

ÍNDIX

1. INTRODUCCIÓ	4
1.1. Antecedents	4
1.2. Objecte	5
1.3. Abast	6
2. DESGAST, LUBRICACIÓ I MANTENIMENT DEL MOTOR	7
2.1. Desgast	7
2.1.1. Tipus de desgast	8
2.1.2. Principals elements del motor sotmesos a desgast	10
2.1.3. Conseqüències del desgast	12
2.2. Lubricació	13
2.2.1. Tipus de lubricació	13
2.2.2. Lubricació en motors de combustió interna	14
2.3. Manteniment	15
2.3.1. Tipus de manteniment	15
3. ANÀLISI DE LUBRICANTS	17
3.1. Lubricants	17
3.1.1. Composició dels lubricants	19
3.2. Tècniques aplicables en l'anàlisi de lubricants	25
3.2.1. Tècniques per a la determinació de la degradació	26
3.2.2. Tècniques per a la quantificació de la contaminació	31
3.2.3. Tècniques per a la identificació i quantificació de les partícules de desgast	33
4. ESPECTROMETRIA D'ABSORCIÓ ATÒMICA DE FLAMA	45
4.1. Principi general	45
4.2. Instrumentació	47
4.2.1. Sistema d'obtenció d'àtoms en estat fonamental	47

4.2.2.Sistema d'obtenció de la radiació característica de l'element.....	54
4.2.3.Sistema òptic.....	56
4.2.4.Sistema electrònic i de lectura.....	58
5. ESTUDI DE LES CONDICIONS ÒPTIMES D'ANÀLISI.....	61
5.1. Selecció del dissolvent orgànic.....	61
5.1.1.Proprietats dels dissolvents.....	64
5.1.2.Senyal analític.....	66
5.1.3.Estudi de la viscositat.....	70
5.2. Estudi del senyal analític, concentració i viscositats en mostres reals.....	75
5.3. Condicions òptimes d'anàlisi.....	92
5.4. Validació de resultats.....	93
5.4.1.Anàlisi del ferro.....	93
5.4.2.Anàlisi del coure.....	95
5.4.3.Anàlisi del plom.....	96
5.4.4.Anàlisi del crom.....	98
6. PROTOCOL D'ANÀLISI EN EL LABORATORI.....	99
6.1. Procediment des de la recepció de la mostra fins a l'obtenció dels resultats.....	99
6.2. Organització temporal de les tasques.....	101
6.3. Diagnòstic del motor.....	102
7. RESUM DEL PRESSUPOST.....	103
8. CONCLUSIONS.....	104
9. RELACIÓ DE DOCUMENTS.....	107
10. BIBLIOGRAFIA.....	108

1. INTRODUCCIÓ

1.1. Antecedents

Els fonaments de l'espectroscòpia d'absorció atòmica van ser apuntats per Kirchoff el 1859. Posteriorment, a principis del segle XX, els experiments de Wood, Angerer i Joos van incorporar nous coneixements sobre els espectres d'absorció atòmica, encara que no va ser fins el 1955 quan van aparèixer les primeres aplicacions analítiques gràcies a les aportacions de Walsh, Alkemade i Milatz (Blanco et al., 1990). Des de llavors, aquesta tècnica ha tingut un ampli desenvolupament, essent possible actualment la determinació quantitativa directa de més de setanta elements químics.

La interacció entre la matèria i l'energia radiant dona lloc a transicions electròniques, en les que hi estan implicats els electrons més externs de l'escorça de l'àtom, originant espectres atòmics que es troben dins la regió ultraviolada-visible (UV-V) de l'espectre electromagnètic. La mesura precisa de l'absorció d'energia radiant per àtoms lliures, en estat fonamental i en fase gasosa, produïts en una flama, permet obtenir un senyal analític que es relaciona amb la concentració de l'element de la mostra.

L'espectroscòpia d'absorció atòmica de flama (FAAS) s'ha utilitzat durant anys per estudiar els metalls presents en olis lubricants procedents del desgast dels motors. Estudiant les partícules metàl·liques contingudes en l'oli lubricant, tant de forma qualitativa, per conèixer els materials afectats, com quantitativa, per saber-ne la concentració, es pot obtenir un diagnòstic de l'estat del motor. Aquesta determinació és de gran interès en el manteniment predictiu del motor.

Els lubricants tenen un paper fonamental durant el funcionament del motor perquè són els responsables de que la protecció contra el desgast dels components interns d'aquest sigui correcta. D'altra banda, el lubricant s'encarrega de netejar tot l'interior del motor i de recollir les partícules generades pels contactes entre peces o les dels dipòsits que s'han generat. El lubricant recull

informació des de l'interior del motor i l'anàlisi d'aquest fluid pot ajudar molt a fer una diagnosi precoç de les avaries.

Per realitzar de manera fiable les accions apropiades de manteniment a un motor, s'ha d'estudiar el grau de significació dels canvis de les característiques dels olis mitjançant la comparació del passat històric, o bé amb els paràmetres inicials del lubricant nou. Un sistema de manteniment eficaç es basa en rutines de mostreig a intervals regulars, conjuntament amb un anàlisi estadístic dels resultats. A causa del cost i del temps que es triga a fer els assajos, és important seleccionar només aquells que ofereixen més informació per determinar amb un gran marge de seguretat la causa d'una fallada. L'anàlisi del lubricant usat, concretament la determinació dels metalls de desgast, posseeix el potencial necessari per convertir-se en una de les tècniques més efectives com a mitjà de vigilància del motor.

1.2. Objecte

L'objectiu d'aquest Projecte/Treball Fi de Carrera és, en primer lloc, determinar les modificacions a realitzar en el laboratori de lubricants i combustibles de l'EPS per a la utilització de l'espectrofotòmetre d'absorció atòmica de flama. Posteriorment, posar a punt l'aparell establint els paràmetres i les condicions d'assaig idònies per a portar a terme els anàlisis d'olis lubricants usats. Finalment, establir un protocol de treball al laboratori i estudiar la viabilitat d'oferir el servei d'anàlisi de lubricants a empreses i particulars.

Primer de tot, per poder executar aquests propòsits és necessària una recerca bibliogràfica de les diferents tècniques d'anàlisi de lubricants i dels mètodes instrumentals disponibles en aquest àmbit, especialment d'espectroscòpia d'absorció atòmica de flama. També cal efectuar una cerca d'informació referent al desgast dels motors.

Seguidament, es dissenyaran els assajos a realitzar, es portaran a terme i es discutiran els resultats per tal d'aconseguir el procediment òptim d'anàlisi, tant pel que fa a paràmetres analítics com als tractaments de les mostres i patrons.

Finalment, es compararan els resultats obtinguts amb els resultats del laboratori extern per tal de validar el mètode. S'estudiarà la viabilitat d'aquest i es generarà un protocol d'anàlisi.

1.3. Abast

En aquest Projecte es portarà a terme una recerca bibliogràfica. Es posarà a punt l'espectrofotòmetre d'absorció atòmica de flama del laboratori de lubricants i combustibles de l'EPS. Es determinaran els principals metalls procedents del desgast presents en diferents mostres d'olis lubricants usats de motors de combustió interna. També s'estudiarà la possibilitat d'analitzar mostres de combustible. Finalment es compararan els resultats amb els assajos ferrogràfics executats anteriorment en un Projecte de l'EPS i amb els del laboratori extern.

2. DESGAST, LUBRICACIÓ I MANTENIMENT DELS MOTORS

Quan dues superfícies sòlides en contacte llisquen una sobre l'altra es produeix fregament i desgast. El fregament és generat per la resistència de les superfícies al moviment. El desgast és la pèrdua o destrucció de la matèria superficial, resultat del fregament. Tant el fregament com el desgast són perjudicials per a la majoria dels mecanismes sotmesos al lliscament. El fregament genera escalfament, que porta una pèrdua de potència, mentre que el desgast provoca deteriorament dels òrgans en moviment, escurçant la vida del mecanisme.

Tant el fregament com el desgast es poden eliminar si s'impedeix que les superfícies en moviment entrin en contacte directe una amb l'altra, essent la funció principal de la lubricació arribar a aquest objectiu.

La lubricació forma una part fonamental de les operacions de manteniment que s'han de realitzar al vehicle per evitar que el motor pateixi desgast prematur o danys per utilitzar un oli contaminat o que ha perdut les seves propietats.

El manteniment predictiu utilitza varies tècniques per conèixer el comportament d'un equip. Una de les que actualment s'utilitza és l'anàlisi dels lubricants usats.

2.1. Desgast

El desgast és el dany progressiu, implicant pèrdua de material, que té lloc a la superfície d'un component com a resultat del seu moviment relatiu amb les parts de treball adjacents (Williams, 1993).

2.1.1. Tipus de desgast

Els tipus de desgast que es poden trobar en un motor són:

- **Desgast adhesiu**

El desgast adhesiu es dona degut al cisallament per tracció de les microsoldadures que es generen quan dues superfícies entren en contacte directe metall-metall ja sigui per una temperatura excessiva de treball o bé per una lubricació insuficient, quan no existeix una pel·lícula de suficient espessor per separar les dues superfícies.

L'origen d'aquest desgast es troba en la rugositat superficial de les peces. Quan dues superfícies entren en contacte, la unió s'efectua per una sèrie de pics, sobre els quals s'exerceix una pressió considerable, de tal forma que es produeixen deformacions plàstiques de metall. Per efecte de les elevades pressions que es donen, s'originen enllaços intermetàl·lics molt forts, es tracta pràcticament de soldadures. L'esforç de fregament resulta de la necessitat de trencar aquestes soldadures o adherències perquè tingui lloc un desplaçament relatiu de les superfícies, i al mateix temps es produeix el desgast adhesiu.

- **Desgast abrasiu**

En el desgast abrasiu, el desprendiment de matèria d'una superfície es dona quan partícules dures o superfícies rugoses es desplacen sobre una superfície més tova.

Generalment es diferencien dos tipus principals de contacte:

- Desgast per rugositat dura. Es produeix quan un cos llisca sobre una altra superfície de menor duresa, donant lloc al desprendiment de partícules.
- Desgast per partícules dures. Es produeix quan la partícula abrasiva és retinguda entre dues superfícies danyant els elements en contacte. Aquestes partícules poden provenir de l'exterior o del desgast d'altres elements.

Ambdós tipus generen sobre les superfícies de fricció un ratllat característic amb la consegüent formació de microferritja.

La velocitat del desgast abrasiu depèn de la morfologia i duresa de les superfícies, aquest és més important quan més diferents siguin les dureses de les superfícies en contacte. El desgast creix si la temperatura augmenta i també és proporcional a la càrrega i la velocitat de contacte.

L'abrasió en els motors s'origina essencialment per l'acció de partícules aïllades, produïdes a l'interior d'aquest o procedents de l'exterior.

- **Desgast erosiu**

El desgast erosiu és la pèrdua de material com a conseqüència d'impactes repetits de petites partícules en suspensió en un medi líquid o gasós sobre la superfície del metall.

Aquest desgast és molt similar a l'abrasiu, però mentre que en el desgast abrasiu les partícules danyen les superfícies a través del lliscament sobre la superfície degut a l'aplicació d'una força externa, en el cas del desgast erosiu, és únicament l'energia cinètica que fa que les partícules colpegin i rebotin sobre les superfícies la que pot, en els punt d'impacte sobre les superfícies, provocar les deformacions o l'arrencada de matèria (Schilling, 1968).

- **Desgast corrosiu**

El desgast corrosiu correspon a un aixecament per fregament mecànic dels productes de reacció formats per l'atac químic dels agents corrosius de l'entorn (com gasos de combustió en el cas dels motors tèrmics) o productes de degradació del lubricant (àcids resultants de processos d'oxidació, hidròlisi d'additius, etc).

Aquesta forma de desgast està fonamentalment relacionada amb la naturalesa agressiva de certs subproductes de la combustió. El procés de combustió en els motors origina productes gasosos procedents del mateix combustible o d'additius. Alguns d'aquests productes tenen un caràcter molt àcid i la presència d'aigua pot convertir-los en agents molt agressius davant els metalls. El mateix oli, quan arriba a cert grau d'alteració pot originar oxiàcids volàtils i corrosius (Schilling, 1968).

Els òxids formen una capa que protegeix les superfícies. No obstant, quan es produeix la fricció, aquests òxids són despresos de les superfícies deixant la superfície descoberta i exposada a una ràpida corrosió per l'acció d'aquests agents de caràcter àcid procedents de la combustió.

- **Desgast per fatiga superficial**

La fatiga mecànica es produeix entre dues superfícies en moviment rotatiu i lliscament, amb lubricació i sotmeses a una càrrega. Es manifesta amb l'aparició d'esquerdes i cavitats sobre la superfície del metall.

Els remeis contra aquesta forma de desgast resideixen en l'ús de materials adequats i d'additius especials en l'oli lubricant, que transformen el desgast per fatiga a un raonable desgast corrosiu (Schilling, 1968).

- **Desgast per cavitació**

La cavitació és la nucleació contínua, creixement i col·lapse violent de bombolles de gas dins un líquid. Les àrees sotmeses a desgast per cavitació presenten petits pics que s'estenen progressivament sobre la superfície, arribant a desprendre fragments de material d'una grandària considerable.

2.1.2. Principals elements del motor sotmesos a desgast

Els elements o conjunts sotmesos a un desgast més important en un motor són principalment la camisa, segments i pistó, els coixinets, l'arbre de lleves i el cigonyal.

- **Desgast del conjunt camisa-segments-pistó**

Aquest conjunt és el nucli fonamental del motor i està sotmès a condicions de funcionament i d'entorn molt severes com són les velocitats de lliscament, les pressions entre elements i les elevades temperatures, com també condicions de lubricació crítiques i presència d'abrasius en l'aire d'admissió i en l'oli.

Les principals zones de desgast en el pistó són les cares superior i inferior dels allotjaments dels segments, la falda i el seient del buló; en els segments, la superfície exterior i les cares superior i inferior i en la camisa, les seves parets en tota la longitud de la carrera del pistó.

Quan els pistons es mouen dins els cilindres, es forma entre les superfícies exteriors dels segments i la camisa una pel·lícula hidrodinàmica d'oli que les protegeix del desgast. L'espessor d'aquesta pel·lícula presenta els seus valors mínims en les proximitats dels punts morts, degut a que les velocitats relatives segment-camisa són molt baixes i tant les càrregues com les temperatures són molt altes. La pel·lícula de lubricant pot arribar a trencar-se i la lubricació pot deixar de ser hidrodinàmica per convertir-se en lubricació límit, apareixent contactes intermetàl·lics entre els segments i la camisa amb el consegüent desgast adhesiu (Tormos, 2005). La lubricació hidrodinàmica es pot millorar amb un oli de viscositat superior, però això comporta més resistència friccional al motor i pot ser que durant l'arrencada l'oli no arribi a tots els elements que necessiten lubricació, provocant grans desgasts (Benlloch, 1990).

Aquest conjunt també pateix desgast corrosiu, que està relacionat amb subproductes de la combustió.

També cal tenir en compte la presència de partícules aïllades que poden ser aspirades per l'admissió o bé transportades pel lubricant que generen desgast abrasiu (Benlloch, 1990). Per evitar l'acció de contaminants externs es disposa de filtres en l'admissió i en els sistemes de lubricació i combustible, que retenen les partícules que sobrepassen una certa dimensió.

El desgast del segment genera partícules de ferro i crom, mentre que el desgast de la camisa genera només partícules de ferro. La majoria de pistons estan construïts d'un aliatge eutèctic d'alumini i silici, i en molts pocs casos de ferro (Macián, 1993).

- **Desgast dels coixinets**

Els coixinets s'utilitzen per protegir els arbres i s'han de desgastar abans que aquests últims, que són peces de major importància. Una altra missió dels coixinets és la de transmetre elevades càrregues. Per tant, cal que entre aquests i els arbres hi hagi una capa de lubricant. Si aquesta pel·lícula de lubricant es redueix accentuadament, es pot trencar i es pot originar desgast adhesiu (Tormos, 2005).

Es produeix desgast corrosiu si els coixinets són atacats químicament pel lubricant. Com a conseqüència es pot desprendre una petita quantitat de material del coixinet o bé el producte format per la reacció es pot dipositar sobre aquest (Tormos, 2005).

Es presenta desgast abrasiu quan entre les superfícies de contacte existeix una capa de lubricant contaminat amb partícules abrasives. Durant el rodament dels coixinets, aquestes partícules produeixen despreniment de material d'aquests. Les partícules es van soldant entre sí fins formar partícules més grans que originen ratllades profundes en els coixinets. (Benlloch, 1990).

- **Desgast de l'arbre de lleves**

Després del conjunt camisa-segments-pistó, és el segon element en importància pel què fa referència a desgast i d'aportació de ferro, que és el seu principal constituent (Macián, 1993).

El desgast de la lleva és molt perjudicial ja que produeix variació en el seu perfil i això comporta canvis en el diagrama de distribució del motor (Muñoz, 1984).

Es pot donar desgast adhesiu degut a una lubricació límit o desgast per fatiga degut a la baixa velocitat.

- **Desgast del cigonyal**

El desgast del cigonyal produeix una aportació de partícules metàl·liques principalment de ferro (Macián, 1993).

A la Taula 2.1 es mostren els tipus de desgast que pateixen les diferents parts del motor:

Element	Desgast abrasiu	Desgast erosiu	Desgast adhesiu	Desgast per fatiga	Desgast corrosiu
Camises, segments, pistons	X		X		X
Elements del sistema de distribució	X		X	X	X
Guies de vàlvules	X		X		
Recolzament seients de vàlvules	X	X			
Coixinets	X	X			X
Bomba d'oli	X		X	X	
Bomba de combustible	X		X	X	

Taula 2. 1: Tipus de desgast que es produeixen en algunes parts del motor (Montoro, 2005).

2.1.3. Conseqüències del desgast

Les conseqüències que origina el desgast són les següents (Schilling, 1968):

- Averia total, que té com a conseqüència una prolongada immobilització del material i, fins i tot, en cas extrem, pot deixar el motor fora de servei definitivament.
- Molèsties per a l'usuari, que es poden manifestar en un augment del consum de lubricant o de combustible o bé en una pèrdua de satisfacció o comoditat.
- Pèrdues de potència, que en el cas límit poden arribar a que la màquina sigui incapaç de realitzar els serveis que s'exigeixen.
- Incidències directes sobre la vida del vehicle, que condicionen en gran part la rendibilitat d'amortització de la màquina.

Per tant, és imprescindible controlar i detectar a temps la concentració de partícules abrasives contingudes al lubricant, amb la finalitat de conèixer amb antelació els seus valors admissibles per què no provoquin averies i desgast prematur al motor. També és important conèixer les principals característiques físico-químiques del lubricant en servei, amb la finalitat d'aconsejar sobre els períodes de canvi idonis en funció del seu estat i condicions de servei. (Benlloch, 1990)

2.2. Lubricació

La funció essencial de la lubricació és eliminar el fregament i el desgast, impedit que les superfícies en moviment entrin en contacte (Benlloch, 1990).

Les condicions de lubricació seran òptimes quan la pel·lícula d'oli interposada entre les dues superfícies en moviment relatiu resulti ser suficientment gruixuda com per impedir tot contacte metall-metall. Això significa que pràcticament l'espessor mínim de la pel·lícula de lubricant ha de ser una mica superior a la suma de les rugositats d'ambdues superfícies (Valverde, 1985).

2.2.1. Tipus de lubricació

La pel·lícula de lubricant es pot aconseguir mitjançant tres tipus de lubricació:

- **Lubricació hidrodinàmica:**

Les superfícies estan separades per una pel·lícula gruixuda de lubricant que proporciona estabilitat. Correspon a un estat en què les pressions que produeix el moviment relatiu són suficients per a mantenir les superfícies separades, suportant la càrrega dels elements als que corresponen aquestes superfícies.

- **Lubricació no hidrodinàmica:**

Aquesta pot ser de pel·lícula fina o lubricació límit. En el cas de la lubricació de pel·lícula fina les aspreses superficials de les dues peces s'intercalen les unes amb les altres i pertorben les condicions necessàries per obtenir un flux laminar, de tal forma que només una part de la càrrega està suportada per les accions hidrodinàmiques, i l'altra per el contacte sòlid-sòlid.

La lubricació límit es produeix quan les pressions de contacte arriben a valors suficientment elevats i velocitats de lliscament suficientment baixes, condicions en què els efectes hidrodinàmics són totalment nuls.

- **Lubricació hidrostàtica.**

S'obté introduint el lubricant a pressió a la zona de càrrega per crear una pel·lícula de lubricant.

2.2.2. Lubricació en motors de combustió interna

El sistema de lubricació és un dels punts més importants del motor. A continuació es descriuen els elements que formen part d'aquest sistema:

- Càrter o tanc d'emmagatzematge

Aquest ha de ser el suficientment gran per tal de que el nivell d'oli no estigui en contacte directe amb els segells dels extrems del cigonyal, o bé, per evitar que les bieles quedin submergides en aquest sota condicions extremes de velocitat i càrrega. Cal que el volum que contingui sigui suficient per permetre la refrigeració de l'oli per evitar una excessiva oxidació degut a les altes temperatures que de treball.

- Circuit

Per evitar pèrdues de càrrega importants en els conductes es busca que els règims de circulació siguin laminars, el que implica velocitats de l'oli inferiors a 4 m/s.

- Bomba d'oli

Aquesta és desplaçament positiu per engranatges. La seva funció és subministrar oli a pressió a tot el circuit. La pressió subministrada ha de garantir que l'oli arribi a tots els components del motor, fonamentalment als pistons i als coixinets de cigonyal i de l'arbre de lleves.

Quan el motor està en funcionament a altes velocitats, un regulador de pressió ajusta el volum de bombeig d'oli al motor per tal que només es subministri l'oli necessari. Quan la pressió de la bomba d'oli s'eleva, una vàlvula de seguretat de l'interior del regulador s'obre permetent que l'excés d'oli retrocedeixi al càrter.

- Filtre

L'objectiu del filtre és retenir les impureses que arrossega l'oli evitant que passin al motor. Quan el filtre s'obstrueix, la vàlvula de derivació s'obre i permet que l'oli es desviï i no passi a través d'aquest element. En aquest cas, l'oli és subministrat directament, sense ser filtrat, a les parts en moviment per protegir-les contra el gripat. És fonamental la substitució periòdica del filtre ja que quan si s'obre vàlvula de seguretat, l'oli circula pel sistema arrossegant totes les impureses, contaminants i partícules de desgast que ha anat incorporant anteriorment.

2.3. Manteniment

El manteniment és el conjunt d'accions o tècniques que permeten mantenir o restablir un equip en un estat específic i assegurar un determinat servei amb un cost mínim i la màxima seguretat (Macián, et al., 1999).

Els objectius del manteniment són reduir al màxim els costos degut a parades per averies accidentals, limitar el deteriorament de la màquina i reduir fallades de qualitat en el producte o servei, proporcionar coneixements i assistència a partir de l'experiència adquirida i per últim determinar la vida útil de la màquina.

2.3.1. Tipus de manteniment

El manteniment es classifica en tres tipus fonamentals: manteniment correctiu, preventiu i predictiu (Macián, et al., 1999).

- Manteniment correctiu

El manteniment correctiu consisteix en una operació de reparació quan s'ha produït la fallada de la màquina. El seu objectiu fonamental és retornar la màquina a les seves condicions de servei i corregir la causa que ha provocat l'averia.

Aquest mètode només és aplicable quan existeix disponibilitat suficient d'equips de recanvi i la substitució és ràpida, econòmica i no suposa interrupcions.

El principal desavantatge d'aquesta metodologia és la imprevisió de l'averia i l'alt cost de les parades improductives.

- Manteniment preventiu

El manteniment preventiu consisteix en efectuar les intervencions a la màquina abans que es produeixi l'averia i a intervals fixes prèviament determinats. Amb això es pretén prevenir l'averia abans que tingui lloc.

Els objectius principals d'aquest tipus de manteniment són augmentar la fiabilitat dels equips, augmentar la vida útil de la màquina i garantir la seguretat.

L'avantatge d'aquest mètode respecte el manteniment correctiu és que la planificació del manteniment és més senzilla i es produeixen menys imprevistos. També es redueix l'estoc de recanvis de les peces. Els inconvenients són les parades que s'executen per realitzar les revisions i les pèrdues degudes a la substitució de peces que encara no han arribat al final de la seva vida útil.

Un exemple de manteniment preventiu en vehicles és el canvi d'oli i filtres.

- **Manteniment predictiu**

El manteniment predictiu consisteix en predir l'estat i el grau de fiabilitat d'una màquina sense la necessitat de parar-la. Per poder portar a terme aquest mètode es recorre a determinades tècniques que permeten la realització de mesures de paràmetres crítics. Les mesures que s'efectuen es comparen amb valors de funcionament correcte i així es pot detectar i analitzar les variacions trobades.

L'avantatge d'aquest tipus de manteniment és que ajusta amb més precisió el cicle de vida útil dels components. Els inconvenients, els elevats costos dels equips de mesura i la qualificació tècnica del personal que les realitza i interpreta.

Aquesta metodologia és indicada en aquelles màquines en les que una averia produeix un alt risc pel què fa a seguretat.

Les tècniques més difoses aplicades al manteniment preventiu són l'anàlisi de vibracions, l'anàlisi de lubricant, la termografia i la mesura d'altres paràmetres de funcionament (cabal, pressió, voltatge...).

Al Capítol 3 es descriuen les tècniques i assajos que s'apliquen en l'anàlisi de lubricants com a eina de manteniment predictiu de motors.

3. ANÀLISI DE LUBRICANTS

La lubricació té com a finalitat la reducció de la fricció entre dues superfícies amb moviment relatiu i que es troben en contacte. Reduint la fricció es pot arribar a reduir també el desgast de les peces. La disminució de la fricció i el desgast són els objectius essencials de la lubricació, però no s'ha de perdre de vista altres missions que compleix com ara reduir el consum d'energia, eliminar la calor generada, protegir contra el rovell i la corrosió així com contribuir a l'arrossegament dels contaminants. La substància utilitzada per obtenir aquestes funcions s'anomena lubricant.

L'estudi de les propietats del lubricant i els contaminants que aquest conté degut al seu ús es pot utilitzar en el diagnòstic de l'estat del propi lubricant i del motor del qual pertany.

3.1. Lubricants

Un lubricant és tota substància sòlida, semi sòlida o líquida d'origen animal, vegetal, mineral o sintètic que es pot utilitzar per reduir el fregament entre peces i mecanismes en moviment (Benlloch, 1990).

Les funcions principals d'un lubricant són les següents:

- Reduir la fricció. L'oli lubricant separa les superfícies en moviment, impedeix que les peces mòbils es toquin de forma directa i així permet reduir les friccions. El lubricant redueix el coeficient de fricció de les dues superfícies materials en contacte. Donat que la força de fregament s'oposa al moviment, la lubricació redueix aquesta oposició i amb això l'energia necessària per l'accionament.

- Reduir el desgast. Quan dues superfícies estan pressionades una contra l'altra i tenen un moviment relatiu, es produeix desgast degut a la rugositat superficial del material. Els pics i les valls microscòpics que presenta la superfície d'una peça s'encasten amb els de l'altra i quan es produeix el moviment, s'arranca material. Si el sistema està lubricat adequadament, les valls s'emplen de lubricant, es forma una pel·lícula que separa ambdues parts, evitant el contacte entre materials i eliminant o reduint el desgast.
- Refrigerar. L'oli actua com a refrigerant en el motor, de forma complementaria a altres sistemes de refredament, absorbint i dissipant la calor generada per la màquina a conseqüència dels fregaments i la combustió. L'oli lubricant permet evacuar la calor per prevenir la deformació de les peces.
- Prevenir la corrosió. L'oli lubricant permet protegir els òrgans mecànics contra la corrosió amb la finalitat de garantir la durada i l'eficiència del motor. La pel·lícula de lubricant evita el contacte del metall amb els agents corrosius (l'aigua, l'aire i altres contaminants com ara àcids).
- Eliminar les impureses. El lubricant manté els contaminants en suspensió i els transporta fins als filtres. Aquesta acció és fonamental per aconseguir que les partícules procedents de la pròpia combustió, del desgast, de la corrosió o de contaminants exteriors no es dipositin sobre els components de la màquina.
- Segellar. L'oli lubricant permet reforçar l'estanquitat entre el pistó i la camisa del cilindre, el que garanteix una relació de compressió òptima per aconseguir una potència superior.

Per aconseguir aquests objectius cal que el lubricant tingui les següents característiques (Muñoz, 1984):

- Tenacitat, per garantir una pel·lícula contínua.
- Fluïdesa, per que s'estengui bé per tota la superfície d'interès.
- Baixa volatilitat, per tal de que no s'evapori amb les altes temperatures de funcionament.
- Estabilitat química per evitar la formació de gomes degut a la pròpia descomposició.
- Capacitat per contrarestar els efectes perjudicials dels contaminants.
- No deixar residus al cremar-se.

3.1.1. Composició dels lubricants

Els lubricants es componen d'olis base i una sèrie d'additius modificadors de les propietats d'aquests olis (Observar Figura 3.1).

L'oli base és el constituent principal i es troba en una proporció entre el 80 i el 85 % en pes (Total, 2008). Aquest hidrocarbur, que és la base del lubricant, pot provenir del refinament del petroli o bé de reaccions químiques. Els primers són els que s'anomenen olis minerals i els segons són coneguts com a olis sintètics.

L'oli base no pot complir per sí mateix totes les funcions del lubricant, per això és necessari additivar-lo. Els additius són productes químics desenvolupats especialment per la seva capacitat de millora de les característiques de l'oli.

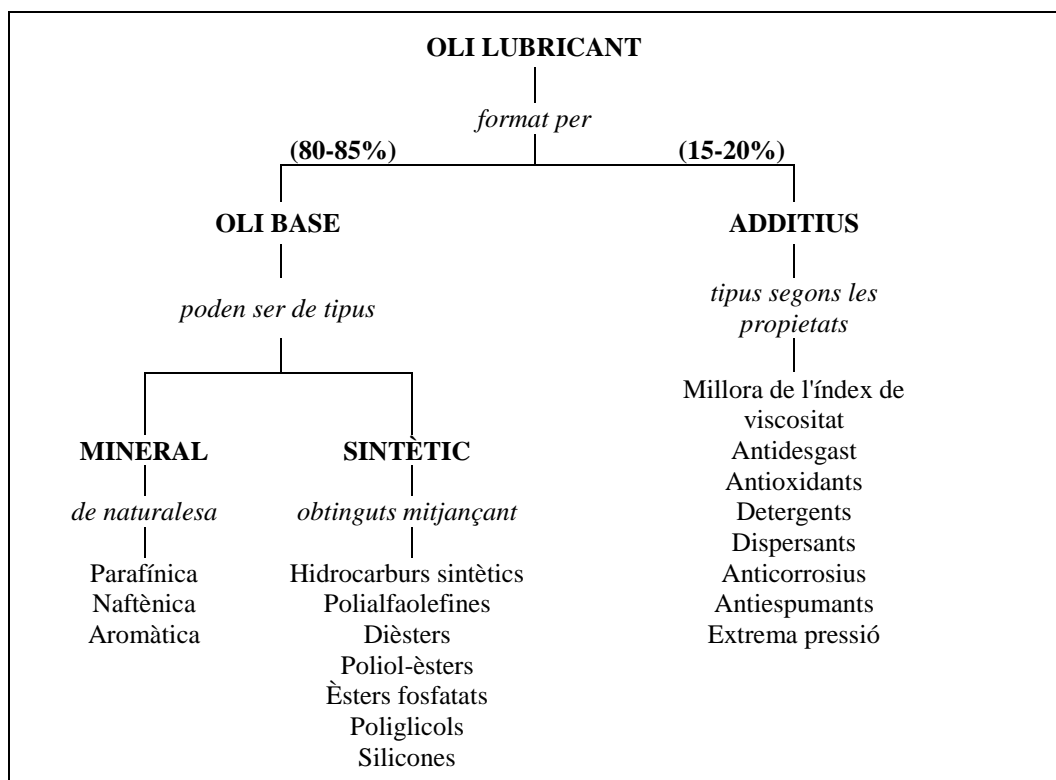


Figura 3. 1: Esquema de la composició del lubricants.

