

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA



***“ESTUDIO DE LA DETERMINACIÓN DE METALES EN LUBRICANTES DE MOTOR
USANDO ESPECTROSCOPIA DE PLASMA INDUCIDA POR LÁSER (LIBS).”***

*Trabajo Especial de Grado presentado
ante la Ilustre Universidad Central de
Venezuela, por la Br. Mariely Rumbos
Contreras, para optar al título de
Licenciado en Química.*

Caracas, Febrero de 2016


Yo, Profesor Mauro A Martínez L, Investigadora del Centro de Química Analítica de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela.

Certifico que, el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

“ESTUDIO DE LA DETERMINACIÓN DE METALES EN LUBRICANTES DE MOTOR USANDO ESPECTROSCOPIA DE PLASMA INDUCIDA POR LÁSER (LIBS).”

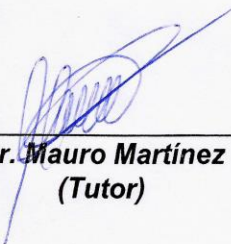
Que presenta la Br. Mariely Rumbos Contreras, para aspirar al título de Licenciado en Química, ha sido realizado en el Laboratorio de Espectroscopia Láser y el Centro de Química Analítica de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela, bajo mi dirección, durante los años 2014, 2015 y 2016, con esta fecha autorizo su presentación.

Caracas, Febrero de 2016.

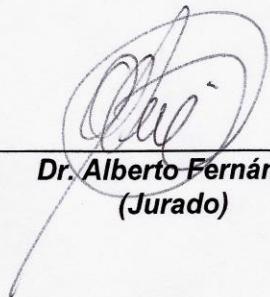


Dr. Mauro Martínez
(Tutor)

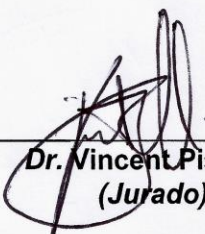
Los abajo firmantes designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: **“ESTUDIO DE LA DETERMINACIÓN DE METALES EN LUBRICANTES DE MOTOR USANDO ESPECTROSCOPIA DE PLASMA INDUCIDA POR LÁSER (LIBS).”** presentado por la Br. Mariely Rumbos Contreras, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química.



Dr. Mauro Martínez
(Tutor)



Dr. Alberto Fernández
(Jurado)



Dr. Vincent Piscitelli
(Jurado)

RESUMEN

Se aplicó la técnica espectroscopia de plasma inducida por láser LIBS, para el estudio cualitativo y cuantitativo de metales en lubricantes de motor. Analizando 8 muestras distintas. De las cuales; 7 eran lubricantes nuevos (sintético, semi sintético, mineral y de motor de agua) de distintos fabricantes, y un lubricante usado.

Para realizar el análisis por LIBS, se prepararon una serie de comprimidos de Sílice- Alúmina; los primeros a partir de estándares inorgánicos de Cu, Cr, Mg, Ni, V y Zn con concentraciones de 10- 500 $\mu\text{g/g}$ para el método de calibración directa, los segundos con estándares inorgánicos de Cu, Cr, Mg, Ni, V y Zn con concentraciones de 0- 500 $\mu\text{g/g}$ más una cantidad fija de aceite lubricante para el método de adición estándar; y por último los comprimidos de cada uno de los 8 aceites lubricantes estudiados. La preparación de los comprimidos consistió en: adsorber las muestras sobre Sílice- Alúmina en polvo, para luego homogeneizar la mezcla con diclorometano y formar una papilla. La cual se secó en la estufa a 80 °C por 17 horas y media. Por último se mezclaba la cantidad necesaria para cada concentración que requería el comprimido y se empleaba ácido Bórico como aglomerante. Se llevaba a un troquel de 32 mm de diámetro y se aplicaba una presión de 15000 psi por 10 minutos. Los comprimidos fueron analizados mediante un sistema ablación láser- LIBS, construido en el laboratorio de Espectroscopia Láser de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela.

El análisis por LIBS de cada uno de los comprimidos nos arrojó un espectro de emisión atómica del cual se identificaron como líneas de emisión de interés cuantitativo el: Cu I (327,3 nm), Cr I (428,9nm), Mg II (279,5 nm), Ni I (352,4 nm), V I (438,47 nm) y Zn I (481,05 nm). A partir de esto se construyeron las curvas de adición estándar y calibración directa. Con la regresión lineal de cada una de las curvas de los diferentes metales se cuantificaron los metales en las 8 muestras distintas de lubricantes de motor.

A partir de la curva de calibración se calculó el límite de detección LOD con un rango de (4,6- 134,5) $\mu\text{g/g}$. La desviación estándar relativa (DER%) de las muestras analizadas por calibración directa presentan en un rango de (4,4- 116,1) % mientras que para la adición estándar es de (0,2- 18,4) %. Esto nos indica que el método de adición estándar es más eficiente y reproducible para analizar este tipo de muestras.

Palabras clave: LIBS, Lubricantes de motor, Comprimidos, calibración directa, adición estándar, estándares inorgánicos.

AGRADECIMIENTOS

A mi tutor, el Dr. Mauro Martínez por brindarme su apoyo, disposición, paciencia, enseñanzas y amistad, por darme la oportunidad de trabajar en un proyecto del cual aprendí muchas cosas y contribuyo a mi desarrollo como investigador, sé que no pude haber hecho una mejor elección.

Al laboratorio de espectroscopia láser, el Centro de Química Analítica (CQA), el laboratorio de productos naturales y el laboratorio de fisicoquímica de hidrocarburos de la Facultad de Ciencias, por darme la oportunidad de realizar mi T.E.G en sus instalaciones. A todos los profesores que trabajan en estas áreas, en especial el Prof. José Chirinos por su asesoría durante el transcurso de mi tesis.

Al más inteligente y mejor hermano del mundo Wilder Rumbos, por todo su apoyo y ayuda durante todo este tiempo y a cuatro mujeres maravillosas que Dios puso en mi camino, de las cuales he aprendido las mejores cosas, mi mama Mariela Contreras, mis abuelitas Marcelina Alarcon y Felipa Rumbos y la Sra. Emma Parra mis heroínas, gracias por tanto.

INDICE GENERAL

RESUMEN	ii
AGRADECIMIENTOS.....	iv
INDICE DE TABLAS.....	viii
INDICE DE GRÁFICOS	x
INDICE DE FIGURAS	xi
Capítulo 1. Introducción.	1
Capítulo 2. Revisión Bibliográfica	3
2.1 Historia y fundamentos de la espectroscopia de plasma inducida por láser.	3
2.2 Ablación laser	7
2.3 Espectroscopia de plasma inducida por láser LIBS	10
2.4 Instrumentación del sistema LIBS.....	14
2.5 Ventajas de LIBS	16
2.6 Desventajas de LIBS.	18
2.7 Aplicaciones	19
2.7.1 Aleaciones y muestras metalúrgicas	19
2.7.2 Usos ambientales.....	20
2.7.3 Materiales arqueológicos y objetos de arte	20
2.8 Aceites lubricantes.	22
2.8.1 Antecedentes Históricos.....	22
2.8.2 Definición	24
2.8.3 Características físicas y químicas de los lubricantes	26

2.9 Composición de los lubricantes.....	30
2.9.1 Aceites base.....	30
2.9.2 Aceites sintéticos.....	31
2.9.3 Aceites vegetales.....	33
2.9.4 Aditivos de los lubricantes.....	34
2.11 Determinación de metales en aceites lubricantes.....	36
2.12 Antecedentes.....	42
Capítulo 3. Objetivos.....	52
3.1 Objetivos Generales.....	52
3.2 Objetivos Específicos.....	52
Capítulo 4. Metodología.....	53
4.1 Muestras.....	53
4.2 Reactivos.....	55
4.2 Metodología experimental.....	56
4.2.1 Caracterización de los lubricantes.....	56
4.2.2 Preparación de soluciones estándar.....	59
4.3 Tratamiento de las muestras.....	60
4.3.1 Adsorción de los aceites lubricantes sobre placas de Sílice.....	60
4.3.2 Elaboración de las Papillas.....	62
4.3.3 Preparación de los comprimidos.....	68
4.3.4 Mineralización de las muestras.....	75
1- En un crisol se pesaron aproximadamente 2 gramos del lubricante.....	75
4.4 Instrumentación.....	76

4.4.1 Plasma Óptico Inductivamente Acoplado (ICP-OES).....	76
4.4.2 Espectroscopia de plasma inducida por láser LIBS	78
5. Resultados y discusiones.....	84
5.1 Caracterización de los lubricantes de motor.....	84
5.2 Análisis por LIBS de los aceites lubricantes adsorbidos sobre placas de Sílice.	87
5.3 Optimización de las condiciones experimentales de ablación y detección para realizar el análisis por LIBS.....	89
5.4 Empleo de comprimidos de Sílice Alúmina para el análisis de lubricantes de motor por espectroscopia de plasma inducida por láser.....	93
5.5 Análisis de las muestras de lubricantes de motor por espectrometría de emisión óptica de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES).....	116
CONCLUSIONES	117
RECOMENDACIONES	118
BIBLIOGRAFÍA	120
ANEXOS	126

INDICE DE TABLAS

Tabla 1 Resumen de los principales logros que se registran en la literatura, referentes al desarrollo de la técnica LIBS.....	5
Tabla 2. Origen de los metales en los aceites lubricantes y posibles fuentes de desgaste.....	39
Tabla 3. Descripción de los lubricantes para el análisis por LIBS e ICP-OES.	53
Tabla 4. Preparación de los estándares de calibración.	59
Tabla 5. Preparación de la papilla del blanco.	63
Tabla 6. Preparación de la papilla de los estándares inorgánicos.	65
Tabla 7. Preparación de la papilla de los aceites lubricantes de motor.	66
Tabla 8. Comprimido del blanco para la calibración directa.....	68
Tabla 9. Comprimidos de los estándares inorgánicos para la calibración directa.....	69
Tabla 10. Comprimidos para la adición estándar, con el lubricante 1 (Supra Premium mineral PDV) más los estándares inorgánicos.....	71
Tabla 11. Comprimido para la adición estándar, con el lubricante 8 (aceite usado) más el estándar de Hierro.....	73
Tabla 12. Comprimidos de los lubricantes para la calibración directa y la adición estándar.	74
Tabla 13. Condiciones de operación del equipo ICP-OES y longitudes de onda de trabajo.	77
Tabla 14. Preparación de la papilla y los comprimidos para la optimización de las condiciones de ablación y detección del análisis por LIBS.	80
Tabla 15. Condiciones de operación para optimizar las variables de ablación y detección de LIBS.	82
Tabla 16. Número ácido TAN y básico TBN de los lubricantes de motor.	85
Tabla 17. Viscosidad de los lubricantes de motor a 21°C.....	86

Tabla 18. Condiciones de operación para el análisis por LIBS de: el blanco, los estándares inorgánicos (Cu, Cr, Mg, Ni, V y Zn) para el método de calibración directa y adición estándar y los lubricantes de motor contenidos en los comprimidos de Sílice- Alumina.	92
Tabla 19. Líneas de emisión atómica de los estándares inorgánicos.	96
Tabla 20. Figuras de mérito analíticas obtenidas con los estándares inorgánicos, comprimidos en Sílice- Alúmina para la calibración directa.	102
Tabla 21. Concentración de los metales en las muestras de lubricantes de motor contenido en los comprimidos de Sílice- Alúmina. Analizados por LIBS por el método de calibración directa. *	103
Tabla 22. Desviación estándar relativa (DER %) de las muestras de lubricantes de motor para la calibración directa.	104
Tabla 23. Concentración de los metales en las muestras de lubricantes de motor contenido en los comprimidos de Sílice- Alúmina. Analizados por LIBS por el método de adición estándar.	112
Tabla 24. Desviación estándar relativa (DER %) de las muestras de lubricantes de motor para la adición estándar.	113
Tabla 25. Coeficientes de correlación R^2	114
Tabla 26. Sensibilidad ($\mu\text{g/g}$)	115
Tabla 27. Número ácido TAN de cada una de las réplicas de los lubricantes.	126
Tabla 28. Número básico TBN de cada una de las réplicas de los lubricantes	127
Tabla 29. Viscosidad de cada una de las réplicas de los lubricantes.	129
Tabla 30. Masa de cada una de las réplicas, para la mineralización de los lubricantes.	130

INDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 1. Relación Señal Ruido del Níquel y Vanadio en función del tiempo de apertura de la cámara.	89
Gráfico 2. Relación Señal/Ruido del Níquel y vanadio en función del diferencial de tiempo entre la generación del pulso y la apertura de la cámara.	90
Gráfico 3. Relación Señal/Ruido del Níquel y Vanadio en función de la velocidad del barrido.	91
Gráfico 4. Curva de calibración directa para el Cu I (327,3 nm).....	99
Gráfico 5. Curva de calibración directa para el Cr I (428,9 nm).....	100
Gráfico 6. Curva de calibración directa para el Mg II (279,5 nm).	100
Gráfico 7. Curva de calibración directa para el Ni I (352,4 nm).	100
Gráfico 8. Curva de calibración directa para el V I (438, 47 nm).....	101
Gráfico 9. Curva de calibración directa para el Zn I (481,05 nm).	101
Gráfico 10. Curva de calibración del Cobre (Cu I 327,3 nm) empleando como patrón interno el Aluminio (Al II 309,2 nm).	106
Gráfico 11. Curva de calibración del Magnesio (Mg II 279,5 nm) empleando como patrón interno el Silicio (Si 288,1 nm).	107
Gráfico 12. Curva de calibración del Cr I (428,9 nm) para la adición estándar.	110

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Modelo de Raman-LIBS desarrollado por la empresa TNO (Delf- Holanda) para demostrar la viabilidad de la técnica (Ref. Bazalgette et. al 2007)	4
Figura 2. Proceso de ablación láser en el tiempo.....	9
Figura 3. Cráter producido por ablación láser, en una superficie de zafiro. Golpeado con un pulso láser de femtosegundo.	9
Figura 4. Evolución del plasma formado por un láser.....	13
Figura 5. Diagrama esquemático de un sistema simple LIBS.....	14
Figura 6. Cambio de color en la titulación ácido base, para determinar el número básico de los lubricantes.....	57
Figura 7. Cambio de color en la titulación ácido- base, para determinar el número ácido del lubricante usado.....	57
Figura 8. Aceites lubricantes y estándares inorgánicos adsorbidos sobre placas de TLC.	61
Figura 9. Aceites lubricantes de motor adsorbidos sobre placas de TLC más calentamiento...	61
Figura 10. Sistema de ablación láser LIBS, construido en el laboratorio de espectroscopia láser. Facultad de Ciencias. Escuela de Química. UCV.....	79
Figura 11. Patrón de barrido para realizar el análisis de los comprimidos por LIBS	83
Figura 12. Espectro de emisión del lubricante de motor usado adsorbido sobre la placa de Sílice.	88
Figura 13. Espectro de emisión del comprimido de Sílice- Alúmina del blanco.	94
Figura 14. Espectro de emisión de los estándares inorgánicos Cu, Cr, Mg, Ni, V y Zn (500 µg/g) comprimidos en Sílice- Alúmina para la calibración directa.	95
Figura 15. Espectro de emisión del lubricante usado contenido en el comprimido de Sílice- Alúmina.	98
Figura 16. Espectro de emisión de los comprimidos de Sílice- alúmina para la adición estándar. Estándares inorgánicos Cu, Cr, Ni, Mg, V y Zn (500 g/g) más 0,5 g del lubricante 1 (Supra Premium PDV).	109

Capítulo 1. Introducción.

Un lubricante es una sustancia que se emplea para reducir el roce entre dos cuerpos. El uso de sustancias lubricantes que reduzcan la fricción entre elementos móviles es una técnica que ha sido aplicada por el hombre desde hace milenios.

El análisis de aceites lubricantes como herramienta de mantenimiento es una técnica empleada desde mediados del siglo XX. Estados Unidos de América invertía hace dos décadas quince millones de dólares anuales para un programa de análisis de aceites lubricantes. Las investigaciones realizadas por Nissan Motors Japón han demostrado que el 85% de los fallos en los equipos hidráulicos son atribuibles a la contaminación.^[1] Lo que resalta la importancia de estas determinaciones como plan de mantenimiento y resguardo de bienes de la nación. Emplear técnicas de emisión, tales como: espectroscopia de absorción atómica (AAS), espectrometría de emisión óptica de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES) o espectrometría de masas de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS) para realizar este tipo de análisis es muy común. Y en los últimos años resalta el uso de la espectroscopia de plasma inducida por láser.

La espectroscopia de plasma inducida por láser LIBS, es una técnica de emisión atómica que utiliza pulsos de láser de alta energía, que son focalizados sobre la superficie de una muestra (en estado sólido, líquido o gaseoso), para producir la ablación y la formación de un plasma de un pequeño volumen de material de la muestra. Las emisiones de luz del plasma ofrecen las firmas espectrales, de la composición química de la muestra. Los resultados cuantitativos se obtienen, similarmente a todas las técnicas analíticas (por ejemplo: espectroscopia de absorción atómica (AAS), espectrometría de emisión óptica de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES) o espectrometría de masas de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS)), a partir de una curva de calibración, construida con soluciones estándar.

LIBS puede emplearse en muestras en estado líquido, pero para el estudio cualitativo y cuantitativo de metales en aceites lubricantes, en este trabajo las muestras se adsorbieron sobre Sílice-Alúmina en polvo y posteriormente se comprimieron empleando ácido Bórico como aglomerante. Con ello logramos evitar los inconvenientes que originan las muestras líquidas. Las cuales generan fluctuaciones en la señal causada por la dispersión no homogénea de los elementos contenidos en la superficie del blanco y la variación de los puntos focales ocasionada por las ondas de choque que se generan al expandirse el plasma, ocasionando el deterioro de los componentes ópticos del instrumento, debido a la salpicadura de la muestra en las lentes y ventanas [2].

Capítulo 2. Revisión Bibliográfica

2.1 Historia y fundamentos de la espectroscopia de plasma inducida por láser.

Las técnicas analíticas basadas en la emisión de la radiación electromagnética producida después de la excitación de átomos, iones o moléculas presentes en una muestra han existido durante mucho tiempo ^[3]. Estas técnicas emplean algún tipo de fuente de energía para promover la especie presente en la muestra a niveles más altos de energía. De donde decaen, emitiendo su radiación característica, la misma es almacenada y enviada a un selector de longitud de onda donde es reconocida. La muestra puede ser sólida, líquida o gaseosa.

El láser es la parte fundamental y distintiva de la técnica LIBS. Por lo tanto, la historia de esta técnica transita desde la teoría de emisión de radiación propuesta por Einstein en 1917, que más tarde hizo posible la existencia del láser ^[3]. Es así como los inicios son contemporáneos con la aparición del láser y ya en la literatura de la década del 60 aparecen reportes referidos al análisis de plasmas generados por la interacción de láseres con medios gaseosos o sólidos. Durante la década del 70 se publicaron aplicaciones LIBS al análisis de metales, como por ejemplo: Aluminio y estudios básicos relacionados con el proceso de interacción láser-materia. En lo que respecta a medios líquidos, no fue hasta la década del 80 cuando se reportó la primera aplicación, la que consistió en determinar la presencia de Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, B, y Al en agua. Por otro lado, entre las décadas del 60 y 80, se hicieron avances fundamentalmente en el desarrollo de láseres y en particular, a mediados de la década del 60, se desarrollaron los láseres pulsados de Nd:YAG, que continúan siendo en la actualidad los más empleados para realizar experimentos LIBS ^[4].

La técnica de Espectroscopia de Plasma Inducido por Láser, por sus siglas en ingles LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) o como la describe el Dr. James Winefordner: LIBS futura súper estrella ^[5], es una técnica de emisión atómica basada en el fenómeno de ablación láser. ^[6]

LIBS ha evolucionado notablemente en los últimos 40 años hasta desembocar en aplicaciones tan novedosas como el análisis a distancia de sitios con contaminación radioactiva, o la identificación de tejidos cancerígenos. ^[4]

Hizo su debut en 2012 en las rocas y suelos de La superficie planetaria de Marte. Como parte del paquete de instrumentos móvil de la Nasa (ChemCam laboratorio de ciencia de Marte MSL) ^[7]. El programa Aurora de la Agencia Espacial Europea (ESA) tiene como objetivo final el envío de una misión tripulada a Marte en 2016. Dentro de este ambicioso programa se incluyen varias misiones robotizadas la primera de las cuales es ExoMars. Y para llevar a cabo este proyecto ExoMars consta de un vehículo robotizado que se desplazará por la superficie de Marte con una carga de instrumentos (Pasteur) de entre los cuales forma parte un espectrómetro combinado Raman-LIBS que ha sido considerado “esencial” para la misión ^[8].

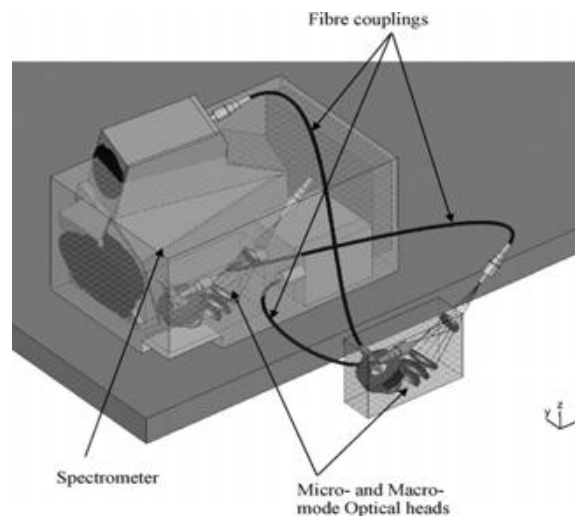


Figura 1. Modelo de Raman-LIBS desarrollado por la empresa TNO (Delf- Holanda) para demostrar la viabilidad de la técnica (Ref. Bazalgette et. al 2007)

Si se realiza una búsqueda bibliográfica de artículos relacionados con LIBS, se observa que a pesar de que la primera publicación de LIBS se remonta a 1962 y la primera aparición del LIP (plasma inducido por láser) con fines espectro químicos data de 1964. No es hasta mediados de 1980 cuando resurgen los estudios sobre el tema debido a un menor coste de los sistemas láser y un importante desarrollo tecnológico (detector óptico de formación de imágenes), como un ICCD (tipo especial de dispositivos de cargas acopladas, que no solo recibe una señal óptica, sino que también permite amplificarla), junto con una considerable reducción del tamaño de la instrumentación, lo que ha llevado al desarrollo de equipos portátiles de LIBS que permiten un análisis en tiempo real e "in situ" [9].

Tabla 1 Resumen de los principales logros que se registran en la literatura, referentes al desarrollo de la técnica LIBS.

Año	Descripción
1960	Primer láser en funcionamiento.
1962	Se emplea un plasma generado por láser para analizar la composición de la superficie de un material sólido.
1964	Primer reporte de un plasma generado por láser en un gas.
1964	Se inventa el láser de Nd: YAG, el láser más empleado para realizar LIBS.
1966	Se estudian las características de un plasma generado por láser en aire.
1966	Se emplea LIBS para el análisis de Ni y Cr en sustratos metálicos de Fe.
1970	Se comparan los regímenes Q-switch y funcionamiento de láseres de estado sólido para su empleo en LIBS
1972	Análisis de aceros empleando un láser de Nd:YAG en modo Q-switch.

- 1983 Aplicación de LIBS al análisis de aerosoles de materiales contaminantes.
- 1984 Se demuestra la aplicabilidad de LIBS al análisis de líquidos.
- 1987 Se emplea LIBS como herramienta de diagnóstico en la industria nuclear.
- 1992 Se demuestra la aplicabilidad de LIBS para realizar análisis a distancia.
- 1996 Se desarrolla el primer equipo portátil de LIBS para analizar contaminantes.
- 1997 Se reporta el uso de LIBS empleando fibra óptica para conducir el haz láser.
- 1997 Aplicación de LIBS para realizar la identificación de pigmentos en obras de arte.
- 2000 -Diseño y construcción de un equipo LIBS automatizado para exploración espacial.
-Primer reporte analítico que utiliza un láser de femtosegundos para realizar LIBS.
- 2004 Utilización de filamentación en aire (por auto enfoque de un pulso de luz láser de femtosegundos) para realizar experimentos LIBS a distancia.
- 2006 Aplicación de femtosegundos LIBS en la detección de bacterias.
- 2008 Adaptación de LIBS para uso como detector en aplicaciones de Lab-On-a-Chip.
- 2009 Se utiliza fs-LIBS.
-

2.2 Ablación láser

La ablación láser como su nombre lo indica es la remoción violenta del material de un blanco por interacción con la radiación de alta energía proveniente de un láser^[6].

La ablación láser involucra varios procesos, pero estos los podemos englobar en tres fenómenos fundamentales:^[10]

- 1- Interacción láser materia.
- 2- La remoción de materia de la muestra (ablación).
- 3- La formación del plasma.

En general el proceso de ablación está acompañado por otros dos fenómenos: la generación de luz y de sonido.

La emisión de luz se produce porque el material que interactúa con el láser es vaporizado violentamente, se rompen los enlaces de las estructuras que ligan a los átomos y estos se excitan e ionizan formando un plasma. Este plasma es extremadamente caliente (se ponen en juego temperaturas del orden de los 15000 K). El incremento violento de la temperatura (a razón 750 K/ μ s) produce un incremento igualmente violento de la presión, del orden de 10^8 Pa, generándose así una diferencia de presiones entre la zona del plasma y la atmósfera que rodea a este. Este proceso genera una onda de choque que se percibe como un chasquido. El registro de la onda sonora que se produce durante la ablación láser ha dado lugar a la técnica ablación fotoacústica inducida por láser LAIP (Photoacoustic Induced by Laser Ablation), que puede ser aplicada por ejemplo para el control de calidad de limpieza de superficies o como método para determinar umbrales de ablación láser.

El umbral de ablación es un parámetro que se define como la mínima potencia por unidad de área necesaria para producir ablación. Este parámetro depende de las propiedades del material, y de las características de la emisión del láser, particularmente la duración del pulso y la longitud de onda de irradiación. Las propiedades del material que determinan los valores de irradiancia umbral son básicamente su absorción a la longitud de onda de irradiación, el tipo de enlace químico que lo caracteriza y su tensión de evaporación. Cuando se trabaja con láseres de pulsos cortos es común determinar los umbrales de ablación en términos de fluencia láser, la que se define como la energía del pulso por unidad de área y puede estar expresada como J/cm^2 .^[4]

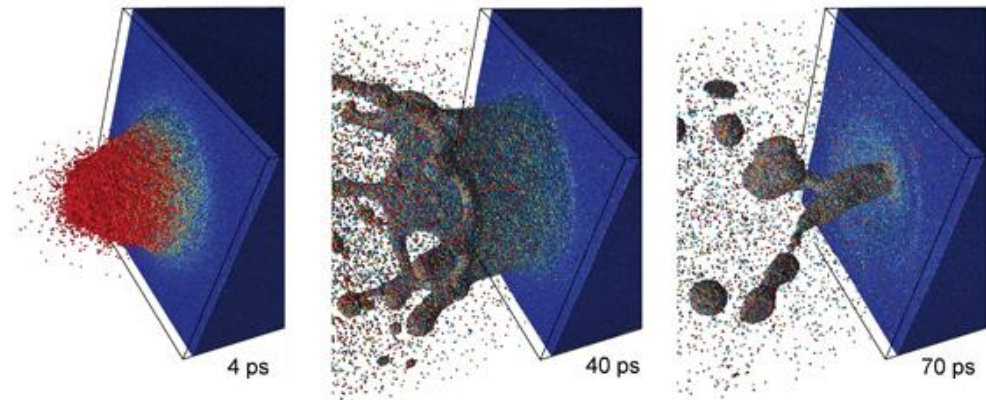


Figura 2. Proceso de ablación láser en el tiempo

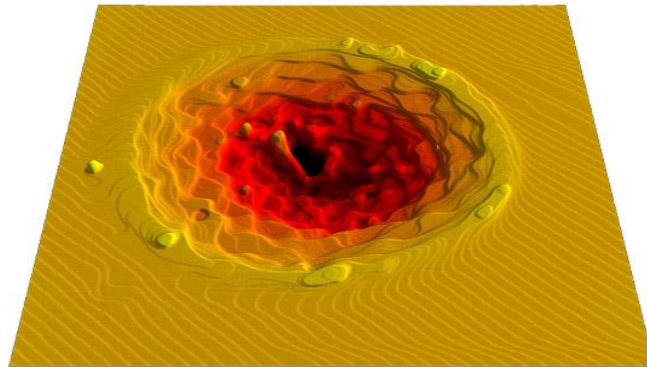


Figura 3. Cráter producido por ablación láser, en una superficie de zafiro. Golpeado con un pulso láser de femtosegundo.

