

**Determinación ácido-base con titulación potenciométrica para  
aceites lubricantes comercializados por la fábrica de lubricantes  
de la Organización TERPEL S.A**

**Fabio Andrés Silva Vega**

**Universidad Industrial de Santander  
Facultad de Ciencias  
Escuela de Química  
Bucaramanga  
2013**

**Determinación ácido-base con titulación potenciométrica para  
aceites lubricantes comercializados por la fábrica de lubricantes  
de la Organización TERPEL S.A**

**Fabio Andrés Silva Vega**

**Trabajo de grado presentado como requisito  
para optar al título de Químico.**

**Directora: Janeth Aide Perea, Química Ph.D**

**Co-Director: Jorge Isaac Moreno, Químico**

**Universidad Industrial de Santander**

**Facultad de Ciencias**

**Escuela de Química**

**Bucaramanga**

**2013**

## **AGRADECIMIENTOS**

A Dios, porque me bendijo con una madre que se esforzó por darme cariño, ejemplo y esfuerzo para obtener la oportunidad de obtener mis estudios profesionales.

Al Laboratorio de Calidad de la fábrica de la Organización Terpel S.A., en representación de su anterior Jefe de Calidad Ana Elda Santamaría por la oportunidad de vincularme como parte de la familia Terpel S.A., a Jorge Moreno, actual Jefe de Laboratorio codirector de este proyecto quien confió en mi desempeño laboral y académico brindándome la oportunidad de llevar a bajo su orientación el cumplimiento exitoso esta investigación como proyecto de grado.

A la doctora Janeth Aidé Perea, directora del CICTA, y directora de la presente investigación, quien bajo sus direccionamientos de revisión, y evaluación con incondicionalidad me brindo el apoyo para presentar este proyecto.

A la doctora Martha Daza, calificadora de la investigación, quien contribuyo con la revisión y evaluación de los resultados.

A todos mis compañeros del Laboratorio de Calidad, Silvia Pardo, Jairo Ortega, Sergio Lobo, Gladys Charry, Oscar Reyes, Edwin Martínez quienes me contribuyeron con arduas horas laborales, experiencia y experticia de una forma incondicional. A todas las personas que de una u otra forma contribuyeron en el desarrollo de este proyecto.

**Fabio Andrés Silva**

## CONTENIDO

<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>16</b>
<b>1. MARCO TEÓRICO</b> .....	<b>18</b>
<b>1.1 ORGANIZACIÓN TERPEL S.A</b> .....	<b>18</b>
<b>1.2. PETRÓLEO Y ACEITES LUBRICANTES</b> .....	<b>19</b>
1.2.1. Generalidades de los aceites lubricantes .....	20
1.2.2. Función de los lubricantes .....	21
1.2.3. Composición química de los lubricantes .....	22
1.2.4. Bases lubricantes .....	23
1.2.4.1. Bases parafínicas .....	23
1.2.4.2. Bases nafténicas .....	24
1.2.4.3. Bases aromáticas .....	24
1.2.5. Aditivos .....	25
<b>1.3. NORMA ISO/IEC 17025</b> .....	<b>27</b>
<b>1.4. MÉTODO ASTM D-2896 DETERMINACIÓN DEL NÚMERO BÁSICO DE PRODUCTOS DERIVADOS DEL PETRÓLEO POR TITULACIÓN POTENCIOMÉTRICA</b> .....	<b>28</b>
1.4.1. Número básico .....	28
1.4.2. Importancia y uso .....	28
1.4.3. Resumen del método ASTM D-2896 .....	29

<b>1.5. MÉTODO ASTM D-664 DETERMINACIÓN DEL NÚMERO ÁCIDO DE PRODUCTOS DERIVADOS DEL PETRÓLEO POR TITULACIÓN POTENCIOMÉTRICA .....</b>	<b>29</b>
1.5.1. Número Ácido .....	29
1.5.2. Importancia y uso .....	29
1.5.3. Resumen del método ASTM D-664 .....	30
<b>1.6. VALIDACIÓN DE MÉTODOS.....</b>	<b>30</b>
1.6.1. La linealidad .....	31
1.6.2. Límite de detección (LD).....	32
1.6.3. Límite de cuantificación (LC).....	34
1.6.4. Precisión .....	34
1.6.4.1. Repetibilidad .....	35
1.6.4.2. Reproducibilidad .....	35
1.6.4.3. Índice de eficiencia de la prueba ( <i>Test Performance Index, TPI</i> ).....	36
1.6.4.4. Relación de precisión ( <i>Precision Ratio, PR</i> ) .....	36
1.6.5. Exactitud .....	37
<b>1.7. ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE .....</b>	<b>37</b>
1.7.1. Modelo matemático .....	38
1.7.2. Coeficientes de sensibilidad.....	38
1.7.3. Tipo, distribución y factor de cobertura .....	38
1.7.4. Incertidumbre estándar.....	39
1.7.5. Incertidumbre estándar combinada .....	39

1.7.6.	Incertidumbre expandida.....	39
<b>2.</b>	<b>METODOLOGIA .....</b>	<b>40</b>
<b>3.</b>	<b>RESULTADOS .....</b>	<b>43</b>
<b>3.1.</b>	<b>VALIDACIÓN DEL MÉTODO ASTM D-2896 .....</b>	<b>43</b>
3.1.1.	Linealidad .....	43
3.1.2.	Limite de detección .....	46
3.1.3.	Límite de cuantificación.....	46
3.1.4.	Precisión .....	46
3.1.4.1.	Repetibilidad .....	47
3.1.4.2.	Reproducibilidad .....	48
3.1.4.3.	TPI y PR.....	48
3.1.5.	Exactitud .....	50
<b>3.2.</b>	<b>ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DEL MÉTODO ASTM D-2896.....</b>	<b>51</b>
3.2.1.	Modelo matemático para la de determinación del BN.....	52
3.2.2.	Coefficiente de sensibilidad.....	52
3.2.3.	Estimación de la incertidumbre estándar y el coeficiente de sensibilidad para el volumen 55	
3.2.4.	Estimación de la incertidumbre estándar y el coeficiente de la solución titulante .....	56
3.2.5.	Estimación de la incertidumbre estándar y el coeficiente de sensibilidad para el peso de la muestra .....	56
3.2.5.1.	La balanza.....	56
3.2.5.2.	La reproducibilidad.....	57

<b>3.3. VALIDACIÓN DEL MÉTODO ASTM D-664.....</b>	<b>60</b>
3.3.1. Precisión.....	60
3.3.2. Repetibilidad.....	60
3.3.3. Reproducibilidad.....	61
3.3.4. Exactitud.....	64
<b>3.4. ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DEL MÉTODO ASTM D-664 .....</b>	<b>65</b>
3.4.1. Modelo matemático para la de determinación del AN.....	65
3.4.2. Estimación de la incertidumbre en la concentración de la solución titulante .....	67
3.4.2.1. Repetibilidad en el pesado de KHP .....	69
3.4.2.2. Balanza.....	69
3.4.5. Volumen de solución de KHP.....	70
3.4.6. Peso Molecular de KHP .....	71
3.4.7. Pureza del KHP.....	72
3.4.8. Estimación de la incertidumbre del volumen de la solución titulante .....	73
3.4.9. Estimación de la incertidumbre en el peso de la muestra.....	73
3.4.9.1. La balanza.....	74
3.4.9.2. La reproducibilidad.....	74
<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>77</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>78</b>

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Clasificación de aceites según sus constituyentes .....	21
<b>Tabla 2.</b> Clasificación funcional de los aditivos [5]. .....	26
<b>Tabla 3.</b> Formulación general de aditivos en los aceites lubricantes [5]. .....	27
<b>Tabla 4.</b> Correlación de PR & TPI (Norma ASTM D-6792).....	37
<b>Tabla 5.</b> Reactivos, materiales y equipos empleados para la metodología .....	40
<b>Tabla 6.</b> Figuras de mérito determinadas en las validaciones .....	42
<b>Tabla 7.</b> Determinación de la linealidad del BN.....	44
<b>Tabla 8.</b> <i>Test F</i> para la medición del BN .....	45
<b>Tabla 9.</b> Determinación del LD y el LC del BN .....	46
<b>Tabla 10.</b> Medición del BN para el MRC lote # 180407.....	47
<b>Tabla 11.</b> Determinación de reproducibilidad del BN del Maxter Progresas PS00007 (mg KOH / g muestra) .....	49
<b>Tabla 12.</b> Medición del BN para el MRC lote # 106-0079 .....	51
<b>Tabla 13.</b> Cifras de mérito de la validación del uso de xileno comercial del método ASTM D-2896 .....	51
<b>Tabla 14.</b> Determinación de la reproducibilidad del BN del Maxter Progresas PS00007 .....	55
<b>Tabla 15.</b> Estimación de la Incertidumbre para el Método ASTM D-2896 .....	59
<b>Tabla 16.</b> Determinación de la repetibilidad del AN del MRC del lote 908-0066 .....	61
<b>Tabla 17.</b> Determinación de reproducibilidad del AN del Terpel ISO 68 (mg KOH / g muestra).....	62
<b>Tabla 18.</b> Cifras de mérito calculadas para la validación del uso de xileno comercial y agua destilada en el método ASTM D-664 .....	64
<b>Tabla 19.</b> Titulación de la solución de KOH con KHP .....	68
<b>Tabla 20.</b> Determinación de la repetibilidad del pesado de KHP .....	69
<b>Tabla 21.</b> Estimación de la incertidumbre estándar del peso molecular del KHP .....	71
<b>Tabla 22.</b> Estimación de la incertidumbre en la reproducibilidad del pesado del Terpel ISO 68.....	73
<b>Tabla 23.</b> Estimación de la Incertidumbre en la validación del AN .....	76

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Fracciones del petróleo .....	23
<b>Figura 2.</b> Rangos dinámico y lineal de un método analítico .....	32
<b>Figura 3.</b> Prueba de significación empleada para determinar LC y LD .....	33

## LISTA DE DIAGRAMAS

<b>Diagrama 1.</b> Descripción de la metodología para la estimación de la incertidumbre para el BN.....	52
<b>Diagrama 2.</b> Fuentes de incertidumbre identificadas para la validación del BN.....	54
<b>Diagrama 3.</b> Descripción de la metodología para la estimación de la incertidumbre para el AN.....	65
<b>Diagrama 4.</b> Fuentes de incertidumbre identificadas para la validación del AN.....	67

## RESUMEN

**TÍTULO: DETERMINACIÓN ÁCIDO-BASE CON TITULACIÓN POTENCIOMÉTRICA PARA ACEITES LUBRICANTES COMERCIALIZADOS POR LA FÁBRICA DE LUBRICANTES DE LA ORGANIZACIÓN TERPEL S.A \***

**Autor:** Fabio Andrés Silva Vega\*\*

**Palabras clave:** Validación, ASTM D-2896, ASTM D-664, Estimación de incertidumbre.

En la presente investigación se validó el uso del xileno grado comercial como disolvente de los aceites lubricantes tipo industriales y para motores comercializados por la fábrica de Lubricantes de la Organización Terpel S.A, a los que se les requiera la determinación de sus constituyentes ácidos por el método ASTM D-664 y constituyentes básicos con el método ASTM D-2896 empleando titulación potenciométrica. También se validó el uso de agua destilada como parte de la solución titulante del método ASTM D-664.

A continuación se procedió a realizar un estudio estadístico empleando como criterios de aceptación para la validación del solvente xileno grado comercial y agua destilada, las figuras de mérito analíticas y los costos de análisis. Los resultados permitieron concluir que el uso de estos solventes no alteraron significativamente los valores obtenidos en los reportes y que estos se encuentran dentro de los rangos de precisión y exactitud requeridos por los métodos ASTM mencionados.

Por otra parte, se estimó la incertidumbre asociada al proceso de validación del uso de los disolventes mencionados según la guía para la estimación de la incertidumbre (*Guide Uncertainty Measurement*, GUM) sugerida por la norma de acreditación de ensayos ISO/IEC 17025 la cual establece los requisitos generales para la competencia en la realización de ensayos frente a los organismos internacionales de acreditación.

\*Trabajo de grado

\*\*Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias, Escuela de Química  
Directores: Janeth Aidé Perea, Jorge Isaac Moreno

## ABSTRACT

**TITLE: DETERMINATION OF ACID-BASE POTENTIOMETRIC TITRATION FOR LUBRICATING OILS SOLD BY THE FACTORY LUBRICANTS TERPEL ORGANIZATION S.A.\***

**Author:** Fabio Andrés Silva Vega\*\*

**Keywords:** Validation, ASTM D-2896, ASTM D-664, Guide Uncertainty Measurement.

This research validates the use of commercial grade xylene as solvent industrial lubricating oils and engine type sold by the factory lubricants Terpel Organization S.A, to which they require the determination of Total Acid Number by method ASTM D-664 and Total basic Number by ASTM D-2896 using potentiometric titration respectively. Also, validated the use of distilled water as part of the titrating solution ASTM method D-664.

Analytical figures of merit and execution of analysis were used to validate both analytical methods. Proceeded to perform a statistical study of the results of the analysis using commercial grade xylene solvent and distilled water. Results showed that the use of these solvents did not significantly alter the values obtained in these reports and which are within the ranges of accuracy and precision required by ASTM methods mentioned

The uncertainty associated with the process of validating the use of the solvents was estimated as Guide Uncertainty Measurement, GUM suggested by the test accreditation standard ISO / IEC 17025, which states general requirements for the competence in testing against international accreditation bodies.

\* Graduation project.

\*\* Industrial University of Santander, Science Faculty, School of Chemistry.  
Directors, Janeth Aidé Perea, Jorge Isaac Moreno

## INTRODUCCIÓN

La Organización Terpel S.A, es la tercera empresa más rentable en Colombia es una distribuidora y comercializadora de combustibles que posee el 37.4 % del mercado nacional lo cual refleja el crecimiento y la dinámica de la compañía. Sus principales productos son la gasolina, el diesel, el GNV, las grasas, el kerosene para aviación y los lubricantes para automotores. La Organización cuenta con una única fábrica de lubricantes ubicada en la zona industrial de Chimita de la ciudad de Bucaramanga, que produce un portafolio de 179 referencias, divididas en 79 familias y 7 segmentos (lubricantes industriales, motor 2 tiempos, motor gasolina, motor diesel, motor gas, proceso y transmisiones). La fábrica atiende los mercados de Colombia, Ecuador, Panamá. En Colombia cuenta con el 20% del negocio de lubricantes a nivel nacional con presencia en 22 ciudades.

Los aceites lubricantes comercializados por la Organización Terpel son analizados en el laboratorio de control de calidad de la fábrica de lubricantes, el cual se encuentra actualmente en el proceso de acreditación de un conjunto de métodos ASTM bajo los requisitos generales de competencia de laboratorios de prueba y calibración de la norma ISO/IEC 17025.

Dentro de los análisis realizados a los aceites lubricantes se tienen dos muy importantes: la determinación del contenido de constituyentes ácidos (*Acid Number*, AN) y del contenido de constituyentes básicos (*Basic Number*, BN). Los resultados de estas determinaciones permiten evaluar las condiciones operacionales de los lubricantes cuando están nuevos y cuando están en uso. Con ellos se monitorean la degradación del lubricante interpretando su contenido de AN como la cantidad acumulada de ácidos de oxidación generados por combustión e hidrolisis. Para estimar la capacidad de neutralización del aceite lubricante frente a los ácidos generados se emplea la determinación del BN.

