



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE  
MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA.**

**TESINA**

**Comparación de métodos analíticos para la determinación de  
metales en urea en motores de combustión.**

**Que para obtener el título de:**

**Lic. Químico.**

**Elaborado por: Ángel Jatniel Romero Reza.**

**Asesor: Carlos Eduardo Barrera Díaz.**

**Co asesor: Gabriela Roa Morales**

**Octubre 2024**

## Índice.

### Capítulo I.

Resumen.....	5
1) Introducción.....	6
1.1) Producción de urea.....	7
1.2) Mecanismo de síntesis electroquímica de urea .....	8
1.3) Urea y el sistema SCR.....	10
1.4) Mecanismos de formación de los NOx.....	11
2) Medidas primarias para la reducción de NOx en los motores de ciclo Otto.....	14
2.1) Sonda Lambda.....	15
3) Impactos negativos que tienen los NOx en la salud.....	18
3.1 ) Medidas secundarias para la reducción de NOx en los motores de ciclo otto.....	19
3.2) Medidas secundarias para la reducción de NOx en los motores de ciclo diésel.....	23
3.3) Función de la Urea dentro del sistema.....	24
4) Óxidos de Nitrógeno.....	27
4.1) Efectos a corto plazo de los NOx.....	29
4.2) Efectos a largo plazo de los NOx.....	29
5.0 Normativa para las emisiones procedentes del tráfico rodado.....	30
5.1) OMI.....	30
5.2) OMI y sus objetivos.....	31
5.3) Convenios para el cuidado ambiental.....	32
5.4) NORMA Oficial Mexicana NOM-041-SEMARNAT-2015.....	33
6.0) Métodos y técnicas de investigación empleadas para la determinación de metales...34	
6.1) ICP-OES.....	35
6.2) Ventajas de ICP-OES.....	36
6.3) Cuidados adicionales del equipo.....	39
6.4) Precauciones en el uso de HNO <sub>3</sub> .....	39
6.5) AUS 40.....	42
7.0 Validación de métodos analíticos.....	43

CAPITULO II	
8.0) Justificación.....	48
8.1) Hipótesis.....	48
8.2) Objetivo.....	49
8.3) Objetivos específico.....	49
8.4) Metodología.....	49
8.5) Procedimiento.....	50
8.6) Cálculos realizados para AUS 40.....	51
8.7) Método 2:MK-2.....	58
9.0) Análisis estadístico.....	66
10.0) Interpretación de gráficos y resultados.....	71
11.0) Conclusiones.....	72
13) Anexo I (Gráficos obtenidos para cada metal).....	74
Anexo II (Análisis estadísticos desarrollados).....	84
12.0) Bibliografía.....	89

## **Resumen.**

La solución acuosa de urea (AUS) 40 es una solución de urea de grado marítimo que se utiliza en el sistema de Reducción Catalítica Selectiva (SCR) de los gases emitidos por los motores de combustión de embarcaciones (NOx) La solución de urea AUS 40 debe ser elaborada conforme a los criterios establecidos por la normativa ISO 18611-1:2014. Esta investigación se enfoca en la determinación de metales en la urea marítima. El hecho de que exista una mayor cantidad de metales puede causar problemas en el catalizador. Se trata de un producto de alta calidad, en el cual cada lote se examina en un laboratorio. Se encuentra seguro de una solución de urea AUS 40 de alta calidad adecuada para su flota marina.

En la actualidad, se consideran las normas ambientales, y a lo largo del tiempo, diversos organismos tanto internacionales como nacionales han implementado regulaciones ambientales con el fin de reducir la contaminación generada en diversos sectores. Esta investigación se enfoca en el transporte tanto terrestre como marítimo.

Se plantea la importancia que el componente AUS 40 tiene en la reducción de emisiones NOx, lo que deja abierta la investigación para determinar que otros gases podrían sufrir una reacción similar. La presente investigación presenta una comparación de los análisis que sirven para determinar el método analítico más adecuado para poder reportar valores de trazas metálicas (0.1 a 1 ppm) de conformidad con la norma ISO 18611-1:2014. AUS 40, que sigue la metodología de la norma ISO 18611-1:2014 (40% de Urea al 40%), y el método propuesto denominado "MK-2", que tiene una composición diferente en la matriz. Al trabajar con lecturas de metales tan bajas como ppb y ppm, cada cambio que se haga en la matriz se ve reflejado en los valores arrojados en los puntos de la curva de calibración.

