

209.



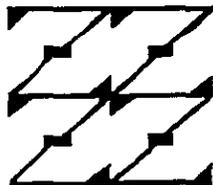
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
ZARAGOZA

DESARROLLO Y VALIDACION DE UN METODO POR
EMULSION PARA EL ANALISIS DE MAGNESIO
EN ACEITES LUBRICANTES POR
ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA
EN FLAMA (FAAS)

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
QUIMICO FARMACEUTICO BIOLOGO
P R E S E N T A :
MANUEL GARCIA GARCIA



LO HUMANO EJE
DE NUESTRA REFLEXION

MEXICO, D: F.

NOVIEMBRE 1998

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

267399



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

SINODALES

PRESIDENTE	Q.F.B. FELIPE A. PEREZ VEGA
VOCAL	Q. LOURDES A. CASTILLO GRANADA
SECRETARIO	Q. FRANCISCO SILVA FLORES
SUPLENTE	BIOL. MARICELA ARTEAGA MEJIA
SUPLENTE	Q.F.B. ANTONIO HERNANDEZ CARDOSO

Lugar de desarrollo del trabajo experimental de la tesis:

Laboratorio de aplicaciones de Varian S.A.

DEDICATORIAS

A Dios

Por que a pesar de no verlo y conocerlo, siempre ha estado junto a mi.

A mi madre: Bertha García

De quien he mamado el amor y el valor que me han llevado hasta este punto, la fortaleza para continuar a pesar de los obstáculos y el orgullo de levantarme con nuevas fuerzas cuando he tropezado en la vida.

A mi padre: Abel García

Quien me ha mostrado el verdadero significado de la educación, la responsabilidad y el trabajo.

A mi esposa: Citlalli

Por que en ella he encontrado incondicionalmente: amor, lealtad, apoyo y compañía.

A mi hijo: Oscar

Quien a pesar de su corta edad me ha enseñado que hay cosas en la vida que deben realizarse sin detenerse a pensar en la necesidad de hacerlas y la culminación de este trabajo es tan solo un ejemplo de ello.

A mis hermanos: **Laura, Gustavo y Guadalupe**

Por su cariño, apoyo, lealtad y por los grandes y gratos momentos que hemos pasado juntos.

A mis asesores: **Ing. Manuel Navarrete y Q. Lourdes Castillo**

Por su gran experiencia y comprensión.

A mis compañeros de Varian, S.A.: **Gelasio Pérez y Francisco Avila**

Por su gran apoyo.

A mis familiares: **Directos y políticos**

Por su cariño y entusiasmo.

INDICE

I. Introducción	1
II. Fundamentación	3
A. Métodos analíticos	3
B. Validación de métodos analíticos	6
1. Definiciones	6
2. Parámetros de evaluación	6
3. Determinaciones	8
4. Criterios de selección	13
C. Aceites lubricantes	15
1. Descripción	15
2. Aditivos	16
a. Antioxidantes	16
b. Antiabrasivos	17
c. Detergentes y dispersantes	17
d. Anticorrosivos	18
e. De acarreo	18
f. Emulsificantes y antiespumantes	19
D. Emulsiones	20
1. Definición	20
2. Tipos de emulsiones	21

3. Floculación y coalescencia	22
4. Agentes emulsionantes	23
a. Propiedades	23
b. Clasificación	24
c. Selección	30
d. Concentración	32
5. Preparación	33
E. Absorción atómica	34
1. Definición	34
2. Historia	34
3. Principio	35
4. Ley de Lambert-Beer	36
5. Instrumentación	38
6. Interferencias	44
III. Planteamiento del problema	46
IV. Objetivos	48
A. Generales	48
B. Particulares	48
V. Hipótesis	49
VI. Procedimiento	50
A. Material	50
B. Reactivos y soluciones	50

C. Instrumentación y equipo	51
D. Método	52
1. Desarrollo de la emulsión aceite/agua	52
2. Preparación de la emulsión	54
3. Condiciones de operación del instrumento	55
4. Linealidad del sistema	56
5. Precisión del sistema	57
6. Linealidad del método	58
7. Exactitud y repetibilidad	59
8. Reproducibilidad	60
VII. Resultados	62
A. Desarrollo de la emulsión aceite/agua	62
1. Evaluación de emulsionante NF 800	62
2. Evaluación de emulsionante NF 600	63
3. Evaluación de emulsionante CRISANOL 1107	64
B. Linealidad del sistema	65
1. Coeficiente de correlación	65
2. Coeficiente de determinación	66
3. Coeficiente de variación	66
C. Precisión del sistema	68
1. Coeficiente de variación	68
D. Linealidad del método	69

1. Pendiente	69
2. Ordenada al origen	70
3. Coeficiente de determinación	70
4. Porcentaje de recobro	71
5. Coeficiente de variación	71
E. Exactitud y repetibilidad	73
1. Porcentaje de recobro	73
2. Coeficiente de variación	73
F. Reproducibilidad	75
1. Análisis de varianza	75
VIII. Discusión de resultados	79
IX. Conclusiones	81
X. Anexos	82
XI. Bibliografía.....	86

I. INTRODUCCION

En un laboratorio, el método analítico es el medio por el cual el supervisor informa al operador del procedimiento utilizado para desarrollar un análisis. En muchos laboratorios los métodos usados no están escritos y si lo están es en tarjetas, hojas de papel sueltas o escritas a mano en libretas. Los nuevos analistas son simplemente entrenados por personal experimentado haciendo referencia a una copia del método escrito. Si los métodos no están debidamente escritos y disponibles al operador, el peligro en este tipo de trabajo es muy obvio y la posibilidad de variaciones en los resultados esta siempre presente. No contar con la validación de métodos analíticos o con modificaciones a los ya existentes mediante una serie de pruebas para evaluar su capacidad, con el objetivo de aumentar la productividad puede provocar perdida de exactitud y/o precisión (1).

Debido a la importancia que tiene un método analítico, este debe regirse bajo tres grandes principios:

1. Los métodos usados en el laboratorios deben estar debidamente escritos en un manual de métodos y disponibles a los operadores en todo momento.
2. Deben ser evaluados, documentados y validados comprobando su capacidad y alcance de acuerdo al objetivo para el cual fue creado.
3. Deben ser debidamente archivados y autorizados para su uso por el supervisor.

En este trabajo se presenta el desarrollo y la validación de un método de rutina utilizado en laboratorio de aplicaciones de Varian S.A. de México, para el análisis de Magnesio en aceites lubricantes utilizando una emulsión aceite/agua como matriz. Su aplicación esta orientada a la disminución del costo de análisis de metales en petróleo y sus derivados respecto a los métodos tradicionalmente utilizados. La validación nos da como resultado que el método es lineal, exacto, repetible y reproducible dentro de un intervalo de recobro del 95 al 105 %, una desviación estándar relativa menor al 5 % y un coeficiente de correlación > 0.98 . De esta forma el método cumple con las especificaciones para las cuales fue creado quedando garantizada su adecuada funcionalidad para su uso como método de rutina y sirviendo de soporte al análisis de otros elementos afines mediante la técnica de AA.

II. FUNDAMENTACION

A. Métodos Analíticos

El desarrollo de un método debe considerar el nivel de concentración del analito a ser determinado el cual debe estar contenido dentro de una matriz apropiada, la disponibilidad de instrumentos y equipo, rapidez con la cual son requeridos los resultados, costo, conveniencia, seguridad, exactitud y precisión.

Existen en general cuatro fuentes de métodos analíticos:

Métodos estándar

Métodos oficiales

Métodos de literatura

Métodos desarrollados en laboratorio

Métodos estándar. Por mucho, los mejores métodos disponibles en literatura analítica son los desarrollados por organizaciones de estandarización tal como la *American Society for Testing and Materials (ASTM)* y la *Association of Official Analytical Chemists (AOAC)*. Una de las mayores razones de la existencia de estas organizaciones es el desarrollo de métodos de prueba para evaluar la exactitud y la precisión. Estos métodos están sujetos a una intensa investigación por muchos laboratorios independientes antes de ser aprobados al estatus de "estándar" y por lo tanto son usualmente los mejores que puede haber.

Existen varias organizaciones de estandarización de métodos en todo el mundo, muchas de ellas los distribuyen en libros que son internacionalmente reconocidos y utilizados para

análisis en particular o una matriz específica. Siempre que sea posible estos métodos deben ser utilizados debido a que son ampliamente probados, mundialmente aceptados y son asociados con un respaldo de conocimientos de exactitud, precisión, interferencias, etc. Por lo general no requieren de validación a menos que se hagan modificaciones o sean aplicados a matrices diferentes para la que fue desarrollado.

Métodos Oficiales. El termino “método oficial” puede ser aplicado a los métodos impuestos por organizaciones gubernamentales tal como la *Environmental Protection Agency* (EPA) o la *National Institute of Occupational Safety and Health* (NIOSH) en USA y La Comisión Nacional de Normas Oficiales Mexicanas (NOM) en México para cumplir con las regulaciones establecidas por el propio gobierno. Debido a la importancia y cuidado de escrutinio de corporaciones y otras organizaciones que serán reguladas, estos métodos son por lo general ampliamente validados antes de ser liberados para su uso.

Métodos de Literatura. La literatura en química analítica es muy extensa, no solo existen *journals* de química en general tal como la *Analytical Chemistry* y el *Journal of the AOAC*, sino también los especializados en áreas como la alimenticia, farmacéutica, plásticos, metales, papelera, etc., los cuales publican métodos analíticos. La literatura proveniente de patentes y fabricantes de instrumentos son también fuentes de métodos analíticos.

Cualquier método analítico extraído de la literatura debe ser utilizado con precaución. Los autores del artículo original pocas veces establecen las desviaciones sobre su uso, conveniencia, exactitud y precisión, por lo tanto deberá realizarse un completo estudio de validación.

Métodos desarrollados en laboratorio. Las mismas precauciones expresadas en el apartado anterior deben ser aplicadas a los métodos desarrollados en laboratorio. No importa que tan simple o actualizado sea, deberá ser ampliamente validado antes de autorizarse para su uso en el análisis de muestras (1).

B. Validación de métodos analíticos.

Una parte integral del desarrollo de un método analítico es la validación del mismo, es decir, el método debe probarse para determinar su efectividad.

El término "validación" ha sido usado en la literatura con muy diferentes ideas. Un estudio de validación es una serie de experimentos para establecer la capacidad analítica de un método y generalmente incluye una evaluación de la precisión, linealidad, exactitud y especificidad proporcionando una medida del comportamiento del método (2).

1. Definición.

La validación de un método puede definirse como el proceso por el cual queda establecido, por estudios de laboratorio, que la capacidad del método satisface los requisitos para las aplicaciones analíticas deseadas. La capacidad se expresa, en este caso, en términos de parámetros analíticos.

El proceso de validación de un método en particular está basado en principios científicos adecuados y ha sido optimizado para propósitos prácticos de medición (2).

2. Parámetros de evaluación

Linealidad. La Linealidad de un sistema o método analítico es su habilidad para asegurar que los resultados, los cuales pueden ser obtenidos directamente o por medio de una

transformación matemática bien definida, son proporcionales a la concentración de la sustancia de interés (analito) dentro de un intervalo determinado.

Exactitud. La exactitud de un método analítico es la concordancia entre un valor obtenido experimentalmente y un valor de referencia. Se expresa como el porcentaje de recobro obtenido del análisis de muestras a las que se les han adicionado cantidades conocidas del analito.

Precisión. La precisión de un método analítico es el grado de concordancia entre resultados individuales cuando el procedimiento se aplica repetidamente a diferentes muestreos de una muestra homogénea del producto. Usualmente se expresa en términos de desviación estándar o del coeficiente de variación.

La precisión es una medida del grado de reproducibilidad y/o repetibilidad del método bajo las condiciones normales de operación.

a. **Repetibilidad.** Es la precisión del método expresada como la concordancia obtenida entre determinaciones independientes realizadas bajo las mismas condiciones (Analista, tiempo, instrumento, laboratorio, etc.).

b. **Reproducibilidad.** Es la precisión de un método expresada como la concordancia entre determinaciones independientes realizadas bajo condiciones diferentes (Diferentes analistas, en diferentes días, diferentes laboratorios y/o diferentes instrumentos, etc.).

Especificidad. Es la habilidad de un método analítico para obtener respuesta debida únicamente a la sustancia de interés y no a otros componentes de la muestra.

Estabilidad de la muestra. Es la propiedad de una muestra preparada para su cuantificación, de conservar su integridad fisicoquímica y la concentración de la sustancia de interés, después de almacenarse durante un tiempo determinado bajo condiciones específicas (2).

3. Determinaciones

Linealidad del sistema.

Se determina construyendo una curva de calibración (Concentración vs. respuesta medida) utilizando cuando menos 5 diluciones preparadas a partir de una misma solución patrón y haciendo análisis cuando menos por duplicado para cada dilución.

Criterio de aceptación:

$$CV \leq 1.5 \%$$

$$r \geq 0.99$$

$$r^2 \geq 0.98$$

Precisión del sistema.

Se determina por el análisis sextuplicado de una misma solución estándar correspondiente al 100% establecido en la Linealidad del sistema.

Criterio de aceptación:

$$CV \leq 1.5 \%$$

Linealidad del método.

Se determina a partir de muestras adicionadas (placebos cargados) de cuando menos tres diferentes cantidades de la sustancia de interés, cada uno de manera independiente, haciendo los análisis por triplicado.

La amplitud del estudio dependerá del uso y aplicaciones del método, (Control de calidad, estudios de estabilidad, etc.) y deberá llevarse a cabo por un mismo analista en las mismas condiciones de operación.

