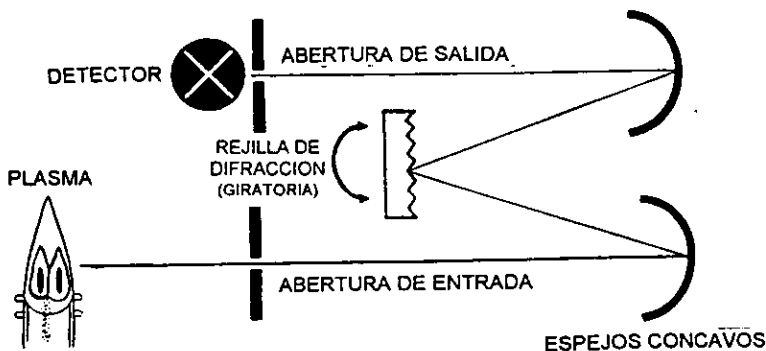
La óptica tiene como función el separar la línea analítica de interés de otras líneas de emisión que han sido generadas en el plasma para posteriormente dirigir esta línea hacia el detector. El rango de longitud de onda que se maneja por lo general en los instrumentos va de 180 a 900 nm pero la mayoría de las líneas analíticas se encuentran en el rango de 180 a 500 nm.

Los espectrómetros de ICP pueden ser **simultáneos** si pueden detectar y medir muchas líneas al mismo tiempo o **secuenciales** si lo hacen línea por línea.

Los instrumentos simultáneos usan un policromador con una rejilla de difracción cóncava y un detector por cada línea analítica. Las ventanas de entrada y salida y la rejilla de difracción están colocados a los largo de una circunferencia conocida como círculo Rowland, la curvatura de la cual es igual a la curvatura de la rejilla de difracción. Estos instrumentos son muy rápidos en los análisis de una gran cantidad de muestras, pero están limitados a medir sólo las líneas preestablecidas y es difícil cambiarlas. Los instrumentos simultáneos son la mejor elección para los laboratorios que necesitan determinar rutinariamente el mismo conjunto de elementos en el mismo tipo de muestras. La siguiente figura muestra un instrumento de este tipo:



Los instrumentos secuenciales ofrecen una completa libertad para seleccionar las longitudes de onda, sacrificando la velocidad de medición. Por lo general los instrumentos secuenciales son más pequeños y menos costosos. Debido a los beneficios en costo, tamaño y versatilidad, los espectrómetros secuenciales se han convertido en los más utilizados hoy en día. La siguiente figura muestra un instrumento de este tipo:



Los elementos ópticos comunes a ambos tipos de instrumento ICP son: la óptica de enfoque, una rejilla de difracción y un detector (muchos detectores para los instrumentos simultáneos). La óptica de enfoque colecta la luz del plasma y la enfoca hacia la entrada del espectrómetro. Se pueden usar lentes o espejos, pero se prefieren éstos últimos debido a que su longitud focal no cambia con la longitud de onda. Recientemente se han empezado a utilizar fibras ópticas para equipos portátiles cuya aplicación está dirigida hacia la industria siderúrgica y de fabricación de automóviles.

La rejilla de difracción descompone la luz colectada del plasma, de tal manera que se puede medir la intensidad de la luz a longitudes de onda definidas. La relación entre la longitud de onda de la luz difractada y los parámetros del espectro es

$$n\lambda = d(\sin L \pm \sin \alpha)$$

donde λ es la longitud de onda de la luz difractada, d es el espacio de los surcos de la rejilla de difracción, L es el ángulo entre el haz incidente y la normal a la rejilla y α es el ángulo entre el haz incidente y el haz difractado en la rejilla.

El término n puede tener los valores 0, 1, 2, 3 ... y se llama el orden de la difracción. Cuando los haces incidente y refractado están del mismo lado de la normal, se suman los términos seno de la ecuación. Si los haces se encuentran en lados opuestos de la normal, entonces se restan. Cuando los haces se encuentran en lados opuestos de la normal y los ángulos son iguales, la parte derecha de la ecuación es cero y por lo tanto n debe ser cero. En esta posición de "orden cero", la luz incidente de todas las longitudes de onda se refleja sin dispersión y la rejilla actúa como un espejo plano.

Cuando $n = 1$, al espectro se le llama "espectro de primer orden", cuando $n = 2$ el espectro es de "segundo orden" y así sucesivamente. Para una posición dada de la rejilla de difracción, las longitudes de onda que alcanzan al detector serán $\lambda, \lambda/2, \lambda/3$, etc. Si en espectrómetro se ajusta para medir una línea a 420 nm en el primer orden, también transmitirá una línea a 210 nm en el segundo orden.

Normalmente se utilizan unos "filtros de orden" en la trayectoria de luz para asegurar que sólo la radiación de la longitud de onda seleccionada alcance al detector.

El monocromador de Czerny-Turner es el más utilizado en los espectrómetros de ICP secuenciales. La luz llega al monocromador a través de la ventana de entrada y es reflejada hacia la rejilla de difracción mediante un espejo colimador. Luego la luz es reflejada en la rejilla de difracción hacia un segundo espejo colimador el cual enfoca al espectro en el plano de la ventana de salida. El espectro se selecciona cuando se le va moviendo hacia la ventana de salida conforme va rotando la rejilla de difracción.

Se pueden hacer selecciones en un rango muy pequeño de longitudes de onda manteniendo la rejilla fija y rotando un plato refractor posicionado cerca de la ventana de entrada o la de salida. Debido a que en espectrometría de emisión atómica de plasma se generan una gran cantidad de líneas analíticas, la óptica debe tener una gran capacidad para separar estas líneas; por esto es deseable que estos equipos tengan una resolución menor o igual a 0.02 nm.

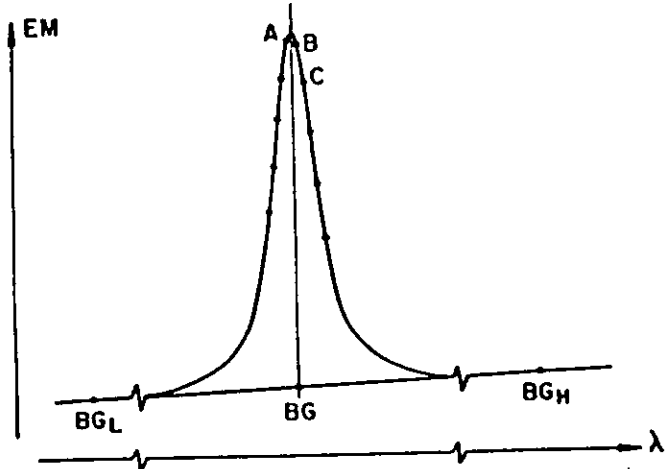
Hoy en día la aplicación más importante de los espectrómetros de emisión por ICP es la determinación de varios elementos en una sola muestra, por lo cual se debe obtener la emisión en una longitud de onda, cambiar a otra longitud y obtener otra emisión y así sucesivamente, todo estos en unos pocos segundos.

Las dos aproximaciones básicas utilizadas para la medición de la línea de emisión son conocidas como *modo estático* y *modo dinámico*.

En el modo estático el grating se posiciona en la máxima intensidad analítica y la señal se integra por un tiempo de muestreo fijo. Se pueden utilizar dos métodos para localizar el pico máximo. Con el primer método el sistema se mueve hasta una posición calibrada del grating; con este método se obtiene una excelente reproducibilidad.

El segundo método consiste de un barrido para localizar el pico máximo; este barrido se hace en un rango alrededor del pico calibrado. Cuando ya se tiene localizado el pico máximo el grating regresa a esta posición para hacer la medición.

El modo de medición dinámico es el más ampliamente utilizado en los equipos secuenciales. Se hace un barrido en un rango definido tomando puntos a intervalos de longitudes de onda definidos. Vea la siguiente figura:



Los puntos se toman a ambos lados de la posición calibrada de la rejilla de difracción, para un tiempo fijo de muestreo. En este caso se adquirieron 10 puntos. Luego se interpola la emisión máxima mediante un ajuste polinomial de los puntos.

La longitud de onda dinámica es utilizado en muchos sistemas para corregir las desviaciones del espectrómetro. Durante cada análisis la rejilla se posiciona en una longitud de onda de referencia. Si la posición ha cambiado, el equipo hace el ajuste para todas las longitudes de onda. La fuente de referencia puede ser una lámpara de mercurio o por una línea emitida por el plasma (p. ej.: una línea de carbono o argón).

Para mediciones de líneas de emisión que tengan longitudes de onda por debajo de 190 nm se purga con argón o nitrógeno todo el camino óptico, dentro del monocromador y del monocromador hasta el plasma. Esto se hace para minimizar la atenuación de luz provocada por la presencia de oxígeno en el aire.

3.2.5 Detectores y Electrónica Asociada.

En la actualidad los detectores más utilizados en ICP-AES son los tubos fotomultiplicadores, ya que tienen una sensibilidad fotométrica extremadamente alta y la corriente oscura (la que se genera cuando el instrumento está en la obscuridad total), es muy baja. La corriente útil máxima es de alrededor de 100 millones de veces la corriente oscura. Existe interés en aplicar detectores ópticos de estado sólido en ICP-AES, pero el costo actual es prohibitivo.

El término espectrómetro implica que los detectores son fotomultiplicadores, mientras que el término espectrógrafo implica que el detector es una emulsión soportada sobre un vidrio o película que hace una "representación" fotográfica de un espectro completo.

3.2.6 Computadora. Control del Equipo, Colección y Análisis de Datos.

La computadora es muy útil en los instrumentos ICP-AES debido a que hace corrección de fondo espectral, preparación de las gráficas de calibración, cálculo y análisis estadístico de los datos.

En los equipos más modernos las computadoras intervienen en una gran cantidad de funciones como son: control de los flujos de argón, energía de RF suministrada a la bobina, encendido y apagado del plasma, velocidad de la bomba peristáltica, movimientos de la altura de la vista y calibración de la óptica con un haz de luz proveniente de una lámpara de mercurio. Además sus softwares permiten saber cuando existe un error en el equipo o cuando se tiene una posible interferencia espectral.

3.3 Introducción de la Muestra.

La primera etapa en el análisis de cualquier muestra por ICP es su introducción en el área de excitación. El sistema de introducción de muestra consiste de un nebulizador y una cámara de espray. Existen diferentes opciones de nebulizador/cámara de espray, pero el criterio clave en la selección del sistema de introducción de muestra es su conveniencia para un tipo particular de muestra. No sólo las muestras de gas, líquido y sólido requieren diferentes sistemas de introducción de muestra; esto también sucede con diferentes tipos de líquidos como soluciones acuosas, soluciones con alto contenido de sales, soluciones con ácido fluorhídrico, emulsiones y solventes orgánicos.

Algunos fabricantes utilizan Ryton para fabricar la cámara de espray y el nebulizador. El Ryton es un polímero de fibra de carbono con sulfuro de polifenileno y es altamente resistente al ataque de ácidos (clorhídrico, nítrico, sulfúrico, fluorhídrico) diluidos hasta 50% y solventes orgánicos (xileno, metil isobutil cetona, tetracloruro de carbono).

Cada tipo de líquido tiene diferentes propiedades físicas como viscosidad, volatilidad y porcentaje de sólidos disueltos, y por lo tanto pueden requerir sistemas de muestreo diferentes para obtener la máxima eficiencia de transporte para un análisis óptimo, así como para alcanzar la más alta precisión analítica. La función principal de un nebulizador es producir un aerosol fino a partir de un volumen de solución. El nebulizador puede ser neumático o ultrasónico.

3.3.1 Nebulizadores Neumáticos.

Los nebulizadores neumáticos usan un chorro de gas (generalmente argón), para romper la muestra líquida en gotas pequeñas. El aerosol resultante no es apropiado para que pase directamente al plasma, ya que contiene algunas gotas grandes. Estas gotas se remueven cuando el aerosol pasa a través de la cámara de espray, donde se depositan y se drenan. La cámara de espray también atenúa algunas de las fluctuaciones en la velocidad de generación de aerosol y en el transporte, que por otro lado contribuyen con el ruido de la señal analítica.

Para obtener una mejor precisión, las superficies internas de la cámara de espray deben mojarse uniformemente y el drenado debe ser suave. Algunos equipos cuentan con cámaras de espray que tienen en su superficie partículas de arena para promover la distribución de líquido. Para drenar el líquido suavemente se puede colocar una bomba peristáltica.

En algunos nebulizadores neumáticos (como los utilizados en espectrometría de absorción atómica), la caída de presión creada por el chorro de gas es suficiente para permitir que el nebulizador actúe como una bomba de muestreo.

En ICP, el flujo de muestra se ve afectado por la distancia vertical entre la superficie del líquido a muestrear y el nebulizador. Este problema se resuelve colocando una bomba peristáltica, la cual proporciona un flujo constante.

Se debe tener cuidado en las pulsaciones del flujo que son producidas por la bomba y que provocan fluctuaciones en la señal y, consecuentemente, pérdida en la señal analítica. Se pueden minimizar las pulsaciones ajustando cuidadosamente la presión de la barra que oprime a la manguera de muestreo contra los rodillos. La presión deberá ser ligeramente más alta que la mínima requerida para bombear.

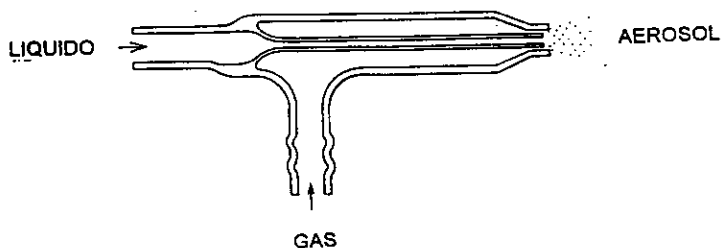
La bomba deberá girar a una velocidad relativamente alta para que pueda dar una velocidad de toma de muestra apropiada al nebulizador. Una velocidad apropiada es aquella que proporcione una señal analítica por lo menos tan estable como la obtenida por el nebulizador cuando actúa como su propia bomba. Las velocidades típicas de bombeo van de 1 a 3 ml/min.

Las mangueras de la bomba peristáltica se aplastan con el uso, lo que provoca que disminuya el flujo de muestra y también, en consecuencia, la emisión y la precisión. Las mangueras deben reemplazarse cuando se notan estos cambios. Para que la manguera tenga un tiempo de vida mayor, se deberá evitar dejarla enganchada a la bomba cuando ésta no se utilice.