Se realiza una comparación de los análisis estadísticos generados por cada uno de los últimos. Investigar la formación y efecto de los NOx es necesario para comprender cuál es la causa de las emisiones y cómo podemos solucionarlo. Los NOx son los principales gases emitidos por los motores de combustión y afectan la capa de ozono. Por lo tanto, las normativas ambientales deben exigir la disminución de sus emisiones. La forma de reducir estos gases de manera menos dañina es mediante una reacción de reducción. La emisión de NOx se produce mediante la combustión y, dado que los barcos también funcionan a base de un motor a diésel, el producto se concentra en una diferente concentración para

motores marítimos. No solo la Urea es el único método que ayuda a reducir los NOx, sino que también existe otro sistema en los motores. No obstante, esta investigación presenta el Sistema de Reducción Catalítica (SCR), el cual utiliza el AUS 40.

En la investigación se hace referencia a las diversas técnicas analíticas para la determinación de metales, siendo las sensibilidades de cada uno de ellos distintas, lo que implica una serie de ventajas y desventajas de cada uno de ellos. En esta investigación se utiliza el equipo de espectroscopia de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES, por sus siglas en inglés). Es importante debido a su alta sensibilidad, por lo que fue de vital importancia aprender a utilizarlo y correr las curvas de calibración. El ICP-OES es una de las técnicas más utilizadas en todo el mundo para determinar trazas de elementos en una amplia gama de matrices, las cuales frecuentemente deben ser digeridas previamente. Hoy en día, es una técnica sólida y ampliamente utilizada en muchos laboratorios con el objetivo de realizar análisis rutinarios. Entre las principales áreas que emplean esta técnica se encuentran: la agricultura y los alimentos, la geología, las aguas y el campo de la medicina.

Se obtienen las curvas de calibración de ambos métodos, el AUS 40 y el MK-2 para cada uno de los metales analizados (Ca, Fe, K, Mg y Na), y, a partir del factor de correlación arrojado por cada una de las curvas, procedemos a realizar un análisis estadístico que determine el método que mejor tiende a la linealidad y podrá utilizarlo para la determinación de metales en muestras reales.

## **CAPITULO I.**

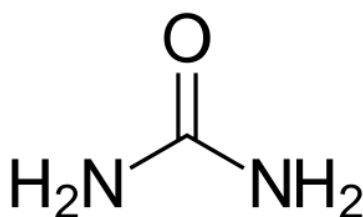
### **1) Introducción.**

El nuevo producto denominado AUS 40 tiene como objetivo reducir los NOx emitidos por los motores marítimos, está compuesto por urea al 40% en solución acuosa. Existen diversos parámetros que deben ser evaluados con el fin de asegurar la excelencia del producto, tales como la cantidad de metales presentes en la urea. Se utiliza el equipo ICP-OES, que tiene una alta sensibilidad. Por lo tanto, debemos realizar las curvas de calibración para el nuevo método y contrastar los resultados.

Es de suma importancia determinar la cantidad de metales presentes en la Urea, ya que una cantidad excesiva a los límites permitidos puede tener un impacto negativo en los rendimientos de la reacción para reducir los NOx o formar depósitos.

### 1.1. Producción de Urea en la industria.

La urea, (figura 1) también conocida como carbamida ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ), fue el primer compuesto orgánico obtenido a partir de materias primas inorgánicas. Debido a su elevado contenido de nitrógeno y su facilidad de transformación en amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) en el suelo, la urea se encuentra actualmente el fertilizante nitrogenado más utilizado en el mundo, y se produce más urea por masa que cualquier otro producto químico orgánico. A pesar de que más del 90% de la urea producida se emplea como fertilizante, también posee aplicaciones significativas en otros sectores. La urea es una fuente primordial para la elaboración de resinas de urea-formaldehído y urea-melamina-formaldehído. Las cremas que contienen urea se emplean como productos dermatológicos esenciales para fomentar la hidratación de la piel, mientras que grandes cantidades de urea se emplean para la síntesis de barbitúricos. Dado que la hidrólisis de la urea puede interactuar con óxidos de nitrógeno (NOx) para producir nitrógeno, una aplicación cada vez más significativa de la urea consiste en disminuir las impurezas de NOx en los gases de escape de los motores diésel y gas natural de combustión pobre. En consecuencia, la preservación de una industria de urea sostenible y eficiente resulta crucial para el progreso de la sociedad humana.