2.3 Espectroscopia de plasma inducida por láser LIBS

LIBS es un tipo de espectroscopia de emisión atómica (AES) ^[12]. Considerada como una técnica emergente en el campo de la química analítica. Se ha convertido en una técnica de análisis de gran alcance para el uso tanto de laboratorio como de campo. El propósito principal de LIBS, como espectroscopia de emisión atómica, es determinar la composición elemental de una muestra que puede estar en estado sólido, líquido, o gas. ^[13]

El análisis puede ir desde una simple identificación de los constituyentes atómicos de la muestra a una determinación más detallada de las concentraciones relativas o absolutas masas. ^[14]

La técnica LIBS está sujeta a todas las variables que rigen el proceso de ablación (longitud de onda, duración del pulso, absorptividad óptica de la muestra, etc.). La base de esta técnica es la detección de la emisión atómica de las especies excitadas que se encuentran en el plasma. Como sabemos la posición de las líneas en un espectro es característico de los átomos que emiten esa radiación, por lo que en primer lugar podemos tener información cualitativa. Para esto se debe realizar la identificación de las líneas de emisión, basados en las tablas de emisión o en software de identificación de picos que se consiguen comercialmente. Además de la información cualitativa, en principio la altura y el área de la línea de emisión (intensidad) está relacionada con la densidad numérica de las especies que emiten en la pluma de ablación y por lo tanto, está relacionada con la concentración de elemento específico en el material abledo. ^[6].

La ablación laser de la muestra genera un plasma. La formación de un plasma que se obtiene mediante la focalización de una intensa radiación láser sobre una muestra hasta producir la ruptura dieléctrica de esta sin contacto físico. La ruptura dieléctrica inducida por láser puede definirse como la generación de un gas parcialmente ionizado tras la acción de un pulso láser, que se conoce como plasma.

Así cuando una haz láser incide sobre un material parte de la radiación se pierde por reflexión o por conducción térmica, convección (figura 1a), pero gran parte de esta energía es absorbida, y es empleada en calentar y superar los calores latentes de fusión y vaporización, y finalmente la atomización (figura 1b).

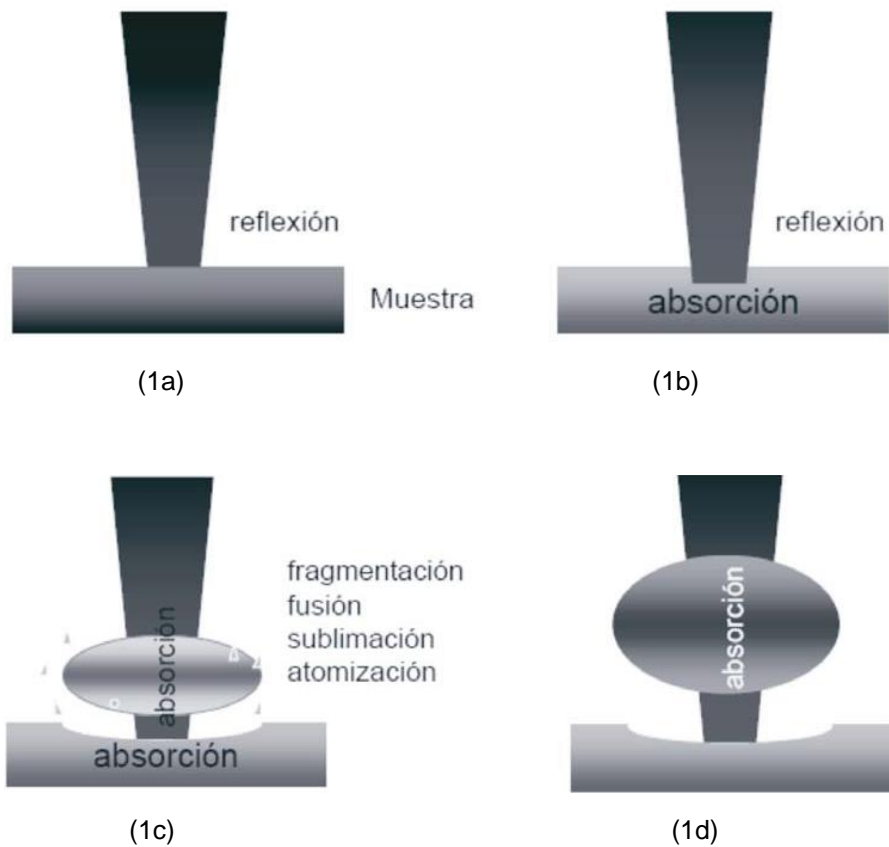
Los átomos en estado vapor interactúan con la radiación láser alcanzando un estado excitado o ionizado (figura 1c). En este momento se tiene un plasma que es una mezcla de electrones iones, átomos, moléculas, partículas sólidas, que continúa expandiéndose en todas las direcciones.

Los plasmas generados alcanzan una temperatura entre (5.000 y 20.000) K. Además, este plasma impide que la energía láser alcance de forma efectiva la superficie mediante un efecto de apantallamiento (figura 1d). Al contrario de lo que podría parecer este efecto resulta beneficioso, ya que produce un plasma muy energético, en el que se producen líneas de emisión de mayor intensidad que en los casos en los que este apantallamiento no ocurre.

Finalmente, cuando el pulso láser termina, el sistema pierde energía rápidamente con lo cual se forman una gran cantidad de átomo excitados (figura 1e). La captura de la luz emitida por la pluma en este momento permite la detección de especies.

El plasma pierde energía hasta que finalmente desaparece (figuras 1f y 1g), quedando solamente las partículas en suspensión que pueden ser transportadas para su análisis mediante otras técnicas como es el caso de ICP-MS. [5].

HAZ LÁSER (pulsado y focalizado)



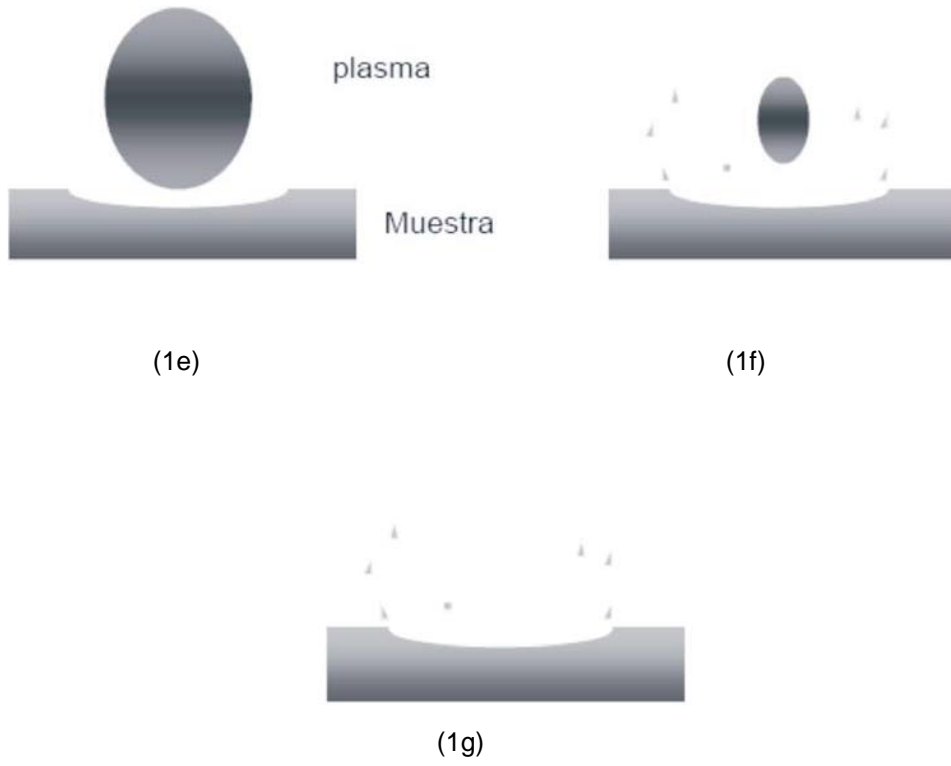


Figura 4. Evolución del plasma formado por un láser.

2.4 Instrumentación del sistema LIBS

Una configuración típica de LIBS, se puede observar en la siguiente figura. ^[3]

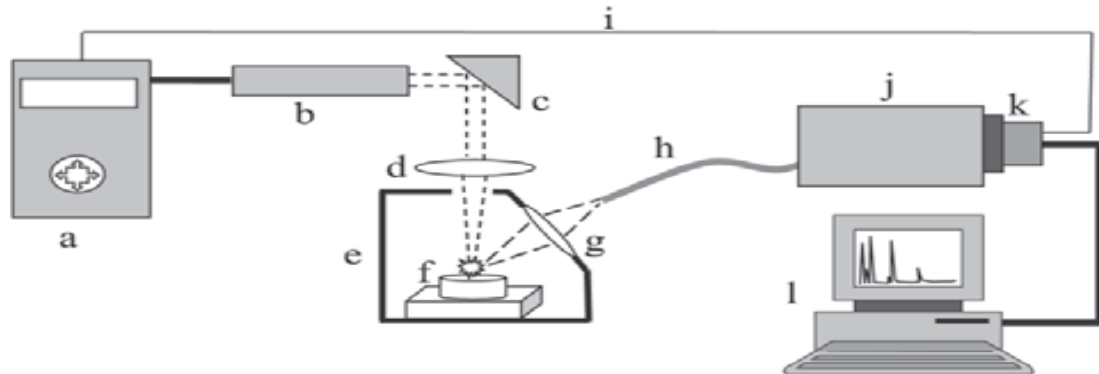


Figura 5. Diagrama esquemático de un sistema simple LIBS.

(a) fuente de láser y refrigerador; (b) cabeza pulsada de láser; (c) espejo; (d) lente; (e) cámara de excitación; (f) muestra; (g) sistema óptico; (h) fibra óptica; (i) detector que provoca la señal; (j) selector de longitud de onda; (k) detector y (l) microordenador.

Los sistemas LIBS están formados por un láser (a), el cual permite la formación del plasma. Normalmente se emplea de manera predominante láseres de estado sólido.

Con el fin de garantizar los parámetros idóneos, se trabaja en el llamado régimen de Q: Switch. En este modo de operación, se introduce en la cavidad láser un obturador de luz basado en un cristal cuya transmitancia se conmuta eléctricamente, permitiendo la obtención de mono pulsos de varios nanosegundos de duración e intensidades muy altas.

Posteriormente la radiación láser puede incidir directamente sobre la muestra o puede ser guiada mediante espejos (c), prismas o fibra óptica hasta la superficie de ésta. Antes de que la radiación interactúe con la muestra, el haz láser debe ser focalizado mediante lentes (d).^[9]

El plasma generado debe ser colectado mediante una lente colectora y transportado a través de fibra óptica (h) hasta el sistema de detección, un espectrómetro. Un selector de longitud de onda ideal para LIBS debería tener la capacidad de cubrir gamas de longitud de onda grandes simultáneamente y con la alta resolución, que no es el caso con la rejilla convencional de los espectrógrafos. Estos selectores de longitud de onda pueden cubrir una gama de longitud de onda corta de alta resolución, disminuyendo la capacidad de detección de multielemento, o cubrir una amplia gama de longitud de onda de la resolución inferior, causando a veces los problemas de detección de líneas de emisión específicas debido a su superposición con otras líneas.^[3]

El monocromador más común es el tipo Czerny-Turner, mientras que el policromador más común es el tipo Echelle. El espectrógrafo de Echelle, comprende una clase especial de rejilla en un diseño específico.

En cuanto a la detección existen dos posibilidades, por un lado está el dispositivo de carga CCD (Charge-Coupled Device) lineal, más económico pero de menores prestaciones; y por otro lado una CCD intensificada (ICCD) de mayor resolución y sensibilidad.^[9]

2.5 Ventajas de LIBS

Entre las ventajas que presenta la técnica de LIBS sobre los demás métodos espectroscópicos de análisis podemos destacar:

- No es necesaria la preparación inicial de la muestra o en el peor de los casos es muy poca en comparación con los métodos de digestión o estándares de análisis. Lo cual garantiza que la muestra no se contamine, además de garantizar que no exista pérdida de analitos de la muestra debido a los procesos pre-análisis^[6].
- La metodología del análisis es independientemente del estado físico de la materia, ya sea esta gas, líquida o sólida, conductora o no.^[6]
- Permite la incorporación de fibras ópticas para transportar la radiación de excitación y recoger la radiación emitida por la muestra, lo cual facilita el análisis remoto y/o el análisis in situ de la muestra, la cual se puede encontrar en ambientes hostiles o en sistemas especiales de atmósferas controladas.^[6]
- Permite el análisis en tiempo real si se emplean láseres de alta frecuencia, ya que cada pulso láser permite tener información de la muestra, por ejemplo con un láser de 10 Hz, podemos analizar la muestra cada 0,1 segundos.^[6]
- Solo unos pocos microgramos de la muestra son ableados, por lo que básicamente podemos hablar de una técnica de análisis no destructiva.^[4]
- El tiempo de medición es extremadamente rápido, por lo general unos pocos segundos, para un solo análisis de puntos.^[6]
- Amplia cobertura elemental, incluyendo los elementos más ligeros como: Hidrogeno, Berilio, Litio, Carbono, Nitrógeno, Oxígeno, Sodio y Magnesio.

- Es aplicable a una amplia gama de matrices de muestras que incluyen metales, semiconductores, tejidos biológicos, aislantes, plásticos, suelos, plantas, revestimiento de pintura delgada y materiales electrónicos.

-No se precisa el empleo de reactivos químicos, lo que conlleva ventajas de menor contaminación y pérdidas.^[13]

- Análisis simultáneo de varios elementos.^[9]

- Cuenta con equipos comerciales compactos, portátiles que pueden trasladarse a cualquier sitio. Facilitando el trabajo de investigación de campo.^[13]

2.6 Desventajas de LIBS.

LIBS al igual que las demás técnicas analíticas presenta ciertas limitaciones o desventajas, entre las cuales se pueden citar:

1. Para el análisis de muestras sólidas, presenta exactitud y precisión limitada.
2. Los límites de detección para LIBS varían de un elemento al siguiente dependiendo del tipo de muestra y el aparato experimental empleado. Incluso los límites de detección se encuentran en un rango de 1 a 30 $\mu\text{g g}^{-1}$ en masa no son poco comunes, pero pueden variar de $> 100 \mu\text{g g}^{-1}$ a $<1 \mu\text{g g}^{-1}$
3. El efecto matriz dependerá de las características y tipo de muestra en la cual se esté llevando a cabo el análisis.
4. Se pueden tener valores altos de desviación estándar relativa (%RSD). Que dependerán al igual que el efecto matriz del tipo de muestra y en donde se esté llevando a cabo el análisis.
5. Debido a que se pueden realizar las mediciones en materiales arqueológicos o radioactivos, objetos de arte, misiones espaciales, tejidos cancerígenos, entre otros. Se dificulta encontrar los patrones.
6. La instrumentación que conforma un equipo de LIBS, al igual que otras técnicas de emisión como por ejemplo ICP- MS, se considera relativamente costosa.

2.7 Aplicaciones

Debido a su potencial para manejar muestras en estado sólido, líquido y gaseoso (incluyendo aerosoles), que pueden o no ser conductora, LIBS ha sido aplicado tanto para objetivos cualitativos como cuantitativos en una multitud de matrices de interés en muchas áreas. Algunos de estos usos son únicos a LIBS y aprovechan los atributos intrínsecos de la técnica, como su capacidad de microanálisis, posibilidad de análisis remotos y la naturaleza cuasi no destructiva.^[3]

2.7.1 Aleaciones y muestras metalúrgicas

LIBS es un instrumento atractivo para el análisis de aleaciones porque la técnica puede ser empleada directamente sobre una muestra sólida sin la necesidad de pretratamiento de dicha muestra, ahorro de tiempo y gastos de explotación. La aleación de más alto interés es el acero, probablemente debido a sus amplios usos industriales. El cobre, aleaciones de oro y de aluminio también han sido analizadas por la técnica LIBS. Algunas puestas en práctica, como LIBS microanálisis que exploran (la detección de defectos y análisis elementales superficiales), análisis de aleación fundidos (incluyendo las sondas que se oponen a altas temperaturas y sistemas totalmente automatizados con dechados automáticos) y usos en alear procesos (la rutina industrial), merecen la mención. Los usos como los análisis de aleaciones bajo el agua han aumentado la conciencia de la técnica. Estos usos se han hecho posibles debido a la versatilidad de la técnica que permite a la utilización de sondas y el enfoque microscópico.^[1]

2.7.2 Usos ambientales

El interés en usar LIBS para análisis ambientales es atribuido principalmente a su potencial para análisis in situ en trabajos de campo. El problema principal afrontado por los que quieren emplear esta técnica para análisis ambientales está en la interferencia causada por efectos de la matriz. Sin embargo, la utilización de un estándar interno y otros métodos de calibración alternativos ha mejorado esta materia. El agua y análisis de suelo forman parte de las mayores publicaciones y reportes de la literatura. ^[3].

2.7.3 Materiales arqueológicos y objetos de arte

El campo de conservación y restauración de Herencias Culturales es caracterizado por el aumento solicita para técnicas no destructivas analíticas. La gran importancia es atribuida a la determinación de la composición de superficies pintadas, con la identificación de pigmentos y aditivos obligatorios necesarios hasta el momento y restaurarlos (p.ej. óleos, cerámica, frescos). Así mismo la identificación correcta del tipo tecnológico de aleaciones antiguas, juntos con el conocimiento de alteración inducida por el entorno, es importante tanto para la documentación cultural como para objetivos de conservación. Las ventajas de LIBS sobre otras técnicas cuantitativas para análisis elementales aplicados sobre conclusiones históricas son principalmente debido a su bajas invasivas, la posibilidad de realizar in situ medidas, la alta discriminación espacial, la rapidez y la capacidad del análisis directo sin cualquier tratamiento de la muestra. Esto también merece mencionar que la técnica LIBS puede ser usada junto con la limpieza del proceso, láseres de utilización a menudo hechos, para supervisar el proceso por la adquisición simultánea de información de la composición de la ablación durante la limpieza y la evitación de la sobre limpieza de objetos. El empleo de LIBS en el arte y la arqueología ha aumentado notablemente durante los últimos años. ^[3]

Entre otras aplicaciones de LIBS se pueden encontrar:

- Determinación de pigmentos y tintas.
- Análisis de cerámica.
- Supervisión de los procesos de limpieza de artefactos de arte.
- Análisis en el espacio.
- Aplicación para productos farmacéuticos.
- Usos médicos y biológicos.
- Mediciones de aerosoles por LIBS.
- Análisis forense.

2.8 Aceites lubricantes.

2.8.1 Antecedentes Históricos.

El empleo de sustancias lubricantes que reduzcan la fricción entre elementos móviles es una técnica aplicada por el hombre desde hace muchos años, han sido hallados en Oriente Medio ruedas de carruajes Mesopotámicos datadas del año 4.000 a. C. conteniendo un primitivo cojinete con trazas de arena bituminosa adheridos. Estos arcaicos lubricantes podrían ser agua, aceites vegetales y animales, leche, o incluso sangre de animales.

Durante el Renacimiento destacó principalmente la figura de Leonardo da Vinci el cual realizó numerosos estudios sobre las leyes de fricción y el diseño de diferentes tipos de cojinetes y rodamientos. En el siglo XVII Newton planteó y enunció las leyes fundamentales por las cuales se rigen los fenómenos de lubricación, descubriendo en 1687 el principio de la resistencia viscosa de los fluidos. Fue a finales del siglo XVIII cuando Coulomb demostró empíricamente las leyes de Da Vinci y estableció la distinción entre fricción estática y fricción dinámica.

Uno de los grandes eventos que marcó el uso masivo de lubricantes fue la Revolución Industrial, que comenzó en Inglaterra en 1760 y que a lo largo de unos ochenta años desencadenó un desarrollo a gran escala de la maquinaria industrial. El segundo gran hito que supuso un desarrollo exponencial en la aplicación y uso de lubricantes fue el descubrimiento del petróleo, a mitad del siglo XIX, empleado inicialmente como combustible y posteriormente como fuente de diferentes compuestos obtenidos de su destilación, dentro de este grupo se incluyen los aceites lubricantes minerales. En 1857 aparecieron los primeros equipos trabajando con dispositivos hidráulicos, área donde también ha sido importante el empleo de fluidos lubricantes.

A lo largo de la primera mitad del siglo XX, la Primera Guerra Mundial (1914-1918) y especialmente la Segunda Guerra Mundial (1939-1945) supuso un gran desarrollo tecnológico en carros de combate, navíos y aeronaves; equipos sometidos a condiciones de trabajo extremas y que requerían lubricantes con propiedades mejoradas, por ello fue durante el segundo tercio del siglo XX cuando se introdujo el empleo de aditivos para mejorar las prestaciones de los lubricantes minerales. También en este periodo se crearon los primeros aceites lubricantes sintéticos, con una mayor resistencia a la oxidación y una menor viscosidad a bajas temperaturas que los procedentes de la destilación del petróleo. El análisis de lubricantes como herramienta de mantenimiento es una técnica empleada desde mediados del siglo XX. ^[17, 18,19]

2.8.2 Definición

Un lubricante es toda sustancia sólida, semisólida, líquida y gaseosa de origen animal, mineral o sintético que se emplea para reducir el rozamiento entre piezas y mecanismos en movimiento. Los lubricantes cumplen una serie de funciones durante su trabajo:

1. Reducción de la fricción y desgaste; separando las superficies en movimiento.
2. Control de la temperatura; absorbiendo y posteriormente disipando el calor generado por la máquina.
3. Prevención de la corrosión.
4. Control de la contaminación; manteniendo los contaminantes en suspensión y transportándolos hasta los filtros.
5. Evitar la formación de espuma.
6. Amortiguar choques.
7. Aislante térmico.
8. Transmisión de potencia; en el caso de aceites hidráulicos.

El lubricante correctamente aplicado consigue:

- Lubricar.
- Evitar el desgaste por frotamiento.
- Ahorrar energía.
- Refrigerar.
- Eliminar impurezas.
- Anticorrosivo y anti desgaste.

- Sellante.
- Transmisor de energía.

Cumpliendo con su cometido y sometidos a las condiciones de lubricación, los lubricantes recogen información de tres grandes procesos:

- Degradación del propio lubricante a lo largo de su vida útil.
- Contaminación externa.
- Desgaste de la maquinaria.

2.8.3 Características físicas y químicas de los lubricantes

Estas características son de gran valor para permitir uniformidad de los diferentes productos durante su elaboración. También son útiles para determinar los aceites adecuados para cada aplicación de acuerdo con las especificaciones de los OEMs. Así mismo se emplean en los aceites usados para identificar variaciones en sus características y sus posibles causas.

2.8.3.1 Características físicas.

Las características físicas más importantes de un lubricante son:

- a) **Densidad y gravedad.**
- b) **Punto de inflamación.**
- c) **Punto de fluidez.**
- d) **Viscosidad.**

2.8.3.2 Características químicas.

La acidez o alcalinidad de un lubricante es una de las propiedades más definitorias del mismo. En los aceites nuevos nos da información sobre el grado de refinado y la aditivación del aceite. En los aceites usados nos aporta datos sobre su nivel de degradación (oxidación, contaminación, estado de sus aditivos, etc.) y puede alertarnos sobre posibles problemas en el sistema de lubricación. En un aceite podemos tener simultáneamente datos de acidez y alcalinidad. Esto es debido al carácter ácido y básico de sus componentes, tales como productos de la oxidación (ácidos) o aditivos detergentes (básicos). Estas sustancias están en proporción lo bastante baja como para no neutralizarse mutuamente.

Acidez El carácter ácido de un lubricante viene determinado por la presencia de sustancias ácidas en el aceite.

- Podemos distinguir dos tipos de acidez en el aceite:

1. Acidez mineral, originada por ácidos residuales del refinado.
2. Acidez orgánica, originada por productos de la oxidación y los aditivos.

Durante su uso, el aceite es sometido a elevadas temperaturas y a esfuerzos mecánicos. Esto tiene como resultado la degradación progresiva del aceite, produciéndose cambios en la composición del aceite. Se originan sustancias como resultado de la oxidación y se reduce la capacidad protectora de los aditivos. Este proceso se acelera al acercarse el final de la vida operativa del aceite, lo que puede dar lugar a la formación de lodos, barnices y depósitos carbonosos en el sistema, disminución de la viscosidad del aceite y hasta corrosión en piezas metálicas. Por ello, la variación de la acidez del aceite es un buen indicador de su nivel de degradación.

El grado de acidez tolerable depende del tipo de aceite y de sus condiciones de utilización, si bien no deben sobrepasarse los límites establecidos para el aceite para

evitar daños en los equipos o problemas de funcionamiento. Un incremento brusco en la acidez es un indicativo de problemas tales como contaminación, pérdidas en sellos, incremento de la fatiga térmica o mecánica o pérdida de la capacidad de los aditivos. [20]

Basicidad: La alcalinidad de los aceites es debida a los aditivos que se incluyen en la formulación del mismo. Su función es la de neutralizar los ácidos producidos por la oxidación (y en el caso de los motores de combustión interna, los producidos por la combustión de combustible con alto contenido de azufre), evitando los efectos nocivos que tiene la presencia de ácidos en el aceite y prolongando la vida del mismo. Al igual que ocurre con la acidez, la basicidad es un indicativo del nivel de degradación del aceite, aunque en sentido opuesto: la alcalinidad del aceite nuevo es alta, y va bajando según el aceite se degrada al ser neutralizados los ácidos que se forman por los aditivos alcalinos. Un bajo nivel de alcalinidad indica que el aceite está llegando al final de su vida útil. Un rápido descenso de la alcalinidad es indicativo de un exceso de formación de ácido debido a la oxidación, sobrecalentamiento, o uso de combustible con alto contenido de azufre. [20]

El número de neutralización: Se llama número de neutralización a la cantidad de ácido o base necesario para neutralizar una muestra de lubricante. Puede expresarse de 4 posibles formas:

- 1- Número de ácido total (TAN):** es la cantidad de hidróxido potásico (KOH) en mg necesaria para neutralizar todos los ácidos de una muestra de 1 gramo de aceite.
- 2- Número de ácido fuerte (SAN):** es la cantidad de hidróxido potásico (KOH) en mg necesaria para neutralizar los ácidos fuertes (inorgánicos) presentes en una muestra de aceite de 1 gr. Este valor corresponde al valor de la acidez mineral.