Los nebulizadores neumáticos para espectrometría de ICP se pueden dividir en varias categorías, siendo las más importantes: concéntrico, de flujo cruzado y V-groove. Cada una de estas categorías contiene versiones diferentes del diseño básico. A continuación se describen las características de los nebulizadores genéricos:

3.3.1.1 Nebulizadores Concéntricos de Vidrio

El nebulizador concéntrico de vidrio es como el que se ilustra a continuación:



En 1879 G. L. Gouy utilizó un nebulizador concéntrico de vidrio en sus estudios de flamas coloridas. J. E. Meinhard desarrolló en 1974 un dispositivo similar para ICP. Este nebulizador concéntrico de vidrio ha sido ampliamente aceptado en todo el mundo como uno de los más útiles nebulizadores de propósito general para análisis espectrométricos por ICP y es manufacturado por J. E. Meinhard Associates INC. of California.

Existen otros especialistas en material de vidrio que fabrican nebulizadores similares al de Meinhard.

En base a los estudios sobre el comportamiento de los nebulizadores concéntricos de vidrio, el diseño de éstos se ha ido refinando con el paso de los años. El diseño más importante es el nebulizador Tipo C (1978) que, comparado con el Tipo A original, produce una caída de presión mayor para un mismo flujo de argón y una señal analítica más estable. Más recientemente (1988), J. E. Meinhard Associates introdujo el nebulizador Tipo K, diseñado para operar a flujos de gas más bajos.

Es muy importante seleccionar un nebulizador que cumpla con los requerimientos de la antorcha y de la cámara de espray, para poder aspirar a resultados satisfactorios.

Los nebulizadores concéntricos de vidrio están diseñados para operar a presiones que produzcan un flujo de argón de 1 L/min (0.7 L/min para el tipo K). Si se reemplaza un nebulizador con otro de características muy diferentes se deben optimizar de nuevo la velocidad de bombeo de la muestra, la presión del gas y la altura de la vista.

El capilar central en un nebulizador concéntrico de vidrio se puede bloquear con partículas de material o fibras que pueden estar presentes en la muestra. Se debe tener cuidado para prevenir que tal material entre al nebulizador. Una posibilidad es filtrar la muestra. Otra es colocar un capilar "guardia" en la entrada de muestra del nebulizador; el guardia es simplemente un capilar corto de plástico, el cual tiene un diámetro interno menor que el capilar del nebulizador. Cualquier material extraño será atrapado en el guardia y éste puede ser descartado y reemplazado. Obviamente, en caso de bloqueo en el nebulizador o en el guardia, el resultado obtenido será erróneo. El arreglo con guardia únicamente permite corregir más fácilmente el problema.

Una práctica que ha resultado efectiva es enjuagar con disolvente entre muestra y muestra; este disolvente es el mismo con el que se diluyen las muestras por analizar.

Si se bloquea el capilar del nebulizador, se debe tener mucho cuidado para remover la obstrucción sin dañar al capilar, el cual es muy delicado. Una técnica recomendada consiste en aplicar vacío por donde entra la muestra y aspirar agua por el otro extremo.

Otro procedimiento consiste en hacer pasar un flujo de argón más alto por el nebulizador, sólo si la obstrucción es pequeña.

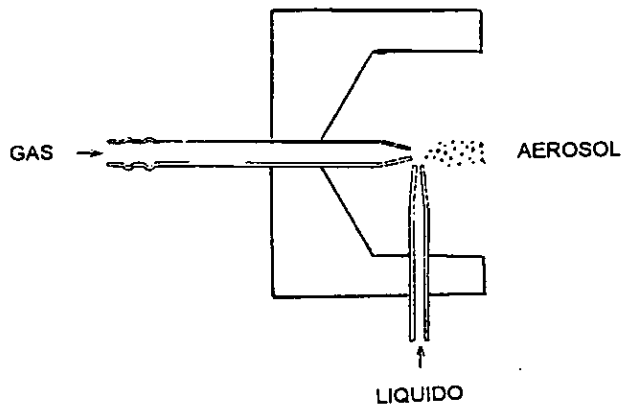
También se puede disolver el material con ácido, si se conoce la naturaleza del material que bloquea al capilar.

Como último recurso se puede utilizar un alambre fino introduciéndolo por la parte más estrecha del nebulizador.

Si el bloqueo ocurre en el tubo anular del nebulizador (lo cual es muy raro), se puede aplicar vacío en la entrada del argón, introduciendo la punta del mismo en agua. Otra técnica utilizada consiste en aplicar gas por la punta del nebulizador.

3.3.1.2 Nebulizadores de Flujo Cruzado

Los nebulizadores de flujo cruzado han sido utilizados en espectrometría de ICP desde los trabajos del grupo de Fassel en la Iowa State University a comienzos de los años 1970. El nebulizador de flujo cruzado consiste esencialmente de un chorro de gas que pasa a una velocidad elevada a través de un tubo estrecho, al final del cual se suministra el líquido a nebulizar. El flujo de gas a la salida del tubo crea una región de baja presión, y la presión atmosférica empuja al líquido hacia el chorro de gas, donde se rompe en gotas pequeñas. Este nebulizador se ilustra a continuación:



Los nebulizadores fueron desarrollados para espectrometría de flama antes de la Segunda Guerra Mundial, pero hoy en día han sido desplazados en ese campo por los nebulizadores concéntricos.

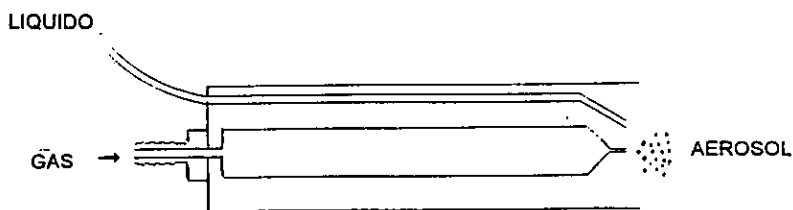
El diseño de flujo cruzado fué adaptado de manera relativamente fácil a los requerimientos de flujo bajo de gas para ICP, lo que condujo a un uso muy difundido de nebulizadores de este tipo en espectrometría de ICP y se han desarrollado muchas versiones diferentes.

El funcionamiento de un nebulizador de flujo cruzado depende fundamentalmente de la alineación del chorro de gas y del tubo de líquido. Si es correcta esta alineación, la sensibilidad y la precisión que se alcanza con los nebulizadores de flujo cruzado son por lo general un poco diferentes a las obtenidas con otros nebulizadores neumáticos. Existen dos tipos de nebulizador de flujo cruzado: el variable y el fijo.

En los nebulizadores variables, los dos tubos deben ser alineados por el operador. El camino más fácil para encontrar la posición correcta es quitar el nebulizador de la cámara de esreado y de la bomba de muestra, luego se ajustan los tubos hasta que el tubo entra al nebulizador por la caída de presión creada por el flujo de gas, y finalmente se hace el ajuste fino para lograr un chorro uniforme y denso de gotas pequeñas. Con la práctica este ajuste no es difícil, pero la cuestión es saber qué tanto se mantiene la alineación con el equipo ya en operación. Cualquier pequeña desviación en la alineación de los tubos del nebulizador resultará en una desviación severa en la señal analítica. Para evitar este problema, los nebulizadores fijos están alineados de fábrica y por su construcción rígida mantienen la alineación.

3.3.1.3 Nebulizadores V-groove

En estos nebulizadores la muestra líquida fluye en un surco o canal en forma de V, donde es nebulizado por un chorro de gas que sale de un orificio muy pequeño en la base del canal. A continuación se ilustra este nebulizador:



Existen actualmente en el mercado diferentes nebulizadores V-groove que parten del mismo diseño original. Los hay de vidrio y de varios plásticos. Los nebulizadores hechos de ciertos polímeros fluorocarbonados se pueden usar con cualquier muestra líquida, incluyendo ácido fluorhídrico, siempre y cuando la cámara de esreado y la antorcha también sean compatibles con el tipo de muestra. Para muestras que contienen ácido fluorhídrico se recomienda utilizar una cámara de esreado de plástico y una antorcha con tubo inyector de alúmina.

Debido a que los nebulizadores V-groove no actúan como bombas, se necesita una bomba externa para transportar la muestra al nebulizador. Como con los otros

nebulizadores neumáticos, es necesario seleccionar velocidades de bombeo apropiadas y ajustar la bomba para evitar pulsaciones en la transferencia de la muestra.

La gran ventaja del nebulizador V-groove es que la muestra no pasa a través de conductos extremadamente pequeños. El ducto de la muestra es típicamente de alrededor de 1 mm de diámetro, por lo cual no corre el riesgo de ser bloqueado por material no disuelto presente en las soluciones analíticas. Una ventaja adicional es que el orificio de gas se enjuaga continuamente con solución fresca, reduciendo de esta manera la posibilidad de bloqueo por deposición de material insoluble.

El nebulizador V-groove es apropiado para el análisis de muestras que contengan niveles elevados de sólidos disueltos o suspendidos. Aún así, se recomienda enjuagar con solvente entre muestra y muestra y antes de apagar quitar el flujo de gas del nebulizador. La precisión y la sensibilidad que se alcanzan con un nebulizador V-groove son similares a las obtenidas con un nebulizador concéntrico de vidrio.

El nebulizador V-groove es muy versátil y útil para análisis por ICP y no tiene partes frágiles. Su única desventaja es su costo relativamente alto.

La única parte que se debe cuidar es el orificio del gas. Si éste se bloquea nunca se debe intentar quitar la obstrucción usando un alambre, ya que se corre el riesgo de aumentar el diámetro del orificio. Se debe aplicar vacío en la entrada del gas o intentar disolver con ácido al material atrapado.

3.3.2 Nebulizadores Ultrasónicos

Los nebulizadores ultrasónicos fueron usados en los primeros trabajos de espectrometría de ICP. En lugar de depender de la alta velocidad de un gas para nebulizar un líquido, los nebulizadores ultrasónicos aplican energía al líquido con un transductor piezoeléctrico manejado a frecuencias ultrasónicas. Esto tiene la ventaja de hacer que la generación de aerosol sea independiente de la velocidad de flujo del gas que transporta al aerosol dentro del plasma, de tal suerte que los dos parámetros se pueden optimizar de manera independiente.

La eficiencia de la generación de aerosol típicamente es de hasta diez veces mejor que con los nebulizadores neumáticos convencionales. En consecuencia, la sensibilidad mejora considerablemente.

Los primeros nebulizadores ultrasónicos tenían la reputación de ser un poco inestables, que los tiempos de lavado eran prolongados y que las interferencias eran peores que con los nebulizadores neumáticos. Esto frecuentemente se debía a que el proceso de desolvación introducía una etapa más, en la cual las muestras se comportaban de manera diferente a los estándares de calibración. Para solucionar este problema se desarrollaron nebulizadores más efectivos, como el juego de nebulizador y desolvador fabricado por CETAC Technologies, Inc.

A pesar de las mejoras en la sensibilidad y en los límites de detección de los nebulizadores ultrasónicos, los nebulizadores neumáticos se convirtieron en el medio más popular en la generación de aerosol para los espectrómetros de ICPAES.

3.4 Interferencias.

A continuación se describen las interferencias que se pueden presentar en análisis espectrométricos:

3.4.1 Química

Muchas de las interferencias que se presentan en Espectrometría de Absorción Atómica (AAS) no ocurren en ICP-AES. Los enlaces químicos que permanecen como tales a 3000°C se rompen completamente a 6000°C.

La temperatura tan elevada que se alcanza en un plasma (10000°C), elimina las interferencias químicas y esta es la razón principal por la cual se alcanzan muy buenos límites de detección para los elementos refractarios.

3.4.2 Física

Las interferencias físicas causan variación en la luz emitida por la misma concentración de un elemento debido a las diferencias de matriz entre estándares y muestras. Estas diferencias pueden provocar efectos cinéticos y efectos termodinámicos:

A) Los efectos cinéticos son los relacionados con las diferencias de densidad, viscosidad o tensión superficial entre las estándares y las muestras y son de dos orígenes:

1) Mientras más viscosa o densa es una solución, es más difícil de nebulizar, lo que provocará que llegue menos muestra al plasma.

2) Mientras más grande es la tensión superficial de un fluido, el proceso de nebulización se hace menos eficiente y llega menos muestra al plasma. La tensión superficial es una medida de las fuerzas de atracción intermoleculares en una solución. Como regla general, mientras más polares son las moléculas en una solución más alta será su tensión superficial.

A medida que se incrementa la acidez de una solución, su fuerza iónica se incrementa y la nebulización se hace menos eficiente.

B) Los efectos termodinámicos se deben a la habilidad de las soluciones para absorber o conducir energía. Esto alterará a la temperatura del plasma. Existen dos efectos conocidos:

1) Las diferentes cantidades de electrones disponibles en átomos diferentes provocará que se absorban cantidades diferentes de energía RF.

Cuando los estándares y las muestras tiene diferentes concentraciones de átomos con muchos electrones disponibles provocará que se tengan diferencias en la temperatura y por lo tanto en la emisión de luz.

2) Los átomos de elementos alcalinos se difunden hacia afuera del plasma (aire circundante y antorcha), y puesto que conducen energía RF, provocan una fuga de energía de RF del plasma. De esta manera disminuye la temperatura de la zona analítica del plasma. La interferencia se presentará cuando los estándares y muestras tengan concentraciones diferentes de elementos alcalinos.

Para corregir las interferencias físicas se puede utilizar la técnica conocida como "igualación de matriz" que consiste en igualar la concentración de algunos componentes (que están afectando las propiedades físicas de la solución), en estándares y muestras.

Otra técnica utilizada es la de "adición de estándares" que consiste en adicionar una misma cantidad de la muestra a analizar a los estándares. Se lee la emisión para cada estándar y se hace una gráfica de emisión contra concentración. La concentración de la muestra será el punto donde la curva corte al eje de las abscisas. Se compara la concentración obtenida con esta técnica con la concentración obtenida sin adicionar nada a estándares y muestra. Se obtiene el cociente, el cual podrá ser utilizado para corregir muestras de una matriz parecida y sin necesidad de aplicar de nuevo la adición de estándares.