**Figura 1.** Fórmula desarrollada carbamida (urea). [

<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Harnstoff.svg>

En la actualidad, la producción de urea se puede lograr principalmente mediante la reacción de  $\text{NH}_3$  y  $\text{CO}_2$  en temperaturas elevadas y elevadas temperaturas. No obstante, este método no solo requiere una gran cantidad de energía, sino que también se fundamenta en algunos tipos complejos de equipos y procesos multi ciclo con el propósito de optimizar la eficiencia de conversión. En efecto, la producción de urea consume un

equivalente al 20% del  $\text{NH}_3$  global, lo cual se debe principalmente a la reacción artificial de disminución del nitrógeno (NRR) No obstante,  $\text{N}_2$  es una molécula estable, y se requiere una energía de entrada sustancial para la disociación del fuerte enlace triple  $\text{N}\equiv\text{N}$ , lo cual posibilita la disociación del fuerte enlace triple  $\text{N}\equiv\text{N}$ . Aún se encuentra dominado por el proceso tradicional de Haber-Bosch, el cual transforma  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2$  en  $\text{NH}_3$  mediante la aplicación de catalizadores a base de hierro en condiciones difíciles. No obstante, el elevado consumo de energía y la elevada cantidad de gases de efecto invernadero  $\text{CO}_2$  generados por el proceso Haber-Bosch han agravado los problemas energéticos y ambientales. En consecuencia, las personas se han esforzado por técnicas sintéticas de amoníaco verde que pueden aplicarse en condiciones suaves.

En comparación con el proceso Haber-Bosch, la producción de  $\text{NH}_3$  mediante el sistema electroquímico NRR representa una estrategia más eficiente y ecológica, ya que puede usarse electricidad obtenida a través de fuentes de energía renovables y protones directamente procedentes del agua. No obstante, separar y purificar el  $\text{NH}_3$  de un electrolito acuoso es sumamente difícil, lo cual resulta perjudicial para su aplicación posterior. Asimismo, la mayoría de los estudios actuales se enfocan principalmente en la reducción de  $\text{N}_2$  electroquímica a  $\text{NH}_3$ , mientras que rara vez se tiene en cuenta la transformación posterior del producto. [1]

La obtención de la urea es a través del sistema Haber-Bosch el cual utiliza energía y reactivos, sin embargo se buscan alternativas que utilicen menos energía y reactivos una opción aún en desarrollo es el uso de los catalizadores y el uso de la electroquímica.

## 1.2. Mecanismo de síntesis electroquímica de urea

Hasta el momento, el proceso de reacción para el  $\text{N}_2$  electroquímico y el  $\text{CO}_2$ . La conexión para producir urea solo ha sido concebida por Chen. Como se muestra en la Figura 2, toda la reacción se puede dividir en cuatro etapas, a saber, la adsorción de  $\text{N}_2$  y  $\text{CO}_2$ , la reducción de  $^*\text{CO}_2$  a  $^*\text{CO}$ , el acoplamiento de  $^*\text{N}_2$  y  $^*\text{CO}$  en  $^*\text{NCON}$ , y la hidrogenación de  $^*\text{NCON}$  en urea. En concreto, la adsorción efectiva de  $\text{N}_2$  y  $\text{CO}_2$  En la superficie del catalizador se encuentra la condición principal para la producción electroquímica de urea. Por otra parte, el  $\text{N}_2$  adsorbido no debe reducirse a  $\text{NH}_3$ , o al menos el potencial limitante para la formación de urea ( $\text{Urea}_L^{\text{urea}}$ ) debe ser inferior a la de formación

de  $\text{NH}_3$  ( $\text{Urea}_L^{\text{NH}_3}$ ) para garantizar una alta selectividad. Una vez  $\text{N}_2$  se adsorbe, el  $\text{CO}_2$  adsorbido debe reducirse de manera efectiva y selectiva a  $^*\text{CO}$ . Entonces, en lugar de liberarse o reducirse aún más, el  $^*\text{CO}$  generado debe moverse a la parte superior del  $^*\text{N}$  adsorbido para formar el intermedio de clave en forma de torre  $^*\text{NCON}$ . Finalmente, las especies  $^*\text{NCON}$  formadas podrían reducirse aún más a urea a través de cuatro pasos de transferencia de electrones acoplados a protones (PCET) siguiendo la vía distal o la alternativa. Este mecanismo ha sido bien aplicado para explicar la actividad catalítica del catalizador Pd-Cu. Para la investigación sobre la formación de urea en los tres catalizadores  $\text{M}_2\text{B}_2$ -tipo (MBenes), analizamos el proceso de reacción establecido previamente.