Criterio de aceptación:

Cantidad adicionada vs. cantidad recuperada:

$$m = 1, b = 0, r^2 \geq 0.98$$

Los porcentajes recuperados y los CV a cada nivel y los globales de todo el intervalo de la linealidad deben estar de acuerdo a la tabla siguiente.

Método	Porcentajes de recobro	CV
Cromatográficos	98 - 102 %	≤ 2 %
Titrimétricos	98 - 102 %	≤ 2 %
Químicos y espectrofotométricos	97 - 103 %	≤ 3 %
Microbiológicos	95 - 105 %	≤ 5 %

Tabla 1. Promedios de recobro (%R) y coeficientes de variación (CV) para diferentes métodos analíticos (2).

Exactitud y repetibilidad al 100 %.

Se determina, de cuando menos, 6 muestras adicionadas de manera independiente con la cantidad necesaria de la sustancia de interés para obtener la concentración del 100 %, utilizando el método propuesto, haciendo el análisis en las mismas condiciones de operación y por el mismo analista.

Criterio de aceptación:

El porcentaje recuperado (%R) y el coeficiente de variación (CV) deberán de estar dentro de los límites establecidos en la tabla 1.

Precisión (Reproducibilidad).

Se determina a partir de una muestra homogénea del producto cercana al 100 % de la concentración teórica, analizada cuando menos por dos analistas, en dos días diferentes y por triplicado.

Criterio de aceptación:

El coeficiente de variación total debe cumplir con los siguientes criterios establecidos en la siguiente tabla:

Método	CV
Cromatográficos	$\leq 2\%$
Químicos y espectrofotométricos	$\leq 3\%$
Microbiológicos	$\leq 5\%$

Tabla 2. Límites de aceptación de CV para diferentes métodos analíticos (2)

Dependiendo de la naturaleza de la muestra, el CV puede incrementarse, además, se pueden establecer fuente(s) de variación del método lo cual no constituye un requisito mínimo dentro de la validación.

Especificidad para métodos de control de calidad.

Con el método propuesto se analizan placebos del producto e identifica la respuesta de la sustancia de interés, excipientes y de otras sustancias presentes.

Criterio de aceptación:

Confirmar que el método desarrollado es capaz de cuantificar la sustancia de interés sin que exista interferencia de otras sustancias presentes

Estabilidad de la muestra analítica.

Se determina mediante la comparación de los resultados de los análisis iniciales de tres muestras con los obtenidos de las mismas muestras después de permanecer por un tiempo determinado en diferentes condiciones.

Almacenar las muestras analizadas bajo distintas condiciones (p.e. Temperatura ambiente, refrigeración, protegidas de la luz, etc.), durante un tiempo preestablecido por el analista dependiendo de las propiedades fisicoquímica de la sustancia. Reanalizarlas bajo las mismas condiciones de operación, utilizando una solución de referencia recientemente preparada para cada tiempo, de acuerdo a lo establecido en el método analítico. La determinación debe ser efectuada por un mismo analista (2).

Criterio de aceptación:

La muestra es estable si el intervalo de confianza al 95 % para la diferencia de la media de la muestra con respecto a la media del análisis inicial incluye el valor de cero y/o la magnitud del efecto no exceda los porcentajes expresados en la siguiente tabla.

Método	Porcentaje
Cromatográficos	≤ 2 %
Titrimétricos	≤ 2 %
Químicos y espectrofotométricos	≤ 3 %
Microbiológicos	≤ 5 %

Tabla 3. Porcentajes de aceptación para diferentes métodos analíticos (2).

4. Criterios de selección

Los métodos estándar y oficiales generalmente necesitan sólo un mínimo de trabajo de validación para ser autorizados. Los primeros no son “estándar” hasta después de haber sido evaluados mediante un extenso trabajo de validación, los segundos son usados siempre que se haya realizado una validación por parte del laboratorio, la cual puede ser opcional.

Los métodos adoptados de literatura, los desarrollados en laboratorio o cuando se realicen grandes modificaciones a un método ya existente, deben ser validados antes de ser autorizados como métodos de rutina.

Los estudios de validación deben ser realizados por un analista experimentado para evitar errores debido a la inexperiencia o su proceso de aprendizaje. El propósito de la validación es evaluar los errores y posibles desviaciones del propio método.

En la aplicación de los criterios de evaluación de un método analítico prevalecerá ante todo la experiencia y el criterio de la persona que lleve a cabo la validación (1, 2).

Los parámetros a evaluar dependen de la aplicación que se dará al método analítico y se encuentran resumidos en la tabla siguiente.

Parámetro	Control de calidad	Indicadores de estabilidad			Revalidación del método	
		Baja Concentración	Alta Concentración	Biodisponibilidad	S/Cambio de Condición	C/Cambio de Condición
Linealidad y precisión del sistema	X	X	X	X	X	X
Límite de detección		X		X		
Límite de cuantificación		X		X		
Exactitud y repetibilidad al 100%	X	X	X	X	X	X
Linealidad del método	X	X	X	X	X	X
Precisión (Reproducibilidad)	X	X	X	X		X
Especificidad (Control de calidad)	X	X	X	X	X	X
Especificidad (Estabilidad)		X	X			
Tolerancia del sistema		X	X	X		X
Estabilidad de la muestra	X	X	X	X		

Tabla 4. Parámetros de evaluación dependiendo de la aplicación del método (2)

C. Aceites Lubricantes

1. Descripción

Los aceites lubricantes consisten de un agente aceitoso (líquido lubricante) y aditivos. Los líquidos disponibles para uso como lubricantes pueden ser divididos en tres tipos:

Aceites vegetales y animales

Aceites minerales

Aceites sintéticos.

Los aceites vegetales y animales fueron ampliamente utilizados siendo después sustituidos por los minerales y los sintéticos.

En los aceites minerales están presentes tres tipos de hidrocarburos: a) Alquil cicloparafinas (naftenos), que usualmente tienen 5 ó 6 anillos o combinaciones de estos en su estructura policíclica; b) alquilaromáticos, que contiene uno o más anillos condensados en la molécula y, c) cicloparafinas aromáticas, con sustituyentes alquil sobre ambos tipos de anillos.

Los líquidos lubricantes sintéticos son silicones, poliglicoles, ésteres, hidrocarburos halogenados (Cl y F), polifenil ésteres, polialquenos y alquilaromáticos (3).

2. Aditivos

Los aditivos son materiales auxiliares adicionados a los líquidos lubricantes para mejorar sus propiedades, dependiendo de los requerimientos específicos a la función del aceite.

El uso de aditivos que contienen metales en aceites lubricantes pueden ser divididos en: antioxidantes, detergentes y dispersantes, inhibidores de corrosión, de acarreo, emulsificantes y antiespumantes (3).

a. Antioxidantes

El aspecto más importante de la lubricación es el grado de reacción con el oxígeno atmosférico bajo condiciones específicas, formando ácidos orgánicos corrosivos, material resinoso insoluble, además de aumento en la viscosidad impartiendo deficiencia a la lubricación.

Existen dos tipos de aditivos antioxidantes: los que operan a temperaturas hasta de 150 °C llamados rompedores de cadenas y los que operan a mayores temperaturas.

Algunos compuestos organometálicos son utilizados como antioxidantes en los rompedores de cadenas junto con fenoles, aminas aromáticas y aminofenoles.

Para aceites sintéticos como polifenil éteres y ésteres aromáticos, se utilizan acetatos de algunos metales de transición como Ti, Mn, Fe, Co y Ni.

Para silicones, son utilizados algunos derivados de ferroseno, tricarbonil ciclopentadienil manganeso, dietilauratos de cerio o estaño y algunos derivados de selenio

En aceites para cigüeñales, motores e industriales se utilizan los dialquil, diaril, o alquilaril ditiolfosfatos (DDP) de algunos metales como Zn, Ca, Ba, Ni, Sb, Bi, Cd, Fe, Pb y Ag, que son los más populares. En los aceites para maquinaria se utilizan los dialquil ditiocarbamatos de Zn, Cd, Pb, Ni, Ba o Mg (3).

b. Antiabrasivos

Los antiabrasivos evitan la degradación de los aceites lubricantes provocada por la presencia de sólidos provenientes de diversas fuentes durante su uso (desgaste abrasivo) (3).

c. Detergentes y dispersantes

El uso de aditivos detergentes y dispersantes estabilizan los contaminantes sólidos, manteniéndolos en un tamaño por debajo del límite de desgaste abrasivo, evitando así su adhesión a las superficies lubricadas (estos aditivos son de gran importancia para aceites de motor).

Son preferidos como aditivos detergentes las sales de algunos metales alcalinotérreos o ácidos sulfónicos sintéticos de los alquilbencenos con un exceso de metal (Ba, Ca o Mg).

Otro grupo de detergentes lo representan las sales de Calcio y Bario de alquilfenoles o alquilfenoles sulforizados y sulfidos alquilfenol. Acidos de sales de Bario tiosulfónicas son también efectivas como detergentes y dispersantes (3).

d. Anticorrosivos

Se utilizan como inhibidores de corrosión en aceites lubricantes minerales y sintéticos. Ditiolfosfatos de zinc, metales alcalinos y alcalinotérreos, sales de Na, Ca o Ba del petróleo y ácidos sulfónicos sintéticos de alquil bencenos son algunos ejemplos (3).

e. De acarreo

Son utilizados para evitar la degradación de algunos agentes aceitosos en condiciones normales de operación o cuando se usan en motores a altas presiones y se dividen en antidegradativos y de extrema presión.

Los ditiolfosfatos de Mo y monotio o ditiocarbamatos de Sb, son sugeridos como aditivos antidegradativos en aceites lubricantes minerales y sintéticos.

Mezclas de ditiolfosfatos de Zn, Sb, Bi y Sn con alquilos secundarios cortos y ditiolfosfatos de Mo y W, sirven como aditivos a presiones extremas (3).

f. Emulsificantes y antiespumantes.

Los aditivos emulsionantes son utilizados para mantener la uniformidad del aceite lubricante aún en presencia de agua y los antiespumantes para evitar la formación de burbujas.

Generalmente mezclas de metales alcalinos pueden funcionar como emulsificantes pero principalmente como aditivos antiespumantes (3).

D. Emulsiones.

Si dos líquidos inmiscibles son mezclados en un contenedor y después agitados, un examen revelara que una de las dos fases se ha convertido en una colección de gotas que están dispersas en la otra fase por lo tanto se ha formado una emulsión. Las emulsiones han sido durante mucho tiempo de gran interés debido a su presencia a lo largo de toda la vida. Algunas emulsiones importantes y muy familiares se encuentran en los alimentos (leche, mayonesa, etc.), cosméticos (cremas y lociones), medicamentos (vitaminas solubles y productos hormonales) y productos agrícolas (formulaciones de insecticidas y hervicidas) (5).

1. Definición.

Una emulsión es un sistema disperso que contiene por lo menos dos fases líquidas no miscibles. Una emulsión estable debe contener por lo menos tres componentes: la fase dispersa, el medio de dispersión y el agente emulsionante. Invariablemente, uno de los líquidos no miscibles es acuoso y el segundo un aceite. Que la fase acuosa o la oleosa sea la fase dispersa depende del agente emulsionante usado y de las cantidades relativas de las dos fases líquidas.

Las emulsiones son termodinámicamente inestables como resultado del exceso de energía libre asociada de las gotas que la forman. Las gotas dispersas, por consiguiente, tratan de unirse y reducen la superficie de contacto (floculación). Además de este efecto de floculación, las partículas dispersas pueden unirse por coalescencia o fusionarse con

eventual destrucción de la emulsión. Para minimizar este efecto un tercer componente (Agente emulsionante), se añade al sistema para mejorar su estabilidad. La elección de este es fundamental para obtener una estabilidad óptima, que puede durar durante meses o años, aunque sean termodinámicamente inestables (5, 6).

2. Tipos de emulsiones.

Una emulsión donde el aceite está disperso en forma de gotas en toda la fase acuosa es una emulsión aceite-en-agua (O/W). Cuando el agua es la fase dispersa y el aceite un medio de dispersión, la emulsión es del tipo agua-en-aceite (W/O). En algunos caso las gotas son por si mismas una emulsión dispersada en su fase dispersa. Este tipo de emulsión es llamada emulsión múltiple y esta definida como O/W/O o W/O/W dependiendo de la naturaleza de la fase continua (6).

Teóricamente el volumen de la fase dispersa puede formar hasta 75 % del volumen total de la emulsión, pero las suposiciones en que se basa esta cifra, según las cuales las gotas son esferas rígidas de tamaño uniforme, no se cumplen en la práctica y el volumen de la fase dispersa puede exceder el valor mencionado llegando a un punto en el que la fase interna se convierte en la fase continua y viceversa. Este cambio de tipo de emulsión por aumento del volumen de fase se acompaña con frecuencia de un cambio marcado de viscosidad (7).

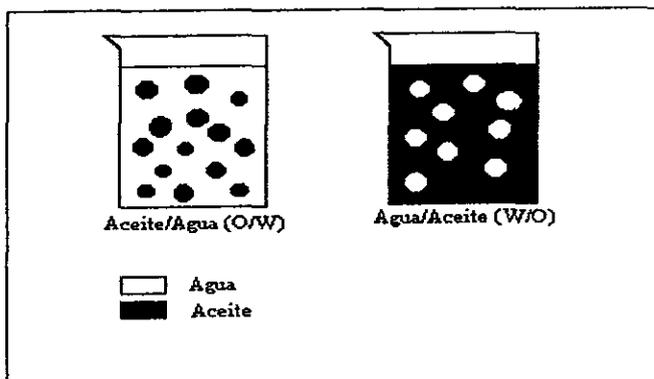


Figura 1. Tipos de emulsiones (6).