Para corregir las interferencias de transporte también se puede utilizar la técnica de "estándar interno", la cual consiste en adicionar la misma cantidad de un elemento a estándares y muestras. Este elemento seleccionado no deberá presentar interferencia espectral al analito. El instrumento corrige la concentración del analito de la muestra si detecta que la concentración del estándar interno en la muestra es diferente a la de los estándares. Al igual que en la técnica de adición de estándares se puede obtener un factor de corrección para aplicarlo en muestras similares.

3.4.3 De Ionización

Debido a que el plasma contiene una gran cantidad de electrones, las interferencias de ionización prácticamente no existen. La reacción de ionización de un átomo se revierte hacia el lado del átomo en su estado basal por la presencia de electrones libres del plasma.



3.4.4 Espectral

La interferencia espectral se presenta cuando la línea analítica de interés es traslapada por alguna línea de los elementos presentes en la muestra. De esta manera se obtendrá una concentración del analito más elevada que la concentración real.

Para detectar estas interferencias se deberá observar detenidamente el espectro del elemento a la longitud de onda de interés. No se deben observar picos encima del pico del analito.

Para corregir esta interferencia se suele cambiar a una longitud de onda donde no emita el elemento interferente.

Otra opción es identificar al interferente, medirle su concentración en la muestra e igualar esta concentración en los estándares. Luego se efectúa el análisis del analito de manera normal.

3.4.5 De Fondo

Las líneas de emisión espectrales en ICP-AES siempre están sobrepuestas a una emisión de fondo continua debida a la "corriente oscura" del detector y al espectro continuo emitido por el plasma. El nivel de radiación continua de fondo varía considerablemente con la longitud de onda, la potencia del plasma y la altura de la vista. Se ha encontrado que los constituyentes de la muestra causan cambios en el fondo de una muestra a otra. Por lo tanto, es necesario estimar la intensidad del fondo a la longitud de onda de la línea analítica y corregir la intensidad medida de esta línea para la contribución del fondo.

Los cambios de fondo de una muestra a otra pueden deberse a varios factores. Existen líneas muy anchas, con "alas" extendidas, que causan cambios en el fondo a cierta distancia, afectando significativamente a las líneas analíticas cercanas. Estos efectos son minimizados con un diseño cuidadoso de la óptica del espectrómetro y usando filtros para separar el orden.

Otros factores que contribuyen a cambios en el fondo son los espectros continuos de recombinaciones ión-electrón y a espectros moleculares.

En el desarrollo de un método analítico es importante examinar el rango de muestras típicas y elegir la técnica apropiada de corrección de fondo.

Si la intensidad del fondo es prácticamente constante en el rango de la línea analítica, la corrección de fondo puede requerir la medición en un lado de la línea. Cuando la intensidad del fondo cambie a lo largo del rango de la línea analítica, se debe hacer la corrección de fondo a ambos lados de la línea.

3.4.5.1 Efecto de los Disolventes Orgánicos

Los elementos que están contenidos en los derivados del petróleo se pueden determinar dando un tratamiento diferente a la muestra: ya sea mediante el ataque con ácido para obtener la sal del elemento y analizarlo en solución acuosa, o por medio de una simple dilución con un disolvente orgánico y analizarlo en este medio.

Debido a la necesidad imperiosa de obtener resultados en un lapso muy corto de tiempo, se ha generalizado el uso de disolventes orgánicos para analizar los elementos en las técnicas de espectrometría. Veamos de qué manera influye el tipo de disolvente en la determinación de elementos en la espectrometría de emisión atómica de ICP:

Se ha encontrado que un incremento en la potencia de RF provoca un incremento en la cantidad de energía disponible en el plasma y la consecuente disociación del disolvente orgánico. De esta manera se obtiene un incremento en la emisión de los átomos de carbono.

Así mismo, cuando se incrementa el flujo de gas del nebulizador el plasma se enfría por el incremento de vapor, lo cual ocasiona que disminuyan la disociación y la ionización del analito.

Una característica importante del disolvente es su volatilidad. Se ha observado que si se introduce un disolvente muy volátil al plasma, como el cloroformo, las moléculas de disolvente consumen una gran cantidad de energía, quedando sólo una pequeña parte de energía disponible para la creación y excitación de iones y átomos analíticos. Otra característica a considerar es la densidad del disolvente. Un disolvente que tenga una densidad alta tendrá una eficiencia de nebulización más pobre que los disolventes con densidad más baja.

La elección de un disolvente en particular va a influir en el diámetro del tubo inyector. Para obtener un plasma con forma simétrica y estable utilizando xileno, queroseno o cloroformo, se debe utilizar un tubo inyector de 1.5 mm o menos de diámetro y cuando se usan metanol o metil isobutil cetona el diámetro debe ser menor o igual que 1.0 mm.

El disolvente a utilizar dependerá del material que pretendemos analizar. Después de ver cual disolvente es el más apropiado debemos escoger el diámetro del tubo inyector siguiendo las recomendaciones del fabricante. Finalmente se debe optimizar el flujo del gas del nebulizador para obtener una emisión máxima.

3.5 Métodos Analíticos

Actualmente existen métodos analíticos ASTM para la determinación de elementos por ICP-AES. Estos métodos son:

- D 4951** Determination of Additive Elements in Lubricating Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry.
- D 5185** Determination of Additive Elements, Wear Metals, and Contaminants in Used Lubricating Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry.

El método D 4951 se aplica para la determinación de los elementos de composición que suelen contener los aceites lubricantes, como son: magnesio, zinc, calcio, bario, boro, cobre, fósforo y azufre.

El método D5185 es más general y abarca, además de los elementos que contempla el método D4951, los siguientes elementos de desgaste y contaminación: aluminio, boro, cromo, cobre, hierro, plomo, manganeso, molibdeno, níquel, potasio, silicio, plata, sodio, estaño, titanio y vanadio.

Debido a la gran variedad de equipos que existen en el mercado, estos métodos no contemplan aspectos de operación y sólo se limitan a dar recomendaciones generales que debemos tener en mente para asegurar un análisis confiable.

No es el propósito de este trabajo el traducir estos métodos de prueba. Sin embargo, se aplicará el método ASTM D5185 para la determinación experimental y se describirán los puntos de dicho método en las partes que componen el Capítulo IV.

3.6 Comparación entre ICP-AES y AAS.

Debido a la importancia de la Espectroscopía de Absorción Atómica (AAS) y el creciente auge en nuestro país de la Espectroscopía de Emisión Atómica por ICP, es necesario que comparemos estas dos técnicas para evaluar cuando utilizar la una o la otra.

La absorción atómica es la más vieja de las dos técnicas, ya que data de 1952 cuando Sir Alan Walsh desarrolló el primer instrumento de absorción atómica y por lo cual se le considera el padre de esta técnica. Desde entonces, se ha escrito bastante sobre mejoras, cambios en los diseños, nuevas aplicaciones, etc. sobre esta técnica, lo cual hace que la AAS esté tremendamente bien documentada y sea fácil de usar para análisis rutinarios. Existe metodología detallada para la mayoría de las aplicaciones.

El desarrollo y crecimiento de la emisión atómica por ICP es más reciente. La información disponible (en términos de aplicaciones), es menor, pero se incrementa conforme más laboratorios adquieren equipos de ICP.

La más importante habilidad analítica de los equipos de ICP se nota en el análisis fácil de elementos refractarios como boro, fósforo, tungsteno, zirconio, niobio y uranio. Estos elementos pueden ser determinados por absorción atómica sólo a concentraciones muy altas.

Para la mayoría de los elementos, los límites de detección para ICP son mejores que para absorción atómica de flama, pero no tan buenos comparados con absorción atómica de horno de grafito.

Veamos en detalle algunos aspectos comparativos:

Interferencias.

Debido a la temperatura tan alta que se alcanza en el ICP, no se presentan las interferencias químicas, las cuales son comunes en AA.

En ICP se presentan las interferencias físicas debidas a las diferencias de viscosidad y tensión superficial entre las muestras y los estándares. En AA este problema se presenta con menos frecuencia que con ICP.

En AA los elementos alcalinos y alcalinotérreos presentan interferencia de ionización. En ICP esta interferencia no es problema, debido a que el plasma actúa como supresor de la ionización.

Aún cuando las interferencias se pueden identificar y controlar, ICP tiene la ventaja que no se requiere una preparación especial para controlar las interferencias química y de ionización.

AA tiene la ventaja que presenta muy pocas interferencias espectrales y éstas han sido ampliamente estudiadas. En ICP se pueden presentar interferencias espectrales debido a que se generan más líneas que en AA. Estas interferencias pueden eliminarse por varios medios, como cambiar de longitud de onda, corrección de fondo, etc.

Rapidéz de análisis

Si se pretende analizar unas cuantas muestras y checarles 1 o 2 elementos, tanto AA como ICP son igual de rápidos.

Si se requiere analizar una cantidad elevada de muestras (más de 20) y checarles varios elementos a cada una (de 5 a 10), es más rápido hacer el análisis por ICP.

Límites de Detección

Para la mayoría de los elementos, en ICP se tienen límites de detección más bajos que con AA de flama, lo cual es una ventaja cuando se requieren hacer determinaciones a bajas concentraciones.

Pero si se utiliza AA con horno de grafito se tienen límites de detección más bajos, en general, que con ICP.

Costo

El costo de un ICP es más elevado que un equipo de AA.

Para saber qué equipo es el más conveniente para un laboratorio en particular, se deben evaluar los puntos anteriores y teniendo en mente cuales elementos son los que se van a analizar, en qué concentraciones y tratamiento de la muestra.

Puede ser que un laboratorio necesite tanto AA como ICP, ya que son técnicas que se complementan y es una decisión particular el actuar correctamente para escoger la mejor opción.

Límites de Detección Típicos

Elemento	Absorción Atómica de Flama	Absorción Atómica de Horno de Grafito	Emisión Atómica de Flama	Emisión Atómica de ICP
Aluminio	0.03 (1, 2)	0.00001	0.005	0.02
Antimonio	0.03 (3)	0.0002		0.04
Arsénico	0.1 (3)	0.0002		0.02
Bario	0.008 (1, 2, 7)	0.00004	0.001	0.0002
Berilio	0.001 (1, 2)			0.0005
Bismuto	0.02 (3)	0.0001		0.05
Boro	0.7 (1, 2)	0.02		0.004
Cadmio	0.0005 (3)	0.000003		0.002
Calcio	0.001 (3)	0.00005		< 0.0005
Cerio				0.05
Cromo	0.002	0.00001		0.005
Cobalto	0.008 (3)	0.00002		0.008
Cobre	0.001 (3)	0.00002		0.002
Galio	0.05 (1, 2)			0.05
Germanio	0.1 (1, 2)			0.05
Oro	0.008 (3)	0.0001		0.01
Iodo				0.1
Indio	0.02 (2)			0.05
Iridio	0.6 (2)			0.05
Hierro	0.003 (3)	0.00002		0.003
Lantano	2.0 (1, 2)			0.01
Piombo	0.01 (3)	0.00005		0.05
Litio	0.0005 (3)	0.0003	0.00003	0.002
Magnesio	0.00001 (3)	0.000004		< 0.0005
Manganeso	0.001 (3)	0.00001		0.0005
Mercurio	0.2 (3)	0.02		0.05
Molibdeno	0.03 (1, 2)	0.00002		0.005
Níquel	0.004 (3)	0.0001		0.01
Niobio	1.0 (1, 2, 7)			0.02
Paladio	0.02 (2)			0.05
Fósforo	50 (1, 2)	0.04		0.05
Platino	0.04 (3)	0.0002		0.05
Potasio	0.002 (3)	0.00002	0.0005	0.2
Escandio	0.02 (2)			0.001
Selenio	0.07 (3)	0.0005		0.05
Silicio	0.06 (1, 2)	0.0001		0.009
Plata	0.0009 (3)	0.000005		0.005
Sodio	0.0002 (3)	< 0.0005	0.0005	0.05
Estroncio	0.002 (1, 2)			0.0005
Azufre				0.05 (6)
Tantalio	1.0 (1, 2)			0.02
Teturio	0.02 (3)	0.0001		0.05
Talio	0.009 (3)	0.0001		0.05
Estaño	0.1 (1, 2)	0.0002		0.03
Titanio	0.05 (1, 2)			0.001
Tungsteno	1.0 (1, 2)			0.02
Uranio	11.0 (1, 2)			0.05
Vanadio	0.04 (1, 2)	0.0002	0.01	0.005
Itrio	0.05 (1, 2)			0.002
Zinc	0.0008 (3)	0.000001		0.001
Zirconio	0.4 (1, 2)			0.004

Notas

- (1) Flama de óxido nítrico-acetileno.
- (2) Se usó spoiler en la cámara de nebulización.
- (3) Se usó esfera de impacto en la cámara de nebulización.
- (4) Los límites de detección fueron medidos usando una solución de 100 µl
- (5) Los límites de detección fueron tomados de E. E. Pickart y S.R. Koirtzohann, Anal. Chem. 41, 28A (1969).
- (6) Se requirió purga.
- (7) Se adicionaron 1000 mg/l de potasio para controlar la ionización.

Capítulo IV. Parámetros del Equipo. Optimización.

Aun cuando la intensidad de la emisión observada de las longitudes de onda de un elemento dependen principalmente de los parámetros de operación, el elemento no se comporta necesariamente igual para todas las matrices. Por lo tanto, es necesario optimizar las condiciones de operación en función de la muestra a analizar.

Los parámetros más importantes en la optimización son:

- * La altura de la vista u observación.
- * La potencia del plasma.
- * El flujo de gas del plasma.
- * La presión del nebulizador.

Otros parámetros de menor importancia son el flujo de toma de muestra y el flujo de gas auxiliar. Sin embargo, el primer paso para llegar a la optimización es la selección de la longitud de onda.

4.1 Selección de la Longitud de Onda.

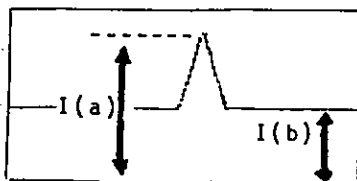
Inicialmente se selecciona aquella longitud de onda que proporciona una sensibilidad máxima. Sin embargo, si se encuentra un traslape espectral en esta longitud de onda, es posible, en la mayoría de los casos; seleccionar otra longitud de onda que esté libre de interferencias espectrales.