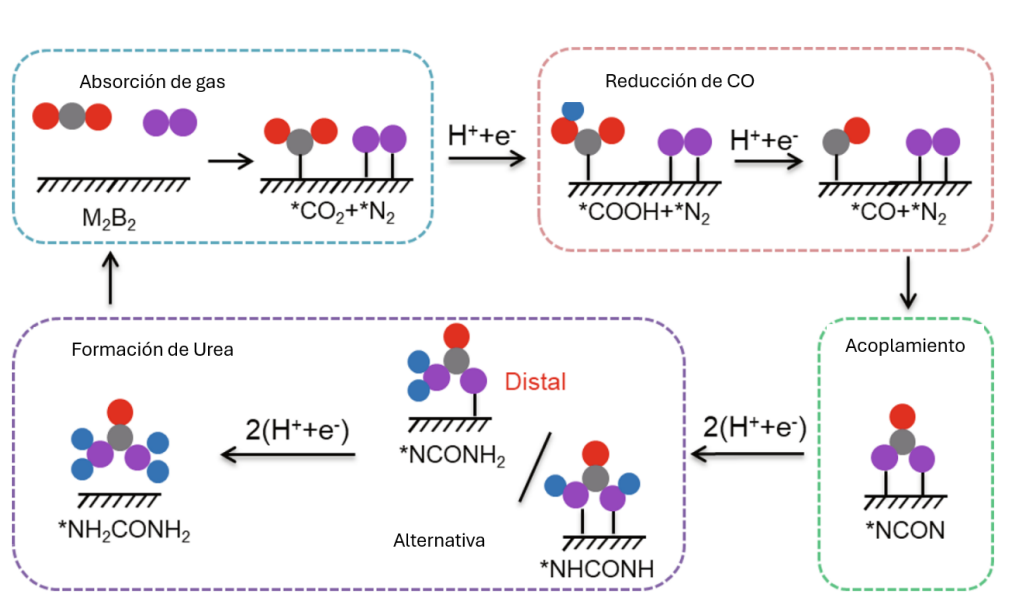


Figura 2: Diagrama esquemático del mecanismo de producción de urea a través del acoplamiento electroquímico de  $\text{N}_2$  y  $\text{CO}_2$ . Las bolas grises, rojas, moradas y azules representan los átomos C, O, N y H, respectivamente.

[nature.com/articles/s41467-021-24400-5#Fig](https://www.nature.com/articles/s41467-021-24400-5#Fig)

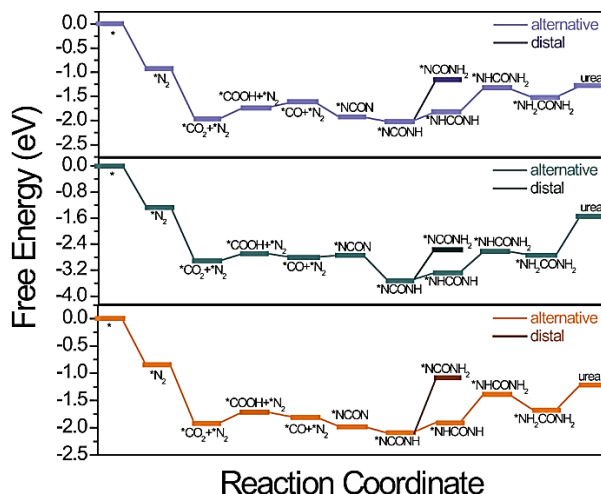


Figura 3. Actividad catalítica de los MBenes. Perfiles de energía libre de la producción electroquímica de urea en  $\text{Mo}_2\text{B}_2$ ,  $\text{Ti}_2\text{B}_2$  y  $\text{Cr}_2\text{B}_2$ .