La diferencia entre el TAN y el SAN corresponde al valor de la acidez orgánica (ácidos débiles). Estos dos valores nos indican el nivel de acidez de un aceite.

3- Número de base total (TBN): es la cantidad de ácido clorhídrico (HCl) en mg necesaria para neutralizar los componentes alcalinos de una muestra de 1 gr. de aceite. Se utiliza en aceites de motor.

4- Número de base fuerte (SBN): es la cantidad de KOH en mg necesaria para llevar una muestra de 1 gr. de aceite a pH 11. Estos valores nos indican el nivel de alcalinidad de un aceite.

Residuo carbonoso: El residuo carbonoso es la cantidad de material, en porcentaje de peso, que queda tras someter una muestra de aceite a evaporación y pirolisis (altas temperaturas). Nos orienta sobre la tendencia a la formación de depósitos carbonosos del aceite, si bien los resultados obtenidos en el laboratorio han de ser tomados con cautela, ya que debe existir similitud entre las condiciones de ensayo y las de servicio del aceite. Está en función de la viscosidad y de la naturaleza química del aceite. Así, los aceites naftalénicos dejan menos residuos que los parafínicos, por ejemplo. De igual modo, la composición química del aceite determina el aspecto del residuo: los aceites parafínicos dejan un residuo de grano grueso y adherente, mientras que los naftalénicos dejan un residuo de grano fino y poco adherente. Siempre es deseable que el aceite deje la menor cantidad posible de residuos. Esta característica es de especial significación en los aceites para rodamientos, herramientas neumáticas, compresores de aire, motores de combustión interna, aceites para laminación y para refrigeración. ^[21]

2.9 Composición de los lubricantes.

Un lubricante está compuesto esencialmente por un aceite base más los aditivos. Las bases lubricantes determinan la mayor parte de las características del aceite tales como: viscosidad, resistencia a la oxidación y punto de fluidez.

2.9.1 Aceites base

Son los principales constituyentes de un lubricante y se clasifican en tres grupos según su origen: minerales, sintéticos y vegetales.

Los aceites base minerales proceden de la destilación del petróleo en las refinerías, donde según el crudo de origen, se subdividen en:

Parafínicos: contienen gran cantidad de cadenas de alcanos ramificados, baja densidad, reducida variación de viscosidad con la temperatura o índice de viscosidad elevado ($\cong 100$), baja volatilidad y bajo poder disolvente (tendencia a la formación de lodos).

Nafténicos: contienen cadenas de alcanos de estructuras cíclicas y policíclicas, presentan propiedades contrarias a los parafínicos conforme más cortas son las cadenas fijadas a los ciclos. Poseen una densidad elevada ($>0,900 \text{ g/cm}^3$), bajo índice de viscosidad, considerable volatilidad y un gran poder disolvente.

Aromáticos: están compuestos por cadenas no saturadas y anillos aromáticos, tienen una densidad superior a parafínicos o nafténicos y su índice de viscosidad es muy bajo, llegando incluso a valores negativos. Forman fácilmente emulsiones con el agua y tienen tendencia a la oxidación, provocando la formación de productos resinosos o asfálticos, acompañados de derivados corrosivos.

2.9.2 Aceites sintéticos.

Los aceites base sintéticos son obtenidos a partir de diferentes fluidos de síntesis orgánica que se mezclan para obtener aceites lubricantes de prestaciones superiores a las bases minerales tradicionales. Los principales compuestos empleados en la formulación de aceites sintéticos son los siguientes:

Hidrocarburos sintéticos: son compuestos orgánicos obtenidos a partir de monóxido de carbono e hidrógeno mediante el proceso Fischer-Tropsch, por lo tanto no proceden del petróleo. Al ser compuestos totalmente sintéticos contienen rangos de cadenas de hidrocarburos perfectamente definidos.

Polialfaolefinas (PAO). Son hidrocarburos puros de parafinas ramificadas, con nulo contenido de azufre, fósforo, ceras o metales. La viscosidad viene determinada por las ramificaciones. Las principales desventajas son su bajo poder solvente de aditivos, limitada resistencia a la oxidación, además de tender a disolver sellos y manguitos de goma.

Diésteres. Proceden de la reacción de di-ácidos orgánicos con alcoholes. Presentan una excelente fluidez a bajas temperaturas y bajos puntos de congelamiento, alto índice de viscosidad, excelente resistencia al corte y elevada estabilidad térmica. La principal desventaja es su alto poder disolvente, alterando sellos, pinturas y recubrimientos de los elementos lubricados. Se tornan inestables con la presencia de agua dando lugar a compuestos ácidos.

Poliol-ésteres. Son generados a partir de la reacción de mono-ácidos de cadenas de 5 a 10 carbonos con poli-alcoholes como los glicoles. Sus prestaciones mejoran las de los diésteres, además algunas variedades son biodegradables.

La principal desventaja es el alto poder disolvente, tendiendo a alterar sellos, pinturas y acabados con mayor intensidad que los diésteres.

Ésteres fosfatados: Son obtenidos a partir de reacciones de fenoles sustituidos con ácido fosfórico. Tienen una excelente estabilidad térmica y resistencia fuego. Dado que su densidad es superior a la del agua, ante una posible contaminación, ésta flotaría sobre el lubricante. Son incompatibles con aceites minerales. Tienen un bajo índice de viscosidad. Están siendo sustituidos por otro compuesto dado su elevada toxicidad.

Poliglicoles (PAG). Son sintetizados a partir de la adición de óxido de etileno a iniciadores que contienen oxígeno como serían un alcohol, un glicol o un éter. Su naturaleza polar les confiere buenas propiedades lubricantes. Tienen una baja generación de lodos, ya que sus productos de descomposición por altas temperaturas son gaseosos. Son biodegradables. Actualmente son los principales componentes de los líquidos de frenos de los automóviles.

Siliconas. Son fluidos específicos formados por cadenas de átomos de silicio y oxígeno con cadenas ramificadas. Tienen un elevado índice de viscosidad, superior a 300, son químicamente inertes y no tóxicos. Presentan una buena fluidez a bajas temperaturas, baja volatilidad, resistencia elevada al fuego y reducida afinidad al agua. No suelen ser miscibles con otros fluidos derivados del petróleo.

2.9.3 Aceites vegetales.

Los aceites base de origen vegetal son obtenidos a partir de procesos de refinado de semillas de soja, girasol, maíz o canola. Su principal ventaja es la elevada biodegradabilidad que presentan, haciéndolos idóneos para uso en motores de dos tiempos, o zonas de engrase abierto. Las mayores desventajas que presentan frente a los de origen mineral son su elevado coste y su baja resistencia a la oxidación.

2.9.4 Aditivos de los lubricantes.

Los aditivos son aquellos compuestos químicos, añadidos a los aceites base, para mejorar las propiedades naturales del lubricante. Se selecciona en función del uso final del lubricante. La cantidad adicionada de estos elementos no suele superar el 5% del conjunto. Los grupos principales de aditivos existentes en el mercado son:

Reguladores del punto de congelación: se encargan de reducir el punto de congelación del aceite dificultando la cristalización de las parafinas. Su estructura química está compuesta por largas cadenas de poliacrilatos y polimetacrilatos.

Modificadores de viscosidad: aumentan el índice de viscosidad (capacidad de mantener la viscosidad de un aceite con el aumento de temperatura) de los lubricantes. A altas temperaturas, las cadenas de polímero se solvatan, rodeándose de moléculas de aceite base, haciendo que aumente la viscosidad del lubricante; a bajas temperaturas, los polímeros están menos solvatados, no interfiriendo en el flujo de aceite. Los modificadores de la viscosidad han dado lugar a los aceites denominados multigrados. Los principales polímeros empleados son copolímeros de olefinas, polimetacrilatos, copolímeros de estireno-butadieno y poliisopreno hidrogenado.

Detergentes o dispersantes: la principal función de estos aditivos es minimizar los depósitos en las partes calientes del motor, principalmente pistones y segmentos. Mantienen la carbonilla, lodos y demás insolubles en suspensión en el aceite, evitando su aglutinación y deposición. La estructura más común de los detergentes es la de sulfonatos unidos mediante metales divalentes como calcio o magnesio, los cuales además presentan buenas propiedades antioxidantes e inhibidoras de corrosión.

Las moléculas de los dispersantes presentan una doble polaridad, el extremo polar, generalmente formado por poliaminas se une a la partícula mientras que el extremo apolar, compuesto por poliisobutileno, se orienta hacia el seno del lubricante. Las partes polar y apolar están unidas por un puente de ácido succínico.

Antioxidantes: se encargan de evitar que el aceite, en presencia de aire y a altas temperaturas, se oxide, tornándose ácido y formando lodos o barnices, todos estos fenómenos provocan además un oscurecimiento del aceite. Los antioxidantes se encargan de neutralizar los radicales libres, principales responsables de la degradación. La mayoría de los aceites base ya contienen en su composición ciertos antioxidantes naturales, no obstante, su concentración es menor a la recomendada, por ello se añaden nuevos aditivos como son las aminas, fenoles sustituidos o el dialquil-ditiofosfato de Zinc ZDDP.

Antidesgaste: estos tipos de aditivos protegen del desgaste por abrasión a los cojinetes sujetos a grandes cargas, suelen ser compuestos multifuncionales que también protegen de fenómenos corrosivos. Su modo de protección se basa en la creación de una fina película que recubre los elementos en contacto adheriéndose a ellos con cierta fuerza. El aditivo más utilizado para este propósito es el ZDDP.

Inhibidores de corrosión y herrumbre: los inhibidores de la corrosión protegen a los cojinetes de base cobre, estaño o plomo; suelen ser detergentes básicos y compuestos protectores de imidazol, benzotriazol y ZDDP. Los inhibidores de herrumbre forman una superficie polar adherente sobre las superficies de acero, que repele el agua e impide la corrosión del hierro.

2.11 Determinación de metales en aceites lubricantes.

El desgaste es sinónimo de improductividad y se define como la pérdida de material entre dos superficies que se encuentran en movimiento relativo y que se manifiesta por su funcionamiento errático, siendo necesario en la mayoría de los casos sacar de servicio el equipo rotativo.

Las superficies de los mecanismos lubricados de una máquina se pueden desgastar por causas que pueden ser intrínsecas al tipo de lubricante utilizado, debido a que cada parte móvil de la maquinaria se desgasta normalmente debido al uso, proceso durante el cual ocurre desprendimiento de partículas metálicas (metales de desgaste) de tamaño microscópico; el análisis de los aceites lubricantes, que involucra la determinación de dichas partículas representa una importante vía para ubicar en forma precisa, que parte de la maquinaria está sufriendo las consecuencias de una mala lubricación. El desgaste también puede deberse a contaminantes presentes en el aceite cuyo origen puede ser de ellos mismos o de fuentes externas, a su tiempo de servicio, a fallas intempestivas del sistema de lubricación, a sobrecargas debidas a problemas mecánicos u operacionales, y en algunos pocos casos como resultado de una selección incorrecta del equipo rotativo para el tipo de trabajo que va a desarrollar, a un mal diseño o al empleo de materiales inadecuados para las condiciones de operacionales de la máquina.

En la formulación de un aceite lubricante juega un papel muy importante la adición de compuestos organometálicos, es por ello que la determinación del contenido metálico es tan importante como una manera de controlar el proceso de producción del aceite lubricante.

La determinación de ciertos elementos (Calcio, Bario, Cinc y Magnesio) presentes en aceites lubricantes reviste gran importancia ya que este paso forma parte del control del proceso de producción de los mismos. Y la determinación de elementos como Hierro, Aluminio, Níquel, Cromo, Cobre entre otros, que inicialmente no son constituyentes del aceite lubricante, permite conocer el grado de desgaste de la maquinaria que es lubricada con lo que es posible llevar a cabo un eficiente mantenimiento de las mismas.

Los valores máximos permisibles de metales de desgaste, en $\mu\text{g/g}$: Hierro 100, Cromo 15, Plomo 40, Cobre 45, Estaño 20, Aluminio 20. Se consiguen trazas de Níquel, Plata, Molibdeno y Vanadio. El incremento progresivo para la mayoría de los metales, lo cual es de esperarse debido a su acumulación en el tiempo, no alcanzando los valores máximos permisibles, significando que el aditivo Antidesgaste está cumpliendo con su función. ^[22]

Los metales por contaminación son aquellos que ingresan al motor y provienen del medio ambiente. Los valores máximos permisibles, en $\mu\text{g/g}$: Sílice 15, Sodio 30. Se observa un incremento progresivo con el tiempo de uso, lo cual es de esperarse debido a su acumulación en el tiempo. El Silicio en una muestra de aceite puede representar desgaste de sellos y estoperas, aditivos del aceite como antiespumante (por eso se requiere una muestra del aceite virgen para comparar los resultados), o ingreso de tierra por el filtro de aire o alguna parte del sistema de alimentación del aire. La tierra que ingresa actúa como lija y desgasta las camisas, los anillos y todo donde existe fricción y entra en contacto con el aceite. Este aire debe ser totalmente puro y libre de contaminantes. ^[22]

Los metales por aditivos reflejan el nivel de actividad que mantienen para que el aceite siga cumpliendo con sus funciones. Los valores mínimos permisibles, en $\mu\text{g g}^{-1}$, son: Calcio 1750, Cinc 1400, Fósforo 1000. Para el caso de Boro, Magnesio, Bario, Potasio, Manganeseo, los valores obtenidos son bajos. El Calcio y el Magnesio son aditivos detergentes/dispersantes y son utilizados para combatir el hollín, neutralizar los ácidos formados por la humedad en la combustión, mantener los contaminantes y lodos en suspensión hasta llegar al filtro, sin dejar que se aglomeren y formen grumos, ni que se adhieran a las superficies metálicas. El Cinc y el Fósforo proveen la protección antidesgaste a través de la lubricación límite formando capas para evitar el contacto metal-metal. La mayoría de la variación que se observa en el aceite usado es lo quemado o evaporado. Mientras menos hollín, menos deterioro del Cinc y el Fósforo. [22]

En el análisis de contaminantes en aceites usados por medio de espectrofotometría de absorción atómica se puede identificar gran parte de los elementos de la tabla periódica como lo son: Ag, Al, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Si, Sn, Ti, V, Zn, entre otros. [23]

La selección de los elementos depende de las necesidades del estudio, análisis o investigación. Los elementos contaminantes más importantes y usados en los aceites lubricantes son: Al, Fe, Cu, Cr, Pb, Si, Zn [23].

Tabla 2. Origen de los metales en los aceites lubricantes y posibles fuentes de desgaste.

Metal	Origen
Aluminio (Al)	<p><i>Cojinetes. Pistones de MCIA.</i></p> <p><i>Algunos tipos de jaulas de rodamientos.</i></p> <p><i>Contaminación externa con polvo del ambiente.</i></p>
Antimonio (Sb)	<p><i>Aleaciones de cojinetes.</i></p> <p><i>Grasas lubricantes</i></p>
Bario (Ba)	<p><i>Aditivos detergentes del lubricante.</i></p> <p><i>Fugas del circuito de refrigeración.</i></p> <p><i>Aditivo del lubricante.</i></p>
Boro (B).	<p><i>Trazas de inhibidores del refrigerante (tetraborato de sodio).</i></p> <p><i>Polvo ambiental.</i></p>
Calcio (Ca)	<p><i>Aditivo detergente del lubricante.</i></p> <p><i>Cojinetes (Cu-Pb, Sn-Cu).</i></p>
Cobre (Cu)	<p><i>Entrada de fluido refrigerante (radiadores de cobre).</i></p> <p><i>Enfriadores de lubricante.</i></p> <p><i>Segmentos, camisas, pistones.</i></p>
Cromo (Cr)	<p><i>Barras de válvulas.</i></p> <p><i>Inhibidores de corrosión del refrigerante (cromatos</i></p>

	<i>de sodio o de potasio)</i> <i>Cojinetes (Pb-Sn, Cu-Sn, Al-Sn).</i>
Estaño (Sn)	<i>Conductos del lubricante.</i> <i>Sellos y restos de soldaduras.</i>
Fósforo (P)	<i>Aditivo Antidesgaste y antioxidante del lubricante.</i> <i>Fuga de agua de refrigeración.</i> <i>Segmentos y camisas de cilindros.</i>
Hierro (Fe)	<i>Levas y balancines.</i> <i>Engranajes y cadenas.</i> <i>Apoyos y muñequillas del cigüeñal.</i>
Magnesio (Mg)	Aditivos detergentes del lubricante. Entrada de agua de mar.
Manganeso (Mn)	Válvulas. Sistemas de admisión y escape.
Molibdeno (Mo)	Pistones y segmentos. Aditivo antifricción de grasas y lubricantes (MoS ₂).
Níquel (Ni)	Cilindros. Elementos de la distribución. Álabes de turbinas.
Plata (Ag)	Recubrimiento de cojinetes.

	Dientes de engranajes con recubrimientos antifricción. Cojinetes. Aditivo del lubricante.
Plomo (Pb)	Trazas de contaminación por gasolina. Restos de pinturas. Camisas de fundición.
Silicio (Si)	Aditivos antiespumantes del lubricante. Inhibidores de corrosión del agua de refrigeración. Restos de pastas de juntas y tubos (siliconas).

2.12 Antecedentes

Pavel Yaroshchyk, Richard J.S. Morrison, Doug Body, Bruce L. Chadwick (2005): empleando espectroscopia de plasma inducida por láser LIBS determinaron cuantitativamente los metales de desgaste de aceites de motor. Comparando entre dos metodologías experimentales.

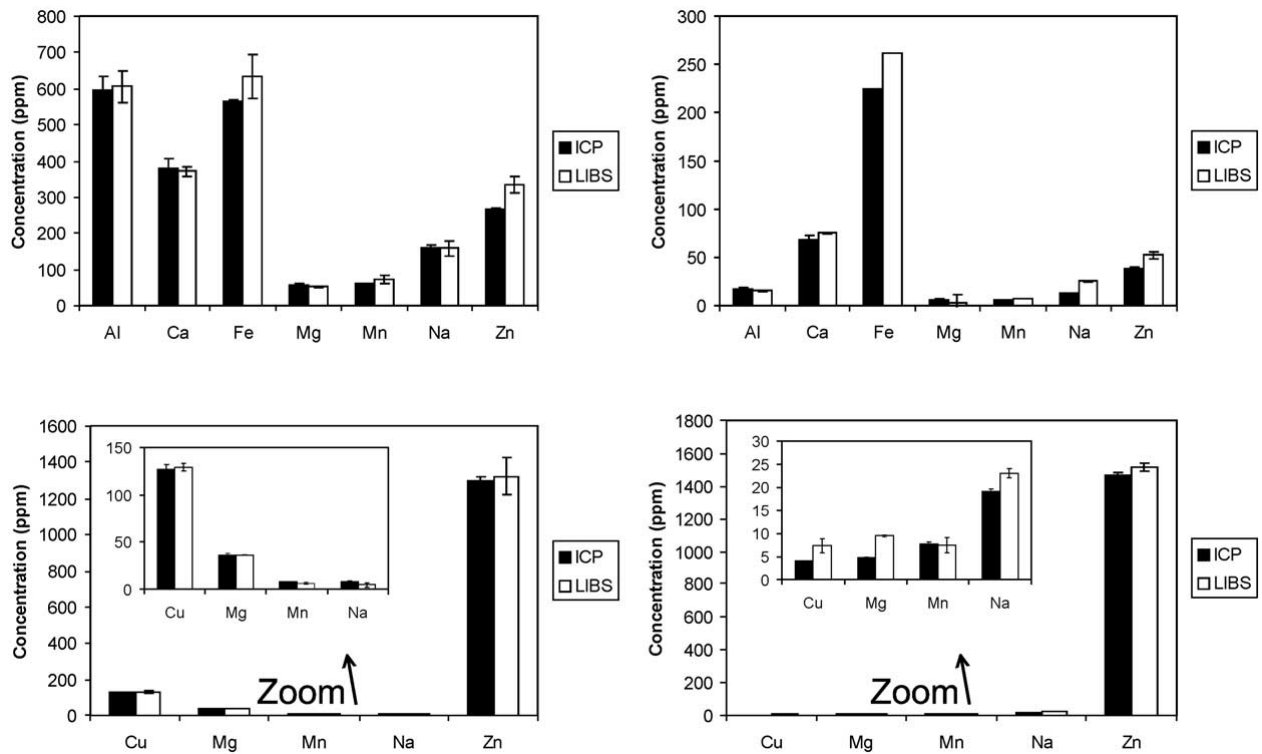
La primera metodología consistió en: colocar 80 ml de muestra en un beacker de 100 ml, esto para proporcionar suficiente profundidad y así evitar cualquier interacción del haz del láser con el fondo del recipiente. Trabajaron en el régimen Q-switched, con un láser Nd: YAG (Continuum, Surelite) con un tiempo de pulso de 7 ns, que funciona a 0,5 Hz.

En la segunda metodología emplearon embudos desechables con un volumen de 18,5 cm³ y un diámetro de salida de 1 mm por el cual se hizo pasar la muestra. El embudo se encontraba sobre el punto de ablación. Trabajaron en el régimen Q-switched, con un láser Nd: YAG (Continuum, Surelite) el tiempo de adquisición fue de 25 s (50 disparos de láser en 2 Hz).

En ambas metodologías el haz de láser fue dirigido por espejos de orientación para incidir en la muestra y una lente de focalización con una longitud focal 152 mm. Que permitió centrar el haz en el líquido. Una lente de formación de imágenes de diámetro de 15 mm recogió la emisión del plasma, mientras que una fibra óptica de Sílice de 200 µm de diámetro, lo traslada a un espectrómetro (Oriel MS 257) equipado con una cámara ICCD (Oriel InstaSpec V).

Para cada una de las calibraciones que realizaron con ambos arreglos experimentales, mezclaron las muestras de aceite con un estándar de aceite (Conostan S-21). Este contiene: B, Na, Mg, Al, P, Si, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Ni, Fe, Cu, Zn, Mo, Ag, Cd, Sn, Ba y Pb. Las calibraciones abarcaron un rango de concentración de 1 a 100 mg/l para cada elemento analizado.

Las muestras de aceite también fueron analizadas por ICP- OES. Para llevar a cabo el análisis realizaron la acidificación de las muestras seguido de digestión por microondas.



Comparación del análisis en 4 muestras diferentes de aceite usado, por LIBS (barras blancas) y por ICP- OES (barras negras) [24].

Los resultados experimentales concluyeron que:

- 1- LIBS es una técnica muy prometedora capaz de analizar elementos de desgaste como: Al, Cu, Ca, Fe, Mg, Mn, Na y Zn en los aceites de motor usados.

- 2- Se obtuvieron mejores resultados cuando analizaron la muestra que hacían pasar por el embudo. Ya que permite llevar a cabo un análisis más rápido, proporciona mejores curvas de calibración y una mayor reproducibilidad del método debido a la posibilidad, en esta configuración, de tener la muestra fresca en cada disparo sucesivo del láser.
- 3- En general, hay una buena correlación entre los resultados que aportaron ambas técnicas analíticas ICP- OES y LIBS en toda la gama de analitos medidos ^[24].

Pavel Yaroshchyk, Richard J.S. Morrison, Doug Body, Bruce L. Chadwick (2005): empleando espectroscopia de plasma inducida por láser LIBS determinaron cuantitativamente los metales de desgaste en muestras de lubricantes de aviones militares. Comparando experimentalmente: cuando emplean una configuración típica de LIBS y cuando se adiciona otro laser en dicha configuración, para realizar la ablación de la muestra.

Las muestras de lubricantes se adsorbieron gota a gota sobre papel de filtro comercial (34 mm de diámetro y 1,5 mm de ancho), hasta tener 0,6 gramos de muestra en el papel. Colocarlas gota a gota permitió extender el aceite uniformemente a través de la superficie. Dejaron secar el papel por 15 min antes de realizar el análisis.

En la configuración típica de LIBS trabajaron en el régimen Q-switched, empleando un láser Nd: YAG (Continuum, Surelite) con un tiempo de pulso de 7 ns y una lámpara de 1 Hz de frecuencia. Centrarón sobre la superficie del papel de filtro una lente de focalización con una distancia focal de 152 mm. El láser tenía una energía de 170 mJ. La emisión del plasma se recogió mediante una lente de formación de imágenes 15 mm de diámetro a una distancia de aproximadamente 50 mm, una fibra óptica de sílice de 200 μm de diámetro lo traslada a un espectrómetro (Oriel MS 257) equipado con una cámara ICCD (Oriel InstaSpec V).

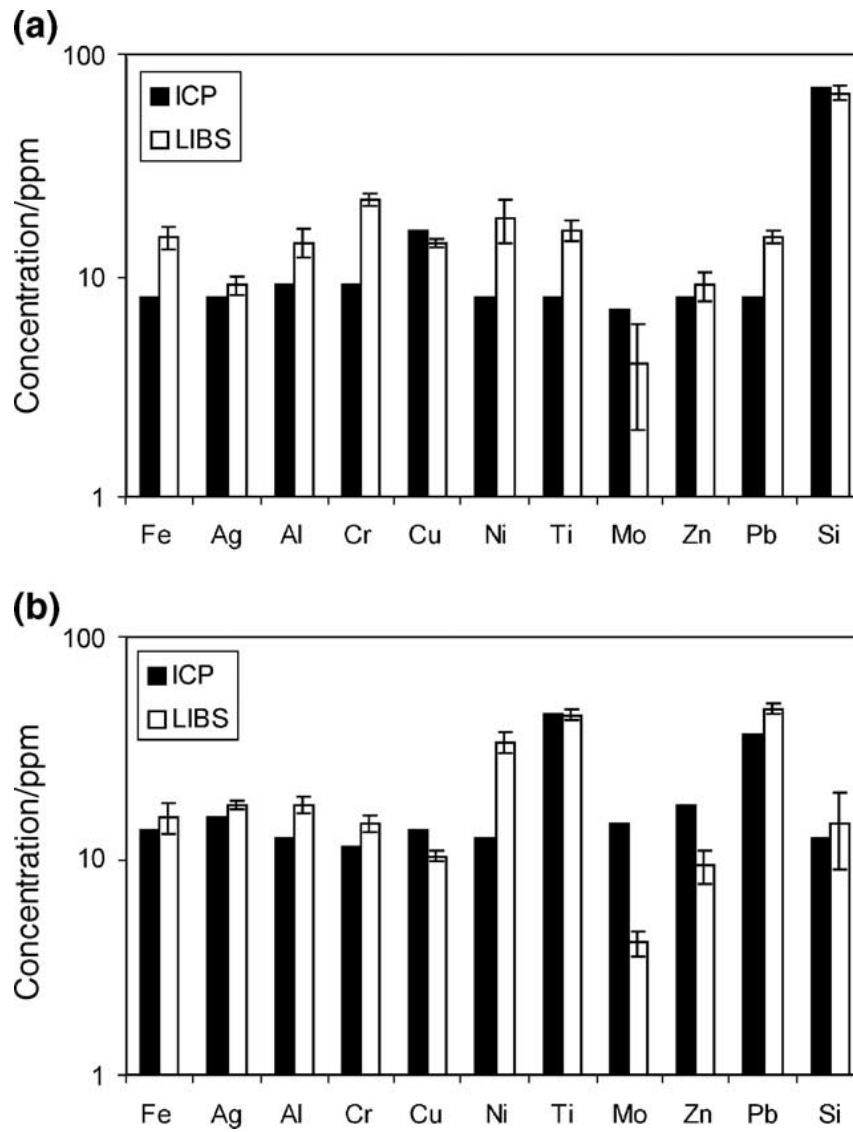
Para la segunda metodología experimental, el láser que se adiciona a la configuración es un láser (New Wave MiniLase, Nd: YAG). Con una energía de 95 mJ, y un tiempo de pulso de 7 ns. Se centró sobre la superficie de la muestra con una lente de focalización a una distancia focal de 50 mm.