Dada la importancia de estos análisis, en este trabajo se realizó la validación de los métodos empleados para la determinación de los constituyentes ácidos y básicos en aceites lubricantes comercializados por la fábrica de lubricantes de la Organización Terpel, debido a que se usaron solventes alternativos a los tradicionalmente empleados: agua destilada y xileno comercial en el método ASTM D-664 para la determinación del AN, y xileno comercial en el método ASTM D-2896 para la determinación del BN

Las mediciones experimentales y la evaluación de los resultados se llevaron a cabo en las instalaciones del laboratorio de control de calidad de la fábrica de lubricantes de la Organización Terpel S.A. Los resultados del presente trabajo cumplen con los requerimientos generales de competencia técnica requeridos por la norma ISO/IEC 17025 y la guía para la estimación de incertidumbre de las mediciones (*Guide Uncertainty Measurements GUM*)

## 1. MARCO TEÓRICO

### 1.1 ORGANIZACIÓN TERPEL S.A

La primera compañía Terpel se constituyó en la ciudad de Bucaramanga en 1968 como respuesta a un problema de desabastecimiento de combustible que constantemente sufría la ciudad a pesar de estar ubicada a sólo 100 kilómetros de Barrancabermeja, sitio de ubicación de la principal refinería del país. Los derrumbes en la vía que une a Barrancabermeja con Bucaramanga agravaron la situación hasta el punto que las autoridades municipales tuvieron que implantar el racionamiento en la venta del combustible. Como solución al problema Ecopetrol lideró el proyecto de la construcción de un oleoducto de 112 kilómetros entre estas dos ciudades.<sup>1</sup>

La necesidad de brindar un abastecimiento de combustible a la región hizo posible la materialización del proyecto del poliducto y una estación terminal. Esta terminal y la planta de distribución dieron origen a Terpel con el apoyo del distrito de oleoductos de Ecopetrol. Años más tarde se expandió a escala nacional, con el nacimiento de seis “Terpeles” más en diferentes regiones colombianas. Terpel lanzó una línea de lubricantes, para distribuir en las estaciones de suministro de combustible, constituyendo un servicio complementario con un derivado del petróleo.

Actualmente, Terpel vive uno de los momentos más significativos de su historia. La renovación de la nueva imagen, la expansión del negocio en Ecuador con la compra de 65 estaciones de servicio en ese país, el liderazgo en la distribución y comercialización de combustibles en Colombia con una participación de 37,4% reflejan el crecimiento y la dinámica de la compañía. Cuenta con 1.300 estaciones de servicio entre propias y afiliadas, 28 plantas de abastecimiento y 20 aeropuertos en Colombia. De igual manera, Terpel continúa en su red con el

---

<sup>1</sup> Documento tomado de la Intranet de la Organización Terpel S.A

desarrollo de la industria de GNV. La participación de la Organización en este negocio es de 8% del mercado nacional, con 26 estaciones que conforman 10,74% del total de estaciones de GNV en el país. Durante el año 2006 hubo un importante fortalecimiento de la red de estaciones con la entrada en servicio de 30 proyectos nuevos que llegaron a ciudades como, Manizales, Ibagué, Neiva, Tunja y Floridablanca.

Terpel cuenta con una única fábrica de lubricantes ubicada en la Zona Industrial de Chimitá de la ciudad de Bucaramanga, km. 4 Vía a Girón – Café Madrid que atiende el segmento de lubricantes en Colombia, Ecuador, Panamá y Chile. La compañía cuenta con un portafolio de 179 referencias, divididas en 79 familias y 7 segmentos: lubricantes industriales, motor 2 tiempos, motor gasolina, motor diesel, motor gas, proceso y transmisiones.

## **1.2. PETRÓLEO Y ACEITES LUBRICANTES**

El petróleo ha sido la principal fuente de energía en la actualidad. Hasta el año 1960 más del 55% de la demanda mundial de energía era cubierta por el petróleo. Hoy a pesar de los grandes esfuerzos por encontrar fuentes alternativas de energía, este recurso cubre el 40% de la demanda mundial de energía primaria.

La palabra petróleo proviene del griego *πέτρά* (piedra) y del latín *óleum* (aceite), lo que en conjunto significa aceite de piedra y por tal nombre se entiende la mezcla de hidrocarburos saturados en estado sólido, líquido o gaseoso que se encuentran en yacimientos naturales. El petróleo es un producto secundario de la descomposición del llamado “fango orgánico”. Desde hace millones de años la flora marina (fitoplancton) convierte el dióxido de carbono en materia vegetal de la que se alimentan innumerables microanimales marinos (zooplancton), al morir los restos de las sucesivas generaciones de este plancton éstos se depositaron en el fondo de los mares y se mezclaron con sedimentos arenosos. Esta materia orgánica dio inicio, bajo presión y con las bacterias anaerobias, un lento proceso

de descomposición que dio origen al petróleo. Movimientos geológicos posteriores permitieron escapar del lecho originario al petróleo formado y emigrar a lo largo de capas permeables encajadas entre otras impermeables, quedando el petróleo retenido en las fallas, en anticlinales u otros accidentes de la roca porosa.

El petróleo es un aceite espeso de color pardo oscuro y su composición química está constituida por hidrocarburos saturados (cadenas de carbono e hidrogeno ubicadas espacialmente de forma lineal y sus enlaces químicos son sencillos), desde el metano  $-C_1$  hasta especies complejas tipo  $-C_{40}$  susceptibles a ser separados por medio del proceso de destilación debido a la diferencia entre sus puntos de ebullición y aun se pueden encontrar especies más complejas que no pueden destilarse sin sufrir descomposición. Una composición media elemental puede ser: 85% -C, 12%-H, 3%-(S, O, N) y varios elementos metálicos [1].

Entre sus derivados del petróleo más importantes en la actualidad son los aceites lubricantes.

### **1.2.1. Generalidades de los aceites lubricantes**

Los lubricantes son una mezcla de sustancias químicas fluidas que conforman una película entre dos superficies de contacto (una de las cuales ó ambas están en movimiento) que tienen como objetivo la disminución y control de las fuerzas de fricción y el desgaste entre las superficies.

Desde la antigüedad se han encontrado vestigios del uso de los lubricantes. Inscripciones halladas en la tumba del Faraón Tehup Metep describen el uso de sustancias lubricantes entre los troncos transportadores que facilitaban su movimiento y traslado. Plinio (23-79 D.C) describió una lista de los lubricantes conocidos hasta la época según su origen: animal y vegetal [2]. Una clasificación actual y general de los lubricantes según sus constituyentes se encuentra en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Clasificación de aceites según sus constituyentes

Tipo	Constituyentes
Vegetal	Aceites
Animal	Tejidos grasos
Mineral	Bases aromáticas Bases nafténicas Bases parafínicas
Sintéticos	Poliglicoles Esteres orgánicos Esteres fosfatados

### 1.2.2. Función de los lubricantes

El propósito primario de cualquier lubricante es la disminución de las fuerzas de fricción entre dos superficies. Otros propósitos secundarios dependiendo la aplicación son: equilibrio térmico, enfriamiento, limpieza, suspensión de material particulado, prevención de la corrosión entre otras.

En todo movimiento se generan resistencias al desplazamiento (fuerzas de fricción). Los tipos de fricción se clasifican según las interacciones que se describen a continuación:

- Líquido-Líquido (L-L)
- Sólido-Sólido (S-S)
- Sólido-Líquido (S-L)

siendo las de menor valor las L-L y las de punto intermedio S-L y las de mayor valor las S-S.

En la mayoría de los sistemas de maquinaria, motores, bombas, automotores entre otros están sometidos a fricciones tipo S-L, siendo la finalidad de la lubricación, la de intervenir como una capa fluida entre las dos superficies de contacto sustituyendo el rozamiento, evitando la corrosión, el herrumbre, el

desgaste al no existir contacto metal-metal, y así transformar la fricción en una tipo L-L.

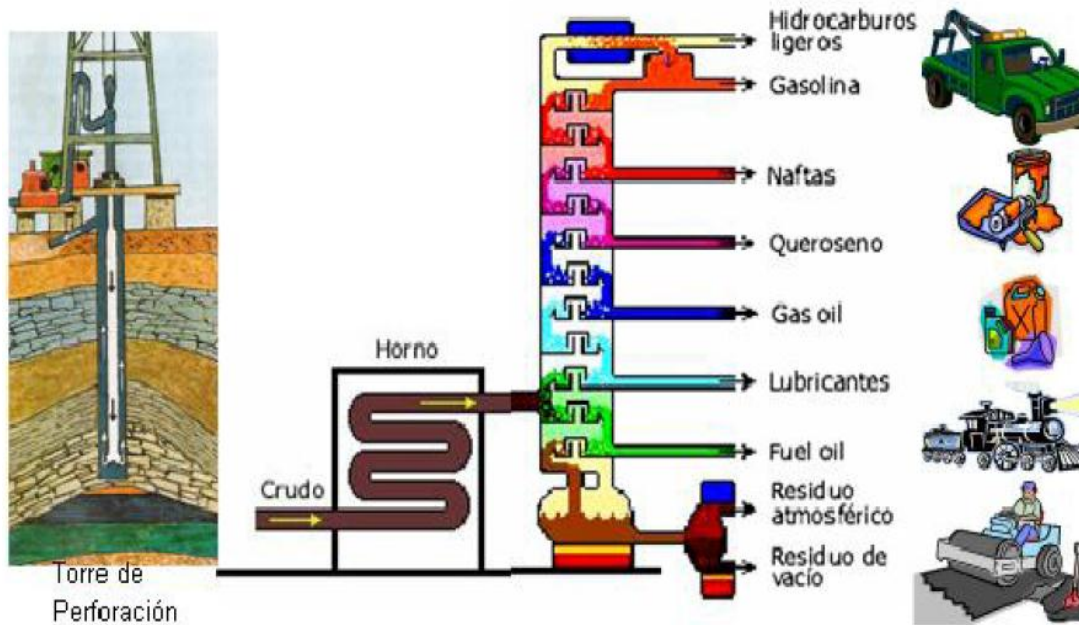
La lubricación participa como agente regulador del equilibrio térmico de las maquinas porque al disminuir las fuerzas de rozamiento por contacto se disminuye la energía térmica producida [2,3]. Los lubricantes también deben cumplir ciertos requerimientos de uso que se deben mantener durante su vida útil bajo las condiciones de trabajo como lo son:

- Mantener su viscosidad en temperaturas variables
- Actuar como fluido hidráulico
- Actuar como refrigerante
- Sustancia antiherrumbre
- Agentes dispersantes-detergentes
- Anticorrosivos-Antioxidantes
- Antiespumante

### **1.2.3. Composición química de los lubricantes**

Los lubricantes cualesquiera que sea su origen inicial, tienen dos grandes componentes. Uno son las bases lubricantes que determinan sus propiedades como la viscosidad, color, entre otras y el otro componente son los aditivos que según su naturaleza, composición y cantidad brindan las características propias mejorando la propiedad física y química de cada lubricante y alcanzando una participación entre el 2-30% del aceite lubricante.

Los aceites lubricantes de origen mineral proceden de fracciones extraídas del petróleo, los de origen vegetal y animal son de aplicación limitada y de alto costo. Los de origen sintético no se obtienen del petróleo directamente y su aplicación es más versátil que los de origen mineral [3,4]. El proceso de extracción de las diferentes fracciones del petróleo se observan en la **Figura 1**.



**Figura 1.** Fracciones del petróleo

#### 1.2.4. Bases lubricantes

Las bases son mezclas de hidrocarburos de cadena o anillos saturados (enlaces sencillos) e insaturados (enlaces dobles), según los cuales se clasifican en las bases parafínicas, las nafténicas y las aromáticas [3,4].

##### 1.2.4.1. Bases parafínicas

Son una mezcla de compuestos hidrocarbonados que en un 70 % son de cadenas lineales saturadas abiertas o ramificadas pero no cíclicas, cuya fórmula molecular genérica es  $C_nH_{2n+2}$ . Este tipo de mezclas confieren un conjunto de propiedades fisicoquímicas particulares como:

- Baja densidad
- Elevado índice de viscosidad (80-90)
- Baja volatilidad y alta temperatura de inflamación
- Bajo poder disolvente (elevado punto de anilina)

- Resistencia a la oxidación

Por el anterior conjunto de propiedades fisicoquímicas estas bases son empleadas para gasolinas de bajo octanaje y excelentes kerosenos y para la fabricación de aceites lubricantes.

#### **1.2.4.2. Bases nafténicas**

Son una fracción del crudo que contienen 78% de compuestos de cadena saturada cíclica o policíclicas complejas con formula genérica  $C_nH_{2n}$ . Las características fisicoquímicas que confieren este tipo de compuestos es:

- Densidad relativa elevada
- Bajo índice de viscosidad (sobre 40)
- Mayor volatilidad que los parafínicas
- Alto poder disolvente (miscibles con las bases parafinitas)
- Baja temperatura de congelación

En general estas bases son catalogadas como de menor calidad en comparación a las parafínicas, sin embargo se mejoran por procesos de refinación. Se emplean estas bases en la fabricación de aceites lubricantes de maquinarias o equipos que operen a bajas temperaturas.

#### **1.2.4.3. Bases aromáticas**

Mezclas constituidas en un 80% por compuestos de hidrocarburos aromáticos insaturados con una o varias cadenas laterales con una formula química estructural  $C_nH_{2n-6}$ . Esta configuración las hace químicamente activas por su carácter nucleofílico (especie que reacciona fácilmente porque posee electrones libres a otras especies formando un nuevo enlace covalente) por lo cual tienen tendencia a oxidarse para obtener finalmente ácidos orgánicos. Las características fisicoquímicas adquiridas por la mezcla de estos compuestos son:

- Elevada densidad

- Inestabilidad química
- Tendencia a la oxidación
- Bajo punto de inflamación

### **1.2.5. Aditivos**

Son productos capaces de modificar ciertas características que mejoren la calidad del aceite en relación a una aplicación de trabajo, mejorando su función de lubricación durante periodos de tiempo prolongados, la protección al deterioro de las superficies en contacto, o la aparición prematura de daños colaterales debido a las elevadas temperaturas, presiones y velocidades a que los mismos suelen estar sometidos [5]. Una formulación típica de un aceite lubricante contiene entre un 10-15% de aditivos, dependiendo el uso específico. En la **Tabla 2**, se encuentran los principales aditivos del mercado.

Tabla 2. Clasificación funcional de los aditivos [5].