[nature.com/articles/s41467-021-24400-5#Fig](https://doi.org/10.1039/c4ta01467g)

La adsorción de  $\text{N}_2$  ( $\Delta E_{\text{N}_2}$ ) en 2D  $\text{Mo}_2\text{B}_2$ ,  $\text{Ti}_2\text{B}_2$  y  $\text{Cr}_2\text{B}_2$  son de -0.93, -1.27 y -0.85 eV, respectivamente. Dado la constante interacción entre el  $\text{N}_2$  y los tres MBenes, la longitud de enlace de  $\text{N}_2$  se incrementa de 1.10 Å a 1.21, 1.22 y 1.20 Å en 2D  $\text{Mo}_2\text{B}_2$ ,  $\text{Ti}_2\text{B}_2$  y  $\text{Cr}_2\text{B}_2$ , respectivamente. Una vez que  $\text{N}_2$  se adsorbe, el establecimiento de un  $\text{CO}_2$  molécula en su área de puente cercano también es posible, con energías de adsorción ( $\Delta E_{\text{CO}_2}$ ) de -1.04, -1.65 y -1.07 eV para 2D  $\text{Mo}_2\text{B}_2$ ,  $\text{Ti}_2\text{B}_2$  y  $\text{Cr}_2\text{B}_2$ , respectivamente. En efecto, el  $\text{CO}_2$  adsorbido se debilita de forma pronunciada debido a la creación de enlaces químicos entre C y átomos metálicos. En general, los hallazgos anteriores demuestran de manera evidente que tanto  $\text{N}_2$  como  $\text{CO}_2$  pueden absorberse con fuerza y activarse de manera eficaz en la superficie de nuestros tres MBenes seleccionados.

### 1.3. Urea y el sistema SCR.

En inglés, el sistema urea-SCR (por sus palabras en inglés, Selective Catalytic Reducción) es uno de los métodos más eficaces para la reducción de  $\text{NO}_x$  al utilizar motores diésel. Su amplia gama de temperaturas de activación efectiva lo hace ideal para motores de gran tamaño. Su aplicación a motores de 2.5 litros o más reducidos se encuentra en plena etapa de investigación. El proceso de urea-SCR transforma los óxidos

de nitrógeno (NOx) a través de un catalizador en Nitrógeno (N<sub>2</sub>) y agua en forma de vapor (H<sub>2</sub>O) [2]

Existen diferentes catalizadores para llevar a cabo la reducción de los gases NOx, sin embargo, los catalizadores MBenes compuestos de molibdeno presentan una alternativa eficiente para realizar la reacción, es bastante importante conocer otras alternativas para promover su investigación y uso.

Por ahora el sistema SCR está implementado en motores de diésel como los camiones, autobuses y ahora se está implementando en las unidades marítimas ya que estos generan una alta contaminación en el ecosistema marino y también en el aire.

#### **1.4. Mecanismos de formación de los NOx.**

Desde el inicio de la industrialización, el hombre ha requerido la ayuda de los combustibles fósiles para poder llevar a cabo sus tareas y progresar en los procesos de producción y que estos fueran más rápidos y eficaces. En el momento en el que es necesario efectuar la combustión de cualquier tipo de combustible fósil, independientemente en el estado en el que se encuentre el combustible, sólido, líquido o gas, el propósito siempre será tener una combustión adecuada y aprovechar todo el combustible. Es lamentable que siempre surjan pérdidas por el camino, ya que nunca se podrá lograr una combustión teórica adecuada. Una de las consecuencias inevitables de esta combustión no perfecta será la aparición de los gases NOx. Para poder examinarlos y intentar disminuirlos en el menor tiempo posible, el primer paso será comprender su procedencia o forma de formación para poder enfrentar el problema. Como se ha mencionado al comienzo del texto, podemos hallar diversas fuentes de producción de los gases NOx, tanto naturales como procedentes de las actividades humanas. En esta investigación se examinan y analizan las diversas estrategias de disminuir los gases NOx que proceden de la combustión de combustibles fósiles. En el caso de los NOx que proceden de la combustión, encontramos tres tipos diferentes de formación:

- NOx Térmico
- NOx del Combustible
- NOx Inmediato

**El NO<sub>x</sub> Térmico** Se puede generar en cualquier proceso de combustión realizado a temperatura elevada por encima de 1000°C. Encontraremos el resultado de la oxidación rápida del nitrógeno del propio aire de combustión.