3. Floculación y coalescencia.

La floculación es la formación de grupos o masas de partículas y la coalescencia es la fusión de los aglomerados en gotas más grandes. La coalescencia es generalmente rápida entre dos líquidos no miscibles cuando se agitan juntos, ya que no hay una gran barrera energética que impida la fusión de gotas y la nueva formación de las fases originales. Cuando se agrega al sistema un agente emulsionante puede haber floculación pero la coalescencia se reduce a un grado que depende de la eficacia de éste para formar una película interfacial estable y es posible entonces preparar emulsiones floculadas sin coalescencia (7).

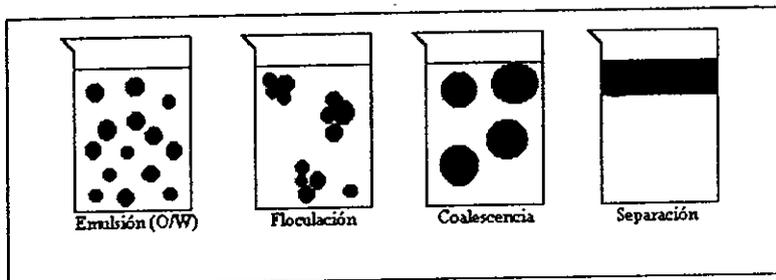


Figura 2. Floculación y coalescencia (6).

4. Agentes emulsionantes

El principal objetivo de un agente emulsionante es formar una película condensada alrededor de las gotas de la fase dispersa, así el proceso de coalescencia puede reducirse a niveles insignificantes.

a. Propiedades.

Un agente emulsionante debe:

1. Ser tensoactivo y reducir la tensión superficial.
2. Adsorberse rápidamente alrededor de las gotas dispersas en forma de película condensada no adherente que impida la coalescencia.
3. Impartir a las gotas un potencial eléctrico suficiente para asegurar la repulsión mutua.
4. Aumentar la viscosidad de la emulsión.
5. Ser efectivo en una concentración relativamente baja.

No existe un agente emulsionante "ideal" porque sus propiedades dependen en parte de las características de las dos fases no miscibles en el sistema que se considera.

b. Clasificación.

Los agentes emulsionantes pueden clasificarse de acuerdo al tipo de película que forman en la interfase. Esta clasificación se resume en el siguiente cuadro.

Tipo de película	Ejemplos	Acción
Monomolecular	Laurato de potasio Monoleato de polioxietileno Sorbitán	Película flexible coherente formada por agentes tensoactivos, que también reducen marcadamente la tensión interfacial, lo que contribuye a la estabilidad de la emulsión. Son muy usados, especialmente los de tipo no iónico. Según el agente elegido pueden prepararse emulsiones aceite/agua o agua/aceite.
Multimolecular	Acacia Gelatina	Se forma una película rígida, fuerte, principalmente de hidrocoloides que producen emulsiones aceite/agua. La tensión interfacial no se reduce en absoluto: la estabilidad se debe principalmente a la fuerza de la película interfacial.
Partículas sólidas	Bentonita Grafito Hidróxido de magnesio	Película formada por partículas sólidas pequeñas comparadas con las gotas de la fase dispersa. Las partículas deben ser humectadas por ambas fases hasta cierto punto para quedar en la interfase y formar una película estable. De emulsiones aceite/agua o agua/aceite, según el método de preparación.

Cuadro 1. Mecanismos de acción de los agentes emulsionantes (5).

Películas monomoleculares.

Este tipo de agentes son capaces de estabilizar una emulsión formando una monocapa de moléculas o iones adsorbidos a la interfase aceite/agua. La presencia de un exceso interfacial, asegura una emulsión más estable debido a la reducción no proporcional de energía libre superficial. Esta reducción no es probablemente el factor principal que promueve la estabilidad, si no que las gotas están rodeadas por una monocapa adherente

que impide la coalescencia. El emulsionante forma una monocapa ionizada, generando gotas fuertemente cargadas que se repelen mutuamente aumentando la estabilidad del sistema. Con agentes tensoactivos no iónicos las partículas también pueden estar cargadas por adsorción de uno o más iones específicos desde la solución.

Películas multimoleculares.

Los coloides lipófilos hidratados forman películas multimoleculares alrededor de las gotas de aceite disperso. El uso de éstos ha declinado en los últimos años debido al gran número de agentes tensoactivos sintéticos en venta que poseen propiedades emulsionantes bien definidas. Aunque los coloides hidrófilos se adsorben a una interfase y pueden considerarse “tensoactivos” no reducen apreciablemente la tensión superficial, su eficiencia depende de su capacidad para formar películas multimoleculares fuertes y coherentes que recubren las gotas y las hacen muy resistentes a la coalescencia. Cualquier hidrocoloide no adsorbido a la interfase aumenta la viscosidad de la fase acuosa continua, y esto aumenta la estabilidad de la emulsión.

Películas de partículas sólidas.

Las partículas sólidas pequeñas humectadas hasta cierto punto por fases líquidas acuosas y no acuosas obran como agentes emulsionantes. Si las partículas son demasiado hidrófilas permanecen en la fase acuosa; si son demasiado hidrófobas se dispersan completamente en

la fase oleosa. Un segundo requisito es que las partículas sean pequeñas con relación a las gotas de la fase dispersa (5).

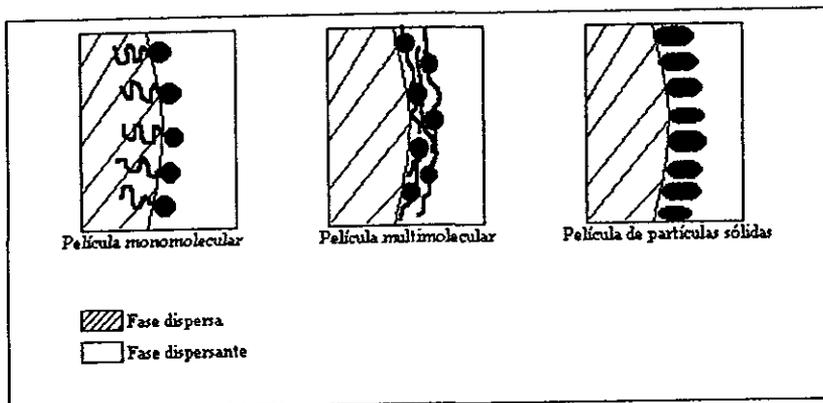


Figura 3. Clasificación de agentes emulsionantes de acuerdo al tipos de película formadas (5).

Los agentes emulsionantes también pueden clasificarse en términos de su estructura química y existe cierta correlación entre esta clasificación y la que se basa en su mecanismo de acción. La mayoría de los que forman películas monomoleculares son materiales orgánicos sintéticos. Los que forman películas multimoleculares se obtienen de fuentes naturales y son orgánicos. Un tercer grupo se compone de partículas sólidas invariablemente inorgánicas, que forman películas compuestas por partículas sólidas finamente divididas. Esta clasificación los divide en: sintéticos, naturales, y sólidos finamente divididos, de acuerdo al cuadro siguiente.

Tipo	Tipo de película	Ejemplos
Sintéticos (Agentes tensoactivos)	Monomolecular	Aniónicos: Jabones Laurato de potasio y estearato de trietanolamina Sulfatos Laurilsulfato de sodio y sulfatos de alquilpolioxietileno Sulfonatos Dioctilsulfosuccinato de sodio Catiónicos: Compuestos de amonio cuaternario Bromuro de cetiltrimetilamonio y cloruro de laurildimetilbencilamonio No iónicos: Eteres alcohólicos grasos de polioxietileno Esteres de ácidos grasos de sorbitan Esteres de ácidos grasos depolioxietileno-sorbitan
Naturales	Multimolecular Monomolecular	Coloides hidrófilos: Acacia y gelatina Lecitina y colesterol
Sólidos finamente divididos	Partículas sólidas	Arcillas coloidales: Bentonita y Veegun Hidróxidos metálicos: Hidróxido de magnesio

Cuadro 2. Clasificación de agentes emulsionantes de acuerdo a su estructura química (5).

Un cuarto grupo, los materiales auxiliares, son agentes débiles.

Sintéticos.

Este grupo de agentes tensoactivos puede subdividirse en agentes anionicos, cationicos y no iónicos, según la carga que posea.

Aniónicos: en este subgrupo el ion tensoactivo lleva carga negativa. Las sales de potasio, sodio y amonio de ácido laurico y oleico son solubles en agua y son buenos agentes emulsionantes aceite/agua.

Las soluciones de jabones alcalinos precipitan por debajo de pH 10 y tiene poca solubilidad acuosa, por lo tanto, no son estables a valores de pH inferiores a 10. Las sales de calcio, Magnesio y Aluminio son insolubles en agua y dan emulsiones agua/aceite.

Otros jabones de ácidos grasos y una amina orgánica son activos como emulsionantes hasta pH=8.

Los alcoholes sulfatados se usan principalmente como humectantes aunque tienen cierto valor como emulsionantes si se usan con un agente auxiliar.

Los sulfonatos son mas tolerantes a los iones de Calcio y no hidrolizan tan fácilmente como los sulfatos.

Catiónicos: la actividad superficial reside en el catión cargado positivamente. Son compuestos con marcadas propiedades bactericidas, recomendados en productos antiinfecciosos emulsionados como lociones y cremas. El pH recomendado para este tipo de emulsionantes es de 4 a 6. Por lo general se requiere de un agente emulsionante estabilizador o auxiliar. Los agentes emulsionantes Catiónicos no deben usarse con los iónicos porque interactúan.

No iónicos: estos se usan mucho cuando poseen el equilibrio apropiado entre grupos hidrófilos y lipófilos dentro de la molécula. A diferencia de los aniónicos y Catiónicos no

son susceptibles a los cambios de pH ni a la presencia de electrolitos. Con frecuencia se obtienen mejores resultados con mezclas de emulsionantes no iónicos (5).

Naturales.

Estos son agentes derivados de fuentes naturales (animales y vegetales). La acacia, gelatina, lecitina y colesterol son de *mayor interés*, muchos otros materiales naturales solo funcionan como agentes auxiliares o estabilizadores.

La acacia es una goma soluble en agua que forma emulsiones aceite/agua y son estables en amplios límites de pH. Puede precipitar con altas concentraciones de electrolitos o solventes menos polares que el agua.

La gelatina puede ser de dos tipos (A y B) dependiendo de su punto isoeléctrico. La gelatina A actúa mejor a un pH de 3 donde tiene una carga positiva y la gelatina B se usa mejor a un pH 8 donde tiene carga negativa.

La lecitina es fuertemente hidrófila y produce emulsiones aceite/agua, es sensible al ataque microbiano y tiende a oscurecerse con el tiempo.

El colesterol tiene capacidad de absorber agua y formar una emulsión agua/aceite (5).

Sólidos finamente dispersados.

Este grupo de agentes forma películas particuladas alrededor de las gotas dispersas y produce emulsiones que tienen considerable estabilidad física.

El grupo de compuestos más usados son las arcillas coloidales como la Bentonita la cual se hincha en presencia de agua formando una suspensión traslúcida con un pH aproximado de 9. Según la secuencia de mezclado se pueden preparar emulsiones agua/aceite y aceite/agua.

El Veegun se emplea mas comúnmente en concentraciones menores del 1% como estabilizador en lociones y cremas cosméticas, en conjunto con agentes emulsionantes aniónicos o no iónicos anteriormente mencionados (5).

Auxiliares.

Son compuestos normalmente incapaces de formar emulsiones estables por sí solos, su función reside como agente espesante (5).

c. Selección.

Anteriormente la selección de un agente emulsionante era de forma empírica, pero en la actualidad se cuenta con una forma lógica conocida como sistema HLB (balance hidrófilo-lipófilo), que se basa en una escala numérica que se extiende del 1 al 50 aproximadamente de acuerdo a su equilibrio entre las porciones hidrófilas y lipófilas del emulsionante. Los agentes mas hidrófilos tienden a valores altos (superiores a 19) y los valores de 1 a 10 se consideran lipófilos. A medida que el agente se hace más hidrófilo, su solubilidad en el agua aumenta y se favorece la formación de una emulsión de tipo aceite/agua, e inversamente las de tipo agua/aceite se favorecen con los más lipófilos. Esto

llevo al concepto de que el tipo de emulsión tiene relación con el equilibrio entre tendencias a solución hidrófila y lipófila de los agentes.

El método original para determinar el valor de HLB requiere de un largo y laborioso procedimiento experimental, sin embargo para algunos surfactantes no iónicos puede ser calculado usando la siguiente expresión:

$$\text{HLB} = 20 (1 - S/A)$$

Donde: S = número de saponificación y A = número ácido.

Para muchos ésteres de ácidos grasos es difícil determinar el número de saponificación con exactitud, en este caso se da la siguiente expresión :

$$\text{HLB} = E + P / 5$$

Donde: E = porcentaje en peso del contenido de oxietileno y P = porcentaje en peso del contenido de alcohol polihídrico.

En surfactantes donde solo óxido de etileno es utilizado como la porción hidrofílica, el valor de HLB es simplemente:

$$\text{HLB} = E/5$$

El problema de los grupos estructurales en moléculas de diferentes agentes emulsionantes para el cálculo del valor de HLB se resolvió agrupándolos por componentes y asignándoles un número (positivo o negativo) que contribuirá con el total del valor, así este puede ser calculado utilizando la relación:

$$\text{HLB} = 7 + \Sigma \text{ números de grupos hidrófilos} - \Sigma \text{ números de grupos lipófilos}$$

Un resumen de la relación entre los valores de HLB y la aplicación del agente emulsionante se muestra en la siguiente tabla (5, 6).