Para realizar todas las curvas de calibración le adicionaron a cada una de las muestras un estándar de aceite (Conostan S-21). Este contiene: B, Na, Mg, Al, P, Si, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Ni, Fe, Cu, Zn, Mo, Ag, Cd, Sn, Ba y Pb. Abarcando un rango de concentración de 1 a 100 mg/l para cada elemento analizado. Consideraron el blanco la muestra que tiene una concentración de 1 mg/g.

Las muestras de aceite también fueron analizadas por ICP- OES. Para llevar a cabo el análisis realizaron la acidificación de las muestras seguido de digestión por microondas.

Los resultados experimentales concluyeron que:

- 1- Se obtienen mejores límites de detección (LOD), es más fácil el manejo de la muestra y no se realizan modificaciones al aparato experimental diseñado para analizar sólidos.
- 2- En comparación con los experimentos en los cuales la muestra se hacía pasar por un embudo o se colocaba en un beacker antes de la ablación. El uso de papeles de filtro evita salpicaduras, lo que significa que la lente de formación de imágenes puede estar situada más cerca del punto de ablación y puede ser considerado el análisis de LIBS con dos láseres a la vez.
- 3- Los resultados que aportaron ambas técnicas analíticas ICP- OES y LIBS en toda la gama de analitos medidas, tienen una buena correlación ^[1].



4- Comparación del análisis en las muestras de aceite de aviones militares por LIBS (barras blancas) e ICP- OES (barras negras)

a) Cuando se trabaja con una configuración típica de LIBS.

b) Cuando se adiciona otro láser a la configuración típica de LIBS ^[1].

Pascal Fichet, Patrick Mauchien, Jean- Francois Wagner, Christophe Moulin.
(2001): empleando espectroscopia de plasma inducida por láser LIBS, determinaron cuantitativamente 12 elementos trazas (Pb, Si, Ca, Na, Zn, Sn, Al, Cu, Ni, Fe, Mg, Cr) en dos líquidos diferentes (aceite y agua) provenientes de la industria nuclear.

Para cuantificar las muestras de agua emplearon un estándar de Merck que contenía los 12 elementos bajo estudio con una concentración de 2000 µg/g. Y para las muestras de aceite emplearon un estándar SPEX Certiprep, que contenía 21 elementos con una concentración de 900 µg/g. Para ambas muestras utilizaron el método de calibración directa, construyendo una curva de calibración con concentraciones de 50-2000 µg/g para cada uno de los elementos de las muestra de agua. Mientras que para la muestra de aceite las concentraciones de la curva de calibración para cada elemento fue de 50- 900 µg/g.

Las condiciones de operación del equipo utilizadas para llevar a cabo el análisis de las muestras se describe en la siguiente tabla.

Láser. Régimen de trabajo.	Nd: YAG (YG 580 Quantel). Q-switched
Longitud de onda, tiempo de pulso y frecuencia de la lámpara	532 nm, 14 ns, 10 Hz
Energía y dirección del láser	60 m J. Inclinación de 15° respecto a la superficie del líquido
Lente de enfoque	longitud focal 25 cm
Fibra óptica	UV-VIS-NIR de transmisión 180-1100 nm Polymicro Technologies Inc.
Sistema de detección	30 mm, 1 cm
Espectrómetro	Jobin-Yvon THR 1000
De tipo rejilla	1 m Czerny Turner, 2400 líneas/mm
Ancho y alto ranura	30 µm, 1 cm
cámara ICCD	Princeton Instruments (EEV 576? 384 píxeles)
Software	Winspec 32 (versión 2.2.3.1)

Los resultados experimentales concluyeron que: LIBS es una técnica capaz de cuantificar elementos trazas de muestras líquidas (aceite y agua) provenientes de la industria nuclear. Con límites de detección de (0,3- 120 mg/ml) y buena reproducibilidad ^[25].

M.A. Gondal, T. Hussain, Z.H. Yamani, M.A. Baig (2006): empleando espectroscopia de plasma inducida por láser LIBS, realizaron el análisis multielemental de 8 metales trazas (Ca, Fe, Mg, Cu, Zn, Na, Ni, K y Mo) en muestras de petróleo árabe.

Con el fin de obtener una pastilla solida del residuo de las muestras del petróleo, aplicaron la norma ASTM D-2892 (proceso TBP) obteniendo la fase inicial del residuo por destilación a 350 °C bajo presión atmosférica. El residuo obtenido del procedimiento anterior, lo destilaron nuevamente bajo vacío a 550°C. La muestra solida obtenida finalmente se calentó en un horno eléctrico hasta 150°C y este material fundido se colocó en un molde cilíndrico de aproximadamente 20 mm de diámetro y 10 mm de espesor. Logrando finalmente una pastilla solida de la muestra inicial.

La pastilla de la muestra se colocó en un soporte móvil para realizar el análisis por LIBS. Trabajaron en el régimen Q-switched, empleando un láser Nd: YAG (Spectra Physics Modelo GCR 100) con una longitud de onda de 1064 nm, un tiempo de pulso de 8 ns y una lámpara de 10 Hz de frecuencia. Centrarón sobre la superficie de la pastilla una lente de enfoque con una distancia focal de 50 mm. El láser tenía una energía de 1J. La emisión del plasma se recogió mediante una lente de formación de imágenes, una fibra óptica de sílice de 1 m de longitud traslado la señal a un espectrómetro (Ocean Optics) equipado con una cámara CCD de 14.336 píxeles.

Las muestras también se analizaron por ICP-OES

Los resultados experimentales demostraron que por LIBS se puede realizar un análisis multielemental de elementos trazas en muestras de petróleo. Y los resultados se pueden comparar con los obtenidos por ICP-OES ^[26].

Lijuan Zheng, Fan Cao, Junshan Xiu, Xueshi Bai, Vincent Motto-Ros, Nicole Gilon, Heping Zeng, Jin Yu (2014): empleando espectroscopia de plasma inducida por láser LIBS determinaron cuantitativamente Cr, Fe y Ni en muestras de lubricantes de motor nuevos y usados. Y aceite vegetal.

Trabajaron con 15 muestras en total. De las cuales 9 eran lubricantes nuevos (sintéticos, semi- sintéticos y mineral) de diferentes marcas. Cinco eran lubricantes usados y un aceite vegetal. Para cuantificar cada una de las muestras, le colocaron una cantidad determinada de un estándar organometálico TECHLAB que contenía 12 elementos (Fe, Cr, Ni y Ag, Al, Cu, Mg, Na, Pb, Si, Sn, Ti) con una concentración de 550 µg/g. Esto les permitió construir curvas de calibración, con concentraciones de 0 a 550 µg/g.

Para realizar el análisis por LIBS, colocaron las muestras sobre una superficie de aluminio, trabajaron en el régimen Q-switched, empleando un láser Nd: YAG (Quantel Brilliant) a una longitud de onda de 1064 nm, con un tiempo de pulso de 5 ns una lámpara de 10 Hz de frecuencia. Centrarón sobre la superficie de aluminio donde se encontraba la muestra una lente de enfoque con una distancia focal de 50 mm. El láser tenía una energía de 90 mJ. La emisión del plasma se recogió mediante una lente de formación de imágenes una distancia de aproximadamente 75 mm, una fibra óptica de 50 µm de diámetro lo traslada a un espectrómetro echelle (Mechelle, Andor Technology) equipado con una cámara ICCD (iStar, Andor Technology).

Los resultados experimentales indicaron que: LIBS es una técnica capaz de cuantificar elementos metálicos en distintas muestras de aceites, ya sean lubricantes

nuevos o usados al igual que aceites vegetales. Logrando obtener límites de detección de (1,5- 7 $\mu\text{g/g}$) y buena reproducibilidad al minimizar el efecto matriz de las muestras empleando el método de adición estándar ^[28].

Garcimuño Mayra y Díaz Diego M. (2013): aplicaron la técnica de espectroscopia de plasma inducida por láser en la determinación cuantitativa de Sodio Na en agua natural dulce, de interés en la agricultura.

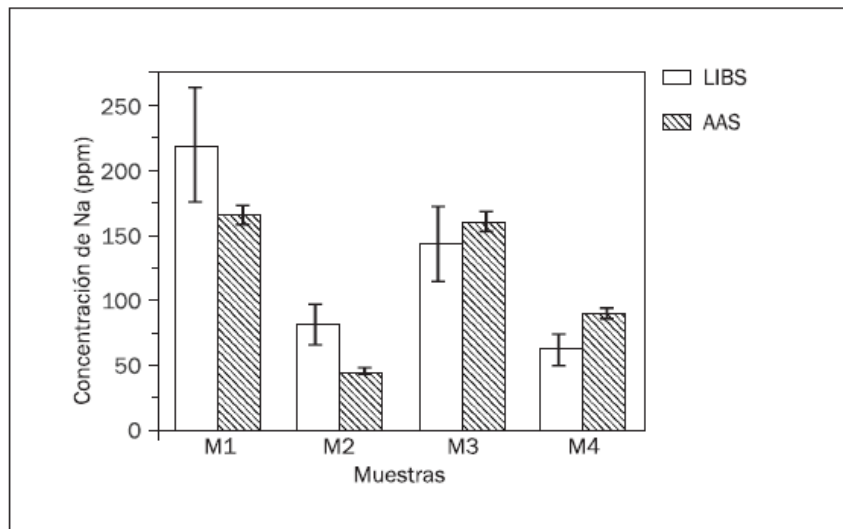
Fabricaron 6 muestras de referencia con concentraciones de Na en el rango 0–92 $\mu\text{g/g}$. Para ello, primeramente, prepararon soluciones con concentraciones conocidas de Na (33–122 $\mu\text{g/g}$) mediante la dilución adecuada de cloruro de sodio (NaCl, Merck 99,5%) con agua bidestilada. Seguidamente, mezclaron las soluciones con 6 g de óxido de calcio (CaO, Aldrich Powder 99,9%, 1,5 ppm de Na). Al efectuar la mezcla, el CaO reacciono químicamente con el agua para formar hidróxido de calcio [Ca (OH)₂]. Luego, el precipitado de Ca (OH)₂ lo agitaron para lograr una mezcla homogénea y dejaron secar en un horno, a una temperatura de aproximadamente 60°C. Finalmente, la mezcla seca la molieron en un polvo fino y depositaron en un molde cilíndrico de aluminio donde se compactó a una presión de aproximadamente 1 ton/cm² para obtener pastillas sólidas (diámetro; 3 cm, espesor; 1 cm). Además, fabricaron cuatro pastillas con muestras de agua natural tomadas de distintos cursos de agua superficial de la zona.

Para el análisis por LIBS emplearon un láser infrarrojo pulsado Nd: YAG (Big Sky, Q-Switched, $\lambda = 1064$ nm, 50 mJ/pulso, ancho de pulso 7 ns, frecuencia de disparo 2 Hz), que enfocaron en forma perpendicular a la superficie de las muestras utilizando una lente de cuarzo (f = 10 cm). Las muestras se fijaron en un soporte que gira mediante la acción de un pequeño motor (con una frecuencia de 1 paso/s). La radiación emitida por el plasma se colectó en la dirección perpendicular a la de

incidencia del láser mediante una lente de cuarzo ($f = 20 \text{ cm}$) y se analizó espectralmente mediante un monocromador (Jobin Yvon, configuración Czerny–Turner, distancia focal 1,5 m, red de difracción holográfica de 2400 líneas/mm, resolución 300000) y se detectó con un fotomultiplicador (Hamamatsu IP28, rango de respuesta 200–600 nm). Los perfiles de emisión de las líneas espectrales se registraron moviendo la red de difracción del monocromador con un motor paso-a-paso, donde cada punto experimental se promedió sobre tres disparos láser utilizando un *Box-Car* (Stanford Research Systems). Por último, la señal se digitalizó y se envió a un ordenador.

Las muestras también se analizaron por espectroscopia de absorción atómica (AAS).

Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente figura:



Comparación de los análisis de agua natural dulce mediante las técnicas LIBS (error estimado 20%) y AAS (error estimado 5%).

Los resultados demostraron la factibilidad de la técnica para la determinación cuantitativa de Na en agua natural. Aunque las concentraciones de Na de las muestras analizadas con LIBS presentaron cierta diferencia con respecto a las evaluadas con espectroscopia de absorción atómica AAS ^[29].

Capítulo 3. Objetivos

3.1 Objetivos Generales.

Estudiar la viabilidad para analizar muestras de aceites lubricantes de motor adsorbidas en Sílice-Alúmina y luego comprimidas para su posterior análisis por espectroscopia de plasma inducida por láser (LIBS).

3.2 Objetivos Específicos.

1. Optimizar las condiciones experimentales de ablación y detección para realizar el análisis por LIBS sobre comprimidos de Sílice-Alúmina.
2. Estudiar cualitativamente la presencia de diferentes metales en las muestras de lubricantes de motor.
3. Evaluar el uso de estándares inorgánicos comprimidos en Sílice alúmina como estándares de calibración para la cuantificación de los diferentes metales presentes en las muestras de lubricantes de motor.
4. Comparar los resultados obtenidos con el análisis de muestras líquidas comprimidas en Sílice alúmina empleando LIBS con el análisis de las muestras por ICP OES como validación del método.

Capítulo 4. Metodología

4.1 Muestras

Para el estudio cualitativo y cuantitativo de los metales en lubricantes de motor, por espectroscopia de plasma inducida por láser LIBS, se emplearon ocho lubricantes distintos. De los cuales siete eran nuevos y uno usado. En la siguiente tabla se encuentra las características de cada uno.

Tabla 3. Descripción de los lubricantes para el análisis por LIBS e ICP-OES.

Muestras	Características
Lubricante 1 Supra Premium	Mineral. Calidad SL. SAE 15 W- 40. Aceite para motor a gasolina. PDVSA.
Lubricante 2 Magnatec.	Tecnología sintética. API SN. SAE 15 W -40. Aceite para motor a gasolina. Castrol.
Lubricante 3 Shell Helix HX7	Tecnología sintética. SAE 15W- 40. Aceite para motor a gasolina. Shell
Lubricante 4 Sky Premium SS	Semi sintético. SAE 20 W- 50. API- SL. Aceite para motor a gasolina. Keystone.

Lubricante 5 Ultralub.	Semi sintético. SAE 20 W- 50. API- SL. Aceite para motor a gasolina.
Lubricante 6 Shell Helix HX5	Mineral. SAE 20 W- 50. Lubricante multigrado Premium. Aceite para motor a gasolina. Shell.
Lubricante 7 Venoco TC- W3	Aceite para motor de agua 2T. 50:1. Venoco.
Lubricante 8 Aceite usado	Aceite para motor a gasolina.

4.2 Reactivos

- Sulfato de cromo pentadecahidratado $\text{Cr}_2 (\text{SO}_4)_3 \cdot 15 \text{H}_2\text{O}$ Pureza 96%. BDH Chemicals.
- Tricloruro de Hierro hexahidratado $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Pureza 98% Merck.
- Solución multielemental [Cobre Cu, Níquel Ni, Magnesio Mg, Manganeso Mn, Plomo Pb, Vanadio V y Zinc Zn] 5000 $\mu\text{g/g}$.
- Sílice alúmina en polvo.
- Diclorometano. Pureza 99,9 % Merck.
- Tolueno. Pureza 99,7% %. RIEDEL-DE HAËN.
- Alcohol isopropílico grado HPLC 98 %.
- Ampolla de Hidróxido de Sodio. 0.1 M. RIEDEL-DE HAËN.
- Ácido clorhídrico 37 %. RIEDEL-DE HAËN.
- Agua desionizada de 18 M Ω -cm de resistividad tratada con un sistema marca BARNSTEAD.
- Mezcla aceite base mineral [(49,89 g 550 N 32,83%) (49,88 g 150 N 67,17%)].
- Ácido nítrico 57 % RIEDEL-DE HAËN.

4.2 Metodología experimental.

4.2.1 Caracterización de los lubricantes.

Para determinar el índice de acidez y basicidad de cada uno de los lubricantes empleamos el procedimiento descrito en la norma ASTM 974- 97

4.2.1.1 Índice de acidez. Número acido TAN

En un matr az Erlenmeyer de 125 ml se pesaron 5 g de la muestra a la cual se le colocó 15 ml de tolueno, 15 ml de alcohol isopropílico, una pequeña cantidad de agua destilada más 4 gotas de azul de timol 0,1 % en etanol. La mezcla se agitó hasta homogeneizar totalmente. Se tituló con una solución de 0.1 M de hidróxido de sodio.

Para los aceites nuevos, se observó el punto final cuando la solución cambió de naranja a azul. Y en el aceite usado se observó el punto final con el cambio de color de negro a marrón.

4.2.1.2 Índice de basicidad. Número básico TBN

En un matr az Erlenmeyer de 125 mililitros se pesaron 5 gramos de muestra a la cual se le colocó 15 mililitros de tolueno, 15 mililitros de alcohol isopropílico, una pequeña cantidad de agua destilada más 4 gotas de naranja de metilo . La mezcla se agitó hasta homogeneizar totalmente. Se tituló con una solución de 0.08 M de ácido clorhídrico.

Para los aceites nuevos, se observó el punto final cuando la solución cambió de amarillo a naranja. Y en el aceite usado se observó el punto final con el cambio de color de negro a rojo.

El procedimiento se realizó por triplicado con cada uno de los lubricantes, para el índice de acidez y de basicidad.

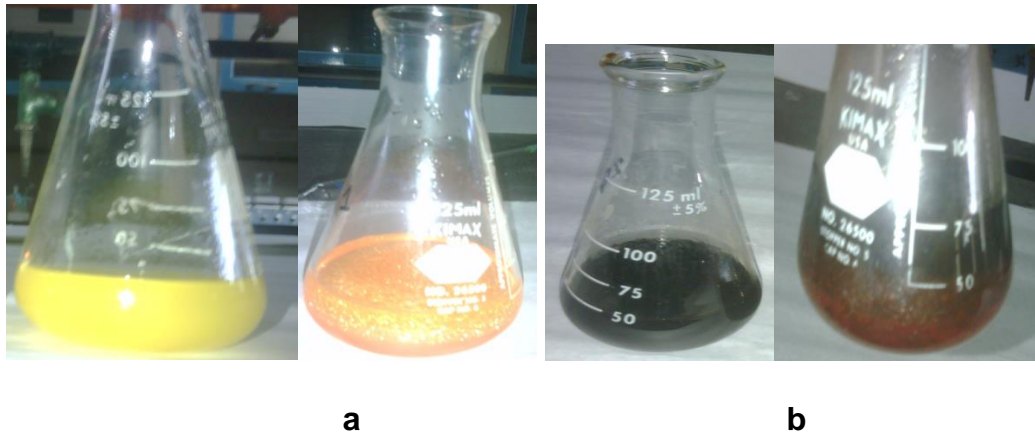


Figura 6. Cambio de color en la titulación ácido base, para determinar el número básico de los lubricantes.

a) Lubricantes nuevos **b)** lubricante usado.



Figura 7. Cambio de color en la titulación ácido- base, para determinar el número ácido del lubricante usado.

4.2.1.3 Viscosidad

Para medir la viscosidad de los lubricantes, se empleó un viscosímetro rotacional Cannon LV 2000 series II, con adaptador de muestras pequeñas.

Se colocaron 35 mililitros de las muestras de aceite en un recipiente cilíndrico de plástico. Se empleó la aguja N° 2. L2. El viscosímetro fue calibrado con un estándar de referencia de viscosidad y densidad. Cole-Parmer.

4.2.2 Preparación de soluciones estándar.

Para estudiar el uso de estándares inorgánicos comprimidos en Sílice alúmina como estándares de calibración, se prepararon 2 soluciones acuosas empleando sales inorgánicas; una de Cromo y la otra de Hierro. Se utilizó un medio ácido para estabilizar los cationes presentes en las mismas.

Tabla 4. Preparación de los estándares de calibración.

Sal inorgánica	Pureza %	Masa $\pm 0,0001$ g	Ácido nítrico ($\pm 0,006$) ml	Masa de la solución $\pm 0,0001$ g	Concentración $\mu\text{g/g}$ $\pm 0,001$
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 15 \text{H}_2\text{O}$	96	1,6587	1,500	50,0004	4999,688
$\text{Fe}_3\text{Cl}_{3.6} \text{H}_2\text{O}$	98	1,2318	1,500	50,0002	4988,092

4.3 Tratamiento de las muestras.

4.3.1 Adsorción de los aceites lubricantes sobre placas de Sílice.

Las muestras de lubricante se agregaban gota a gota con ayuda de una jeringa sobre placas de Sílice (4 cm de ancho por 4 cm de largo). Se dejaba secar la muestra por 20 minutos y se colocaban nuevamente más gotas. Este procedimiento se repetía 4 veces.

Otro procedimiento que se llevó a cabo con las placas de Sílice. El cual consistió en: adsorber los aceites del mismo modo descrito anteriormente y posteriormente colocar la placa sobre una plancha. Se calentó a temperatura constante (200 °C) y cuando no se observaban más desprendimientos de vapores se retiraban de la plancha. El calentamiento se llevó a cabo en campana y con extracción

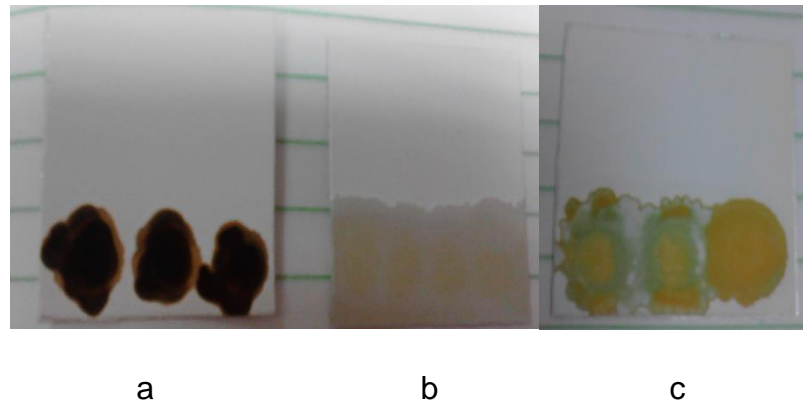


Figura 8. Aceites lubricantes y estándares inorgánicos adsorbidos sobre placas de TLC.

a- Lubricante usado; b- Lubricante nuevo (Supra Premium) y c- Estándares inorgánicos.

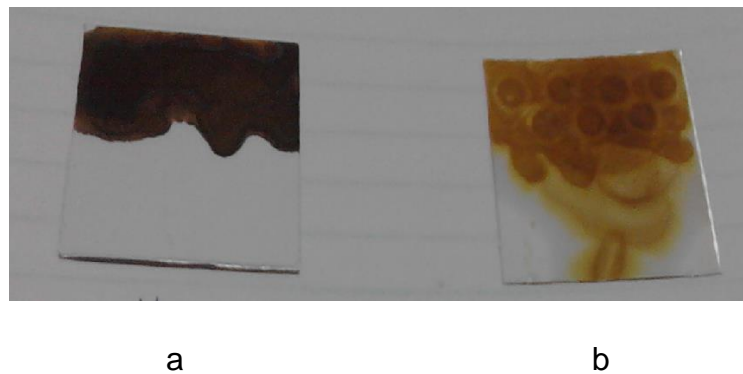


Figura 9. Aceites lubricantes de motor adsorbidos sobre placas de TLC más calentamiento.

a- Lubricante usado; b- Lubricante nuevo (Supra Premium).

4.3.2 Elaboración de las Papillas.

Se realizaron una serie de comprimidos de Sílice- Alúmina, que nos permitió evaluar la viabilidad de adsorber sobre Sílice- Alúmina en polvo muestras líquidas. Luego homogeneizar empleando diclorometano (formación de la papilla). Dejar secar y posteriormente emplear ácido Bórico como aglomerante para poder ser analizados por LIBS.

Los comprimidos se clasificaron de la siguiente manera:

- Comprimidos de Sílice- Alúmina que contienen un aceite base mineral. Comprimido del blanco.
- Comprimidos de Sílice- Alúmina que contienen estándares inorgánicos con concentraciones de 10 a 500 $\mu\text{g/g}$. Comprimidos para la calibración directa.
- Comprimidos de Sílice- Alúmina que contienen estándares inorgánicos con concentraciones de 0 a 500 $\mu\text{g/g}$ más una cantidad de fija de lubricante. Comprimidos para la adición estándar.
- Comprimidos de Sílice- Alúmina que contiene el lubricante de motor. Comprimido del lubricante.

En las siguientes secciones se explica detalladamente el procedimiento para la elaboración de cada uno de ellos.

4.3.2.1 Papilla del blanco

En un recipiente cilíndrico de 50 ml se mezclaron 2 g de sílice alúmina más 1 g de una mezcla aceite base mineral (550 N -150 N). Se colocaron aproximadamente 15 ml de diclorometano y se agitó la mezcla hasta homogeneizarla completamente. La papilla se llevó a la estufa por 17 horas y media a 80 °C. Luego de retirar de la estufa, se dejó enfriar por media hora, posteriormente se pulverizó y pesó.

Tabla 5. Preparación de la papilla del blanco.

Papilla	Sílice alúmina ± 0.0001 g	Aceite base ± 0,0001 g	Masa final ± 0,0001 g
Papilla blanco 1	2,0001	1,0029	2,8742
Papilla blanco 2	2,0008	1,0091	2,8210

4.3.2.2 Papilla de los estándares inorgánicos.

En un recipiente cilíndrico de 50 ml se mezclaron 2 gramos de Sílice- Alúmina más 1 gramo de una mezcla aceite base mineral (550 N -150 N). Más 1,5 gramos de una solución multielemental [(Ni, V, Cu, Mg, Mn, Pb, Zn) 5000,00 ± 0,08] µg/g y 1,5 gramos de una solución estándar de Cromo (4999,688 ± 0,001) µg/g se agregaron 20 mililitros de diclorometano y se agitó la mezcla hasta homogeneizar completamente.

En un recipiente cilíndrico de 50 ml se mezcló 1,5 gramos de un estándar inorgánico de Hierro (4999, 88 µg/g), más 2 gramos de sílice alúmina, más 1 gramo de una mezcla aceite base mineral (550 N -150 N). Se agregaron 20 ml de diclorometano y se agito la mezcla hasta homogeneizar completamente.

Ambas papillas se llevaron a la estufa por 17 horas y media a 80°C. Luego de retirar de la estufa, se dejó enfriar por media hora, posteriormente se pulverizan para así obtener una mejor homogenización de los estándares inorgánicos en la mezcla, por último se pesaron cada una de las papillas.

Tabla 6. Preparación de la papilla de los estándares inorgánicos.

Papilla	Sílice alúmina $\pm 0,0001$ g	Aceite base $\pm 0,0001$ g	Estándar Cr \pm 0,0001 g	Sol. Multielemental [Cu, Ni, Mg, Mn, Pb, V, Zn] $\pm 0,0001$ g	Masa final \pm 0,0001 g	Concentración Cr $\mu\text{g/g}$	Concentración [Cu, Ni, Mg, Mn, Pb, V, Zn] $\pm 0,80 \mu\text{g/g}$
Papilla estándares inorgánicos 1	2,0001	1,0060	1,5012	1,4997	3,2081	2339,55 \pm 0,20	2337,36
Papilla estándares inorgánicos 2	2,0012	1,1223	1,5091	1,5005	3,1235	2328,71 \pm 0,20	2315,58
			Estándar Hierro $\pm 0,0001$ g			Concentración Fe $\mu\text{g/g}$	
Papilla hierro	2,0002	1,0198	1,5042		2,9406	2551,55 \pm 0,20	

4.3.2.3 Papilla de los lubricantes

En un recipiente cilíndrico de 50 ml, se mezclaron 2 gramos de Sílice alúmina más 1 gramo del lubricante. La mezcla se agitó con 20 ml de diclorometano para homogeneizar completamente.