Las reacciones que se llevan a cabo son las siguientes:

- 1)  $N_2 + O \rightarrow NO + N$  (paso limitador de velocidad)
- 2)  $N + O_2 \rightarrow NO + O$
- 3)  $N + OH \rightarrow NO + H$

Numerosos estudios han discutido los mecanismos de formación de NO<sub>x</sub>, Zeldovich, (2014) ( $N_2 \rightarrow N_2O \rightarrow NO \rightarrow NO_2$ ). propuso por primera vez las reacciones térmicas responsables de la generación de NO

El NO se forma en los motores de combustión interna principalmente a través de estas reacciones.

#### NO<sub>x</sub> del Combustible

NO<sub>x</sub> es el producto de reacción del nitrógeno ligado al combustible (generalmente compuestos N-C o N-H). Durante la combustión, estos compuestos reaccionan, formando amoníaco (NH<sub>3</sub>) o ácido cianhídrico (HCN) que luego se disocian en NO. En el caso de las relaciones combustible-aire pobres, dos tercios del nitrógeno ligado al combustible se transforman en NO, el resto se transforma en N<sub>2</sub>. En el caso de una relación combustible-aire rica (alta), se forma menos NO directamente. En cambio, más amoníaco (NH<sub>3</sub>) o ácido cianhídrico (HCN). Si se emite a la atmósfera, NH<sub>3</sub> y HCN se descomponen en NO. Por esta razón, la cantidad de NO formada por este mecanismo difícilmente se puede controlar optimizando la combustión. [3]

Los intermediarios que contienen nitrógeno son: CN, HCN, NH<sub>3</sub>, N, NH.



Figura 4. Reacciones de los nitrógenos intermediarios.

## El NOx inmediato

Se genera mediante la formación de radicales libres en el frente de la llama de las llamas de hidrocarburos. En general, la contribución inmediata del NO al NO total del proceso de combustión se considera más significativa en comparación con el NO térmico. Asimismo, en la combustión de biodiésel se generan grandes cantidades de NO mediante un proceso rápido.

Recientemente, Som y Longman del Laboratorio Nacional de Argonne encontraron una mayor formación rápida de NO en la combustión de biodiesel. Los radicales CH y OH se forman continuamente durante las reacciones de combustión. La formación de radicales CH es un indicador de reacciones de pre combustión a baja temperatura y la formación de NO rápido. Este proceso químico de formación de NOx es conocido como mecanismo de Fenimore (1971). La formación de NOx por este fenómeno, no comienza a aparecer hasta temperaturas de combustión de 1200°C. Fenimore propuso que la formación de NO o NO<sub>2</sub> se iniciaba por reacciones de radicales hidrocarburos (CH, CH<sub>2</sub>, C y C<sub>2</sub>H) con nitrógeno molecular.

**El NOx Inmediato** se llevan las reacciones que se llevan a cabo son las siguientes:

- 4)  $N_2 + CH \rightarrow HCN + N$
- 5)  $CH_2 + N_2 \rightarrow HCN + NH$
- 6)  $C + N_2 \rightarrow CN + N$
- 7)  $CN + O_2 \leftrightarrow NO + CO$

[4]

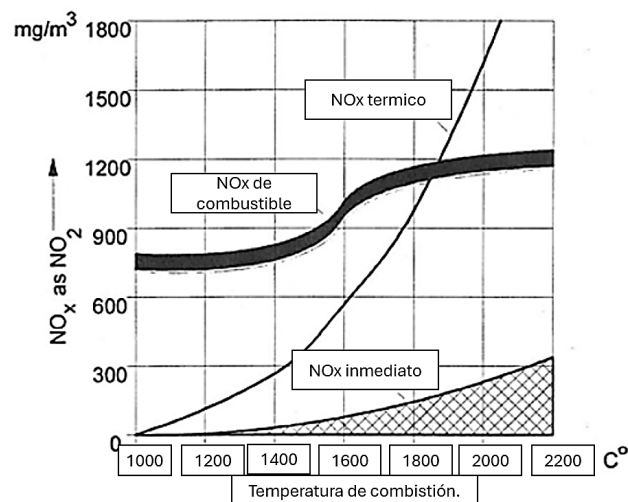


Figura 5. Influencia de la temperatura en la formación de los NOx.

<https://tftci.citepa.org/en/industrial-sources/reduction-of-nox-emissions#definitions-and-main-source>

En la figura 5 se comparan los tres diferentes mecanismos de formación de NOx y se observa de qué manera aumenta su formación a medida que aumenta la temperatura de combustión.