Límites HLB	Usos
1-3	Agentes antiespumosos
4-6	Agentes emulsionantes agua/aceite
7-9	Agentes humectantes
08-18	Agentes emulsionantes aceite/agua
13-15	Detergentes
10-15	Agentes solubilizantes

Tabla 5. Relación entre los límites HLB y la aplicación de agentes emulsionantes (5).

d. Concentración.

La concentración del agente emulsionante es de gran importancia para la obtención de una buena emulsión. En la práctica lo importante es usar la cantidad mínima capaz de producir una emulsión satisfactoria, ya que una concentración adecuada no impide la coalescencia. El aumento de la concentración más allá del nivel óptimo, tampoco aumenta

apreciablemente la estabilidad, debido a que puede producir efectos indeseables tales como el aumento de la viscosidad y/o la formación de espuma (5).

5. Preparación

Varios factores deben tomarse en cuenta para preparar y formular con éxito una emulsión. Se debe especificar el tipo deseado (W/O o O/W), pero la atención se concentra principalmente en la selección del agente emulsionante. Al mismo tiempo se debe asegurar que no haya incompatibilidades entre los diversos componentes y las fases. Al final la preparación debe realizarse sin perjudicar sus propiedades. Esto no solo requiere del conocimiento de los métodos de preparación, sino también de poseer la habilidad práctica necesaria (5).

E. Absorción Atómica

1. Definición.

La espectrofotometría de absorción atómica (AA) es una técnica analítica mediante la cual pueden ser analizados en forma directa hasta 68 elementos dentro de un amplio intervalo de concentraciones que van desde niveles porcentuales hasta ppb ($\mu\text{g/L}$), por lo general presenta buena precisión (1 al 5 %DSR) y la variedad de muestras que pueden ser analizadas es prácticamente ilimitado.

2. Historia.

El principio de la AA se remonta a los inicios de los años 1600's con las observaciones hechas por Sir Isaac Newton al espectro visible formado cuando hacia pasar un haz de luz solar a través de un prisma de vidrio. En 1802 Wollston descubrió la formación de líneas oscuras en el espectro solar, las cuales fueron llamadas líneas de Fraunhofer debido a que las estudio extensamente en 1814. En 1831, J. F. Herschel reportó que sales de diferentes metales le proporcionaban diferentes colores a la llama y sugirió que tales metales podrían *ser detectados por este método*. De 1859 a 1861 Gustav Kirchhoff y Robert Bunsen utilizando un espectrofotómetro muy simple demostraron que varios metales alcalinos y alcalinotérreos proporcionaban colores característicos (espectro atómico característico) cuando se calentaban a la incandescencia. Bunsen descubrió el Cesio y el Rubidio de estos experimentos.

La AA retomo un nuevo interés como fenómeno físico hasta 1952 cuando el Dr. Allan Walsh (Físico australiano) desarrolló el primer instrumento de absorción atómica.

3. Principio

Para comprender el fenómeno de absorción atómica es necesario considerar a los átomos como una estructura formada por un núcleo compuesto de neutrones sin carga y protones cargados positivamente, y alrededor del núcleo se encuentran los electrones girando en orbitales definidos o niveles de energía (s, p, d, f). Cuando los electrones de un átomo se encuentran en su nivel energético mas bajo se dice que se encuentra en estado basal y pueden absorber cantidades discretas de energía luminosa (fotones), como consecuencia de ésta absorción, los electrones se mueven a niveles energéticos superiores y se dice que el átomo esta exitado. La espectroscopía atómica relaciona a la energía absorbida asociada con los cambios que se producen por parte de los electrones (9, 29).

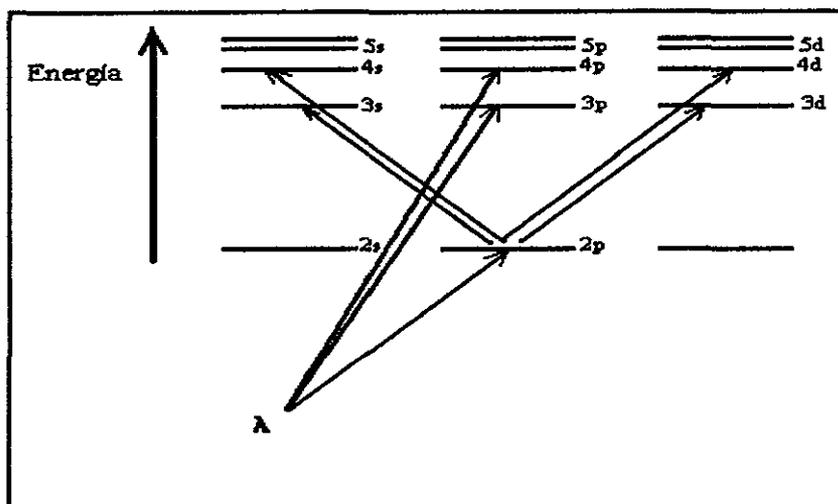


Figura 4. Estados energéticos de los átomos (29).

El proceso de absorción atómica involucra la absorción de una cantidad finita de energía luminosa (en forma de haz) cuando se hace pasar a través de una nube de vapor de átomos en estado basal a una longitud de onda específica. La energía absorbida corresponde exactamente a la energía requerida para llevar un electrón de su estado basal a un estado excitado (9).

4. Ley de Lambert-Beer

La relación que involucra la cantidad de energía del haz de luminoso antes y después de pasar a través de la nube de átomos en estado basal, es conocida como absorbancia (A) y se expresa de la siguiente forma:

$$A = \text{Log } I_0/I_t$$

Donde:

A = Absorbancia

I_0 = Intensidad de luz incidente (Antes del la nube de átomos)

I_t = Intensidad de luz transmitida (Después de la nube de átomos)

La ecuación que relaciona la absorbancia y la concentración es llamada ley de Lambert-Beer o simplemente ley de Beer.

Esta establece que la absorbancia es directamente proporcional a la concentración (C) de átomos en estado basal presentes:

$$A \propto C$$

Para generar una ecuación de la expresión anterior es necesario adicionar una constante (K) y obtenemos que:

$$A = K C$$

Bajo ciertas condiciones de operación la constante (K) puede ser expresada por el producto de la absortividad molar (a) y distancia de lectura (b) ambas constantes, con lo cual se concluye que:

$$A = a b C$$

La expresión anterior corresponde a una ecuación lineal y se puede representar en forma gráfica, siendo ésta utilizada como curva de calibración.

Una curva de calibración es generada graficando la concentración de una serie de soluciones patrón del analito vs. sus absorbancias. La cantidad del elemento presente en una muestra, es determinada por interpolación de su absorbancia en la gráfica o utilizando una ecuación apropiada.

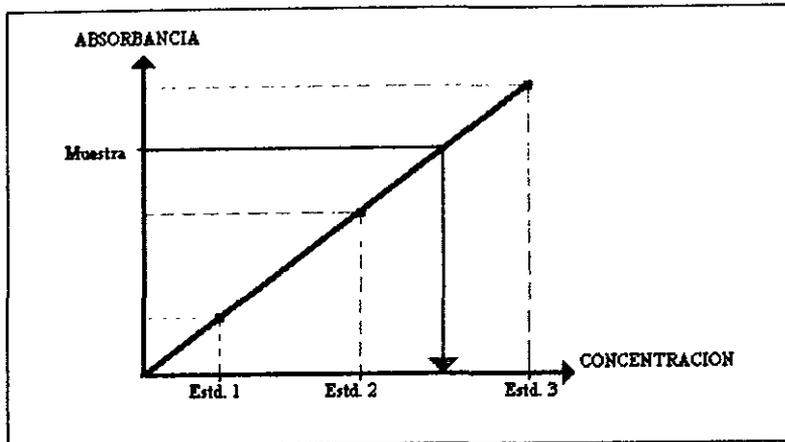


Figura 5. Curva de calibración Absorbancia vs. Concentración (8).

En la práctica, por efecto de altas concentraciones del elemento de interés o analito, la línea recta se vuelve asintótica, conociéndose este fenómeno como desviaciones de la ley de Beer (8, 9).

5. Instrumentación.

Un equipo de AA está constituido fundamentalmente por una fuente de radiación, sistema de atomización, monocromador, detector y el sistema procesador de datos.

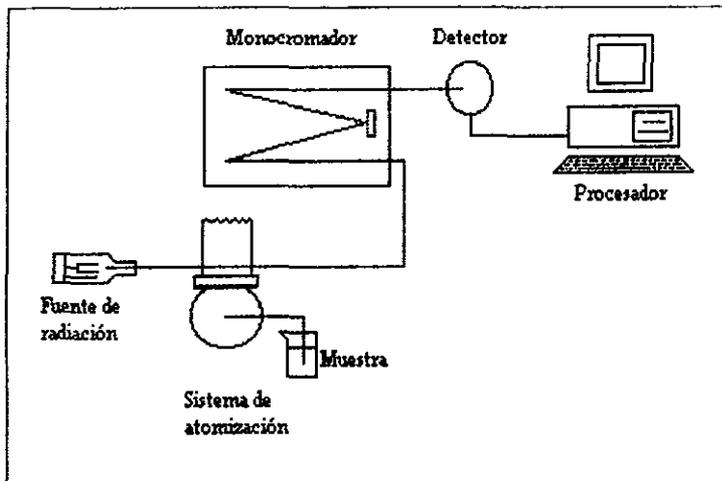


Figura 6. Esquema de equipo de AA (8).

Fuente de radiación.

Proporciona la energía luminosa (haz de radiación), la cual contiene la longitud de onda característica a la cual cada elemento pueda ser analizado. Las fuente de radiación comúnmente utilizada en AA son lámparas de descarga sin electrodos y de cátodo hueco siendo estas últimas las más comunes.

Sistema de atomización.

Tiene la función de hacer incidir a través del haz de luz proveniente de la fuente de radiación, una nube de átomos libres en estado basal del elemento de interés (analito) formada a partir de una solución. En la actualidad se cuentan con tres diferentes sistemas de atomización: llama (FAAS), horno de grafito (GFAAS) y generación de vapor e hidruros (VGAAS).

Sistema de atomización con llama.

Consiste en la formación de un rocío de la muestra en solución aspirada por un nebulizador, el rocío es mezclado con los gases generadores de la llama dentro de una cámara. La mezcla inmediatamente después pasa por un proceso de evaporación del disolvente, fusión, vaporización y disociación de las moléculas, mediante la temperatura de la llama, dando lugar así a la formación de una nube de átomos libres en estado basal (atomización).

Generalmente son utilizados dos mezclas de gases para la formación de la llama (aire-acetileno y óxido nitroso-acetileno), obteniéndose así un intervalo de temperaturas que van desde los 1800 a los 3100 °C. El uso de una u otra llama depende de la temperatura de disociación requerida por cada elemento para ser liberado y llevado a su estado basal (8, 9, 10).

Sistema de atomización con horno de grafito.

Consta de un tubo de grafito dentro del cual es depositada la muestra para generar la nube atómica mediante calentamiento eléctrico. El proceso consiste en el desarrollo de un programa de temperatura versus tiempo en tres pasos típicos: secado, calcinado y atomizado.

Secado. En este paso se elimina el disolvente de la muestra. La temperatura y tiempo de secado dependen del volumen y punto de ebullición.

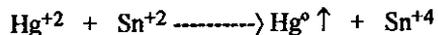
Calcinado. Este paso tiene como objetivo la eliminación de toda la materia orgánica e inorgánica posible sin la pérdida de analito. La temperatura y tiempo de calcinado dependen de la cantidad, origen de la muestra y/o propiedades químicas del analito.

Atomizado. El analito es disociado de las especies moleculares resultantes del calcinado formando así una nube de átomos libres y en estado basal. La temperatura de atomización depende de la capacidad de disociación de cada elemento dentro de la atmósfera inerte del tubo y el tiempo es por lo general muy corto (1 a 3 segundos) (11).

Sistema de atomización por generación de vapor e hidruros.

Puede constar de un juego de mangueras (de flujo continuo) o de un vaso de reacción (de lote), donde se lleva a cabo una reacción química mediante la cual se generan en forma gaseosa vapor de mercurio o los hidruros de ciertos elementos. Una vez completada la reacción son llevados utilizando un gas acarreador (generalmente nitrógeno) hacia el haz de luz a través de una celda de cuarzo.

Generación de vapor de mercurio. Este proceso involucra la formación de gas atómico de mercurio a partir del ión Hg^{+2} , el cual se hace reaccionar por lo general con SnCl_2 en medio ácido de acuerdo a la siguiente reacción:



Generación de hidruros. Este proceso consiste en la formación de hidruros volátiles de elementos tales como arsénico, selenio, estaño, bismuto, antimonio, telurio y germanio mediante enlaces covalentes a partir de un estado de oxidación específico de acuerdo a la siguiente reacción general:



Donde:

M = As, Se, Sb, Sn, Bi, Te o Ge.

+x = Estado de oxidación específico de cada elemento.

Una vez generados los hidruros, son llevados hacia una celda de cuarzo, la cual es calentada mediante el uso de una llama aire-acetileno o una resistencia eléctrica para disociar el analito y ser llevado en su estado basal.



Monocromador.