Aditivos	Función	Composición Química
<b>Anticorrosivos y Antioxidantes</b>	Protección contra reacciones de corrosión y formación de herrumbre participando en reacciones de inhibición de los radicales libres o reaccionando con los peróxidos formados generados por el envejecimiento y deterioro de las superficies por el contacto metal-metal.	Ditiofosfatos de cinc, éster del ácido etilfosfórico, dicloruro de etileno, compuestos fenólicos.
<b>Detergentes y dispersantes</b>	Evitan que el mecanismo lubricado se contamine aun sí el aceite se encuentra contaminado. Evitan la acumulación de material particulado generados por el desgaste en contacto y funcionamiento del sistema y mantiene estas partículas suspendidas en la masa del aceite.	Compuestos organometálicos de cinc, de calcio, de bario, de cloro, de fósforo, algunos sulfonatos, fosfonatos y carbonatos
<b>Mejoradores del índice de viscosidad</b>	Evitan cambios bruscos de la viscosidad cuando el aceite lubricante se ve sometido a variaciones de temperatura.	Ésteres del ácido polimetacrílico, sulfonatos, fosfatos, fenatos, radicales alquílicos, salicilatos, copolímeros de metacrilatos, alquilsuccinamidas, copolímeros de acetato de vinilo.
<b>Mejorador del punto de fluidez</b>	Evitan el congelamiento del aceite lubricante absorbiendo los cristales de parafina formados.	Poliisobutilenos, polimetacrilatos, poliácridatos, copolímeros de acetato de vinilo, Ésteres del ácido fórmico, copolímeros de acrilato, poliésteres de base de estireno.
<b>Antiespumantes</b>	Reducen la tensión superficial y la formación de burbujas que se forman por gases.	Laureatos, oleatos, siliconas, copolímeros, ceras modificadas.
<b>Extrema presión</b>	Formación de películas resistentes para evitar contactos metal-metal disminuyendo el desgaste favoreciendo la adherencia del lubricante	Compuestos orgánicos y antimonio, molibdeno, azufre, fósforo y arsénico

**Tabla 3.** Formulación general de aditivos en los aceites lubricantes [5].

Función del aditivo	Tipo de Lubricante		
	Motor	Transmisión	Hidráulico
<b>Detergente</b>	✓		
<b>Dispersantes</b>	✓	✓	
<b>Antioxidante</b>	✓	✓	✓
<b>Antidesgaste</b>	✓	✓	✓
<b>Anti-herrumbre</b>	✓		✓
<b>Inhibidor de corrosión</b>	✓	✓	
<b>Modificador de fricción</b>	✓	✓	
<b>De extrema presión</b>			✓
<b>Antiespumante</b>		✓	✓
<b>Mejorador de viscosidad</b>	✓	✓	

### 1.3. NORMA ISO/IEC 17025

La organización internacional de normalización (*International Standard Organization*, ISO) y la comisión internacional de electrónica (*International Electronic Commission*, IEC), forman el sistema especializado para la normalización mundial. La ISO/IEC 17025 establece los requisitos generales para la competencia en la realización de ensayos o calibraciones, incluido el muestreo. Los laboratorios de ensayos y de calibración que cumplen los requisitos de esta norma, actuarán bajo un sistema de gestión de la calidad para sus actividades de ensayo y de calibración cumpliendo los principios de la ISO 9001 y cubrirán requisitos para la competencia técnica que no están cubiertos por la ISO 9001.

Las generalidades establecidas por la ISO/IEC 17025 para la validación de métodos de ensayo especifica que estos deben ser apropiados dentro de su alcance, esto incluye el

muestreo, la manipulación, transporte, almacenamiento y la preparación de los ítems a ensayar o a calibrar. Se deben utilizar métodos preferentemente publicados como normas internacionales, regionales o nacionales que sean apropiados para el uso previsto [6].

#### **1.4. MÉTODO ASTM D-2896 DETERMINACIÓN DEL NÚMERO BÁSICO DE PRODUCTOS DERIVADOS DEL PETRÓLEO POR TITULACIÓN POTENCIOMÉTRICA**

##### **1.4.1. Número básico**

Cantidad de ácido perclórico expresado en términos de números equivalentes de miligramos de hidróxido de potasio por gramo de muestra, requeridos para titular una muestra disuelta en un solvente específico con un punto final especificado usando un sistema de detección específico.

Este método de ensayo cubre la determinación de constituyentes básicos ( $\geq 300$  mg KOH / g muestra) en productos del petróleo por titulación con ácido perclórico en ácido acético glacial. Algunos constituyentes de los derivados del petróleo son considerados debido a su carácter básico como lo son las bases orgánicas e inorgánicas, compuestos aminos, sales de ácidos débiles, sales básicas de bases poliacídicas, y sales de metales pesados.

##### **1.4.2. Importancia y uso**

Productos derivados del petróleo como los aceites y las bases lubricantes pueden contener constituyentes básicos que están presentes en los aditivos o como productos de degradación formados durante su vida útil o como productos residuales de reacciones de oxidación. La cantidad relativa de estos constituyentes pueden ser determinados por titulación con ácidos. El número básico es usado como un punto de

referencia en el control de calidad de las formulaciones de los derivados del petróleo y también es usado como indicador de medida de la degradación del lubricante.

#### **1.4.3. Resumen del método ASTM D-2896**

La muestra es disuelta en una mezcla anhídrida de cloro benceno y ácido acético glacial y titulado con una solución de ácido perclórico en ácido acético glacial usando un titulador potenciométrico. Existen dos procedimientos diferentes A y B que usan diferentes volúmenes de solvente de titulación. El procedimiento A, usa 120 mL de solvente titulante y emplea un máximo de 20 g de muestra y exige una precisión de pesado de 0.05 g. El procedimiento B, emplea 60 mL de solvente titulante y emplea un máximo de 10 g para el análisis y exige una precisión mínima en el pesado de 0.02 g [7]. En este trabajo se evalúa el uso del xileno comercial como solvente alternativo.

### **1.5. MÉTODO ASTM D-664 DETERMINACIÓN DEL NÚMERO ÁCIDO DE PRODUCTOS DERIVADOS DEL PETRÓLEO POR TITULACIÓN POTENCIOMÉTRICA**

#### **1.5.1. Número Ácido**

La cantidad de constituyentes de carácter ácido, expresada como miligramos de hidróxido de potasio por gramo de muestra, requerida para titular una muestra en un solvente específico, y así determinar el punto final de una titulación. Éste método cubre los procedimientos para la determinación de constituyentes ácidos en productos del petróleo y lubricantes solubles o ligeramente solubles en mezclas de tolueno y 2-propanol. El rango de detección del método ASTM D-664 para números ácidos es de 0.1-150 mg KOH /g muestra.

#### **1.5.2. Importancia y uso**

Se emplea para productos derivados del petróleo como los aceites y las bases lubricantes que puedan contener compuestos ácidos aportados en los aditivos y/o como productos de degradación formados durante su vida útil o como productos residuales de

reacciones de oxidación. La cantidad relativa de estos compuestos ácidos pueden ser determinados por titulación con bases. El número ácido es usado como un punto de referencia en el control de calidad de las formulaciones de los derivados del petróleo. También es usado como indicador de medida de la degradación del lubricante.

### **1.5.3. Resumen del método ASTM D-664**

La muestra es disuelta en una mezcla de tolueno, 2-propanol y agua grado reactiva. Se procede a titular potenciométricamente con la solución la solución titulante que es una mezcla de hidróxido de potasio en alcohol, usando un electrodo indicador de vidrio y un electrodo de referencia ó una combinación de electrodos. Las lecturas del medidor son graficadas en función del volumen respectivo de la solución titulante y el punto final es identificado como la inflexión bien definida en la curva resultante [8]. En este trabajo se valida el uso de agua destilada y de xileno comercial, en vez del agua grado reactivo la cual es empleada para la preparación de la solución titulante y el tolueno usado en la disolución de la muestra de aceite lubricante.

## **1.6. VALIDACIÓN DE MÉTODOS**

El propósito de todas las mediciones y determinaciones es generar resultados técnicamente válidos. La validación es la confirmación, a través del examen y el aporte de evidencias objetivas, de que se cumplen los requisitos particulares para un uso específico previsto [9]. Cada validación de un procedimiento consiste en forma general de tres pasos consecutivos:

- Establecimientos de las condiciones validar del método y/o la técnica a validar.
- Determinación de las cifras de mérito mediante parámetros estadísticos del procedimiento.
- Valoración de los resultados de las cifras de mérito por comparación de los parámetros estadísticos obtenidos frente a la validez del procedimiento para el propósito establecido.

### 1.6.1. La linealidad

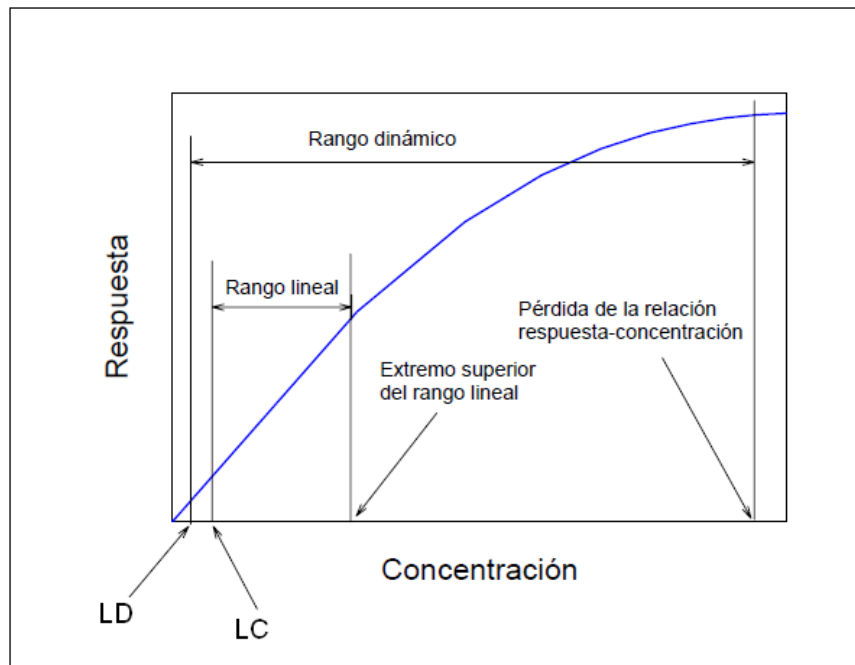
Se considera que el rango lineal comprende desde la menor concentración que puede medirse hasta la pérdida de la linealidad **Figura 2**. Una manera conveniente de medir el cumplimiento de la linealidad es el coeficiente de correlación de una función lineal [9], y como prueba alternativa es a través de la relación que existe entre la variancia de la regresión, medida por  $(s_{y/x})^2$  y la del ruido instrumental, medida por  $(s_y)^2$ ; a este cociente se le denomina “test F”. Si la primera es significativamente mayor que la segunda, se supone que hay causas de desvío de la ley lineal que son estadísticamente superiores al ruido en la respuesta [9, 10].

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m (y_i - \hat{y}_{cal})^2}{m - 2}} \quad \text{Ec. (1)}$$

Donde  $y_i$  es la respuesta obtenida,  $\hat{y}_{cal}$  es la respuesta experimental de cada patrón de calibrado y representa la respuesta estimada en cada punto, esto es,  $\hat{y}_{cal} = A x_i + B$ , Donde  $x_i$  el promedio, y  $m$  son los datos totales obtenidos.

$$S_y = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^r (y_{ij} - \hat{y}_i)^2}{m - p}} \quad \text{Ec. (2)}$$

Donde  $p$  son los niveles de concentración evaluados,  $r$  es el número de réplicas,  $y_{ij}$  es el valor obtenido en la réplica,  $\hat{y}_i$  es el promedio y  $m$  son los datos totales obtenidos.



**Figura 2.** Rangos dinámico y lineal de un método analítico

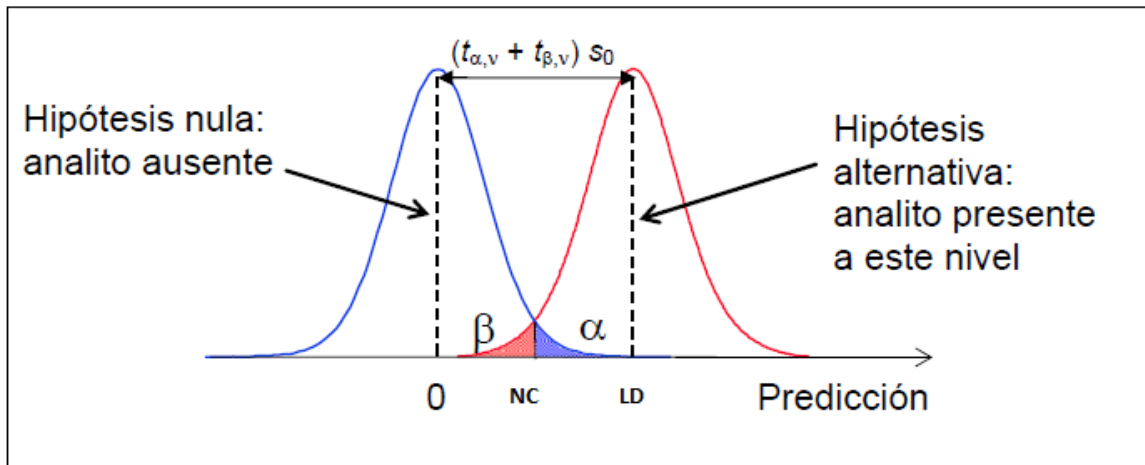
En primer lugar se calcula un valor "experimental" de  $F$ , dado por:

$$F_{\text{exp}} = \frac{(s_{y/x})^2}{(s_y)^2} \quad \text{Ec. (3)}$$

Luego se compara este valor con el crítico que se encuentra en tablas del *test*  $F$  (de una cola) para  $m - 2$  y  $m - p$  grados de libertad, y un determinado nivel de confianza del 95%. Donde  $m$  es el número de datos obtenidos y  $p$  el número de concentraciones evaluadas. Si  $F_{\text{exp}} < F$  se acepta que los datos se comportan linealmente.

### 1.6.2. Límite de detección (LD)

Es el mínimo valor detectable de una señal neta (o concentración). El LD se calcula mediante una prueba de hipótesis estadística. En primer lugar se fija una concentración llamada nivel crítico (NC en la **Figura 3**), a partir de la cual se toman decisiones respecto de la detección del analito.



**Figura 3.** Prueba de significación empleada para determinar LC y LD

Para concentraciones superiores a NC, existe una probabilidad  $\alpha$  de cometer el llamado error de tipo I ó falso positivo que consiste en aceptar erróneamente la hipótesis alternativa, admitiendo que el analito está presente cuando en realidad está ausente. Si  $\alpha$  se toma igual a 0,05, entonces una concentración superior a NC tendrá sólo un 5% de probabilidad de constituir un falso positivo. Del mismo modo, existe una probabilidad  $\beta$  de cometer un error de tipo II o falso negativo, en el que se acepta erróneamente la hipótesis nula, admitiendo que el analito está ausente cuando en realidad está presente. Si  $\beta$  se toma también como 0,05, la probabilidad de obtener un falso negativo será del 5%. En general, ambas probabilidades se toman como iguales 0,05, mientras que los desvíos estándar se suponen ambos iguales a  $s_0$ . En función de lo anteriormente mencionado el LD está dado por:

$$LD = 2 * t_{0,05,m-2} * S_0 \quad \text{Ec. (4)}$$

Donde  $t_{(0,05,m-2)}$  es el valor estadístico de la prueba *t-student*, para una cola, con una probabilidad del 95% (0,05) y con  $m-2$  grados de libertad. Como una forma de cálculo aproximada se puede expresar el LD como  $3,3 * S_0$ . [9, 10, 11].

### 1.6.3. Límite de cuantificación (LC)

Es la característica de rendimiento que marca la capacidad de cuantificar un analito en un proceso de medición química. El LC es el punto de referencia que indican si el proceso de medición química puede adecuadamente reunir las necesidades de medición. El LC se toma como la concentración correspondiente a 10 veces la desviación estándar (en unidades de concentración) del blanco, con lo cual:

$$LC = 10 * S_0 \quad \text{Ec.(4)}$$

De este modo, el desvío estándar relativo (DSR) para una concentración igual al LC es del 10%, nivel que se toma convencionalmente como el máximo DSR aceptable para cuantificar el analito en una muestra [10, 11].