3.1.1.1. Olis base minerals

Els olis minerals s'obtenen de la destil·lació del petroli brut a partir de varis i complexos processos de refinament. El petroli cru s'escalfa en forns fins a temperatures de l'ordre de 360°C a una pressió de 3-4 atmosferes (Benlloch, 1990). En aquestes condicions s'introdueix en una columna de destil·lació fraccionada on es separen els diferents components. Per la part superior de la columna s'extreuen els gasos i les gasolines. Per extraccions laterals s'obtenen els hidrocarburs

de més pes molecular (querosens i gasoils). Finalment, a la part inferior es recull el residu atmosfèric, format pels productes més pesants. Aquest residu es torna a destil·lar en una columna al buit. De les extraccions laterals i el residu obtinguts d'aquest nou procés de destil·lació, una vegada tractats i refinats s'obtenen els olis base que es classifiquen en (Williams, 1994):

- Parafínic

Els olis parafínic (C_nH_{2n+2}) són llargues cadenes hidrocarburs saturats, que poden ser ramificades, però que no contenen estructures cícliques (Figura 3.2 (a)).

- Naftènic

Els olis naftènic (C_nH_{2n}) són hidrocarburs saturats en què els àtoms de carboni formen estructures cícliques, com es pot observar a la Figura 3.2 (b).

- Aromàtic

Els olis aromàtic (C_nH_{2n-6}) són hidrocarburs no saturats que formen estructures cícliques amb simples i dobles enllaços. La seva estructura es representa a la Figura 3.2 (c).

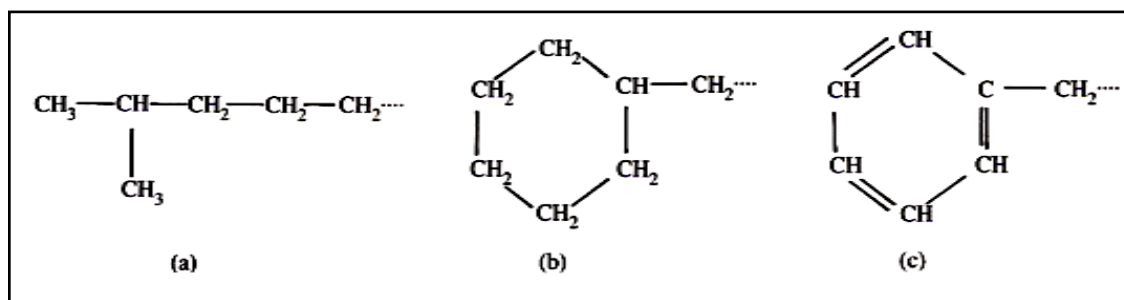


Figura 3. 2: Estructura dels olis base minerals: (a) parafínic, (b) naftènic i (c) aromàtic (Williams, 1994).

A la Taula 3.1 es mostren les característiques d'aquests olis base:

Propietats	Parafínic	Naftènic	Aromàtic
Densitat	Baixa	Elevada	Molt elevada
Índex de viscositat	Alt	Baix	Molt baix
Volatilitat	Baixa	Alta	Alta
Punt de congelació	Alt	Baix	Molt baix
Poder dissolvent	Molt baix	Alt	Alt
Punt d'anilina	Elevat	Baix	Molt baix

Taula 3. 1: Propietats dels olis base de naturalesa parafínic, naftènic i aromàtic.

3.1.1.2. Olis base sintètics

Les bases de síntesi són productes obtinguts per reacció química de varis components. Per a la formulació dels lubricants, s'utilitzen dues grans famílies de productes, els esters i els hidrocarburs de síntesi, més específicament les polialfaolefines, obtingudes a partir de l'etilè. Les bases sintètiques són substàncies pràcticament pures que posseeixen certes característiques especials que les diferencien de les bases minerals, com ara (Gulf, 2008):

- Millors propietats lubricants
- Major índex de viscositat
- Major fluïdesa a baixa temperatura
- Major estabilitat tèrmica i a l'oxidació
- Menor volatilitat

També existeixen olis semi sintètics que s'obtenen a partir de la mescla de les dues bases (generalment, un 70- 80% d'oli base mineral i un 20-30% d'oli base sintètic).

Els principals productes utilitzats en la formulació d'olis sintètics són els següents (Fitch, 2002):

- Polialfaolefines. Són hidrocarburs purs de parafines ramificades, no contenen sofre, fòsfor ni metalls. Presenten un alt índex de viscositat, una bona estabilitat tèrmica i a l'oxidació, una baixa volatilitat, una excel·lent fluïdesa a baixes temperatures i uns punts de congelació baixos. Com a inconvenients es pot citar que són poc miscibles amb els additius, tendeixen a dissoldre segells i manegots de goma i la seva biodegradabilitat és limitada.
- Diesters. Són obtinguts mitjançant la reacció de diàcids orgànics amb alcohols. Presenten una excel·lent fluïdesa a baixes temperatures. Els punts de congelació són baixos. També tenen un alt índex de viscositat, una excel·lent resistència al tall i una elevada estabilitat tèrmica. L'inconvenient d'aquests compostos és que el seu alt poder dissolvent altera segells, pintures i recobriments dels elements lubricats. A més a més, són inestables amb la presència d'aigua.
- Polioli esters. Es generen a partir de la reacció d'alcohols amb grups hidroxils. Tenen millors prestacions que els diesters, però també presenten el desavantatge de l'alt poder dissolvent, en aquest cas amb més intensitat.
- Esters fosfatats. S'obtenen mitjançant la reacció d'alcohols amb àcid fosfòric. Tenen una bona estabilitat tèrmica i una excel·lent resistència al foc. La seva densitat és superior a la

de l'aigua. Presenten una baixa volatilitat. Els desavantatges que tenen aquests compostos són l'índex de viscositat baix, l'alta toxicitat i la incompatibilitat amb els olis minerals.

- Poliglicols. Són sintetitzats a partir de l'addició d'òxid d'etilè a iniciadors que contenen oxigen (un alcohol, un glicol o un èter). Tenen unes bones propietats lubricants gràcies a la seva naturalesa polar. Generen pocs fangs, ja que els seus productes de descomposició són gasosos. Són biodegradables. Els additius són poc miscibles en aquests compostos.
- Silicones. Són cadenes polimèriques on els àtoms de carboni s'han substituït per àtoms de silici i oxigen amb cadenes ramificades. Tenen un elevat índex de viscositat. Són químicament inerts i no tòxics. Presenten una bona fluïdesa a baixes temperatures, baixa volatilitat, elevada resistència al foc i afinitat reduïda a l'aigua. No solen ser miscibles amb altres fluids derivats del petroli.

3.1.1.3. Additius

Els additius representen un màxim del 15 al 20% de l'oli lubricant (Total, 2008). Els objectius fonamentals dels additius són els següents (Benlloch, 1990):

- Limitar el deteriorament del lubricant.
- Protegir la superfície lubricada de l'agressió de certs contaminants.
- Millorar les propietats físico-químiques del lubricant i oferir-li de noves.

En funció de les propietats, els additius es poden classificar en els següents tipus:

- **Modificadors de viscositat**

Aquests additius augmenten l'índex de viscositat del lubricant. Permeten que l'oli es mantingui suficientment fluid en fred i que tingui viscositat en calent (Elf, 2008).

Aquests additius són més solubles en l'oli base a altes temperatures que a baixes temperatures. A alta temperatura la cadena del polímer està solvatada, és a dir, està envoltada de molècules d'oli base interferint en la fluïdesa del lubricant i, per tant, augmentant la seva viscositat. A baixes temperatures aquests polímers estan menys solvatats i tendeixen a contraure's formant grups que interfereixen menys en el flux del lubricant (Tormos, 2002).

Els principals polímers que s'utilitzen són copolímers d'olefines, polimetacrilats, copolímers d'estirè butadiè i poliisoprè hidrogenat (Montoro, 2005).

- **Depressors del punt de congelació**

Els additius depressors del punt de congelació prevenen la congelació de l'oli a baixes temperatures i permeten al lubricant mantenir una bona fluïdesa a baixes temperatures (Elf, 2008). L'acció d'aquests additius aconseguix actuar sobre la cristallització de les parafines evitant el creixement d'aquests cristalls fins que formen una malla que impedeix el flux de l'oli (Tormos, 2002). Els productes més utilitzats són derivats del polièster.

- **Antidesgast**

La funció d'aquest additius és reforçar l'acció antidesgast que exerceix el lubricant en relació als elements que lubrica. Aquests additius actuen formant una fina capa protectora que recobreix les superfícies metàl·liques en contacte. Els additius antidesgast estan formats per alquils ditiofosfats de zinc i de derivats fosforats (Elf, 2008).

- **Antioxidants**

L'objectiu dels additius antioxidants és evitar o disminuir els fenòmens d'oxidació del lubricant que es produeixen per la presència d'aire i les altes temperatures. Els antioxidants s'encarreguen d'inhibir l'oxidació neutralitzant els radicals lliures (Elf, 2008).

Els principals antioxidants són els fenols, les amines i també el ditiofosfat de zinc (Benlloch, 1990)

- **Detergents**

Els additius detergents són compostos capaços d'evitar o reduir la formació de dipòsits carbonosos procedents de la combustió sobre les parts calentes del motor (Elf, 2008). Aquests additius mantenen la matèria carbonosa en suspensió en l'oli i prevenen la seva aglomeració i deposició.

Els compostos detergents estan formats per naftens, sulfonats, fosfats, tiofosfats o alquil salicilats (Tormos, 2002).

- **Dispersants**

La funció dels additius dispersants és mantenir en suspensió totes les impureses sòlides formades durant el funcionament del motor a baixes temperatures (incremats, vernissos, cendres). Aquests compostos eviten que els residus s'aglomerin i limiten el risc de que precipitin i es dipositin a les parts fredes del motor (càrter).

Generalment estan formats per compostos polars de la família dels alquenilsuccínioamides, dels esters succínics i derivats i de bases Mannich (Elf, 2008).

- **Anticorrosius**

L'objectiu dels additius anticorrosius és impedir l'atac als metalls ferrosos degut a l'acció de l'aigua, l'oxigen de l'aire i certs òxids formats durant la combustió. Si aquests òxids s'infiltra al càrter i es mesclen amb l'aigua i el gas s'originen àcids purs que provoquen una gran corrosió al motor. Els additius anticorrosius ofereixen una reserva alcalina per neutralitzar aquests àcids (Elf, 2008).

Els principals inhibidors de corrosió són els ditiòfosfats metàl·lics, els ditiocarbonatats metàl·lics, els terpens sulfuritzats i els terpens fosfosulfuritzats (Benlloch, 1990).

- **Antiespumants**

Quan un oli està sotmès a una acció d'agitació violenta, en presència d'aire, s'originen bombolles que tendeixen a quedar a la superfície de l'oli formant una escuma (Benlloch, 1990). Els additius antiespumants tenen com a objectiu limitar la dispersió d'un gran volum d'aire en l'oli.

Aquests additius poden ser silicones o acrilats d'alquil (Elf, 2008).

- **D'extrema pressió**

Aquest additius redueixen el fregament entre superfícies. Els additius d'extrema pressió aporten al lubricant propietats de lliscament específiques, principalment als òrgans dotats d'engranatges.

Estan formats per derivats organometàl·lics del molibdè i derivats d'àcids grassos (Elf, 2008).

3.2. Tècniques aplicables en l'anàlisi de lubricants

Les característiques i propietats d'un oli lubricant pateixen modificacions al llarg del seu servei al motor. L'evolució d'aquests canvis pot tenir, a curt o llarg termini, conseqüències en el bon funcionament del motor i la seva vida útil (Schilling, 1968).

L'anàlisi dels olis usats persegueix els següents objectius:

- Establir la condició de l'oli. Assegurar si existeix una relació entre el producte examinat i l'utilitzat.
- Determinar la importància i la naturalesa de l'alteració amb la finalitat d'esclarir els efectes d'averies mecàniques i de condicions d'ús excessiu o anormal.
- Indicar si l'oli examinat posseeix les propietats i característiques essencials que permeten una prolongació del seu temps de servei.
- Evitar danys permanents.
- Disminuir les parades innecessàries.
- Reduir els costos de manteniment, mà d'obra i recanvis.
- Establir la freqüència del canvi d'oli.
- Donar una resposta objectiva a les reclamacions i indicar les raons de comportament no satisfactori.

En funció de la finalitat que es persegueix, les tècniques d'anàlisi de l'oli lubricant aplicades al manteniment, es poden classificar en (Tormos, 2002):

- Tècniques per a la determinació de la degradació de l'oli.
- Tècniques per a la quantificació de la contaminació present en l'oli.
- Tècniques per a la identificació i quantificació de les partícules de desgast en l'oli usat.

L'aplicació d'aquestes tècniques permet realitzar un diagnòstic sobre l'estat de l'oli lubricant i del motor, utilitzant els resultats obtinguts com símptomes de degradació de l'oli i desgast dels components del motor.

3.2.1. Tècniques per a la determinació de la degradació

La degradació del lubricant és el procés en què es van reduint les capacitats de l'oli per complir les funcions de lubricar, protegir, netejar, refrigerar i segellar originat per l'alteració de les seves propietats físiques i químiques. Les variacions d'aquestes propietats són degudes a les diferents condicions a les que està sotmès el lubricant dins el motor, com ara temperatures elevades, grans velocitats de cisallament, entorn corrosiu i contaminació (Macián, 1993).

Per avaluar la degradació del lubricant es pot determinar la viscositat, el punt d'inflamació, el nombre de neutralització, la capacitat detergent i dispersant, els insolubles i la constant dielèctrica de l'oli usat i comparar els resultats obtinguts amb els de l'oli nou.

- Viscositat

La viscositat és la resistència o fregament intern existent entre les molècules d'un fluid al lliscar entre elles.

La viscositat és la propietat física més important d'un oli lubricant. L'ús d'un oli excessivament viscosós dona lloc a un flux inadequat a les zones de lubricació, un augment de les pèrdues mecàniques degut a un fregament superior, una major generació de calor, una major oxidació de l'oli i cavitació (Tormos, 2002).

La selecció d'un lubricant amb una viscositat menor a la requerida pot donar lloc a desgast de peces degut a la pèrdua de la capa de lubricació, alta fricció mecànica, generació de calor i oxidació (Tormos, 2002).

La viscositat es mesura mitjançant viscosímetres. Es poden distingir diversos mètodes (Macián, 1993):

- Mesura de l'efecte de cisallament produït en l'oli contingut entre dues superfícies sotmeses a un moviment relatiu. Els viscosímetres que s'utilitzen són els de Mac Michel i Storer. S'obté directament la viscositat absoluta o dinàmica.
- Mesura de la viscositat mitjançant el temps d'escorriment de l'oli a través d'un capil·lar. Són els anomenats viscosímetres cinemàtics (Ostwald, Ubbelohde, Canon-Fenske). La viscositat cinemàtica (ν) està relacionada amb l'absoluta (η) mitjançant la relació $\nu = \eta / \rho$, on ρ és la densitat.

- Mesura de la viscositat mitjançant el temps d'escorrimt de l'oli a través d'un petit tub o orifici. Pertanyen a aquest mètode els viscosímetres Saybolt, Redwood i Engler.
- Mesura de la viscositat mitjançant el temps de desplaçament d'un objecte sòlid a través de l'oli (Viscosímetres de caiguda de bola).

La Taula 3.2 mostra les causes de la variació de la viscositat en un oli usat:

	Descens de viscositat	Augment de viscositat
Canvis en l'estructura del lubricant	<ul style="list-style-type: none"> - Ruptura de molècules - Degradació dels additius modificadors de l'índex de viscositat 	<ul style="list-style-type: none"> - Polimeritzacions - Oxidació - Pèrdua per evaporació - Formació de fangs
Contaminació	<ul style="list-style-type: none"> - Combustible - Mescla d'olis (de viscositat inferior) - Dissolvents 	<ul style="list-style-type: none"> - Aigua - Escumes - Matèria carbonosa - Mescla d'olis (de viscositat superior)

Taula 3. 2: Factors que modifiquen la viscositat del lubricant (Tormos, 2002).

La viscositat de l'oli pot augmentar, disminuir o mantenir-se constant durant el seu servei. La disminució de la viscositat es dona principalment a la dilució de l'oli pel combustible. També pot procedir de la degradació dels additius de millora de l'índex de viscositat. L'augment de viscositat és conseqüència de la presència de productes d'oxidació i de matèria carbonosa. Si la viscositat es manté constant no significa que l'oli no s'ha degradat, ja que es pot arribar a un equilibri entre la disminució de viscositat per dilució i l'efecte d'espessiment per part de contaminants. Per tant, la interpretació de les variacions de la viscositat no es pot fer directament sense conèixer altres característiques, a no ser que l'oli estigui totalment lliure de contaminants (Schilling, 1968).

Es considera que un oli lubricant està degradat si la seva viscositat ha variat en més o en menys un 30% respecte la de l'oli nou (Maciás, 1993).

La viscositat no és una constant del fluid, sinó que depèn de varis paràmetres essent el més important la temperatura. La viscositat disminueix quan augmenta la temperatura. En la lubricació interessa que la viscositat del lubricant disminueixi el menys possible quan s'eleva la temperatura.

L'índex de viscositat és una constant física que determina la variació de la viscositat d'un fluid respecte la temperatura. Quan més gran és l'índex de viscositat, menor és la variació de la viscositat a mesura que augmenta la temperatura.

L'índex de viscositat és menys significatiu com a paràmetre de diagnosi que la viscositat, ja que una disminució de l'índex de viscositat per la degradació dels additius corresponents no és detectat en la majoria dels casos, a més a més, pot quedar fàcilment emmascarada per una petita dilució (Macián, 1993).

- Punt d'inflamació

El punt d'inflamació és la temperatura mínima a la qual l'oli desprèn la quantitat suficient de vapors com per inflamar-se momentàniament al aplicar-li una flama.

El punt d'inflamació d'un oli usat augmenta amb el temps d'utilització degut a l'evaporació de les parts volàtils del propi lubricant (Macián, 1993).

Per determinar el punt d'inflamació es pot recórrer a dos mètodes (Tormos, 2002):

- Sistema de vas obert (Cleveland Open Cup). Es col·loca una quantitat determinada de mostra en un cresol metàl·lic obert i s'escalfa seguint les especificacions de la norma ASTM D-92. Al mateix temps es passa una flama pels gasos que s'evaporen del cresol i quan l'oli manté la flama es considera que s'ha arribat al punt d'inflamació.
- Sistema de vas tancat (Pensky-Martens). S'utilitza un recipient tancat amb la mostra d'oli. S'escalfa i s'introdueix periòdicament la flama segons la norma ASTM D-93. Els punt d'inflamació que s'obtenen són menors que els del mètode de vas obert.

Les causes que modifiquen el punt d'inflamació d'un oli usat són les que es mostren a la Taula 3.3:

	Descens del punt d'inflamació	Augment del punt d'inflamació
Canvis en l'estructura del lubricant	- Craqueig tèrmic	- Polimeritzacions - Evaporació
Contaminació	- Combustible - Addició d'oli (de diferents propietats)	- Aigua - Glicols - Matèria carbonosa - Addició d'oli (de diferents propietats)

Taula 3. 3: Factors que modifiquen el punt d'inflamació del lubricant (Tormos, 2002).

Un punt d'inflamació de 150°C es considera com el límit inferior que no s'ha de rebassar per els olis utilitzats en motors Dièsel. En el cas d'olis per a motors de gasolina es pot arribar fins a 100 o 120°C (Benlloch, 1990).

- Nombre de neutralització (Acidesa/Basicitat)

El grau d'acidesa o alcalinitat d'un oli es pot expressar mitjançant el nombre de neutralització respectiu, el qual es defineix com la quantitat de base o àcid, expressada en mil·ligrams d'hidròxid potàssic (KOH) que es requereixen per neutralitzar el contingut d'àcid o base d'un gram de mostra, en condicions normalitzades (Macián, 1993).

El nombre de neutralització es pot mesurar utilitzant mètodes normalitzats basats en indicadors de color o en valoracions potenciomètriques (Macián, 1993).

Els paràmetres de diagnosi associats al nombre de neutralització són (Macián, 1993):

- El nombre d'àcid total (TAN). Representa els mil·ligrams de KOH necessaris per neutralitzar tots els constituents àcids presents a la mostra d'oli. S'utilitza poc degut a que la seva mesura depèn dels additius.
- El nombre de base total (TBN). Representa els mil·ligrams equivalents de KOH necessaris per neutralitzar només als constituents alcalins existents en un gram de mostra.

El TAN és un paràmetre d'interès relatiu i es sol utilitzar en motors que utilitzen combustibles amb un contingut de sofre important. El TBN s'utilitza per neutralitzar els àcids procedents de la combustió i de l'oxidació de l'oli a temperatures elevades (Tormos, 2002).

El TBN d'un lubricant pot ser alterat per els paràmetres que es mostren a la Taula 3.4:

Disminució del TBN	Augment del TBN
- Reacció amb productes àcids de combustió	- Pèrdua de compostos volàtils
- Dilució per combustible	- Addició d'oli amb un TBN superior.
- Dilució per aigua	
- Degradació tèrmica	
- Addició d'oli amb un TBN inferior	

Taula 3. 4: Factors que modifiquen en TBN (Montoro, 2005).

Es considera que cal un canvi d'oli del motor si el TBN de l'oli usat és un 50% inferior al valor inicial (Macián, 1993).

- **Insolubles**

Els insolubles són productes inorgànics i orgànics precipitats que conté l'oli usat. Una part d'aquests es diposita com a laca o vernís en els allotjaments dels segments, al pistó i en altres superfícies del motor. Una altra part es situa com a fang a l'interior del càrter i dels conductes de lubricació. La resta es dissol en l'oli, fent augmentar la seva viscositat (Tormos, 2002).

Els mètodes per determinar insolubles es basen en la solubilitat i insolubilitat d'aquests en pentà i toluè. La part insoluble es separa per filtració o centrifugació, s'asseca i es pesa. El pes de precipitat sec representa el contingut d'insolubles.

Els insolubles en pentà representen el total de productes insolubles presents en l'oli usat. Mentre que els insolubles en toluè proporcionen el contingut en productes procedents de la contaminació externa, de la corrosió, del desgast dels mecanismes lubricats i del carbó procedent de la combustió incompleta. La diferència entre els dos insolubles representa el contingut en compostos procedents de la degradació del lubricant (Benlloch, 1990).

Es pot considerar que un valor superior al 3% d'insolubles indica que l'oli està degradat (Macián, 1993).

- **Capacitat detergent i dispersant**

La propietat detergent dels olis s'aconsegueix afegint additius capaços d'evitar o reduir la formació de dipòsits carbonosos originats per les altes temperatures del motor. Un oli amb propietats detergents manté aquests residus en suspensió.

La capacitat dispersant és la propietat de l'oli destinada a dispersar els fangs humits generats pel funcionament del motor en fred.

La capacitat detergent i dispersant disminueix amb la degradació i consum dels additius corresponents (Macián, 1993).

Es pot avaluar els nivells de capacitat detergent i dispersant a partir dels insolubles mitjançant el nivell de detergència que es defineix com el quocient entre els insolubles en pentà amb o sense coagulant. No obstant, el mètode més utilitzat és l'anàlisi de la taca d'oli (Macián, 1993). El mètode de la taca d'oli consisteix en dipositar, amb una barnilla, una gota de lubricant usat sobre un paper de filtre i observar-la al cap de varies hores. La taca presenta, generalment, tres zones. La part central caracteritzada pels insolubles, la zona intermèdia on es pot observar el poder dispersant i la zona exterior relacionada amb l'oxidació de l'oli.

3.2.2. Tècniques per a la quantificació de la contaminació

La contaminació del lubricant es defineix com la presència de matèries estranyes en aquest. Els símptomes indicadors de la contaminació de l'oli són el contingut en matèria carbonosa, la presència d'aigua i la dilució per combustible (Macián, 1993).

- **Matèria carbonosa**

El lubricant conté matèria carbonosa quan productes de combustió passen a l'oli. Aquests productes interfereixen en les funcions dels additius, produeixen dipòsits en les superfícies internes del motor i espessiment del lubricant (Macián, 1993).

El contingut en matèria carbonosa es pot determinar mitjançant l'anàlisi d'una mostra d'oli amb un fotòmetre. El mètode es basa en comparar l'opacitat d'una cubeta de 5mm d'espessor que conté una solució benzènica de l'oli usat amb una sèrie de filtres Wratten de densitat opaca coneguda, graduats amb un percentatge determinat de matèria carbonosa.

Es considera que el lubricant està contaminat si el valor obtingut mitjançant aquest anàlisi és de l'ordre del 3%.

- **Presència d'aigua**

La contaminació del lubricant amb aigua procedeix de la condensació a l'interior del motor com a conseqüència de les baixes temperatures o de l'augment de pressió en el càrter. Un altre origen pot ser degut a fugues del sistema de refrigeració (Macián, 1993).

La contaminació per aigua és un dels problemes més greus que pot patir un mecanisme lubricat ja que el lubricant pot perdre les seves propietats viscoses, es poden accelerar els fenòmens d'oxidació de l'oli i es poden degradar elements metàl·lics per corrosió (Montoro, 2005).

Per determinar el contingut d'aigua s'utilitzen els següents mètodes (Montoro, 2005):

- Mètode de crepitació. Aquest mètode consisteix en deixar caure una gota de lubricant sobre una superfície metàl·lica calenta (130°C). Si l'oli conté més d'un 0.1% d'aigua, s'aprecia un bombolleig degut al vapor d'aigua que es desprèn. El procés és més brusc a mesura que el percentatge d'humitat és major.
- Destil·lació amb xilè. Aquest mètode es basa en l'arrossegament per destil·lació de l'aigua present al lubricant mitjançant el dissolvent. Com que l'aigua és immiscible amb el xilè,

una vegada finalitzada la destil·lació es mesura l'aigua que ha quedat al fons dels vapors condensats.

- Valoració mitjançant el reactiu de Karl Fischer. Aquest mètode consisteix en addicionar petits volums de reactiu, que reacciona amb l'aigua, fins que es neutralitza totalment l'aigua present en la mostra del lubricant. La quantitat consumida de reactiu determina directament el percentatge d'humitat de la mostra.
- Espectre infraroig. L'espectroscòpia infraroja és un mètode d'anàlisi que permet la determinació qualitativa i quantitativa de compostos presents en una mostra a partir de l'estudi de les longituds d'ona a les quals absorbeix radiació infraroja. La presència d'aigua en el lubricant es caracteritza per les vibracions del grup hidroxil a $3000-3500\text{ cm}^{-1}$ i a 1600 cm^{-1} .

L'interès pràctic en conèixer aquesta característica està dirigit a la determinació de quantitats anormals d'aigua, iguals o superiors a l'1% (Benlloch, 1990).

- **Dilució per combustible**

La presència de combustible en el lubricant és deguda principalment a l'entrada de combustible procedent de fugues en els injectors. La dilució per combustible dona lloc a una disminució de la viscositat del lubricant, ocasionant situacions de pèrdua de la capa de lubricació. També repercuteix en una disminució del punt d'inflamació i de la qualitat conjunta de l'oli.

Les tècniques emprades per detectar la contaminació del lubricant per combustible són les següents (Montoro, 2005):

- Cromatografia de gasos. És el mètode més exacte. S'obtenen els pics de concentració dels compostos específics del combustible.
- Espectroscòpia infraroja. La presència de combustible és difícil de detectar mitjançant aquesta tècnica degut a que la composició química del gasoil i l'oli és molt similar. Només s'observen diferències a la freqüència de 875 cm^{-1} .

En general, un oli s'hauria de canviar quan el seu contingut en combustible sobrepassa el 5-6% (Benlloch, 1990).

3.2.3. Tècniques per a la identificació i quantificació de les partícules de desgast

L'oli lubricant com a fluid que està en contacte directe amb les superfícies del mecanisme que protegeix, arrossega les partícules que es formen degut a la fricció i les transporta fins als dispositius emprats per la seva eliminació.

L'estudi d'aquestes partícules presents en l'oli lubricant tant de forma qualitativa, per conèixer els materials, com quantitativa, per saber la concentració és útil per determinar l'estat en què es troba el motor. Es pot concloure si el desgast que pateix és anormal i identificar quina part del motor és l'afectada. La identificació i quantificació de les partícules metàl·liques presents en el lubricant és un tipus de manteniment predictiu del motor.

El desgast dels òrgans d'un motor és progressiu i es tradueix en una variació regular i constant de les concentracions de metalls en les mostres d'oli preses a intervals fixos. El criteri que es segueix és el de controlar l'evolució de la concentració dels diferents elements metàl·lics procedents del desgast presents en el lubricant i quan aquestes concentracions arriben a un valor superior al límit prefixat es dictaminen les decisions a prendre.

Els elements que més habitualment estan presents a l'oli usat i que poden causar greus anomalies són els que es presenten a la Taula 3.5:

METALL	ORIGEN
Ferro (Fe)	Segments Camises de cilindres Cigonyal Arbre de lleves Engranatges
Coure (Cu)	Coixinets Entrada de fluid refrigerant (radiadors de coure)
Plom (Pb)	Coixinets Additiu del lubricant. Traces de contaminació per gasolina
Estany (Sn)	Coixinets Conductes del lubricant
Crom (Cr)	Segments Camises Inhibidors de corrosió del refrigerant
Alumini (Al)	Pistons Coixinets Contaminació externa (pols ambiental)
Silici (Si)	Pols atmosfèrica (SiO ₂) Camises de fosa Additius antiespumants del lubricant Inhibidors de corrosió de l'aigua de refrigeració
Níquel (Ni)	Cilindres Elements de la distribució

Taula 3. 5: Principals elements metàl·lics presents en l'oli lubricant i la seva procedència (Tormos, 2002).

La presència de partícules en el circuit de lubricació, a part de la seva importància com a símptoma de funcionament incorrecte, si no es corregeix a temps, pot ser la causa d'una averia important.

Les partícules metàl·liques presents en l'oli lubricant usat es poden determinar mitjançant les tècniques de ferrografia i espectroscòpia atòmica.

3.2.3.1. Ferrografia

La ferrografia és una tècnica analítica qualitativa que permet aïllar i identificar les partícules de desgast presents en l'oli lubricant. La tècnica es basa en la separació magnètica de les partícules i l'obtenció d'un ferrograma.

Es poden distingir dues tècniques ferrogràfiques:

- **Ferrografia analítica.**

La ferrografia analítica proporciona una descripció de la morfologia i de la composició de les partícules. El procediment consisteix en bombejar un cabal baix i constant de la mostra l'oli, prèviament diluïda, sobre un substrat que es troba situat en un pla inclinat i que està sotmès a un camp magnètic elevat mitjançant un electroimant. Les partícules magnètiques es dipositen sobre el substrat en funció de la seva grandària, a la part més alta de la placa es localitzen les partícules més grans mentre que les més petites es troben a la part inferior. Aquesta distribució de partícules s'anomena ferrograma. A la Figura 3.3 se'n pot observar un exemple. Per obtenir informació sobre la forma i la composició de les partícules s'examina el ferrograma amb un microscopi bicromàtic.

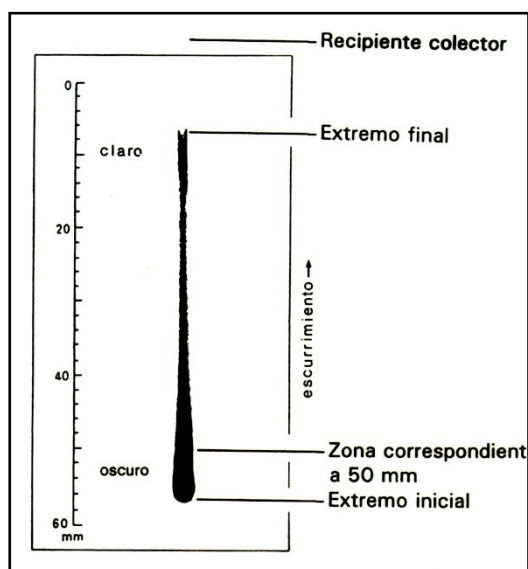


Figura 3. 3: Ferrograma (Tormos, 2002).