Tiene la función de aislar una la línea analítica (longitud de onda) proveniente del haz de radiación que recibe de la fuente. Este se compone principalmente de una ranura de entrada y una de salida o *slit* y una rejilla de dispersión o *grating*. El ancho de ranura o de *slit* es determinado por la longitud de onda a la cual se desea analizar el analito y depende su facilidad para ser separada de otras longitudes adyacentes. El *grating* es una placa de vidrio que cuenta con una superficie ranurada y recubierta de aluminio altamente reflectivo. Las ranuras o líneas deben ser homogéneas en su distancia de separación, altura y ángulo de inclinación. El número de líneas con las que cuentan los *gratings* para su uso en equipos de AA usualmente son de 1200 ó 1800 por mm. La función del *grating* es separar (por dispersión) las diferentes longitudes de onda provenientes de la fuente de radiación, para aislar la longitud de onda deseada (8, 10).

Detector.

El sistema detector comúnmente utilizado en AA es un tubo fotomultiplicador, el cual transforma la señal luminosa (fotones) en señal eléctrica y la amplifica para su interpretación por un sistema de procesamiento de datos (8).

Sistema procesador de datos.

Los sistemas procesadores y registradores de datos en nuestros días son tan variados que puede encontrarse desde un voltímetro hasta una computadora personal (8).

6. Interferencias

Las interferencias en AA pueden ser de cinco tipos: Espectrales, físicas, químicas, ionización y no específicas (8, 13).

Espectrales. Se presentan cuando existe cercanía entre la longitud de onda del elemento de interés se con la de otro presente en la muestra y este último puede contribuir con la lectura de absorbancia. Este tipo de interferencias son poco comunes en AA y en tal caso son eliminadas seleccionando una longitud de onda alterna de análisis o separando al analito del elemento interferente por extracción.

Físicas. Estas se presentan cuando hay una diferencia significativa de viscosidad y/o tensión superficial entre la matriz de estándares y muestras, las cuales pueden provocar lecturas erróneas por efecto en la eficiencia de nebulización durante el proceso de atomización. Estas interferencias pueden ser eliminadas tratando de igualar las matrices de las soluciones o realizando el análisis mediante la técnica de adición de estándares (12).

Químicas. Son debidas a reacciones químicas que se pueden llevarse a cabo durante la atomización entre el analito y algún componente de la matriz, evitando la liberación del elemento en su estado basal. La forma mas adecuada de eliminar estas interferencias es utilizar una llama que ofrezca mayor temperatura, tal es el caso de la mezcla Oxido nitroso-Acetileno o adicionando un agente liberante tal como el Lantano o Estroncio a todas las soluciones en una concentración final de 2000 a 5000 ppm.

Ionización. Cuando el analito tiene un potencial de ionización bajo, es fácilmente ionizado en la llama, esto provoca que el elemento no sea estable en su estado basal. La manera mas fácil de eliminar esta interferencia es adicionando un agente supresor de la ionización (Buffer de ionización) el cual cuente con un potencial menor al del analito. Los agentes supresores mas efectivos son el Sodio y el Potasio a una concentración final de 2000 a 5000 ppm.

No específicas. Estas también se conocen como interferencias de absorción fondo y son provocadas por cualquier especie en la matriz que no sea el analito. Existe diferentes sistemas para la corrección de absorción de fondo, la más común es el uso de una lámpara de Deuterio capaz de diferenciar las señales entre el elemento y el interferente.

III. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.

En la actualidad los métodos reconocidos para el análisis de Magnesio y otros metales en aceites lubricantes son:

1. **Dilución.** La muestra es diluida en un disolvente orgánico tal como xileno o metil isobutil cetona (MIBC). Para elementos en alta concentración la solución es aspirada directamente en el sistema de llama y para niveles traza es utilizado el horno de grafito (12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19).

2. **Calcínación y/o digestión.** La muestra puede ser calcinada y/o digerida de diferentes formas redisolviendo con ácido y agua para su análisis por llama u horno de grafito dependiendo de su concentración (24, 25, 26, 27, 28).

Estos métodos a pesar de ser ampliamente reconocidos presentan la desventaja de ser costosos, consumir altas cantidades de disolventes y/o ácidos, menores recobros por calcinación, son lentos, requieren accesorios y condiciones de operación especiales.

El método de emulsión para el análisis de Magnesio en aceites lubricantes aquí propuesto, tiene como finalidad superar las desventajas que presentan los métodos tradicionales, conservando o mejorando sus características de exactitud y precisión (20).

Mediante este método se disminuyen costos al utilizar agua y no un disolvente orgánico y/o ácidos. El agente emulsionante no representa el 20% del costo del disolvente orgánico. La muestra no requiere ningún tratamiento previo, por lo que se considera como un análisis directo. No se requiere de accesorios especiales del instrumento pues se trabaja como una matriz acuosa. La sensibilidad no es afectada dado que los parámetros de operación son los recomendados por el fabricante del espectrofotómetro (13, 20).

El método de emulsión presenta mínimos riesgos de contaminación respecto al de dilución, mas del 50% del volumen preparado no se utiliza en el análisis y por lo tanto debe ser desechado, el uso de un agente emulsionante no tóxico y agua, reduce los efectos contaminantes en comparación con los disolventes orgánicos (20, 21, 22).

La estabilidad de la emulsión y la validación, demostrará la efectividad del método para ser utilizado de rutina, manteniendo o mejorando la confiabilidad de los resultados en comparación con los métodos tradicionales (19).

IV. OBJETIVOS.

A. Generales.

1. Desarrollar una emulsión aceite/agua con características adecuadas para el análisis de Mg en aceites lubricantes.
2. Validar el método desarrollado para fines de aplicación en análisis de rutina.

B. Particulares.

1. Seleccionar un agente emulsionante adecuado para la formación de la emulsión.
2. Establecer la metodología para la formación de la emulsión.
3. Evaluar la Linealidad del sistema.
4. Evaluar la precisión del sistema.
5. Evaluar la linealidad del método.
6. Evaluar la exactitud y repetibilidad al 100%.
7. Evaluar la reproducibilidad

V. HIPÓTESIS

Con base en todo lo anteriormente descrito, se espera establecer que el método de emulsiones para el análisis de Magnesio en aceites lubricantes por absorción atómica puede ser utilizado como método de rutina alterno a los métodos tradicionales con algunas ventajas operativas respecto a éstos y características analíticas confiables.

VI. PROCEDIMIENTO

A. Material

Micropipeta variable Eppendorf de 100 a 1000 μ l

Pipeta variable Eppendorf de 1 a 10 ml

Puntas p/micropipeta de 1 ml

Puntas p/pipeta de 10 ml

Matraces volumétricos Pyrex de 100 ml

Pipetas volumétricas Pyrex de 5 ml

Vasos de precipitados Pyrex de 100 y 200 ml

B. Reactivos y soluciones

Muestra certificada de aceite lubricante LUBE 0992

Estándar organometálico de Mg Conostan 5000 ppm (p/p)

Aceite base # 20 Conostan

Agente emulsionante marca Christianson NF 600

Cloruro de estroncio marca J. T. Baker grado R. A.

Agua bidestilada marca Electropura

Solución acuosa de 50,000 ppm de Estroncio

Solución estándar orgánica de 2500 ppm de Mg

C. Instrumentación y equipo

Espectrofotómetro de absorción atómica marca Varian modelo SpectrAA 250 Plus

Lámpara de cátodo hueco de Mg marca Varian

Sistema de atomización de llama marca Varian modelo Mark VI

Quemador aire/acetileno marca Varian modelo Mark VI

Balanza Analítica marca Mettler modelo AJ 100

D. Método

1. Desarrollo de la emulsión aceite/agua

Se evaluó la efectividad de tres agentes emulsionantes: **NF 800**, líquido, no iónico, HLB = 12.2; **NF 600** líquido, no iónico, HLB = 10.9 y **CRISANOL 1107**, sólido, no iónico, HLB = 12.0 para la obtención de la emulsión.

La secuencia para su evaluación fue la siguiente:

- Se pesaron 0.5 gramos de aceite lubricante LUBE 0992.
- Se agregó 1 gramo de emulsionante NF 800.
- Se mezcló y agregaron 100 ml de agua bidestilada y finalmente se agitó.
- Se evaluó visualmente la homogeneidad, estabilidad y formación de espuma.
- Se repitieron los pasos anteriores aumentando 1 gramo de emulsionante cada vez hasta llegar a 5 gramos.
- Se repitieron los pasos anteriores aumentando 0.5 gramos de aceite cada vez hasta llegar a 2.5 gramos.
- Se repitieron los pasos anteriores para evaluar los emulsionantes NF 600 y CRISANOL 1107.

Los parámetros de evaluación fueron:

Homogeneidad = No formación de grumos.

Estabilidad = No separación de fases menor a 30 minutos.

Formación de burbujas = No generación de espuma que impida el aforo.

Los criterios de evaluación fueron:

Malo = 0

Regular = 1

Bueno = 2

Excelente = 3

2. Preparación de la emulsión

Del desarrollo de la emulsión se generó la forma mas adecuada de preparar la misma, la cual se realizo de la siguiente manera:

- Se pesó y taró un matraz volumétrico de 100 ml limpio y seco.
- Se pesó gota a gota la cantidad de aceite lubricante especificado para cada prueba.
- Se pesó gota a gota aceite base # 20 hasta ajustar a la cantidad total de aceite, especificado para cada prueba.
- Se pesó la cantidad necesaria del emulsionante seleccionado (NF 600).
- Se mezclaron cuidadosamente hasta obtener una masa homogénea (ver anexo 2).
- Se agregaron 4 ml de solución de Estroncio de 50,000 ppm.
- Se aforó con agua bidestilada depositándola a través de la paredes internas del matraz.
- Se agitó vigorosamente hasta despegar toda la mezcla aceite/emulsionante del fondo del matraz.
- En todas las pruebas, las emulsiones en forma independiente fueron agitadas momentos antes de ser aspiradas por el instrumento.

3. Condiciones de operación del instrumento

Todos los análisis fueron realizados manteniendo constantes en el espectrofotómetro de AA los parámetros siguientes:

Modo de lectura	Absorbancia
Modo de calibración	Concentración
Modo de medición	Integración
Longitud de onda	202.5 nm
<i>Slit</i>	1.0 nm
Corriente de la lámpara	4 mA
Tipo de llama	Aire-acetileno
Estequiometría de llama	Oxidante
Flujo de aire	11 L/min
Flujo de acetileno	1.75 L/min
Flujo de toma de muestra	7 ml/min
Introducción de muestra	Manual
Número de réplicas	3
Tiempo de lectura	3 seg
Corrección de fondo	NO

4. Linealidad del sistema

Se prepararon emulsiones por duplicado a 5 diferentes niveles de concentraciones a partir de la solución estándar de 2500 ppm de Mg de acuerdo a la siguiente tabla:

Identificación de la emulsión	Concentración de Mg (ppm)	Peso del emulsificante (g)	Peso de solución estándar de Mg de 2500 ppm (g)	Peso de aceite base #20 (g)	Volumen de solución de Sr de 50000 ppm (ml)
Blanco	0	4	0.00	1.0	4
1.1	2.5	4	0.10	0.9	4
1.2	2.5	4	0.11	0.9	4
2.1	5.0	4	0.20	0.8	4
2.2	5.0	4	0.21	0.8	4
3.1	7.5	4	0.30	0.7	4
3.2	7.5	4	0.30	0.7	4
4.1	10.0	4	0.41	0.6	4
4.2	10.0	4	0.41	0.6	4
5.1	12.5	4	0.49	0.5	4
5.2	12.5	4	0.50	0.5	4

Tabla 6. Formulación de emulsiones para evaluar la linealidad del sistema.

Se evaluó el coeficiente de variación (CV), Coeficiente de correlación (r) y Coeficiente de determinación (r^2).

5. Precisión del sistema

Se prepararon 6 emulsiones a una concentración de 10 ppm de Mg a partir de la solución estándar de 2500 ppm de acuerdo a la siguiente tabla:

Identificación de la emulsión	Concentración de Mg (ppm)	Peso del emulsificante (g)	Peso de solución estándar Mg de 2500 ppm (g)	Peso de aceite base #20 (g)	Volumen de solución de Sr de 50000 ppm (ml)
Blanco	0	4	0	1.0	4
1.1	10	4	0.41	0.6	4
1.2	10	4	0.41	0.6	4
1.3	10	4	0.40	0.6	4
1.4	10	4	0.40	0.6	4
1.5	10	4	0.41	0.6	4
1.6	10	4	0.41	0.6	4

Tabla 7. Formulación de emulsiones para evaluar la precisión del sistema

Se evaluó el coeficiente de variación (CV).

6. Linealidad del método

Se preparó una curva de calibración de Magnesio de acuerdo a la siguiente tabla:

Identificación de la emulsión	Concentración de Mg (ppm)	Peso del emulsificante (g)	Peso de solución estándar Mg de 2500 ppm (g)	Peso de aceite base #20 (g)	Volumen de solución de Sr de 50000 ppm (ml)
Blanco	0	4	0	1.0	4
Estándar 1	7.5	4	0.3	0.7	4
Estándar 2	10.0	4	0.4	0.6	4
Estándar 3	12.5	4	0.5	0.5	4

Tabla 8. Formulación de emulsiones para curva de calibración de Mg.