El mismo procedimiento se llevó a cabo con cada uno de los lubricantes. Las 8 papillas se llevaron a la estufa por 17 horas y media a 85 °C.

Luego de retirar de la estufa, se dejó enfriar por media hora, posteriormente se pulverizan para así tener una mejor homogenización de los lubricantes en la mezcla y por último se pesaron cada una de las papillas.

Tabla 7. Preparación de la papilla de los aceites lubricantes de motor.

Papilla	Sílice alúmina ± 0,0001 g	Lubricante ± 0,0001 g	Masa final ± 0,0001 g
Papilla 1 lubricante 1	2,0000	1,0133	2,7672
Papilla 2 lubricante 1	2,0020	1,0050	2,8964
Papilla 3 lubricante 1	2,0012	1,0009	2,8828
Papilla lubricante 2	2,0004	1,0046	2,8663
Papilla lubricante 3	2,0008	1,0002	2,8539
Papilla lubricante 4	2,0001	1,0006	2,8369
Papilla lubricante 5	2,0003	1,0001	2,8367
Papilla lubricante 6	2,0002	1,0025	2,8351
Papilla lubricante 7	2,0002	1,0123	2,7780

Papilla 1 lubrificante 8	2,0001	1,0003	2,8199
Papilla 2 lubrificante 8	2,0014	1,0108	2,8453
Papilla 3 lubrificante 8	2,0022	1,0240	2,8838

4.3.3 Preparación de los comprimidos.

4.3.3.1 Comprimidos del blanco.

En un recipiente se colocaron 0,5 g de la papilla blanco 1 más 1,5 g de ácido bórico. Luego que la mezcla se homogeneizó completamente se llevó a un troquel de 32 mm de diámetro y se le aplicó una presión de 15000 psi por 10 min.

Tabla 8. Comprimido del blanco para la calibración directa.

Comprimido	Papilla blanco 1 ± 0,0001 g	Ácido bórico ± 0,0001 g	Masa final ± 0,0001 g
Blanco 1	0,5001	1,5005	2,0006
Blanco 2	0,5003	1,4997	2,0000
Blanco 3	0,5004	1,4997	2,0001

4.3.3.2 Comprimidos de los estándares inorgánicos para la calibración directa.

En un recipiente se mezclan las cantidades apropiadas de la papilla de los estándares inorgánicos, la papilla blanco 2 y el ácido bórico para así obtener comprimidos con concentraciones de 10 a 500 µg/g.

Cada una de las mezclas se homogenizaron completamente y se llevó a un troquel de 32 mm de diámetro para luego aplicar una presión de 15000 psi por 10 min.

Tabla 9. Comprimidos de los estándares inorgánicos para la calibración directa.

Comprimido	Papilla estándares inorgánicos ± 0,0001 g	Papilla blanco 2 ± 0,0001 g	Ácido bórico ± 0,0001 g	Masa final ± 0,0001 g	Concentración Cr µg/g	Concentración [Cu, Ni, Mg, Mn, Pb, V, Zn] µg/g
e.i 500	0,4507	-----	1,6500	2,1007	501,95 ± 0,12	501,47 ± 0,15
e.i 350	0,3151	0,1349	1,6509	2,1009	350,90 ± 0,12	350,56 ± 0,13
e.i 200	0,1806	0,2697	1,6505	2,1008	201,12 ± 0,11	200,93 ± 0,12
e.i 100	0,0900	0,3601	1,6506	2,1007	100,23 ± 0,11	100,13 ± 0,11
e.i 50	0,0456	0,4053	1,6498	2,1007	50,80 ± 0,11	50,73 ± 0,11
e.i 20	0,0182	0,4318	1,6504	2,1004	20,30 ± 0,11	20,25 ± 0,11
e.i 10	0,0096	0,4404	1,6507	2,1007	10,70 ± 0,10	10,68 ± 0,11
	Papilla hierro ± 0,0001 g				Concentración Fe µg/g	
ei. Fe 500	0,4505	-----	1,8502	2,3007	499,62 ± 0,12	
e.i Fe 350	0,3156	0,1353	1,8496	2,3005	350,04 ± 0,11	
e.i. Fe 200	0,1804	0,2699	1,8502	2,3005	200,08 ± 0,11	
e.i. Fe 100	0,0904	0,3602	1,8498	2,3004	100,26 ± 0,11	
e.i. Fe 50	0,0457	0,4048	1,8502	2,3007	50,68 ± 0,11	

e.i. Fe 20	0,0188	0,4315	1,8504	2,3007	20,84 ± 0,11
e.i. Fe 10	0,0098	0,4403	1,8507	2,3008	10,86 ± 0,11

4.3.3.3 Comprimidos de los estándares inorgánicos para la adición estándar.

Para la elaboración de los comprimidos de la adición estándar, se mezcló 0,5 gramos de la papilla del lubricante 1. Variando la cantidad de papilla de los estándares inorgánicos 2 para tener comprimidos con concentraciones de 0 a 500 µg/g. Cada uno se llevó a una masa final de 2 gramos con ácido bórico.

Cada una de las mezclas se homogeneizó completamente y se llevaron a un troquel de 32 mm de diámetro para luego aplicar una presión de 15000 psi por 10 min.

El mismo procedimiento se realizó con la papilla del lubricante 8, solamente se varia la presión aplicada al troquel ya que esta fue de 10000 psi por 10 min.

Tabla 10. Comprimidos para la adición estándar, con el lubricante 1 (Supra Premium mineral PDV) más los estándares inorgánicos.

Comprimido	Papilla lubricante L1 $\pm 0,0001$ g	Papilla patrones $\pm 0,0001$ g	Ácido bórico $\pm 0,0001$ g	Masa final $\pm 0,0001$ g	Concentración Cr $\mu\text{g/g}$	Concentración [Cu, Ni, Mg, Mn, Pb, V, Zn] $\mu\text{g/g}$
L1. 500	0,5003	0,4307	1,0690	2,0000	503,82 \pm 0,13	503,35 \pm 0,15
L1. 350	0,5005	0,3002	1,1995	2,0002	351,13 \pm 0,12	350,80 \pm 0,13
L1. 200	0,5003	0,1709	1,3292	2,0004	199,87 \pm 0,12	199,68 \pm 0,12
L1. 100	0,5001	0,0860	1,4142	2,0003	100,58 \pm 0,11	100,49 \pm 0,12
L1. 50	0,5001	0,0430	1,4572	2,0003	50,29 \pm 0,11	50,24 \pm 0,12
L1.20	0,5002	0,0175	1,4824	2,0001	20,47 \pm 0,11	20,45 \pm 0,12
L1.10	0,5002	0,0088	1,4913	2,0003	10,29 \pm 0,11	10,28 \pm 0,12
L1.0	0,5002	-----	1,5001	2,0003	-----	-----

Comprimido	Papilla lubricante L8 $\pm 0,0001$ g	Papilla patrones $\pm 0,0001$ g	Ácido bórico $\pm 0,0001$ g	Masa final $\pm 0,0001$ g	Concentración Cr $\mu\text{g/g}$	Concentración [Cu, Ni, Mg, Mn, Pb, V, Zn] $\mu\text{g/g}$
L8. 500	0,5000	0,4300	1,0705	2,0005	500,54 \pm 0,13	497,72 \pm 0,15
L8. 350	0,5003	0,3002	1,1999	2,0004	351,09 \pm 0,12	350,76 \pm 0,14
L8. 200	0,5001	0,1715	1,3290	2,0006	200,55 \pm 0,11	200,36 \pm 0,13
L8. 100	0,5000	0,0863	1,4140	2,0003	100,93 \pm 0,11	100,84 \pm 0,12
L8. 50	0,5002	0,0439	1,4563	2,0004	51,10 \pm 0,11	50,81 \pm 0,11
L8. 20	0,5004	0,0177	1,4819	2,0000	20,60 \pm 0,11	20,49 \pm 0,11
L8. 10	0,5004	0,0090	1,4908	2,0002	10,47 \pm 0,11	10,41 \pm 0,11
L8. 0	0,5003	-----	1,4999	2,0002	-----	-----

Tabla 11. Comprimido para la adición estándar, con el lubricante 8 (aceite usado) más el estándar de Hierro.

Comprimido	Papilla lubricante L8 ±0,0001 g	Papilla patrón Fe ±0,0001 g	Ácido bórico ± 0,0001 g	Masa final ± 0,0001	Concentración µg/g
L8.Fe. 500	0,5000	0,3924	1,1077	2,0001	500,58 ± 0,14
L8.Fe. 350	0,5002	0,2746	1,2256	2,0004	350,25 ± 0,13
L8.Fe. 200	0,5001	0,1568	1,3434	2,0003	200,01 ± 0,13
L8.Fe. 100	0,5001	0,0788	1,4215	2,0004	100,51 ± 0,12
L8.Fe. 10	0,5001	0,0079	1,4922	2,0002	10,07 ± 0,12
L8.Fe. 0	0,5003	-----	1,4999	2,0002	-----

4.3.3.4 Comprimidos de los lubricantes.

La elaboración de los comprimidos de los lubricantes se realizó mezclando en un vial 0,5 gramos de la papilla del lubricante y 1,5 gramos de ácido bórico.

La mezcla se homogeneizó completamente y se llevó a un troquel de 32 mm de diámetro al cual se le aplicó una presión de 15000 psi por 10 minutos.

El mismo procedimiento se realizó para cada una de las papillas de los lubricantes.

Tabla 12. Comprimidos de los lubricantes para la calibración directa y la adición estándar.

Comprimido	Papilla lubricante ± 0,0001 g	Ácido bórico ± 0,0001 g	Masa final ± 0,0001 g
L1. Supra Premium	0,5002	1,5001	2,0003
L2. Magnatec.	0,5001	1,5001	2,0002
L3. Shell Helix HX7	0,5001	1,5002	2,0003
L4. Sky Premium SS	0,5002	1,5001	2,0003
L5. Ultralub.	0,5003	1,4997	2,0000
L6. Shell Helix HX5	0,5000	1,5003	2,0003
L7. Venoco TC- W3	0,5003	1,4998	2,0001
L8. Aceite usado	0,5003	1,4999	2,0002

4.3.4 Mineralización de las muestras

El análisis de los lubricantes por ICP- OES, no puede llevarse a cabo sin la preparación previa de la muestra, ya que la viscosidad de las mismas lo impide. Es por ello, que se procedió a realizar el procedimiento descrito a continuación.

- 1- En un crisol se pesaron aproximadamente 2 gramos del lubricante.
- 2- Se calentó empleando un mechero, observándose una concentración intensa de vapores y luego la superficie de la muestra comenzó arder por alrededor de dos minutos. Se continuó con el calentamiento hasta que en el crisol solamente se observan las cenizas lo que nos indica que termino la combustión.
- 3- Se dejó enfriar para luego humedecer con unas gotas de ácido sulfúrico concentrado. Nuevamente se calentó, cuidando que la llama del mechero no fueran tan intensa para evitar salpicaduras. El calentamiento se realizó hasta que no se observaron vapores del ácido.
- 4- Las muestras se llevaron a la mufla por alrededor de dos horas y media. La temperatura se programó para que ascendiera progresivamente, teniendo dos rampas de temperaturas de 25 °C a 400 °C por 60 minutos y luego de 400 °C a hasta quedar en 600 °C por 90 minutos.
- 5- Al sacar las muestras de la mufla se dejaron enfriar por 30 minutos. Las cenizas se lavaron con unas gotas de ácido clorhídrico (1:1).
- 6- Empleando agua desionizada se filtraron las cenizas y se llevó a un volumen final de 25 mililitros.

El mismo procedimiento se llevó a cabo por triplicado con cada uno de los lubricantes.

4.4 Instrumentación

4.4.1 Plasma Óptico Inductivamente Acoplado (ICP-OES)

Se utilizó un Espectrómetro de Emisión Óptica con Plasma Inductivamente Acoplado, ICP-OES, marca Termo Jarrel Ash, modelo IRIS-HR. Para el análisis de los lubricantes, preparados previamente como se detalló en la sección 4.3.4.

El mismo está compuesto de: un generador de radiofrecuencia de 220 V que opera a una frecuencia de 27,12 MHz, un quemador del tipo desmontable de cuarzo con un inyector de 1,00 mm de diámetro, circundado por tres espiras de cobre de 4,00 mm de diámetro externo, refrigeradas mediante agua.

El sistema óptico está constituido por un monocromador de dispersión cruzada, provisto de una red de "Echelle", de 62 líneas/mm con una distancia focal de 381 mm y un prisma para separar los distintos órdenes. Este arreglo permite obtener un espectro en dos dimensiones.

El detector es de tipo de estado sólido (fabricado de Si), donde la cantidad de fotones que llega a éste es proporcional a la corriente eléctrica generada. El tipo de detector del equipo es un CID (Detector de Inyección a la carga) el cual opera a bajas temperaturas (-70 °C), mediante la ayuda del argón que circula en una unidad refrigerante. Con éste detector es posible realizar análisis simultáneos.

En la siguiente tabla se presentan las condiciones de trabajo empleadas, las cuales han sido optimizadas en trabajos previos.

Tabla 13. Condiciones de operación del equipo ICP-OES y longitudes de onda de trabajo.

Parámetros de operación	Valor
Potencia del generador RF	1350 W
Flujo del gas plasmógeno	12 L/min
Flujo del gas nebulizador	0.9 L/min
Tasa de aspiración de muestra	1,14 ml/min
Flujo del gas auxiliar	1,5 L/min
Longitudes de onda de trabajo (nm)	Al 309,2. B 208,8; 249,6
	Cd 267,7; 284,3. Cr 267,7; 284,3
	Cu 224,7; 324,7. Fe 238,2 239,5
	K 764,4. Mg 280,2; 285,2
	Na 588,9; 589,5. Ni 221,6; 231,6
	P 213,6 214,9. Pb 220,3; 283,3
	Si 251,6; 288,1. Sn 189,9; 242,9
	V 292,4; 311,0 Zn 213,8

4.4.2 Espectroscopia de plasma inducida por láser LIBS

Para el análisis de los lubricantes y de los estándares inorgánicos (Cu, Cr, Fe, Mg, Ni, V y Zn) contenidos en comprimidos de Sílice- Alúmina se utilizó un sistema de ablación láser- LIBS construido en el laboratorio de espectroscopia láser, de la escuela de química facultad de ciencias UCV. El cual se observa en la figura 10.

El sistema consta de:

Una fuente de radiación láser (laser de nanosegundos Nd: YAG, Surelite II continuum, con longitud de onda fundamental de 1064 nm y frecuencia de 10 Hz).

Espejos dicroicos que permiten alinear el haz de luz del láser sobre la muestra.

Una lente de cuarzo de distancia focal 5 cm que permite focalizar el haz de luz del láser sobre la muestra.

Una lente colimadora de cuarzo, que recolecta la radiación emitida por el plasma durante el proceso de ablación de la muestra. Y la traslada empleando una fibra óptica hasta un policromador Andor Mechelle 5000 el cual emplea una cámara ICCD Andor iStar como detector.

Una base móvil (PI Micos ES-100) donde se coloca la muestra, la cual tiene movimiento en 3 dimensiones.

Todo el sistema de ablación se dirige por medio de una computadora.

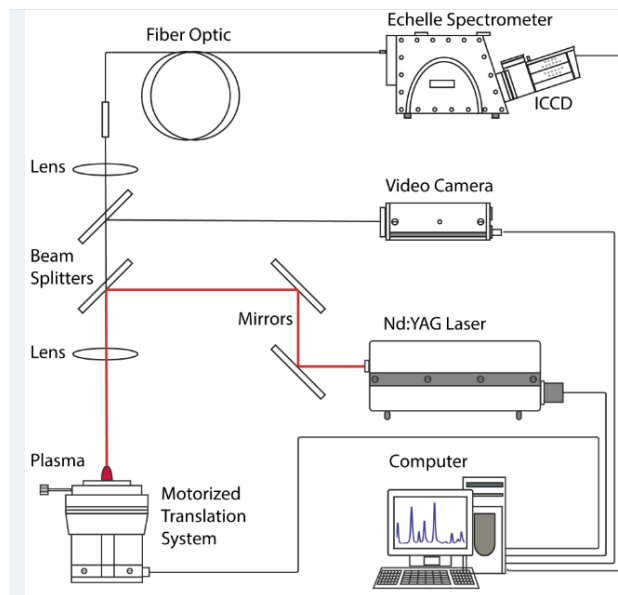
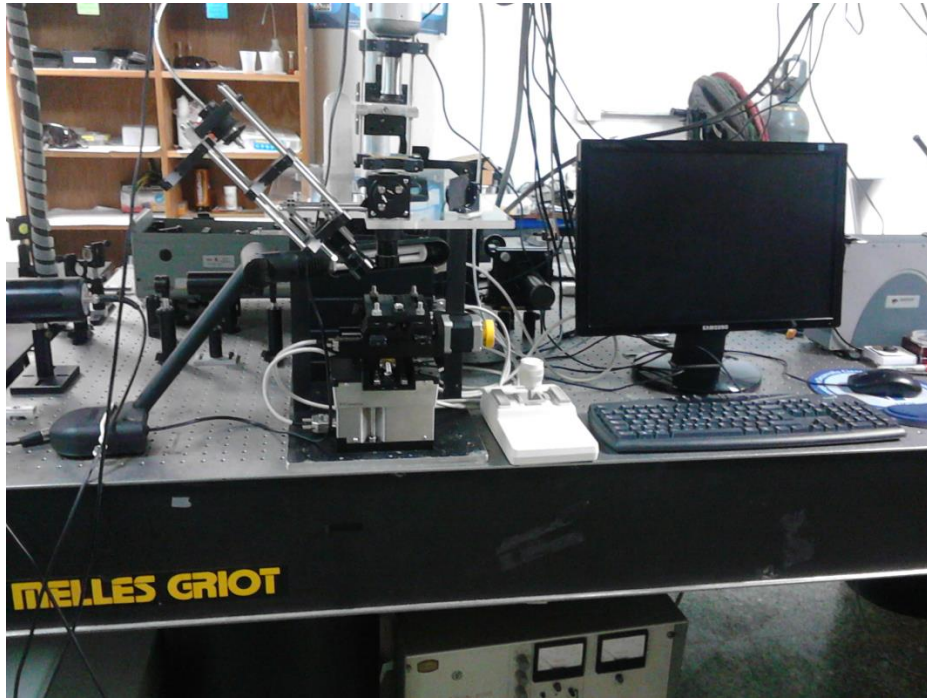


Figura 10. Sistema de ablación láser LIBS, construido en el laboratorio de espectroscopia láser. Facultad de Ciencias. Escuela de Química. UCV.

4.4.2.1 Optimización de las condiciones experimentales de ablación y detección para realizar el análisis por LIBS.

La cámara de detección intensificada ICCD, tiene como variables de detección; un diferencial de tiempo; entre la generación del pulso del láser y el momento en que la cámara se abre. Y el tiempo de apertura de la cámara.

Para optimizar ambas variables más la velocidad de barrido se realizaron otra serie de comprimidos, descritos en la tabla 14, los cuales se prepararon siguiendo el mismo procedimiento experimental descrito en las secciones anteriores (4.3.2- 4.3.3.4)

Tabla 14. Preparación de la papilla y los comprimidos para la optimización de las condiciones de ablación y detección del análisis por LIBS.

Papilla	Sílice alúmina $\pm 0,0001$ g	Aceite L1 $\pm 0,0001$ g	Estándar Cr + Fe $\pm 0,0001$ g	Sol. Multielemental [Cu, Ni, Mg, Mn, Pb, V, Zn] $\pm 0,0001$ g	Masa final \pm 0,0001 g	Concentración Cr $\mu\text{g/g}$	Concentración [Cu, Ni, Mg, Mn, Pb, V, Zn] $\mu\text{g/g}$
Papilla 1	2,4011	0,2042	1,4030	1,3966	2,8704	2443,91	2432,76
Papilla 2	2,3952	0,2046	1,4033	1,4026	2,8622	2451,4	2450,2
Papilla 3	2,4001	0,2026	1,4040	1,4051	2,8718	2444,5	2446,4
Comprimido		Papilla 1 $\pm 0,0001$ g		Ácido bórico $\pm 0,0001$ g		Masa final $\pm 0,0001$ g	
1.1		0,4012		1,6020		2,0030	

1.2	0,4018	1,6047	2,0064
1.3	0,4013	1,5982	1,9995
Comprimido	Papilla 2 ± 0,0001 g	Ácido bórico ± 0,0001 g	Masa final ± 0,0001 g
2.1	0,4000	1,6120	2,0120
2.2	0,4005	1,6101	2,0106
2.3	0,4004	1,6118	2,0122
Comprimido	Papilla 3 ± 0,0001 g	Ácido bórico ± 0,0001 g	Masa final ± 0,0001 g
3.1	0,4006	1,6029	2,0035
3.2	0,4002	1,6663	2,0665
3.3	0,4000	1,6235	2,0235

Para optimizar el tiempo de apertura de la cámara, cuando se realizó la ablación se dejó fijo en 400 ns el diferencial de tiempo (entre la generación del pulso del láser y el momento en que la cámara se abre) y se varió de 1 a 7 μ s el tiempo de apertura de la cámara. Este procedimiento se realizó con los comprimidos 1.1, 1.2 y 1.3.

Teniendo el tiempo de apertura de la cámara optimizada, se realizó la ablación dejando esta variable fija y variando ahora de 50 a 2000 μ s el diferencial de tiempo (entre la generación del pulso del láser y el momento en que la cámara se abre). Este procedimiento se realizó con los comprimidos 2.1, 2.2 y 2.3.

Con estas 2 variables optimizadas, se realizó la ablación pero ahora variando la velocidad de barrido de 0,2 a 0,7 mm/s. Este procedimiento se realizó con los comprimidos 3.1, 3.2 y 3.3.

Las demás condiciones de operación, para optimizar el análisis por LIBS se describen en la tabla 15.

Tabla 15. Condiciones de operación para optimizar las variables de ablación y detección de LIBS.

Parámetros de operación	Valor
Longitud del láser (nm)	1064
Frecuencia de la lámpara (Hz)	10
Frecuencia de disparo (Hz)	3,33
Ganancia	250
Numero de acumulaciones	120
Temperatura del equipo (°C)	-15

4.4.2.2 Condiciones de operación del instrumento LIBS

Para realizar el análisis por LIBS, a la lente de focalización se le instaló una ventana de cuarzo.

Cada uno de los comprimidos de Sílice- Alúmina fueron ubicados en la base móvil del sistema, por lo tanto en el momento en que se llevó a cabo el análisis se realizó de modo dinámico, de manera que cada pulso de ablación se realizó sobre una superficie limpia a una velocidad de barrido constante.

El patrón de barrido escogido para analizar todos los comprimidos, siguió la trayectoria que se muestra en la figura 11.

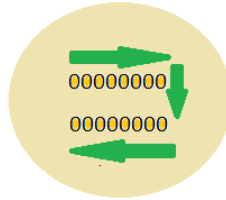


Figura 11. Patrón de barrido para realizar el análisis de los comprimidos por LIBS

Se utilizaron las mismas condiciones de operación del equipo para el análisis de: el blanco, los estándares inorgánicos (Cu, Cr, Fe, Mg, Ni, V y Zn) para la calibración directa y adición estándar y los lubricantes contenidos en los comprimidos de Sílice-Alúmina. Realizando 4 réplicas por cada uno de los comprimidos.

5. Resultados y discusiones.

5.1 Caracterización de los lubricantes de motor.

En la tabla 16 se muestra el número ácido y básico, obtenidos de la titulación ácido- base de los lubricantes nuevos y el lubricante usado. Y en la tabla 17 su respectiva viscosidad a 21°C.

Los valores del número ácido para las muestras de lubricantes nuevos se mantienen prácticamente constantes y en el lubricante usado se observa un incremento, lo que es normal ya que a medida que el lubricante es utilizado, se generan compuestos ácidos que se acumulan en el lubricante con el transcurso del tiempo. Este incremento representa el potencial corrosivo del lubricante, herrumbre y oxidación.

El número básico de los aceites nuevos se encuentra entre 6 y 9 y en el aceite usado se observa un incremento. El aumento del número básico en este tipo de muestras no es posible, ya que a medida que el lubricante se utiliza, se contamina con sustancias ácidas, haciendo que el número básico disminuya con el tiempo. Por lo tanto dicho valor no es correcto, lo que nos indica que el cambio de color que se observó de negro a rojo mientras se realizó cada una de las titulaciones no era el cambio de color que debía tomarse para reportar el número básico de la muestra.

Esto es una limitación que presenta la norma empleada (ASTM-97) debido a que la muestra al ser un lubricante usado es de color oscuro (negro) y percibir otro cambio de color es complejo. Por lo tanto el valor del número ácido aunque está dentro de lo esperado, no podemos garantizar que sea el verdadero para esta muestra.

Tabla 16. Número ácido TAN y básico TBN de los lubricantes de motor.

Lubricante	Número ácido mg NaOH/g aceite	Número básico mg NaOH/g aceite
Supra Premium	1,40 ± 0,04	6,1 ± 0,2
Magnatec	1,21 ± 0,03	6,3 ± 0,2
Shell Helix HX7	1,02 ± 0,03	9,0 ± 0,3
Sky Premium SS	1,60 ± 0,04	6,0 ± 0,2
Ultralub	0,83 ± 0,02	7,0 ± 0,2
Shell Helix HX5	0,71 ± 0,02	6,0 ± 0,2
Venoco TC- W3	1,60 ± 0,04	8,0 ± 0,2
Aceite usado	5,00 ± 0,04	19,4 ± 0,6

Tabla 17. Viscosidad de los lubricantes de motor a 21°C.

Lubricante	Viscosidad cP
Supra Premium	336,3 ± 2,1
Magnatec	395,8 ± 1,0
Shell Helix HX7	369,3 ± 0,5
Sky Premium SS	700,8 ± 0,5
Ultralub	295,5 ± 1,0
Shell Helix HX5	500,5 ± 0,6
Venoco TC- W3	122,3 ± 0,5
Aceite usado	1492,8 ± 0,5

5.2 Análisis por LIBS de los aceites lubricantes adsorbidos sobre placas de Sílice.

Al realizar el análisis por LIBS de los aceites lubricantes de motor que se adsorbieron sobre las placas de Sílice, la ablación generaba la condensación de los solventes que componen la muestra, observándose una nube de material particulado muy intensa, que se extendía en todas las direcciones. Afectando el sistema óptico del equipo.

El mismo comportamiento ocurría con la ablación de los estándares inorgánicos adsorbidos sobre la placa de Sílice. Y con la ablación de los lubricantes que primero se adsorbieron sobre las placas de Sílice y luego se llevaron a calentamiento. En ambos casos la nube del material particulado era menos intensa, pero igualmente el sistema óptico del equipo se veía afectado.

Se instaló un sistema de ventilación cercano al punto de ablación, para tratar de que todo el material particulado que generaba la ablación circulara a los alrededores y no se adhiriera en el sistema óptico. Pero esto no fue suficiente para desplazar el particulado.

Los espectros de emisión que arrojo el análisis por LIBS, son como el que se observa en la figura 12.