## **2.0. Medidas primarias para la reducción de NOx en los motores de ciclo Otto.**

Los gases NOx se derivan de una combustión no idónea, como se ha mencionado previamente. Si un combustible fuera debidamente quemado, los únicos productos que obtendríamos serían CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O.

Asimismo, la combustión requiere aire como medio de combustión. El 79% de N<sub>2</sub> y el 21% de O<sub>2</sub> forman el aire que respiramos.

En el ámbito del Nitrógeno, teóricamente este gas debería ser extraído del cilindro sin alteraciones y no debería asociarse con ningún otro elemento. El Nitrógeno reacciona a los óxidos de Nitrógeno en condiciones de temperatura elevadas, como se puede apreciar en el apartado "Mecanismos de Formación de NOx".

La aparición de los NOx está estrechamente vinculada a las elevadas temperaturas durante el proceso de combustión. En este caso, con el propósito de disminuir la formación de NOx, una de las opciones planteadas es la disminución del encendido de la chispa. En este caso, se pretende modificar el momento de encendido con el fin de que las temperaturas elevadas se puedan evitar al máximo posible en el momento oportuno, encendiendo el combustible en el momento oportuno.

Asimismo, es importante señalar que a partir de los años 90 se introdujeron los motores de inyección directa de gasolina. Estos motores, al introducir el combustible directamente en el cilindro, posibilitaron que el proceso de combustión pudiera ser más controlado.

Dado que tenían la capacidad de control sobre la combustión, se emplearon los motores con una mezcla baja de combustible, es decir, con un exceso de aire.

Se alcanzaron reducciones de consumo, pero de este modo se observaron incrementados los NOx. Fue en ese momento cuando se requerían proponer nuevas alternativas de procesos posteriores con el objetivo de disminuir los NOx.

Los procesos que se han reportado son el uso del sistema SCR, que hace uso de la Urea y la sonda Lambda que hasta ahora es el proceso más accesible modificando la última parte del sistema de combustión sin la necesidad de cambiar todo el sistema.

En la actualidad, los motores de inyección directa pueden operar con mezcla pobre y mezcla estequiométrica en función de la forma en que se utilizan en ese momento, con el fin de disminuir el consumo y, al mismo tiempo, tener unos niveles de emisiones bajos. A largo plazo se abordarán estos enfoques de acción. Para controlar en todo momento el volumen de aire que se introduce en el cilindro, es necesario la presencia de un sensor de oxígeno o una sonda Lambda. La sonda Lambda se encuentra en la entrada del colector de escape, donde en cualquier momento proporciona información a la administración electrónica del motor. La información proporcionada por esta sonda será fundamental para determinar en todo momento si se encuentra una mezcla pobre o con un exceso de aire.

### 2.1. Sonda Lambda.

Este exceso de aire hará que aumente la temperatura de combustión y por consiguiente se facilite la aparición de NOx. Si la mezcla llegara a ser demasiado pobre, no habría combustible suficiente para que se pudiera llevar a cabo la combustión. En el caso que se tenga una mezcla rica o con exceso de combustible, hará que una parte del combustible no tenga aire suficiente para reaccionar con el combustible. Este combustible no quemado nos incrementará los valores de hollín y monóxido de carbono (CO). El factor Lambda viene dado por la siguiente ecuación:

$$8) \quad \textit{Lambda} (\lambda) = \frac{\textit{Masa real de aire}}{\textit{Masa teórica del aire}}$$

Para hacerse una idea de cómo influye el factor Lambda, a continuación se exponen los diferentes casos que se pueden llevar a cabo:

- Con un valor de “Lambda = 1”, se obtiene una combustión perfecta porque el aire aspirado coincide con el teórico (el aire aspirado es el 100% del teórico necesario).

- Con un valor de “ $\Lambda < 1$ ”, en el caso que fuera 0.8, indica escasez de aire por lo que la mezcla resulta rica en combustible (el aire aspirado es solo el 80% del necesario).
- Con un valor de “ $\Lambda > 1$ ”, en el caso que fuera 1.2, indica exceso de aire, por lo siguiente una mezcla pobre (el aire aspirado es un 120% del teórico, es decir un 20% más del necesario).