Se prepararon emulsiones por triplicado a 3 diferentes niveles de concentración a partir de la muestra certificada LUBE 0992 de acuerdo a la siguiente tabla:

Identificación de la emulsión	Concentración de Mg (ppm)	Peso del emulsificante (g)	Peso de muestra LUBE 0992 (g)	Peso de aceite base #20 (g)	Volumen de solución de Sr de 50000 ppm (ml)
Blanco	0	4	0.00	1.0	4
1.1	7.5	4	0.60	0.4	4
1.2	7.5	4	0.62	0.4	4
1.3	7.5	4	0.61	0.4	4
2.1	10.0	4	0.81	0.2	4
2.2	10.0	4	0.81	0.2	4
2.3	10.0	4	0.80	0.2	4
3.1	12.5	4	1.02	0.0	4
3.2	12.5	4	1.02	0.0	4
3.3	12.5	4	1.01	0.0	4

Tabla 9. Formulación de emulsiones para evaluar la linealidad del método.

Se evaluaron la pendiente (m), ordenada al origen (b) y el coeficiente de determinación

(r^2).

7. Exactitud y repetibilidad.

Se preparó una curva de calibración de Magnesio de acuerdo a la tabla 8 descrita en la sección de linealidad del método.

Se prepararon 6 emulsiones a una concentración de 10 ppm de Mg a partir de la muestra certificada LUBE 0992 de acuerdo a la siguiente tabla:

Identificación de la emulsión	Concentración de Mg (ppm)	Peso del emulsificante (g)	Peso de muestra LUBE 0992 (g)	Peso de aceite base #20 (g)	Volumen de solución de Sr de 50000 ppm (ml)
Blanco	0	4	0.00	1.0	4
1.1	10	4	0.81	0.2	4
1.2	10	4	0.81	0.2	4
1.3	10	4	0.80	0.2	4
1.4	10	4	0.80	0.2	4
1.5	10	4	0.80	0.2	4
1.6	10	4	0.81	0.2	4

Tabla 10. Formulación de emulsiones para evaluar la exactitud y repetibilidad

Se evaluaron los porcentajes de recobro (%R) y el coeficiente de variación (CV).

8. Reproducibilidad

Se prepararon por dos diferentes analistas y en dos diferentes días una curva de calibración de Magnesio de acuerdo a la tabla 8 descrita en la sección de evaluación de la linealidad del método.

Fueron preparadas por dos diferentes analistas y en dos días diferentes, emulsiones por triplicado a una concentración de 10 ppm de Mg a partir de la muestra certificada LUBE 0992 de acuerdo a la siguiente tabla:

Identificación de la emulsión	Concentración de Mg (ppm)	Peso del emulsio- nante (g)	Peso de muestra LUBE 0992 (g)	Peso de aceite base #20 (g)	Volumen de solución de Sr de 50000 ppm (ml)
Blanco	0	4	0.0	1.0	4
1.1	10	4	0.8	0.2	4
1.2	10	4	0.8	0.2	4
1.3	10	4	0.8	0.2	4

Tabla 11. Formulación de emulsiones para la evaluación de la reproducibilidad.

Se realizó un análisis de varianza de acuerdo al siguiente modelo matemático:

$$Y_{ijk} = \mu + \alpha_i + \delta_{j(i)} + \epsilon_{k(ij)}$$

Donde:

Y_{ijk} = Ensayo de la sustancia de interés de la k-ésima muestra analizada por el i-ésimo analista en el j-ésimo día.

μ = Media poblacional del ensayo de la sustancia de interés de la muestra.

α_i = Efecto del analista en el ensayo (donde $i = 1 \dots a$).

$\delta_{j(i)}$ = Efecto del día anidado en el analista (donde $j = 1 \dots d$).

$\epsilon_{k(ij)}$ = Error del método analítico (donde $k = 1 \dots r$).

Para el presente trabajo se utilizaran las variables a , d y r , donde:

a = Número de analistas, d = Número de días y r = Número de réplicas.

VII. RESULTADOS

A. Desarrollo de la emulsión aceite/agua.

1. Evaluación de emulsionante NF800

Peso de aceite (g)	Peso de emulsionante (g)	Homogeneidad	Estabilidad	Formación de burbujas	Total
0.5	1	2	1	2	5
	2	1	2	3	6
	3	0	0	2	2
	4	0	0	2	2
	5	0	1	1	2
1.0	1	1	0	2	3
	2	0	0	2	2
	3	0	0	2	2
	4	0	1	2	3
	5	1	1	2	4
1.5	1	0	0	2	2
	2	1	0	2	3
	3	0	0	1	1
	4	1	2	1	4
	5	1	1	2	4
2.0	1	0	0	1	1
	2	0	1	2	3
	3	0	1	2	3
	4	1	0	2	3
	5	0	1	1	2
2.5	1	0	0	2	2
	2	0	0	2	2
	3	0	0	1	1
	4	0	0	2	2
	5	0	0	2	2

Tabla 12 Evaluación de emulsionante NF 800.

2. Evaluación de emulsionante NF600

Peso de aceite (g)	Peso de emulsionante (g)	Homogeneidad	Estabilidad	Formación de burbujas	Total
0.5	1	1	0	3	4
	2	2	0	2	4
	3	2	1	3	6
	4	3	2	2	7
	5	3	3	2	8
1.0	1	2	2	2	6
	2	3	2	2	7
	3	2	2	3	7
	4	3	3	3	9
	5	3	3	3	9
1.5	1	1	2	3	6
	2	2	1	2	5
	3	2	2	3	7
	4	3	3	3	9
	5	3	3	3	9
2.0	1	1	2	3	6
	2	2	2	3	7
	3	2	2	2	6
	4	3	3	3	9
	5	3	3	3	9
2.5	1	1	2	3	6
	2	2	2	3	7
	3	2	2	3	7
	4	3	3	3	9
	5	3	2	3	9

Tabla 13. Evaluación de emulsionante NF 600.

3. Evaluación de emulsionante CRISANOL 1107

Peso de aceite (g)	Peso de emulsionante (g)	Homogeneidad	Estabilidad	Formación de burbujas	Total
0.5	1	1	1	3	5
	2	1	1	2	4
	3	0	1	2	3
	4	0	0	2	2
	5	0	1	1	2
1.0	1	1	0	3	4
	2	0	1	2	3
	3	0	0	2	2
	4	0	0	1	1
	5	0	1	2	3
1.5	1	1	0	2	3
	2	0	1	3	4
	3	0	0	2	2
	4	0	1	2	3
	5	0	1	0	1
2.0	1	0	0	2	2
	2	0	1	2	3
	3	0	0	2	2
	4	0	0	2	2
	5	0	0	1	1
2.5	1	0	0	1	1
	2	0	0	2	2
	3	0	1	1	2
	4	0	0	2	2
	5	0	0	1	1

Tabla 14. Evaluación de emulsionante CRISANOL 1107.

Agente emulsionante con mayor puntuación: NF 600

Cantidades con mayor puntuación de aceite y emulsionante NF 600: 1 a 2.5 g y 4 a 5 respectivamente.

B. Linealidad del sistema.

I. Coeficiente de correlación (r).

Concentración de Mg (ppm) (X)	Absorbancias Obtenidas (Y)	
X ₁₁ = 2.61	Y ₁₁ = 0.070	n = 2
X ₁₂ = 2.78	Y ₁₂ = 0.074	t = 5
X ₂₁ = 5.23	Y ₂₁ = 0.141	ΣX = 76.870
X ₂₂ = 5.41	Y ₂₂ = 0.146	ΣY = 1.998
X ₃₁ = 7.51	Y ₃₁ = 0.201	ΣX ² = 713.987
X ₃₂ = 7.53	Y ₃₂ = 0.196	ΣY ² = 0.475
X ₄₁ = 10.35	Y ₄₁ = 0.274	ΣXY = 18.412
X ₄₂ = 10.25	Y ₄₂ = 0.262	
X ₅₁ = 12.50	Y ₅₁ = 0.307	
X ₅₂ = 12.70	Y ₅₂ = 0.327	

Tabla 15. Concentración vs Absorbancia para cálculo de linealidad del sistema

$$r = \frac{\sqrt{[nt(\sum xy) - (\sum x)(\sum y)]^2}}{\sqrt{[nt(\sum x^2) - (\sum x)^2][nt(\sum y^2) - (\sum y)^2]}}$$

$$r = \frac{\sqrt{[(2)(5)(18.412) - (76.870)(1.998)]^2}}{\sqrt{[(2)(5)(713.987) - (76.870)^2][(2)(5)(0.475) - (1.998)^2]}}$$

r = 0.999

2. Coeficiente de determinación (r^2).

$$r^2 = \frac{[nt(\sum xy) - (\sum x)(\sum y)]^2}{[nt(\sum x^2) - (\sum x)^2][nt(\sum y^2) - (\sum y)^2]}$$

$$r^2 = \frac{[(2)(5)(18.412) - (76.870)(1.998)]^2}{[(2)(5)(713.987) - (76.870)^2][(2)(5)(0.475) - (1.998)^2]}$$

$$r^2 = 0.999$$

3. Coeficiente de variación (CV).

$F_{11} = 0.026$	$F = Y / X$
$F_{12} = 0.026$	$N = 10$
$F_{21} = 0.026$	$\Sigma F = 0.256$
$F_{22} = 0.026$	$\Sigma F^2 = 0.006$
$F_{31} = 0.026$	$\bar{F} = 0.025$
$F_{32} = 0.026$	
$F_{41} = 0.026$	
$F_{42} = 0.025$	
$F_{51} = 0.024$	
$F_{52} = 0.025$	

Tabla 16. Factores ($F = Y / X$) para cálculo de coeficiente de variación.

$$DE = \frac{\left[N(\sum F^2) - (\sum F)^2 \right]^{1/2}}{\left[N(N-1) \right]}$$

$$DE = \frac{\left[10(0.0065) - (0.256)^2 \right]^{1/2}}{\left[10(10-1) \right]}$$

$$DE = 0$$

$$CV = DE / \bar{F} (100) = 0/0.25 (100)$$

$$CV = 0\%$$

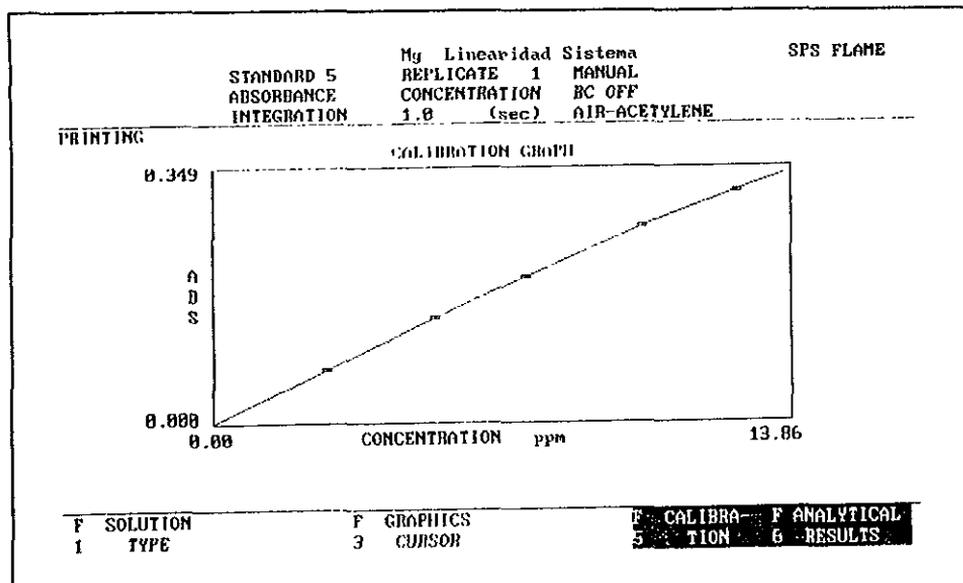


Figura 7. Gráfica absorbancia vs. Concentración de linealidad del sistema.

C. Precisión del sistema.

1. Coeficiente de variación.

Absorbancias obtenidas (Y)	
0.298	N = 6
0.306	$\Sigma Y = 1.790$
0.290	$\Sigma Y^2 = 0.534$
0.304	$\bar{Y} = 0.298$
0.301	
0.291	

Tabla 17. Absorbancias obtenidas para cálculo de precisión del sistema

$$DE = \frac{[N(\Sigma Y^2) - (\Sigma Y)^2]^{1/2}}{[N(N-1)]}$$

$$DE = \frac{[6(0.534) - (1.790)^2]^{1/2}}{[6(6-1)]}$$

$$DE = 0$$

$$CV = DE / \bar{Y} (100) = 0/0.298 (100)$$

CV = 0%

D. Linealidad del método.

1. Pendiente (m).

Concentración adicionada (X)	Concentración obtenida (Y)	
$X_{11} = 7.5$	$Y_{11} = 7.16$	$n = 3$
$X_{12} = 7.5$	$Y_{12} = 7.60$	$t = 3$
$X_{13} = 7.5$	$Y_{13} = 7.49$	$\Sigma X = 90$
$X_{21} = 10.0$	$Y_{21} = 9.88$	$\Sigma Y = 90.22$
$X_{22} = 10.0$	$Y_{22} = 9.73$	$\Sigma X^2 = 937.5$
$X_{23} = 10.0$	$Y_{23} = 9.84$	$\Sigma Y^2 = 949.239$
$X_{31} = 12.5$	$Y_{31} = 12.34$	$\Sigma XY = 942.875$
$X_{32} = 12.5$	$Y_{32} = 13.21$	
$X_{33} = 12.5$	$Y_{33} = 12.97$	

Tabla 18. Conc. adicionada vs. conc. recuperada para cálculo de linealidad del método.

$$m = \frac{nt(\Sigma XY) - (\Sigma X)(\Sigma Y)}{nt(\Sigma X^2) - (\Sigma X)^2}$$

$$m = \frac{(3)(3)(942.875) - (90)(90.22)}{(3)(3)(937.5) - (90)^2}$$

m = 1.0

2. Ordenada al origen (b).

$$b = \frac{\Sigma Y - m(\Sigma X)}{nt}$$

$$b = \frac{90.22 - (1)(90)}{(3)(3)}$$

$b = 0.02$

3. Coeficiente de determinación.

$$r^2 = \frac{[nt(\Sigma xy) - (\Sigma x)(\Sigma y)]^2}{[nt(\Sigma x^2) - (\Sigma x)^2][nt(\Sigma y^2) - (\Sigma y)^2]}$$

$$r^2 = \frac{[(3)(3)(942.875) - (90)(90.22)]^2}{[(3)(3)(937.5) - (90)^2][(3)(3)(949.239) - (90.22)^2]}$$

$r^2 = 0.984$

4. Porcentajes de recobro.

$R_{11} = 0.026$	$R = Y / X$
$R_{12} = 0.026$	$N = 9$
$R_{21} = 0.026$	$\Sigma R = 899.46$
$R_{22} = 0.026$	$\Sigma R^2 = 89973.367$
$R_{31} = 0.026$	$\bar{R} = 99.94$
$R_{32} = 0.026$	
$R_{41} = 0.026$	
$R_{42} = 0.025$	
$R_{51} = 0.024$	
$R_{52} = 0.025$	

Tabla 19. Porcentajes recuperados ($R = Y / X$) para calculo de coeficiente de variación.