### 1.6.4. Precisión

Proximidad entre las indicaciones o valores medidos obtenidos en mediciones repetidas de un mismo objeto, o de objetos similares bajo condiciones especificadas. Las “condiciones especificadas” pueden ser condiciones de repetibilidad o condiciones de reproducibilidad. Es habitual expresar la precisión en función de la desviación estándar ( $\sigma$ ) que es el parámetro de dispersión para la distribución de los datos [9]. Si los resultados de una medición son  $x_1, x_2, \dots, x_n$  el promedio de los mismos será  $\hat{x}$  y  $\sigma$  estará expresada como:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \hat{x})^2} \quad \text{Ec. (5)}$$

La precisión se puede expresar en función de la correlación de repetibilidad y la reproducibilidad dada por la relación de precisión (*Precision ratio*, PR) y el índice de eficiencia de la prueba (*Test Performance Index*, TPI).

#### 1.6.4.1. Repetibilidad

Precisión de medición dentro de un conjunto de condiciones que incluye el mismo procedimiento de medición, los mismos operadores, el mismo sistema de medición, las mismas condiciones de operación y el mismo lugar, así como mediciones repetidas del mismo objeto o de un objeto similar durante un corto periodo de tiempo [9].

La repetibilidad *in situ* es el valor bajo el cual la diferencia absoluta entre dos resultados de prueba obtenidos bajo condiciones de precisión puede ser esperado que ocurra con una probabilidad aproximada del 95% y se calcula como 2,77 veces la desviación estándar de los resultados obtenidos bajo condiciones de precisión. La repetibilidad *in situ* según la norma ASTM D6792, esta expresada [15], como:

$$\text{Repetibilidad } in \text{ situ } ASTM \text{ D} - 6792 = \text{Desviación estándar} * 2,77 \quad \text{Ec. (6)}$$

#### 1.6.4.2. Reproducibilidad

Precisión de medición dentro un conjunto de condiciones que incluye diferentes, lugares, operadores, sistemas de medición, y mediciones repetidas del mismo objeto u objetos similares [9].

La reproducibilidad *in situ* es el valor bajo el cual la diferencia absoluta entre dos resultados de prueba obtenidos bajo condiciones de precisión puede ser esperado que ocurra con una probabilidad aproximada del 95% y se calcula como 2,77 veces la desviación estándar de los resultados obtenidos bajo condiciones de precisión de según la norma ASTM D6792, esta expresada [15], como:

$$\text{Reproducibilidad } insitu \text{ ASTM D} - 6792 = \text{Desviación estándar} * 2,77 \quad \text{Ec. (7)}$$

#### 1.6.4.3. Índice de eficiencia de la prueba (*Test Performance Index, TPI*)

Se usa para comparar la precisión de las mediciones del laboratorio con la reproducibilidad publicada de un método de prueba estándar, el término TPI se define como:

$$TPI = \frac{\text{Reproducibilidad del método ASTM}}{\text{Reproducibilidad *in situ*}}$$

Ec. (8)

La reproducibilidad ASTM es definida según el método a emplear. La reproducibilidad *in situ* es el valor bajo el cual la diferencia absoluta de dos resultados obtenidos bajo condiciones de reproducibilidad pueda ocurrir con una probabilidad del 95% y está definida como 2,77 veces la desviación estándar de los datos [15].

#### 1.6.4.4. Relación de precisión (*Precision Ratio, PR*)

Una relación de precisión es determinada para un método de ensayo publicado de manera que los criterios de acción apropiados pueden ser aplicados para un índice de eficiencia del ensayo. PR es el cociente entre la reproducibilidad (R) del método de ensayo y la repetibilidad (r) del mismo método. Donde la relación R/r es calculada y reportada al dígito más cercano. [15] Su valor se encuentra en la **Tabla 6**. La correlación del TPI y el PR se encuentra en la **Tabla 4**.

$$PR = \frac{\text{Reproducibilidad del método ASTM}}{\text{Repetibilidad del método ASTM}}$$

Ec. (9)

**Tabla 4. Correlación de PR & TPI (Norma ASTM D-6792)**

<b>TPI para métodos de prueba estándar con <math>PR \leq 4</math></b>	<b>TPI para métodos de prueba estándar con <math>PR \geq 4</math></b>	<b>Interpretación de los resultados de calidad basados en el TPI</b>
$\geq 1,2$	$\geq 2.4$	Indica que existe una precisión con probabilidad satisfactoria con respecto a la precisión publicada por el método ASTM
$\geq 0,8$ y $\leq 1,2$	$\geq 1,6$ y $\leq 2.4$	Indica que existe una precisión con probabilidad satisfactoria con respecto a la publicada por el método ASTM, pero se debe revisar necesariamente las condiciones operacionales que estén levemente afectando el proceso de medición.
$\leq 0,8$	$\leq 1,6$	Esta condición indica que el método no es consistente con la precisión publicada por el método ASTM

### **1.6.5. Exactitud**

Es la proximidad del acuerdo entre un valor medido y un valor verdadero de un mensurando. El concepto de “exactitud de medición” no es una magnitud y no se expresa numéricamente. Se dice que una medición es más exacta cuanto mas pequeño es el error de medición.

### **1.7. ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE**

La imperfección natural de la realización de las mediciones, hace imposible conocer con certeza absoluta el valor verdadero de una magnitud; toda medición lleva implícita una incertidumbre, que de acuerdo al vocabulario internacional de metrología (VIM), es un parámetro que caracteriza la dispersión de los valores que pueden ser atribuidos razonablemente al mensurando. El resultado de una medición incluye la mejor estimación del valor del mensurando y una estimación de la incertidumbre sobre ese valor. La incertidumbre se compone de contribuciones de diversas fuentes, algunas de ellas descritas por las magnitudes de entrada respectivas. Algunas contribuciones son inevitables por la definición del propio mensurando, mientras otras pueden depender del principio de medición, del método y del procedimiento seleccionados para la medición.

La estimación de la incertidumbre de los métodos en mención se llevó a cabo según la guía de medición de incertidumbre (*Guide Uncertainty Measurement*, GUM).

### 1.7.1. Modelo matemático

Es la identificación del principio físico y/o químico en una expresión matemática, que proporcione las relaciones entre las variables involucradas en el proceso de medición del mensurando. Mediante un diagrama de entradas y salidas se describen las fuentes de incertidumbre asociadas al modelo matemático. [16,17]

### 1.7.2. Coeficientes de sensibilidad

Es la relación entre la incertidumbre asociada a la magnitud de una fuente de entrada. El coeficiente de sensibilidad  $C_i$  relacionado con una magnitud de entrada determinada  $X_i$  describe el impacto que tiene una variación de  $X_i$  en el mensurando  $Y$ , mientras todas las demás magnitudes de entrada se mantienen constantes. La expresión matemática del coeficiente se obtiene determinando la derivada parcial de  $Y$  con respecto a  $X_i$  [16,17]

$$C_i = \frac{\partial Y}{\partial x_i} \quad \text{Ec. (10)}$$

### 1.7.3. Tipo, distribución y factor de cobertura

La determinación del tipo de evaluación de la incertidumbre *tipo A* sí fue calculada a partir de mediciones bajo condiciones de repetibilidad y *tipo B* sí fue calculada con base en información externa como certificados de calibración, normas u obtenida por experiencia de comportamientos del sistema de medición.

La distribución de probabilidad de los datos (*normal* sí los resultados tienen una densidad de distribución gaussiana, *rectangular* sí cada valor en un intervalo tiene una probabilidad constante, *triangular* sí la probabilidad de los datos obtenidos en un intervalo es más alta en el centro del mismo intervalo).

El factor de cobertura  $k$ , es el valor de una constante asociada a un intervalo de probabilidad con una confianza dada. Si la incertidumbre es *tipo B*, el ente de

calibración respectivo lo especifica en los documentos asociados, y si es *tipo A*, de forma general se le asigna la magnitud  $k = 2$  asumiendo una distribución normal de los datos, para un intervalo de confianza del 95%. [16,17]

#### 1.7.4. Incertidumbre estándar

La estimación de la incertidumbre estándar  $u(x_i)$ , que es el cociente entre la incertidumbre reportada por el factor de cobertura asignado. [16,17]

#### 1.7.5. Incertidumbre estándar combinada

El cálculo de la incertidumbre combinada relativa  $u_{c,rel}(y)$ , es la suma geométrica de las incertidumbres estándar de las magnitudes de entrada, se fundamenta en que el modelo matemático se compone de productos o cocientes entre las magnitudes de entrada  $X_i$  en el mensurando  $Y$ , y que adicional debe existir una relación funcional entre  $Y$  &  $X_i$ . Así,  $u_{c,rel}(y)$ , se estima a través de la *ley de propagación de la incertidumbre* que de forma adicional se correlaciona con el valor de la incertidumbre combinada  $u_c(y)$  la cual es el aporte total de las fuentes, todo esto se expresa como:

$$u_{c,rel}(Y) = \frac{u_c(Y)}{Y} = \sqrt{\sum_{i=1}^n [c_i * u(x_i)]^2} \quad \text{Ec. (11)}$$

La  $u_c(Y)$ , tiene un valor igual a la desviación estándar de la función de distribución del mensurando. Su valor indica el intervalo de confianza en el cual existe la probabilidad de encontrar los valores del mensurando con un nivel de confianza del 68%. [16,17]

#### 1.7.6. Incertidumbre expandida

Para aumentar el nivel de confianza del intervalo se multiplica por un factor de cobertura  $k$ , el resultado de este producto se le denomina incertidumbre expandida  $U$ . Con un  $k = 2$  se obtendrá un nivel de confianza del 95%. [16,17]

$$U = k * u_c(Y) \quad \text{Ec. (12)}$$

## 2. METODOLOGIA

El trabajo se llevó a cabo en dos etapas. La primera consistió en determinar la linealidad de la respuesta del método respectivo para así determinar las figuras de mérito que se pudieran estipular para la validación de los métodos a través de un tratamiento estadístico de los resultados obtenidos. La segunda etapa, consistió en identificar y estimar las fuentes de incertidumbre asociadas al cambio de solventes para cada método. A continuación en la Tabla 5 se detallan los reactivos, materiales y equipos empleados y en Tabla 6 se describe la relación de figuras de mérito, las muestras y los días empleados para la validación de los respectivos métodos.

**Tabla 5. Reactivos, materiales y equipos empleados para la metodología**

DESCRIPCIÓN	ESPECIFICACIONES
<b>Reactivos</b>	
Ácido perclórico en acético	0.1 N., Ref. V4894., MOL LABS QUIMIOMETRICAS., Colombia
Solución Buffer (ácido cítrico / hidróxido de sodio / cloruro de hidrógeno)	Ref., HC931437., trazable a SRM desde la NIST ., Ph 4.00 (20°C) CertiPUR@., Merck., Alemania
Solución Buffer (hidrógeno fosfato disódico / dihidrógeno fosfato de potasio)	Ref., HC93598., trazable a SRM desde NIST pH 7.00 (20°)., CertiPUR@., Merck., Alemania
Solución de cloruro de litio en etanol	2.0 M., Ref., V6306., MOL LABS QUIMIOMETRICAS., Colombia

Solución TeABr en etilenglicol	0.4 M., ., MOL LABS QUIMIOMETRICAS., Colombia
Hidróxido de potasio	Lote B058733., 85% pureza., QUIMIOMÉTRICAS., Colombia
Base Number (BN)	Lote N° 1. 180407; Lote N° 2. 106-0079 Base Number Reference Material Petrochemical Test Standard VHG Standards Labs.
Acid Number (AN)	Lote 908-0066., Acid Number Reference Material Petrochemical Test Standard VHG Standards Labs.
<b>MATERIAL DE LABORATORIO</b>	
Vasos de precipitados	25 / 50 / 100 mL., Schott
<b>EQUIPOS DE LABORATORIO</b>	
Balanza analítica	Mettler Toledo AB204
LL Solvotrodo combinado de pH para titulaciones ácido-base	Metrohm., Ref 6.0229.100
Titulador automático para BN	Metrohm Ref 702 SM
Titulador titrando para AN	Metrohm Ref. 801 SM
Agitador de hélice	Metrohm Ref. 804
Agitador magnético	Metrohm Ref. 801
Software	Tiamo full versión 1.3

**Tabla 6.** Figuras de mérito determinadas en las validaciones

<b>Método</b>	<b>Figura de mérito</b>	<b>N° Muestras</b>	<b>Días</b>
<b>BN, ASTM D-2896</b>	Rango dinámico y lineal	18., fórmula genérica de un aceite lubricante	3
	Repetibilidad	2 lotes del MRC del BN	5
	Reproducibilidad	45 fórmula genérica de aceite lubricante	9
	Exactitud	1 lote del MRC del BN	3
<b>AN, ASTM D-664</b>	Repetibilidad	1 Lote del MRC del AN	3
	Reproducibilidad	1 fórmula genérica de aceite lubricante	9
	Exactitud	1 Lote del MRC del AN	3

### 3. RESULTADOS

#### 3.1. VALIDACIÓN DEL MÉTODO ASTM D-2896

Según las especificaciones del método, los resultados obtenidos serán proporcionalmente a la concentración del contenido de constituyentes básicos presentes en la muestra. A continuación se describe la metodología y resultados respectivos para cada cifra de mérito anteriormente descrita.

##### 3.1.1. Linealidad

Para su determinación se preparó una formulación genérica de aceite lubricante, con un determinado contenido de aditivo (componente de la mezcla de un lubricante que aporta el contenido de BN), al cual se le realizó diluciones cercanas al límite inferior y superior de los valores promedio de BN de los lubricantes comercializados. A cada dilución se midió su BN por triplicado. En la **Tabla 7**, se muestran los valores de las concentraciones obtenidas a partir de diluir la fórmula genérica del aceite lubricante ( $X_i$ ), los resultados de BN obtenidos ( $Y_i$ ) y los cálculos correspondientes para el tratamiento estadístico. En la **Tabla 8**, se encuentran los valores obtenidos para poder determinar la linealidad de los resultados en función del *test F*.

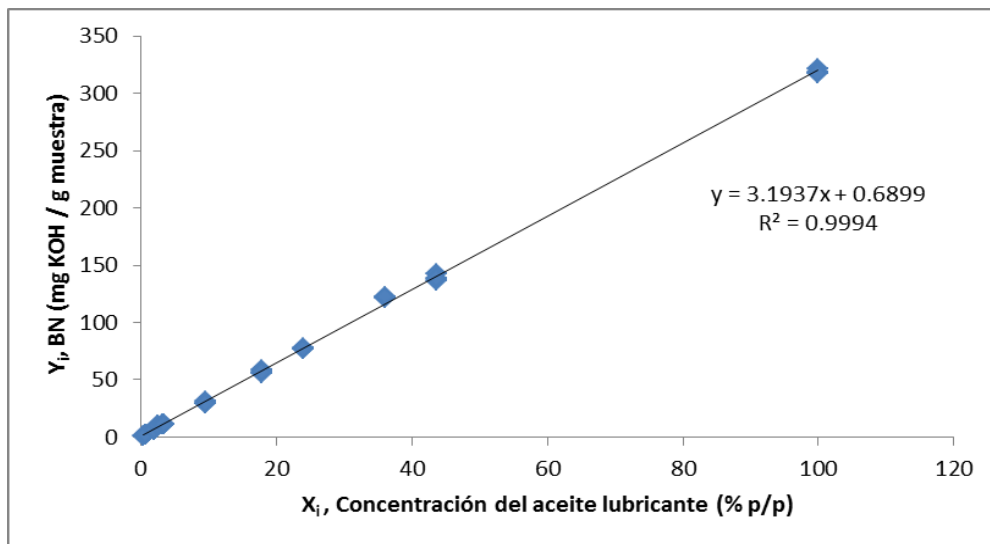
**Tabla 7. Determinación de la linealidad del BN**

<b>i</b>	<b>X (% p/p)</b>	<b>Y(BN)</b>
1	0,3	0,87
2	0,6	1,9
3		1,99
4	0,75	2,44
5		2,47
6		2,49
7	1,95	6,24
8		6,32
9		6,33
10	2,5	9,91
11		10
12		10,18
13	3,15	10,89
14		11,02
15		11,08
16	3,45	11,12
17		11,16
18		11,49
19	9,6	29,03
20		29,61
21		31,27
22	17,85	55,21
23		56,2
24		58,38
25	24	76,48
26		77,07
27		77,35
28	36	120,76
29		122,04
30		122,18
31	43,65	136,24
32		138,17
33		142,61
34	100	316,96
35		317,87
36		321,52
m, datos totales = 36		
p, niveles de concentración = 13		

**Tabla 8.** Test F para la medición del BN

A	B	$S_y$	$S_{x/y}$	$F_{exp}$	$F_{teórica}$	Resultado
3.19	0.689	10.12	2.297	0.055	1,897	Lineal

En la **gráfica 1**, se muestra la linealidad obtenida en las mediciones, al usar xileno comercial como solvente.