Si no se puede encontrar una longitud de onda alternativa, se puede cambiar a un orden superior en el grating (si el equipo tiene esta capacidad), lo que permitirá tener una resolución mayor.

Para saber si existe una interferencia espectral el primer paso consiste en comparar el espectro del analito puro con el espectro de la muestra y observar si hay traslape o no.

Para hacer más fácil la selección de la longitud de onda, se puede recurrir a tablas de longitud de onda en donde se toma en cuenta el BEC (Background Equivalent Concentration). El BEC es la concentración del analito que da una señal de emisión que es igual a la intensidad del fondo del plasma en la longitud de onda seleccionada. Estas tablas ya se incluyen en el software de la computadora que controla al ICP.

El BEC se calcula multiplicando la proporción de las intensidades del fondo y el analito por la concentración del analito (ver la siguiente figura):



$$\text{BEC} = \frac{I(b)}{I(a) - I(b)} \times \text{Conc}(a)$$

Se ha encontrado que el BEC es directamente proporcional al límite de detección en la longitud de onda que está siendo evaluada. El límite de detección es aproximadamente de 50 a 200 veces que el valor del BEC medido.

Por otro lado, también podemos definir un valor que indique el grado de interferencia espectral esperado a una longitud de onda en particular y con un interferente en particular. A este valor se le conoce como IEC (Interference Equivalent Concentration). El IEC se calcula multiplicando la relación de intensidades de interferente y analito por la concentración del analito.

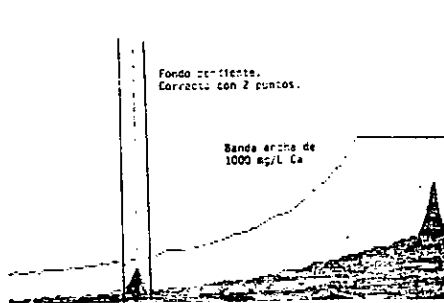
Hay varios medios por los cuales se puede estimar el IEC para un conjunto dado de longitudes de onda.

Una aproximación es analizar el elemento interferente deseado como si fuera una muestra desconocida en cada línea analítica. Esto tiene la ventaja de proporcionar una medición directa del grado de interferencia. Sin embargo, no puede proporcionar información sobre el tipo de fenómeno espectral que está causando la interferencia.

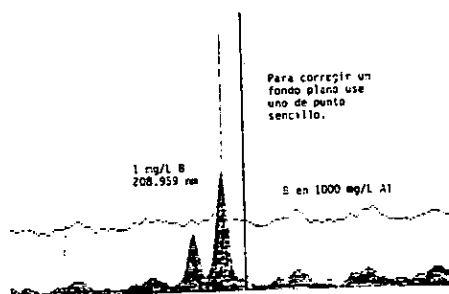
Un método que consume más tiempo, pero que es un medio más valioso de información, es "barrer" la región espectral alrededor de la línea analítica y en presencia del interferente. De esta manera, uno es capaz de observar la interferencia directamente y juzgar cuales son los mejores medios de compensación.

Aunque la solución más sencilla para eliminar la interferencia espectral es la selección de otra longitud de onda donde no emita el interferente, es necesario a veces corregir una interferencia espectral por medio de la corrección de fondo.

La corrección de fondo se aplicará a un sólo lado de la línea (si el fondo tiene una altura constante antes y después de la línea), o a ambos lados (si la altura del fondo varía). Vea las siguientes figuras:



Línea de aluminio a 396.400 nm
Corrección a ambos lados del pico por presencia de calcio



Línea de boro a 208.959 nm
Corrección en un sólo lado del pico en presencia de
aluminio

4.2 Origen de la Longitud de Onda

Es necesario entender dónde se origina la longitud de onda para ser capaces de predecir el efecto de los diferentes parámetros.

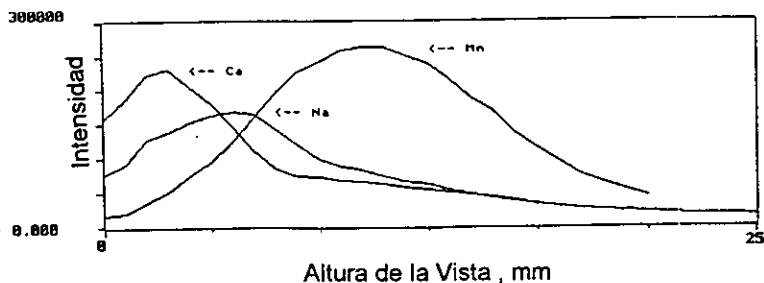
Cada elemento posee un conjunto de niveles de energía característico y único. Cuando un átomo está en un estado energizado o inestable, libera el exceso de energía en la forma de radiación a longitudes de onda correspondientes a las transiciones entre los diferentes niveles de energía, regresando así a su estado estable.

Generalmente, debido a que en el plasma existen en equilibrio especies iónicas y atómicas, es posible agrupar a las longitudes de onda en aquellas que se originan del estado *atómico* (definidas como "I"), y las que se originan del estado *iónico* (definidas como "II").

Las longitudes de onda también se clasifican en longitudes de onda *duras* (las longitudes de onda más bajas; p. ej.: Zn (I) 213.856 nm), y en longitudes de onda *suaves* (las longitudes de onda más altas; p. ej.: Na (I) 589.592 nm).

4.3 Altura de la Vista u Observación

La intensidad de la emisión varía de acuerdo a la región observada en el plasma. La posición de observación óptima no necesariamente es la misma para todas las longitudes de onda, debido a que cada longitud de onda tiene diferentes características relativas a la posición en el plasma (ver siguiente figura). Además, la posición de observación óptima varía para los diferentes tipos de muestra y también para diferentes condiciones de operación.



La optimización de la altura de la vista puede hacerse manualmente o automáticamente, dependiendo del equipo utilizado.

Las dos maneras que existen son: encontrando la intensidad máxima o la mejor relación de señal-fondo (SBR). Si se realiza la optimización de estas dos maneras, no necesariamente se llega a la misma altura de la vista, debido a que el fondo también

variará con la posición de observación en el plasma. Por lo tanto, es mejor optimizar por intensidad cuando las concentraciones de análisis sean altas, debido a que la señal de fondo será insignificante comparada con la señal del analito. Sin embargo, la altura de la vista deberá ser optimizada por SBR para el análisis de bajas concentraciones, donde la señal del fondo contribuirá con una proporción importante de la señal total.

4.4 Potencia del Plasma

El nivel de potencia es otro parámetro crítico que puede incrementar significativamente la señal de las longitudes de onda seleccionadas.

Una potencia alta incrementará significativamente la intensidad de longitudes de onda *duras*, debido a que la energía alta del plasma promoverá a las transiciones de energía alta. Por otro lado, las intensidades de longitudes de onda *suaves* no se incrementan significativamente con potencias más altas debido a que corresponden a transiciones de energía baja y por lo tanto tienen su sensibilidad máxima a las potencias más bajas.

La emisión de fondo también tiende a aumentar con una potencia más alta. El grado en que se incrementa la emisión de fondo dependerá de la longitud de onda. Generalmente sucede que a mayor longitud de onda, mayor emisión de fondo.

En el caso de muestras que se analizan usando como diluyente un solvente orgánico, se ha encontrado que la potencia de 1.5 KW es la más adecuada, ya que produce un plasma estable para este tipo de material.

4.5 Flujo de Gas del Plasma

Incrementando en flujo de gas del plasma se incrementa el tamaño de la zona analítica caliente del plasma. La intensidad de las longitudes de onda *duras* tiende a incrementarse con flujos de gas del plasma más elevados, debido a que se incrementa la energía disponible para las transiciones de energía elevada.

Los flujos bajos de gas del plasma pueden reducir los niveles del fondo y, por lo tanto, incrementar la relación señal-fondo para las longitudes de onda *suaves*.

4.6 Presión del Nebulizador

La intensidad de las longitudes de onda *duras* se puede incrementar significativamente reduciendo la presión del nebulizador. Esto se debe a que se incrementa el tiempo de residencia del analito en el plasma, y dándole más tiempo para que adquiera energía para transiciones de energía más elevada. El Pb II con 220.35 nm es un ejemplo de una transición de energía alta que muestra una sensibilidad máxima a bajas presiones de nebulizador; su presión típica es de 100 KPa.

Por otro lado, la intensidad óptima para las longitudes de onda *suaves* se alcanza a presiones del nebulizador más altas. Por ejemplo, el Pb I con 405.78 nm requerirá una presión típica de 180 KPa.

4.7 Gas Auxillar

El principal efecto del gas auxiliar es elevar el plasma lejos de la antorcha. Esto es muy importante en los análisis de soluciones orgánicas para minimizar la formación de carbón en la parte superior del tubo inyector. También es importante en el análisis de soluciones con alto contenido de sólidos disueltos para minimizar la formación de sales en el tubo inyector.

4.8 Velocidad de la Bomba Peristáltica

Es muy importante controlar la velocidad a la que se bombean las soluciones orgánicas a través del nebulizador, donde la eficiencia de nebulización es más alta que para las soluciones orgánicas.

Al aumentar la velocidad de flujo de la muestra se incrementa la señal, pero también se incrementa el ruido debido a que ocurre una disminución en la temperatura.

La tasa de muestreo típica es de 1 ml/min.

Puesto que las soluciones orgánicas requieren una menor tasa de muestreo, se recomienda usar una manguera capilar de menor diámetro en lugar de reducir la velocidad de la bomba. Esto se debe a que a bajas velocidades de la bomba se presenta un efecto pulsante que provoca imprecisiones en los resultados.

4.9 Tiempo de Integración

Al incrementar el tiempo de integración se obtienen dos ventajas importantes. La primera ventaja es el mejoramiento en la precisión de los análisis. La segunda ventaja es el mejoramiento en la exactitud de los análisis a niveles de trazas al mejorar la localización del pico.

La localización del pico no juega un papel primordial cuando se tienen altas concentraciones, pero se hace muy importante cuando el pico analítico está cerca del fondo (a niveles de trazas), y por lo tanto es difícil distinguirlo.

Capítulo V. Determinación Experimental

5.1 Objetivo

Determinar el contenido de cromo, plomo, fierro, silicio, aluminio, cobre y estaño de muestras aceite usado mediante la técnica de espectrometría de emisión atómica de ICP. Posteriormente se efectuará la interpretación de los resultados obtenidos para dar una recomendación en relación a las condiciones en que se encuentran los motores.

5.2 Alcance

Las muestras a analizar son los aceites usados Essolube XD3 30 CD-II y Essolube XD3 15W 40 CG-4. Estos aceites fueron utilizados en equipos de dos compañías mineras (ambas clientes de Esso México), siendo 2 equipos del área de Mina de una estas compañías y 1 equipo del área de Fúndición de la otra compañía.

5.3 Aparatos

5.3.1 Balanza analítica. Este equipo deberá ser capaz de medir con una cerquedad de 0.0001 gramos.

5.3.2 Espectrómetro de ICP-AES. Se utilizará un equipo secuencial marca Varian, modelo Liberty 110. Este equipo trabaja con una radiofrecuencia de 40.68 MHz. Tiene una bomba peristáltica, tanto para introducir la muestra como para el drene de la misma. Está acoplado a una computadora cuyo software controla automáticamente el equipo y una impresora para la salida de los datos.

Por tratarse del análisis de aceites usados, se utilizará un nebulizador tipo V-groove para reducir la posibilidad de taponaduras.

Antes de iniciar el análisis de aceite usado, el equipo ya debe tener sus parámetros optimizados y desarrollado el método multielemento, tal como se indicó en el capítulo IV.

5.3.3 Baño de Ultrasonido para homogenizar las muestras.

5.4 Reactivos y Materiales

5.4.1 Xileno, grado reactivo para utilizarse como disolvente en la preparación de las muestras y estándares.

5.4.2 Estándar organometálico multielemento S-12 de 500 ppm, marca Conostan. Este estándar contiene 12 elementos (plata, aluminio, cromo, cobre, fierro, magnesio, sodio, níquel, plomo, silicio, estaño y titanio), en una base de aceite.

5.4.3 Aceite lubricante base, el cual debe estar libre de los analitos y cuya viscosidad a temperatura ambiente sea cercana a la viscosidad de las muestras.

5.4.4 Matraces aforados o frascos de plástico con tapón y con capacidad de 50 ml.

5.5 Preparación de los Estándares.

5.5.1 Blanco.- El blanco se prepara diluyendo 1 g de aceite lubricante base en 14 g de xileno.

5.5.2 Estándares de Trabajo.- Preparar estándares de 5 y 15 ppm de estándar multielemento S-12 y manteniendo la misma relación de dilución del blanco (1:14).

Para el estándar de 5 ppm, pesar 0.01 g del estándar S-12, 0.99 g del aceite base y 14 g de xileno. Homogenizar.

Para el estándar de 15 ppm, pesar 0.03 g del estándar S-12, 0.97 g del aceite base y 14 g de xileno. Homogenizar.

En la práctica es imposible pesar exactamente estas cantidades, por lo cual se deben recalcular las diluciones a efectuar, teniendo cuidado de mantener la misma matriz en todos los estándares y al final se deben calcular las concentraciones reales que se obtuvieron.

5.6 Preparación de las Muestras.

5.6.1 Homogenizar las muestras en el baño de ultrasonido. Para muestras muy viscosas, calentarlas previamente a una temperatura de 60°C. Mantenerlas en el baño de ultrasonido hasta unos instantes antes de hacer la dilución.

5.6.2 Pesar 1 g de muestra y diluir con 14 g de xileno. Homogenizar perfectamente. Se debe procurar mantener la misma matriz que los estándares; si no se pesó exactamente 1 g de muestra, calcular la cantidad de xileno necesario mediante una regla de tres para mantener la misma relación de aceite:xileno.

5.6.3 En el caso que se tenga una concentración muy elevada de un elemento a evaluar, pesar una cantidad menor (hacer el cálculo para quedar dentro del rango de 0 a 15 ppm), adicionar aceite base para completar 1 g total y diluir con 14 g de xileno.

5.7 Preparación del Equipo.

5.7.1 Encendido del Equipo y del Plasma.

Encender los diferentes módulos del equipo, los cuales son: espectrómetro y fuente de rf, computadora e impresora.