Intervalo de recobro = 95.46 a 105.68 %

5. Coeficiente de variación.

$$DE = \frac{\left[\frac{N(\Sigma R^2) - (\Sigma R)^2}{N(N-1)} \right]^{1/2}}$$

$$DE = \frac{\left[9(89973.367) - (899.46)^2 \right]^{1/2}}{\left[9(9-1) \right]}$$

$$DE = 3.188$$

$$CV = DE / \bar{R} (100) = 3.188/99.94 (100)$$

CV = 3.189 %

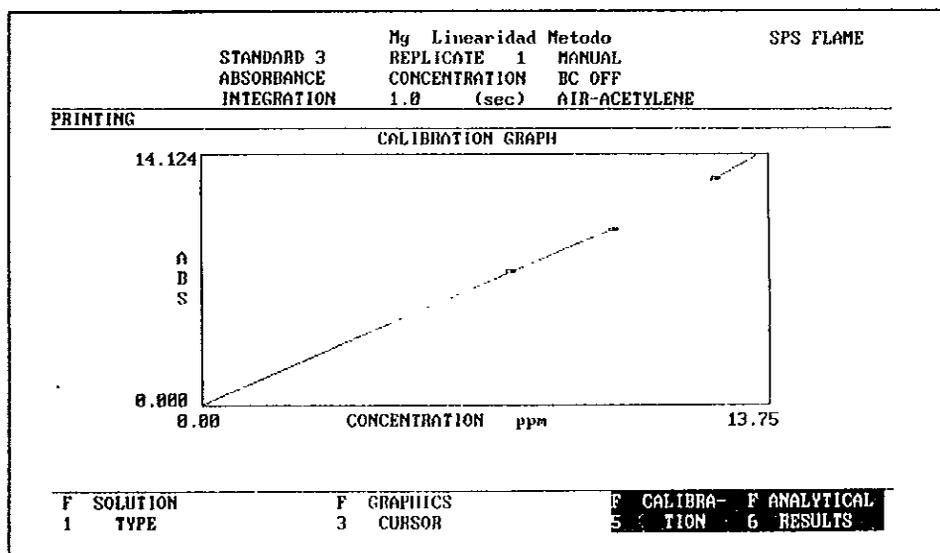


Figura 8. Gráfica concentración adicionada vs. concentración recuperada

E. Exactitud y repetibilidad.

1. Porcentajes de recobro.

Concentración adicionada (ppm)	Concentración obtenida (ppm)	Porcentaje de recobro (R)	
10	10.333	103.3	N = 6
10	10.043	100.4	$\Sigma R = 602.1$
10	9.537	95.3	$\Sigma R^2 =$
			60465.98
10	10.023	100.2	$\bar{R} = 100.35$
10	10.520	105.2	
10	9.760	97.6	

Tabla 20. Porcentajes de recobro para cálculo de exactitud y repetibilidad.

Intervalo de recobro = 95.3 a 105.2 %

2. Coeficiente de variación.

$$DE = \frac{\left[N(\Sigma R^2) - (\Sigma R)^2 \right]^{1/2}}{\left[N(N-1) \right]}$$

$$DE = \frac{\left[6(60465.98) - (602.1)^2 \right]^{1/2}}{\left[6(6-1) \right]}$$

$$DE = 3.00$$

$$CV = DE / \bar{x} (100) = 3.00/100.35 (100)$$

CV = 2.98 %

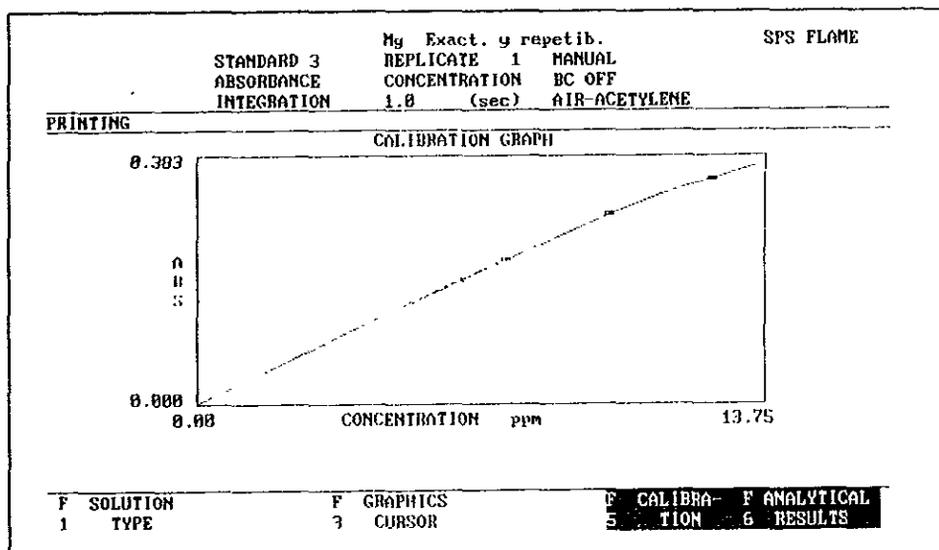


Figura 9. Curva de calibración para la exactitud y repetibilidad.

F. Reproducibilidad.

1. Análisis de varianza.

		Analista (i)		
		1	2	
D i a (j)	1	Y ₁₁₁ = 98.6	Y ₂₁₁ = 96.7	ΣY _{11k} = 297.2
		Y ₁₁₂ = 100.7	Y ₂₁₂ = 98.3	ΣY _{12k} = 299.4
		Y ₁₁₃ = 97.9	Y ₂₁₃ = 101.3	ΣY _{21k} = 296.3
	2	Y ₁₂₁ = 99.4	Y ₂₂₁ = 103.2	ΣY _{22k} = 304.9
		Y ₁₂₂ = 101.3	Y ₂₂₂ = 97.3	ΣY _{ijk} = 596.6
		Y ₁₂₃ = 98.7	Y ₂₂₃ = 104.4	ΣY _{2jk} = 601.2
				ΣY _{ijk} = 1197.8

Tabla 21. Matriz día/analista de porcentajes de recobro para cálculo de reproducibilidad

Sumatorias

$$\Sigma\Sigma Y_{ij}^2 = (\Sigma Y_{11k})^2 + (\Sigma Y_{12k})^2 + (\Sigma Y_{21k})^2 + (\Sigma Y_{22k})^2$$

$$\Sigma\Sigma Y_{ij}^2 = 358725.9$$

$$\Sigma\Sigma Y_{i..}^2 = (\Sigma Y_{1jk})^2 + (\Sigma Y_{2jk})^2$$

$$\Sigma\Sigma Y_{i..}^2 = 717373.0$$

$$\Sigma\Sigma\Sigma Y_{ijk}^2 = 119622.96$$

Suma de cuadrados del analista (SCa)

$$SCa = \frac{\sum \sum Y_{i..}^2}{dr} - \frac{(\sum Y_{ijk})^2}{adr}$$

$$SCa = \frac{717373.0}{(2)(3)} - \frac{(1197.8)^2}{(2)(2)(3)}$$

$$SCa = 1.76$$

Suma de cuadrados del día (SCd)

$$SCd = \frac{\sum \sum Y_{ij.}^2}{r} - \frac{\sum \sum Y_{i..}^2}{dr}$$

$$SCd = \frac{358725.9}{3} - \frac{717373.0}{(2)(3)}$$

$$SCd = 13.14$$

Suma de cuadrados del error (SCe)

$$SCe = \sum \sum \sum Y_{ijk}^2 - \frac{\sum \sum Y_{ij}^2}{r}$$

$$SCe = 119622.96 - \frac{358725.9}{3}$$

$$SCe = 47.66$$

Fuentes de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Media de cuadrados	F calculada	F tablas (0.05)
Analista (α)	$gla = a - 1$ $= 1$	$SCa = 1.76$	$Mca = \frac{SCa}{gla}$ $= 1.76$	$Fa = \frac{Mca}{MCd}$ $= 0.267$	$F(gla/gld)$ $= 38.51$
Día (δ)	$gld = (d-1)a$ $= 2$	$SCd = 13.14$	$MCd = \frac{SCd}{gld}$ $= 6.57$	$Fd = \frac{MCd}{Mce}$ $= 1.104$	$F(gld/gle)$ $= 6.06$
Error (ϵ)	$gle = (r-1)ad$ $= 8$	$SCe = 47.66$	$Mce = \frac{SCe}{gle}$ $= 5.95$		

Tabla 22. Análisis de varianza (ANADEVA).

$Fa < F_{0.05}$ ∴ El método es reproducible por los analistas.

$Fd < F_{0.05}$ ∴ El método es reproducible por los días.

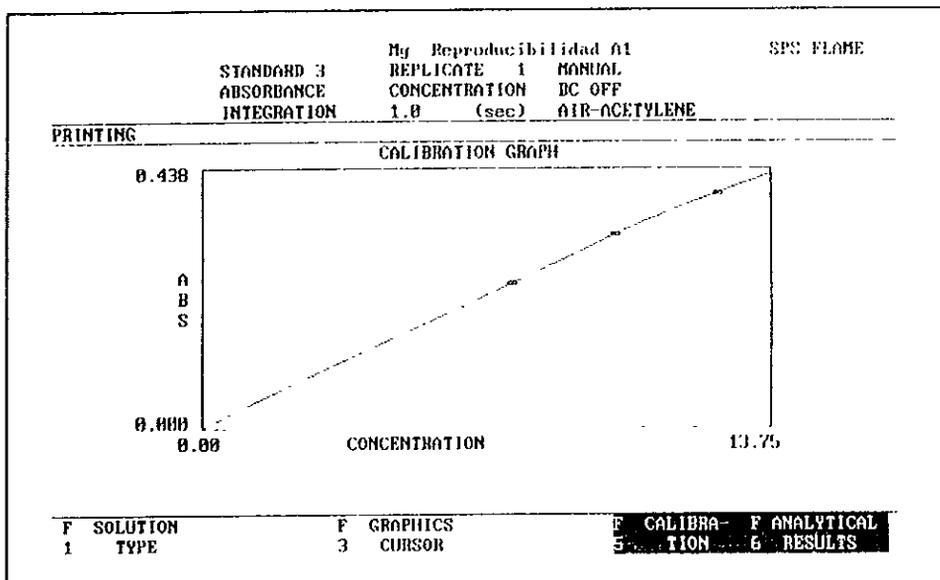


Figura 10. Curva de calibración para la reproducibilidad (analista 1).

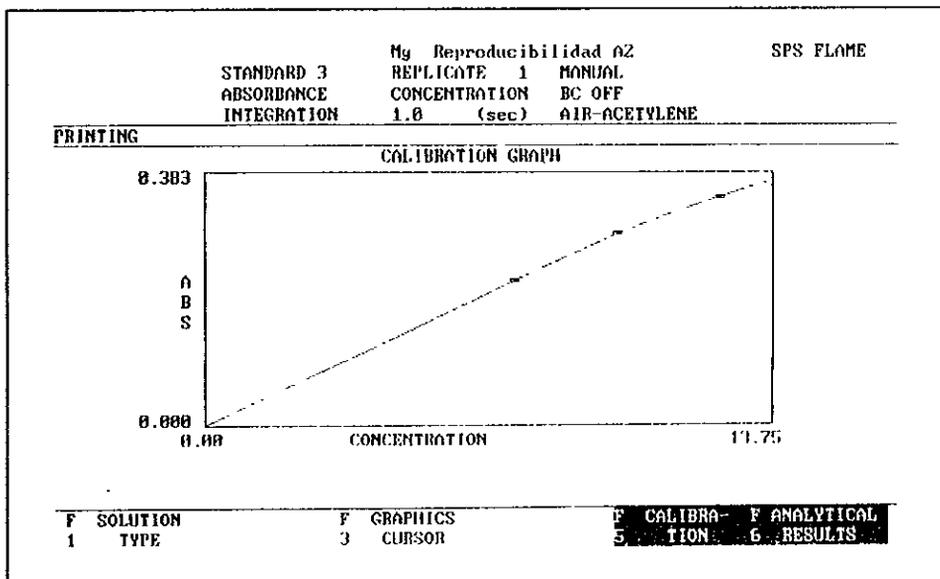


Figura 11. Curva de calibración para la reproducibilidad (analista 2).