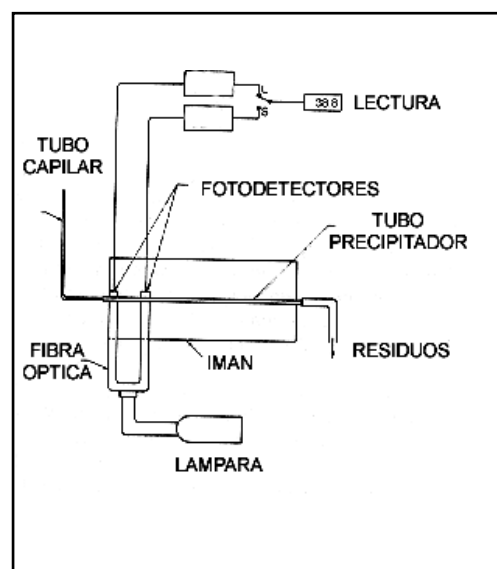


Figura 3. 4: Ferrògraf de lectura directa (Montoro, 2005)

- **Ferrografia de lectura directa.**

La ferrografia de lectura directa determina el nombre de partícules grans i petites presents a la mostra basant-se en la densitat òptica. La tècnica consisteix en fer fluir una petita quantitat de mostra per un tub de precipitats sota el qual hi ha un imant permanent, de manera que les partícules precipiten segons la seva grandària, dipositant-se primer les grans i després les petites. Dos feixos de llum travessen el tub, un per la zona de les partícules grans i l'altre per la zona de les partícules petites. La reducció de la intensitat de llum indica les partícules que es dipositen a cada posició, aquest senyal s'amplifica i es presenta sobre una pantalla digital on es visualitza i es tradueix segons uns límits recomanats. A la Figura 3.4 es pot veure un esquema d'un ferrògraf.

3.2.3.2. Espectroscòpia atòmica

L'espectroscòpia atòmica és una tècnica d'anàlisi instrumental que es basa en la interacció de la radiació electromagnètica amb la matèria.

Sempre és precís disposar de la mostra a analitzar en forma d'àtoms en estat gasós. Això s'aconsegueix mitjançant l'atomitzador que és un medi d'alta temperatura capaç de proporcionar l'energia necessària per dissociar les molècules i trencar els seus enllaços.

Quan es subministra una determinada quantitat d'energia a un àtom que es troba en el seu estat fonamental (estat de mínima energia), aquesta és absorbida per l'àtom de manera que aquest passa a un estat energètic superior, a l'estat excitat. Quan aquest àtom torna al seu estat fonamental cedeix aquesta energia emetent radiacions a una longitud d'ona determinada.

La representació de la intensitat d'emissió d'aquestes radiacions en funció de la longitud d'ona és el que s'anomena espectre d'emissió. Cada element presenta uns màxims d'energia a diferents longituds d'ona i amb diferents intensitats, per tant, es poden identificar els elements d'una mostra estudiant els màxims d'energia de l'espectre d'emissió.

La intensitat d'emissió de cada element a la seva longitud d'ona és major quan la seva concentració és més alta. Aquest fenomen permet comparar intensitats d'emissió, a una longitud d'ona determinada, d'elements de concentració coneguda amb elements de concentració no coneguda. Per tant, es pot determinar la concentració de l'analit d'una mostra.

La radiació electromagnètica interactua amb els àtoms experimentant emissió, absorció o fluorescència (Observar Figura 3.5). Segons el tipus de mesura que es porti a terme els mètodes es classifiquen en:

- Espectroscòpia d'emissió atòmica
- Espectroscòpia d'absorció atòmica
- Espectroscòpia de fluorescència

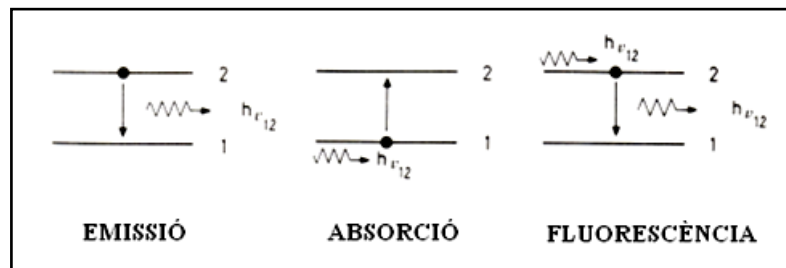


Figura 3. 5: Mecanismes d'interacció matèria-energia (Blanco et al., 1990).

3.2.3.2.1. Espectroscòpia d'emissió atòmica

L'espectroscòpia d'emissió atòmica es basa en la mesura de la radiació característica emesa pels àtoms. Els àtoms de la mostra a analitzar són excitats, és a dir, els electrons d'aquests àtoms passen a un nivell energètic superior respecte l'inicial. Quan tornen al seu estat de menor energia emeten una radiació de freqüència determinada. Aquesta radiació característica és recollida i transformada en senyals electrònics. Finalment, aquests senyals són traduïts en valors de concentració. La intensitat d'emissió és directament proporcional a la concentració de l'analit, en conseqüència, cal preparar una corba de calibratge correlacionant aquests paràmetres.

En funció de la font d'excitació, l'espectroscòpia d'emissió atòmica es pot classificar en els següents mètodes:

- **Fotometria de flama**

La fotometria de flama o espectroscòpia atòmica d'emissió de flama és la tècnica que utilitza la flama com a atomitzador i també com a font d'excitació dels àtoms. A la Figura 3.6 es

pot veure l'esquema de l'equip per realitzar les mesures. La mostra en dissolució s'introdueix a través d'una cambra de nebulització, en una flama aire/acetilè on té lloc l'excitació.

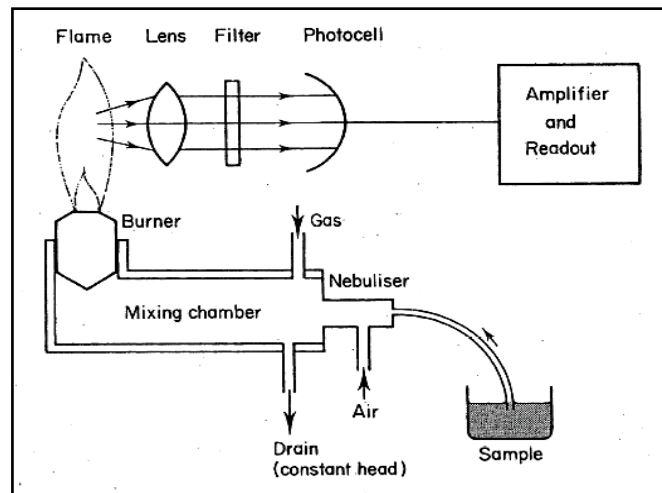


Figura 3. 6: Esquema d'un fotòmetre de flama (Uji, 2008).

- Espectroscòpia d'emissió amb font de plasma

En l'espectroscòpia d'emissió amb font de plasma, la mostra és atomitzada i excitada a l'interior d'un plasma. Un plasma és un gas ionitzat i amb càrrega total zero. En anàlisi d'emissió, el plasma que s'utilitza és d'argó. Per tal de provocar la reacció d'ionització del gas i mantenir-la estacionària una vegada iniciat el plasma és necessària una aportació externa d'energia. Aquesta aportació energètica es realitza mitjançant dos tipus de fonts:

- Plasma acoblat per inducció (ICP)

El plasma es genera a la torxa, esquematitzada a la Figura 3.7. La torxa consisteix en tres tubs concèntrics de quars a través dels quals flueix un corrent d'argó. A la part superior d'aquests tubs hi ha una bobina d'inducció. La ionització de l'argó que flueix s'inicia mitjançant una espurna d'una bobina Tesla. Els ions resultants interactuen amb el camp magnètic que produeix la bobina d'inducció i es mouen seguint trajectòries anulars, s'acceleren i xoquen produint, per efecte Joule, un alliberament d'energia calorífica que arriba a temperatures de fins a 10.000 K.

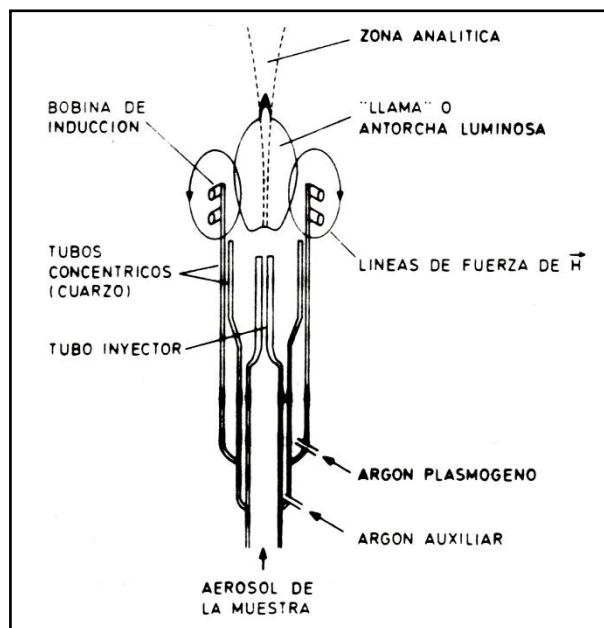


Figura 3. 7: Torxa d'un espectròmetre d'emissió atòmica de plasma ICP. (Blanco et al., 1990).

- Plasma de corrent continu (DCP)

Aquesta font de plasma consisteix en tres elèctrodes disposats en forma de Y invertida, tal com mostra la Figura 3.8. L'argó flueix des dels dos blocs anòdics fins al càtode i al contactar momentàniament el càtode amb els ànodes, es forma el plasma. La temperatura en el nucli de l'arc és d'uns 10.000 K i a la zona de mesura d'uns 5.000 K (Skoog i Leary, 1994).

La mostra s'aspira dins l'àrea entre els dos braços de la Y on s'atomitza, s'excita i s'examina.

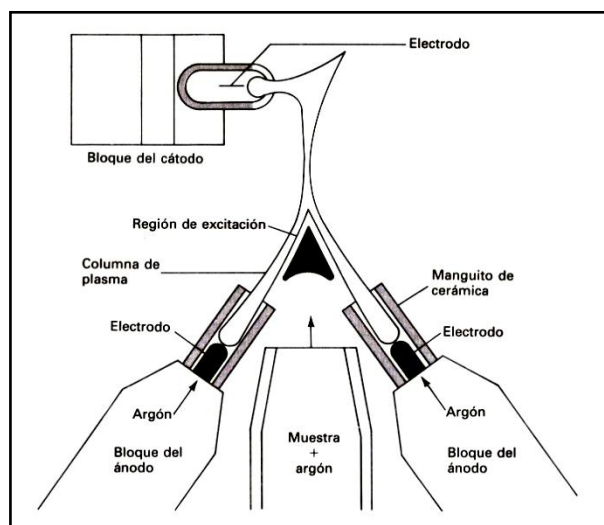


Figura 3. 8: Font de plasma de corrent continu de tres elèctrodes. (Skoog i Leary, 1994).

- **Espectroscòpia d'emissió amb font d'arc elèctric**

La font d'arc elèctric més utilitzada està formada per dos elèctrodes de grafit o metall separats uns pocs mil·límetres entre sí i connectats a una font de corrent continu. Es tracta d'ionitzar un gas que hi ha entre dos elèctrodes. El pas d'electricitat entre els elèctrodes proporciona l'energia necessària (temperatures entre 4000 i 5000 K) per atomitzar la mostra i obtenir àtoms en estat excitat.

- **Espectroscòpia d'emissió amb font de guspira elèctrica**

La font d'excitació és una descàrrega elèctrica instantània entre dos elèctrodes. La diferència respecte l'arc elèctric és que la guspira es produeix a alt voltatge i s'obtenen temperatures superiors (es pot arribar als 40000 K).

3.2.3.2.2. Espectroscòpia d'absorció atòmica

L'espectroscòpia d'absorció atòmica es basa en la mesura de la radiació característica absorbida pels àtoms. Mitjançant l'atomització s'obtenen àtoms en estat fonamental, capaços d'absorbir radiació electromagnètica procedent d'una font de radiacions. La font de radiacions normalment és una làmpada que conté un càtode de la mateixa naturalesa que l'analít que es vol determinar. Quan es subministra energia elèctrica a la làmpada, el càtode s'excita, portant els seus àtoms a un estat energètic superior. Aquests àtoms emeten radiacions típiques de l'element quan recuperen l'estat inicial. Aquestes radiacions emeses són les que absorbeixen els àtoms de la mostra. L'absorció de radiació característica es transforma en senyals electrònics que finalment són traduïts en valors de concentració.

En funció del tipus d'atomitzador, l'espectroscòpia d'absorció atòmica es pot classificar en els següents mètodes:

- **Espectroscòpia d'absorció atòmica de flama**

L'espectroscòpia d'absorció atòmica de flama utilitza una làmpada de càtode buit com a font de radiacions característiques i la flama com a atomitzador. Una vegada obtinguts els àtoms en

estat fonamental mitjançant la flama, la radiació procedent de la làmpada incideix sobre aquests i es produeix l'absorció. Utilitzant un monocromador s'aïlla la longitud d'ona d'interès. El senyal és detectat pel sistema electrònic i transformat en un valor de concentració. A la Figura 3.9 es pot observar el conjunt d'aquest sistema.

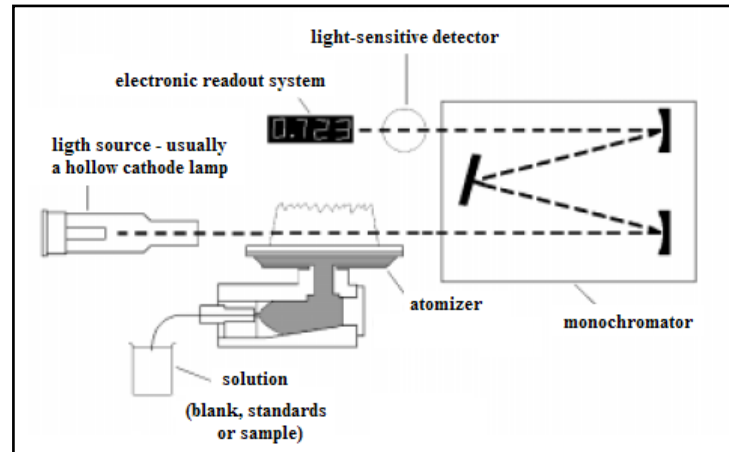


Figura 3. 9: Esquema d'un espectròmetre d'absorció atòmica de flama. (Varian, 2000).

En el Capítol 4 es descriu aquesta tècnica amb detall ja que és la que s'utilitza per desenvolupar aquest Projecte.

- **Espectroscòpia d'absorció atòmica d'alta sensibilitat**

Hi ha un nombre considerable d'elements difícils d'analitzar per espectroscòpia d'absorció atòmica de flama degut a que les principals línies de ressonància es troben a longituds d'ona properes als 200 nm, zona on l'absorció dels gasos de la flama és bastant elevada. Per solucionar aquest problema, existeixen dos altres tipus d'atomitzadors: la cambra de quars i el forn de grafit.

- Cambra de quars

Es tracta de fer una reacció amb l'analít perquè formi un vapor atòmic o un hidrur volàtil que pugui ser arrossegat per un gas inert fins a la cambra de quars. Quan els hidrurs són escalfats dins la cambra, els enllaços entre l'hidrogen i el metall es trenquen. D'aquesta manera els àtoms del metall arriben a l'estat fonamental. La cambra de quars està situada en el camí òptic i, per tant, en aquest punt es produeix l'absorció. A la Figura 3.10 es pot veure l'esquema de l'equip.

El principal avantatge respecte l'atomització en flama és que té menys interferències, la resta de components de la mostra no interaccionen perquè només es formen hidrurs de l'analít. Malgrat

això, hi ha pocs elements que puguin ser analitzats per aquest mètode (elements del grup IV, V i VI de la taula periòdica com ara Sn, Pb, Bi).

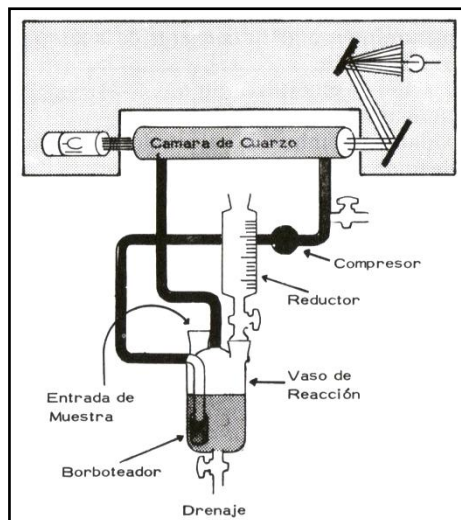


Figura 3. 10: Esquema d'una cambra de quarz (Ximénez, 1980).

- Forn de grafit

Es basa en una atomització electrotèrmica. Es diposita un petit volum de mostra dins el tub de grafit i s'aplica un corrent elèctric als extrems d'aquest. La font d'alimentació incrementa automàticament la diferència de potencial fins aconseguir els àtoms en estat fonamental. Com que el tub de grafit es troba dins el camí òptic, les radiacions de la làmpada entravessen el núvol atòmic en estat fonamental i es produeix l'absorció. A la Figura 3.11 es pot veure l'esquema de l'equip.

El forn de grafit presenta avantatges respecte la flama. Cal remarcar els elevats temps de residència de l'analit a l'atomitzador. Això proporciona un augment de la sensibilitat i una disminució del volum requerit de mostra. També és important citar la menor dependència de les característiques físiques de la mostra (Blanco et al., 1990). Finalment, dir que els límits de detecció són més baixos.

El principal inconvenient del forn de grafit enfront de la flama és que presenta més interferències i el temps d'anàlisi és superior.

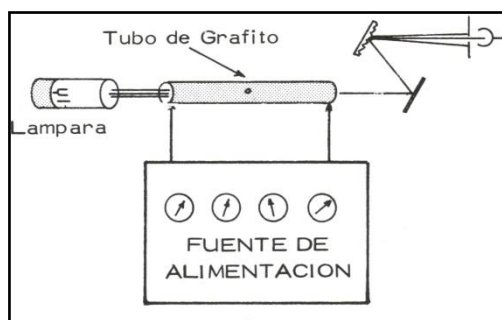


Figura 3. 11: Diagrama del forn de grafit (Ximénez, 1980).

3.2.3.2.3. Espectroscòpia de fluorescència

L'espectroscòpia de fluorescència atòmica de flama es basa en la mesura de l'energia radiant emesa pels àtoms d'una flama prèviament excitats per la radiació d'una font externa, tal i com s'observa a la Figura 3.12. La font més utilitzada en fluorescència atòmica és la làmpada de descàrrega sense elèctrodes.

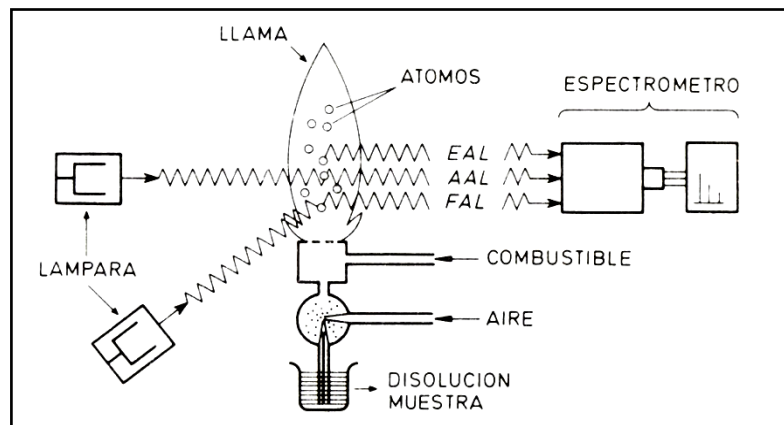


Figura 3. 12: Mètodes d'espectroscòpia atòmica. EAL=Emissió Atòmica de Flama. AAL=Absorció Atòmica de Flama. FAL=Fluorescència Atòmica de Flama. (Blanco et al., 1990).

3.2.3.3. Comparació de les tècniques

La ferrografia permet identificar els modes de fallada no detectats mitjançant l'espectroscòpia. A partir d'un ferrograma, és possible conèixer els tipus de desgast que es produeixen en el sistema de lubricació i els materials que es desgasten. Malgrat això, no és una solució completa per controlar l'estat dels mecanismes mitjançant l'anàlisi de lubricant, ja que proporciona poca informació sobre les partícules o els metalls dissolts finament a la mostra d'oli (González, 2001).

Comparada amb l'espectrometria, la ferrografia ofereix bons resultats qualitius sobre la morfologia de les partícules, la distribució segons la grandària, el mode de desgast i les característiques metal·lúrgiques, però li manca la capacitat quantitativa que té l'espectroscòpia. L'espectroscòpia mesura la concentració total de cada element. No obstant, aquesta tècnica només és vàlida per partícules inferiors a 5 µm degut a la dificultat de vaporitzar partícules grans (González, 2001).

La tècnica de fluorescència atòmica és adequada i útil per a la determinació quantitativa d'un nombre raonablement gran d'elements. No obstant, cal destacar que no ha tingut una gran aplicació degut a la gran eficàcia dels mètodes d'emissió atòmica i, en particular, d'absorció atòmica (Skoog i Leary, 1994).

Les fonts de plasma, arc i guspira presenten alguns avantatges respecte el mètode d'emissió de flama. Entre aquests cal realçar la menor interferència entre elements, que és una conseqüència directa de les temperatures més elevades en què treballen aquests mètodes més energètics. També és possible realitzar anàlisis multielements. Un altre punt a considerar, és que els intervals de linealitats són més grans. Per últim, a més a més dels elements que s'estudien per emissió atòmica de flama, permeten l'anàlisi de metalls refractaris.

Tot i aquests punts a favor, es poc probable que els mètodes d'emissió basats en fonts d'alta energia desplacin totalment a l'absorció atòmica de flama (Skoog i Leary, 1994).

De fet, els mètodes d'absorció atòmica i d'emissió atòmica són complementaris. Aquesta complementarietat es pot constatar analitzant la sensibilitat i els límits de detecció dels elements. A la Taula 3.7 es pot observar que quan els límits de detecció per absorció en flama són alts, per emissió en flama són baixos i viceversa. A la Taula 3.8 es classifiquen els elements en funció de la sensibilitat del mètode.

Element	AAS	AAS	AES	AES	AFS
	Flama	Electrotèrmica	Flama	ICP	Flama
Al	30	0,005	5	2	5
As	100	0,02	0,0005	40	100
Ca	1	0,02	0,1	0,02	0,001
Cd	1	0,0001	800	2	0,01
Cr	3	0,01	4	0,3	4
Cu	2	0,002	10	0,1	1
Fe	5	0,005	30	0,3	8
Hg	500	0,1	0,0004	1	20
Mg	0,1	0,00002	5	0,05	1
Mn	2	0,0002	5	0,06	2
Mo	30	0,005	100	0,2	60
Na	2	0,0002	0,1	0,2	-
Ni	5	0,02	20	0,4	3
Pb	10	0,002	100	2	10
Sn	20	0,1	300	30	50
V	20	0,1	10	0,2	70
Zn	2	0,00005	0,005	2	0,02

Taula 3. 6: Límits de detecció d'alguns elements en funció del mètode d'anàlisi (ng/mL).

AAS=Espectroscòpia d'Absorció Atòmica, AES=Espectroscòpia d'Emissió Atòmica

i AFS=Espectroscòpia de Fluorescència Atòmica (Skoog i Leary, 1994).

Major sensibilitat per emissió de flama	Sensibilitat aproximadament igual	Major sensibilitat per absorció de flama
Al, Ba, Ca, Eu, Ga, Ho, In, K, La, Li, Lu, Na; Nd, Pr, Rb, Re, Ru, Sm, Sr, Tb, Tl, Tm, W, Yb	Cr, Cu, Dy, Er, Gd, Ge, Mn, Mo, Nb, Pd, Rh, Sc, Ta, Ti, V, Y, Zr	Ag, As, Au, B, Be, Bi, Cd, Co, Fe, Hg, Ir, Mg, Ni, Pb, Pt, Sb, Se, Si, Sn, Te, Zn

Taula 3. 7: Classificació dels elements segons en quin mètode són més sensibles (Skoog i Leary, 1994).

A la Taula 3.9 s'exposen els principals avantatges i inconvenients dels mètodes espectroscòpics d'absorció i emissió atòmica de flama.

MÈTODE	AVANTATGES	INCONVENIENTS
FAAS	<ul style="list-style-type: none"> - La qualitat del monocromador no ha de ser tan alta. - Equip més simple i de preu raonable. - Precisió més elevada.. 	<ul style="list-style-type: none"> - Es requereix una làmpada per cada element.
FAES	<ul style="list-style-type: none"> - La flama actua com a font d'excitació i atomitzador. - La correcció de fons és més fàcil i més exacta. 	<ul style="list-style-type: none"> - Es requereix un major grau d'habilitat per part de l'operador.

Taula 3. 8: Taula comparativa entre els mètodes espectroscòpics d'absorció atòmica de flama (FAAS) i d'emissió atòmica de flama (FAES).

L'absorció atòmica és una de les tècniques espectroscòpiques més útils d'anàlisi inorgànic a causa de les seves propietats de sensibilitat, selectivitat, facilitat d'operació, precisió i versatilitat (Blanco et al., 1990).

4. ESPECTROSCÒPIA D'ABSORCIÓ ATÒMICA DE FLAMA

L'espectroscòpia d'absorció atòmica és una tècnica d'anàlisi instrumental capaç de detectar i determinar quantitativament la majoria d'elements de la taula periòdica (Ximénez, 1980).

La tècnica es basa en la mesura de la radiació absorbida pels àtoms lliures en el seu estat fonamental.

El principi bàsic de l'espectroscòpia d'absorció atòmica és pot expressar mitjançant les següents premisses (Varian, 1997):

- Tots els àtoms poden absorbir llum.
- Cada àtom absorbeix radiació a una longitud d'ona específica.
- La quantitat de radiació absorbida a aquesta longitud d'ona augmenta si el nombre d'àtoms de l'element a analitzar que es troben en el camí òptic també augmenta i és proporcional a la concentració dels àtoms absorbents.

4.1. Principi general

Es parteix d'una mostra que conté l'analit que es vol determinar en dissolució. S'introdueix la mostra a la flama, que li aporta l'energia necessària per atomitzar-la i aconseguir àtoms en estat fonamental. Tot seguit un feix de radiació electromagnètica característica de l'element que es vol analitzar incideix sobre els àtoms en estat fonamental. Degut a que la mostra absorbeix radiació, l'energia del feix disminueix. Aquesta pèrdua d'energia està relacionada amb la concentració de l'analit.

L'espectroscòpia d'absorció atòmica és un mètode comparatiu, per tant, és imprescindible un calibratge adequat. És necessari establir experimentalment una corba que relacioni el senyal

analític obtingut amb la concentració de l'element en la solució a analitzar. El procediment empíric es basa en construir una recta de calibrat d'absorbància en front a concentració a partir de solucions de concentració coneguda (patrons). Posteriorment, per referència a aquesta línia patró, es determinen les concentracions de les dissolucions desconegudes mesurant l'absorbància. L'absorbància és una mesura de la quantitat de llum absorbida pels àtoms i la Llei de Lambert-Beer permet relacionar aquesta absorbància amb la concentració de l'analit de la mostra. La quantitat de llum absorbida és proporcional a la concentració d'àtoms a l'atomitzador. L'absorció és la diferència entre la intensitat de radiació abans i després de travessar els àtoms en estat fonamental continguts a la flama (Observar Figura 4.1).

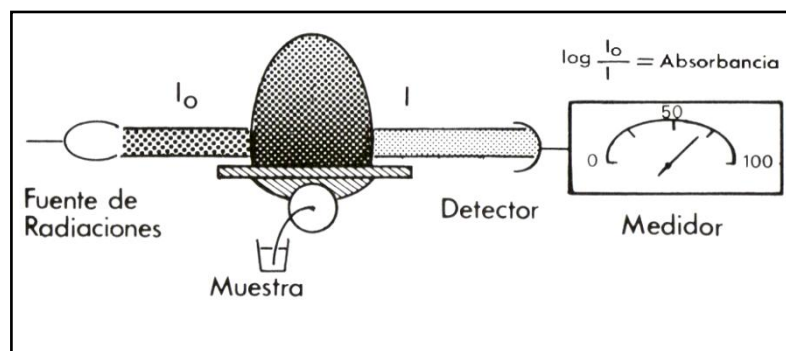


Figura 4. 1: Esquema del fenomen d'absorció (Ximénez, 1980).

Es pot definir l'absorbància (A) mitjançant l'equació 4.1 de Lambert-Beer (Varian, 1997):

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = a \cdot b \cdot c \quad (\text{Eq. 4.1})$$

On:

I_0 = Intensitat de radiació incident

I = Intensitat de radiació transmesa

a = absortivitat ($L \cdot g^{-1} \cdot cm^{-1}$)

b = longitud del camí òptic (cm)

c = concentració d'àtoms absorbents (g/L)

(Per a unes condicions donades, a i b són constants. El camí òptic, b , és diferent per cada tipus de cremador).

La relació entre la quantitat de radiació absorbida i la concentració de l'analit present a un estàndard conegut s'utilitza per determinar concentracions desconegudes mesurant la quantitat de llum que absorbeix la mostra.

4.2. Instrumentació

L'equip que s'utilitza per desenvolupar aquest projecte és l'espectrofotòmetre d'absorció atòmica de flama SpectrAA-55B de Varian. (Consultar les especificacions de l'equip a l'Annex A i la instal·lació de l'equip al laboratori a l'Annex I).

Un espectròmetre d'absorció atòmica consta de les següents parts (Ximénez, 1980), tal i com es mostra a la Figura 4.2:

- Sistema d'obtenció d'àtoms en estat fonamental.
- Sistema d'obtenció de la radiació característica de l'element.
- Sistema òptic.
- Sistema electrònic i de lectura.

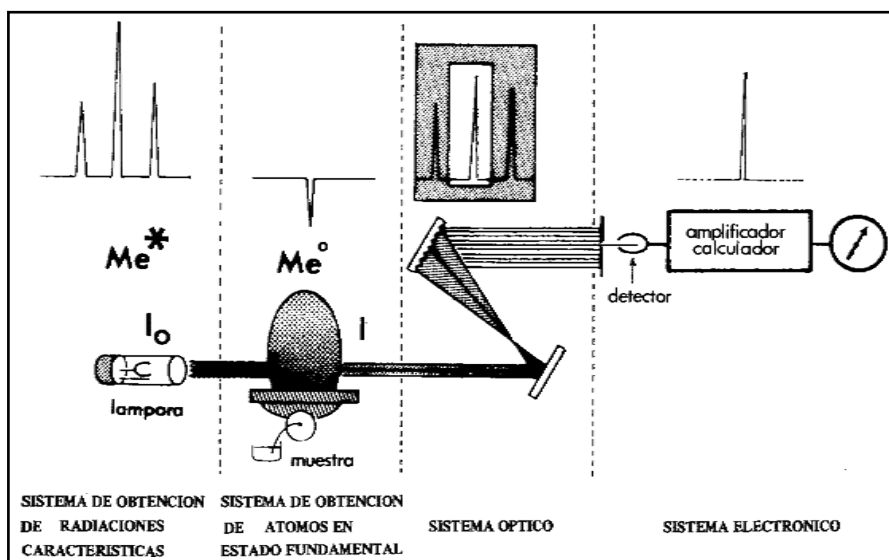


Figura 4. 2: Esquema de les parts principals d'un espectrofotòmetre d'absorció atòmica (Ximénez, 1982).