Revisar que el nebulizador, tubo de cuarzo y cámara de esparido se encuentren limpios. Revisar que las mangueras de muestreo nos estén aplastadas, rajadas o rotas. Si están en buenas condiciones, proceder a colocarlas en la bomba peristáltica.

Encender la bomba peristáltica y regular el flujo de solvente que entra al nebulizador y el que sale de la cámara de esparido mediante los tornillos de apriete respectivos que están en la bomba peristáltica. El flujo debe ser uniforme y sin pulsaciones.

Abrir el cilindro de argón y verificar que la presión de salida se encuentre en el rango de 60 a 80 psia.

Encender el plasma por medio de la computadora. Observar el plasma detenidamente (atención: usar lentes de protección contra radiación UV), el cual debe tener la forma típica y no debe presentar perturbaciones de forma, altura ni de tono. Si se tienen estas fluctuaciones, se puede deber a problemas con el suministro de muestra causados por: taponamiento del nebulizador o mangueras, mangueras en malas condiciones, no hay control de la presión del argón, tubo de cuarzo o tubo inyector sucios o rotos o control deficiente de la energía de RF.

Llamar el método de prueba dándole las instrucciones requeridas a la computadora. Este método debe tener toda la información derivada de la optimización de parámetros y otros cuyos valores ya los proporciona el fabricante.

5.7.2 Longitudes de Onda

Las longitudes de onda recomendadas por el fabricante del espectrómetro para los elementos a analizar son las siguientes:

Elemento	Longitud de Onda, nm
Estaño	189.926
Plomo	220.353
Silicio	251.611
Fierro	259.940
Cromo	283.563
Cobre	324.754
Aluminio	396.152

5.7.3 Condiciones de Operación

Las condiciones de operación son las siguientes:

Potencia	1.5 kW
Flujo de Argón del Plasma	15.0 l/min
Flujo de Argón Auxiliar	2.25 l/min
Tipo de Nebulizador	V-groove
Presión del Nebulizador	100 kPa
Tipo de Manguera Capilar	Especial para Solventes Orgánicos.
Velocidad de la Bomba	15 rpm
Velocidad de Toma de Muestra	1.1 ml/min
Tiempo de Integración	3 s
Altura de la Vista	Optimizada para cada Elemento
Orden del Grating	Asignado Automáticamente
Corrección de Fondo	Dinámica

Cuando el equipo ya tiene presentes con qué parámetros va a trabajar, se le dan las instrucciones para que inicie la calibración y el posterior análisis de las muestras de aceites usado.

5.8 Calibración.

5.8.1 Con el plasma encendido, aspirar los estándares de 15 y 5 ppm y el blanco para obtener la curva de calibración, conforme lo indique el equipo.

5.8.2 Analizar el estándar de 5 ppm como si fuera una muestra problema. La concentración obtenida deberá tener una desviación máxima de 5%; es decir la concentración deberá estar entre 4.75 y 5.25 ppm.

5.8.3 Si no se cumple con el punto anterior, repetir la calibración y si persiste el problema, apagar el plasma y buscar las causas del error.
Si se cumple con el punto anterior, proceder al análisis de las muestras.

5.9 Análisis.

5.9.1 Analizar las muestras de la misma manera que los estándares (bajo las mismas condiciones), aspirando con xileno entre muestra y muestra durante 60 segundos.

5.9.2 Cada 5 muestras recheckar el estándar de 5 ppm para verificar que se mantiene la calibración dentro del 5% de desviación máxima. Recalibrar si es necesario y recheckar las muestras posteriores al último rechequeo aceptable del estándar de 5 ppm.

5.9.3 Calcular la concentración de los elementos multiplicando la lectura obtenida por el factor de dilución. El factor de dilución es el cociente del peso final (muestra + xileno) entre el peso inicial (muestra).

5.10 Resultados

Los resultados de los análisis y las recomendaciones derivadas de ellos que aparecen en esta sección representan varios años de trabajo conjunto entre la compañía de aceites lubricantes Esso México, S.A. de C.V. y dos de sus clientes del sector minero.

Estos datos son sólo una parte del total generado hasta la fecha y fueron seleccionados como ejemplos representativos para observar en qué medida el análisis de aceites usados nos ayuda para generar recomendaciones a los dueños de equipos dentro de la industria.

Puesto que un programa de monitoreo de aceites usados es un proceso que lleva varios años para poder observar tendencias y comportamientos de un equipo en particular, los datos presentados son, en su mayoría, anteriores al periodo que abarca este trabajo.

En este estudio se excluyeron los comentarios donde los elementos de desgaste caen dentro de los rangos permisibles ya que se consideraron irrelevantes para el objetivo establecido.

En cuanto a las recomendaciones, éstas aparecen de manera global abarcando varias muestras, ya que de aparecer las recomendaciones que en su momentos fueron hechas para cada muestra, se tendrían comentarios demasiado repetitivos y que le restarían espacio y claridad al presente trabajo.

También se presentan gráficas de cada elemento analizado con el objeto de observar tendencias en las concentraciones y cómo los clientes han reaccionado para dar cumplimiento a las recomendaciones recibidas.

CLIENTE
AREA

COMPAÑIA MINERA (Nota 1).
MINA

PRODUCTO

ESSOLUBE XD-3 15W-40 CG-4

EQUIPO
NOMBRE
MARCA
MODELO
Nº. DE UNIDAD

SCOOPTRAM
WAGNER
ST-6C
27

PARTE LUBRICADA
NOMBRE
MARCA
MODELO
CAPACIDAD DEL SISTEMA
FRECUENCIA DEL CAMBIO DE ACEITE
PUNTO DE MUESTREO
TIPO DE FILTRO

MOTOR DIESEL
DEUTZ
F10L-413
38 litros
CADA 125 HORAS
CARTER
SECO

**Nota 1: No se escribió el nombre del cliente por si la información pudiera considerarse confidencial.
Los datos presentados en este trabajo son reales.**

UNIDAD 27

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Consecutivo de Muestras.	95/1583	95/1675	95/1752	95/1796	95/1844	95/1969	96/0145	96/0291	96/0361	96/0362
Identificación de la Muestra	29/8/95	12/9/95	23/9/96	4/10/95	18/10/95	31/10/95	29/11/95	20/1/96	27/2/96	8/3/96
Fecha de Cambio de Aceite	123	124	125	126	125	125	154	147	144	154
Horas de Servicio del Aceite										
ELEMENTO										
Rango										
Permitido										
ALUMINIO (Al), ppm	0 a 12	0.0	2.0	1.6	0.0	2.7	13.9	2.8	3.1	2.1
SILICIO (Si), pp	0 a 25	1.0	7.4	12.0	11.1	1.7	46.2	13.5	9.5	6.6
FIERRO (Fe), ppm	0 a 55	17.2	11.6	23.0	19.5	24.4	15.6	94.5	51.0	28.4
ESTANO (Sn), ppm	0 a 12	1.9	3.2	0.0	0.0	3.5	0.0	2.4	0.0	5.5
CROMO (Cr), pp	0 a 10	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.5	0.0	0.0
COBRE (Cu), ppm	0 a 12	2.1	1.5	2.9	2.9	4.9	4.0	11.0	5.5	4.7
PLOMO (Pb), ppm	0 a 15	3.9	2.6	3.6	2.9	0.0	6.3	16.8	7.9	8.9

LA MUESTRA 96/0145 PRESENTA CONCENTRACIONES ELEVADAS DE ALUMINIO, SILICIO, FIERRO Y PLOMO.

Generalmente esta combinación de elementos nos indica la presencia de "suciedad" en la parte inferior del motor (causando desgaste del cigüeñal y los cojinetes).

El alto contenido de silicio es un indicio de un inadecuado sistema de filtración de aire o bien a una deficiencia dentro del mismo. La entrada de aire limpio al motor depende de 3 factores:

1. Cantidad de polvo o impurezas en el aire.
2. Tamaño, tipo y diseño del sistema de filtración.
3. Mantenimiento.

POR LO TANTO, RECOMENDAMOS LO SIGUIENTE:

1. Revisar el sistema de admisión de aire. Comprobar que el filtro es el recomendado por el fabricante, que está en condiciones aceptables e instalado correctamente. Soplear el filtro de aire.
2. Revisar que las tuberías y conexiones que conducen el aire estén en buenas condiciones.
3. Detectar y corregir puntos de entrada de polvo al motor.
4. Verificar que las condiciones de almacenamiento y manejo de aceite lubricante sean las adecuadas (evitar la contaminación con agua, polvo, combustible, etc.).
5. No sobrecargar los equipos. Trabajar dentro de los rangos de operación especificados por el fabricante.
6. Verificar constantemente que el nivel de aceite lubricante sea el correcto.
7. Revisar que la presión del aceite sea la correcta. La presión baja del aceite podría ser un indicio de desgaste en la bomba de aceite y en consecuencia un contenido alto de hierro.

UNIDAD 27

	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Consecutivo de Muestras.	96/0482	96/0552	96/0553	96/0619	96/0785	96/0853	96/0902	96/0997	96/1047	96/1122
Identificación de la Muestra	20/3/96	1/4/96	17/4/96	29/4/96	15/5/96	22/6/96	17/7/96	31/7/96	11/8/96	23/8/96
Fecha de Cambio de Aceite	147	150	150	151	160	149	152	150	145	151
Horas de Servicio del Aceite										
Rango Permitido										
ELEMENTO										
ALUMINIO (Al), ppm	0 a 12	2.4	0.0	2.0	0.0	4.1	1.9	1.2	1.7	2.0
SILICIO (Si), pp	0 a 25	8.3	8.4	8.5	3.5	8.4	3.8	16.6	0.0	5.2
FERRO (Fe), ppm	0 a 55	26.4	33.4	35.0	23.7	27.3	36.2	55.5	14.1	29.9
ESTANO (Sn), ppm	0 a 12	0.0	0.0	0.0	2.8	0.0	4.4	2.9	0.0	12.0
CROMO (Cr), pp	0 a 10	0.0	0.0	0.0	0.0	2.2	0.0	4.6	3.8	1.6
COBRE (Cu), ppm	0 a 12	3.9	7.9	5.8	9.4	5.1	5.7	5.3	5.2	7.6
PLOMO (Pb), ppm	0 a 15	8.2	9.5	9.3	5.9	8.3	7.7	6.1	6.9	8.8

LA MUESTRA 96/0997 PRESENTA CONTENIDO ELEVADO DE FIERRO

LAS RECOMENDACIONES SON LAS SIGUIENTES:

1. No sobrecargar los equipos. Trabajarlos dentro de los rangos de operación.
2. Verificar constantemente el nivel de aceite.
3. Revisar que la presión del aceite sea la correcta. La presión baja del aceite podría ser un indicio de desgaste en la bomba de aceite, y en consecuencia un contenido alto de hierro.
4. Una concentración elevada de hierro en el aceite usado también puede indicar que hay una parte suelta o mal ensamblada en la máquina. Estas pueden ser: camisas de cilindros, cigüeñal, válvulas y/o tren de engranes.

UNIDAD 27

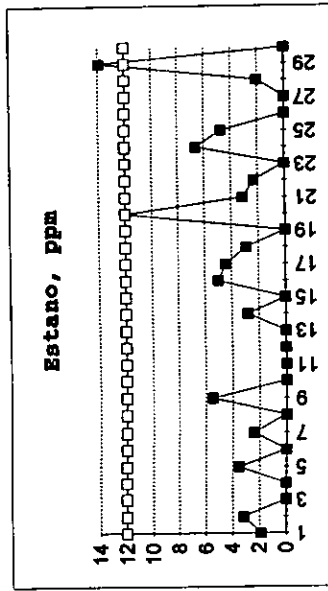
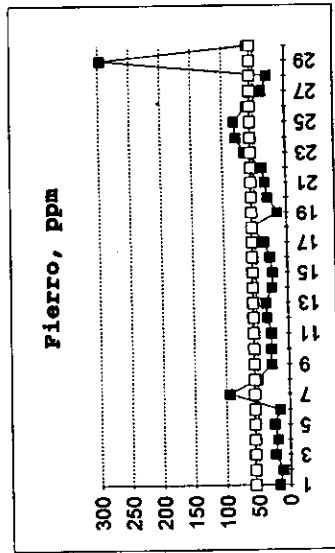
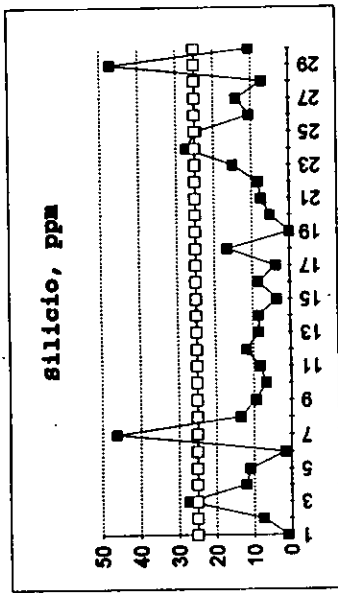
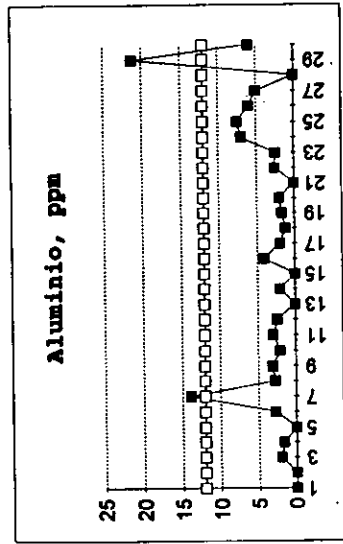
	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Consecutivo de Muestras.	96/1183	96/1257	96/1300	96/1385	96/1502	96/1503	97/0080	97/0230	97/0276	97/0542
Identificación de la Muestra	3/9/96	14/9/96	27/7/96	8/10/96	20/10/96	24/11/96	11/12/96	29/12/96	30/1/97	27/2/97
Fecha de Cambio de Aceite	151	165	156	150	150	150	150	150	598	200
Horas de Servicio del Aceite										
ELEMENTO										
Rango										
Permitido										
ALUMINIO (Al), ppm	0 a 12	0.0	2.6	2.5	7.0	7.5	6.0	5.0	21.3	5.4
SILICIO (Si), pp	0 a 25	7.5	8.3	14.9	27.4	24.5	10.5	13.9	7.1	47.3
FIERRO (Fe), ppm	0 a 55	33.8	37.9	64.8	78.1	80.5	60.3	36.3	28.4	295.7
ESTANO (Sn), ppm	0 a 12	3.1	2.3	0.0	6.6	4.7	0.0	0.0	2.0	13.9
CHROMO (Cr), pp	0 a 10	0.0	0.0	1.1	1.7	2.6	1.7	0.0	0.0	3.5
COBRE (Cu), ppm	0 a 12	6.2	6.9	7.9	10.0	13.2	9.8	7.4	1.9	16.9
PLOMO (Pb), ppm	0 a 15	8.8	9.6	8.0	7.6	13.5	11.6	5.1	3.5	16.3

LAS MUESTRAS 96/1300, 96/1385, 96/1502 Y 96/1503 PRESENTAN CONTENIDO ELEVADO DE FIERRO. LA MUESTRA 96/1385 ESTA LIGERAMENTE ARRIBA DE SILICIO, SIN EMBARGO, EN LAS MUESTRAS POSTERIORES YA NO EXISTE ESTE PROBLEMA. LA MUESTRA 96/1502 ESTA LIGERAMENTE ARRIBA DE CONTENIDO DE COBRE.
LA MUESTRA 97/0276 PRESENTA CONCENTRACIONES MUY ELEVADAS EN CASI TODOS LOS ELEMENTOS, SEGURAMENTE POR HABER EXCEDIDO LAS HORAS DE SERVICIO RECOMENDADAS.