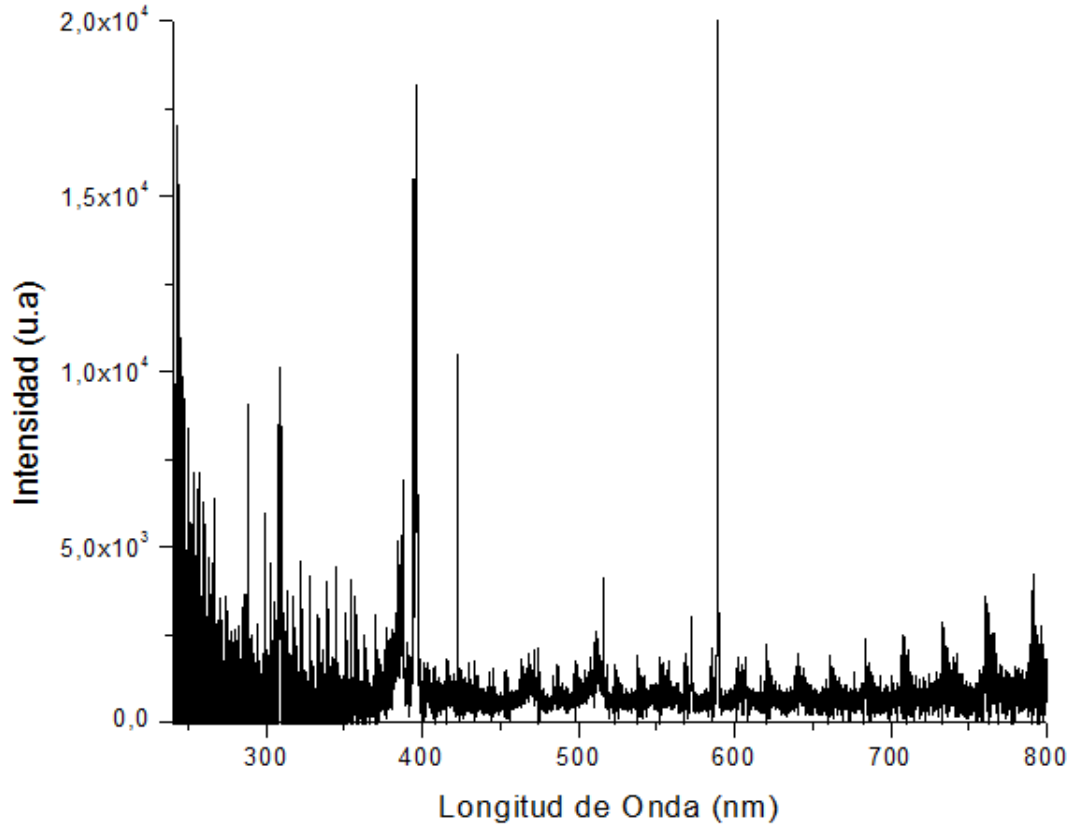


Figura 12. Espectro de emisión del lubricante de motor usado adsorbido sobre la placa de Sílice.

El sistema óptico al verse afectado en el momento de la ablación trae como consecuencia que la intensidad de la señal que se obtiene al finalizar el análisis, no es muy alta (baja intensidad), lo que se obtiene prácticamente es la señal de fondo (ruido).

Con este tipo de espectro no es posible identificar las líneas de emisión que nos permitiría realizar el análisis cualitativo de los elementos presentes en las muestras de lubricantes de motor. Y esto a su vez impide el análisis cuantitativo.

5.3 Optimización de las condiciones experimentales de ablación y detección para realizar el análisis por LIBS.

La importancia de optimizar estas variables, se debe a que con ello se puede obtener el máximo de señal durante el proceso de ablación.

Para optimizar las condiciones experimentales de ablación y detección, de los espectros de emisión obtenidos al realizar el análisis por LIBS, se escogieron las líneas de emisión del Níquel Ni I (352,4 nm) y el Vanadio V I (441,0 nm).

Se graficó empleando Microsoft Excel la relación Señal/Ruido del Níquel y el Vanadio (intensidad del Ni I (352,4 nm) entre el fondo de esta línea de emisión y la intensidad del V I (441,0 nm) entre el fondo de la línea de emisión) en función del tiempo de apertura de la cámara. Obteniendo que en 2 μs se haya su valor máximo. Como se muestra en la grafico 1.

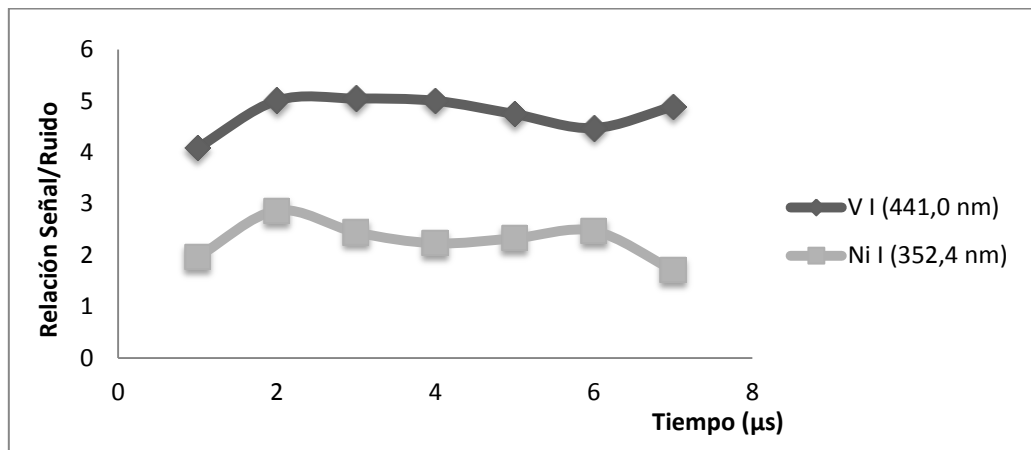


Gráfico 1. Relación Señal Ruido del Níquel y Vanadio en función del tiempo de apertura de la cámara.

Obteniendo ya el valor óptimo de la apertura de la cámara en $2\ \mu\text{s}$ y bajo las mismas condiciones de trabajo descritas en la tabla 15, se realizó la ablación dejando fijo los $2\ \mu\text{s}$ y variando de 50 a 2000 ns el diferencial de tiempo entre la generación del pulso y el momento en que la cámara ICCD se abre para hacer la detección.

Nuevamente se graficó empleando Microsoft Excel la relación Señal/Ruido del Níquel y el Vanadio (intensidad del Ni I $352,4\ \text{nm}$ entre el fondo de esta línea de emisión y la intensidad del V I $441,0\ \text{nm}$ entre el fondo de la línea de emisión) en función del diferencial de tiempo. Se obtiene que el valor máximo está en 500 ns, como se observa en el grafico 2.

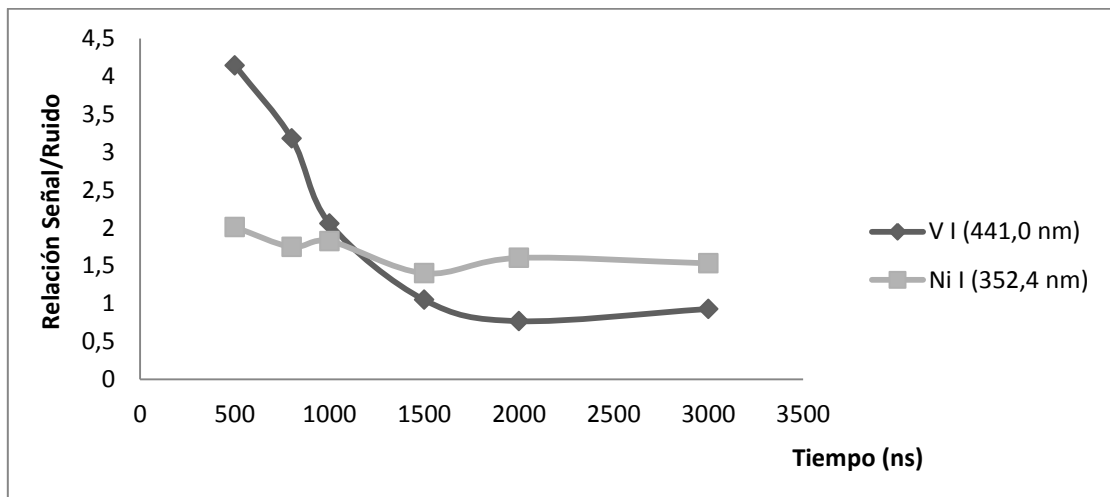


Gráfico 2. Relación Señal/Ruido del Níquel y vanadio en función del diferencial de tiempo entre la generación del pulso y la apertura de la cámara.

Teniendo los valores óptimos de las variables de la cámara de detección intensificada (ICCD) en 2 μ s para la apertura de la cámara y 500 ns el diferencial de tiempo; entre la generación del pulso y la apertura de la cámara, y bajo las mismas condiciones de trabajo descritas en la tabla 15. Se realizó la ablación pero ahora cambiando la velocidad del barrido de 0,2 a 0,7 mm/s.

Nuevamente y del mismo modo anterior, se graficó empleando Microsoft Excel la relación Señal/Ruido del Níquel y el Vanadio en función de la velocidad del barrido. Se obtiene que el valor máximo está en 0,5 mm/s, como se observa en la grafico 3.

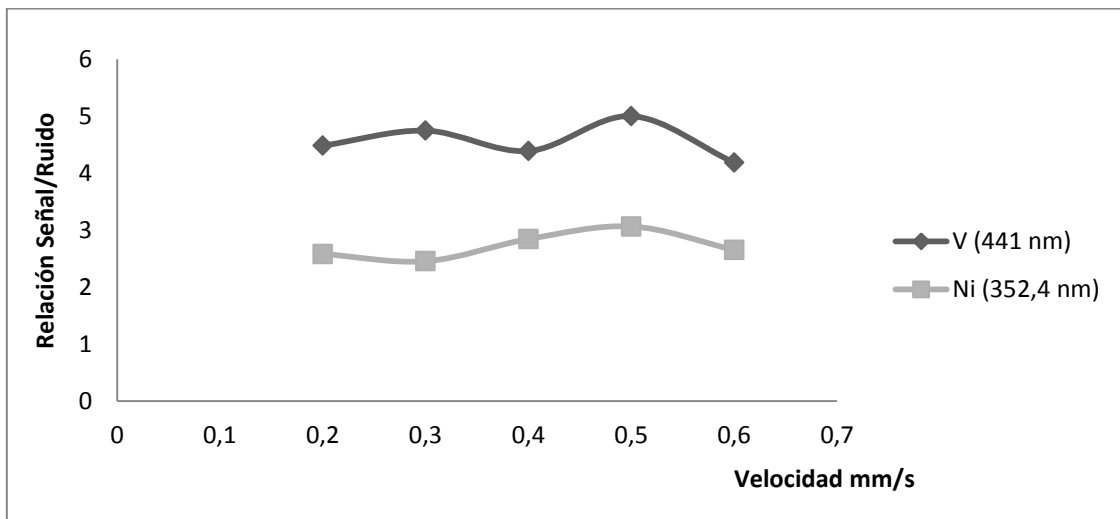


Gráfico 3. Relación Señal/Ruido del Níquel y Vanadio en función de la velocidad del barrido.

Con estas variables ya optimizadas se obtuvieron las condiciones de operación para realizar el análisis por LIBS a los comprimidos de Sílice- Alúmina. En la tabla 18 se detallan cada uno de los parámetros de operación.

Tabla 18. Condiciones de operación para el análisis por LIBS de: el blanco, los estándares inorgánicos (Cu, Cr, Mg, Ni, V y Zn) para el método de calibración directa y adición estándar y los lubricantes de motor contenidos en los comprimidos de Sílice-Alumina.

Parámetros de operación	Valor
Longitud del láser (nm)	1064
Energía del láser (mJ)	33,6
Frecuencia de la lámpara (Hz)	10
Frecuencia de disparo (Hz)	3,33
Ganancia	250
Tiempo del pulso (ns)	8
Tiempo de apertura de la cámara(μs)	2
Numero de acumulaciones	120
Temperatura del equipo (°C)	-15
Velocidad de barrido (mm/s)	0,5

5.4 Empleo de comprimidos de Sílice Alúmina para el análisis de lubricantes de motor por espectroscopia de plasma inducida por láser.

El resultado del análisis por LIBS de los comprimidos de Sílice- Alúmina nos permitió estudiar si es viable seguir el procedimiento experimental descrito en las secciones 4.3.2- 4.3.3.4 para muestras de aceites lubricantes. Y nos permitió evaluar con que método de calibración se obtienen mejores resultados. Si con la calibración directa de estándares inorgánicos o la adición estándar.

Todos los análisis se llevaron a cabo como se describió en la sección 4.4.2.2, con los parámetros de operación detallados en la tabla 18.

Espectros de emisión del blanco.

A los comprimidos de Sílice- Alúmina se les colocó un aceite base mineral 550 N-150 N para simular la matriz de los lubricantes de motor.

El análisis por LIBS a los comprimidos de Sílice Alúmina del blanco, correspondiente a la tabla 8, nos proporcionó el espectro de emisión atómica que se observa en la figura 13.

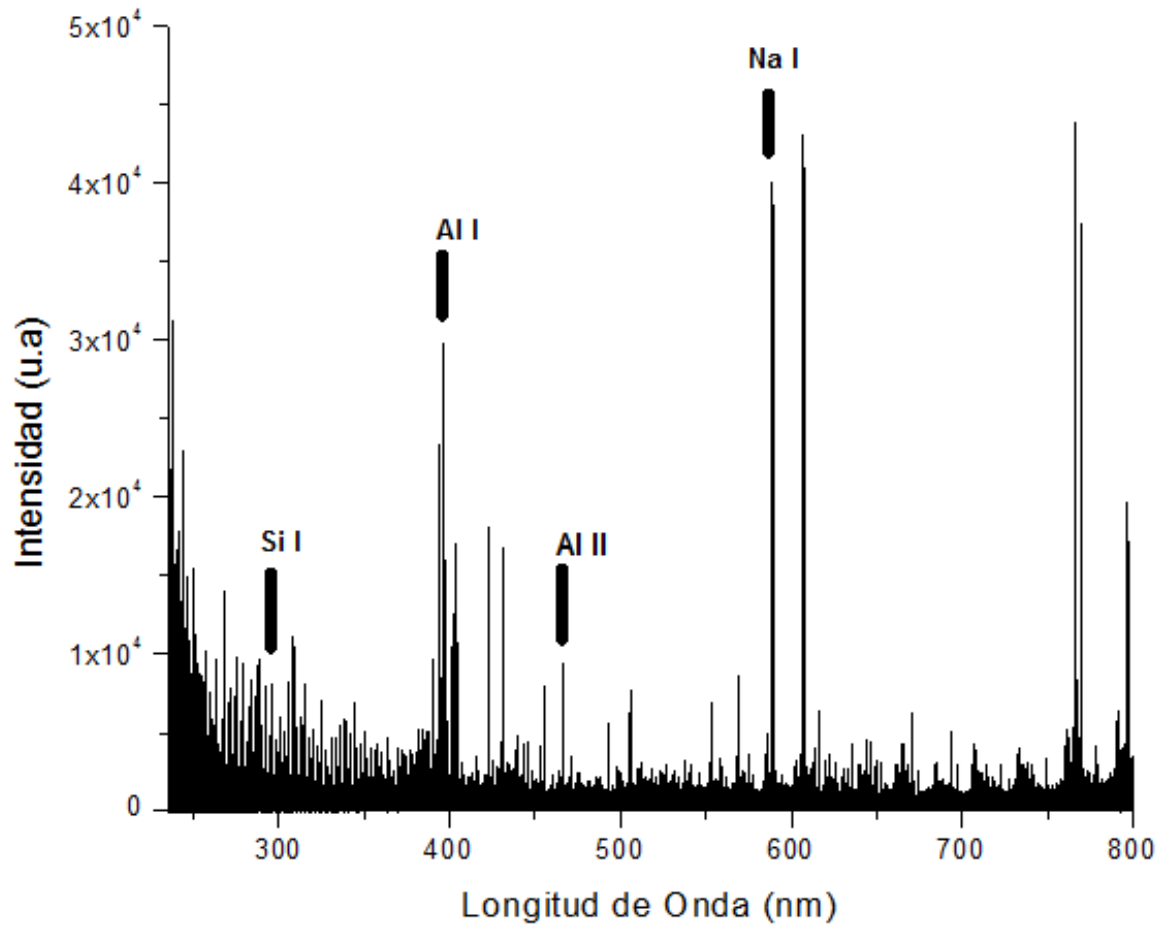


Figura 13. Espectro de emisión del comprimido de Sílice- Alúmina del blanco.

Espectros de emisión del Cu, Cr, Mg, Ni, V y Zn contenido en los comprimidos de Sílice Alúmina para la calibración directa.

Se analizó por LIBS los comprimidos de Sílice- Alúmina de los estándares inorgánicos para la calibración directa, descritos en la tabla 9.

En todos los espectros emisión atómica correspondientes a cada uno de los patrones. Se observaron las señales de emisión atómica del blanco y otras líneas de emisión, que corresponden a los elementos (Cu, Cr, Mg, Ni, V y Zn) que se incorporaron a los comprimidos.

Uno de los espectros que arrojó el análisis, se puede observar en la figura 14.

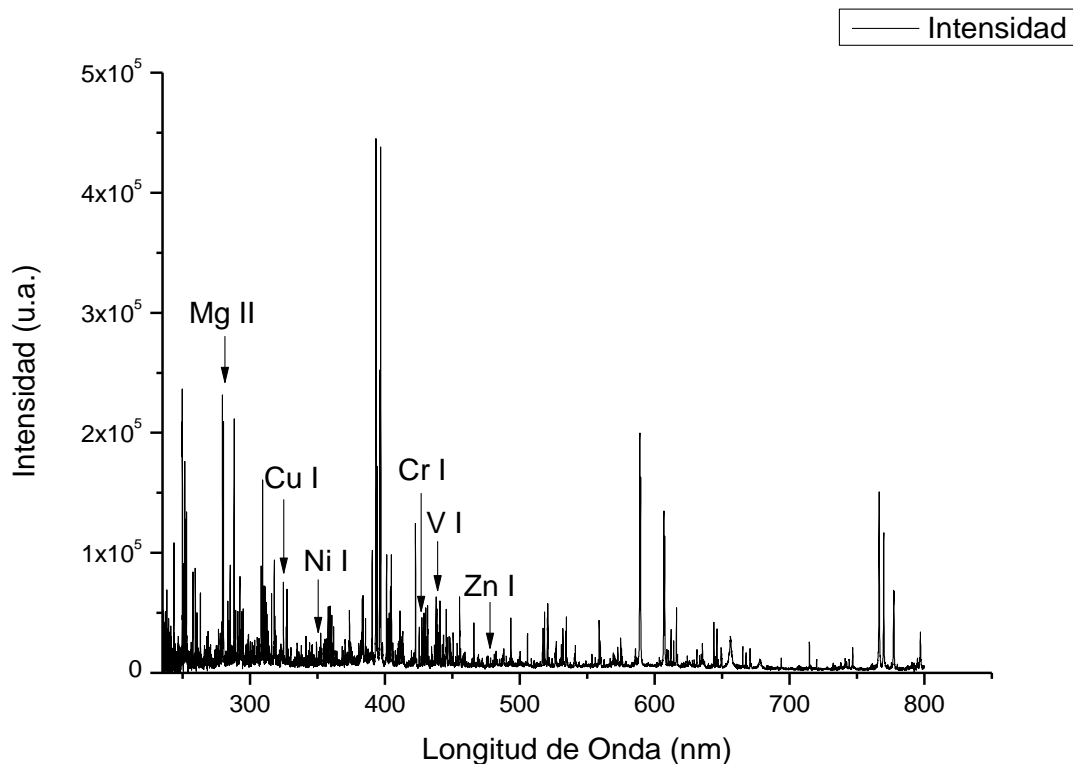


Figura 14. Espectro de emisión de los estándares inorgánicos (Cu, Cr, Mg, Ni, V y Zn) 500 µg/g comprimidos en Sílice- Alúmina para la calibración directa.

Se escogieron las líneas más intensas o con mejor resolución y que se encontraban en todos los espectros de emisión atómica, para compararse con las líneas de emisión de mayor probabilidad, según la base de datos de líneas atómicas del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología de Estados Unidos (NIST, USA).

Encontrándose que dichas líneas de emisión atómica corresponden a los elementos presentes en los comprimidos.

Las líneas de emisión atómica seleccionadas se pueden observar en la tabla 19

Tabla 19. Líneas de emisión atómica de los estándares inorgánicos.

Elemento	Especie	Línea de emisión (nm)	Transición
Cobre	Cu I	324,68	$3d^{10}4s^2S_{1/2} \rightarrow 3d^{10}4s^2P^0_{3/2}$
	Cu I	327,30	$3d^{10}4s^2S_{1/2} \rightarrow 3d^{10}4s^2P^0_{1/2}$
Cromo	Cr I	427,40	$3d^5(^6S)4s^1a^7S_3 \rightarrow 3d^5(^6S)4s^1z^7P^0_3$
	Cr I	428,87	$3d^5(^6S)4s^1a^7S_3 \rightarrow 3d^5(^6S)4s^1z^7P^0_2$
Magnesio	Mg II	279,50	$2p^63s^2S_{1/2} \rightarrow 2p^63s^2P^0_{3/2}$
	Mg II	280,20	$2p^63s^2S_{1/2} \rightarrow 2p^63s^2P^0_{1/2}$
	Mg I	285,15	$2p^63s^2S_0 \rightarrow 2p^63s^1P^0_1$
Níquel	Ni I	352,40	$3d^9(^2D)4s^1^3D_2 \rightarrow 3d^9(^2D)4p^3F^0_3$
	V I	437,86	$3d^4(^5D)4s^1a^6D_{9/2} \rightarrow 3d^4(^5D)4p^6F^0_{11/2}$
Vanadio	V I	438,47	$3d^4(^5D)4s^1a^6D_{7/2} \rightarrow 3d^4(^5D)4p^6F^0_{9/2}$
	V I	438,94	$3d^4(^5D)4s^1a^6D_{5/2} \rightarrow 3d^4(^5D)4p^6F^0_{7/2}$
Zinc	Zn I	481,05	

Base de datos de líneas atómicas del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología de Estados Unidos (NIST, USA).

Espectros de emisión de los lubricantes contenido en los comprimidos de Sílice Alúmina

Cada uno de los comprimidos (descritos en la tabla 12) de Sílice- Alúmina que contiene el lubricante de motor, se analizaron por LIBS. Y en todos los espectros de emisión correspondientes a cada lubricante se observan las líneas de emisión características del blanco, y otras de líneas que corresponden a todos los elementos presentes en este tipo de muestras.

Uno de los espectros que arrojo el análisis, se puede observar en la figura 15.

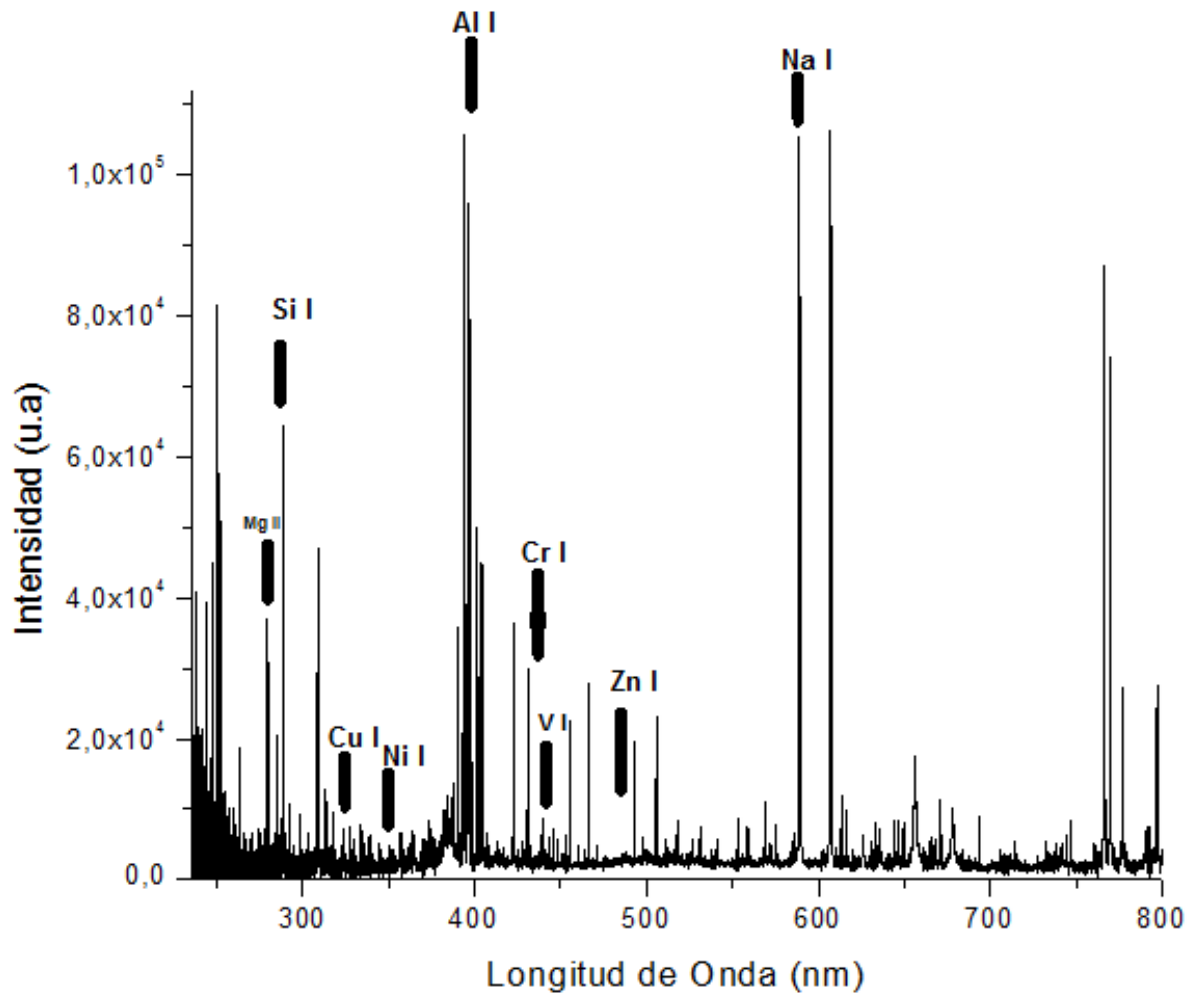


Figura 15. Espectro de emisión del lubricante usado contenido en el comprimido de Sílice- Alúmina.

En cada uno de los espectros se ubicaron las líneas de emisión de los elementos de interés descritos en la tabla 19.

Ubicando las líneas de emisión en cada uno de los espectro, nos permitió identificar cualitativamente los elementos Cu, Cr, Mg, Ni, V y Zn en los lubricantes de motor estudiados.

Curva de calibración para los estándares inorgánicos de (Cu, Cr, Mg, Ni, V y Zn) contenidos en los comprimidos de Sílice Alúmina para la calibración directa.

Luego de seleccionar las líneas de emisión atómica para cada uno de los elementos de interés Cu, Cr, Mg, Ni, V y Zn en los espectros obtenidos para los estándares inorgánicos contenido en los comprimidos de Sílice Alúmina en sus diferentes rangos de concentración de 10 a 500 $\mu\text{g/g}$ se construyeron sus respectivas curvas de calibración. Las cuales fueron graficadas con Microsoft Excel. En cada una de las curvas se graficó la señal del elemento (intensidad), menos el fondo (ruido) de la línea de emisión del elemento, menos la señal (intensidad) del blanco en esa línea de emisión, en función de la concentración.