4.2.1. Sistema d'obtenció d'àtoms en estat fonamental

Els àtoms només poden absorbir radiació de la seva pròpia naturalesa si es troben en estat fonamental. Per aconseguir àtoms en estat fonamental cal subministrar a la mostra una quantitat d'energia, de forma ràpida i repetitiva, suficient per dissociar les molècules i trencar els seus enllaços. Aquest procés està constituït per dues fases (Blanco et al., 1990):

- La nebulització i el transport de l'analit fins la flama.
- L'atomització.

Partint d'una mostra en dissolució, aquesta és aspirada per efecte Venturi a través d'un tub capil·lar. Degut a l'alta velocitat del gas que circula a l'extrem del capil·lar es produeix la nebulització de la mostra, s'obté una dispersió molt fina de gotes de petita grandària. A continuació aquest aerosol es mescla amb l'oxidant i el comburent i és transportat cap a la flama. Durant aquesta etapa s'assegura mitjançant una bola d'impacte que les gotes que arriben a la flama són de la grandària adequada per tal que el subministrament d'energia sigui el més complet possible. Finalment a la flama es produeix l'atomització, els àtoms assoleixen l'estat fonamental.

A la Figura 4.3 es pot veure l'esquema dels processos que intervenen durant l'etapa d'obtenció d'àtoms en estat fonamental i els estats en què es troba la mostra a cada fase.

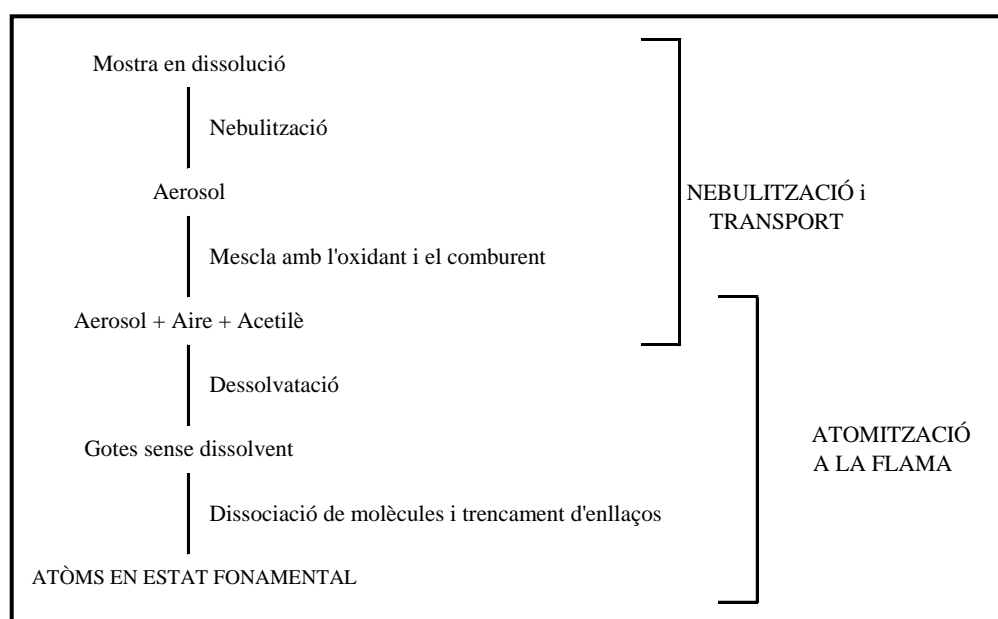


Figura 4. 3: Esquema dels processos d'obtenció d'àtoms en estat fonamental.

La precisió i l'exactitud dels mètodes atòmics depenen principalment de l'etapa d'atomització (Skoog i Leary, 1994). El procés d'atomització està limitat pels següents factors: el rendiment de la nebulització, la temperatura de la flama, i el temps de residència a la flama (Blanco et al., 1990).

Els mecanismes necessaris per obtenir els àtoms en estat fonamental (Ximénez, 1980) són els següents:

- Nebulitzador
- Cambra de premescla
- Cremador
- Flama

- **Nebulitzador**

El nebulitzador és el dispositiu que permet convertir la mostra en dissolució en un vapor format per gotes de petites dimensions per tal que es pugui mesclar perfectament amb l'oxidant i el combustible i que quan es produeixi la flama el subministrament d'energia sigui el més homogeni possible. Si la gota és massa gran, com que el temps de residència de la gota a la zona calenta de la flama és de mil·lèsimes de segon, és molt probable que no s'arribin a formar àtoms i s'originin falses absorbàncies.

El nebulitzador és el punt més crític d'un espectrofotòmetre d'absorció atòmica (Ximénez, 1982). Les condicions que ha de complir un nebulitzador ideal són (Todolí et al., 1996):

- Ha de ser capaç de generar un aerosol el més fi i reproduïble possible.
- Ha de permetre treballar en un ampli interval de condicions instrumentals.
- Ha de ser químicament inert i capaç de treballar amb dissolucions orgàniques i aquoses.
- No ha de ser propens a l'obturació.
- No ha de presentar efectes de memòria importants.
- Ha de ser robust i fàcil de d'utilitzar.

La generació d'un aerosol requereix l'aportació d'una determinada quantitat d'energia a la mostra en dissolució per tal de vèncer les forces de cohesió del líquid i fraccionar-lo en gotes. En funció de la procedència d'aquesta energia, els nebulitzadors utilitzats en espectroscòpia atòmica es poden classificar de la següent manera (Todolí et al., 1996):

- Nebulitzador pneumàtic. L'aerosol es genera com a conseqüència de la interacció entre un corrent líquid i un altre de gasós a alta velocitat.
- Nebulitzador tèrmic. El funcionament d'aquest nebulitzador consisteix en escalfar tèrmicament un corrent líquid i posteriorment, el vapor generat, pateix una expansió adiabàtica.
- Nebulitzador hidràulic. El principi de la nebulització és crear una vena líquida a alta velocitat sobre la qual es generen inestabilitats per la interacció amb el gas que l'envolta. L'aerosol es forma quan les inestabilitats aconseguen vèncer les forces de cohesió.
- Nebulitzador ultrasònic. L'aerosol es forma per efecte de la transferència d'energia acústica a la mostra líquida a través d'un transductor piezoelèctric.

- Nebulitzador electrostàtic. L'aerosol s'obté per efecte de la diferència de potencial entre un capil·lar metàl·lic per on circula la mostra i un elèctrode situat a l'interior de la cambra de premscla. El camp elèctric generat produeix una separació de càrregues i es desprenen gotes.
- Nebulitzador rotatori. L'aerosol es genera degut a l'elevada velocitat de gir del nebulitzador.

L'espectrofotòmetre SpectrAA-55B utilitza un nebulitzador pneumàtic, l'esquema del qual es pot observar a la Figura 4.4.

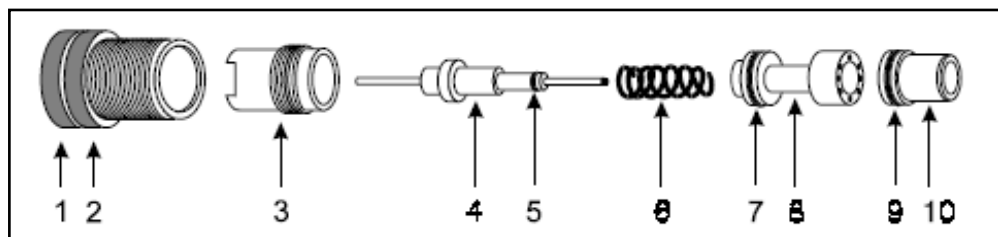


Figura 4. 4: Components del nebulitzador: 1-Didal, 2-Anell bloquejador, 3-Guia, 4-Suport del capil·lar, 5,7 i 9-Juntes, 6-Molla, 8-Guia del capil·lar, 10-Venturi (Varian, 2000).

Com s'ha comentat anteriorment, la mostra líquida és aspirada a través del tub capil·lar per efecte Venturi. Aquest efecte es crea quan el flux de gas oxidant, en aquest cas aire, circula a gran velocitat per un tub col·locat perpendicularment al capil·lar, de tal manera que es genera el buit i es produeix la succió de la mostra líquida a través del capil·lar. El líquid es converteix en gotes degut a l'alta velocitat que hi ha a l'extrem del capil·lar.

Els nebulitzadors pneumàtics són els més utilitzats en espectroscòpia atòmica degut a la seva senzillesa, pel que fa a la seva manipulació, i al baix cost. No obstant, aquest tipus de nebulitzadors plantegen alguns problemes (Todolí et al., 1996):

- Baixes eficiències de transport, degut a la grandària considerable de les gotes de l'aerosol que generen.
- Inestabilitats en la producció de l'aerosol degudes a variacions de cabal de mostra i canvis de densitat de les gotes degut a les turbulències del corrent de gas.

El cabal d'aspiració d'un nebulitzador pneumàtic ve donat per la llei de Poiseuille (Ximénez, 1980):

$$Q = \frac{\pi \times R^2 \times \Delta P}{8 \times \eta \times L} \quad (\text{Eq.4.2})$$

On:

Q = Cabal d'aspiració (m³/s)

R = Radi del capil·lar (m)

ΔP = Increment de pressió (Pa)

η = Viscositat dinàmica (Pa·s)

L = Longitud del capil·lar (m)

Segons l'Equació 4.2, el cabal d'aspiració depèn de la viscositat de la dissolució, així com de l'increment de pressió. Els factors crítics del nebulitzador, des del punt de vista instrumental, són la longitud i el diàmetre del capil·lar.

L'eficiència i el grau en que la solució aspirada forma petites gotes és molt important ja que la reproductibilitat i la sensibilitat d'aquesta tècnica depèn principalment del procés de nebulització.

- **Cambra de premescla**

Una vegada generat l'aerosol al nebulitzador, aquest passa a l'interior de la cambra de premescla. Aquest recinte consisteix en un cilindre buit de material inert en què en un dels seus extrems hi ha connectat el nebulitzador i a l'altre el cremador. La cambra de premescla de l'espectrofotòmetre SpectrAA-55B està fabricada amb polietilè d'alta densitat i està dissenyada tant per treballar en medi aquós com orgànic.

Les funcions principals de la cambra de premescla són la reducció de la grandària de les gotes d'aerosol i la mescla de l'aerosol amb els gasos de combustió.

A l'interior de la cambra de premescla es separa la fase en estat vapor de la fase en estat líquid. L'aerosol i l'oxidant es mesclen amb el combustible mentre que la part de la mostra que no s'ha nebulitzat i les gotes més grans que condensen són eliminades a través del drenatge.

La reducció de diàmetre de les gotes es porta a terme mitjançant superfícies d'impacte. L'espectrofotòmetre SpectrAA-55B utilitza una bola d'impacte de vidre, situada a l'interior de la cambra. La finalitat de la bola d'impacte és que les gotes procedents del nebulitzador xoquin contra ella i s'obtinguin gotes més petites per una millor transferència d'energia quan aquestes arribin a la flama. Aquest fraccionament en gotes més petites condueix també a un augment del senyal analític (Todolí et al., 1996).

A la Figura 4.5 es pot veure un esquema de la cambra de premescla.

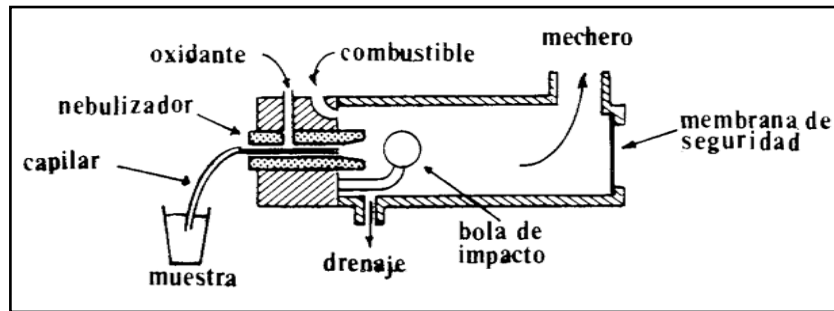


Figura 4. 5: Cambra de premescla (Ximénez, 1980).

Les característiques que ha de reunir una cambra de premescla són les següents (Todolí et al., 1996):

- Ha de transportar el màxim volum de dissolució compatible amb el bon funcionament de l'atomitzador.
- Ha de produir unes gotes que puguin ser completament atomitzades.
- Ha de ser resistent a les dissolucions agressives.
- Ha de presentar poc efecte de memòria.

- **Cremador**

El cremador és el dispositiu situat sobre la cambra de premescla i és per on surt la flama a alta temperatura per poder portar els àtoms a l'estat fonamental.

Existeixen diferents tipus de cremadors en funció de la flama amb què es treballa. A la Figura 4.6 es pot veure un cremador per aire/acetilè amb un camí òptic d'uns 10 cm (Ximénez, 1980).

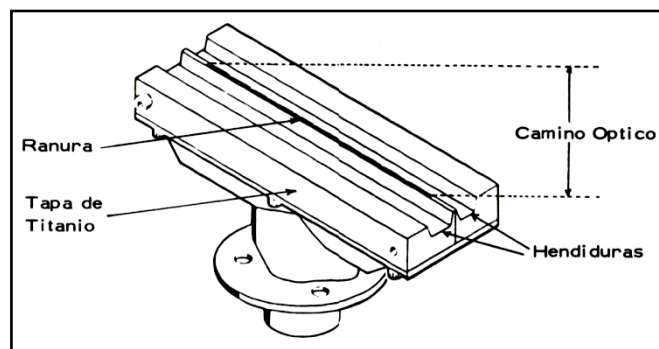


Figura 4. 6: Cremador estàndard (Ximénez, 1980).

- Flama

Les gotes formades al nebulitzador són arrossegades per el flux de gasos de la cambra de premescla i transportades fins a la flama. La flama és el medi mitjançant el qual s'aporta energia a la mostra i on es produeix l'atomització. En aquest punt hi ha dues etapes (Skoog i Leary, 1994), la primera és la dessolvatació on el dissolvent s'evapora i la segona és la formació d'un gas atòmic degut a la dissociació de les molècules i al trencament d'enllaços. La velocitat d'evaporació del dissolvent depèn de la temperatura de la flama, la velocitat de transferència de calor, la grandària de les gotes i les característiques del dissolvent.

A la Taula 4.1 es mostren els oxidants i combustibles més utilitzats en espectroscòpia de flama i les temperatures que assolixen.

Fuel	Oxidant	Flame temp. (°C)
H ₂	O ₂	2800
H ₂	Air	2100
H ₂	Ar	1600
Acetylene	O ₂	3000
Acetylene	Air	2200
Acetylene	N ₂ O	3000
Propane	O ₂	2800
Propane	Air	1900

Taula 4. 1: Combustibles, oxidants i temperatures de les flames en espectroscòpia atòmica (Robinson, 1996).

L'espectrofotòmetre SpectrAA-55 B utilitza la flama d'aire/acetilè que és la més utilitzada pels elements de fàcil atomització (Cu, Pb per exemple). Les interferències són negligibles i el tipus de la flama (oxidant, estequiomètrica o reductora) no és un factor crític (Varian, 1997).

La flama s'estructura en tres parts, com es mostra a la Figura 4.7: la zona interna o zona de combustió primària, la zona de reacció o regió entre cons i la zona externa o con extern. A la zona interna la flama és de color blau, la temperatura és relativament baixa i és on es volatilitza el dissolvent. La zona de reacció és la regió més calenta on té lloc la combustió completa i on s'arriba a l'equilibri termodinàmic. Aquí es produeix l'atomització i és on hi ha més població d'àtoms en estat fonamental. Per tant, és la part de la flama més utilitzada en espectroscòpia. La zona externa és la part més freda i és on es produeixen reaccions secundàries.

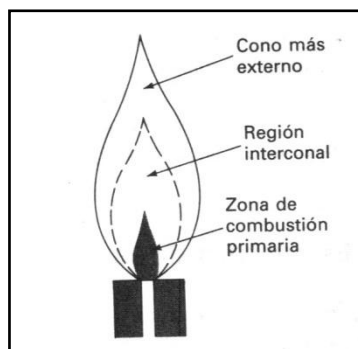


Figura 4. 7: Parts característiques de la flama (Skoog i Leary, 1994)

L'aspecte i la grandària relativa d'aquestes regions varia en funció de la relació combustible/oxidant i també segons el tipus de combustible i oxidant que s'utilitzi.

Els àtoms en estat fonamental es formen per descomposició tèrmica, però la vida d'aquests és en funció de la velocitat en què travessen les diferents zones de la flama, de la temperatura de la flama i de la complexitat del medi en què es troben (Ximénez, 1980). Si la temperatura de la flama és suficientment alta i s'excedeix l'estat energètic desitjat, part dels àtoms de l'element es troben en estat excitat i s'obté un valor d'absorbància més baix que l'esperat.

4.2.2. Sistema d'obtenció de la radiació característica de l'element

Es tracta d'un sistema capaç de generar radiacions de la mateixa longitud d'ona que les que absorbeix l'element que es vol analitzar.

Les propietats fonamentals que ha de complir una font de radiació ideal són les següents (Ximénez, 1980):

- La línia de ressonància s'ha de poder seleccionar amb tota precisió exactament a la longitud d'ona de l'element a determinar, sense que presenti línies pròximes.
- La intensitat ha de ser suficient a la longitud d'ona d'interès per tal que pugui ser detectada amb una bona relació senyal/soroll.
- L'estabilitat ha de ser suficient com per poder realitzar mesures sense fluctuacions considerables.

Existeixen dos tipus de fonts de radiació: fonts d'emissió contínua i fonts d'emissió discontinua. Les fonts de radiació contínua (deuteri, hidrogen, xenó, tungstè) presenten un espectre continu en el rang de l'ultraviolat fins el visible. No obstant, aquestes fonts requereixen monocromadors amb un alt poder de resolució. Quan es treballa amb fonts contínues es detecten senyals molt dèbils (Ximénez, 1980).

Les fonts de radiació discontinua (làmpades de càtode buit i làmpades de descàrrega sense elèctrodes) presenten un espectre continu en un interval determinat de longitud d'ona. Aquest tipus de fonts només emeten a una longitud d'ona molt concreta, essent nul·la l'emissió a la resta de l'espectre.

La font de radiació més corrent en absorció atòmica i la que utilitza l'espectrofotòmetre SpectrAA-55B és la làmpada de càtode buit. Aquestes fonts de radiació són estables, tenen un escalfament ràpid, són senzilles pel què fa a fabricació, tenen un espectre molt definit, la seva vida útil és llarga i el preu és raonable.

Les làmpades de càtode buit estan formades per un ànode, que consisteix en un fil de tungstè i un càtode cilíndric construït amb un filament del metall de l'element que es vol analitzar. L'ànode i el càtode es troben tancats hermèticament dins un cilindre de vidre en una atmosfera de gas noble (Argó o Neó) a una pressió entre 1 i 5 torr (Skoog i Leary, 1994). Aquest cilindre té una tapa de quars o pyrex, transparent a les longituds d'ona de l'ultraviolat i el visible, que és per on surten les radiacions generades (Observar Figura 4.8).

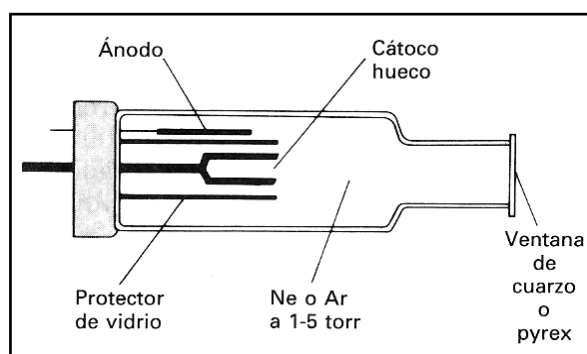


Figura 4. 8: Secció transversal d'una làmpada de càtode buit (Skoog i Leary, 1994).

El mecanisme de funcionament es descriu a continuació. S'aplica un potencial de l'ordre de 300V a una intensitat de corrent entre 5 i 20mA (Skoog i Leary, 1994) que produeix la ionització del gas i la migració d'aquests ions i electrons cap als elèctrodes. Els cations gasosos adquireixen suficient energia cinètica com per arrencar alguns dels àtoms metàl·lics de la superfície del càtode i produir un núvol atòmic. Una part d'aquests àtoms metàl·lics que han estat bombardejats pel gas es troben

en estat excitat. Quan passen d'aquest estat de major energia al seu estat fonamental, emeten radiació a la seva longitud d'ona característica, específica per a cada element. Part d'aquesta radiació emesa és absorbida pels àtoms en estat fonamental de la mostra a analitzar.

L'eficàcia de les làmpades de càtode buit depèn de la seva geometria i el potencial aplicat (Skoog i Leary, 1994). Els potencials elevats, i com a conseqüència els corrents alts, originen intensitats de radiació més grans. Aquest fet provoca un augment de la població d'àtoms no excitats en el càtode que són capaços d'absorbir radiació emesa pels àtoms excitats. Això representa una reducció d'emissió de radiació que arriba a la mostra.

Existeixen una gran varietat de fonts de càtode buit. També hi ha làmpades amb càtodes que estan construïts per una mescla de metalls, anomenades làmpades multielement, que permet l'anàlisi de més d'un element. L'inconvenient d'aquestes làmpades és que alguns elements presenten línies d'emissió molt pròximes i es poden generar interferències.

Les làmpades multielement presenten una sensibilitat d'un 10% inferior a les monoelements, la vida útil és la mateixa i el preu és més econòmic (Ximénez, 1980). És recomanable utilitzar-les en aquelles determinacions on la sensibilitat no sigui un factor important i quan es necessita un mètode ràpid i senzill.

4.2.3. Sistema òptic

El sistema òptic és el conjunt de components necessaris (monocromador, lents i miralls) per conduir les radiacions emeses per la làmpada a través del sistema d'obtenció d'àtoms en estat fonamental fins al detector.

L'espectrofotòmetre SpectrAA-55B utilitza un esquema òptic de doble feix, com mostra la Figura 4.9. La radiació emesa per la làmpada de càtode buit es divideix en dues meitats mitjançant un modulador rotatiu amb miralls (chopper). Aquest consisteix en una peça circular amb seccions alternades de miralls i parts buides. Aquest modulador gira, de manera que una meitat del feix que prové de la font passa alternativament pel forat i arriba a la flama. Mentre que l'altra xoca amb una secció de mirall i és reflectida, essent el feix de referència.

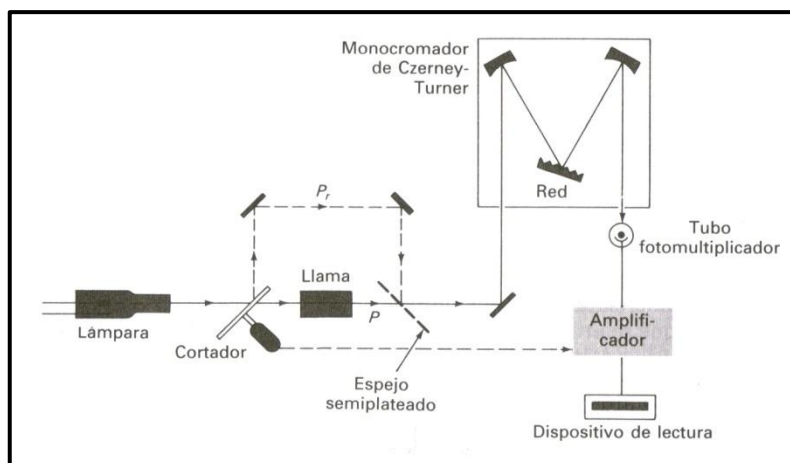


Figura 4. 9: Esquema d'un espectrofotòmetre de doble feix (Skoog i Leary, 1994).

Aquest dos feixos són recombinats en un mirall semi platejat (half-silvered mirror) i arriben a un monocromador Czerny-Turner (Observar Figura4.10).

La funció del monocromador és aïllar la longitud d'ona que interessa de les longituds d'ona que emet la làmpada. La diferència entre els dos feixos és la quantitat de radiació absorbida a la flama.

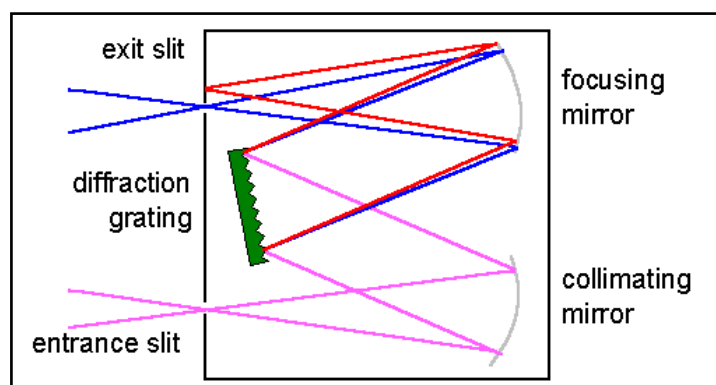


Figura 4. 10: Esquema del monocromador Czerny-Turner (Brian, M., 1996).

El feix de radiació que ha travessat la flama és dirigit a l'esclatxa d'entrada del monocromador. És necessari que l'esclatxa sigui el més estreta possible amb l'objectiu de reduir la quantitat de radiació emesa que arriba al detector. Seguidament aquest feix és enviat a un mirall corbat que el reflecta cap a la xarxa de difracció. La radiació es dispersa i és col·lectada per un altre mirall que la reflecta cap a l'esclatxa de sortida, obtenint així la longitud d'ona desitjada.

El feix de referència no passa a través de la flama i per tant, no existeix una correcció per la pèrdua de potència radiant deguda a l'absorció o dispersió de la radiació per la pròpia flama o per

molècules i radicals lliures. Un mètode per corregir aquestes pèrdues és la utilització de la làmpada de deuteri. Les làmpades de deuteri són fonts de radiació contínua. Quan les radiacions específiques de la làmpada de càtode buit travessen el sistema d'obtenció d'àtoms en estat fonamental es produeix una doble absorció, per una part la deguda a l'element que es vol analitzar (absorció específica) i per l'altra, l'absorció de fons. Quan s'activa la làmpada de deuteri, les radiacions que emet són absorbides per molècules, radicals lliures, la flama, però no pels àtoms en estat fonamental. El sistema electrònic resta aquesta absorció de fons de l'absorció de la làmpada de l'element. La diferència de les dues lectures és l'absorció específica de l'element. A la Figura 4.11 es mostra un esquema de sistema òptic amb correcció de fons. La correcció de fons amb la làmpada de deuteri es pot utilitzar per analitzar elements que presenten els màxims d'absorció per sota de 300 nm.

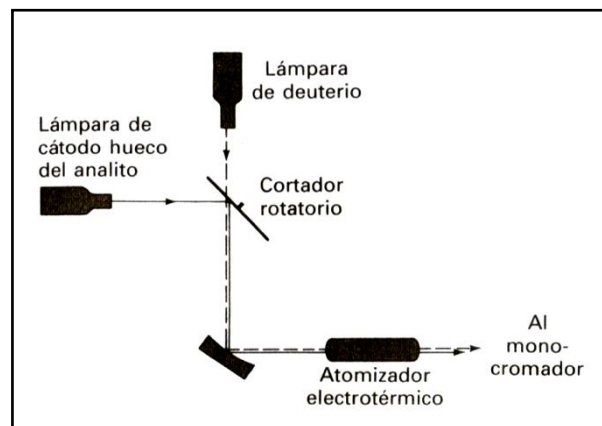


Figura 4. 11: Esquema d'un sistema òptic amb correcció de fons mitjançant la làmpada de deuteri (Skoog i Leary, 1994).

4.2.4. Sistema electrònic i de lectura

Una vegada s'ha produït l'absorció, les radiacions són conduïdes a través del sistema òptic fins al detector de fotons. La funció del detector és convertir l'energia de la longitud d'ona seleccionada en un corrent elèctric. Existeixen diferents tipus de detectors de fotons (Skoog i Leary, 1994):

- Cèl·lules fotovoltaïques. L'energia radiant genera un corrent en la interfase entre una capa semiconductora i un metall.

- Fototubs. La radiació causa l'emissió d'electrons a partir d'una superfície sòlida fotosensible.
- Tubs fotomultiplicadors. Aquests tenen una superfície fotoemissora i varies superfícies addicionals que emeten una cascada d'electrons quan els arriba els electrons procedents de l'àrea fotosensible.
- Detectores de fotoconductivitat. L'absorció de la radiació per un semiconductor produeix electrons i forats, donant lloc a un augment de la conductivitat.
- Fotodíodes de silici. Els fotons augmenten la conductància a través d'una unió pn de polarització inversa.

L'espectrofotòmetre SpectrAA-55B utilitza un tub fotomultiplicador com a detector. El tub fotomultiplicador consisteix en un càtode semicilíndric fotosensible, una sèrie de díodes i un ànode de filament tancats hermèticament dins un recipient transparent on s'ha fet el buit (Observar Figura 4.12).

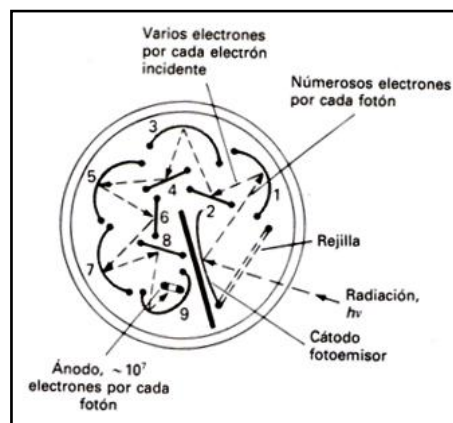


Figura 4. 12: Tub fotomultiplicador (Skoog i Leary, 1994).

La superfície còncava de l'elèctrode està formada per una capa de material fotoemissor que al ser irradiada tendeix a emetre electrons. Aquests electrons són accelerats cap a una sèrie d'elèctrodes addicionals anomenats díodes. A cada díode es generen electrons addicionals. És a dir, s'amplifica la senyal que finalment és recollida a l'ànode on és mesurada (Observar Figura 4.13).

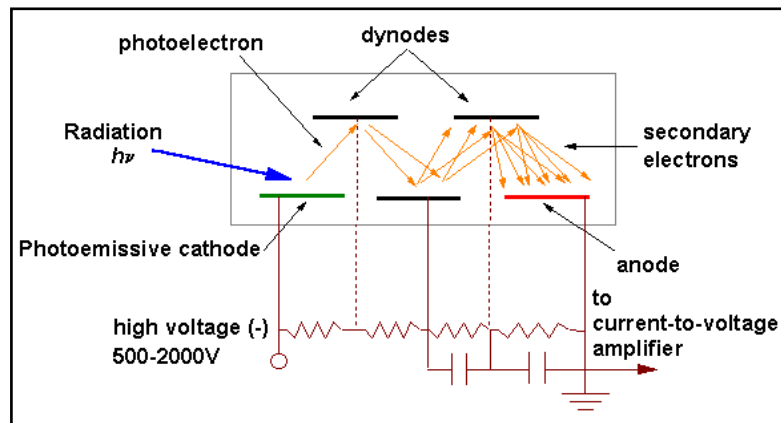


Figura 4. 13: Esquema del funcionament del tub fotomultiplicador (Brian M., 1996).

Els tubs fotomultiplicadors són molt sensibles a les radiacions ultraviolada i visible, a més a més, tenen temps de resposta extremadament ràpids (Skoog i Leary, 1994).

El dispositiu de lectura és un transductor que converteix un senyal processat en un senyal que pot ser entès per un observador. En aquest cas, la sortida és digital.

5. ESTUDI DE LES CONDICIONS ÒPTIMES D'ANÀLISI

Per tal de posar a punt l'equip d'espectroscòpia d'absorció atòmica de flama, cal definir el procediment d'anàlisi i determinar com processar les mostres i els patrons.

Per a poder identificar i quantificar les partícules de desgast presents en l'oli lubricant usat al laboratori de lubricants i combustibles cal realitzar una sèrie d'estudis i proves per determinar les condicions òptimes d'anàlisi. Aquests assajos es basen en estudiar la resposta dels dissolvents davant l'absorbència de l'analit i la concentració d'aquest i analitzar el comportament de la dissolució i la viscositat de les mostres i patrons.