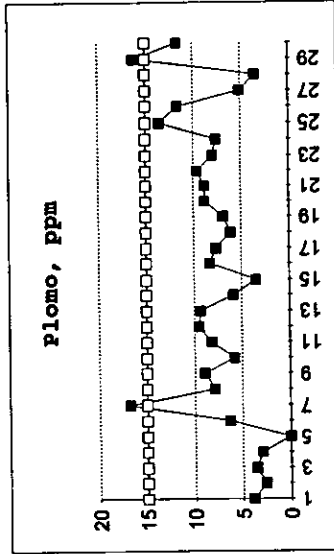
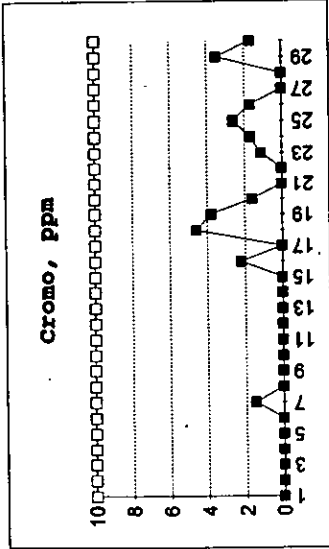
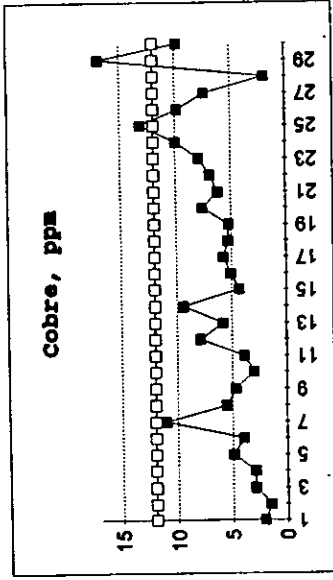
LAS RECOMENDACIONES SON LAS SIGUIENTES:

1. No sobrecargar los equipos. Trabajarlos dentro de los rangos de operación.
2. Verificar constantemente el nivel de aceite.
3. Cambiar el aceite a las 125 horas de servicio, ya que de no hacerlo las mismas partículas producto del desgaste que están contenidas en el aceite provocan desgaste por abrasión.
4. Revisar que la presión del aceite sea la correcta. La presión baja del aceite podría ser un indicio de desgaste en la bomba de aceite, y en consecuencia un contenido alto de fierro.
5. Una concentración elevada de fierro en el aceite usado también puede indicar que hay una parte suelta o mal ensamblada en la máquina. Estas pueden ser: camisas de cilindros, cigüeñal, válvulas y/o tren de engranes.
6. El fierro puede indicar fallas en el compresor de aire en motores así equipados, ya que el aceite (del motor) se usa para lubricar el compresor de aire.

UNIDAD 27



UNIDAD 27



**CLIENTE
AREA**

**COMPAÑIA MINERA (Nota 1).
FUNDICION**

PRODUCTO

ESSOLUBE XD-3 30 CD-II

EQUIPO

NOMBRE

MARCA

MODELO

No. DE UNIDAD

MONTACARGAS

ALLIS CHALMERS

ACP-150

D-11-30

PARTE LUBRICADA

NOMBRE

MARCA

MODELO

CAPACIDAD DEL SISTEMA

FRECUENCIA DEL CAMBIO DE ACEITE

PUNTO DE MUESTREO

TIPO DE FILTRO

MOTOR DIESEL

WAKESHA

D-436-T

8 litros

CADA 100 HORAS

CARTER

SECO

**Nota 1: No se escribió el nombre del cliente por si la información pudiera considerarse confidencial.
Los datos presentados en este trabajo son reales.**

UNIDAD D-11-30

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Consecutivo de Muestras	95/1148	95/1314	95/1342	95/1765	95/1827	95/1885	95/1985	96/0041	96/0158	96/0162	
Identificación de la Muestra	12/6/95	3/7/95	25/7/95	8/8/95	9/10/95	30/10/95	16/11/95	8/12/95	4/1/96	22/1/96	
Fecha del Cambio de Aceite	142	154	97	105	104	121	101	112	113	96	
Horas de Servicio del Aceite											
ELEMENTO	Rango Permitido										
ALUMINIO (Al), ppm	0 a 15	20.7	14.1	9.1	6.1	11.3	6.6	8.3	8.2	3.6	5.8
SILICIO (Si), ppm	0 a 20	44.2	28.6	23.0	13.9	21.2	14.9	24.2	27.4	13.3	6.2
FIERRO (Fe), ppm	0 a 75	129.4	127.5	122.3	70.5	72.6	52.6	203.7	192.6	68.7	31.4
ESTANO (Sn), ppm	0 a 20	0.0	6.8	2.5	5.5	5.3	0.0	14.3	3.1	1.7	0.0
CROMO (Cr), ppm	0 a 10	35.2	20.6	12.2	6.6	11.8	5.8	14.3	13.7	3.7	2.1
COBRE (Cu), ppm	0 a 25	97.0	67.2	71.3	28.6	45.9	28.6	50.0	70.2	35.2	14.8
PLOMO (Pb), ppm	0 a 35	17.0	17.8	8.2	9.3	10.8	16.0	154.0	125.5	46.1	7.9

CASI TODAS LAS MUESTRAS PRESENTAN CONCENTRACIONES ELEVADAS DE VARIOS ELEMENTOS DE DESGASTE.

El alto contenido de silicio es un indicio de un inadecuado sistema de filtración de aire o bien a una deficiencia dentro del mismo. La entrada de aire limpio al motor depende de 3 factores:

1. Cantidad de polvo o impurezas en el aire.
2. Tamaño, tipo y diseño del sistema de filtración.
3. Mantenimiento.

El contenido alto de fierro puede indicar desgaste en la bomba de aceite o partes del motor sueltas o mal ensambladas. En cuanto al cobre, el contenido alto se puede deber a desgaste de partes que contienen este elemento y/o a contaminación con mineral de cobre.

PARA SOLUCIONAR ESTE PROBLEMA TAN GRAVE ES NECESARIO QUE SE PONGA ATENCION A LAS SIGUIENTES RECOMENDACIONES:

1. Revisar el sistema de admisión de aire. Comprobar que el filtro es el recomendado por el fabricante, que está en condiciones aceptables e instalado correctamente. Soplear el filtro de aire.
2. Revisar que las tuberías y conexiones que conducen el aire estén en buenas condiciones.
3. Detectar y corregir puntos de entrada de polvo al motor.
4. Verificar que las condiciones de almacenamiento y manejo de aceite lubricante sean las adecuadas (evitar la contaminación con agua, polvo, combustible, etc.).

5. No sobrecargar los equipos. Trabajar dentro de los rangos de operación especificados por el fabricante.
6. Verificar constantemente que el nivel de aceite lubricante sea el correcto.
7. Revisar que la presión del aceite sea la correcta. La presión baja del aceite podría ser un indicio de desgaste en la bomba de aceite y en consecuencia un contenido alto de fierro.
8. Una concentración elevada de fierro en el aceite usado también puede indicar que hay una parte suelta o mal ensamblada en la máquina. Estas pueden ser: camisas de cilindros, cigüeñal, válvulas y/o tren de engranes.
9. Inspeccionar y corregir (si es necesario), posible corrosión en la tubería del enfriador, en el núcleo del enfriador y/o en la tubería de aceite. Esta puede ser la causa de cobre elevado.
10. El cobre también puede provenir del desgaste de cojinetes, bielas, bujes y arandelas de empuje del cigüeñal.
11. Comprobar las condiciones de almacenamiento y manejo de los lubricantes (posible contaminación con mineral de cobre).

UNIDAD D-11-30

	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Consecutivo de Muestras	96/0283	96/0440	96/0478	96/0840	96/0702	96/0825	96/0883	96/1063	96/1253	96/1361
Identificación de la Muestra										
Fecha del Cambio de Aceite	3/2/96	13/3/96	13/3/96	10/4/96	10/5/96	1/6/96	27/6/96	22/7/96	15/8/96	26/9/96
Horas de Servicio del Aceite	106	91	114	118	84	105	89	106	103	93
ELEMENTO	Rango									
	Permitido									
ALUMINIO (Al), ppm	6.3	3.2	16.6	8.7	20.3	2.1	2.0	0.0	0.0	0.0
SILICIO (Si), ppm	11.2	13.9	100.0	2.5	6.8	0.0	4.1	7.8	7.8	6.4
FERRO (Fe), ppm	57.1	69.2	671.5	32.4	41.8	24.0	33.5	21.9	8.5	16.4
ESTANO (Sn), ppm	2.8	0.0	17.4	1.8	1.5	0.0	2.3	7.0	0.0	0.0
CROMO (Cr), ppm	4.0	3.1	18.8	2.0	2.4	0.0	1.8	0.0	0.0	0.0
COBRE (Cu), ppm	26.2	9.8	86.9	23.2	16.1	4.2	13.8	15.8	23.6	22.5
PLOMO (Pb), ppm	29.9	9.0	272.4	19.9	15.1	0.0	8.5	5.0	5.4	0.0

LAS MUESTRAS YA PRESENTAN UNA CONCENTRACION MAS BAJA DE METALES DE DESGASTE EN RELACION A LAS MUESTRAS ANTERIONES. LA MUESTRA 96/0478 PRESENTA UN CONTENIDO ALTO DE CASI TODOS LOS ELEMENTOS.

A PARTIR DE LA MUESTRA 96/0825 SE OBSERVA UNA MEJORA NOTABLE Y LAS CONCENTRACIONES DE ELEMENTOS ESTAN DENTRO DE LOS RANGOS PERMITIDOS.

ALENTAR AL PERSONAL A SEGUIR APLICANDO LAS RECOMENDACIONES PROPORCIONADAS ANTERIORMENTE PARA SEGUIR OBTENIENDO TAN EXCELENTE RESULTADOS.

UNIDAD D-11-30

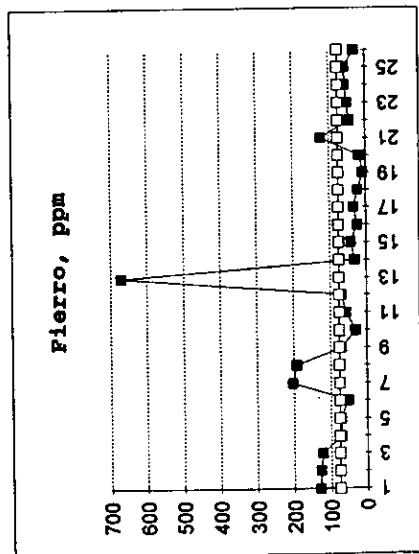
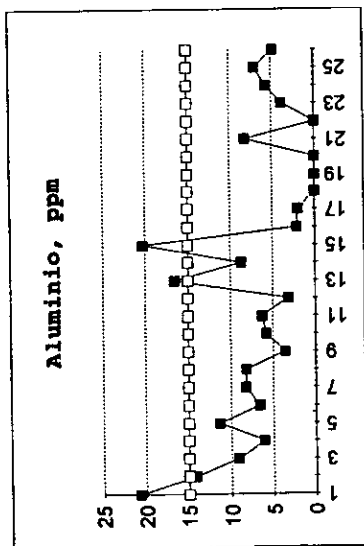
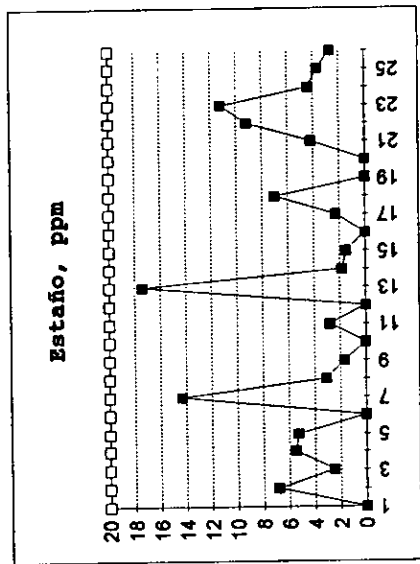
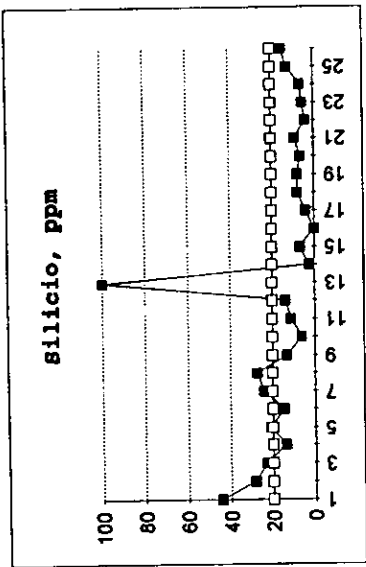
Consecutivo de Muestras	21	22	23	24	25	26
Identificación de la Muestra	97/0014	97/0154	97/0212	97/0331	97/0407	97/0453
Fecha del Cambio de Aceite	22/10/96	17/12/96	2/1/97	27/1/97	26/2/97	27/3/97
Horas de Servicio del Aceite	119	120	170	118	161	121
ELEMENTO	Rango Permitido					
ALUMINIO (Al), ppm	0 a 15	8.2	0.0	3.8	5.7	7.0
SILICIO (Si), ppm	0 a 20	8.9	3.8	5.3	6.4	12.3
FERRO (Fe), ppm	0 a 75	122.8	44.4	49.9	55.5	56.6
ESTANO (Sn), ppm	0 a 20	4.2	9.2	11.2	4.4	3.7
CROMO (Cr), ppm	0 a 10	14.4	3.5	7.4	9.2	10.9
COBRE (Cu), ppm	0 a 25	38.5	23.8	31.5	27.9	28.5
PLOMO (Pb), ppm	0 a 35	19.9	2.3	15.0	21.2	14.5
						8.3

CUATRO DE LAS SEIS MUESTRAS PRESENTAN CONCENTRACION ELEVADA DE COBRE. ADEMAS, LA MUESTRA 97/0014 ESTA ARRIBA DE CROMO Y FIERRO Y LA MUESTRA 97/0407 ARRIBA EN CROMO.