Cada una de las curvas de calibración, se representan en los gráficos 4, 5, 6, 7, 8, 9. En el caso del Cu, Cr, Mg y el V aunque se construyeron todas las curvas de calibración correspondiente a cada línea de emisión atómica descritas en la tabla 19, solamente se seleccionó una línea de emisión por elemento.

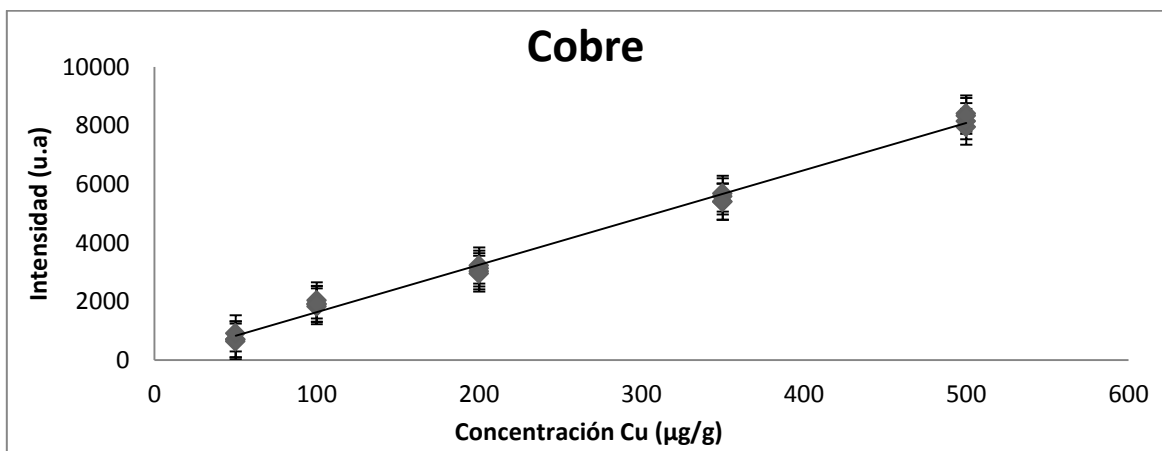


Gráfico 4. Curva de calibración directa para el Cu I (327,3 nm).

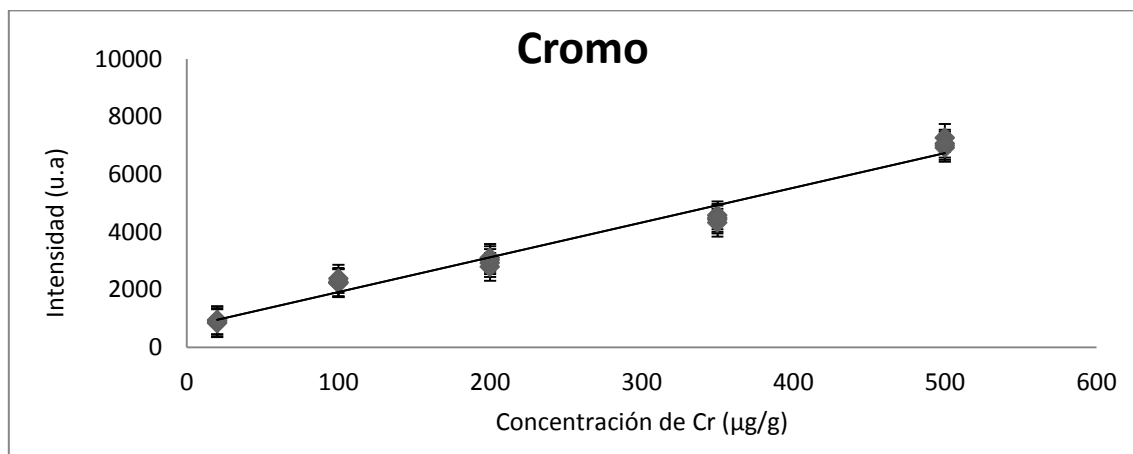


Gráfico 5. Curva de calibración directa para el Cr I (428,9 nm).

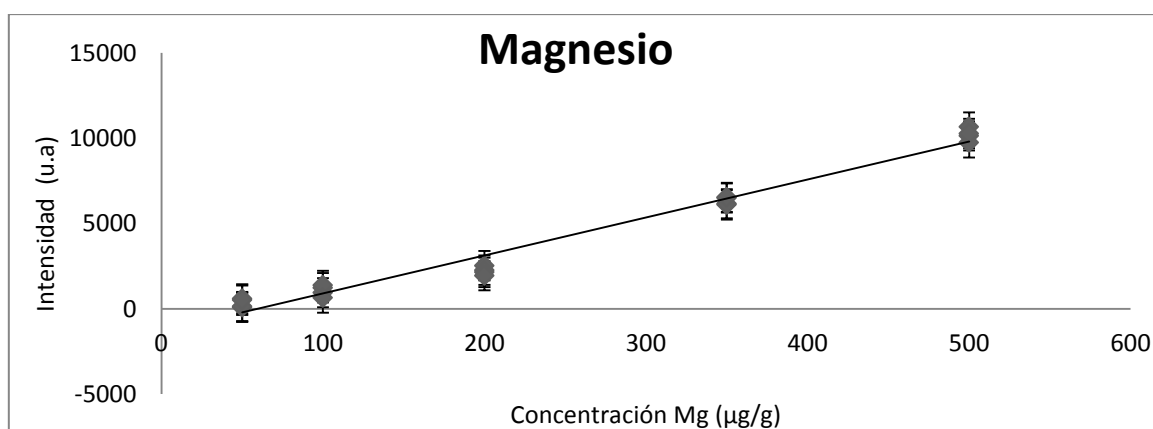


Gráfico 6. Curva de calibración directa para el Mg II (279,5 nm).

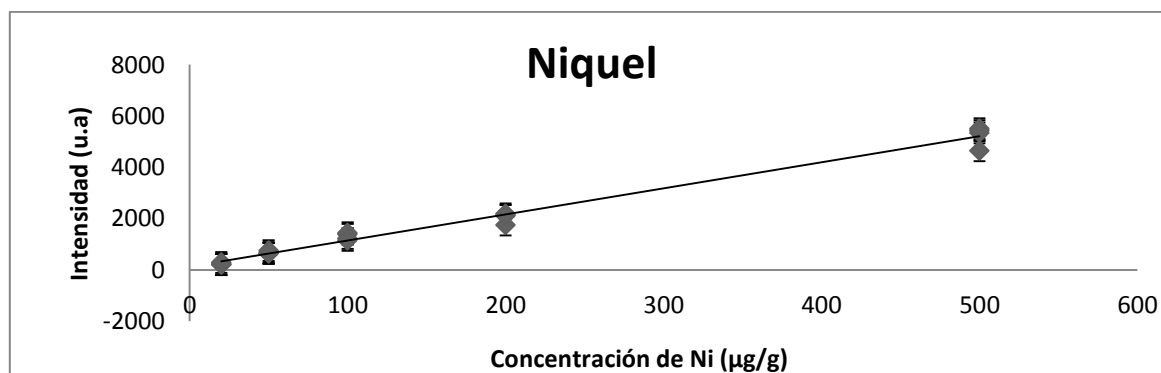


Gráfico 7. Curva de calibración directa para el Ni I (352,4 nm).

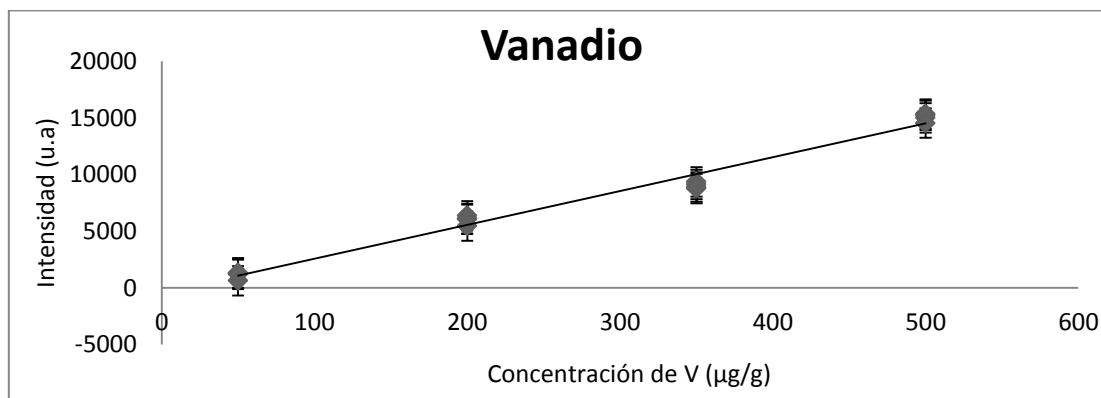


Gráfico 8. Curva de calibración directa para el V I (438, 47 nm).

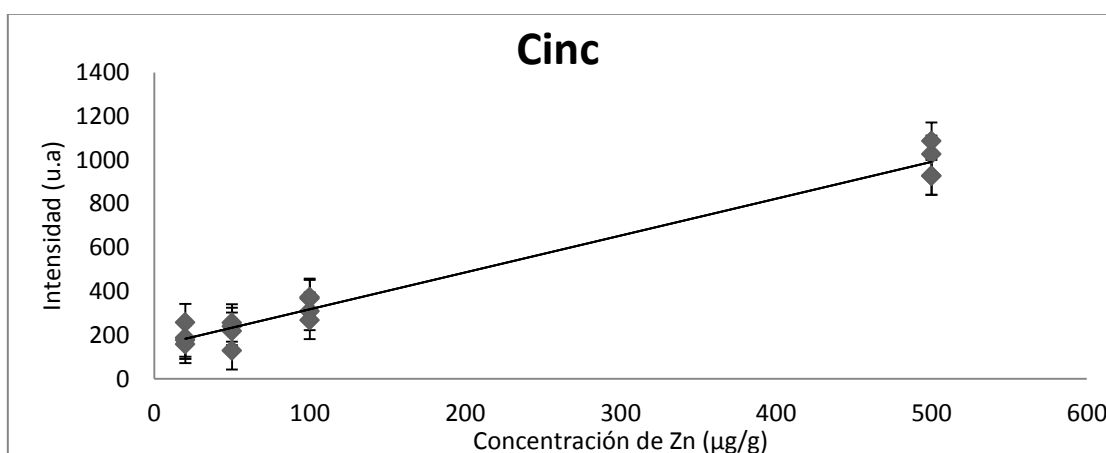


Gráfico 9. Curva de calibración directa para el Zn I (481,05 nm).

Como se puede observar en todas las curvas de calibración de los elementos analizados se muestra una relación lineal entre la respuesta instrumental y la concentración de los estándares de Cu, Cr, Mg, Ni, V y Zn. Reflejado en los coeficientes de correlación R^2 los cuales son igual o superiores a 0.98, como se puede observar en la tabla 20. Estos resultados también son indicativos de que la concentración de los patrones y la señal detectada por el sistema de monocromación es directamente proporcional a la concentración.

Tabla 20. Figuras de mérito analíticas obtenidas con los estándares inorgánicos, comprimidos en Sílice- Alúmina para la calibración directa.

METAL	Sensibilidad ($\mu\text{g/g}$)	R²	LOD ($\mu\text{g/g}$)
Cu I (327,3 nm)	16,54 \pm 0,73	0,9936	4,6
Cr I (428,9nm)	12,0 \pm 0,8	0,9839	58,7
Mg II (279,5 nm)	22,35 \pm 1,62	0,9845	55,0
Ni I (352,4 nm)	10,4 \pm 0,4	0,9966	14,7
V I (438,47 nm)	30,4 \pm 1,6	0,987	18,8
Zn I (481,05 nm)	1,25 \pm 0,07	0,98	134,5

Con la recta de regresión obtenida con cada curva de calibración (gráficas 4, 5, 6, 7, 8 y 9) y la señal obtenida de cada uno de los comprimidos de los lubricantes, fue posible relacionar el contenido de Cu, Cr, Mg, Ni, V y Zn en cada una de las muestras de lubricantes de motor.

Los resultados de la concentración de los metales ($\mu\text{g/g}$) presentes en las muestras de lubricantes de motor obtenidos del análisis por LIBS para la calibración directa se reportan en la tabla 21 y su respectivo valor de desviación estándar relativa (DER %) en la tabla 22.

Tabla 21. Concentración de los metales en las muestras de lubricantes de motor contenido en los comprimidos de Sílice- Alúmina. Analizados por LIBS por el método de calibración directa. *

LUBRICANTES	METALES (µg/g)					
	Cu I (327,3 nm)	Cr I (428,9nm)	Mg II (279,5 nm)	Ni I (352,4 nm)	V I (438,47 nm)	Zn I (481,05 nm)
Supra Premium. Mineral PDV	583 ± 39	1275 ± 253	5154,2 ± 224,3	344 ± 3	1188,0 ± 74,5	654,3 ± 410
Magnatec. Sintético Castrol	670 ± 80	1407,4 ± 988,0	10551 ± 987	1646,3 ± 632,0	998 ± 88	2184± 150
Shell Helix. Sintético	663 ± 31	2173,2 ± 717,2	4232 ± 635		1348,0 ± 278,3	1395,2 ± 793,0
Sky Premiun. Semi- Sintético		1773 ± 743	5071 ± 370		1605,0 ± 262,3	4103 ± 1699
Ultralub. Semi- Sintético	788 ± 40	985 ± 564	5806,1 ± 1060,4		1994,2 ± 503,4	2312,5 ± 362,3
Shell Helix. Mineral		1081,4 ± 1256,0	6247 ± 1071		2208,2 ± 278,0	
Venoco. Motor de agua		1666,2 ± 676,4	5521,0 ± 715,2		1797,0 ± 419,4	714 ± 116
Aceite usado	1445,3 ± 402, 2	1179,4 ± 230,0	5726 ± 369	407,4 ± 195,0	985,4 ± 246,3	2406,0 ± 2500,7

*Obtenidos aplicando el factor de dilución, al cual se sometió cada una de las muestras de los lubricantes (ver tabla 7 y 12).

Tabla 22. Desviación estándar relativa (DER %) de las muestras de lubricantes de motor para la calibración directa.

LUBRICANTES	DER%					
	Cu I (327,3 nm)	Cr I (428,9nm)	Mg II (279,5 nm)	Ni I (352,4 nm)	V I (438,47 nm)	Zn I (481,05 nm)
Supra Premium. Mineral PDV	6,6	20	4,4	1	6,3	63
Magnatec. Sintético Castrol	12	70,1	9,4	38,4	8,8	6,8
Shell Helix. Sintético	4,6	33	15		20,6	57
Sky Premiun. Semi- Sintético		42	7,3		16,3	41,4
Ultralub. Semi- Sintético	5	57,3	18,3		15,1	16
Shell Helix. Mineral		116,1	17,1		13	
Venoco. Motor de agua		40,5	13		23,3	16,2
Aceite usado	28	19,4	6,4	48	8,8	104

El Cobre, Cromo y Níquel son considerados metales de desgaste en un lubricante. Pero en los resultados obtenidos del análisis por LIBS el Cromo se encontró presente en todas las muestras de lubricantes de motor analizadas de las cuales 7 pertenecen a lubricantes nuevos y un aceite usado. Al igual que el Cobre que se encontró presente en 5 muestras de lubricantes nuevos y en el aceite usado teniendo en este último un aumento en la concentración. Por último el Níquel presente en 2 muestras de lubricantes nuevos y en el aceite usado.

En un lubricante de motor el Magnesio es un aditivo detergente y el Cinc un aditivo antioxidante y antidesgaste. El Magnesio se encontró presente en todas las muestras analizadas por LIBS. Y el Cinc se encontró presente en 6 muestras nuevas y en el aceite usado.

El Vanadio, se considera un contaminante metálico. Este se encuentra presente en el crudo en forma soluble y, por lo tanto no es eliminable por centrifugado. Por lo que dicho metal está presente en la base mineral que compone más del 70 % de un lubricante. El Vanadio se encontró presente en todas las muestras analizadas por LIBS.

Los valores de la Desviación estándar relativa para cada uno de los metales (Cu, Cr, Ni, Mg, V y Zn) presentes en las muestras de lubricantes analizados por LIBS por el método de calibración directa, muestra valores desiguales. El valor más alto de la DER es de 116,1 % para el Cromo en el lubricante Shell Helix mineral y el más bajo es de 4,4 % para el Magnesio en el lubricante Supra Premium mineral. Esto nos sugiere que se debe realizar un mejoramiento del barrido, en sus variables de velocidad, tamaño del cráter y la energía utilizada al momento de realizar la ablación. Y homogeneizar mejor la muestra en la formación de la papilla y antes de formar el comprimido.

Estos resultados también pueden deberse a que los diferentes estándares y muestras no tengan la misma respuesta al proceso de ablación, aunque estas se pulverizan y se comprimen bajo las mismas condiciones para el método de calibración directa por LIBS. Lo que plantea que se utilice el método de estándar interno ^[31].

Debido a que todos los comprimidos que se analizaron por LIBS, se prepararon empleando Sílice- Alúmina. Y que en todos los espectros de emisión que arrojaron los análisis, se observaron las líneas de emisión del Silicio (Si I 288,1 nm) y el Aluminio (Al II 309,2 nm). Estos elementos se emplearon como patrón interno.

Las curvas de calibración que se obtienen empleando el Silicio o el Aluminio como patrón interno, no tienen un comportamiento lineal como las curvas anteriores, presentando un coeficiente de correlación (r^2) menor. Al igual que la sensibilidad. En los siguientes gráficos (10 y 11) se pueden observar un ejemplo de 2 curvas de calibración obtenidas empleando el Aluminio (Al II 309,2 nm) el Silicio (Si I 288,1 nm) como patrón interno. Los demás elementos presentaban el mismo comportamiento.

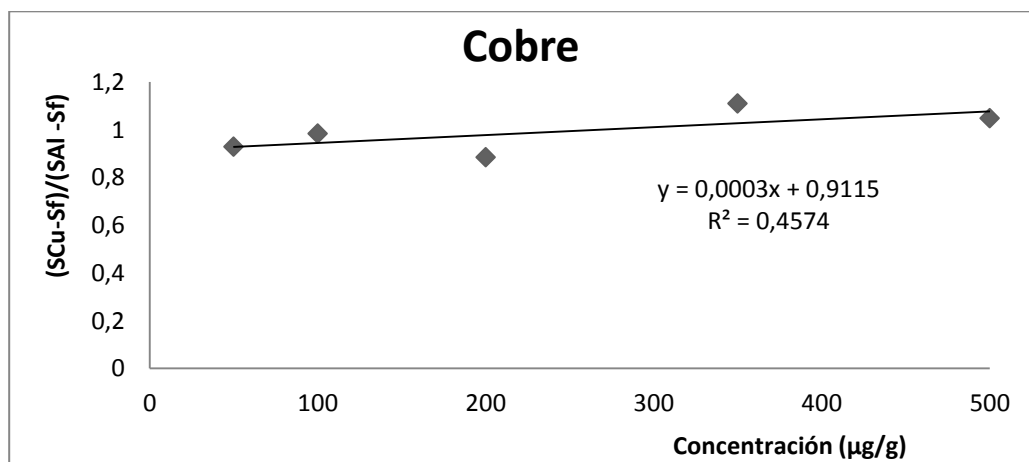


Gráfico 10. Curva de calibración del Cobre (Cu I 327,3 nm) empleando como patrón interno el Aluminio (Al II 309,2 nm).

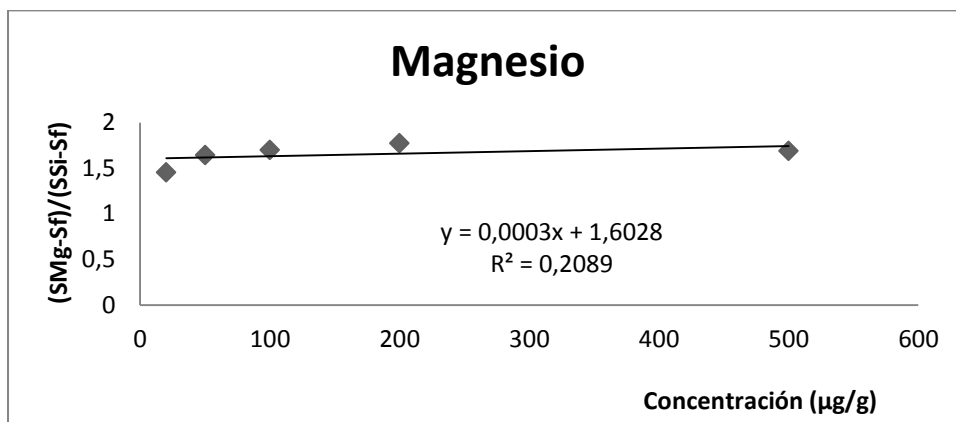


Gráfico 11. Curva de calibración del Magnesio (Mg II 279,5 nm) empleando como patrón interno el Silicio (Si 288,1 nm).

En la tabla 20 se reporta el límite de detección (LOD) para el Cu, Cr, Mg, Ni, V y Zn, todos calculados a partir de la curva de regresión. El límite de detección para el Cu, Ni y V es de (4,6; 14,7 y 18,8) µg/g respectivamente. Con lo que se puede inferir que la señal detectada por el instrumento (y) para el primer punto de la curva del Cu, Ni y V (gráficos 4, 7, y 8) es significativamente diferente a la señal del ruido de fondo del instrumento ^[32].

El límite de detección (LOD) para el Cr, Mg y Zn es de (58,7; 55 y 134,5) µg/g respectivamente. Por lo tanto la señal detectada por el instrumento (y), es significativamente diferente a la señal de ruido de fondo del instrumento a partir del segundo punto de la curva del Cr y Mg (gráficos 5 y 6) mientras que para el Zn es a partir del tercer punto de la curva gráfico 9.

Espectros de emisión de los comprimidos de Sílice Alúmina para la adición estándar.

Debido a su composición, los lubricantes de motor son muestras complejas y la preparación de estándares que simulen la composición de los mismos es complicado. En este tipo de muestras, usualmente los componentes de la matriz afectan las medidas de la señal analítica. Se empleó el método de la adición estándar, con el objetivo de minimizar el efecto matriz.

En el análisis por LIBS de los comprimidos de Sílice- Alúmina para la adición estándar descritos en la tabla 10, se observó la formación de un pequeño volumen de material particulado al momento en que el pulso del láser interactuaba con la muestra y se originaba la ablación. Al igual que en los análisis anteriores este material no afectaba el sistema óptico del equipo.

Uno de los espectros que arrojó el análisis, se puede observar en la figura 16.

En cada uno de los espectros se eligieron las líneas de emisión de los elementos de interés identificados anteriormente (tabla 19).

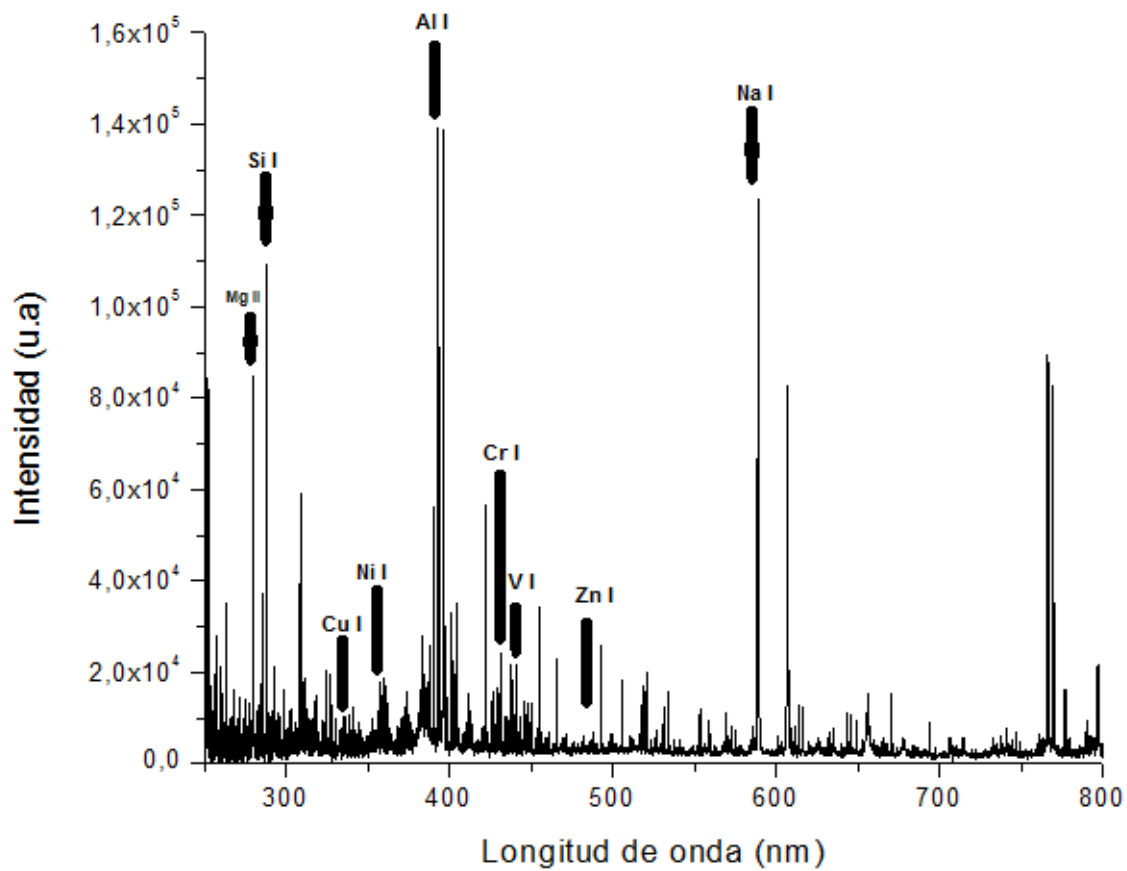


Figura 16. Espectro de emisión de los comprimidos de Sílice- alúmina para la adición estándar. Estándares inorgánicos (Cu, Cr, Ni, Mg, V y Zn) 500 $\mu\text{g/g}$ más 0,5 g del lubricante 1 (Supra Premium PDV).

Curva de calibración de los comprimidos de Sílice- Alúmina para la adición estándar.

Luego de seleccionar las líneas de emisión atómica para cada uno de los elementos de interés Cu, Cr, Mg, Ni, V y Zn en los espectros obtenidos de los comprimidos de Sílice- Alúmina para la adición estándar en sus diferentes rangos de concentración (0 – 500) $\mu\text{g/g}$ se construyeron sus respectivas curvas de calibración. Las cuales fueron graficadas con Microsoft Excel.

Una de las curvas de calibración de los comprimidos para la adición estándar se representa en el gráfico 12.