En aquest Capítol s'estudia quin és el dissolvent orgànic més adient per aquest tipus d'anàlisis, com s'han de preparar les mostres i els patrons per a aconseguir una determinació dels metalls òptima i finalment es validen els resultats obtinguts al laboratori contrastant-los amb els resultats del laboratori extern

5.1. Selecció del dissolvent orgànic

En espectroscòpia atòmica les mostres en dissolució es solen introduir a la zona de mesura en forma d'aerosol.

Les funcions de l'aerosol són:

- Permetre la introducció de la mostra, inicialment en fase líquida, a la flama a alta temperatura.
- Assegurar una distribució de grandària de gotes petita per tal que es produeixi una ràpida evaporació del dissolvent.

L'aerosol es genera al nebulitzador. A continuació, a la cambra de premescla, es produeix el drenatge de les gotes més grans. Finalment, la fracció de gotes més fines és transportada a la flama on s'evapora totalment el dissolvent i es produeix l'atomització. Aquest és el procés d'obtenció d'àtoms en estat fonamental, descrit a Capítol 4, i és el més crític en espectroscòpia atòmica de flama i el que limita la precisió del mètode. Per optimitzar aquest procés s'actua sobre el dissolvent emprat en les dissolucions de les mostres i els patrons.

Normalment, la introducció de les mostres es realitza a partir de dissolucions aquoses. No obstant, per efectuar la determinació de metalls en olis (i en combustibles) calen dissolvents orgànics.

L'ús de dissolvents orgànics respecte els aquosos presenta els següents avantatges:

- Augment de la sensibilitat (Todolí et al., 1996).
- Increment del senyal analític (Todolí et al., 1996). Quan la viscositat del dissolvent és baixa, la velocitat d'aspiració de la mostra és més gran i, per tant, s'incrementa el senyal analític.
- Generació d'aerosols més fins (Todolí et al., 1996). La volatilitat relativa dels dissolvents orgànics és superior a la de l'aigua. Aquest fet comporta una major reducció de la mida de la gota perquè es perd una fracció de massa líquida més gran durant l'atomització.
- Reducció més ràpida del diàmetre de gota (Todolí et al., 1996). L'evaporació més ràpida del dissolvent origina gotes de menor grandària més ràpidament.
- Disminució de la relació combustible/oxidant (Skoog i Leary, 1994). La relació aire/acetilè és menor per compensar la presència de substància orgànica de la mostra.

Per altra banda, també cal citar els inconvenients o complicacions que presenta la utilització de dissolvents orgànics com ara:

- Canvis de temperatura, composició i geometria de la flama (Todolí et al., 1996).
- Ampli rang de densitats.
- Diferents viscositats.
- Punts d'inflamació baixos.
- Generació de fums irritants i nocius.

Les propietats físiques del dissolvent emprat tenen efectes sobre les característiques de l'aerosol, el transport i el senyal analític (Todolí et al., 1996). És important conèixer aquestes repercussions per tal d'escollir el dissolvent més adient. A continuació s'exposen aquestes efectes:

- Efecte de les propietats físiques sobre el cabal d'aspiració de la mostra.

Quan es treballa amb un nebulitzador pneumàtic en condicions d'aspiració lliure, el cabal d'aspiració depèn de la viscositat de la dissolució utilitzada. En general, el cabal és més gran quan la viscositat del dissolvent és més baixa.

- Efecte de les propietats físiques sobre les característiques de l'aerosol.

La grandària mitjana de les gotes de l'aerosol disminueix a mesura que la viscositat també disminueix. Interessa que les gotes siguin petites perquè així s'assegura una homogeneïtzació més gran quan es mesclen amb l'oxidant i el comburent.

La reducció de la grandària de les gotes també és superior quan major és la volatilitat relativa del dissolvent.

- Efecte de les propietats físiques sobre el transport de l'aerosol fins a la flama.

El transport, tant de dissolvent com d'analit a la flama, és superior si la densitat del dissolvent és més baixa.

- Efecte de les propietats físiques sobre el senyal analític.

Existeix una relació aproximadament lineal entre l'absorbància i el nombre d'àtoms de carboni del dissolvent, al disminuir el nombre d'àtoms de carboni, augmenta l'absorbància.

La Taula 5.1 relaciona les exigències per assolir un procés òptim en espectroscòpia atòmica de flama amb les propietats que ha de tenir el dissolvent per aconseguir-ho:

REQUERIMENTS DEL MÈTODE	PROPIETATS DEL DISSOLVENT
Grandària petita de les gotes de l'aerosol	Viscositat baixa Volatilitat relativa alta
Transport alt d'aerosol	Densitat baixa
Senyal analític alt	Baix nombre d'àtoms de carboni

Taula 5. 1: Relació entre els requeriments en Espectroscòpia Atòmica de Flama per obtenir uns resultats òptims i les propietats físiques necessàries del dissolvent.

Els dissolvents orgànics més utilitzats en espectroscòpia d'absorció atòmica són les cetones (metil isobutil cetona, dimetil isobutil cetona) i els hidrocarburs (querosè, 'white-spirit', xilè) (Moffett, 1991).

En aquest Projecte s'estudien la metil isobutil cetona (MIBK), l'heptà i el xilè,

5.1.1. Propietats dels dissolvents

A la Taula 5.2 s'exposen les propietats físiques i químiques dels tres dissolvents que s'estudien: la MIBK, l'heptà i el xilè.

PROPIETATS	MIBK C ₆ H ₁₂ O	HEPTÀ C ₇ H ₁₆	XILÈ C ₈ H ₁₀
Pes molecular (g/mol)	100,16	100,21	106,17
Punt d'inflamació (°C)	14	-4	29
Temperatura d'autoignició (°C)	460	220	465
Pressió de vapor a 20°C (hPa)	20	48	80
Densitat (g/cm ³)	0,801	0,684	0,865
Viscositat cinemàtica a 19°C (cSt) * ¹	0,77	0,76	0,77
Volatilitat relativa (adimensional) * ²	0,482	1,36	0,189

Taula 5. 2: Taula de les propietats físiques i químiques de la MIBK, l'heptà i el xilè (Panreac, 2008).
(*¹)Propietat mesurada. (*²)Propietat calculada.

La viscositat cinemàtica dels dissolvents orgànics s'ha mesurat experimentalment mitjançant viscosímetres Canon-Fenske (Consultar Annex D). Es poden verificar els resultats d'aquest anàlisi mitjançant la fórmula empírica de la viscositat dinàmica (Equació 5.1).

$$\text{Log}(\eta) = (\text{VISB}) \times \left[\left(\frac{1}{T} \right) - \left(\frac{1}{\text{VISTO}} \right) \right] \quad (\text{Eq. 5.1})$$

On:

η = Viscositat dinàmica (Kg/m·s). Per obtenir la viscositat cinemàtica (ν) s'aplica la relació $\nu = \eta / \rho$.

T = Temperatura (K)

VISB i VISTO = Valors de la Taula 5.3.

$\text{Log}(\eta) = (\text{VISB}) * [(1/T) - (1/\text{VISTO})]$ $v = \eta / \rho$	MIBK	HEPTÀ	XILÈ
VISB	463,65	436,73	453,42
VISTO	259,03	232,53	257,18
η a 19°C (Kg/m·s)	0,62	0,41	0,62
v a 19°C (cSt)	0,77	0,61	0,71

Taula 5. 3: Viscositat cinemàtica dels dissolvents
(VISB i VISTO són dades del manual del laboratori).

S'observa que en la mesura experimental de la viscositat de l'heptà es produeix un error important. Es consideren els valor de viscositat de la Taula 5.3.

La volatilitat relativa s'ha calculat emprant l'Equació 5.2 (Todolí et al., 1996):

$$\alpha = \frac{(P_i^0 \times M_i \times \rho_m)}{(P_m^0 \times M_m \times \rho_i)} \quad (\text{Eq.5.2})$$

On:

P^0 = Pressió de vapor (hPa)

M = Pes molecular (g/mol)

ρ = Densitat (g/cm³)

i = Referència al dissolvent considerat

m = Referència al metanol

(Dades metanol: $P^0 = 128$ hPa, $M = 32.04$ g/mol i $\rho = 0.791$ g/cm³)

Pel que fa a les propietats físiques el millor dissolvent és l'heptà. És el que té la viscositat més baixa i la volatilitat relativa més elevada i, per tant, afavoreix que les gotes de l'aerosol siguin petites. A més a més, té la densitat més baixa, que és favorable pel transport de l'analit fins a la flama. No obstant, pel què fa a senyal analític, que augmenta si la molècula de dissolvent té menys àtoms de carboni, l'heptà és millor que el xilè però, no ho és tant com la MIBK.

Tots tres dissolvent són fàcilment inflamables, nocius per inhalació i en contacte amb la pell i tenen efectes sistèmics similars. El que té el límit d'exposició ambiental diària més alt és l'heptà, com es

pot comprovar a la Taula 5.4. Per tant, en quant a seguretat, el dissolvent més apropiat, entre aquests tres, és l'heptà (Observar Annex I, I.2, Fulls de seguretat dels reactius).

ASPECTES SOBRE SEGURETAT	MIBK	HEPTÀ	XILÈ
Límits d'exposició VLA-ED (ppm)	20	500	50
Informació toxicològica	<p>Contacte amb la pell: irritacions.</p> <p>Contacte ocular: irritacions.</p> <p>Ingestió: trastorns gastrointestinals.</p> <p>Mal de cap, embriaguesa, nàusees, narcosis.</p>	<p>Contacte amb la pell: irritacions.</p> <p>Ingestió i inhalació: Irritacions de les mucoses, narcosis.</p> <p>Mal de cap, vertigen, pèrdua del coneixement, paràlisis respiratòria.</p>	<p>Contacte amb la pell: irritacions.</p> <p>Contacte ocular: irritacions.</p> <p>Inhalació de vapores: Irritacions en vies respiratòries.</p> <p>Mal de cap, somnolència, marejos, eufòria, ansietat, espasmes, narcosis.</p>

Taula 5. 4: Valor Límit Ambiental d'Exposició Diària (VLA-ED) i informació toxicològica dels dissolvents (Panreac, 2008).

5.1.2. Senyal analític

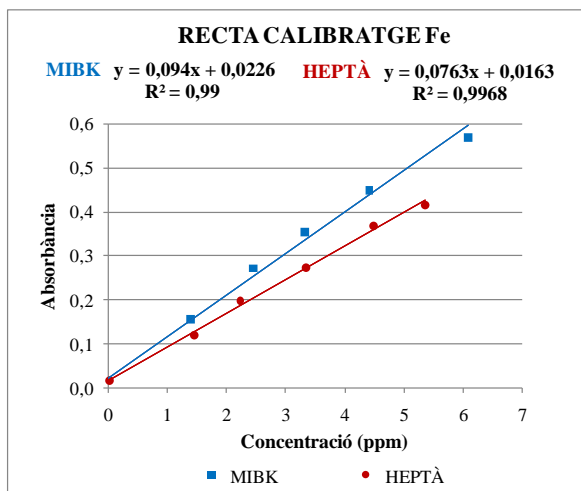
Per verificar si, analíticament, l'heptà és el dissolvent adequat, s'efectuen proves experimentals amb l'espectrofotòmetre per determinar amb quin dissolvent s'obté un senyal analític més alt, és a dir, més absorbància, i amb quin és comet menys error de mesura de concentració.

- Absorbància

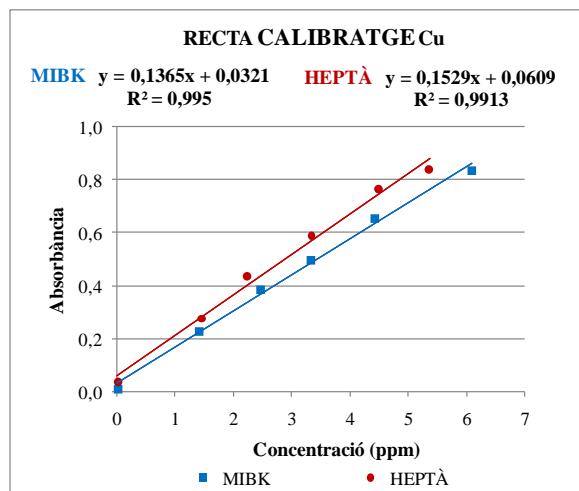
S'han preparat patrons de ferro i coure entre 1 i 6 ppm de concentració, tant amb MIBK com amb heptà, i s'ha mesurat l'absorbància (Observar Annex E, E.4, Data anàlisi 17/10/08 i 12/11/08).

Com ja s'ha comentat, el senyal analític augmenta si la molècula de dissolvent té menys àtoms de carboni. En aquest cas, l'absorbància dels patrons dissolts en MIBK hauria de ser més alta perquè la molècula d'aquest dissolvent té menys àtoms de carboni que la d'heptà. Al Gràfic 5.1 s'observa clarament que els valors d'absorbància són més alts quan s'utilitza MIBK.

En canvi, en l'anàlisi del coure, l'absorbància és major quan s'utilitza heptà com a dissolvent, com es pot apreciar al Gràfic 5.2.



Gràfic 5. 1: Recta de calibratge per l'anàlisi del ferro (Fe) utilitzant com a dissolvent MIBK i heptà.



Gràfic 5. 2: Recta de calibratge per l'anàlisi del coure (Cu) utilitzant com a dissolvent MIBK i heptà.

- Concentració

Per comprovar que els resultats que s'obtenen són vàlids, es realitzen mesures de mostres de concentració coneguda.

Es parteix d'un patró multielement de 37 ppm i es fan diferents dilucions amb MIBK per obtenir diferents mostres en un rang de concentracions entre 0 i 9 ppm. El calibratge es duu a terme amb patrons multielement de 0-6 ppm, les absorbàncies del qual es mostren a la Taula 5.5 (Observar Annex E, E.4, Data anàlisi 17/10/08).

DISSOLVENT: MIBK		
Concentració (ppm)	Absorbància Fe	Absorbància Cu
0,00	-0,002	0,008
1,39	0,156	0,226
2,46	0,272	0,385
3,32	0,354	0,497
4,41	0,448	0,653
6,09	0,569	0,835

Taula 5. 5: Concentració i absorbàncies de Fe i Cu dels patrons dissolts en MIBK (Nº patró 64-68).

Els resultats de l'anàlisi són els que es mostren a la Taula 5.6:

Concentració mostra ^(*) (ppm)	Fe			Cu		
	Absorbància	Lectura equip (ppm)	Error (%)	Absorbància	Lectura equip (ppm)	Error (%)
0,48	0,052	0,47	3,01	0,076	0,44	9,20
0,85	0,093	0,83	2,48	0,134	0,80	6,01
1,56	0,165	1,47	5,88	0,243	1,51	3,32
2,24	0,226	2,03	9,22	0,309	1,95	12,80
3,35	0,313	2,88	13,94	0,463	3,02	9,75
3,48	0,316	2,91	16,34	0,474	3,10	10,87
5,43	0,421	4,06	25,24	0,624	4,23	22,11
7,04	0,468	4,65	33,95	0,700	4,85	31,11
7,93	0,478	4,78	39,76	0,716	5,00	36,98
8,53	0,461	4,55	46,65	0,717	5,01	41,26

Taula 5. 6: Valors d'absorbància i concentració de Fe i Cu (dilucions amb MIBK) i error de les lectures.

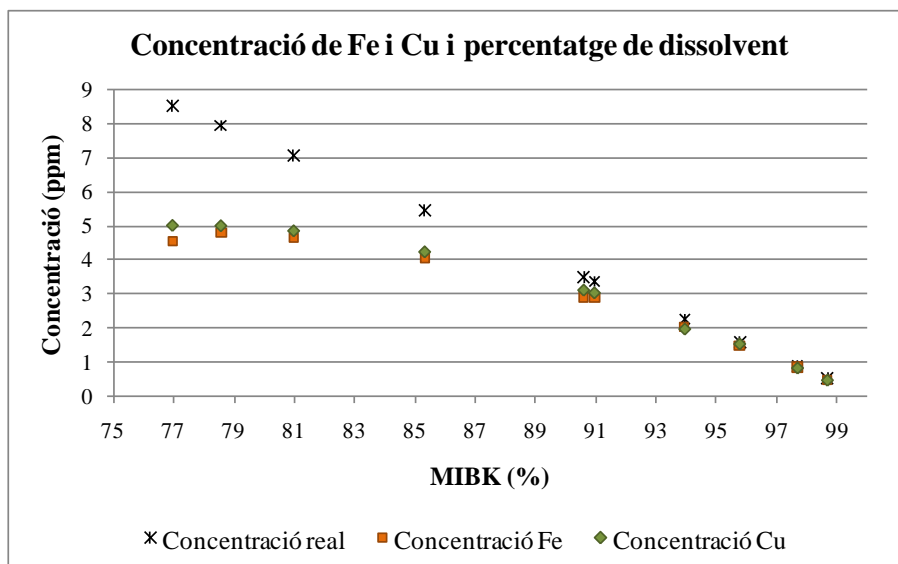
(*) Mostra de concentració coneguda. (Nº Mostra 69-78).

La lectura de concentració de les dues primeres mostres que realitza l'espectrofotòmetre és excel·lent per concentració de Fe i molt bona per la de Cu. No obstant, els valors d'absorbància d'aquestes mostres són molt baixos respecte els dels patrons.

Es poden donar per vàlids els valors de la tercera i la quarta mostra. En aquest cas, que no s'aplica cap factor de dilució a la lectura de concentració, també es pot acceptar la cinquena mostra. Les absorbàncies d'aquestes mostres es troben al rang central de la recta de calibratge i l'error màxim que es comet és inferior a 0,5 ppm.

A partir de la cinquena mostra les concentracions difereixen molt del valor real, la concentració obtinguda es troba per sota de l'esperada. Fins i tot, les tres últimes mostres que tenen una concentració superior a la del patró més concentrat, donen valors molt per sota dels reals. En aquest cas, caldria esperar una lectura fora d'escala. No obstant, donen menys absorbància i com a conseqüència, les lectures de concentració són inferiors.

Al Gràfic 5.3 es pot apreciar que aquesta diferència de concentració respecte la concentració real està relacionada amb la quantitat de dissolvent que té la mostra. S'observa que si s'utilitza un percentatge entre el 94% i el 99% de dissolvent, la concentració, tant de Fe com de Cu, és pràcticament igual a la real. No obstant, per valors inferiors al 94% de dissolvent, la diferència entre el valor mesurat i el real és cada vegada més gran, i més important en el cas del Fe.



Gràfic 5. 3: Concentració de Fe i Cu de les mostres de concentració coneguda respecte el percentatge de dissolvent MIBK emprat per diluir-les.

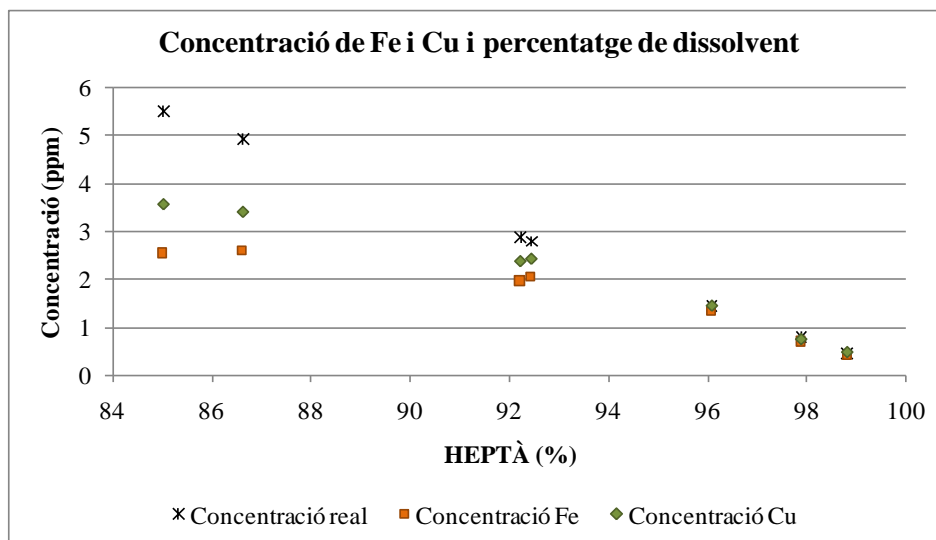
A la Taula 5.7 es mostren els resultats obtinguts realitzant el mateix experiment utilitzant heptà com a dissolvent (Observar Annex E, E.4, Data anàlisi 12/11/08).

Concentració mostra ^(*) (ppm)	Fe			Cu		
	Absorbància	Lectura equip (ppm)	Error (%)	Absorbància	Lectura equip (ppm)	Error (%)
0,44	0,044	0,42	3,73	0,114	0,47	7,73
0,78	0,066	0,70	10,02	0,162	0,74	4,88
1,44	0,114	1,32	8,35	0,285	1,44	0,02
2,78	0,173	2,04	26,62	0,454	2,42	12,95
2,86	0,167	1,96	31,51	0,445	2,37	17,19
4,92	0,217	2,58	47,56	0,607	3,40	30,90
5,51	0,213	2,53	54,08	0,630	3,56	35,39

Taula 5. 7: Valors d'absorbància i concentració de Fe i Cu de les mostres (dilucions amb heptà) i error de les lectures. (*) Mostra de concentració coneguda. (Nº Mostra 123-129).

Les tres primeres mostres donen bons resultats de concentració. A partir d'aquí l'error de les següents mesures és molt gran, fins i tot superior als de les mesures fetes amb MIBK.

El comportament dels dos dissolvents (heptà i MIBK) per dissolucions amb un contingut de dissolvent inferior al 94% és el mateix, en cap cas s'obtenen resultats fiables (observar Gràfic 5.4).



Gràfic 5. 4: Concentració de Fe i Cu de les mostres de concentració coneguda respecte el percentatge de dissolvent heptà emprat per diluir-les.

La diferència del valor d'aquestes mesures respecte el real és degut a la diferència de viscositat existent entre les mostres i els patrons. Ja s'ha dit que la viscositat afecta al cabal d'aspiració. Si les mostres i els patrons tenen diferents viscositats, el cabal d'aspiració serà diferent i en conseqüència la quantitat de mostra que arribarà a la flama també serà diferent, per tant, el valor de concentració serà erroni.

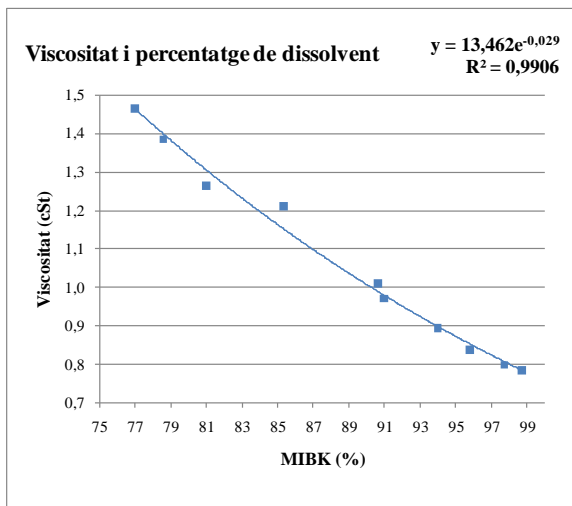
5.1.3. Estudi de la viscositat

Les mostres d'oli són molt viscoses per aspirar-les directament sense dilució, per aquesta raó es dilueixen en dissolvents orgànics. No obstant, la viscositat de les mostres, així com la dels patrons per al calibratge, ha de ser idèntica (Ximénez, 1980).

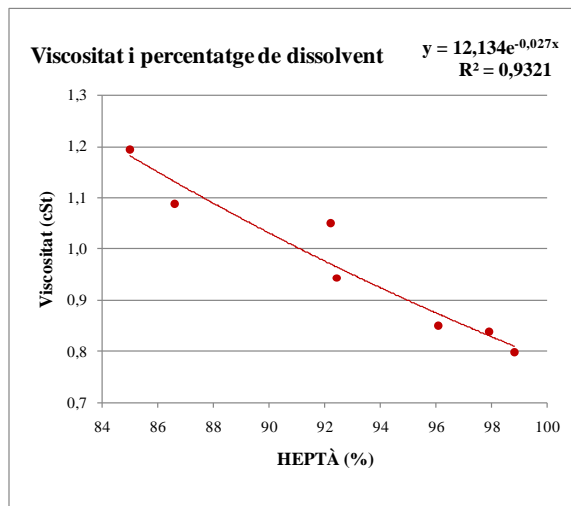
Per establir quina dilució s'ha de fer de les mostres, cal estudiar la relació entre el factor de dilució i la viscositat.

Al Gràfic 5.5 es representa la viscositat de les anteriors mostres dissoltes en MIBK i al Gràfic 5.6, les viscositats de les mostres dissoltes en heptà. La mesura de la viscositat de les mostres dissoltes en MIBK s'ha realitzat a 19°C, mentre que la temperatura d'anàlisi de les mostres dissoltes en

heptà era de 14°C (observar Annex D, D.2, Viscositats dels patrons N° 64-68 i 118-122 i Viscositats de les mostres N° 69-78 i 123-129). Per una mateixa temperatura, la viscositat de les mostres en MIBK és més elevada.



Gràfic 5. 5: Viscositat de les mostres dissoltes en MIBK.



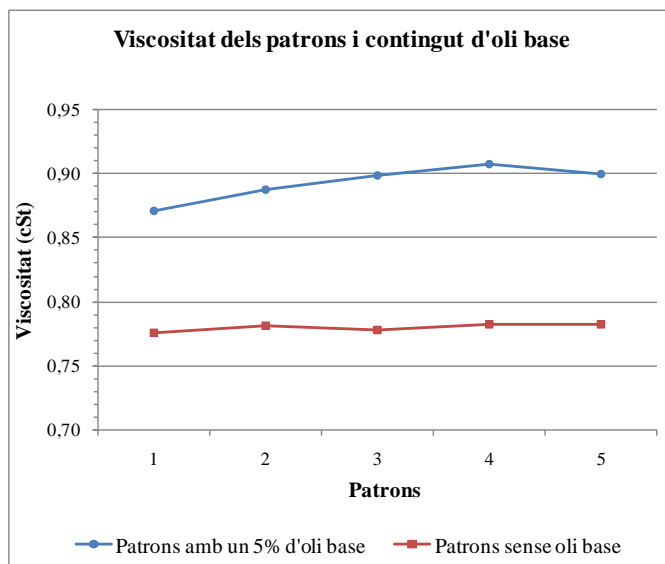
Gràfic 5. 6: Viscositat de les mostres dissoltes en heptà.

De totes maneres, la viscositat de les mostres s’ha de comparar amb la viscositats dels patrons respectius.

La viscositat dels patrons amb MIBK és de 0,78 cSt. Només hi ha dues mostres, entre les analitzades, que tenen aquesta mateixa viscositat o molt propera. La viscositat dels patrons amb heptà és de 0,82 cSt i només hi ha tres mostres amb una viscositat pròxima a aquest valor.

Cal, doncs, incrementar la viscositat dels patrons per tal d’aproximar-la a la viscositat de les mostres. Això es pot aconseguir afegint oli base al patrons.

S’han preparat nous patrons amb MIBK afegint oli base. El Gràfic 5.7 mostra les viscositats dels patrons preparats només amb MIBK i dels patrons preparats amb MIBK i un 5% d’oli base. (Observar Annex D, D.2, Viscositats dels patrons N° 64-68 i 80-84). Amb un 5% d’oli base s’ha incrementat la viscositat dels patrons de 0,78 cSt fins a 0,90 cSt.



Gràfic 5. 7: Viscositat dels patrons d'1 a 6 ppm de concentració preparats amb MIBK sense oli base i amb un contingut del 5% d'oli base.

Partint del mateix patró multielement de 37 ppm es preparen noves dilucions amb MIBK entre 0 i 9 ppm i s'analitzen fent el calibratge amb patrons que contenen un 5% d'oli base, les absorbàncies del qual es mostren a la Taula 5.8 (Observar Annex E, E.4, Data anàlisi 22/10/08).

DISSOLVENT: MIBK		
Concentració (ppm)	Absorbància Fe	Absorbància Cu
0,00	-0,002	0,010
1,14	0,125	0,201
2,24	0,223	0,349
3,21	0,295	0,458
4,17	0,381	0,587
5,18	0,452	0,704

Taula 5. 8: Concentració i absorbàncies de Fe i Cu dels patrons amb MIBK i un 5% d'oli base.

D'entrada s'observa que les absorbàncies han disminuït respecte les dels patrons sense oli base. Això és degut a que entra menys quantitat de mostra durant l'anàlisi.

Els resultats de concentració de les noves mostres són els que es mostren a la Taula 5.9.

Concentració mostra ^(*) (ppm)	Fe			Cu		
	Absorbància	Lectura equip (ppm)	Error (%)	Absorbància	Lectura equip (ppm)	Error (%)
0,55	0,057	0,52	6,11	0,096	0,49	11,53
0,80	0,087	0,79	1,86	0,138	0,74	8,07
1,46	0,149	1,37	6,21	0,225	1,29	11,68
2,27	0,215	2,04	10,17	0,325	1,96	13,69
2,93	0,277	2,71	7,66	0,421	2,65	9,70
3,80	0,329	3,33	12,38	0,509	3,32	12,64
5,06	0,400	4,24	16,21	0,604	4,10	18,97
6,53	0,450	4,95	24,16	0,693	4,90	24,93
8,13	0,476	5,24	35,57	0,735	5,22	35,82
8,33	0,472	5,20	37,60	0,741	5,27	36,76

Taula 5. 9: Valors d'absorbància i concentració de Fe i Cu de les mostres (dilucions amb MIBK, patrons amb un 5% d'oli base) i error de les lectures. (*) Mostra de concentració coneguda. (Nº Mostra 85-94).

Amb un 5% d'oli base, s'accepta com a vàlid el resultat d'una mostra més que en el cas anterior sense oli base.

Amb un 10% d'oli base als patrons, s'arriba a un valor de viscositat de 1cSt (observar Annex D, D.2, Viscositats dels patrons Nº 96-105)

A les Taules 5.10 i 5.11 es mostren els valors de concentració del patró amb un 10% d'oli base i les absorbàncies de Fe i Cu utilitzant els dos dissolvents (observar Annex E, E.4, Data anàlisi 27/10/08). S'observa que l'absorbància torna a disminuir respecte l'absorbància obtinguda amb els patrons dissolts en MIBK i amb un 5% d'oli base. També disminueix l'absorbància dels patrons preparats amb heptà i amb un 10% d'oli base respecte l'absorbància dels patrons amb heptà sense oli base

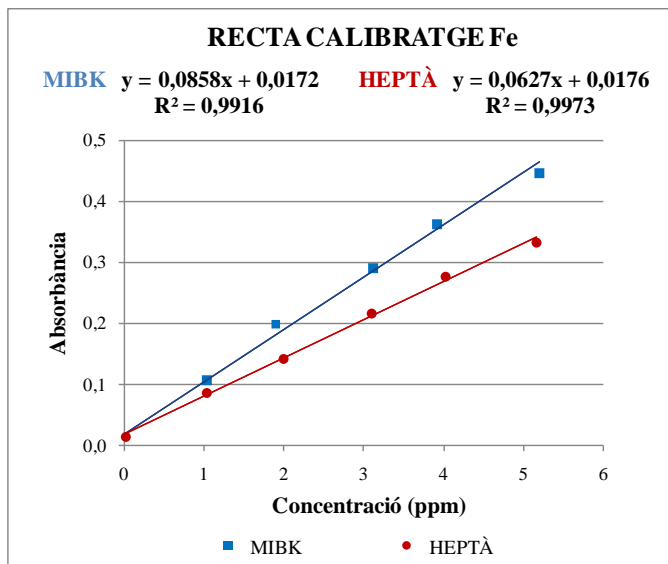
DISSOLVENT: MIBK		
Concentració (ppm)	Absorbància Fe	Absorbància Cu
0,00	-0,001	0,004
1,02	0,106	0,156
1,88	0,198	0,291
3,10	0,289	0,421
3,91	0,362	0,533
5,19	0,445	0,663

Taula 5. 10: Valors de concentració i absorbància de Fe i Cu del patró preparats amb MIBK i amb un 10 % d'oli base.