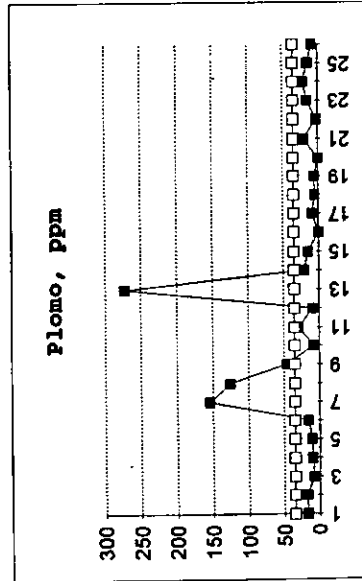
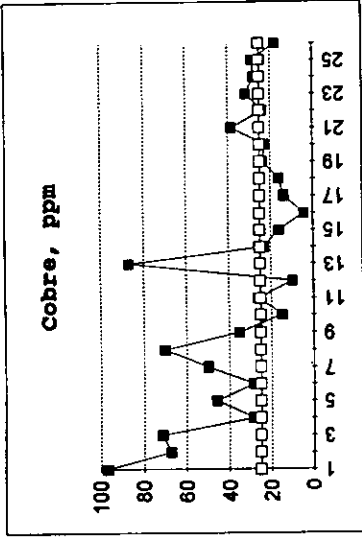
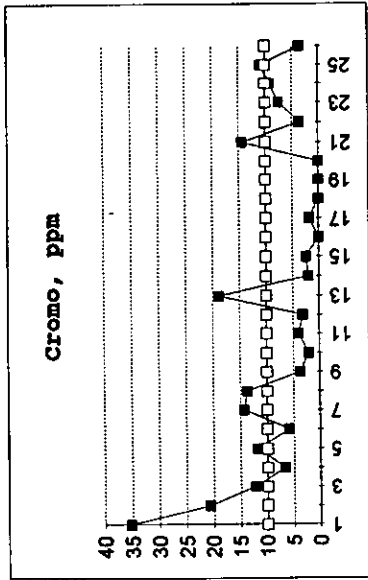
El contenido alto de hierro puede indicar desgaste en la bomba de aceite o partes del motor sueltas o mal ensambladas. En cuanto al cobre, el contenido alto se puede deber a desgaste de partes que contienen este elemento y/o a contaminación con mineral de cobre .
El contenido de cromo por lo general sube o baja junto con el contenido de hierro. Esto probablemente es un indicio de desgaste en las camisas de los pistones, ya que éstas contienen cromo y hierro.

SE DEBE PONER ATENCION A LAS SIGUIENTES RECOMENDACIONES:

1. No sobrecargar los equipos. Trabajar dentro de los rangos de operación especificados por el fabricante.
2. Verificar constantemente que el nivel de aceite lubricante sea el correcto.
3. Revisar que la presión del aceite sea la correcta. La presión baja del aceite podría ser un indicio de desgaste en la bomba de aceite y en consecuencia un contenido alto de hierro.
4. Una concentración elevada de hierro en el aceite usado también puede indicar que hay una parte suelta o mal ensamblada en la máquina. Estas pueden ser: camisas de cilindros, cigüeñal, válvulas y/o tren de engranes.
5. Inspeccionar y corregir (si es necesario), posible corrosión en la tubería del enfriador, en el núcleo del enfriador, en el núcleo del enfriador y/o en la tubería de aceite. Esta puede ser la causa de cobre elevado.
6. El cobre también puede provenir del desgaste de cojinetes, bielas, bujes y arandelas de empuje del cigüeñal.
7. Comprobar las condiciones de almacenamiento y manejo de los lubricantes (posible contaminación con mineral de cobre).



UNIDAD D-11-30



CLIENTE
AREA

COMPANÍA MINERA (Nota 1).
FUNDICION

PRODUCTO

ESSOLUBE XD-3 30 CD-II

EQUIPO
NOMBRE
MARCA
MODELO
No. DE UNIDAD

CARGADOR
CATERPILLAR
950 B
B-11-40

PARTE LUBRICADA

NOMBRE
MARCA
MODELO
CAPACIDAD DEL SISTEMA
FRECUENCIA DEL CAMBIO DE ACEITE
PUNTO DE MUESTREO
TIPO DE FILTRO

MOTOR DIESEL
CATERPILLAR
3304
30 litros
CADA 150 HORAS
CARTER
SECO

**Nota 1: No se escribió el nombre del cliente por si la información pudiera considerarse confidencial.
Los datos presentados en este trabajo son reales.**

UNIDAD B-11-40

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Consecutivo de Muestras	95/0459	95/0554	95/0681	95/0760	95/1764	95/1833	95/1981	96/0021	96/0161	96/0287	96/0464
Identificación de la Muestra	672/95	15/3/95	29/3/95	13/4/95	12/8/95	10/10/95	3/11/95	30/11/95	29/12/95	1/2/96	28/2/96
Fecha del Cambio de Aceite	212	131	148	180	151	148	142	149	147	151	157
Horas de Servicio del Aceite											
ELEMENTO	Rango										
	Permitido										
ALUMINIO (Al), ppm	0 a 15	0.0	0.0	0.0	12.7	4.7	2.3	2.6	0.0	2.2	1.7
SILICIO (Si), ppm	0 a 20	2.5	3.0	1.3	25.8	12.2	10.4	6.2	6.5	6.2	6.6
FERRO (Fe), ppm	0 a 70	9.4	6.3	8.0	109.1	29.7	21.6	19.7	13.2	14.8	14.9
ESTANO (Sn), ppm	0 a 15	0.0	0.0	0.0	3.7	0.0	0.0	7.1	0.0	0.0	0
CROMO (Cr), ppm	0 a 10	0.0	0.0	0.0	1.7	5.3	3.0	2.5	1.9	1.7	1.5
COBRE (Cu), ppm	0 a 20	4.2	4.7	6.0	9.0	55.1	30.5	19.7	15.2	10.9	11.4
PLOMO (Pb), ppm	0 a 30	2.1	4.4	0.0	2.3	13.5	2.2	0.0	2.6	6.0	2.4

LA MUESTRA 95/1764 PRESENTA CONCENTRACIONES ELEVADAS DE SILICIO, FIERRO Y COBRE. LA MUESTRA 95/1833 SOLO PRESENTA CONCENTRACION ELEVADA DE COBRE.

El alto contenido de silicio es un indicio de un inadecuado sistema de filtración de aire o bien a una deficiencia dentro del mismo. La entrada de aire limpio al motor depende de 3 factores:

1. Cantidad de polvo o impurezas en el aire.
2. Tamaño, tipo y diseño del sistema de filtración.
3. Mantenimiento.

El contenido alto contenido de fierro puede indicar desgaste en la bomba de aceite o partes del motor sueltas o mal ensambladas. En cuanto al cobre, el contenido alto se puede deber a desgaste de partes que contienen este elemento y/o a contaminación con mineral de cobre.

POR LO TANTO, RECOMENDAMOS LO SIGUIENTE:

1. Revisar el sistema de admisión de aire. Comprobar que el filtro es el recomendado por el fabricante, que está en condiciones aceptables e instalado correctamente. Sopletear el filtro de aire.
2. Revisar que las tuberías y conexiones que conducen el aire estén en buenas condiciones.
3. Detectar y corregir puntos de entrada de polvo al motor.
4. Verificar que las condiciones de almacenamiento y manejo de aceite lubricante sean las adecuadas (evitar la contaminación con agua, polvo, combustible, etc.).
5. No sobrecargar los equipos. Trabajar dentro de los rangos de operación especificados por el fabricante.
6. Verificar constantemente que el nivel de aceite lubricante sea el correcto.

7. Revisar que la presión del aceite sea la correcta. La presión baja del aceite podría ser un indicio de desgaste en la bomba de aceite y en consecuencia un contenido alto de hierro.
8. Una concentración elevada de hierro en el aceite usado también puede indicar que hay una parte suelta o mal ensamblada en la máquina. Estas pueden ser: camisas de cilindros, cigüeñal, válvulas y/o tren de engranes.
9. Inspeccionar y corregir (si es necesario), posible corrosión en la tubería del enfriador, en el núcleo del enfriador y/o en la tubería de aceite. Esta puede ser la causa de cobre elevado.
10. El cobre también puede provenir del desgaste de cojinetes, bielas, bujes y arandelas de empuje del cigüeñal.
11. Comprobar las condiciones de almacenamiento y manejo de los lubricantes (posible contaminación con mineral de cobre).

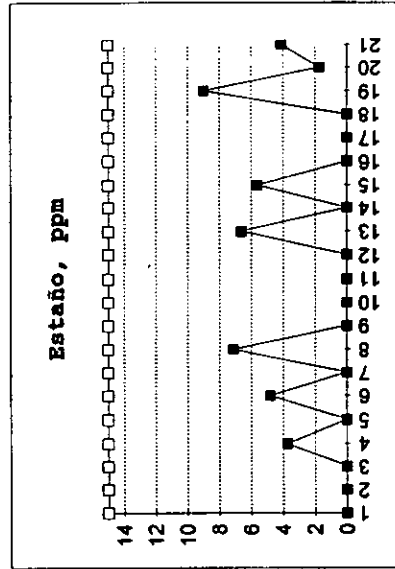
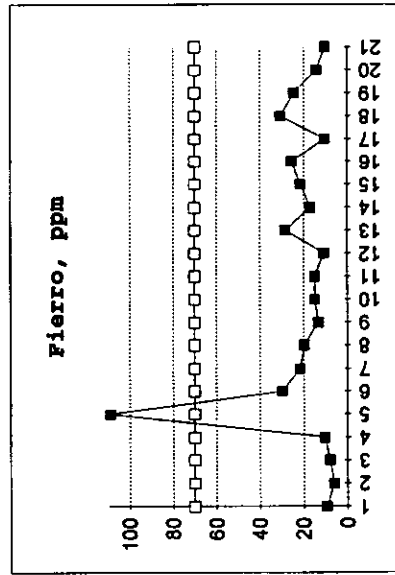
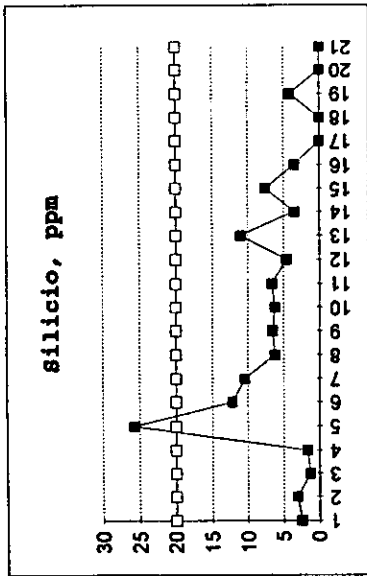
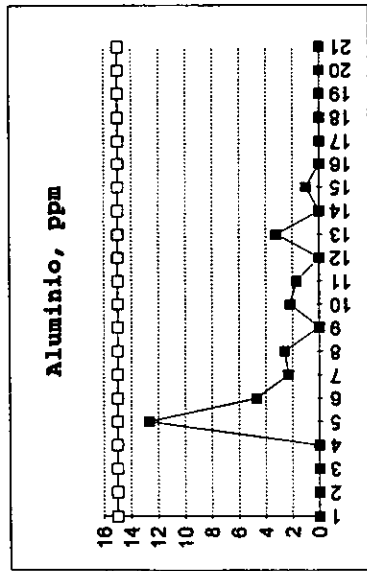
UNIDAD B-11-40

	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
Consecutivo de Muestras	96/0633	96/0705	96/0882	96/1057	96/1217	96/1359	96/1509	97/0149	97/0286	97/0327
Identificación de la Muestra										
Fecha del Cambio de Aceite	1/4/98	27/4/98	3/6/98	19/7/98	5/8/98	19/9/98	9/10/98	2/12/98	30/12/98	6/2/97
Horas de Servicio del Aceite	152	154	155	138	148	128	156	131	203	178
ELEMENTO	Rango									
	Permitido									
ALUMINIO (Al), ppm	0 a 15	0.0	3.2	0.0	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
SILICIO (Si), ppm	0 a 20	4.6	11.0	3.5	7.6	0.0	0.0	4.1	0.0	0.0
FIERRO (Fe), ppm	0 a 70	10.8	28.4	17.0	21.6	10.3	30.6	24.3	14.3	10.3
ESTANO (Sn), ppm	0 a 15	0.0	6.6	0.0	5.6	0.0	0.0	9.0	1.7	4.1
CROMO (Cr), ppm	0 a 10	0.0	2.3	1.8	3.5	1.7	1.9	0.0	0.0	0.0
COBRE (Cu), ppm	0 a 20	13.0	16.3	8.1	13.8	14.2	11.2	24.8	6.8	4.8
PLOMO (Pb), ppm	0 a 30	0.0	2.3	3.5	1.8	1.7	8.7	1.6	2.5	7.5