**Gráfica 1.** Linealidad del BN al usar xileno comercial

El rango lineal obtenido bajo estudio de la validación del método cubre el 100% los valores de BN establecidos en las formulaciones de los aceites comercializados en la fábrica de lubricantes de la O.T.

La sensibilidad es un coeficiente que relaciona de forma directamente proporcional la señal obtenida con la cuantificación de un analito específico. Su magnitud está dada por el valor de la pendiente del rango lineal, indicando los posibles cambios que se pueden presentar bajo las condiciones operacionales donde hay linealidad de los datos. [3]. El valor de la sensibilidad del método validado indica que se pueden presentar

alteraciones de los resultados obtenidos cada 3,19 mg KOH / g muestra con respecto al rango lineal estudiado.

### 3.1.2. Límite de detección

Para su determinación en la técnica se midió el blanco de solventes por triplicado. Los resultados obtenidos y el cálculo respectivo del LD se presentan en la **Tabla 9**.

### 3.1.3. Límite de cuantificación

El LC se toma como la concentración correspondiente a 10 veces el desvío estándar (en unidades de concentración) del blanco, los resultados obtenidos se muestran en la **Tabla 9**.

**Tabla 9.** Determinación del LD y el LC del BN

Medición (mL)	0.0136	0.011	0.01
S <sub>0</sub>		0,0018	
LD		0,006	
LC		0,018	

El LD y el LC, encontrados para el xileno comercial son valores aceptables, debido a que estos valores son inferiores al contenido de BN de los aceites lubricantes fabricados y distribuidos por la fábrica de la O.T

### 3.1.4. Precisión

Para su determinación en función de la repetibilidad y la reproducibilidad, se realizaron los ensayos de repetibilidad empleando un material de referencia certificado (MRC), y para la reproducibilidad se empleó un patrón de trabajo secundario.

### 3.1.4.1. Repetibilidad

Según los parámetros del método ASTM D-2896, la repetibilidad esta expresada como [7]:

$$\text{Repetibilidad ASTM D - 2896} = \hat{x} * 6,2\% \quad \text{Ec. (13)}$$

Para su determinación se realizaron diez mediciones del BN de un MRC empleando el xileno analítico y el mismo número de mediciones usando Xileno comercial; las especificaciones para el MRC fueron: lote #180407 y contenido nominal de 10,06 mg KOH/ g muestra con una incertidumbre de  $\pm 1$ mg KOH / g muestra.

En la **Tabla 10**, se relacionan los resultados obtenidos de medición del BN bajo condiciones de repetibilidad.

**Tabla 10.** Medición del BN para el MRC lote # 180407

Especificaciones	BN (mg KOH/g ) empleando Xileno analítico					BN (mg KOH/g ) empleando Xileno comercial				
	BN (mg KOH / g muestra)	10,31	10,35	10,29	10,31	10,38	10,23	10,28	10,35	10,29
Promedio	10,32	10,39	10,32	10,35	10,35	10,29	10,21	10,19	10,22	10,19
Desviación estándar	10,337					10,251				
Repetibilidad ASTM D-2896	0,0323					0,0520				
Repetibilidad <i>insitu</i> ASTM D-6792	0,6409					0,6356				
	0,0896					0,1439				

Al comparar el promedio de los resultados, la diferencia en condiciones de repetibilidad fue de 0,09 mg KOH / g muestra. No se presenta una diferencia apreciable en la repetibilidad de los resultados según lo estipulado en la ASTM D-2896. La repetibilidad *insitu* al emplear el xileno comercial fue 1,6 veces mayor que la obtenida al usar el xileno analítico.

### 3.1.4.2. Reproducibilidad

La reproducibilidad del método ASTM D-2896 está expresada [7], como:

$$\text{Reproducibilidad ASTM D – 2896} = \hat{x} * 16,2\% \quad \text{Ec. (14)}$$

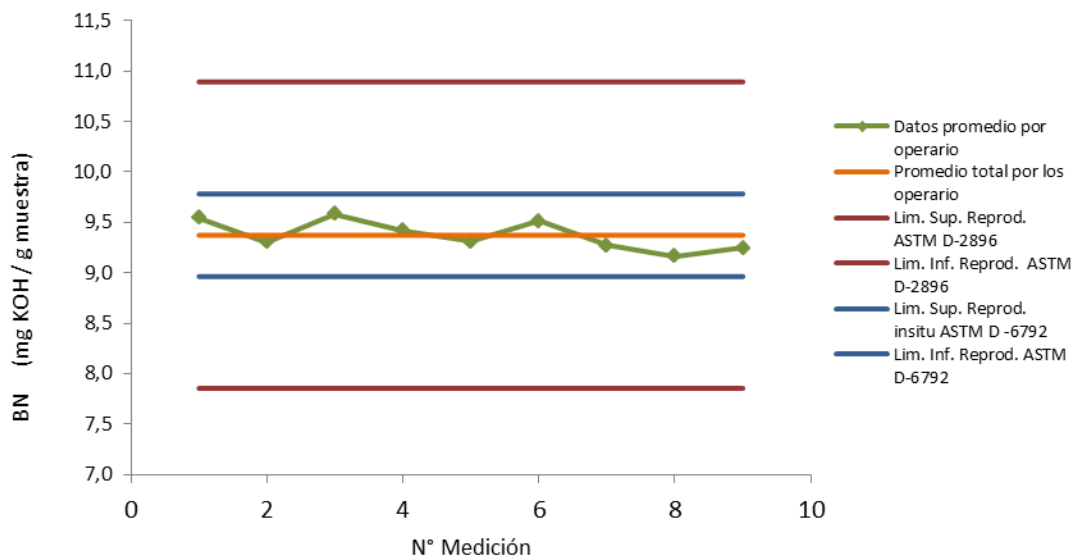
Bajo condiciones de reproducibilidad nueve operarios realizaron la medición del BN de una muestra control interna (Maxter Progresá PS00007), cinco veces cada uno, obteniéndose los valores relacionados en la **Tabla 11**. La reproducibilidad obtenida fue 1,5 veces el promedio de los resultados obtenidos.

### 3.1.4.3. TPI y PR

Según lo estipulado en la norma ASTM D 6792, los límites de satisfacción de precisión para estos parámetros son  $PR < 4$  y  $TPI > 1,2$ . Al comparar éstos con los resultados obtenidos para el PR y TPI (**Tabla 11**) bajo condiciones de reproducibilidad de los resultados de medición del BN de un patrón de trabajo, se puede concluir que la eficiencia de la precisión de determinación del BN empleando el xileno comercial, es satisfactoria con relación a la precisión requerida por el método ASTM D-2896.

**Tabla 11.** Determinación de reproducibilidad del BN del Maxter Progresas PS00007 (mg KOH / g muestra)

	Operario	Operario	Operario	Operario	Operario	Operario	Operario	Operario	Operario
	01	02	03	04	05	06	07	08	09
<b>Resultados</b>	9,55	9,36	9,53	9,33	9,3	9,45	9,34	9,22	9,28
	9,62	9,39	9,62	9,29	9,35	9,56	9,36	9,17	9,19
	9,48	9,26	9,48	9,33	9,57	9,5	9,32	9,1	9,15
	9,38	9,3	9,61	9,6	9,03	9,52	9,21	9,11	9,27
	9,69	9,21	9,69	9,56	9,3	9,54	9,15	9,22	9,34
<b>Promedio operario</b>	9,544	9,304	9,586	9,422	9,31	9,514	9,276	9,164	9,246
<b>Promedio total</b>					9,374				
<b>Desviación estándar</b>					0,171				
<b>Reproducibilidad</b>									
<b>ASTM D-2896</b>					1,518				
<b>Reproducibilidad in situ</b>									
<b>ASTM D-6792</b>					0,474				
<b>PR</b>					2,4				
<b>TPI</b>					3,2				



**Gráfica 2.** Determinación de la reproducibilidad del BN usando xileno comercial

Al evaluar los valores obtenidos (gráfica 2) para los promedios de las mediciones realizadas por los operarios, bajo condiciones de reproducibilidad, empleando el xileno comercial que es el solvente bajo estudio de validación del método ASTM D-2896, se observó que todos se encuentran dentro de los límites establecidos por el método en mención. Lo anterior permite establecer la viabilidad del uso de los solventes alternativos para obtener una desviación estándar de los resultados lo suficientemente baja como para usar la reproducibilidad *in-situ* como límite control interno, que indique la presencia de alguna alteración en el proceso de medición del BN.

### 3.1.5. Exactitud

Para su estimación se realizó por triplicado la medición del BN para el MRC BN-10-XXX lote # 106-0079 de contenido nominal de 10,16 mg KOH / g muestra con una incertidumbre de 2,5 %.

Los valores reportados en la **Tabla 12** muestran que al hacer uso del xileno comercial para la medición del BN del MRC lote # 106-0079, la magnitud del error absoluto

promedio de los resultados fue de 0,05 mg KOH / g muestra, es decir, se alcanza una proximidad al valor real del 99,50%.

**Tabla 12.** Medición del BN para el MRC lote # 106-0079

<b>Especificaciones</b>	<b>Xileno Comercial</b>		
<b>BN (mg KOH / g muestra)</b>	10,10	10,11	10,13
<b>Promedio</b>	10,113		
<b>Error absoluto</b>	0,05		
<b>% Proximidad al valor real</b>	99,5		

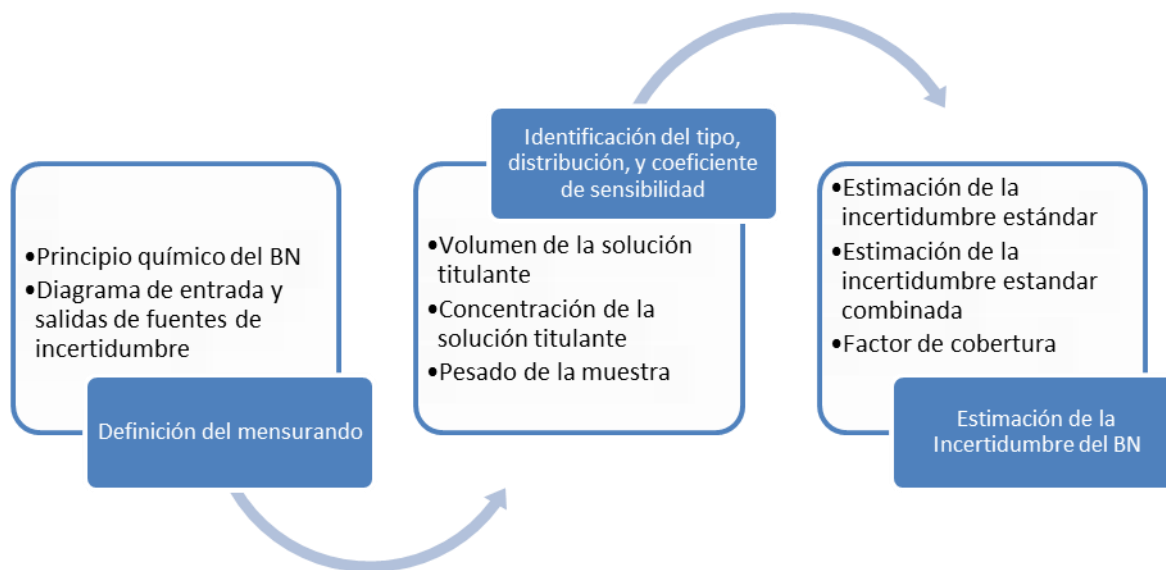
En resumen, en la **Tabla 13**, se encuentran los valores de las figuras de mérito calculadas para la validación del uso de xileno comercial en el método de ensayo ASTM D-2896.

**Tabla 13.** Cifras de mérito de la validación del uso de xileno comercial del método ASTM D-2896

<b>Cifra de merito</b>	<b>BN ( mg KOH / g mtra )</b>
<b>Rango dinámico</b>	<b>0,005-321,52</b>
<b>Rango lineal</b>	<b>0,018 – 321,52</b>
<b>Sensibilidad</b>	<b>3,19</b>
<b>Límite de detección LD</b>	<b>0,005</b>
<b>Límite de cuantificación LC</b>	<b>0,018</b>
<b>Precisión</b>	<b>Satisfactoria y consistente con el método ASTM D-2896</b>
<b>Exactitud</b>	<b>Proximidad al valor real del 99,5%</b>

### **3.2. ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DEL MÉTODO ASTM D-2896**

En el **Diagrama 1**, se describe la metodología empelada para la estimación de la incertidumbre del método de determiación del BN



**Diagrama 1.** Descripción de la metodología para la estimación de la incertidumbre para el BN

### 3.2.1. Modelo matemático para la de determinación del BN

$$BN = \frac{\Delta V * N_{HClO_4} * C}{W_{muestra}}$$

### 3.2.2. Coeficiente de sensibilidad

- El volumen,  $\Delta V$ : corresponde a la diferencia en volumen de la solución titulante empleado para detectar el BN de la muestra y el volumen gastado para titular un blanco. La mayor fuente de incertidumbre identificada para esta variable fue el dosificador de la solución titulante que tiene un rango de medición de  $\pm 0.01$  mL. El dispositivo cuenta con el reporte de la calibración respectiva, reportada en

certificados emitidos por POLCO S.A, quien es el representante de la marca Metrohm en Colombia. El coeficiente de sensibilidad calculado para el volumen es:

$$\frac{\partial \text{BN}}{\partial \Delta V} = \frac{N_{\text{HClO}_4} * C}{W_{\text{muestra}}}$$

- $N_{\text{HClO}_4}$ , es la concentración en normalidad del ácido perclórico (concentración de la solución titulante).  $N_{\text{HClO}_4}$ , la cual para este ensayo fue suministrada por un proveedor MOL LABS QUIOMETRICAS, tiene una incertidumbre en su resultado la cual es emitida por el mismo. El respectivo coeficiente de sensibilidad es:

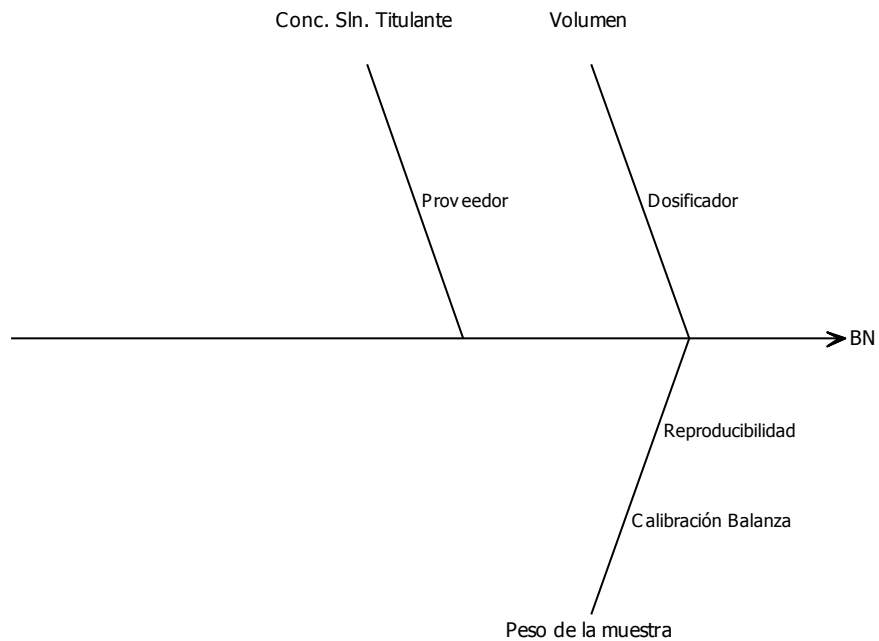
$$\frac{\partial \text{BN}}{\partial N_{\text{HClO}_4}} = \frac{\Delta V * C}{W_{\text{muestra}}}$$

C es 56.1 que corresponde al peso molecular del KOH expresado en g/mol.