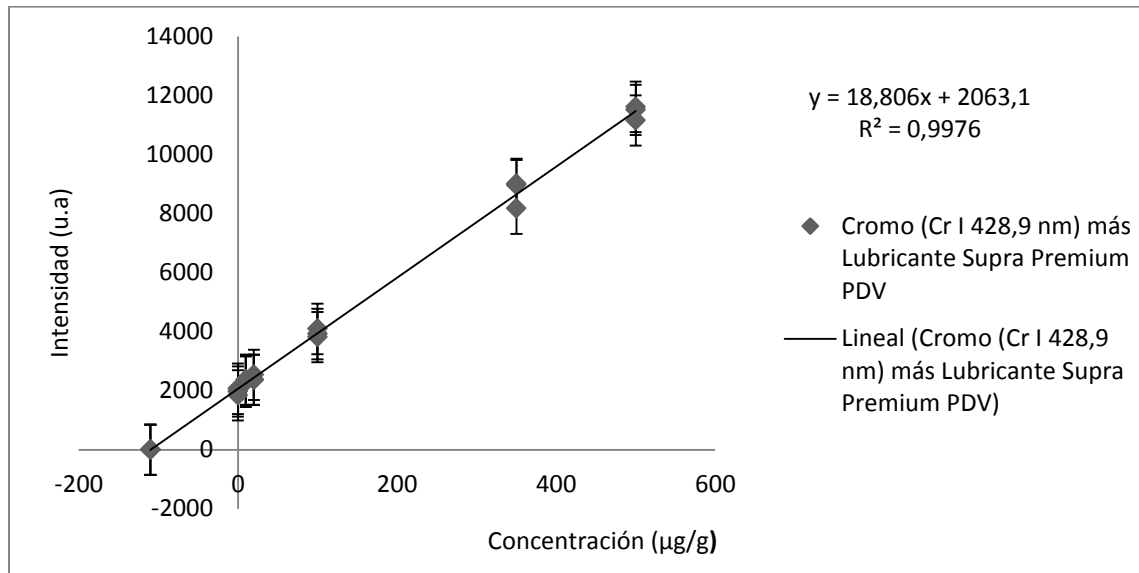


Gráfico 12. Curva de calibración del Cr I (428,9 nm) para la adición estándar.

Los resultados de la concentración de los metales ($\mu\text{g/g}$) presentes en las muestras de lubricantes de motor obtenidos del análisis por LIBS para la adición estándar se hallan en la tabla 23 y su respectivo valor de desviación estándar relativa (DER %) en la tabla 24.

Al igual que en la calibración directa los metales de desgaste Cobre, Cromo y Níquel se encuentra presente, tanto en las muestras de lubricantes de motor nuevas y en la usada. La concentración de Cobre aumenta en la en la muestra usada, mientras que la concentración de Cromo permanece prácticamente constante en cada una de las muestras.

El Magnesio y el Cinc presentes en el lubricante como aditivos. Tienen una concentración constante en cada una de las muestras.

Los valores de la Desviación estándar relativa para cada uno de los metales (Cu, Cr, Ni, Mg, V y Zn) presentes en las muestras de lubricantes analizados por LIBS por el método de adición estándar, muestran valores similares y menores a los obtenidos por la calibración directa. El valor más alto de la DER es de 27,9 % para el Níquel en el lubricante Magnatec Sintético Castrol y el más bajo es de 0,2 % para el Níquel en el lubricante Supra Premium mineral.

Las figuras de mérito analíticas obtenidas con los estándares inorgánicos más una cantidad fija de lubricante comprimido en Sílice Alúmina para el método de adición estándar se encuentran en las tablas 25 y 26.

Tabla 23. Concentración de los metales en las muestras de lubricantes de motor contenido en los comprimidos de Sílice- Alúmina. Analizados por LIBS por el método de adición estándar.

METALES ($\mu\text{g/g}$)						
LUBRICANTES	Cu I (327,3 nm)	Cr I (428,9nm)	Mg II (279,5 nm)	Ni I (352,4 nm)	V I (438,47 nm)	Zn I (481,05 nm)
Supra Premium. Mineral PDV	157 \pm 13	1211 \pm 60	6285,1 \pm 309,2	680,4 \pm 1,4	1145 \pm 33	885,4 \pm 81,2
Magnatec. Sintético Castrol	185,3 \pm 7,1	1153 \pm 66	5773,6 \pm 593,2	1443,2 \pm 402,8	1092,3 \pm 37,0	1298,7 \pm 36,3
Shell Helix. Sintético	177,0 \pm 8,4	1921 \pm 117	5550,7 \pm 151,7		1245 \pm 122	1116,2 \pm 180,4
Sky Premiun. Semi-Sintético	111,0 \pm 20,4	1369 \pm 186	6164,1 \pm 478,7		1357,2 \pm 120,0	1976,3 \pm 275,8
Ultralub. Semi- Sintético	206 \pm 8	1179,3 \pm 130,0	6307,3 \pm 56,7		1813,4 \pm 74,0	1325,8 \pm 89,2
Shell Helix. Mineral	93 \pm 15	1035,0 \pm 41,2	7029,7 \pm 895,8		1406 \pm 202	
Venoco. Motor de agua	108 \pm 7	1312 \pm 169	6289,4 \pm 609,7		1431,4 \pm 206,3	931,3 \pm 25,0
Aceite usado	380,4 \pm 12,0	1217,2 \pm 54,0	7092,8 \pm 584,5	729 \pm 96,4	1080,0 \pm 102,4	871,5 \pm 91,4

Tabla 24. Desviación estándar relativa (DER %) de las muestras de lubricantes de motor para la adición estándar.

LUBRICANTES	DER %					
	Cu I (327,3 nm)	Cr I (428,9nm)	Mg II (279,5 nm)	Ni I (352,4 nm)	V I (438,47 nm)	Zn I (481,05 nm)
Supra Premium. Mineral PDV	8,3	5	5	0,2	2,8	9,2
Magnatec. Sintético Castrol	9,2	6	10,3	27,9	3,4	2,8
Shell Helix. Sintético	4,7	6,1	2,7		9,8	16,2
Sky Premiun. Semi- Sintético	18,4	14	7,7		8,8	14
Ultralub. Semi- Sintético	4	11	0,9		4	6,7
Shell Helix. Mineral	16	4	12,7		14,4	
Venoco. Motor de agua	6	13	9,7		14,4	2,6
Aceite usado	3	4,4	8,2	13,2	9,4	10,5

Tabla 25. Coeficientes de correlación R^2

LUBRICANTES	R^2					
	Cu I (327,3 nm)	Cr I (428,9nm)	Mg II (279,5 nm)	Ni I (352,4 nm)	V I (438,47 nm)	Zn I (481,05 nm)
Supra Premium. Mineral PDV	0,997	0,998	0,965	0,975	0,965	0,991
Magnatec. Sintético Castrol	0,996	0,99	0,910	0,868	0,965	0,953
Shell Helix. Sintético	0,9950	0,987	0,884		0,962	0,975
Sky Premiun. Semi- Sintético	0,998	0,99	0,934		0,956	0,852
Ultralub. Semi- Sintético	0,995	0,994	0,883		0,972	0,958
Shell Helix. Mineral	0,996	0,99	0,843		0,934	
Venoco. Motor de agua	0,9981	0,992	0,930		0,941	0,978
Aceite usado	0,98	0,99	0,956	0,982	0,964	0,941

Tabla 26. Sensibilidad ($\mu\text{g/g}$)

LUBRICANTES	Sensibilidad ($\mu\text{g/g}$)					
	Cu I (327,3 nm)	Cr I (428,9nm)	Mg II (279,5 nm)	Ni I (352,4 nm)	V I (438,47 nm)	Zn I (481,05 nm)
Supra Premium. Mineral PDV	26,44 \pm 0,08	18,64 \pm 0,20	16,90 \pm 0,55	6,83 \pm 0,33	25,30 \pm 0,20	2,20 \pm 0,03
Magnatec. Sintético Castrol	26,3 \pm 0,1	18,60 \pm 0,80	17,20 \pm 2,34	6,20 \pm 0,42	25,80 \pm 0,20	2,10 \pm 0,01
Shell Helix. Sintético	26,40 \pm 0,04	17,21 \pm 0,82	18,85 \pm 0,33		25,10 \pm 0,50	2,13 \pm 0,10
Sky Premiun. Semi-Sintético	26,6 \pm 0,3	18,28 \pm 0,60	17,60 \pm 0,88		24,60 \pm 0,50	1,90 \pm 0,20
Ultralub. Semi- Sintético	26,20 \pm 0,04	18,90 \pm 0,44	15,81 \pm 2,53		23,22 \pm 0,80	2,10 \pm 0,10
Shell Helix. Mineral	26,6 \pm 0,4	18,82 \pm 0,90	14,73 \pm 2,60		24 \pm 1	
Venoco. Motor de agua	26,80 \pm 0,04	18,33 \pm 0,54	16,10 \pm 1,73		24,4 \pm 1,2	2,20 \pm 0,10
Aceite usado	24,9 \pm 0,5	18,74 \pm 0,20	15,92 \pm 0,88	6,85 \pm 2,34	25,8 \pm 0,5	2,10 \pm 0,20

5.5 Análisis de las muestras de lubricantes de motor por espectrometría de emisión óptica de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES).

Para realizar el análisis de las muestras por ICP-OES se empleó el método usado en el Centro de Química Analítica (CQA UCV) para el análisis de crudo. Se construyó la curva de calibración de 1-25 mg/L. a partir de estándares inorgánicos de 1000 mg/L de Al, B, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Na, Ni, P, Pb, Si, Sn, V y Zn.

El análisis por ICP-OES no dió los resultados esperados. Los únicos metales que se detectaron fueron el Magnesio y el Cinc, pero las concentraciones eran superiores a la curva de calibración y por lo tanto no se pueden cuantificar.

Se presume que los 2 gramos iniciales de los lubricantes de motor empleados para la mineralización (tratamiento descrito en la sección 4.3.4) no eran suficientes para poder detectar la concentración de los metales. En la tesis de pregrado de Jiménez Macias Magaly, la cual utilizó el mismo procedimiento para mineralizar las muestras antes de analizarlas, empleo 40 gramos de cada uno de los lubricantes estudiados. Obteniendo una concentración final en el lubricante usado de: 15-16 mg/L para el Cu, 25 mg/L para el Cr y el Fe 60-120 mg/L ^[33].

Por lo tanto, no fue posible comparar los resultados obtenidos con el análisis de muestras de lubricantes de motor comprimidas en Sílice alúmina empleando LIBS con el análisis de las muestras por ICP OES para validar el método.

CONCLUSIONES

Es posible estudiar cualitativamente y cuantitativa los metales presentes en lubricantes de motor, adsorbidos sobre Sílice- Alúmina en polvo, homogeneizados con diclorometano y finalmente comprimidos empleando ácido bórico como aglomerante, aplicando la espectroscopia de plasma inducida por láser LIBS.

Se pueden emplear estándares inorgánicos adsorbidos sobre Sílice- Alúmina, homogeneizados con diclorometano y finalmente comprimidos empleando ácido bórico como aglomerante, como estándares de calibración. Para el método de calibración directa y de adición estándar.

El Cobre y Cromo considerados metales de desgaste, se encuentran presentes en todas las muestras de lubricantes de motor analizadas por LIBS. El Cobre con concentraciones de 93 a 206 $\mu\text{g/g}$ para los lubricantes nuevos y de $380,4 \pm 12 \mu\text{g/g}$ para el usado. Mientras que el Cromo tiene concentraciones de 1035,0 a 1921 $\mu\text{g/g}$ en los lubricantes nuevos y $1217,2 \pm 54,0 \mu\text{g/g}$ en el usado.

El Níquel considerado un metal de desgaste se encuentran presentes en 3 muestras de lubricantes de motor analizadas por LIBS. En los lubricantes Supra Premium, mineral PDV y el Magnatec sintético Castrol con concentraciones de 680,4 y 1443,2 $\mu\text{g/g}$ respectivamente, y en el lubricante usado con $729 \pm 96,4 \mu\text{g/g}$.

El Cinc y el Magnesio se adicionan a los lubricantes, como metales por aditivos y en todas las muestras de lubricantes de motor analizadas por LIBS, se encuentra presente el Magnesio. Mientras que el Cinc solo no está presente en el lubricante nuevo Shell Helix mineral. Las concentraciones para el Magnesio son de 5550,7 y 7092,8 $\mu\text{g/g}$ y para el Cinc con 885,4 a 1976,3 $\mu\text{g/g}$.

El Vanadio es considerado un metal por contaminación, ya que el mismo se encuentra presente en el crudo en forma soluble y, por lo tanto no es eliminable por centrifugado. Por lo que dicho metal está presente en la base mineral que compone el 70 % de un lubricante. Y en todas las muestras de lubricantes de motor analizadas por LIBS se encuentra presente con concentraciones de 1080,0 a 1813,4 $\mu\text{g/g}$.

Se deben emplear más de 2 gramos de acetite lubricante para realizar la mineralización de las muestras y así poder ser analizadas por ICP-OES.

No es posible determinar el número básico TBN en muestras de lubricante usado empleando el procedimiento descrito en la norma ASTM 974-97. Debido a la dificultad de observar correctamente el punto final de la titulación.

RECOMENDACIONES

Emplear como patrón interno un elemento que no forme parte de la matriz de la muestra y que tenga un bajo potencial de ionización. Como por ejemplo: Cs, Rb, Li, Y, entre otros.

Para determinar el número ácido TAN y básico TBN en las muestras de lubricantes usados es preferible emplear titulaciones potenciométrica.

Para realizar los análisis por LIBS con este tipo de muestras se puede colocar una celda de ablación que permite el aislamiento del sistema óptico y el uso de una atmosfera inerte de He o Ar que ayuda a mejorar considerablemente los espectros de emisión.

Emplear otro método de digestión de muestra para los aceites lubricantes de motor para ser analizados por ICP-OES. Como por ejemplo: la mezcla con disolventes orgánicos o ataque ácido y dilución con compuestos orgánicos.

BIBLIOGRAFÍA

1. Yaroshchyk Pavel, Morrison Richard, Body Doug, Chadwick Bruce L. *Quantitative determination of wear metals in engine oils using LIBS: The use of paper substrates and a comparison between single- and double-pulse LIBS*. Spectrochimica Acta Parte B: Journal Spectroscopy. 2005. 60. p. 1482 – 1485.
2. Yosmery Bello. *Estudio de sistemas de Xerogel por espectroscopia de plasma inducida por láser*. [Tesis de pregrado]. Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Universidad Central de Venezuela. 2014. Caracas- Venezuela.
3. Pasquini Celio, Cortez Juliana, Silva Lucas y Gonzaga Fabiano B. *Reviews Laser Induced Breakdown Spectroscopy*. Sociedad Brasileira de Química. 2007, 18 (3). p: 463-512.
4. Alvira Fernando. *Espectroscopia de plasmas inducidos por láser (LIBS) aplicada a la caracterización de piezas únicas y productos de interés industrial*. [Tesis doctoral]. Facultad de Ciencias Exactas Departamento de Química. Universidad Nacional de la plata. 2011. Buenos Aires- Argentina.
5. Winefordner James et al. *Comparing several spectrometric methods to the super stars: special emphasis on laser induced breakdown spectrometry, LIBS, a future super star*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry. 2004.19. p. 1061-1083. DOI: 10.1039/B400355C.

6. Piscitelli Vincent, Fernández Alberto, González Jhanis, Russo Richard. *Influencia de la longitud de onda en la espectroscopia de plasma inducido por láser*. Bistua: Revista de la Facultad de Ciencias Básicas Universidad de Pamplona Colombia, 2001. 9(1). p. 32-39.
7. Martel Linda M. V. *LIBS: Remote chemical analysis*. Planetary Science Research Discoveries. Hawái [Consulta agosto 2014] Disponible <http://www.psr.d.hawaii.edu/Oct06/lib.s.html>.
8. Pérez Fernando Rull. *Raman-LIBS: un Espectrómetro Combinado para el Estudio Mineralógico y Geoquímico de Marte dentro de la Misión ExoMars*. Revista de la sociedad española de mineralogía. 2008. 9. P. 225-226.
9. Anzano Lacarte Jesús, Lasheras Roberto y Bello Gálvez Cristina. *Espectroscopia de descomposición inducida por láser (LIBS): una técnica emergente en la química analítica*. Scientific Journal from the Experimental Faculty of Sciences. 2010. 18 (3). p. 179-187.
10. Piscitelli Spiniello Vincent. *Contribución al estudio de la espectroscopia de plasma inducido por láser*. Trabajo para optar a la categoría de profesor asistente. 2012, Universidad Central de Venezuela.
11. Coedo A. G y Dorado M.T. *Resolución espacial en la ablación láser acoplada a la espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo*.

REVISTA DE METALURGIA. 2010. 46(1), P. 52-68. DOI: 10.3989/revmetalm.0915.

12. Miziolek Andrzej W, Palleschi Vincenzo y Schechter Israel. *Laser- induced breakdown spectroscopy (LIBS) fundamentals and applications*. Primera edición. Universidad de Cambridge. Londres- Inglaterra.
13. Anabitarte F., Cobo A. y López Higuera J.M. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals, Applications, and Challenges*. International Scholarly Research Network. 2012. P. 1-12. DOI:10.5402/2012/285240.
14. Almuslet Nafie A y Mohamed Salih Ahmed. *Identification of Elements in Some Sudanese Gasoline Types Using Nd: YAG Laser Induced Breakdown Spectroscopy*. Institute of Laser, Sudan University of Science and Technology, Khartoum, 2012 Republic of Sudan.
15. Thyagarajan K., Ghatak Ajoy. *Lasers: Fundamentals and Applications*. Edición Kindle. Springer New York, 2012, p. 280-287.
16. Taschuk M.T, Tsui Y.Y y Fedosejevs. *Detection and Mapping of Latent Fingerprints by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. APPLIED SPECTROSCOPY. 2006. 60 (11). P. 1322-1327.

17. Caines, A.; Haycock, R. *Automotive Lubricants Reference Book*. Society of Automotive Engineers. Segunda edición. Editorial: SAE international, 1996 USA.
18. Dowson Duncan. *History of Tribology*. Segunda edición. Editor: John Wiley & Sons. 1998.
19. Salgado Fygueroa. *Diagnóstico de Motores de Encendido por Compresión de Automoción Mediante Análisis del Lubricante*. [Tesis Doctoral]. Universidad Politécnica de Valencia. 1993.
20. Francisco Martínez Pérez. *La tribología. Ciencia y técnica para el mantenimiento*. Segunda edición. Editorial Limusa, S.A de C.V. Grupo Noriega editores. 2002. México D.F
21. Edgar J. Kates y William E. Luck. *Motores diesel y de gas de alta compresión*. Segunda edición. Editorial Reverte. 2003. España.
22. Saldivia Francisco. *APLICACIÓN DE MANTENIMIENTO PREDICTIVO. CASO ESTUDIO: ANALISIS DE ACEITE USADO EN UN MOTOR DE COMBUSTION INTERNA*. Eleventh LACCEI Latin American and Caribbean Conference for Engineering and Technology (LACCEI'2013). Innovation in Engineering, Technology and Education for Competitiveness and Prosperity. 2013. P.1-10.

23. Delgado Tobón Emilio, Weimar Omar, Jiménez Peña Fernei y Durango Padilla Jairo Luís. *CUANTIFICACIÓN DE LOS PRINCIPALES CONTAMINANTES EN LOS ACEITES USADOS ANTES Y DESPUÉS DEL PROCESO DE TRATAMIENTO Y RECUPERACIÓN PARA LAS EMPRESAS ECOLCIN Y PROPTELMA S.A. Desarrollo sostenible y ecológico* 2008. 9. P. 50-57
24. Yaroshchyk Pavel, Morrison Richard J.S., Doug Body, Chadwick Bruce L. *Quantitative determination of wear metals in engine oils using laser-induced breakdown spectroscopy: A comparison between liquid jets and static liquids. Spectrochimica Acta Parte B: Atomic Spectroscopy*, 2005. 60. p. 986 – 992.
25. Fichet Pascal, Mauchien Patrick, Wagner Jean-François, Moulin Christophe. *Quantitative elemental determination in water and oil by laser induced breakdown spectroscopy. Analytica Chimica Acta* 429. 2001. p. 269–278. **DOI:** 10.1016/S0003-2670(00)01277-0
26. Gondal M.A, Hussain T Yamani Z.H, Baig M.A. *Detection of heavy metals in Arabian crude oil residue using laser induced breakdown spectroscopy. Talanta* 2006. 69. p. 1072–1078.
27. Gondal Mohammed A., Siddiqui Mohammad N. y Nasr Mohamed M. *Detection of Trace Metals in Asphaltenes Using an Advanced Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) Technique. Energy Fuels*. 2010. 24. P 1099–1105. **DOI:** 10.1021/ef900973s.

28. Lijuan Zheng, Fan Cao, Junshan Xiu, Xueshi Bai, Vincent Motto-Ros, Nicole Gilon, Heping Zeng, Jin Yu. *On the performance of laser-induced breakdown spectroscopy for direct determination of traces metals in lubricating oils*. Spectrochimica Acta Parte B 99: Junio 2014. p 1-8.
29. Garcimuño Mayra y Díaz Diego M. *Determinación de sodio en agua mediante espectroscopia de plasmas producidos por láser*. Grupo LIBS del Instituto de Física “Arroyo Seco”. Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires. CIENCIA, DOCENCIA Y TECNOLOGÍA. 2013. VOL. XXIV. P. 219 – 230.
30. ARCA, G.; CIUCCI, A.; PALLESCHI, V.; RASTELLI, S.; TOGNONI, E. *Trace element analysis in water by laser-induced breakdown spectroscopy technique*, Appl. Spectrosc. 1997. 51. P. 1102-12.
31. Martínez Labrador Mauro. *Nuevos usos de la ablación láser en el análisis de crudos y sus derivados*. [Tesis doctoral]. Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Universidad Central de Venezuela. 2012. Caracas- Venezuela.
32. Miller James N y Miller Jane C. (2002): *Estadística y Quimiometría para Química Analítica*. Cuarta edición. Pearson Prentice Hall. Madrid.
33. Jiménez Macias Magaly. *Análisis de metales en aceites lubricantes automotrices usados por espectroscopia de absorción atómica*. [Tesis pregrado]. Instituto politécnico Nacional. Escuela superior de ingeniería química e industrias extractivas. 2011. México- D.F. P. 75-85; 121-128.

ANEXOS

Tabla 27. Número ácido TAN de cada una de las réplicas de los lubricantes.

Para calcular el número ácido (TAN) de cada una de las réplicas se aplicó la fórmula: $\frac{mg\ NaOH}{g\ muestra} = \frac{[(A-B) \times M \times 40]}{W}$ donde A= volumen de NaOH requeridos para titular la muestra. B= volumen de NaOH requeridos para titular el blanco. M= molaridad de NaOH. W= masa de la muestra. A todas las réplicas se le coloco las misma cantidad de Tolueno y alcohol isopropílico (15 ± 0,03) ml.

Lubricante 1 ± 0,0001 g	Hidróxido de Sodio ±0,02 ml	TAN	Lubricante 2 ± 0,0001 g	Hidróxido de Sodio ±0,02 ml	TAN
5,0702	2,50	1,34 ± 0,04	5,0108	2,10	1,03 ± 0,03
5,0928	2,60	1,41 ± 0,04	5,0706	2,40	1,26 ± 0,03
5,0190	2,50	1,35 ± 0,04	5,1051	2,50	1,33 ± 0,04
Lubricante 3 ± 0,0001 g	Hidróxido de Sodio ±0,02 ml	TAN	Lubricante 4 ± 0,0001 g	Hidróxido de Sodio ±0,02 ml	TAN
5,0197	1,80	0,79 ± 0,02	5,0608	2,10	0,79 ± 0,02
5,0944	2,10	1,02 ± 0,03	5,2158	2,40	1,02 ± 0,03
5,1854	2,40	1,23 ± 0,03	5,1387	2,50	1,23 ± 0,03

Lubricante 5 ± 0,0001 g	Hidróxido de Sodio ±0,02 ml	TAN	Lubricante 6 ± 0,0001 g	Hidróxido de Sodio ±0,02 ml	TAN
5,1227	1,80	0,78 ± 0,04	5,3280	2,40	1,20 ± 0,04
5,0963	1,90	0,86 ± 0,04	5,1442	1,60	0,62 ± 0,04
5,1580	1,90	0,85 ± 0,04	5,1291	1,20	0,31 ± 0,04
Lubricante 7 ± 0,0001 g	Hidróxido de Sodio ±0,02 ml	TAN	Lubricante 8 ± 0,0001 g	Hidróxido de Sodio ±0,02 ml	TAN
5,0614	2,90	1,66 ± 0,04	5,5458	7,10	4,54 ± 0,04
5,0528	2,60	1,42 ± 0,04	5,3097	7,00	4,67 ± 0,04
5,1096	3,00	1,72 ± 0,04	5,0165	6,90	4,86 ± 0,04

Tabla 28. Número básico TBN de cada una de las réplicas de los lubricantes

Para calcular el número básico (TBN) de cada una de las réplicas se aplicó la fórmula:

$$\frac{mg \text{ NaOH}}{g \text{ muestra}} = \frac{[(E.m+F.M) \times 40]}{W} \text{ Dónde: E= volumen de HCl requeridos para titular la muestra.}$$

m= molaridad del HCl. F= volumen de NaOH requeridos para titular la muestra. M= molaridad del NaOH. W= masa de la muestra. A todas las réplicas se le colocó la misma cantidad de Tolueno y alcohol isopropílico (15 ± 0,03) ml.

Lubricante 1 ± 0,0001 g	Ácido clorhídrico ±0,03 ml	TBN	Lubricante 2 ± 0,0001 g	Ácido clorhídrico ±0,03 ml	TBN
5,1114	9,50	6,70 ± 0,20	5,6167	10,00	6,34 ± 0,19
5,0029	7,90	5,80 ± 0,17	5,0065	8,40	6,07 ± 0,18
5,0466	8,00	5,80 ± 0,17	5,1072	9,20	6,50 ± 0,19
Lubricante 3 ± 0,0001 g	Ácido clorhídrico ±0,03 ml	TBN	Lubricante 4 ± 0,0001 g	Ácido clorhídrico ±0,03 ml	TBN
5,1766	12,90	8,70 ± 0,26	5,1970	8,60	5,98 ± 0,18
5,0429	12,50	8,70 ± 0,27	5,3701	9,00	6,02 ± 0,18
5,0877	13,00	8,91 ± 0,26	5,1114	8,70	6,14 ± 0,18
Lubricante 5 ± 0,0001 g	Ácido clorhídrico ±0,03 ml	TBN	Lubricante 6 ± 0,0001 g	Ácido clorhídrico ±0,03 ml	TBN
5,3276	10,20	6,80± 0,20	5,2171	8,10	5,64 ± 0,17
5,1601	9,00	6,30± 0,19	5,0627	7,80	5,62 ± 0,17
5,1164	9,20	6,50± 0,19	5,1576	8,00	5,65 ± 0,17
Lubricante 7 ± 0,0001 g	Ácido clorhídrico ±0,03 ml	TBN	Lubricante 8 ± 0,0001 g	Ácido clorhídrico ±0,03 ml	TBN
5,1470	11,40	7,80,± 0,23	5,0131	29	19,38 ± 0,57
5,0703	10,80	7,70 ± 0,22	5,3960	30,7	19,02 ± 0,56
5,2353	12,00	8,03 ± 0,24	5,0898	30,3	19, 91 ± 0,59

Tabla 29. Viscosidad de cada una de las réplicas de los lubricantes.

Lubricante	Velocidad	Viscosidad ± 1 cP			
	r.p.m	21 °C			
1	60	334	336	339	336
2	60	395	396	395	397
3	60	369	369	370	369
4	30	701	700	701	701
5	60	293	295	295	295
6	30	500	501	501	500
7	60	122	122	122	123
8	12	1493	1492	1493	1493

Tabla 30. Masa de cada una de las réplicas, para la mineralización de los lubricantes.

Cada una de las réplicas se llevó a un volumen final de $(25 \pm 0,03)$ ml.

Lubricante	Masa $\pm 0,0001$ g	Lubricante	Masa $\pm 0,0001$ g
1	2,4970	3	2,1987
1	2,0718	3	2,0158
1	2,0330	3	2,0595
2	2,4142	4	2,0324
2	2,1027	4	2,1610
2	2,0035	4	2,1300
5	2,3872	7	2,0423
5	2,1340	7	2,2253
5	2,0414	7	2,0746
6	2,2809	8	2,1251
6	2,2474	8	2,2977
6	2,0367	8	2,0613