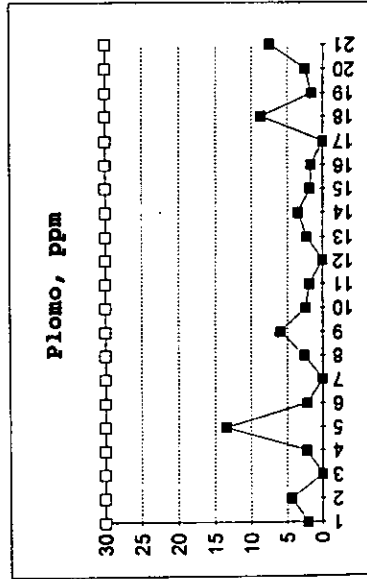
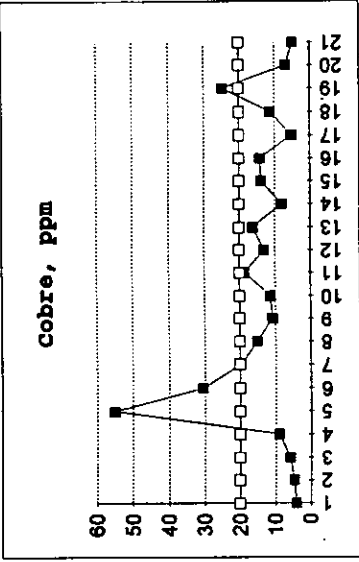
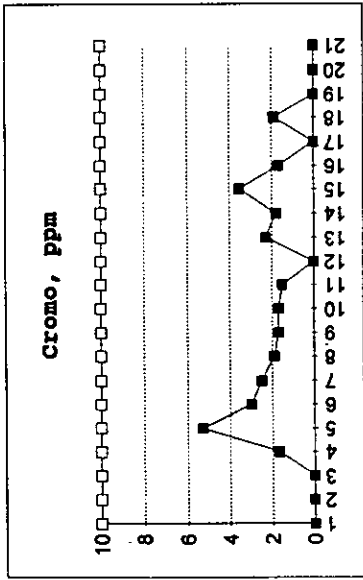
LAS MUESTRAS DE ACEITE USADO PRESENTAN RESULTADOS DENTRO DE LOS RANGOS PERMITIDOS.

LA UNICA RECOMENDACION ES CONTINUAR TRABAJANDO TAN BIEN COMO HASTA AHORA.

UNIDAD B-11-40



UNIDAD B-11-40



Capítulo VI Conclusiones

Al revisar los resultados de los análisis de aceites usados practicados a dos compañías mineras podemos notar lo siguiente: en el caso de aquella que tenemos los datos del área de Fundición, podemos observar que existen tendencias descendentes en el contenido de los metales de desgaste, particularmente en aluminio, silicio, fierro, cromo y cobre; en cuanto a la del área de Mina, se puede observar no se tienen tendencias hacia la disminución del desgaste (incluso es ascendente en el caso del cobre), sin embargo se reacciona cuando las concentraciones sobrepasan los límites permisibles.

Este es un claro indicio de la efectividad de las recomendaciones hechas a estos clientes de Esso México y de la importancia que reviste el implementar programas de monitoreo continuo de aceites usados, ya que se alarga la vida de las máquinas.

Obviamente el ahorro económico que obtienen los clientes al aplicar estos programas en forma conjunta con las compañías lubricanteras, es un punto atractivo al momento de seleccionar al proveedor de los aceites lubricantes que necesitan los equipos utilizados en la industria hoy en día.

Sin embargo, para obtener mejores resultados (sobre todo cuando se arranca un programa de monitoreo continuo de aceites usados), es necesario enfocar los esfuerzos a la capacitación de los operadores de las máquinas en cuanto a lubricación, a motivarlos a aplicar las recomendaciones hechas por su proveedor de aceites lubricantes y a dar seguimiento a los programas de mantenimiento preventivo. Normalmente las compañías lubricanteras desarrollan y presentan seminarios en las plantas de sus clientes para cubrir este punto.

Es también importante que los clientes manden sus muestras de aceite usado en cuanto las tengan y no se esperen a reunir varias, ya que de esta manera tardan más en reaccionar para solucionar los problemas que presenten sus máquinas. Así mismo, las compañías de aceites lubricantes deben hacer esfuerzos para analizar los aceites lubricantes usados de manera rápida.

Para alcanzar el éxito se debe establecer un lazo muy fuerte entre el proveedor de aceite lubricante y su cliente de tal manera que exista un compromiso real y una comunicación efectiva.

En base a los resultados obtenidos, podemos concluir que la Espectrometría de Emisión Atómica por ICP es una técnica muy útil para el análisis de metales de desgaste de aceites usados y su aplicación va en aumento en México. Esto se debe a que se obtienen resultados confiables y de manera bastante rápida.

Aún cuando los espectrómetros de ICP son bastante caros, las compañías lubricanteras los adquieren para poder brindar un mejor servicio a sus clientes y mantenerse dentro de su preferencia. De esta manera buscan abrirse paso dentro de un mercado cada vez más competitivo.

Glosario

A continuación se presenta un glosario de la terminología común para ICP-AES, el cual es útil para comunicarnos más fácilmente al tratar sobre esta técnica:

ALTURA DE LA VISTA DEL PLASMA.- Es la distancia vertical de la bobina de radiofrecuencia al punto en el cual se ve la emisión.

ANTORCHA.- Es un ensamble que comprende tres tubos concéntricos localizados en medio de la bobina de inducción. El plasma se forma en la parte superior de este ensamble.

BOBINA.- Es un tubo de cobre de 1/8 de pulgada enrollado y en el cual se sostiene el plasma. Por su interior circula agua de enfriamiento.

BOBINA TESLA.- Es un dispositivo electrostático que proporciona los electrones libres para iniciar la ionización del argón.

CONCENTRACION EQUIVALENTE DE FONDO (BEC).- Es la concentración del analito, expresada en mg/L, que da una emisión igual a la emisión de fondo del plasma en la longitud de onda seleccionada.

CONCENTRACION EQUIVALENTE DE INTERFERENCIA (IEC).- Es la concentración aparente del analito y que en realidad corresponde a la concentración de un interferente, a la longitud de onda del analito.

EFFECTOS DE MEMORIA.- Son los efectos observados en el análisis de una muestra cuyos resultados se ven alterados por la contaminación con muestras previas.

ESTANDAR INTERNO.- Es un elemento que se adiciona en la misma concentración a los estándares, muestras y blanco.

ESTANDARIZACION INTERNA.- Es un método mediante el cual se relacionan las intensidades del estándar interno en estándares y muestras para compensar las interferencias de matriz.

FLUJO DE ARGON AUXILIAR.- Es el flujo de argón que se usa para elevar la descarga del plasma arriba de la parte superior del tubo de gas auxiliar.

FLUJO DE ARGON DEL NEBULIZADOR.- Es el flujo de argón que pasa a través del nebulizador.

FLUJO DE ARGON DEL PLASMA.- Es el flujo tangencial de argón, el cual se introduce dentro del ensamble de la antorcha, entre los tubos de cuarzo de enmedio y exterior.

FONDO COMPLEJO.- Es un tipo complicado de emisión de fondo de interferencia del ICP, donde la intensidad de fondo se eleva cerca de la línea analítica.

FONDO CON PENDIENTE.- Es un tipo de emisión de fondo de interferencia del ICP, donde la intensidad de fondo tiene una pendiente positiva o negativa cerca de la línea analítica.

FONDO SIMPLE.- Es el tipo más simple de emisión de fondo de interferencia del ICP, y se caracteriza por tener una intensidad constante en toda la región de la línea analítica.

IGUALACION DE MATRIZ.- Es un método efectivo para minimizar las interferencias matriciales que consiste de igualar la composición química de estándares, blanco y muestras.

LOCALIZACION DEL PICO.- Es la habilidad del espectrómetro para determinar exactamente la posición del pico analítico antes de empezar a obtener las mediciones en este pico.

INTENSIDAD DE LA EMISION.- Es la intensidad de la luz emitida por un elemento a una longitud de onda particular.

INTERFERENCIA.- Es un efecto especial que provoca que se obtenga un resultado erróneo. En ICP-AES existen las interferencias de matriz y las espectrales de fondo.

INTERFERENCIAS DE FONDO.- Son las interferencias más comunes en emisión de ICP es debida a la presencia de cierto número de líneas de emisión intensas que aparecen debido a las altas temperaturas del plasma.

INTERFERENCIAS DE MATRIZ.- Son las aquellas causadas por las diferencias de tensión superficial, viscosidad o sólidos disueltos entre las muestras y los estándares, lo cual afecta a la eficiencia en el transporte de la muestra hacia el plasma.

LIMITE DE DETECCION.- Es la concentración de un elemento que produce una relación de señal a ruido de 2.

NEBULIZACION.- Es una técnica usada para reducir una solución a un aerosol fino.

PLASMA.- Un plasma es un gas que contiene aproximadamente igual número de iones positivos y electrones, se caracteriza por ser un buen conductor de electricidad y es afectado por un campo magnético.

PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE.- Es un plasma que es mantenido por la interacción de un campo oscilatorio de radiofrecuencia y un gas ionizado y alcanza

temperaturas muy altas (10000 °K). La muestra experimenta dentro del plasma temperaturas de 5500 a 8000 °K.

PLUMA.- Es la región más alta del plasma donde las temperaturas disminuyen, el aire entra al plasma y donde la emisión espectral se debe a átomos libres y algunas especies moleculares.

POTENCIA DE RF DELANTERA.- Es el nivel de potencia de radiofrecuencia aplicada a la bobina de la antorcha. También se conoce como potencia incidente.

POTENCIA DE RF REFLEJADA.- Es el nivel de potencia de radiofrecuencia que se refleja de la bobina.

PURGA.- Es la técnica que consiste en hacer pasar argón o nitrógeno a través del camino óptico para remover el oxígeno, el cual atenúa las señales de emisión a longitudes de onda inferiores a 190 nm.

REGION DE INDUCCION.- Es una sección del plasma donde el argón es altamente ionizado y donde se efectúa la mayor transferencia de energía de la bobina. Es una región de poca utilidad analítica debido a su fondo muy intenso.

TIEMPO DE RESIDENCIA.- Es el tiempo que permanece una especie elemental en el plasma.

TRANSICION ATOMICA.- Es una línea espectral observada en el ICP que se origina de un átomo neutro.

TRANSICION IONICA.- Es una línea espectral observada en el ICP que se origina de formas ionizadas de los elementos.

TRASLAPE ESPECTRAL DIRECTO.- Es un tipo de emisión de fondo de interferencia del ICP donde coinciden dos líneas espectrales.

ZONA ANALITICA NORMAL (NAZ).- Es la región del plasma con mayor utilidad analítica y que está localizada arriba de la región IRZ y donde las temperaturas son más altas y donde la emisión espectral se debe principalmente a los iones de la mayoría de los elementos.

ZONA DE PRECALENTAMIENTO.- Es la zona más baja del canal principal del plasma.

ZONA DE RADIACION INICIAL.- Es la segunda zona que se distingue en el canal central del plasma y donde se emiten los átomos analíticos.

Bibliografia

A Corrosion Resistant Sample Introduction System for ICP Emission Spectroscopy.
Gordon F. Wallace, Vladimir V. Pirc and Richard D. Ediger. ICP Application Study # 16.
Perkin-Elmer Co.. 1982.

A Glossary for Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy.
Anne C. Cerino. ICP Bulletin # 2. Perkin-Elmer Co.

Analytical Chemistry.
Gary D. Christian. John Wiley & Sons. 4th. ed., 1986.

Analytical Methods for the Liberty Spectrometer System.
K. Brodie, P. Liberatone, T. Nham, B. Sturman, M. Selby, F. Finotello, G. Tyler, J. Willis.
1991 Varian Australia Pty. Ltd.

Annual Book of ASTM Standards, Section 5 Petroleum Products, Lubricants and Fossil Fuels, Volumens 05.01, 05.02 and 05.03. 1996.

Atomic Absortion Spectrophotometry for the Analysis of Wear Metals in Oil Samples.
Trevor McKenzie. Varian Tachtron Pty. Ltd. 1981.

Data Acquisition in a Sequential Scanning ICP.
Peter Barrett, Chester G. Fisher, III and Thomas W. Barnard. ICP Application Study # 14. Perkin-Elmer Co. 1982.

Esso CCA Technical Products Course.
Alfredo Iglesias and Jerry Reynolds. Esso Caribbean and Central America, Exxon.
1996.

ICP or AA? A Guide to the Selection of the Optimum Technique.
T. J. Hanson and R. D. Ediger. Perkin Elmer Co. 1980.

Instrumental Analysis.

H. H. Bauer, Gary D. Christian & James E. O'Reilly. Allyn and Bacon, Inc. 1978 Boston, U.S.A.

Introducing Atomic Absorption Analysis.

P. A. Bennet and E. Rothery. Varian Techtron Pty Ltd., Mulgrave, Australia. 1st. ed. 1983.

Introduction to Instrumental Analysis.

Robert D. Braun. McGraw-Hill Book Company U.S.A., 1987.

Oil Analysis for Wear Metals. ICP Applications, Number 1. GBC Scientific Equipment Ltd.

Optimization of ICP Background Correction Parameters.

R. D. Ediger and F. J. Fernandez. ICP Application Study # 6. Perkin-Elmer Co. 1979.

Principles and Practice of Analytical Chemistry.

F. W. Fifield and D. Kealey. Blackie. Glasgow and London, 3th ed., 1990.

Química Analítica Moderna.

W. F. Pickering. Ed. Reverté, S.A. 1976.

Some Factors Affecting the Performance of an ICP Sample Introduction System.

Gordon F. Wallace. Perkin-Elmer Co. Vol 4, # 5, 1983.

The Selection of Optimum ICP Instrumental Parameters.

R. D. Ediger, W. Stelzer, T. J. Hanson and A. R. Knott. Application Study # 8. Perkin-Elmer Co. 1980.

The Use of Organic Solvents for ICP Analyses.

Ewa Pruszkowska and Peter Barrett. ICP Application Study # 22. Perkin-Elmer Co. 1983.

Vogel's Quantitative Chemical Analysis.

G. H. Jeffery, J. Bassett, J. Mendham & R. C. Denney. Longman Scientific & Technical, Essex U. K. 5th. ed., 1989.