- El peso de la muestra  $W_{\text{muestra}}$ , tiene dos fuentes de incertidumbre asociadas, una es la misma balanza la cual tiene su incertidumbre estimada en la calibración respectiva por el ente acreditado VANSOLIX y, la otra fuente de incertidumbre es la aportada y estimada en un proceso de reproducibilidad del pesado para una misma muestra a la cual se le determino el AN, este proceso se realizó por ocho operarios realizando cada uno cinco veces la determinación. El coeficiente de sensibilidad para la variable es:

$$\frac{\partial \text{BN}}{\partial W_{\text{muestra}}} = - \frac{\Delta V * N_{\text{HClO}_4} * C}{W_{\text{muestra}}^2}$$

En el **diagrama 2**, se encuentran la identificación de las fuentes que aportan incertidumbre en el proceso de validación del BN



**Diagrama 2.** Fuentes de incertidumbre identificadas para la validación del BN

En la **Tabla 14**, se encuentran los datos obtenidos para el proceso de reproducibilidad. Los valores registrados se emplearon para determinar los correspondientes coeficientes de sensibilidad de cada una de las variables anteriormente descritas. Las incertidumbres asociadas a cada variable se calculan de forma independiente dependiendo del tipo y distribución de los resultados.

**Tabla 14.** Determinación de la reproducibilidad del BN del Maxter Progres a PS00007

Medición (g)								Especificaciones adicionales
Operario	Operario	Operario	Operario	Operario	Operario	Operario	Operario	Volumen promedio de solución titulante para las muestras 1,7317 mL
01	02	03	05	06	07	08	09	
1,0692	1,0641	1,0558	1,0112	1,0037	1,0454	1,0955	1,0740	
1,0012	1,0640	1,0004	1,0125	1,0077	1,0607	1,0553	1,0603	Volumen promedio de solución titulante para el blanco 0,042 mL
1,0013	1,0972	1,0827	1,0601	1,0075	1,0387	1,0884	1,0385	
1,0241	1,0609	1,1040	1,1137	1,0350	1,0423	1,0440	1,0142	Concentración de la solución titulante 0,1 mol L <sup>-1</sup>
1,0700	1,0545	1,0795	1,0158	1,0085	1,0125	0,9970	1,0513	
Promedio 1,045 g								
Desviación estándar 0,033 g								
BN (mg KOH / g muestra) 9,07								Peso molecular del KHP 56,1 g mol <sup>-1</sup>

### 3.2.3. Estimación de la incertidumbre estándar y el coeficiente de sensibilidad para el volumen

La incertidumbre reportada por el proveedor es:

$$U_{\text{dosificador}} = 3,63 \mu\text{L} = 3,63 * 10^{-3} \text{mL}$$

Es una incertidumbre combinada *tipo B*, con una distribución normal, en el certificado se asigna un factor de cobertura  $K=1,83$ . Para estimar la incertidumbre estándar del dosificador se obtiene:

$$U_{\text{estandar - Dosif.}} = \frac{3,63 * 10^{-3} \text{mL}}{1,83} = 1,98 * 10^{-3} \text{mL}$$

Se calcula el coeficiente de sensibilidad para el volumen reemplazando los valores registrados en la **Tabla 14**.

$$\frac{\partial BN}{\partial \Delta V} = \frac{N_{\text{HClO}_4} * C}{W_{\text{muestra}}} = 5,39 \text{ L}^{-1} = 5,39 * 10^{-3} \text{ mL}^{-1}$$

### 3.2.4. Estimación de la incertidumbre estándar y el coeficiente de la solución titulante

La incertidumbre de la solución titulante reportada por el proveedor es:

$$U_{\text{sol. titulante}} = 0,02 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 2 * 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{mL}}$$

Es una Incertidumbre combinada *tipo B*, con una distribución normal, y con un factor de cobertura asignado por el distribuidor de  $K=2$  empleado para estimar la incertidumbre estándar

$$U_{\text{estandar - sol. titulante}} = \frac{2 * 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{mL}}}{2} = 1 * 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{mL}}$$

El coeficiente de sensibilidad para la concentración de la solución titulante es calculado al remplazar los valores asignados en la **Tabla 14**

$$\frac{\partial BN}{\partial N_{\text{HClO}_4}} = \frac{\Delta V * C}{W_{\text{muestra}}} = 91,085 \frac{\text{ml}}{\text{mol}}$$

### 3.2.5. Estimación de la incertidumbre estándar y el coeficiente de sensibilidad para el peso de la muestra

Las fuentes asociadas al proceso de pesado son la balanza y la reproducibilidad

#### 3.2.5.1. La balanza

La incertidumbre reportada por Vansolix es:

$$U_{(\text{Balanza})} = 0,2081665999 + 0,000011806 * \text{peso muestra (mg)}$$

El dato de peso de muestra es el promedio obtenido cuyo valor se debe reportar en miligramos  $1,0407 \text{ g} = 1040,7 \text{ mg}$  para obtener su resultado en la ecuación y luego volver a expresarlo en gramos

$$U_{(\text{Balanza})} = 0,2204 \text{ mg} = 2,204 * 10^{-4} \text{ g}$$

Para calcular la incertidumbre estándar asociada se determina que la incertidumbre combinada reportada por el ente calibrador es tipo A y su distribución es normal con un coeficiente de cobertura  $K=2$ .

$$U_{(\text{Estandar-balanza})} = \frac{2,204 * 10^{-4} \text{ g}}{2} = 1,102 * 10^{-4} \text{ g}$$

El coeficiente de sensibilidad asociado es:

$$\frac{\partial \text{BN}}{\partial W_{\text{muestra}}} = \frac{-\Delta V * N_{\text{HClO}_4} * C}{W_{\text{muestra}}^2} = -\frac{8,748 * 10^{-2}}{\text{g}}$$

### 3.2.5.2. La reproducibilidad

La incertidumbre estándar estimada para la fuente de reproducibilidad del pesado es tipo A porque se calcula a través de estadística, y el resultado es el del cociente entre la desviación estándar de los resultados y la raíz cuadrada del número de mediciones, que fueron cuarenta.

$$U_{(\text{Estandar-reproducibilidad})} = \pm \frac{0,033 \text{ g}}{\sqrt{40}} = 5,21 * 10^{-3} \text{ g}$$

Como el proceso se llevó a cabo en la misma balanza el coeficiente de sensibilidad es el mismo que el empleado en la balanza.  $\frac{\partial BN}{\partial W_{muestra}}$  .

$$\frac{\partial BN}{\partial W_{muestra}} = \frac{-\Delta V * N_{HClO_4} * C}{W_{muestra}^2} = -\frac{8,748 * 10^{-2}}{g}$$

En la **Tabla 15**, se presentan de forma resumida los datos de las incertidumbres estándar respectivas para cada fuente definida en el **diagrama 2**. La incertidumbre expandida es el resultado del producto de la incertidumbre combinada y el BN determinado bajo condiciones de reproducibilidad para el aceite Maxter progresa PS00007.

**Tabla 15.** Estimación de la Incertidumbre para el Método ASTM D-2896

Fuente de entrada	Constituyentes de la fuente	Origen de Información	Tipo & Distribución	Valor estimado	Incertidumbre Original	Incertidumbre Estándar	Coficiente de sensibilidad	Contribución a la incertidumbre
Volumen de la solución titulante	Dosificador	Certificado de calibración	B, Normal K =1,833	1,689 mL	$3,63 \cdot 10^{-3}$ mL	$1,98 \cdot 10^{-3}$ mL	$5,39 \cdot 10^{-3}$ mL <sup>-1</sup>	$1,067 \cdot 10^{-5}$
Concentración de la solución titulante	Concentración	Certificado del proveedor	B, Normal K=2	0,1 mol L <sup>-1</sup>	$2 \cdot 10^{-5}$ mol mL <sup>-1</sup>	$1 \cdot 10^{-5}$ mol mL <sup>-1</sup>	91,08 mL mol <sup>-1</sup>	$9,108 \cdot 10^{-4}$
Peso de la muestra	Incertidumbre por calibración de la balanza	Certificado de calibración		1,0407 g	$2,204 \cdot 10^{-4}$ g	$1,102 \cdot 10^{-4}$ g	$8,748 \cdot 10^{-2}$ g <sup>-1</sup>	$9,640 \cdot 10^{-6}$
	Reproducibilidad	Calculo estadístico	A, Normal K =2	$5,653 \cdot 10^{-3}$ g	$5,21 \cdot 10^{-3}$ g	$4,945 \cdot 10^{-4}$		
Incertidumbre Estándar Combinada								$1,036 \cdot 10^{-3}$
Incertidumbre Expandida (mg KOH / g muestra)								$1,886 \cdot 10^{-2}$

El valor de la incertidumbre estimada para el uso del xileno comercial en el método ASTM D-2896, fue de  $1,886 \cdot 10^{-2}$  mg KOH / g muestra, es decir que expresando este valor en función de porcentaje de los valores promedios obtenidos, se obtendría para el promedio de los resultados obtenidos en condiciones de reproducibilidad para el Maxter progresa PS00007  $9,07 \pm 1,886 \cdot 10^{-2}$  mg KOH / g muestra.

### 3.3. VALIDACIÓN DEL MÉTODO ASTM D-664

#### 3.3.1. Precisión

Para su determinación en función de la repetibilidad y reproducibilidad, los ensayos de repetibilidad se realizaron empleando un material de referencia certificado (MRC), y para la reproducibilidad se empleó un patrón de trabajo secundario.

#### 3.3.2. Repetibilidad

La repetibilidad del método ASTM D-664 es:

$$\bar{X} \pm 0,044(\bar{X} + 1) \quad \text{Límites de repetibilidad ASTM D – 664}$$

Donde  $\bar{X}$  es el promedio de las mediciones. Para su determinación se realizó la medición del AN del MRC con lote 908-0066 y de valor nominal de 0.43 mg KOH/g. Se hizo la medición diez veces empleando los solventes requeridos por el método ASTM D-664 y se repitió el proceso haciendo uso de agua destilada y xileno comercial. Los resultados obtenidos de medición del AN bajo condiciones de repetibilidad se presentan en la **Tabla 16**.

**Tabla 16.** Determinación de la repetibilidad del AN del MRC del lote 908-0066

Especificación	AN (mg KOH / g muestra) TOLUENO & AGUA GRADO REACTIVO					AN (mg KOH / g muestra) XILENO COMERCIAL & AGUA DESTILADA				
	0.37	0.39	0.44	0.44	0.42	0.4	0.41	0.43	0.42	0.4
	0.37	0.39	0.42	0.39	0.39	0.4	0.39	0.42	0.42	0.37
<b>Promedio</b>	0.402					0.406				
<b>Repetibilidad ASTM</b>	0,0616					0,0618				
<b>Repetibilidad <i>in situ</i></b>	0,026					0,072				

Al comparar el promedio de los resultados, empleando los solventes requeridos por el método ASTM D-664 frente a los solventes bajo estudio de validación, la diferencia en condiciones de repetibilidad fue de 0,004 mg KOH / g muestra. La cifra sujeta a variaciones no tendrá impacto de alteración en las cifras significativas del reporte de los resultados.

### 3.3.3. Reproducibilidad

Bajo condiciones de reproducibilidad ocho operarios realizaron la medición del AN de una muestra de aceite hidráulico 68, que es empleada como aceite de control interno. Cada operario realizó la medición cinco veces cada uno; los datos de las mediciones, el promedio, la desviación estándar y los resultados de los cálculos TPI y PR se relacionan en la **Tabla 17**. Los límites de reproducibilidad del método ASTM D 664 y reproducibilidad *in situ* están dados a partir de:

$$\bar{X} \pm 0,141 (\bar{X} + 1) \quad \text{Límites de reproducibilidad ASTM D – 664}$$

$$\bar{X} \pm \text{Desv. Estandar} * 2,77 \quad \text{Límites de reproducibilidad in situ – ASTM D – 6792}$$

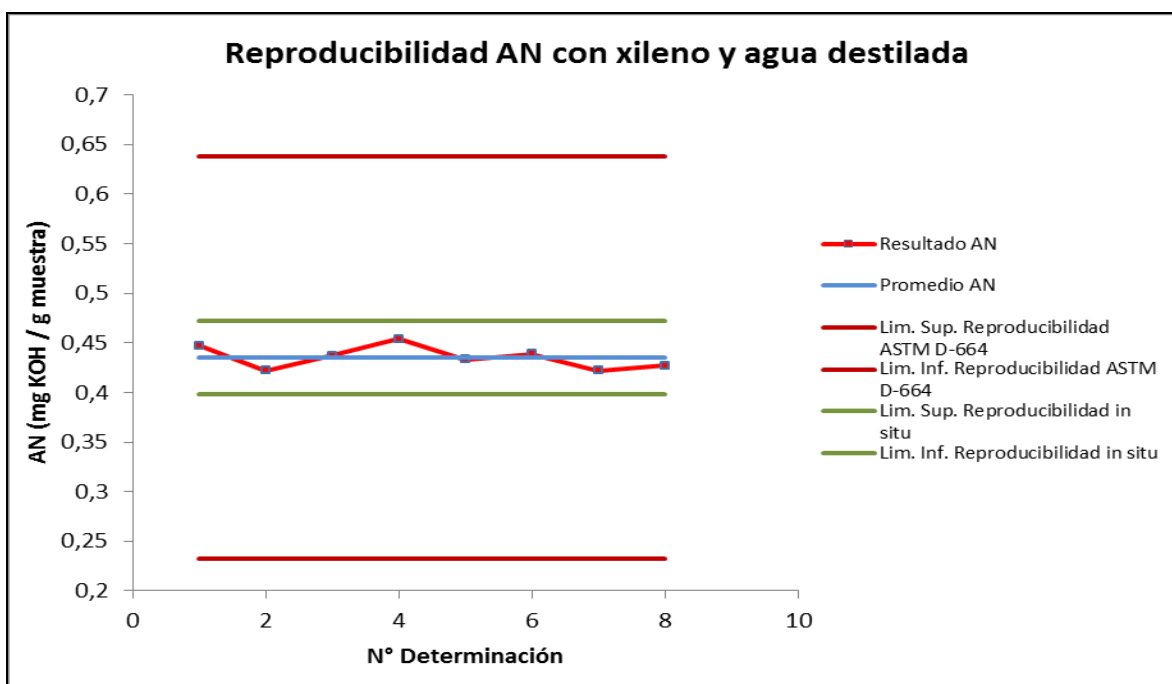
Donde  $\bar{X}$  es el promedio de las mediciones.