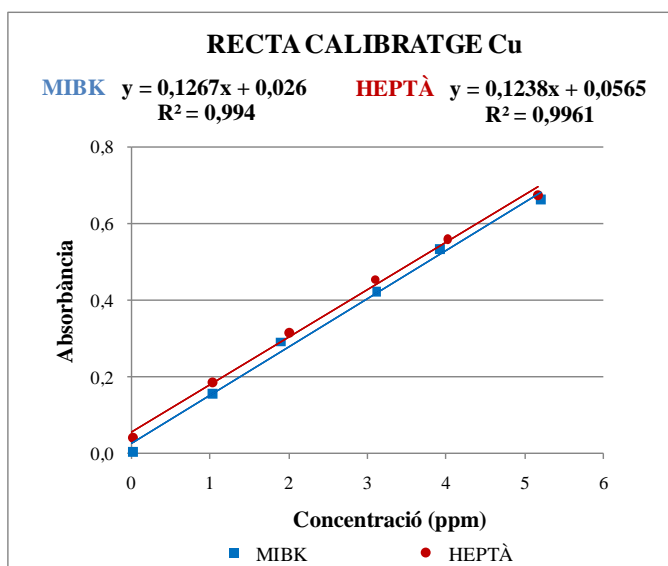
DISSOLVENT: HEPTÀ		
Concentració (ppm)	Absorbància Fe	Absorbància Cu
0,00	0,012	0,039
1,02	0,085	0,186
1,99	0,141	0,314
3,09	0,216	0,455
4,02	0,277	0,560
5,17	0,333	0,677

Taula 5. 11: Valors de concentració i absorbància de Fe i Cu del patró preparats amb heptà i amb un 10% d'oli base.

Si es comparen els dos dissolvents s'observa que l'absorbància del Fe segueix essent superior amb MIBK (Gràfic 5.8) mentre que, en el cas del Cu (Gràfic 5.9), l'absorbància del Cu amb MIBK i heptà són pràcticament iguals en els dos dissolvent, essent una mica més alta en el cas de l'heptà.



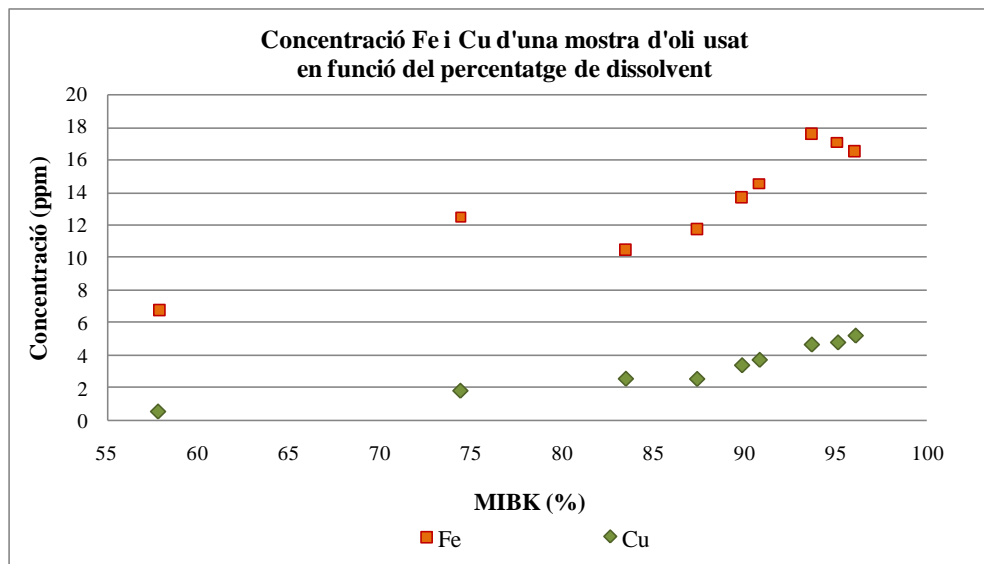
Gràfic 5. 8: Recta de calibratge per l'anàlisi del ferro (Fe) utilitzant com a dissolvent MIBK i heptà amb un 10% d'oli base.



Gràfic 5. 9: Recta de calibratge per l'anàlisi del coure (Cu) utilitzant com a dissolvent MIBK i heptà amb un 10% d'oli base.

S'ha vist que quan la viscositat de les mostres és diferent a la dels patrons la lectura de concentració s'allunya del valor real. S'ha comprovat que passa el mateix amb mostres reals d'oli

usat. Al Gràfic 5.10 es representa la concentració de Fe i Cu en funció del percentatge de dissolvent, en aquest cas MIBK, d'un mateix oli lubricant usat. (Observar Annex E, E.4, Data anàlisi 09/09/08).



Gràfic 5. 10: Concentració de Fe i Cu de l'oli usat Ref. 2 en funció del contingut de dissolvent MIBK.

Tractant-se de diferents dilucions del mateix oli lubricant, caldria esperar que tots els anàlisis donessin el mateix resultat de concentració. No obstant, degut a la diferent viscositat de les mostres, els resultats són diferents. S'observa que quan s'incrementa el percentatge de dissolvent, la concentració que resulta és superior. L'explicació d'aquest fenomen és que amb més quantitat de dissolvent la viscositat de les mostres s'assembla més a la dels patrons.

A continuació s'apliquen aquests experiments en mostres d'olis de concentració coneguda.

5.2. Estudi del senyal analític, concentració i viscositat en mostres reals

- Patrons amb heptà i mostres al 4%

S'han preparat patrons de 0 a 5 ppm amb heptà i s'han analitzat mostres de diferents olis lubricants a una dilució 1:25 amb heptà (observar Annex E, E.4, Data anàlisi 18/11/08) la concentració de les quals s'ha analitzat en un laboratori extern (observar Annex F, F.2, Ref. Repsol

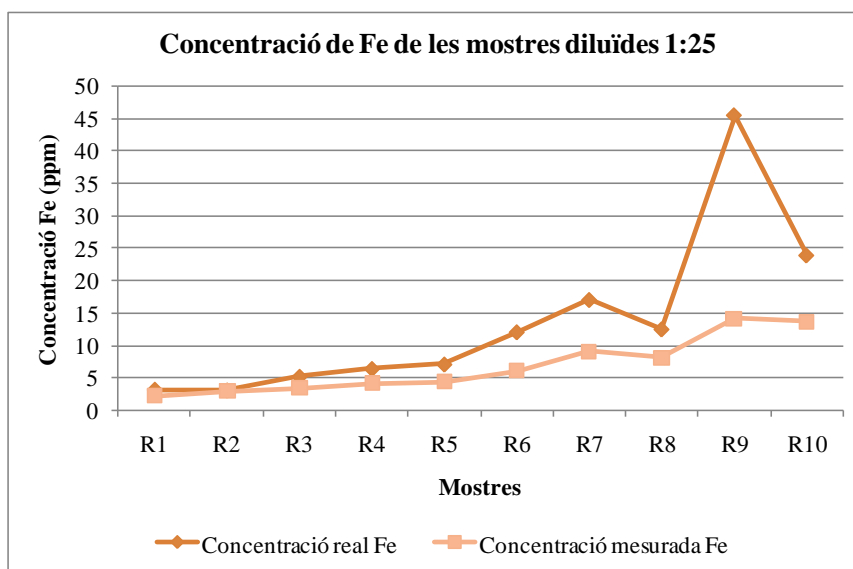
1-10). Aquesta dilució 1:25 s'ha pres tenint en compte els resultats obtinguts en els anàlisis de mostres de concertació coneguda, ja que aquesta ha estat la màxima proporció en que s'ha obtingut un resultat acceptable.

Els resultats obtinguts de les mostres dissoltes en heptà amb una proporció d'oli usat del 4% es mostren a la Taula 5.12:

Fe			Cu		
Conc. Real (ppm)	Conc. Mesurada (ppm)	Error (%)	Conc. Real (ppm)	Conc. Mesurada (ppm)	Error (%)
3,12	2,15	31,02	3,33	5,02	50,81
3,00	2,80	6,60	2,53	3,88	53,35
5,11	3,32	35,02	-	2,61	-
6,31	4,16	34,12	1,59	3,00	88,82
7,00	4,27	39,06	2,78	4,27	53,44
11,97	5,99	49,93	1,67	3,36	100,97
16,94	9,01	46,80	8,01	9,25	15,46
12,41	8,03	35,31	4,01	5,96	48,53
45,40	14,11	68,92	3,91	5,84	49,33
23,81	13,70	42,45	18,42	15,28	17,02

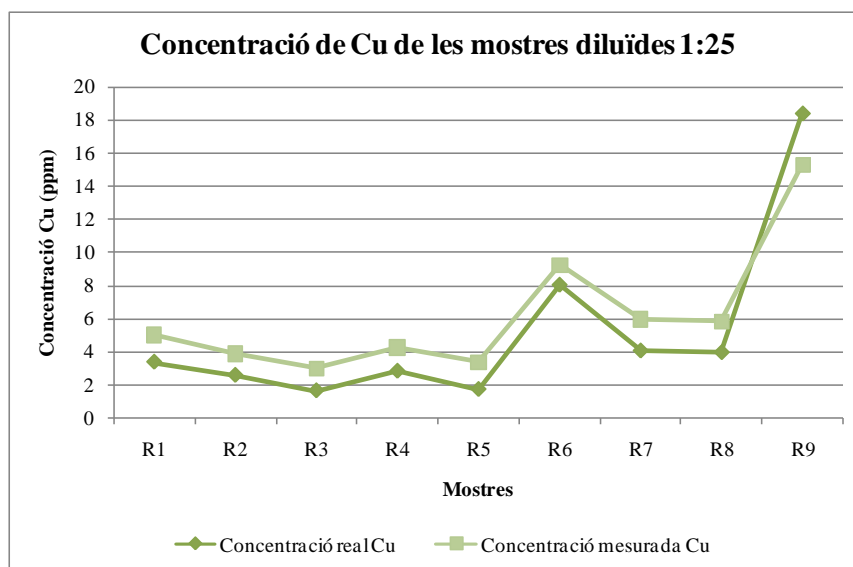
Taula 5. 12: Concentració de Fe i Cu real de les mostres analitzades al laboratori extern (Ref. Repsol 1-10), concentració de Fe i Cu de les mostres dissoltes en heptà analitzades al laboratori (Nº Mostra R1-R10) i error entre els dos valors.

Al Gràfic 5.11 es representa la concentració real i la concentració obtinguda de Fe mitjançant l'SprectrAA-55B de les mostres (R1-R10). S'observa que els valors obtinguts segueixen la mateixa tendència que els valors reals. Malgrat això, l'error comès és molt gran.



Gràfic 5. 11: Concentració real i concentració obtinguda de Fe de les mostres R1-R10 (Ref. Repsol 1-10) al 4% amb heptà.

Al Gràfic 5.12 es representa la concentració real i la concentració obtinguda de Cu mitjançant la tècnica FAAS de les mostres R1-R10. En aquest cas, es torna a observar que els valors obtinguts segueixen la mateixa tendència que els valors reals. L'error de mesura del Cu, també és molt gran. A diferència de l'anàlisi del Fe, els valors de Cu obtinguts són més alts dels valors reals.



Gràfic 5. 12: Concentració real i concentració obtinguda de Cu de les mostres R1-R10 (Ref. Repsol 1-10) al 4% amb heptà.

- **Patrons amb heptà i un 5% d'oli base. Mostres al 10%**

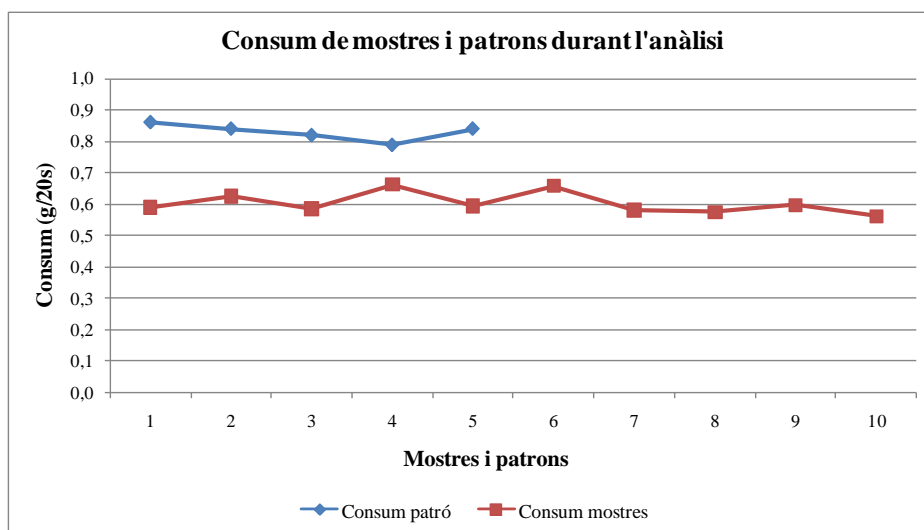
S'efectua l'anàlisi de les mostres R11-R20, de la mateixa Ref. Repsol 1-10, en aquest cas preparades al 10%, també en heptà, i utilitzant un patró amb el mateix rang de concentració (0-5 ppm, dissolt en heptà) però, amb un 5 % d'oli base (observar Annex E, E.4, Data anàlisi 19/11/08).

Els resultats que s'obtenen són els que es mostren a la Taula 5.13. Analitzant els valors de l'error, tant de Fe com de Cu, es comprova que s'han millorat els resultats ja que aquest, en general, ha disminuït.

Fe			Cu		
Conc. Real (ppm)	Conc. Mesurada (ppm)	Error (%)	Conc. Real (ppm)	Conc. Mesurada (ppm)	Error (%)
3,12	2,20	29,38	3,33	4,81	44,36
3,00	2,14	28,63	2,53	4,28	69,25
5,11	3,60	29,55	-	2,72	-
6,31	3,46	45,15	1,59	3,36	111,45
7,00	3,83	45,28	2,78	4,13	48,38
11,97	6,67	44,26	1,67	3,22	93,11
16,94	10,68	36,95	8,01	7,74	3,36
12,41	8,87	28,55	4,01	4,78	19,26
45,40	16,47	63,72	3,91	5,29	35,42
23,81	14,34	39,76	18,42	13,96	24,21

Taula 5. 13: Concentració de Fe i Cu real de les mostres analitzades al laboratori extern(Ref. Repsol 1-10), concentració de les mostres dissoltes en heptà analitzades amb patrons amb un 5% d'oli base (Nº Mostra R11-R20) i error entre els dos valors.

No obstant, la diferència entre els valors reals i mesurats continua essent important. Això és degut a que els patrons i les mostres tenen diferents viscositats (observar Annex D, D.3, Consum de patrons Nº138-142 i Consum de mostres Nº R11-R20). El Gràfic 5.13 mostra els consums de les mostres i els patrons durant l'anàlisi. S'observa que el consum de patró és més elevat que el de mostra, això significa que els patrons tenen una viscositat inferior a la de les mostres.



Gràfic 5. 13: Consum de patrons dissolts en heptà i amb un 5% d'oli base i consum de les mostres al 10% durant l'anàlisi.

- Patrons amb heptà i un 20% d'oli base. Mostres al 10%

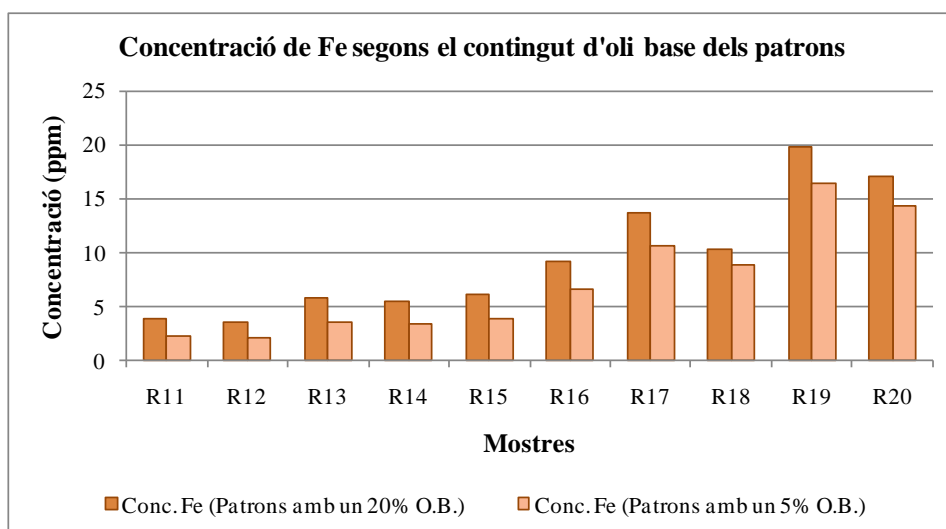
Es tornen a analitzar les mostres R11-R20 afegint més quantitat d'oli base als patrons fins al 20% (observar Annex E, E.4, Data anàlisi 21/11/08).

Els resultats que s'obtenen són els que es mostren a la Taula 5.14, on es pot apreciar que l'error entre la concentració de Fe real i la concentració de Fe mesurada ha disminuït respecte l'anàlisi anterior. Però, en l'anàlisi del Cu, l'error ha augmentat. Amb aquests patrons s'obté una concentració de Cu més de dues vegades superior a la real.

Fe			Cu		
Conc. Real (ppm)	Conc. Mesurada (ppm)	Error (%)	Conc. Real (ppm)	Conc. Mesurada (ppm)	Error (%)
3,12	3,81	21,98	3,33	7,81	134,58
3,00	3,60	20,03	2,53	6,72	165,42
5,11	5,84	14,24	-	4,18	-
6,31	5,54	12,24	1,59	4,94	210,95
7,00	6,09	13,01	2,78	6,29	126,11
11,97	9,12	23,82	1,67	5,45	226,28
16,94	13,72	19,02	8,01	13,23	65,15
12,41	10,36	16,50	4,01	8,67	116,16
45,40	19,81	56,37	3,91	8,73	123,19
23,81	17,12	28,11	18,42	23,62	28,22

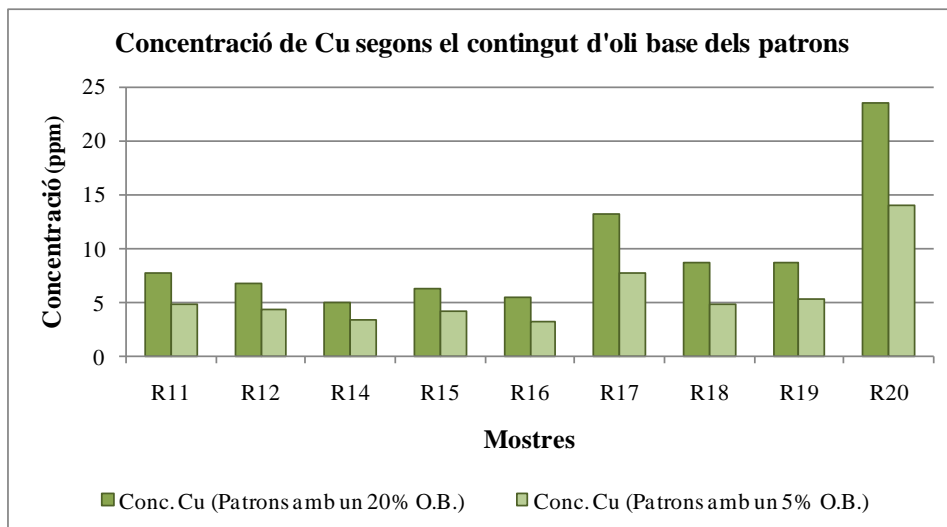
Taula 5. 14: Concentració de Fe i Cu real de les mostres analitzades al laboratori extern (Ref. Repsol 1-10), concentració de les mostres dissoltes en heptà analitzades amb patrons amb un 20% d'oli base (Nº Mostra R11-R20) i error entre els dos valors.

Al Gràfic 5.14 es pot observar que augmentant el contingut d'oli base dels patrons del 5% al 20% els resultats de concentració de Fe de les mostres són més alts. Aquest increment d'oli base en els patrons és favorable en l'anàlisi del Fe perquè la concentració obtinguda s'apropa més a la real.



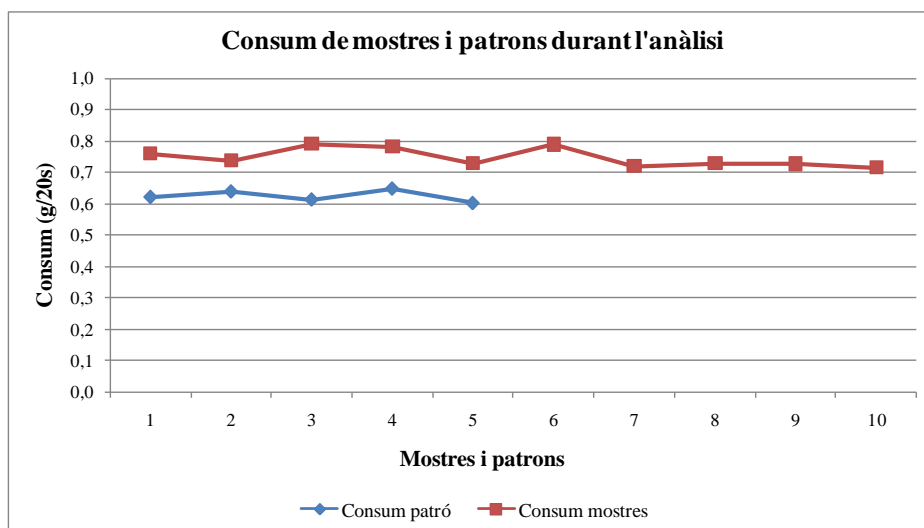
Gràfic 5. 14: Concentració de Fe de les mostres R11-R20 (Ref. Repsol 1-10) analitzades mitjançant un calibratge amb patrons dissolts en heptà amb un 5% i un 20% d'oli base.

L'anàlisi del Cu realitzat amb els patrons amb més oli base, i per tant, més viscosos, també dona resultats de concentració més elevats, tal i com es representa al Gràfic 5.15. Malgrat això, l'augment de la quantitat d'oli base en els patrons dissolts en heptà per l'anàlisi del Cu és inadequat perquè els resultats s'han allunyat dels valors reals.



Gràfic 5. 15: Concentració de Cu de les mostres R11-R20 (Ref. Repsol 1-10) analitzades mitjançant un calibratge amb patrons dissolts en heptà amb un 5% i un 20% d'oli base.

Aquest increment de la concentració és degut a que s'ha aproximat la viscositat dels patrons a la de les mostres com es veu al Gràfic 5.16.



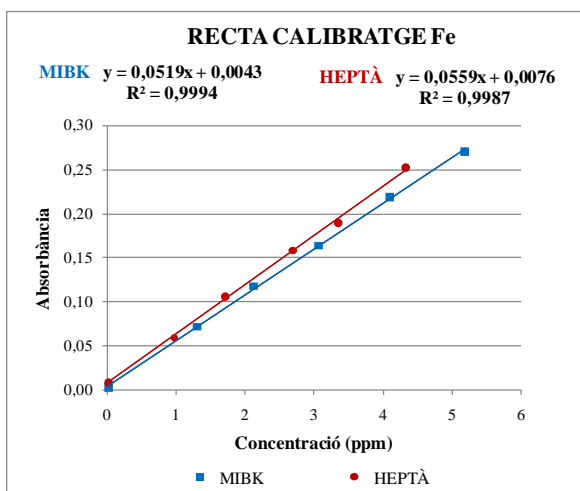
Gràfic 5. 16: Consum de patrons dissolts en heptà amb un 20% d'oli base consum de les mostres al 10% durant l'anàlisi.

A diferència de l'experiment amb els patrons amb un 5% d'oli base, ara els patrons són més viscosos que les mostres. Per tant, es pot incrementar la quantitat d'oli usat en els anàlisis.

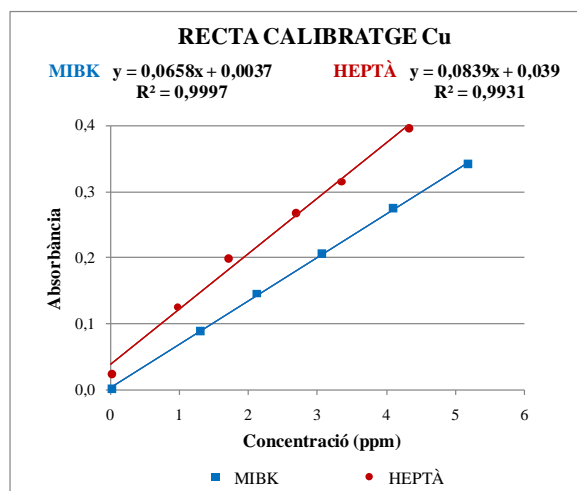
- **Patrons amb MIBK i un 20% d'oli base. Mostres al 10%**

Com que s'ha demostrat que els anàlisis fets amb MIBK donaven resultats més adients, es realitza l'anàlisi de les mostres de la mateixa Ref. Repsol 1-10 utilitzant patrons preparats amb MIBK i un 20% d'oli base (observar Annex E, E.4, Data anàlisi 26/11/08)

Quan s'ha fet l'estudi del senyal analític s'ha vist que les absorbàncies dels patrons dissolts en MIBK eren més altes que les dels patrons dissolts en heptà. Amb un 10% d'oli base, s'ha vist que les absorbàncies del Fe en els patrons amb MIBK continuaven essent superiors que les dels patrons amb heptà, mentre que les absorbàncies del Cu dels patrons amb els dos dissolvent eren similars i una mica més altes en els patrons amb heptà. Les absorbàncies dels patrons amb un 20% d'oli base dissolts en MIBK són més baixes que les dels patrons, també amb un 20% d'oli base, dissolts en heptà, tal i com s'aprecia als Gràfics 5.17 i 5.18.



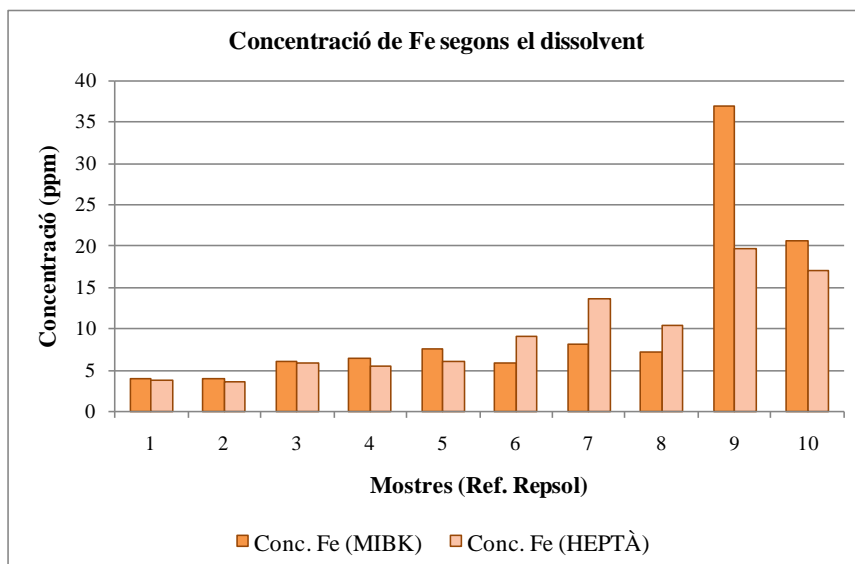
Gràfic 5. 17: Absorbància i concentració de Fe dels patrons dissolts en MIBK amb un 20% d'oli base.



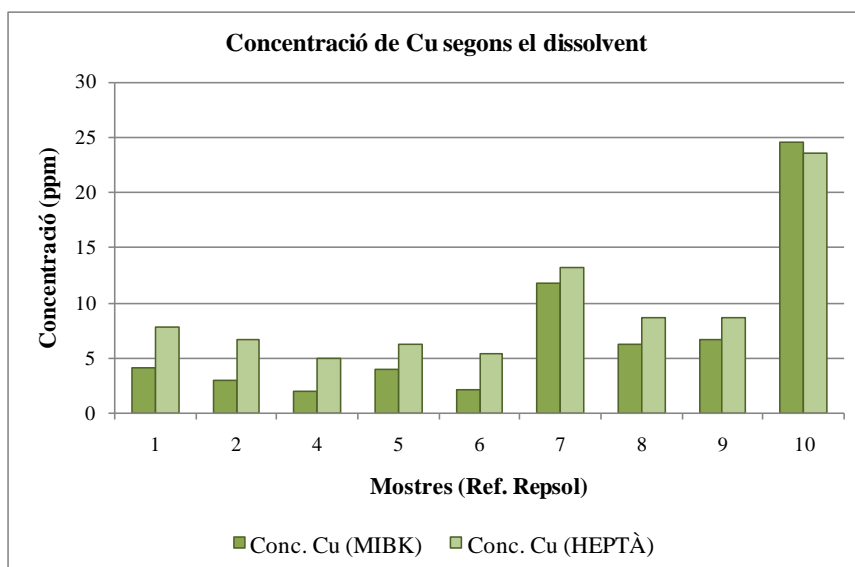
Gràfic 5. 18: Absorbància i concentració de Cu dels patrons dissolts en heptà amb un 20% d'oli base.

El senyal analític, utilitzant patrons amb un contingut del 20% d'oli base, és més elevat utilitzant heptà com a dissolvent. Malgrat això, al Gràfic 5.19 s'observa que les mostres dissoltes en MIBK presenten una concentració de Fe més alta que les mostres dissoltes en heptà.

Aquest comportament no es dona en l'anàlisi del Cu. Les mostres amb MIBK donen una concentració de Cu inferior que les mostres dissoltes en heptà, tal i com mostra el Gràfic 5.20. Però aquest fet és propici ja que amb l'heptà s'obtenien resultats molt per sobre del valor real.

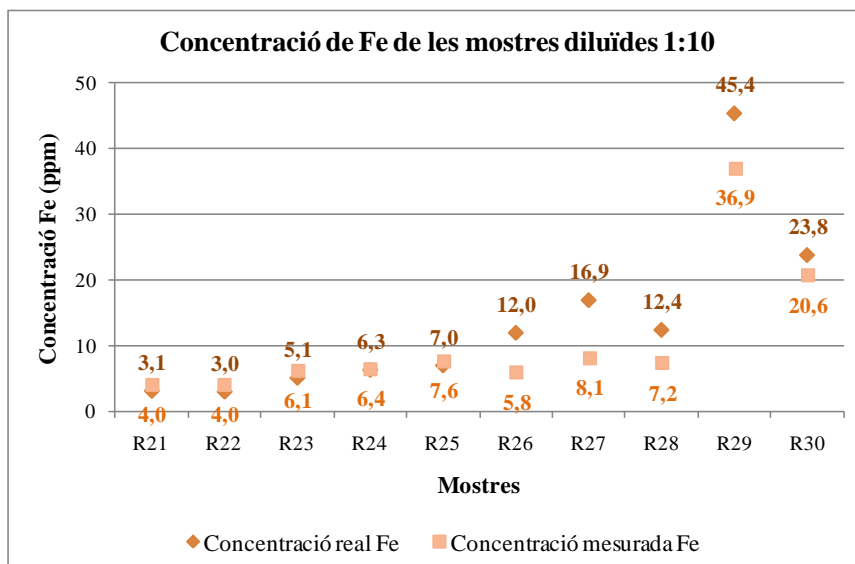


Gràfic 5. 19: Concentració de Fe de les mostres al 10% dissoltes en MIBK i heptà mesurades amb patrons amb un contingut d'oli base del 20%.