VIII. DISCUSION DE RESULTADOS

La evaluación de la emulsión se realizó en forma visual observando la estabilidad, homogeneidad y baja formación de espuma, para permitir un adecuado comportamiento durante el análisis. Como se aprecia en los resultados, el agente emulsionante que mejor funcionó para las propiedades buscadas en la emulsión fue el NF 600. Los emulsionantes sólidos no suelen ser adecuados para este tipo de emulsión. Estudios posteriores demostraron que otros emulsionantes sólidos presentan resultados similares a los encontrados en la evaluación del CRISANOL 1107 (22).

Durante la formación de la emulsión, fue de gran importancia el orden en que se adicionaron los componentes y la forma en que fueron mezclados. Un mal mezclado del aceite con el emulsionante traerá consigo la formación de grumos. La adición de la solución de Estroncio y el agua bidestilada a través de las paredes del matraz, evitaron la formación de espuma.

El análisis de Magnesio por AA puede ser llevado a cabo a dos longitudes de onda diferentes: 285.2 y 202.6 nm, la primera es la más sensible. Este trabajo se realizó utilizando la longitud de onda de 202.6 nm, su intervalo de concentración es de 0.15 a 20 ppm siendo éste más adecuado para el análisis de aceites lubricantes por su alto contenido del elemento. La adición de la solución de estroncio de 50,000 ppm obedeció a que el magnesio generalmente presenta interferencias químicas cuando es analizados en llama aire/acetileno (13).

Se tomó el valor de 10 ppm como valor óptimo (100 %) para la validación del método, debido a que se encuentra en la porción central del intervalo de trabajo de la longitud de onda seleccionada y en muestras de aceites lubricantes es fácil de ajustar el analito a estos niveles de concentración. El realizar el análisis en la porción central del intervalo de trabajo es más recomendable por encontrarse libre de un nivel considerable de ruido y alejado de las desviaciones de la ley de Beer (13, 8).

Para la validación del método solo se tomaron en cuenta aquellas pruebas relacionadas a un método de rutina (control de calidad tabla 4). Las pruebas de especificidad y estabilidad no se realizaron debido a que en el primer caso, el método de AA es específico. En el caso de la estabilidad, tampoco se aplica, pues las especies moleculares del magnesio en este tipo de muestras, no afectaría al análisis por efectos de degradación debidos al tiempo de almacenamiento, exposición a la luz, temperatura, etc., ya que es un análisis de tipo elemental (8).

Las pruebas de porcentajes de recobro y coeficiente de variación en las pruebas de Linealidad del método, exactitud y repetibilidad no cumplen con lo establecido en la tabla 1, esto se debe a que estos valores han sido establecidos para análisis de productos farmacéuticos, lo que los hace más estrictos en sus criterios, pero para métodos de rutina en el análisis de aceites lubricantes pueden considerarse como aceptables intervalos de recobro de 90 a 110 % y coeficientes de variación $\leq 5\%$ (15, 16, 23).

IX. CONCLUSIONES

La formación de una emulsión aceite/agua para el análisis de aceites lubricantes, se lleva a cabo utilizando un agente emulsionante NF (TM CHRISTIANSON) líquido, no iónico con un valor HLB de 10 a 12.

El método de emulsiones para el análisis de Magnesio en aceites lubricantes por AA de llama es válido como método de rutina con características de excelente Linealidad, intervalo de recobros entre 95 a 105 % y un coeficiente de variación < 4 , sin que haya efecto significativo al realizarse por diferentes analistas y/o en diferentes días.

Así también, este método y su evaluación establecen las bases para el análisis de otros elementos de interés en aceites lubricantes tales como Zn, Ca y Ba obteniendo los beneficios que el mismo proporciona.

X. ANEXOS

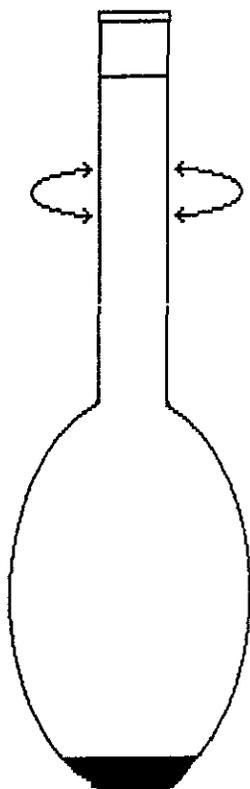
ANEXO 1

ABREVIACIONES

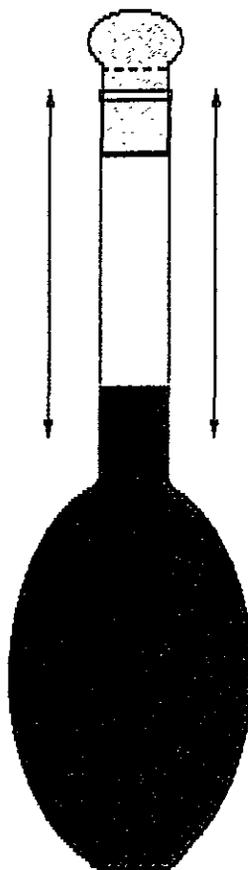
b	=	Ordenada al origen o intercepto
r	=	Coefficiente de correlación
r²	=	Coefficiente de determinación
CV	=	Coefficiente de variación
Σ	=	Sumatoria
m	=	Pendiente
n	=	Número de réplicas
t	=	Número de diluciones
\bar{Y}	=	Media aritmética
N	=	Número total de determinaciones
DE	=	Desviación estándar
x	=	Dilución o cantidad adicionada
Y	=	Propiedad medida o cantidad recuperada
R	=	Porcentaje recuperado
\bar{R}	=	Promedio aritmético del porcentaje recuperado
f	=	Valor de la distribución F de Fisher con una probabilidad acumulada 0.975

gl	=	Grados de libertad
y..	=	y total
F	=	Factor para cálculos en la linealidad del sistema
\bar{F}	=	Promedio del factor para cálculos en la linealidad del sistema
SCa	=	Suma de cuadrados del analista
SCd	=	Suma de cuadrados del día
SCe	=	Suma de cuadrados del error
AA	=	Absorción atómica
FAAS	=	Espectroscopía de absorción atómica por llama
GFAAS	=	Espectroscopía de absorción atómica por horno de grafito
VGAAS	=	Espectroscopía de absorción atómica por generación de hidruros
%RSD	=	Desviación estándar relativa
A	=	Absorbancia
nm	=	Nanómetros
ppm	=	Partes por millón (mg/L)
ppb	=	Partes por billón (µg/L)
Conc.	=	Concentración
HLB	=	Equilibrio hidrófilo - lipófilo

ANEXO 2

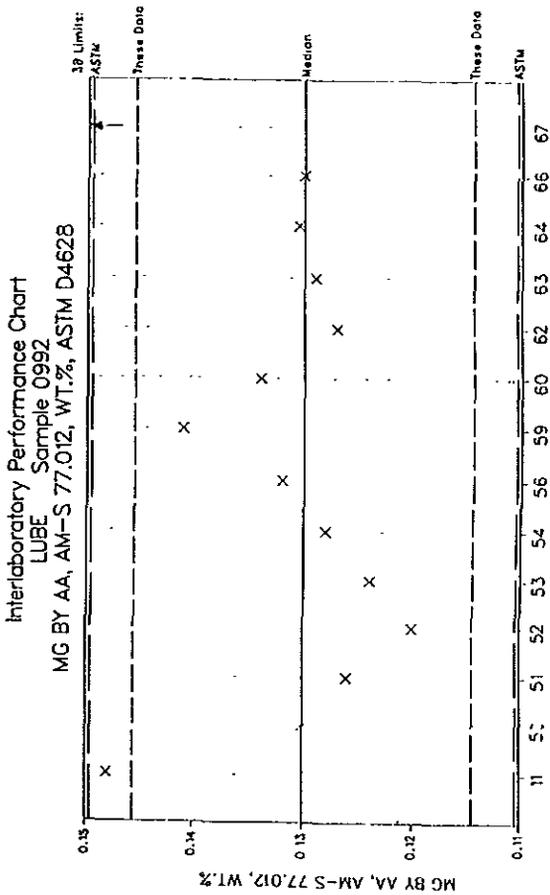


Forma de agitar el matraz para mezclar
aceite + emulsionante



Forma de agitar el matraz para formar la
emulsión

ANEXO 3



LAB NO.	11	50	51	52	53	54	56	59	60	62	63	64	66	67
RESULT	1480	1300	1250	1220	1240	1230	1320	1410	1340	1270	1280	1305	1300	2036
LAB NO														
RESULT														

Median: 0.1300
Average: 0.1354
3σ These Data: 0.00515
σ ASTM: 0.0053
TP1: 0.79479

XI. BIBLIOGRAFÍA.

1. James P. Dux., "Handbook of quality assurance for the analytical chemistry laboratory"
2a. ed., Ed. Van Nostrand Reinhold, New York, N.Y., 1990.
2. Guías generales de validación., Comité de elaboración de guías oficiales de validación
de la dirección general de control de insumos para la salud, SSA., 1990.
3. Sychra V. et al., "Analysis of petroleum and petroleum products by atomic absorption
spectroscopy and related techniques", Pergamon press Ltd., Grant Britain, 1981.
4. Pradhan N. K., "Coal and petroleum analysis by atomic absorption spectroscopy", Varian
Techtron Pty. Ltd., No. 85-100224-00, Springvale, Australia., 1976.
5. Remington., "Farmacia" 17a. ed., Ed. Panamericana, Argentina, 1990.
6. Schramm Laurier L., "Emulsiones, Fundamentals and Applications in the petroleum
Industry" American Chemical Society, Washington, D.C., 1992.
7. Larsson Kare and Friberg Stig E., "Food Emultions" Marcel Dekker, Inc., New York an
Basel, 1990.

8. Bennett P. A. and Rothery E., "Introducing atomic absorption analysis", Varian Techtron Pty. Ltd., No. 85-100557-00, Mulgrave, Australia., 1983.
9. Walsh, A., "AA-101 Principles of atomic absorption, emission and fluorescence", SAVANT, Fullerton, CA, 1979.
10. Walsh, A., "AA-102 Instrumentation for atomic absorption", SAVANT, Fullerton, CA, 1978.
11. Walsh, A., "AA-104 Furnace and vapor generation methods in atomic absorption", SAVANT, Fullerton, CA, 1978.
12. Analytical Methods for Graphite Tube Atomizer, Varian Techtron Pty. Ltd., Mulgrave, Victoria, Australia., No. 85-100650-00, 1986.
13. Analytical Methods for Flame Atomic Absorption Spectrometry, Varian Techtron Pty. Ltd., Mulgrave, Victoria, Australia., No. 85-100009-00, 1989.
14. McKenzie, T. N., "Atomic absorption spectrophotometry for the analysis of wear metals in oil samples", Varian Techtron Pty. Ltd., AA at work No. 10., Mulgrave, Victoria, Australia., 1981.

15. Standard test method for "Analysis of barium, calcium, magnesium, and zinc in unused lubricating oils by atomic absorption spectrometry", American Society for Testing and Materials, ASTM D 4628 - 86.
16. Standard test method for "Determination of additive elements in lubricating oils by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry", American Society for Testing and Materials, ASTM D 49 51- 89.
17. McKenzie, T. N., "The determination of trace metals in engine oil using the GTA-95 graphite tube atomizer", Varian Techtron Pty. Ltd., AA at work No. 29., Mulgrave, Victoria, Australia., 1983.
18. Gilman L. B., "Microwave sample preparation", CEM Corporation., 1989.
19. Cardarelli E. et al., "Determination of lead in gasoline by atomic-absorption spectrophotometry", Talanta, Vol 33, No. 3 pages. 279-280, Great Britain, (1986).
20. Manuel Navarrete L., "Análisis de metales en petróleo y sus derivados por absorción atómica", Varian S.A., México, D.F., 1990.
21. Serie Crisanol NF'S, Boletín Técnico, Christianson, S.A. de C.V., México, D.F. 1990.
22. Serie Crisanol 1100, Boletín Técnico, Christianson, S.A. de C.V., México, D.F. 1988.

23. Manual of methods for chemical analysis of water and wastes office of technology transfer, Enviromental Protection Agency (EPA). Ohio, USA. 1972.
24. Knowles, M., "The measurement of Silicon, Tin, and Titanium in jet-engine oil", Varian Techtron Pty. Ltd., AA at work No. 59., Mulgrave, Victoria, Australia., 1986.
25. Lukasiewicz R. J. and Buell B. E., "Study of zinc determination in lubricating oils and additives by atomic absorption spectrometry", Anal. Chem. Vol. 47, No. 9, pages 1673-1676, (1975).
26. Costandy S. S., "Determination of titanium in aircraft lubricating oils by atomic absorption spectrophotometry", Anal. Chem. Vol. 49, No. 3, pages. 454 - 457, (1977).
27. Hobbins, W.B., "Direct determination of Phosphorus in organic matrices by atomic absorption" Varian Techtron Pty. Ltd., AA at work No. 20., Mulgrave, Victoria, Australia., 1982.
28. Johnson, D., "The determination of vanadium in heavy industrial fuel oils using the GTA-95" Varian Instrument Group, AA at work No. 36, Sugar Land, Texas, USA, 1983.
29. "Fundamentals of atomic and molecular spectroscopy" Varian Techtron Pty. Ltd., Technical support information , Mulgrave, Victoria, Australia, 1996.