**Tabla 17.** Determinación de reproducibilidad del AN del Terpel ISO 68 (mg KOH / g muestra)

	Operario 01	Operario 02	Operario 03	Operario 04	Operario 05	Operario 06	Operario 07	Operario 08
<b>Especificación</b>	0,46	0,426	0,426	0,448	0,46	0,431	0,419	0,429
	0,44	0,427	0,436	0,457	0,437	0,422	0,421	0,435
	0,442	0,427	0,434	0,448	0,418	0,445	0,418	0,422
	0,446	0,413	0,436	0,456	0,423	0,447	0,428	0,424
	0,449	0,417	0,452	0,463	0,428	0,448	0,423	0,426
<b>Promedio por operario</b>	0,447	0,422	0,437	0,454	0,433	0,439	0,422	0,427
<b>Promedio total</b>	0,435							
<b>Desviación estándar</b>	0,0139							
<b>Reproducibilidad ASTM</b>	0,2023							
<b>Reproducibilidad <i>In situ</i></b>	0,0385							
<b>PR</b>	3,3							
<b>TPI</b>	5,25							

Según lo estipulado en la norma ASTM D 6792, los límites de satisfacción de precisión son  $PR < 4$  y  $TPI > 1,2$ , al comparar éstos con los resultados obtenidos para el PR y TPI bajo condiciones de reproducibilidad en el laboratorio de la fábrica lubricantes, se puede concluir que la eficiencia de la precisión para la determinación del AN empleando los solventes en estudio de validación es satisfactoria con relación a la precisión requerida por el método ASTM D-664.

En la **gráfica 3** se observa que todos los promedios de las mediciones realizadas por los operarios, bajo condiciones de reproducibilidad, empleando los solventes en estudio de validación del método ASTM D-664, se encuentran dentro de los límites establecidos por el método en mención.



**Gráfica 3.** Determinación de la reproducibilidad para el AN usando xileno comercial y agua destilada.

Bajo las condiciones operacionales de la técnica, al calcular la magnitud de la reproducibilidad *in-situ*, se confirmó una viabilidad del uso de los solventes en

estudio de validación al obtener una desviación estándar de los resultados lo suficientemente baja como para usar la reproducibilidad *in-situ* como límite control interno, que indique la presencia de alguna alteración en el proceso de medición del AN.

### 3.3.4. Exactitud

Para la estimación de la exactitud se emplearon los datos obtenidos del MRC bajo condiciones de repetibilidad registrados en la **Tabla 14**. Los resultados de la medición de la exactitud junto con las demás cifras de mérito se encuentran en la **Tabla 18**.

**Tabla 18.** Cifras de mérito calculadas para la validación del uso de xileno comercial y agua destilada en el método ASTM D-664

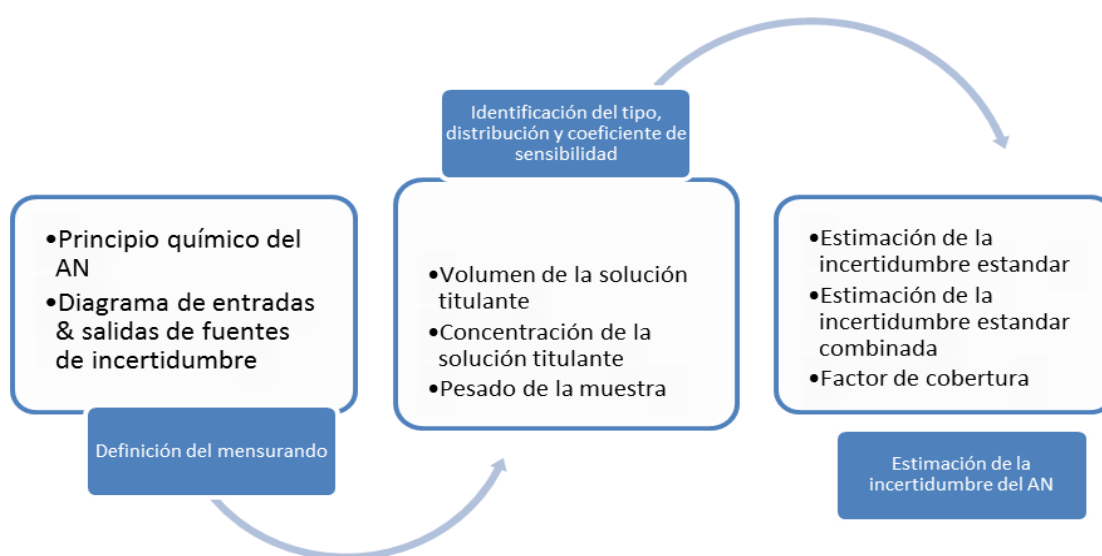
Cifra de mérito	AN (mg KOH * g muestra <sup>-1</sup> )
Repetibilidad ASTM D-664, solventes requeridos	0,0618
Repetibilidad ASTM D-664, solventes a validar	0,0723
Reproducibilidad ASTM D-664	0,2023
Reproducibilidad <i>in-situ</i>	0,0385
PR	3,273
TPI	5,254
Exactitud solventes requeridos por el método ASTM D-664	0,028
Exactitud solventes xileno comercial y agua destilada	0,024

La exactitud en función del error absoluto de los resultados obtenidos, expresada como la diferencia entre un valor promedio de AN y el valor del certificado del MRC, bajo condiciones de repetibilidad, al hacer uso de los solventes requeridos por el método ASTM D-664 fue de 0,028 mg KOH / g muestra, es decir se tiene una proximidad al valor real del 93,5 %. Con los solventes en estudio de

validación, se obtuvo un valor de 0,024 mg KOH / g muestra, es decir se tiene una proximidad al valor del MRC de 94,4%. La diferencia en la proximidad al valor real al usar los solventes bajo estudio de validación frente a los requeridos de la norma es de 0,92%.

### 3.4. ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DEL MÉTODO ASTM D-664

Para la estimación de la incertidumbre se empleó la metodología descrita en el **Diagrama 3**.



**Diagrama 3.** Descripción de la metodología para la estimación de la incertidumbre para el AN

#### 3.4.1. Modelo matemático para la de determinación del AN

$$AN = \frac{\Delta V * N_{KOH} * 56,1}{W_{MUESTRA}}$$

Donde

- $\Delta V$ : corresponde a la diferencia en volumen de la solución titulante empleado para detectar el AN de la muestra y el volumen gastado para titular un blanco. La mayor fuente de incertidumbre identificada para esta variable fue el dosificador de la solución titulante. El dispositivo cuenta con el reporte de la calibración respectiva, reportada en certificados emitidos por POLCO S.A, quien es el representante de la marca Metrohm en Colombia. El coeficiente de sensibilidad calculado para el volumen es:

$$\frac{\partial AN}{\partial \Delta V} = \frac{N_{KOH} * C}{W_{muestra}}$$

- $N_{KOH}$ : Concentración de la solución titulante de hidróxido de Potasio en alcohol Isopropílico. La solución titulante empleada fue preparada y su concentración fue determinada al ser titulada con hidrogeno pftalato ácido de potasio (KHP). La estimación de la incertidumbre aportada por la concentración de la solución titulante es un proceso dependiente a las fuentes primarias del KHP como lo es su pureza, el peso molecular, el pesado, y el volumen de solución gastado. El respectivo coeficiente de sensibilidad es:

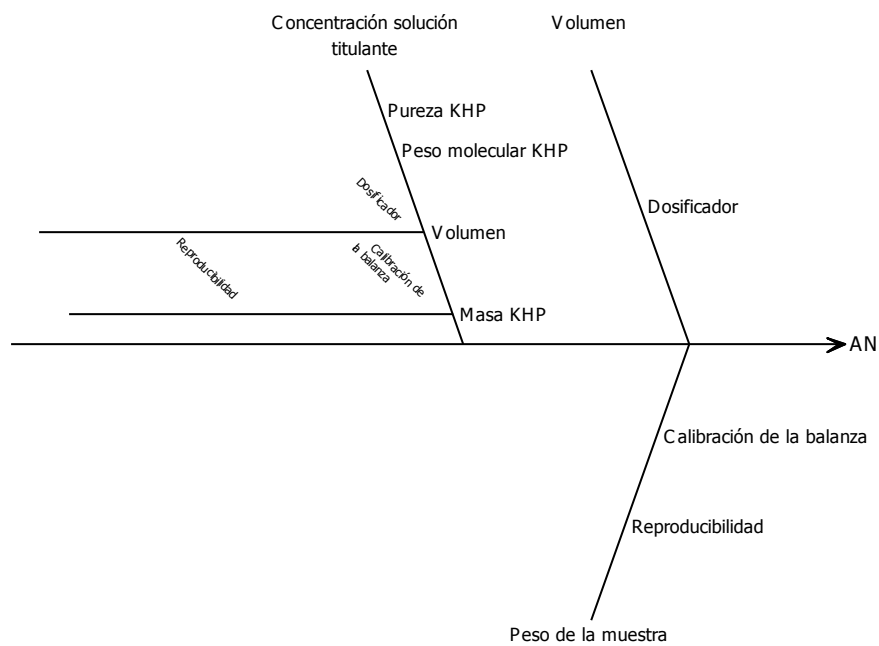
$$\frac{\partial AN}{\partial N_{KOH}} = \frac{\Delta V * C}{W_{muestra}}$$

- 56.1: Corresponde al peso molecular del KOH expresado en g/mol.
- $W_{muestra}$ : Corresponde al peso de la muestra. Se le identificó dos fuentes de incertidumbre asociadas, una es el resultado de la balanza al pesarse un determinado valor y, su incertidumbre puede ser estimada por la ecuación de incertidumbre de calibración dada por VANSOLIX y la otra fuente de incertidumbre es la aportada por el proceso de pesar bajo condiciones de

reproducibilidad un patrón interno de trabajo. El coeficiente de sensibilidad para la variable es:

$$\frac{\partial AN}{\partial W_{muestra}} = - \frac{\Delta V * N_{KOH} * C}{W_{muestra}^2}$$

En el **Diagrama 4**, se encuentran la identificación de las fuentes que aportan incertidumbre en el proceso de validación del AN



**Diagrama 4.** Fuentes de incertidumbre identificadas para la validación del AN

### 3.4.2. Estimación de la incertidumbre en la concentración de la solución titulante

La concentración de la solución titulante fue determinada a partir de su titulación con una solución de KHP y las fuentes de incertidumbre asignadas a la estimación de la concentración de la solución titulante fueron las del proceso de la

preparación de la solución de KHP. Las fuentes identificadas fueron: la incertidumbre asociada al peso del KHP (la calibración de la balanza y el proceso de pesado bajo condiciones de repetibilidad del KHP) y la incertidumbre por el volumen de la solución titulante (el dosificador). Estas fuentes de incertidumbre tienen asociado los mismos dispositivos que se emplean en la medición del AN, por lo anterior, el coeficiente de sensibilidad asociado a la concentración de la solución titulante con respecto a la concentración del KOH, es función directa del coeficiente del volumen de la solución y del coeficiente del pesado de la muestra y ambos se calcularon con los datos obtenidos para la determinación de la concentración de la solución titulante.

El peso molecular y la pureza del KHP son dos fuentes de incertidumbre que no se encuentran directamente dentro del modelo matemático pero se incluyen debido a su impacto en la determinación de la concentración de la solución del KOH y se reportan en función de la incertidumbre estándar relativa, que es el cociente entre en la incertidumbre estándar y su valor nominal. En la **Tabla 19**, se encuentran los valores promedio obtenidos al realizar la preparación del KHP por triplicado y la titulación de la solución de KOH para la determinación de su concentración.

**Tabla 19.** Titulación de la solución de KOH con KHP

Especificación	Valor
Masa de KHP	0,1076 g
Pureza	0,999 ± 0,01
Peso molecular KHP	204,29 gmol <sup>-1</sup>
Volumen de titulante	5,6 MI

Con los datos de la **Tabla 19**, se calcula la concentración del KOH obtenida bajo condiciones operacionales a través de la siguiente ecuación:

$$[\text{KOH}] = \frac{\text{masa KHP} * \text{Pureza KHP}}{\text{Peso molecular KHP} * \text{Volumen sln Titulante}} = 9,34 * 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{mL}}$$

La estimación de la incertidumbre de la concentración de la solución titulante, se inició calculando las fuentes de incertidumbre que dependen del coeficiente de pesado de muestra, que son la repetibilidad y la balanza, luego la que depende del volumen de solución titulante y su respectivo coeficiente, para finalizar con las que son independientes de los coeficientes que son la pureza y el peso molecular del KHP.

### 3.4.2.1. Repetibilidad en el pesado de KHP

En la **Tabla 20**, se encuentran los resultados de la incertidumbre estándar calculada para el pesado bajo condiciones de repetibilidad de una muestra de KHP.

**Tabla 20.** Determinación de la repetibilidad del pesado de KHP

Especificación	Medición (g)
<b>Pesado</b>	0,1068   0,1078   0,1084
<b>Promedio</b>	0,1076
<b>Desviación estándar</b>	$8,1 * 10^{-4}$
<b>Incertidumbre estándar</b>	$4,67 * 10^{-4}$

La incertidumbre estándar fue el resultado del cociente entre la desviación estándar de los resultados y la raíz cuadrada del número de mediciones, que fueron tres.

### 3.4.2.2. Balanza

El peso promedio del KHP en la balanza: 0,1076 g = 107,6 mg. Este valor fue incluido a la ecuación de incertidumbre reportada por Vansolix, de donde se obtiene:

$$U_{(\text{Balanza})} = 0,2081665999 + 0,000011806 * \text{peso muestra (mg)}$$

$$U_{(\text{Balanza})} = 0,209 \text{ mg} = 2,09 * 10^{-4} \text{ g}$$

Para la estimación de la incertidumbre estándar asociada a la balanza se determina que es tipo B debido que es un valor estimado tomado de un certificado, con una distribución normal de los datos y un coeficiente de cobertura, asignado por el ente acreditado, de  $K = 2$

$$U_{(\text{Estandar -Balanza})} = \frac{2,09 * 10^{-4} \text{ g}}{2} = 1,045 * 10^{-4} \text{ g}$$

El coeficiente de sensibilidad para la repetibilidad del pesado del KHP y la balanza es:

$$\frac{\partial \text{AN}}{\partial W_{\text{muestra}}} = - \frac{\Delta V * N_{\text{KOH}} * C}{W_{\text{muestra}}^2} = - \frac{5,6 \text{ mL} * 9,34 * 10^{-5} \text{ mol mL}^{-1} * 56,1 \text{ g mol}^{-1}}{(0,1076 \text{ g})^2}$$

$$\frac{\partial \text{AN}}{\partial W_{\text{muestra}}} = -2,53 \text{ g}^{-1}$$

### 3.4.5. Volumen de solución de KHP

La incertidumbre aportada al volumen gastado para encontrar el punto final de la titulación es asignada al dosificador automático, la cual es reportada por el fabricante como:

$$U_{\text{dosificador}} = \pm 2,39 \mu\text{L} = \pm 2,39 * 10^{-3} \text{ mL}$$

Asumiendo que es una incertidumbre tipo B, con una distribución normal, el fabricante asignó un factor de cobertura  $K = 1,83$ .

$$U_{\text{Estandar -dosificador}} = \pm \frac{2,39 * 10^{-3} \text{ mL}}{1,83} = 1,31 * 10^{-3} \text{ mL}$$

El coeficiente de sensibilidad asociado al volumen de solución del KHP es:

$$\frac{\partial AN}{\partial \Delta V} = \frac{N_{\text{KOH}} * C}{W_{\text{muestra}}} = \frac{9,34 * 10^{-5} \text{ mol mL}^{-1} * 56,1 \text{ g mol}^{-1}}{0,1076 \text{ g}} = 4,8610^{-2} \text{ mL}^{-1}$$

### 3.4.6. Peso Molecular de KHP

Para la incertidumbre del KHP se tiene en cuenta la formula molecular  $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K}$  y la incertidumbre reportada por la IUPAC para cada átomo se encuentra en la **Tabla 21**.