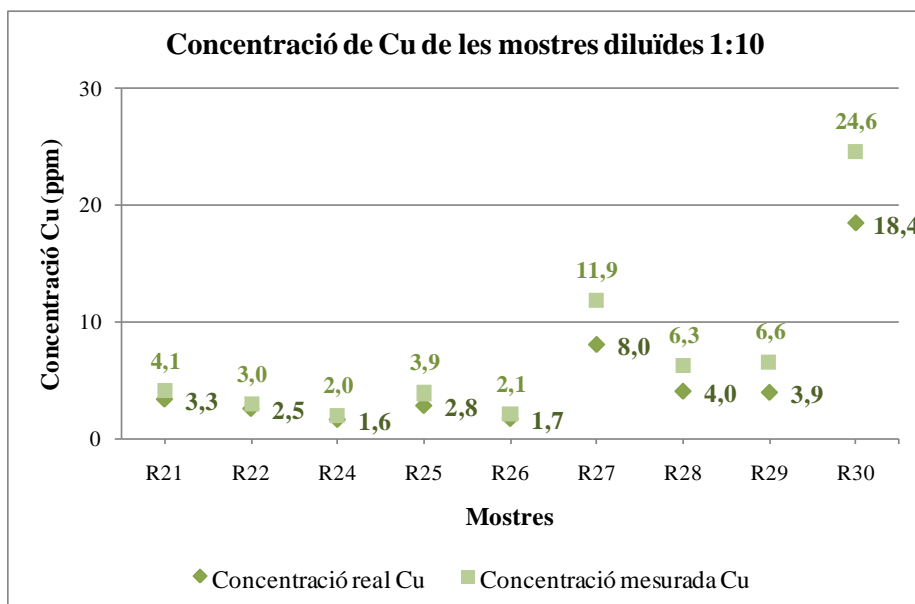
Gràfic 5. 20: Concentració de Cu de les mostres al 10% dissoltes en MIBK i heptà mesurades amb patrons amb un contingut d'oli base del 20%.

El Gràfic 5.21 presenta la concentració de Fe real i mesurada de les mostres utilitzant els patrons amb MIBK (20% d'oli base). Els resultats són força bons, excepte els de les mostres R26, R27 i R28, en que la diferència respecte el valor real és més gran que en les altres mostres.



Gràfic 5. 21: Concentració real i concentració mesurada de Fe de les mostres R21-R30 (Ref. Repsol 1-10) al 10% utilitzant patrons dissolts en MIBK i amb un 20% d'oli base.

Els resultats del Cu també són bastant correctes excepte els de les mostres R27, R28 i R29, tal i com s'observa al Gràfic 5.22.



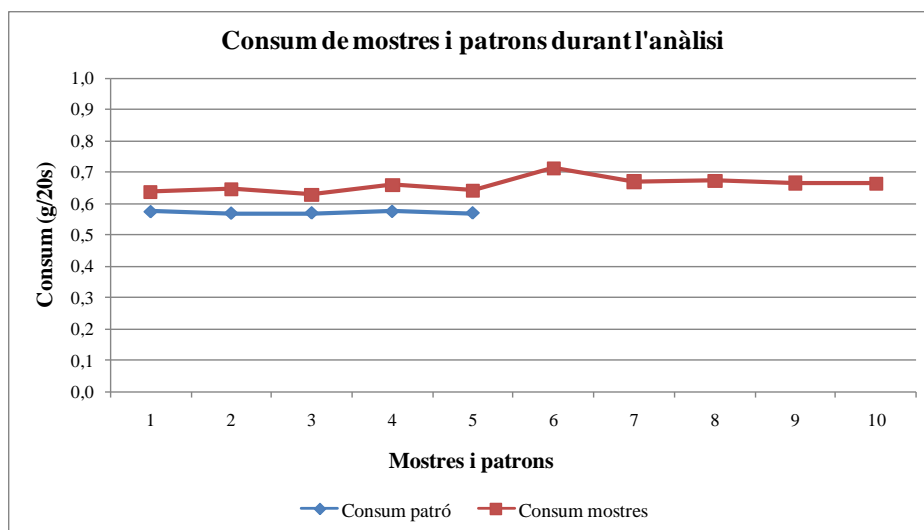
Gràfic 5. 22: Concentració real i concentració mesurada de Cu de les mostres R21-R30 (Ref. Repsol 1-10) al 10% utilitzant patrons dissolts en MIBK i amb un 20% d'oli base.

La Taula 5.15 mostra els errors de les mesures realitzades. En general, aquests són inferiors als errors de les mesures obtingudes utilitzant heptà com a dissolvent.

Nº mostra	Error mesura Fe (%)	Error mesura Cu (%)
R21	28,29	23,21
R22	31,93	17,33
R23	20,28	-
R24	2,03	26,92
R25	8,38	41,77
R26	51,47	27,10
R27	52,37	47,98
R28	41,59	56,35
R29	18,63	69,33
R30	13,28	33,75

Taula 5. 15: Errors de les mesures de Fe i Cu de les mostres al 10% analitzades amb patrons dissolts en MIBK amb un 20% d'oli base.

Una explicació d'aquests errors torna a caure en la relació de viscositats entre patrons i mostres. La viscositat dels patrons és més elevada que la de les mostres, tot i que ja s'aproximen més que en experiments anteriors (observar el Gràfic 5.23).

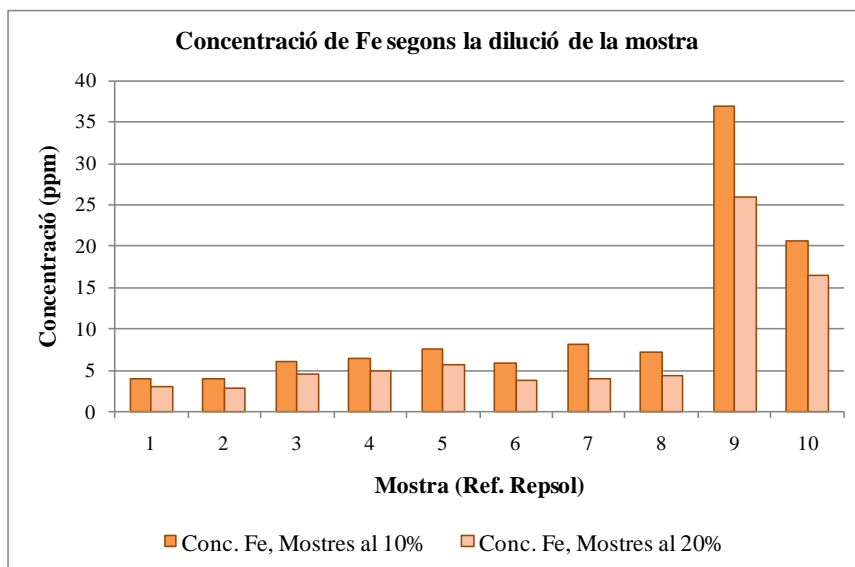


Gràfic 5. 23: Consum de patrons preparats amb MIBK i amb un 20% oli base i consum de les mostres al 10% durant l'anàlisi.

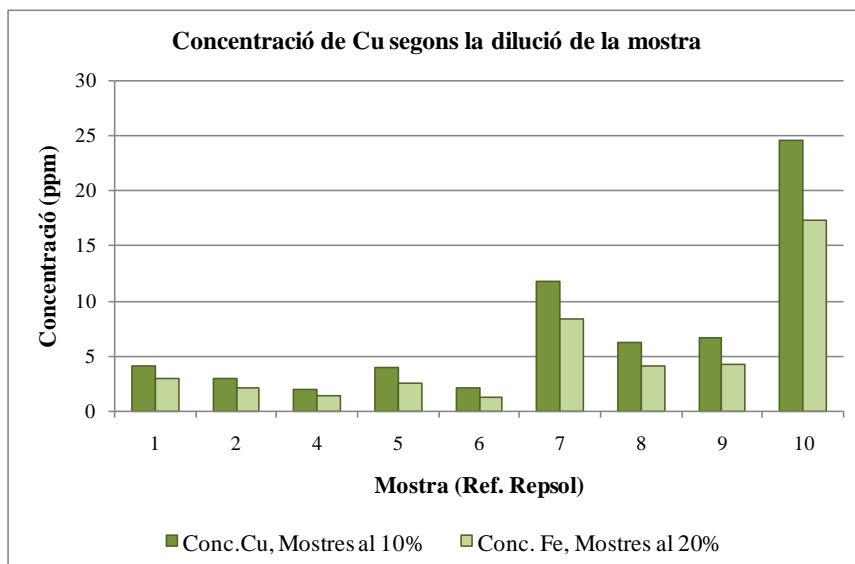
Com que s'han obtingut resultats més bons amb MIBK s'escull aquest dissolvent per analitzar les mostres amb un contingut més alt d'oli usat.

- **Patrons amb MIBK i un 20% d'oli base. Mostres al 20%**

S'han preparat les mostres R31-R40 de Ref. Repsol 1-10 al 20% amb MIBK (observar Annex E, E.4, Data anàlisi 28/11/08) i la concentració obtinguda és inferior a la concentració obtinguda preparant les mostres al 10%, tal com mostren els Gràfics 5.24 i 5.25.

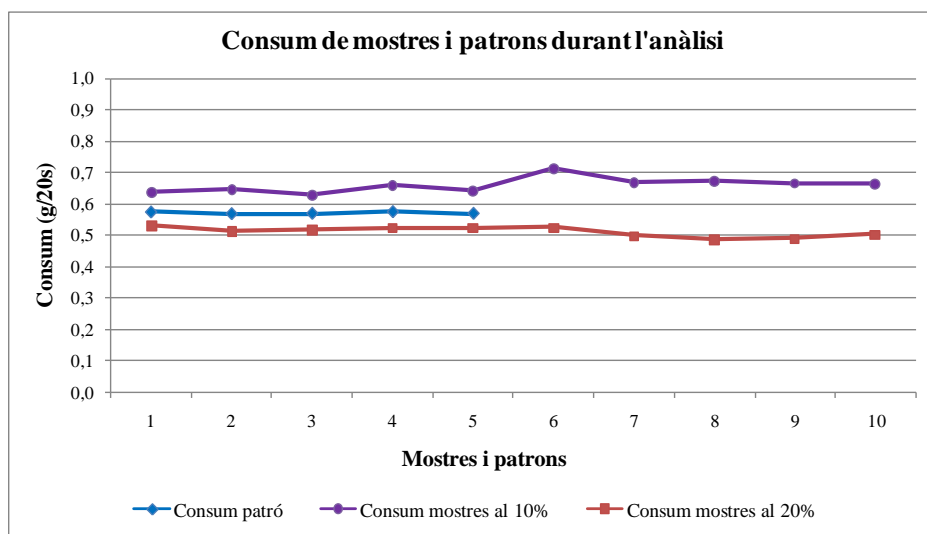


Gràfic 5. 24: Concentració de Fe de les mostres Ref. Repsol 1-10 (R31-R40) preparades al 10% i al 20% amb MIBK.



Gràfic 5. 25: Concentració de Cu de les mostres Ref. Repsol 1-10 (R31-R40) preparades al 10% i al 20% amb MIBK.

Estudiant els consums de mostres i patrons (Gràfic 5.26) s’observa que les mostres al 20% són més viscoses que els patrons i que les mostres al 10% són menys viscoses que els patrons. Així doncs, s’arriba a la conclusió que cal preparar les mostres al 15%.



Gràfic 5. 26: Consum de patrons (MIBK, 20% d’oli base) i de les mostres al 10% i al 20% durant l’anàlisi.

- Patrons amb MIBK i un 20% d’oli base. Mostres al 15%

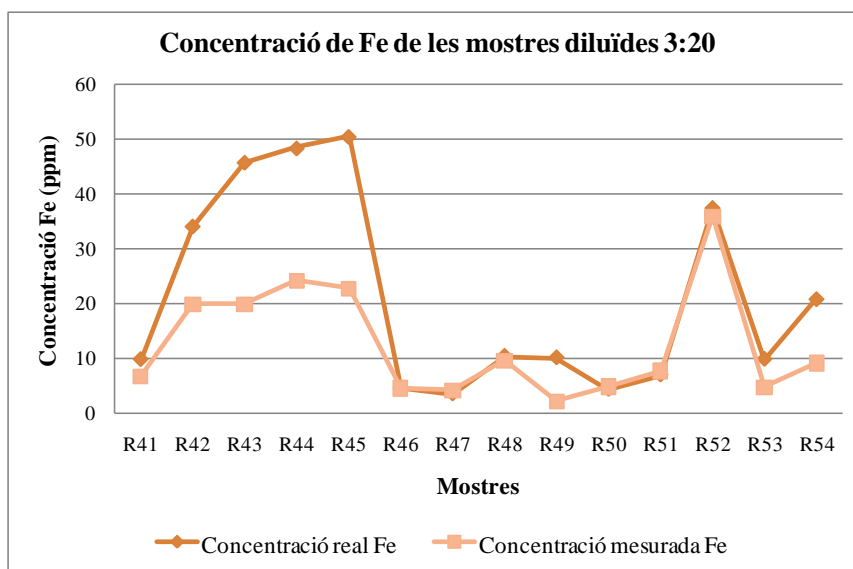
S’analitzen les mostres R41-R54 de Ref. Repsol 11-25 preparades al 15% amb MIBK utilitzant patrons de 0-5 ppm, dissolt en MIBK i amb un 20% d’oli base (observar Annex E, E.4, Data anàlisi 01/12/08 i Annex F, F.2, Ref. Repsol 11-25). La Taula 5.16 mostra els resultats obtinguts.

Fe			Cu		
Conc. Real (ppm)	Conc. Mesurada (ppm)	Error (%)	Conc. Real (ppm)	Conc. Mesurada (ppm)	Error (%)
9,70	6,65	31,45	81,89	74,46	9,07
34,10	19,85	41,80	5,93	5,96	0,51
45,85	19,85	56,71	23,58	22,99	2,50
48,47	24,29	49,89	21,11	22,69	7,49
50,60	22,73	55,08	11,07	11,59	4,72
4,41	4,46	1,17	-	0,32	-
3,38	3,95	16,75	-	0,20	-
10,30	9,43	8,43	1,07	1,11	4,06
10,03	2,07	79,33	2,11	1,62	23,22
4,22	4,77	12,99	0,75	0,79	5,96
6,87	7,64	11,21	4,35	4,78	9,96
37,51	35,95	4,17	2,66	3,15	18,28
9,74	4,55	53,25	2,43	2,80	15,10
20,73	9,07	56,25	22,39	23,10	3,17

Taula 5. 16: Concentració de Fe i Cu real (Ref. Repsol 11-25), concentració de les mostres dissoltes en MIBK analitzades amb patrons amb un 20% d’oli base (Nº Mostra R41-R54) i error entre els dos valors.

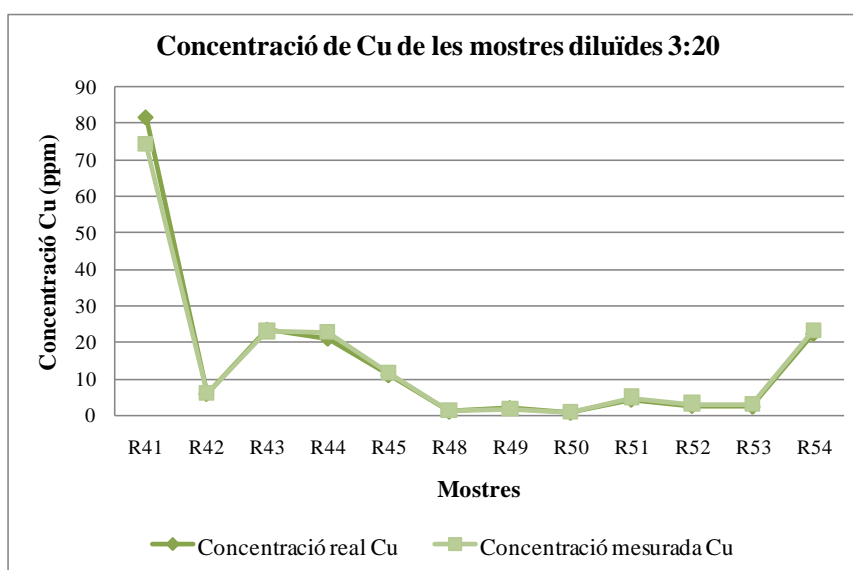
L'error de mesura de la concentració de Fe és del mateix ordre de magnitud que l'error obtingut en les mesures de les mostres de Ref. Repsol 1-10. L'error del Cu ha disminuït molt.

Al Gràfic 5.27 es representa la concentració real i la concentració obtinguda de Fe. Els resultats de les mostres al 15% preparades amb MIBK segueixen la mateixa tendència que els valors reals. Malgrat això, l'error comès en la mesura de les mostres R42, R43, R44, R45, R49 i R54 és important.



Gràfic 5. 27: Concentració real i concentració obtinguda de Fe de les mostres R41-R54 (Ref. Repsol 11-25) al 15% amb MIBK.

Al Gràfic 5.28 s'aprecia que la concentració de Cu real i mesurada pràcticament coincideixen.



Gràfic 5. 28: Concentració real i concentració obtinguda de Cu de les mostres R41-R54 (Ref. Repsol 11-25) al 15% amb MIBK.

- Mostres amb MIBK inestables

S'ha demostrat que s'obtenen millors resultats utilitzant MIBK com a dissolvent en comptes d'heptà. Però també s'ha vist que en algunes mostres dissoltes en MIBK l'error de mesura obtingut és més alt que en les altres mostres. Resulta que les mostres amb MIBK no es mantenen estables. Poc després d'agitar les mostres per homogeneïtzar-les abans d'analitzar-les, en alguns dels recipients contenidors de les mostres apareix un precipitat, que quan es torna a mesclar, no es dissol completament. Aquest fet fa reduir la lectura del Fe, possiblement perquè part de les partícules de Fe passen a formar part del precipitat.

A la Figura 5.1 es mostren tres tubs d'assaig que contenen un 10% d'oli lubricant nou dissolt en xilè, heptà i MIBK i tres tubs d'assaig que contenen un 10% d'oli lubricant usat dissolt en xilè, heptà i MIBK, respectivament, just després de mesclar-los. A la Figura 5.2 es mostren els sis tubs d'assaig al cap de mitja hora de repòs i s'aprecia l'aparició d'un precipitat al tub amb MIBK, mentre que les dissolucions amb heptà i xilè es mantenen estables.



Figura 5. 1: Dissolucions al 10% d'oli lubricant nou amb xilè, heptà i MIBK i dissolucions al 10% d'oli lubricant usat amb xilè, heptà i MIBK, respectivament, just després de l'agitació.

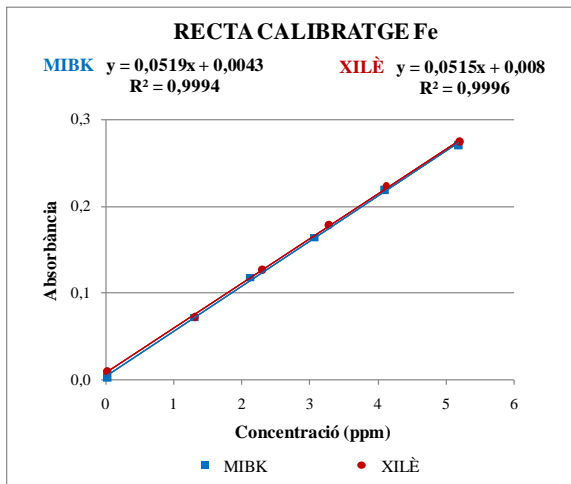


Figura 5. 2: Dissolucions al 10% d'oli lubricant nou amb xilè, heptà i MIBK i dissolucions al 10% d'oli lubricant usat amb xilè, heptà i MIBK, respectivament 30 minuts després de l'agitació.

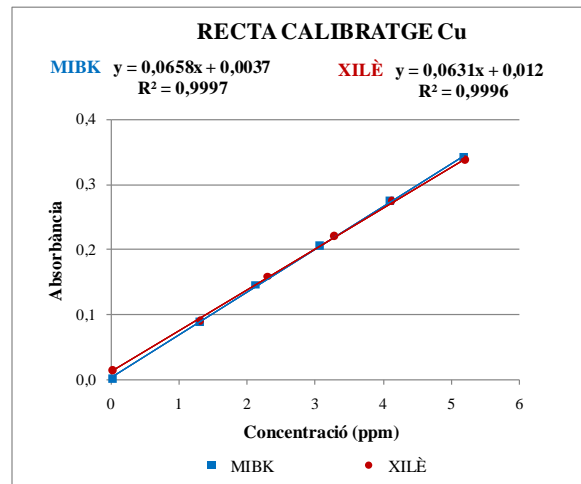
Amb aquest resultat, es procedeix a realitzar els anàlisis utilitzant xilè com a dissolvent.

- **Patrons amb xilè i un 20% d'oli base. Mostres al 15%**

Si es comparen les absorbàncies dels patrons utilitzant com a dissolvent MIBK i xilè amb un 20% d'oli base, s'observa que donen la mateixa resposta, tant en l'anàlisi del Fe (Gràfic 5.29) com en el del Cu (Gràfic 5.30).



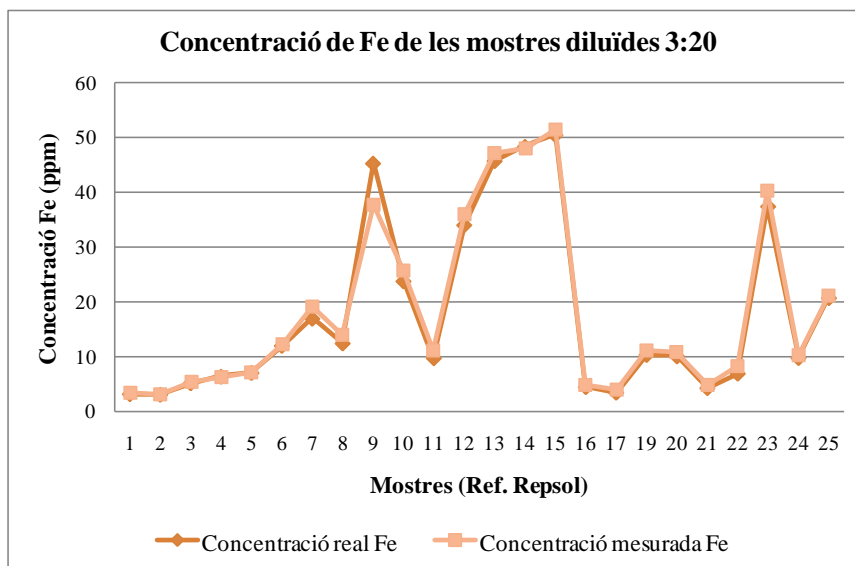
Gràfic 5. 29: Recta de calibratge per l'anàlisi del ferro (Fe) utilitzant com a dissolvent MIBK i xilè amb un 20% d'oli base.



Gràfic 5. 30: Recta de calibratge per l'anàlisi del coure (Cu) utilitzant com a dissolvent MIBK i xilè amb un 20% d'oli base.

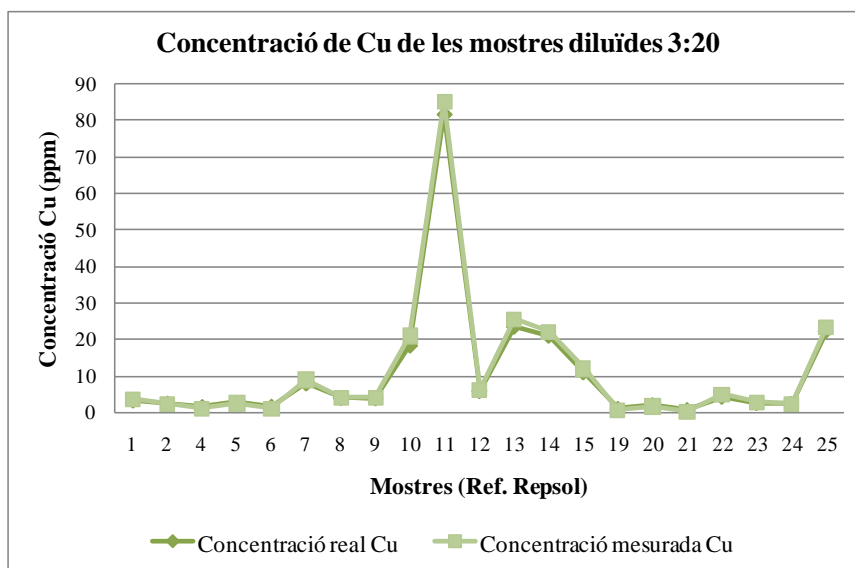
Degut a que les mostres amb xilè es mantenen estables, cal esperar uns resultats més bons que amb el dissolvent MIBK.

Al Gràfic 5.31 es pot veure que els resultats obtinguts de concentració de Fe de les mostres al 15% analitzades amb un calibratge amb patrons preparats amb xilè i un 20% d'oli base s'ajusten als valors reals (observar Annex E, E.4, Data d'anàlisi 16/12/08).



Gràfic 5. 31: Concentració real i concentració obtinguda de Fe de les mostres R79-R102 (Ref. Repsol 1-25) al 15% amb xilè.

El mateix passa amb el Cu, les concentracions de Cu de les mostres al 15% amb xilè s’ajusten als valors reals, tal i com s’aprecia al Gràfic 5.32 (observar Annex E, E.4, Data d’anàlisi 12/12/08).

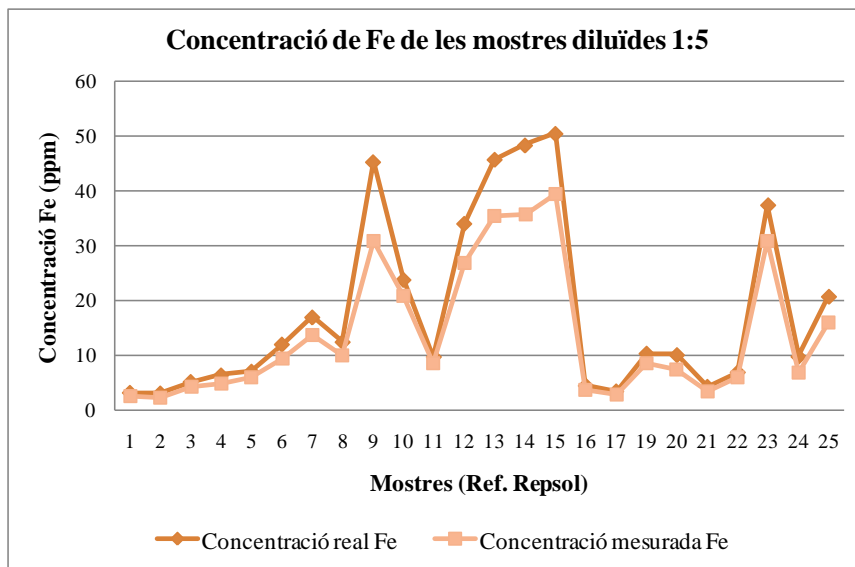


Gràfic 5. 32: Concentració real i concentració obtinguda de Cu de les mostres R79-R102 (Ref. Repsol 1-25) al 15% amb xilè.

- **Patrons amb xilè i un 20% d'oli base. Mostres al 20%**

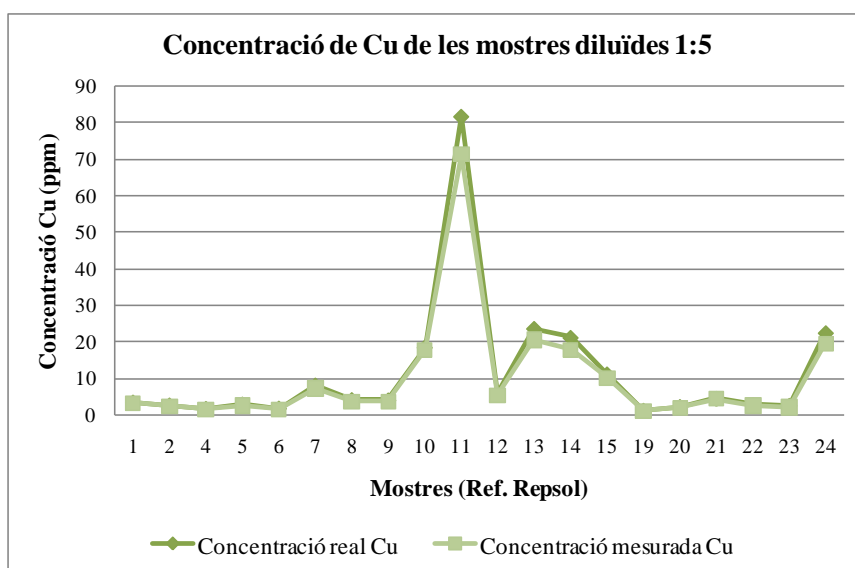
Tot i que les viscositats dels patrons amb xilè i un 20% d'oli base són pràcticament idèntiques a les de les mostres al 15% (observar Annex D, D.3, Consum patrons N° 153-157 i 162-166, Consum mostres N° R79-R102), s'han analitzat les mostres amb un 20% d'oli.

Al Gràfic 5.33 s'observa que la concentració de Fe de les mostres al 20% s'allunya del valor real.



Gràfic 5. 33: Concentració real i concentració obtinguda de Fe de les mostres R103-R126 (Ref. Repsol 1-25) al 20% amb xilè.

En l'anàlisi del Cu no s'observa aquest decreixement tant important de la concentració, però sí que algun valor de concentració queda per sota del real (Gràfic 5.34).



Gràfic 5. 34: Concentració real i concentració obtinguda de Cu de les mostres R103-R126 (Ref. Repsol 1-25) al 20% amb xilè.

A la Taula 5.17 es veu clarament que els errors de les mesures de Fe de les mostres al 15% són inferiors que els de les mostres al 20%. En el cas del Cu, hi ha alguna mostra al 15% amb un error superior respecte al de la mostra al 20%, però majoritàriament aquest és més baix quan s'analitzen les mostres al 15%.

Ref. Repsol	Error Mesures Fe (%)		Error Mesures Cu (%)	
	Mostres al 15%	Mostres al 20%	Mostres al 15%	Mostres al 20%
1	2,16	19,44	5,48	5,28
2	2,01	23,30	7,57	9,05
3	5,03	17,43	-	-
4	2,35	22,15	36,81	19,67
5	0,62	15,66	10,30	11,81
6	2,15	19,92	44,89	25,65
7	12,90	18,35	11,97	10,28
8	12,65	18,28	4,09	13,22
9	16,60	31,69	4,60	10,33
10	7,50	12,41	14,41	4,24
11	14,49	11,56	4,24	12,76
12	5,42	20,95	6,91	11,26
13	3,37	22,48	8,21	13,29
14	0,96	26,04	4,37	15,55
15	1,93	21,78	9,25	10,16
16	3,65	17,56	-	-
17	9,45	16,02	-	-
19	6,06	16,06	38,13	7,12
20	5,60	24,84	18,94	17,19
21	9,40	17,46	-	-
22	19,16	11,18	15,00	2,71
23	7,55	17,34	1,59	6,37
24	3,68	28,70	7,04	16,06
25	1,60	21,95	4,62	13,09

Taula 5. 17: Error de les mesures de Fe i Cu de les mostres preparades al 15% i al 20% amb xilè.

5.3. Condicions òptimes d'anàlisi

Donats els resultats obtinguts s'ha establert que les condicions òptimes d'anàlisi per a la determinació de metalls de desgast presents en olis lubricants mitjançant la tècnica FAAS són:

- Tractament dels patrons i les mostres:
- Preparació dels patrons.

Patrons multielement de 0 a 9 ppm amb un 20% d'oli base dissolts en xilè.

- Preparació de les mostres.
Mostres amb un 15% d'oli lubricant problema, dissoltes en xilè.

(Consultar Annex C, Preparació de mostres i patrons).

- Paràmetres analítics:
 - Cabal d'acetilè: 1l/min
 - Pressió d'acetilè: 1,1 bar
 - Cabal d'aire: 15l/min
 - Pressió d'aire: 6 bar
 - Utilitzar la longitud d'ona més sensible de la làmpada de l'element a analitzar.
 - Fer la correcció amb la làmpada de deuteri a totes les determinacions.
 - Temps d'anàlisi: 3s
 - Repeticions de la determinació: 5 rèpliques

A l'Annex B s'explica el procediment d'anàlisi mitjançant l'espectrofotòmetre d'absorció atòmica de flama SpectrAA-55B.

5.4. Validació de resultats

A continuació s'exposen els resultats de les determinacions dels metalls de desgast (Fe, Cu, Pb i Cr) de les mostres d'olis lubricants de les referències Ref. Repsol 1-25.

5.4.1. Anàlisi del ferro

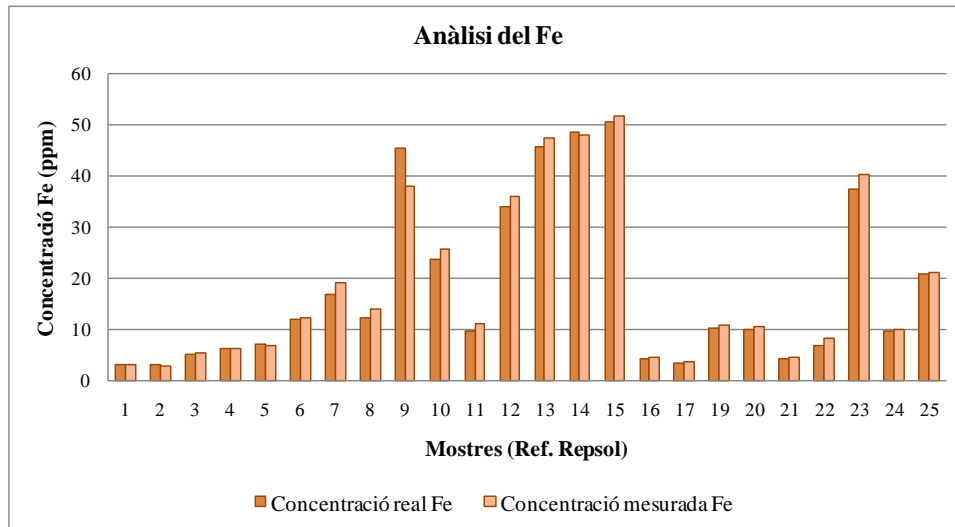
A la Taula 5.18 es mostren els resultats de l'anàlisi del Fe de les mostres d'olis lubricants i al Gràfic 5.35 es representen els valors de concentració reals i els obtinguts.

Fe		
Ref. Repsol	Conc. Real (ppm)	Conc. Mesurada (ppm)
1	3,12	3,19
2	3,00	2,94
3	5,11	5,37
4	6,31	6,16
5	7,00	6,96
6	11,97	12,23
7	16,94	19,13
8	12,41	13,98
9	45,40	37,87
10	23,81	25,59
11	9,70	11,11
12	34,10	35,95
13	45,85	47,40
14	48,47	48,01
15	50,60	51,58
16	4,41	4,57
17	3,38	3,70
19	10,30	10,92
20	10,03	10,59
21	4,22	4,62
22	6,87	8,19
23	37,51	40,34
24	9,74	10,10
25	20,73	21,06

Taula 5. 18: Concentració real i concentració obtinguda de Fe de les mostres d'oli lubricant Ref. Repsol 1-25 mitjançant la tècnica FAAS.

Només hi ha una mostra que dona un resultat molt per sota del valor real, la mostra Ref. Repsol 9, en què la concentració obtinguda dona 7,5 ppm menys que la real. El consum d'aquesta mostra durant l'anàlisi és el mateix que el dels patrons (consultar Annex D, D.3, Consum de mostres N° R87 del 16/12/08 i Consum de patrons 162-166 del 16/12/08). No obstant, els resultats del laboratori extern indiquen que aquesta mostra és la que té la viscositat més alta (Observar Annex F, F.4, Representació gràfica de les viscositats de les mostres).

L'error comès, concretament del 16.6%, pot ser degut a una alteració de la mostra durant el transport o emmagatzematge o bé que les partícules de metall són superiors a 5µm i l'equip no les detecta perquè no es s'atomitzen.



Gràfic 5. 35: Concentració de Fe real i mesurada.

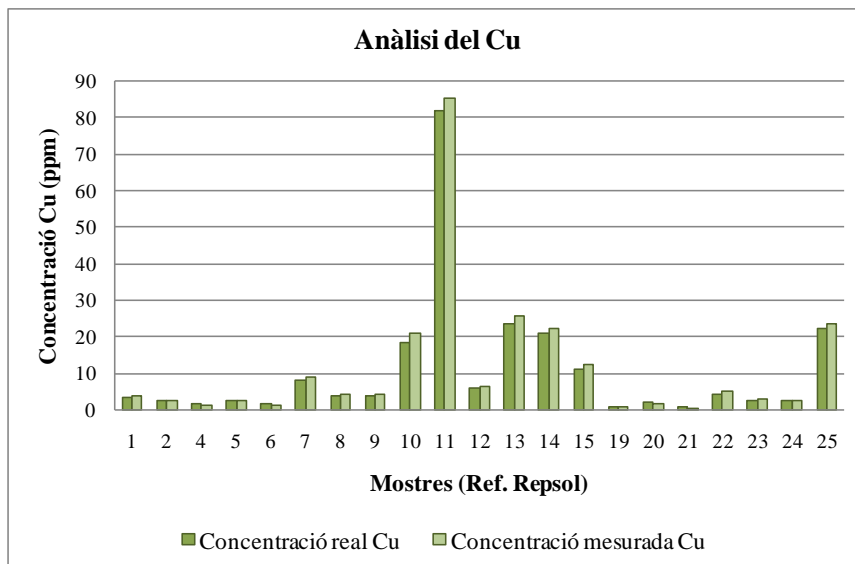
5.4.2. Anàlisi del coure

A la Taula 5.19 es mostren els resultats de l’anàlisi del Cu de les mostres d’olis lubricants i al Gràfic 5.36 es representen els valors de concentració reals i els obtinguts.

Cu		
Ref. Repsol	Conc. Real (ppm)	Conc. Mesurada (ppm)
1	3,33	3,51
2	2,53	2,34
3	-	-
4	1,59	1,00
5	2,78	2,49
6	1,67	0,92
7	8,01	8,97
8	4,01	4,17
9	3,91	4,09
10	18,42	21,07
11	81,89	85,36
12	5,93	6,34
13	23,58	25,52
14	21,11	22,03
15	11,07	12,09
16	-	-
17	-	-
19	1,07	0,66
20	2,11	1,71
21	0,75	0,26
22	4,35	5,00
23	2,66	2,70
24	2,43	2,26
25	22,39	23,42

Taula 5. 19: Concentració real i concentració obtinguda de Cu de les mostres d’oli lubricant Ref. Repsol 1-25 mitjançant la tècnica FAAS. ([-] No detectat).

La mostra Ref. Repsol 11 és la que té la màxima diferència entre la concentració real i la mesurada, precisament de 3,5 ppm. L'error comès en aquesta mesura és del 4.2%. Aquesta mesura dóna fora d'escala en aquest anàlisi perquè s'han utilitzat patrons de 1 a 5 ppm. També dóna fora d'escala amb els patrons de 1 a 10 ppm. El que s'ha fet és prendre menys quantitat de mostra i compensar la viscositat amb oli base, el resultat obtingut és de 90,11 ppm (consultar Annex E, E.4, Data anàlisi 16/12/08 N° Mostra R127). La diferència ara és de 8 ppm amb un error del 10%, encara acceptable. El consum d'aquesta mostra durant l'anàlisi és pràcticament el mateix que el dels patrons, no obstant, els informes del laboratori extern mostren que aquesta mostra té la viscositat més baixa de totes i podria ser que durant l'anàlisi s'aspirés més quantitat de mostra i per això s'obté un resultat més elevat.



Gràfic 5. 36: Concentració de Cu real i mesurada.

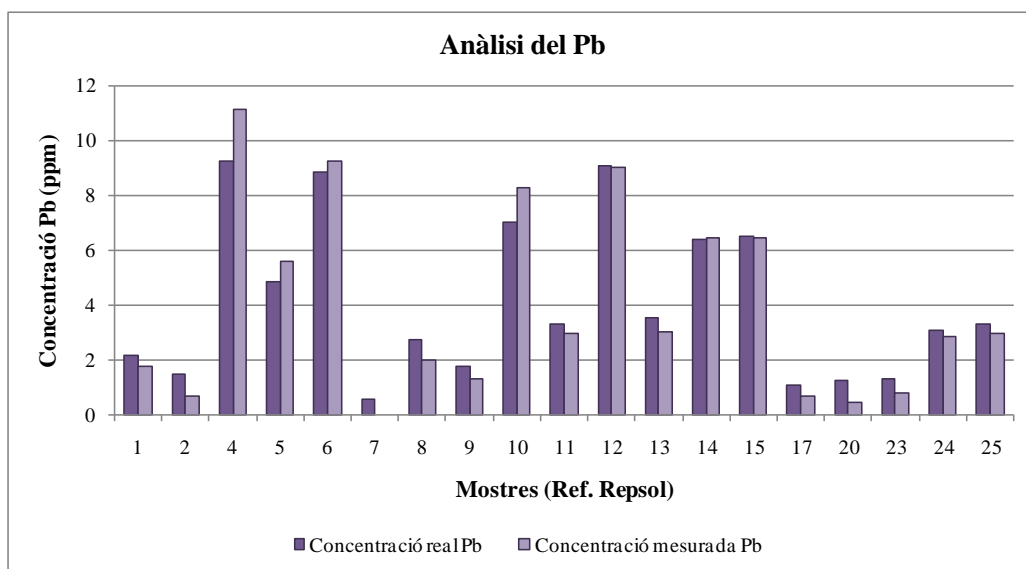
5.4.3. Anàlisi del plom

A la Taula 5.20 es mostren els resultats de l'anàlisi del Pb de les mostres d'olis lubricants i al Gràfic 5.37 es representen els valors de concentració reals i els obtinguts.

Pb		
Ref. Repsol	Conc. Real (ppm)	Conc. Mesurada (ppm)
1	2,16	1,76
2	1,47	0,67
3	-	-
4	9,26	11,12
5	4,88	5,58
6	8,86	9,27
7	0,55	-
8	2,75	1,99
9	1,77	1,32
10	7,00	8,31
11	3,34	2,96
12	9,06	9,02
13	3,55	3,04
14	6,38	6,46
15	6,54	6,47
16	-	-
17	1,07	0,71
19	-	-
20	1,23	0,46
21	-	-
22	-	0,13
23	1,29	0,77
24	3,09	2,86
25	3,30	2,95

Taula 5. 20: Concentració real i concentració obtinguda de Pb de les mostres d'oli lubricant Ref. Repsol 1-25 mitjançant la tècnica FAAS. ([-] No detectat).

La màxima diferència entre el valor real i l'obtingut és de 1,86 ppm, de la mostra Ref. Repsol 4.



Gràfic 5. 37: Concentració de Cu real i mesurada.

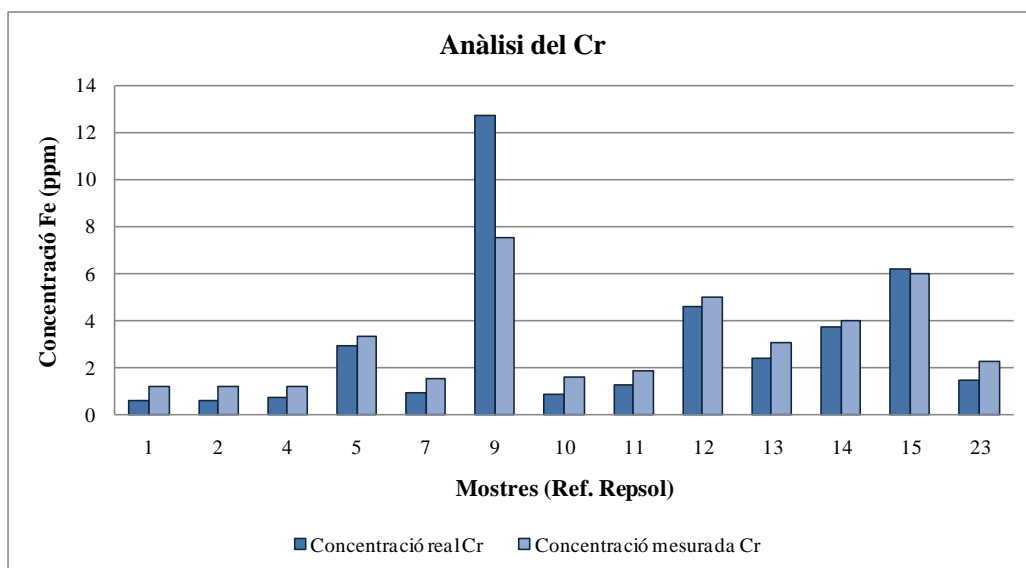
5.4.4. Anàlisi del crom

A la Taula 5.21 es mostren els resultats de l'anàlisi del Cr de les mostres d'olis lubricants i al Gràfic 5.38 es representen els valors de concentració reals i els obtinguts.

Cr		
Ref. Repsol	Conc. Real (ppm)	Conc. Mesurada (ppm)
1	0,59	1,17
2	0,58	1,20
3	-	-
4	0,76	1,21
5	2,92	3,35
6	-	-
7	0,95	1,52
8	-	-
9	12,74	7,52
10	0,90	1,60
11	1,24	1,84
12	4,63	5,03
13	2,42	3,04
14	3,71	4,01
15	6,18	6,01

Taula 5. 21: Concentració real i concentració obtinguda de Cr de les mostres d'oli lubricant Ref. Repsol 1-25 mitjançant la tècnica FAAS. ([-] No detectat).

La mostra que difereix més de la concentració real és la mostra Ref. Repsol 9. La concentració mesurada dona 5,22 ppm inferior a la real. Aquesta disminució pot ser deguda a la interferència que provoca una alta concentració de Fe a la mostra.



Gràfic 5. 38: Concentració de Cr real i mesurada.

6. PROTOCOL D'ANÀLISI EN EL LABORATORI

L'objectiu d'aquest Capítol és estudiar la viabilitat de la realització d'anàlisis de lubricants al laboratori per poder donar un servei de manteniment predictiu dels motors de combustió interna, de motors estacionaris i flotes de transport de les comarques gironines.

El criteri principal és seguir l'evolució de les concentracions dels elements metàl·lics procedents del desgast presents en l'oli lubricant. Quan aquestes concentracions arribin a un límit prefixat, es dictamina i s'aconsella sobre quines decisions s'han de prendre al responsable de la flota o al particular per tal de perllongar la vida del motor.

6.1. Procediment des de la recepció de la mostra fins a l'obtenció dels resultats

A continuació es descriuen les fases del procés de determinació de metalls de desgast en olis lubricants des de la recepció de la mostra d'oli lubricant problema fins a l'obtenció dels resultats.

- **Recepció de la mostra**

La mostra ha d'arribar en un recipient de plàstic (o en el seu defecte, de vidre) i completament tancat per evitar la contaminació exterior. Aquest contenidor ha d'estar perfectament etiquetat per poder identificar en tot moment la mostra. A l'etiqueta de la mostra hi ha de constar:

- El client
- La dada de presa de la mostra
- El tipus d'oli lubricant
- Els kilòmetres (o hores) de servei de l'oli lubricant

- La quantitat d'oli afegida al llarg del període d'ús del lubricant, és a dir, si s'ha afegit oli nou
- El tipus de motor
- Els kilòmetres (o hores) de funcionament del motor
- Comentaris i informació addicional que sigui útil per poder realitzar un diagnòstic acurat del motor. Exemples d'aquesta informació serien: reparacions fetes o avaries detectades, canvis en les condicions de treball de la màquina (passar de fer rutes nacionals a recorreguts internacionals), canvis en el tipus de combustible, etc.

Una vegada la mostra ha entrat al laboratori s'entren les dades d'aquesta a la base de dades i es genera un codi intern d'identificació de la mostra i s'etiqueta amb aquesta nova codificació i amb la data de recepció.

- **Preparació de les mostres a analitzar**

Primer de tot s'efectuarà una prova de viscositat amb el viscosímetre comparatiu tal com s'indica a Annex D, per tal de verificar que la mostra pertany dins el rang de viscositats del mètode d'anàlisi.

Un cop s'ha comprovat que la viscositat de la mostra és similar a la viscositat de l'oli de referència, es preparen les dissolucions de les mostres al 15% amb xilè tal i com s'especifica a l'Annex C. (Si la viscositat de la mostra s'allunya de la de referència, cal seguir les indicacions descrites també a l'Annex C).

Si es determinen els quatre elements de cada una de les mostres problema, en una jornada es poden analitzar i interpretar els resultats de 25 mostres.

- **Preparació del patrons**

Es preparen els patrons per dur a terme el calibratge de l'espectrofotòmetre. Es generen patrons de 1 a 9 ppm i un blanc amb xilè i un 20% d'oli base tal i com es descriu a l'Annex C.

Es poden analitzar 4 elements Fe, Cu, Pb i Cr, per tant, caldrà fer quatre calibratges, un per cada metall i s'haurà de canviar de làmpada dues vegades si s'utilitzen les làmpades monoelement o bé no caldrà cap canvi si es col·loca la làmpada multielement per a la determinació del Fe, Cu i Cr a un suport i la làmpada monoelement del Pb a l'altre suport del compartiment de làmpades de l'equip.

- **Anàlisi dels elements metàl·lics mitjançant l'espectrofotòmetre**

Engegar l'espectrofotòmetre, calibrar-lo i analitzar les mostres preparades seguint la metodologia descrita a l'Annex B.

- **Emmagatzematge de les mostres**

Una vegada s'han analitzat les mostres es pot procedir al seu emmagatzematge. Les mostres problema d'oli lubricant es guardaran durant 20 dies en un lloc sec, sense canvis bruscos de temperatura, lluny de qualsevol focus de calor i que no hi toqui la llum solar.

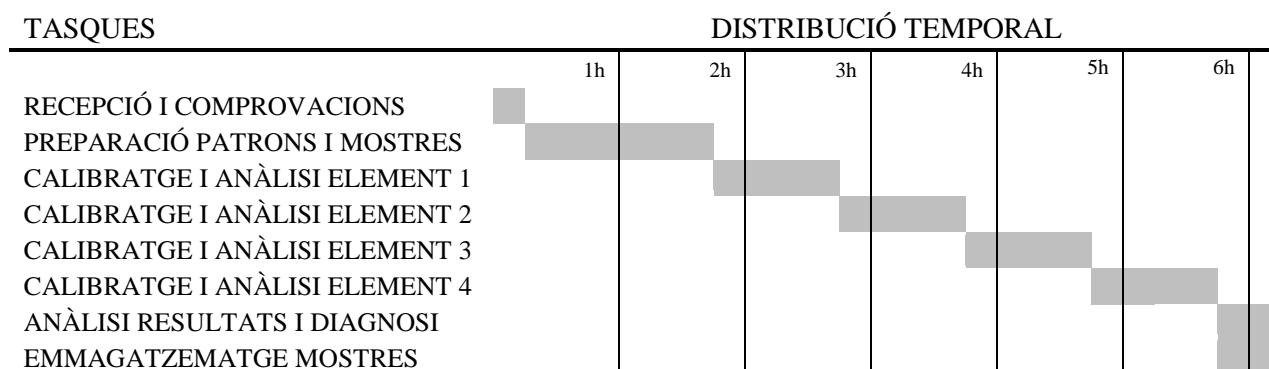
Les mostres en dissolució es dipositaran en el bidó de rebuig orgànic i es tractaran com a contaminants especials i els recipients contenidors buits es dipositaran al contenidor d'envasos contaminats i també es tractaran com a contaminants especials.

- **Anàlisi de resultats**

Una vegada es disposa de la concentració real dels analits analitzats de la mostra, s'introdueixen a la base de dades, es realitza la interpretació d'aquests resultats, es comparen amb els anàlisis anteriors i es genera un informe per al client. Aquest informe ha d'incloure la concentració dels metalls de desgast analitzats de la mostra actual, l'evolució de la concentració dels elements metàl·lics i el diagnòstic.

6.2. Organització temporal de les tasques

La Taula 6.1 mostra el diagrama de la distribució d'aquestes tasques que es realitzen al laboratori.



Taula 6. 1: Diagrama de distribució de les etapes del procés de determinació de metalls en lubricants.

6.3. Diagnòstic del motor

Els valors presentats a la Taula 6.2 són valors absoluts que es prendran com a referència a l'hora de fer un diagnòstic d'un motor. L'objectiu del sistema expert informàtic de diagnòstic serà considerar altres variables:

- hores de funcionament de motor
- hores de funcionament de oli
- volum d'oli afegit, degut als consums
- fabricant específic dels motors

ELEMENT	DESGAST NORMAL	DESGAST ANORMAL	
	LÍMIT NORMAL (ppm)	LÍMIT ALERTA (ppm)	LÍMIT ALARMA (ppm)
Fe	0-25	25-40	>40
Cu	0-15	15-20	>20
Pb	0-10	10-15	>15
Cr	0-5	5-10	>10

Taula 6. 2: Concentració de Fe, Cu, Pb i Cr corresponents a un desgast normal o anormal.

Si la concentració de metalls es troba dins el rang de desgast normal, l'oli lubricant pot continuar en servei.

Un valor dins dels límits d'alerta és senyal d'un inici d'averia o anomalia al motor i portaria associat unes recomanacions a l'informe del diagnòstic.

Sobrepasar el límit d'alarma indica que la màquina té una elevada probabilitat de patir averies greus i les simples recomanacions passarien a ser avisos d'alt risc d'averia al full de diagnòstic.

Amb aquesta determinació de partícules metàl·liques es pot conèixer el grau de desgast d'un motor i quin element o part del motor està afectada. No obstant, si es vol fer un diagnòstic exhaustiu cal recórrer a altres tècniques aplicables a l'anàlisi de lubricants com la determinació de la degradació i la quantificació de la contaminació.

7. RESUM DEL PRESSUPOST

El pressupost global d'aquest projecte, tenint en compte els costos de recerca, desenvolupament, reactius i de l'equip utilitzats i el percentatge d'IVA és de **NOU MIL SIS-CENTS QUARANTA-CINC EUROS AMB QUARANTA-DOS CÈNTIMS.....9.645,42 €**

Cristina Bayés Ruiz

Sant Hilari Sacalm, 7 de gener de 2009

8. CONCLUSIONS

S'han estudiat els requeriments necessaris per a la instal·lació de l'equip d'absorció atòmica al laboratori. Aquests han estat l'elecció de la ubicació de l'espectrofotòmetre, la instal·lació del sistema d'extracció de fums i el drenatge, la instal·lació dels conductes de gasos i la unitat de regulació de pressió i la col·locació de l'acetilè a la gàbia de gasos a l'exterior del laboratori.

Seguidament, s'ha procedit a estudiar les condicions necessàries per a posar a punt l'equip per efectuar la determinació de metalls en olis lubricants.

S'ha realitzat un estudi per a determinar el dissolvent orgànic idoni per aquest tipus d'anàlisis. La bibliografia recomana la utilització de MIBK, per això s'han efectuat experiments, només analitzant Fe i Cu, comparant la MIBK amb l'heptà. S'ha escollit l'heptà perquè, segons les propietats físiques i químiques d'aquest dissolvent, compleix les exigències per a l'obtenció d'un resultat òptim en espectroscòpia d'absorció atòmica. Al decurs d'aquests anàlisis s'ha vist que la viscositat de les mostres i els patrons té un efecte molt important en la quantificació de l'analit. Per aquest motiu s'ha portat a terme un estudi de viscositats amb l'objectiu d'igualar la viscositat de les mostres amb la dels patrons. Aquest estudi s'ha basat en modificar la viscositat dels patrons afegint una quantitat determinada d'oli base i en establir la proporció d'oli lubricant usat i dissolvent per a la preparació de les mostres.

S'ha comprovat que les mesures efectuades utilitzant com a dissolvent MIBK han donat millors resultats de concentració que les realitzades amb heptà. No obstant, les mostres dissoltes en MIBK no es mantenen estables i s'obtenen errors importants en la determinació del Fe. Per aquesta raó s'han portat a terme els mateixos anàlisis utilitzant xilè com a dissolvent.

Els resultats de concentració de les mostres emprant xilè han estat molt bons. Així doncs, s'han pogut determinar les condicions òptimes del mètode per a la determinació de Fe, Cu, Pb i Cr de mostres d'oli lubricant usat de motors de combustió interna, independentment del seu tipus i procedència i dins un ampli rang de viscositats.

Finalment, s'ha analitzat el Fe, el Cu, el Pb i el Cr de mostres reals d'oli lubricant usat i s'han comparat els resultats de concentració obtinguts amb els resultats proporcionats pel laboratori extern. Els valors obtinguts són pràcticament iguals als reals, i per tant, s'ha validat el mètode d'anàlisi.

Aquestes determinacions permeten conèixer el grau de desgast que pateix el motor, comparant el resultat de concentració del metall obtingut amb els límits establerts de desgast normal i anormal. Aquest anàlisi de lubricants permet donar un diagnòstic al motor per tal de perllongar la seva vida.

Degut a que s'han obtingut uns resultats satisfactoris s'ha estudiat la viabilitat d'oferir un servei de manteniment predictiu al motors de combustió interna. S'ha generat un protocol d'anàlisi al laboratori i s'ha dut a terme un estudi econòmic del cost d'anàlisi per mostra. La determinació de metalls de desgast en lubricants al laboratori de lubricants i combustibles de l'EPS és viable si s'analitzen 25 mostres diàries. Per una recepció inferior, no es rentable.

No obstant, per poder fer un diagnòstic exhaustiu són necessàries altres tècniques d'anàlisi de lubricants: la determinació de la degradació i la contaminació de l'oli. L'aplicació de la ferrografia pot ser útil si les partícules de metall són superiors a $5\mu\text{m}$, ja que no són detectades per absorció atòmica.

També s'ha utilitzat aquesta metodologia per determinar els metalls en gasoils i s'ha vist que és possible fer-ho modificant la preparació de les mostres. En comptes del 15%, en el cas de gasoils s'han de fer al 25%.

Una vegada finalitzat el Projecte es considera interessant iniciar altres línies d'investigació complementàries. Aquestes són les següents:

- Determinació de l'alumini mitjançant la flama acetilè/òxid nítrós. S'han realitzat proves per dur a terme la seva quantificació però, no s'han obtingut resultats degut a que aquest element requereix una flama més energètica per obtenir àtoms en estat fonamental i així poder-lo quantificar. Seria important analitzar aquest metall perquè els pistons, que són els elements sotmesos a un desgast més important, generalment estan construïts amb aquest material. Per això, un estudi futur seria preparar la metodologia per determinar l'Al contingut en els olis lubricants

- Implementació de les tècniques per a la determinació de la degradació de l'oli i les tècniques per a la quantificació de la contaminació, per a obtenir un diagnòstic exhaustiu.
- Desenvolupament d'un sistema expert informàtic de diagnòstic ja que en aquest Projecte només s'han establert uns límits absoluts de referència per al desgast.

Cristina Bayés Ruiz

Sant Hilari Sacalm, 7 de gener de 2009

9. RELACIÓ DE DOCUMENTS

La relació de documents d'aquest Projecte és la següent:

- Document número 1: Memòria i Annexos.
 - Annex A: Especificacions de l'equip d'absorció atòmica de flama.
 - Annex B: Manual d'usuari.
 - Annex C: Preparació de les mostres i patrons.
 - Annex D: Viscositat de les mostres i patrons.
 - Annex E: Informes dels anàlisis realitzats al laboratori.
 - Annex F: Informes dels anàlisis del laboratori extern.
 - Annex G: Comparació dels resultats amb els assajos ferrogràfics.
 - Annex H: Determinació de metalls en combustibles.
 - Annex I: Estudi de seguretat i salut.
 - Annex J: Estudi econòmic.
 - Annex K: Pressupost del Projecte.

- Document número 2: Plànols.

10. BIBLIOGRAFIA

Llibres

BENLLOCH, J. Los lubricantes. Ediciones Ceac. Barcelona. 1990.

BLANCO, M., CERDÀ, V., SANZ MEDEL, A. Espectroscopia atòmica analítica. Asociación de Ciencias y Técnicas Ambientales. Barcelona. 1990.

FITCH, J., TROYER, D., TRUJILLO, G. Machinery lubrication. Todo acerca de la selección y aplicación de lubricantes. Manual del seminario. Noria Latín América. 2002

MACIÁN, V. Mantenimiento de motores de combustión interna alternativos. Servicio de publicaciones de la UPV. Valencia. 1993.

MACIÁN, V., TORMOS, B. Fundamentos de ingeniería del mantenimiento. Servicio de publicaciones de la UPV. Valencia. 1999

MUÑOZ, M. Motores de combustión interna alternativos. Servicio de publicaciones de la Universidad Politécnica de Valencia. Valencia. 1984.

ROBINSON, J. Atomic spectroscopy. Marcel Dekker, Inc. New York. 1996.

SCHILLING, A. Los aceites para motores y la lubricación de los motores. Vol. II. Ediciones Interciencia. Madrid. 1968.

SKOOG, D., LEARY, J. Análisis instrumental. McGraw-Hill. Madrid. 1994.

TODOLÍ, J., MORA, J., HERNADIS, V., CANALS, A. Sistemas de introducción de muestras líquidas en espectrometría atómica. Universidad de Alicante Secretariado de Publicaciones. León. 1996.

VALVERDE, A. Fundamentos y técnicas de la lubricación. Editorial Alción. Madrid. 1985.

XIMÉNEZ HERRAINZ, LUIS. Espectroscopia de absorción atómica. Vol. 1. Publicaciones Analíticas. Madrid. 1980.

XIMÉNEZ HERRAINZ, LUIS. Espectroscopia de absorción atómica. Vol. 2. Publicaciones Analíticas. Madrid. 1982.

WILLIAMS, J. Engineering tribology. Oxford science publications. Oxford. 1994.

Tesis Doctorals

TORMOS, B. Contribución al diagnóstico de motores Diesel basado en el análisis del lubricante usado. Tesis Doctoral. Departament de Màquines y Motores Térmicos. Universidad Politécnica de Valencia. Junio 2002.

MONTORO, L. Contribución al desarrollo y mejora de técnicas para la detección y análisis de partículas metálicas y contaminantes en aceites lubricantes usados. Departament de Màquines y Motores Térmicos. Universidad Politécnica de Valencia. Febrero 2005.

GONZÁLEZ, J. Manteniment integral de motors d'encesa per compressió de cogeneració mitjançant l'anàlisi del lubricant. Validació experimental de nous paràmetres de control. Departament de màquines i motors tèrmics. Universitat Politècnica de Catalunya. Març 2001.

Projectes Final de Carrera

FONTDECABA, J. Detecció, anàlisi i estudi de partícules provocades pel desgast en olis lubricants usats com a eina de manteniment de motors de combustió interna. Universitat de Girona. Setembre 2008.

Artícles

MOFFETT, J. Guidelines for using non-aqueous solvents in Atomic Absorption Spectrometry. Varian, 1991.

Catàlegs

VARIAN, INC. Basic Atomic Absorption Theory. Varian Australia Pty. Ltd. (A:C:N: 004 559 540) January 1997.

VARIAN, INC. SpectrAA 50/55 Operation Manual.. Varian Australia Pty. Ltd. February 2000.

Material obtingut de la xarxa

Varian, Inc. (<https://www.varianinc.com/cgi-bin/nav?/>, 6 de setembre de 2008)

Brian M. Science Hypermedia. Photomultiplier Tube (PMT) (<http://elchem.kaist.ac.kr/vt/chem-ed/optics/detector/pmt.htm>, 8 de setembre de 2008)

<http://www.exp.uji.es/asignatura/obtener.php?letra=I&codigo=A29&fichero=1100612855IA29>, 25 de setembre de 2008

http://www.lubricantes.elf.com/es/eself.nsf/V_S_OPM/ECCE9C6AF414F8B6C1256EE50045037A?OpenDocument, 22 d'octubre de 2008

<http://eu.total-rm.com/static/lub/es/lub/total.html>, 22 d'octubre de 2008

<http://www.arc.cat/ca/aplicatius/cer/jr-42000.asp>, 23 de desembre de 2008