**Tabla 21.** Estimación de la incertidumbre estándar del peso molecular del KHP

Átomo	Nº Átomos	Peso atómico	Incertidumbre Reportada ±	Incertidumbre estándar ±
C	8	12,0107	0,008	0,0037
H	5	1,00794	0,00007	0,0002
O	4	15,9994	0,0003	0,00068
K	1	39,0983	0,0001	0,000058

La incertidumbre estándar en la **Tabla 21**, es el resultado del cociente entre el producto de la incertidumbre reportada para cada átomo, por el Nº de átomos en la molécula, y su distribución rectangular ( $\sqrt{3}$ ). El peso molecular del KHP será la sumatoria de los productos entre el Nº de átomos por el peso atómico correspondiente.

$$M_{\text{KHP}} = 96,0856 + 5,0397 + 63,9976 + 39,0983 = 204,29 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

La incertidumbre estándar para el peso molecular del KHP, es la raíz cuadrada, de la sumatoria de los cuadrados de las contribuciones por cada grupo de átomos presentes en la molécula:

$$U_{\text{estandar}-M_{\text{KHP}}} = \sqrt{0,0037^2 + 0,0002^2 + 0,00068^2 + 0,000058^2} = 0,0038 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

La incertidumbre estándar relativa es:

$$U_{\text{estandar relativa -M}_{\text{KHP}}} = \frac{0,0038 \text{ g mol}^{-1}}{204,29 \text{ g mol}^{-1}} = 1,860 * 10^{-5}$$

### 3.4.7. Pureza del KHP

La pureza del KHP según el proveedor es de 99.95-100.05% es decir 99,9±0.1%

$$\frac{99,9 \%}{100\%} \pm \frac{0,1\%}{100\%}$$

$$0,999 \pm 0,001$$

Asumiendo que la distribución de la incertidumbre es rectangular, la incertidumbre estándar para la pureza es:

$$U_{\text{Estandar -pureza}} = \frac{0,001}{\sqrt{3}} = 0,00058$$

La incertidumbre estándar relativa es:

$$U_{\text{Estandar relativa -pureza}} = \frac{0,00058}{0,999} = 5,8 * 10^{-4}$$

Para la estimación de la incertidumbre aportada por un proceso de reproducibilidad en la medición del AN y sus respectivos coeficientes de sensibilidad, se realizó la medición de una muestra de aceite lubricante de control de trabajo. Los resultados obtenidos se encuentran en la **Tabla 22**.

**Tabla 22.** Estimación de la incertidumbre en la reproducibilidad del pesado del Terpel ISO 68

Pesado de un aceite lubricante (g)							Especificaciones adicionales
Operario	Operario	Operario	Operario	Operario	Operario	Operario	Volumen de la solución titulante para la muestra 1,6208 mL
01	02	03	05	06	07	08	
20,0250	20,0630	20,0652	20,0365	20,0924	20,0260	20,0226	
20,0295	20,0849	20,0062	20,0076	20,0070	20,0010	20,0068	Volumen de la solución titulante para el blanco 0,03 mL
20,0066	20,0150	20,0031	20,0072	20,0058	20,0836	20,0416	
20,0112	20,0350	20,0536	20,0085	20,0342	20,0042	20,0040	Concentración de la solución titulante 9,34*10 <sup>-5</sup> mol mL <sup>-1</sup> C= 56.1 g KOH mol <sup>-1</sup>
20,0099	20,0089	20,0342	20,0212	20,0583	20,0456	20,0040	
Promedio 20,0276 g							
Desviación estándar de pesado 0,0261 g							
AN promedio = 0,418 mg KOH / g muestra							

### 3.4.8. Estimación de la incertidumbre del volumen de la solución titulante

Se le asigna el mismo valor de incertidumbre estimado para el dosificador de volumen de la titulación del KHP, que fue  $2,39 \cdot 10^{-3}$  mL, debido a que se usó el mismo dispositivo. Para determinar el coeficiente de sensibilidad asociado al volumen se realiza la derivada parcial del AN con respecto al volumen, se empleó los valores obtenidos en la **Tabla 22**.

$$\frac{\partial AN}{\partial \Delta V} = \frac{N_{\text{KOH}} * C}{W_{\text{muestra}}} = 2,61 * 10^{-4} \text{ ml}^{-1}$$

### 3.4.9. Estimación de la incertidumbre en el peso de la muestra

La incertidumbre aportada por el peso de la muestra para determinar el AN se le identifico dos fuentes, la calibración de la balanza al pesar la cantidad de la muestra del aceite y la reproducibilidad de este proceso. Ambas fuentes tienen el mismo coeficiente de sensibilidad asociado.

### 3.4.9.1. La balanza

La incertidumbre reportada por Vansolix:

$$U_{(\text{Balanza})} = 0,2081665999 + 0,000011806 * \text{peso muestra (mg)}$$

Para la estimación se tomó el promedio de las mediciones del aceite lubricante, este resultado se encuentra en la **Tabla 22**, y su valor es 20,0276 g

$$U_{(\text{Balanza})} = 0,446 \text{ mg}$$

Para calcular la incertidumbre estándar asociada se determina que la incertidumbre reportada por Vansolix es tipo B y su distribución es normal con un coeficiente de cobertura  $K=2$ .

$$U_{(\text{Estandar-balanza})} = \frac{0,446 \text{ mg}}{2} = 0,222 \text{ mg} = 2,22 * 10^{-4} \text{ g}$$

### 3.4.9.2. La reproducibilidad

Se estimó el aporte de incertidumbre por la reproducibilidad del pesado de una muestra de aceite lubricante realizada por ocho operarios realizando cada uno cinco repeticiones. En la **Tabla 20**, se encuentran los datos de pesado obtenidos. La incertidumbre estándar estimada para la fuente de reproducibilidad del pesado es tipo A, porque se calcula a través de estadística, y el resultado es el cociente entre la desviación estándar de los resultados y la raíz cuadrada del número de mediciones, que fueron cuarenta.

$$U_{(\text{Estandar-reproducibilidad})} = \frac{0,0261}{\sqrt{40}} = 4,13 * 10^{-3}$$

El coeficiente de sensibilidad para el proceso de pesado es calculado con los valores de la **Tabla 22**, y su valor es:

$$\frac{\partial AN}{\partial W_{\text{muestra}}} = \frac{-\Delta V * N_{\text{KOH}} * 56,1}{W_{\text{muestra}}^2} = -2,091 * 10^{-5} \text{ g}^{-1}$$

En la **Tabla 23**, se encuentran los datos de estimación de las incertidumbres estándar y la contribución a la incertidumbre de todas las fuentes identificadas en el diagrama 2, éstos valores dependen de su tipo, distribución de probabilidad y factor de cobertura, respectivos para cada variable definida. La contribución de cada fuente a la incertidumbre total del proceso depende de la incertidumbre estándar de la propia fuente y del impacto de la fuente sobre el mensurando.

El valor de la incertidumbre estimada de los resultados con un nivel de 95% de confianza, para el uso de los solventes bajo estudio de validación, fue de  $1,02 * 10^{-3}$  mg KOH / g muestra.

**Tabla 23.** Estimación de la Incertidumbre en la validación del AN

Fuente de entrada	Constituyentes de la fuente	Origen de Información	Tipo & Distribución	Valor estimado	Incertidumbre original de la fuente	Incertidumbre estándar	Coficiente de sensibilidad	Contribución a la incertidumbre
<b>Volumen de la solución titulante</b>	Dosificador	Certificado de calibración	B, Normal, K = 1,833	1,6008 mL	$2,39 \cdot 10^{-3}$ mL	$1,31 \cdot 10^{-3}$ mL	$2,61 \cdot 10^{-4}$ mL <sup>-1</sup>	$3,42 \cdot 10^{-7}$
<b>Concentración de la solución titulante</b>	Balanza	Certificado de calibración	B, Normal, K = 2	0,1076 g	$2,09 \cdot 10^{-4}$ g	$1,045 \cdot 10^{-4}$ mg	$-2,53$ mg <sup>-1</sup>	$-2,36 \cdot 10^{-4}$
	Repetibilidad pesado KHP	Calculo estadístico	A, Normal, K = 2		$4,67 \cdot 10^{-4}$ mg	$4,67 \cdot 10^{-4}$ mg		$-1,05 \cdot 10^{-3}$
	Pureza KHP	Certificado del proveedor	B, Rectangular, K=2	$0,999 \pm 0,001$	$5,8 \cdot 10^{-4}$	$5,8 \cdot 10^{-4}$	No aplica	$5,81 \cdot 10^{-4}$
	Peso molecular KHP	IUPAC	B, Rectangular	$204,29$ g mol <sup>-1</sup>	$3,83 \cdot 10^{-3}$ g mol <sup>-1</sup>	$1,86 \cdot 10^{-5}$	No aplica	$1,86 \cdot 10^{-5}$
	Dosificador	Certificado de calibración	B, Normal, K=1,833	5,6 mL	$2,39 \cdot 10^{-3}$ mL	$1,31 \cdot 10^{-3}$ mL	$4,34 \cdot 10^{-2}$ mL <sup>-1</sup>	$5,68 \cdot 10^{-5}$
<b>Peso de la muestra</b>	Balanza	Certificado de calibración	B, Normal, K = 2	20,0276g	$4,46 \cdot 10^{-4}$ g	$2,22 \cdot 10^{-4}$ g	$-2,09 \cdot 10^{-5}$ g <sup>-1</sup>	$-4,64 \cdot 10^{-9}$
	Reproducibilidad	Calculo estadístico	A, Normal, K = 2		$4,13 \cdot 10^{-3}$ g	$4,13 \cdot 10^{-3}$ g		$-8,63 \cdot 10^{-8}$
<b>Incertidumbre estándar combinada</b>								$1,22 \cdot 10^{-3}$
<b>Incertidumbre expandida mg KOH / g muestra</b>								$1,02 \cdot 10^{-3}$

## CONCLUSIONES

Con los resultados obtenidos en las figuras de mérito para la validación del uso de xileno grado comercial como solvente alternativo de disolución de los aceites del catálogo comercial de la fábrica de lubricantes de la Organización Terpel S.A., que requieran determinar su contenido de constituyentes básicos según el método ASTM D-2896 y bajo las condiciones operacionales estipuladas en este trabajo, se obtendrán resultados con una eficiencia de precisión satisfactoria con relación a la precisión requerida por el método en mención y una proximidad al valor real del 99,5%.

Se estimo la incertidumbre según los requerimientos del GUM para el uso del xileno grado comercial como solvente alternativo en la disolución de los aceites lubricantes según el método ASTM D-2896 y su valor fue de  $\pm 1,886 \cdot 10^{-2}$  mg KOH / g muestra.

Con los resultados obtenidos en las figuras de mérito para el empleo del xileno grado comercial como solvente alternativo en la disolución de los aceites lubricantes y el uso de agua destilada para la preparación de la solución titulante según las especificaciones del método ASTM D-664, se pudo verificar su viabilidad de uso para la totalidad del catálogo comercial de aceites lubricantes de la fábrica de lubricantes de la Organización Terpel S.A., que necesiten reportar el contenido de sus constituyentes ácidos y se obtendrán resultados con una eficiencia de precisión satisfactoria con relación a la precisión requerida por el método en mención y una proximidad al valor real del 94,4%.

Se estimó la incertidumbre según los requerimientos del GUM para el uso del xileno grado comercial como solvente alternativo en la disolución de los aceites lubricantes y el uso de agua destilada para la preparación de la solución titulante según las especificaciones del método ASTM D-664 y su valor fue de  $\pm 1,02 \cdot 10^{-3}$  mg KOH / g muestra.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Ortuño V. A., Introducción a la química Industrial., Ed. Reverté., 1994., p. 293-341
2. BENLLOCH J.M., Lubricantes y Lubricación aplicada. Cap. 1, 2, 55., Ed. CEAC., Barcelona, España. 1985
3. BAYLE C., AARONS J., The Lubrications Engineers Manual USA.,1971
4. CARVAJA J.J., DELGADO J.L., Problemática ambiental de los lubricantes usados en Colombia y análisis de las alternativas para su disposición., Universidad Industrial de Santander UIS., Bucaramanga 2006.
5. Diaz C. A., Fundamentos de química analítica. Equilibrio iónico y análisis químico., Universidad Nacional de Bogotá., 2002., p. 26-33., 67-91.
6. ISO/IEC 17025, Requisitos generales para la competencia de laboratorios de prueba y calibración, 2005.
7. ASTM D -2896 / 07-A, Standard Test Method for Base Number of Petroleum Products by Potentiometric Perchloric Acid Titration, Annual Book of ASTM Standards Vol. 05 Petroleum Products and Lubricants (I) D 56 – D 3348., 2009
8. ASTM D -664 / 07, Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration, Annual Book of ASTM Standards Vol. 05 Petroleum Products and Lubricants (I) D 56 – D 3348., 2009
9. ISO/IEC GUIDE 99:2007. *International Vocabulary of Metrology. Basic and general Concepts and Associated Terms* (VIM)

10. Olivieri. A.C., Regresión lineal en química analítica., Dpto. de Química Analítica., Universidad del Rosario., Argentina 2000., p. 1-38.
11. Danzer, L.A., C, IUPAC Commission on General Aspects of Analytical Chemistry, "Guidelines for Calibration in Analytical Chemistry Part. 1. Fundamentals and Single Component Calibration", *Pure & Appl. Chem.* 70 (1998) 993-1014.
12. Currie, L.A., "IUPAC Detection and quantification limits: origins and historical overview", *Analyt.Chem.*, 391 (1999) 127-134.
13. Currie, L.A., "IUPAC Commission on Analytic Nomenclature, Recommendation in Evaluation of Analytical Methods including Detection and Quantification Capabilities", *Pure. Appl. Chem.*, 67(1995) 1699-1723.
14. Currie, L.A., "IUPAC Commission on Analytic Nomenclature, Recommendation for the presentation of results of Chemical Analysis"., *Pure. Appl Chem.*, 66(1994) 595.
15. ASTM D6792 - 07 Standard Practices for Quality System in Petroleum Products and Lubricants Testing Laboratories. 2007
16. SCHMID W., Guía para estimar la incertidumbre de la medición, Centro Nacional de Metrología CENAM., abril de 2004.
17. Quantifying uncertainty in analytical measurement, 2 ed, Eurachem / Citac guide CG 4, 2000, pag 54