Dependiendo del factor  $\Lambda$ , se pueden ver incrementados o aminorados los valores de sustancias contaminantes como: monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), hidrocarburos (HC) y óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>). En el caso de los NO<sub>x</sub>, una mezcla pobre en combustible facilitará la formación de NO<sub>x</sub>.

En el caso que se tenga un valor “ $\Lambda = 1,1$ ”, la relación es un poco más elevada que la relación estequiométrica que sería con “ $\Lambda = 1$ ”. Al tener la relación aire/combustible más elevada, por una parte, ayudará a evitar que se produzcan inquemados, pero por otra se verá el proceso perjudicado por tener una concentración máxima de NO<sub>x</sub>. Por otra parte, si se incrementa aún más la relación aire/combustible, al bajar la temperatura de la combustión, la cantidad de NO<sub>x</sub> se ve reducida.

Para el quemado perfecto de la gasolina en el motor Otto se necesitan por kilogramo de gasolina alrededor de 14 kg. de aire, es decir, son necesarios aproximadamente 11 metros cúbicos. La relación de la cantidad de aire real con la necesidad teórica de aire se llama valor  $\Lambda$  (signo de fórmula  $\lambda$ ). El dato « $\lambda=1$ » significa, por lo tanto, que la cantidad de aire añadida, es la necesaria para una combustión óptima. Sin embargo, hay que tener en cuenta que el rendimiento más alto del motor Otto se produce con una falta de aire del 0-10 % (es decir, entre  $\lambda=0,9$  a  $\lambda=1,0$ ), y el consumo de carburante mínimo se logra aproximadamente con un 10 % de exceso de aire (es decir  $\lambda \approx 1,1$ ). En la mezcla de carburante y aire se diferencia entre «mezcla rica» (con una parte relativamente alta de carburante) y «mezcla pobre» (con una parte relativamente alta de aire). En los gases de escape con una mezcla muy rica, la parte de monóxido de carbono y de hidrocarburos es muy elevada y disminuye notoriamente cuando los valores  $\Lambda$  aumentan. La cantidad de nitrógeno en las mezclas rica es relativamente pequeña y alcanza su valor más alto en  $\lambda=1$ . Por el contrario, en los gases de escape con mezcla pobre, la cantidad de aire, y como consecuencia también la cantidad de oxígeno, es relativamente alta.

Como se ha dicho anteriormente, la sonda Lambda está localizada en el colector de escape del motor. [4]



Figura 6. Sonda lambda. <https://www.motor.es/que-es/sonda-lambda>

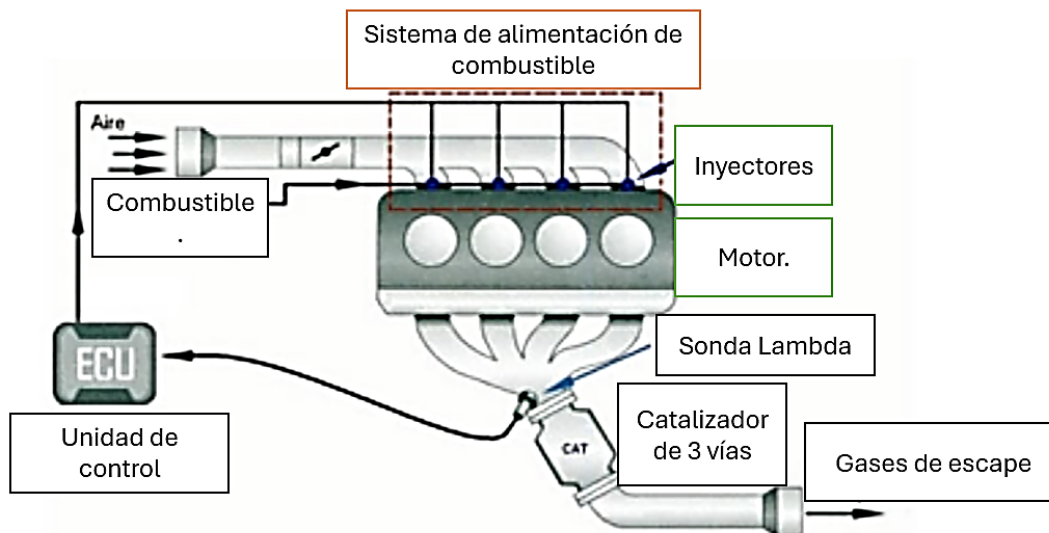
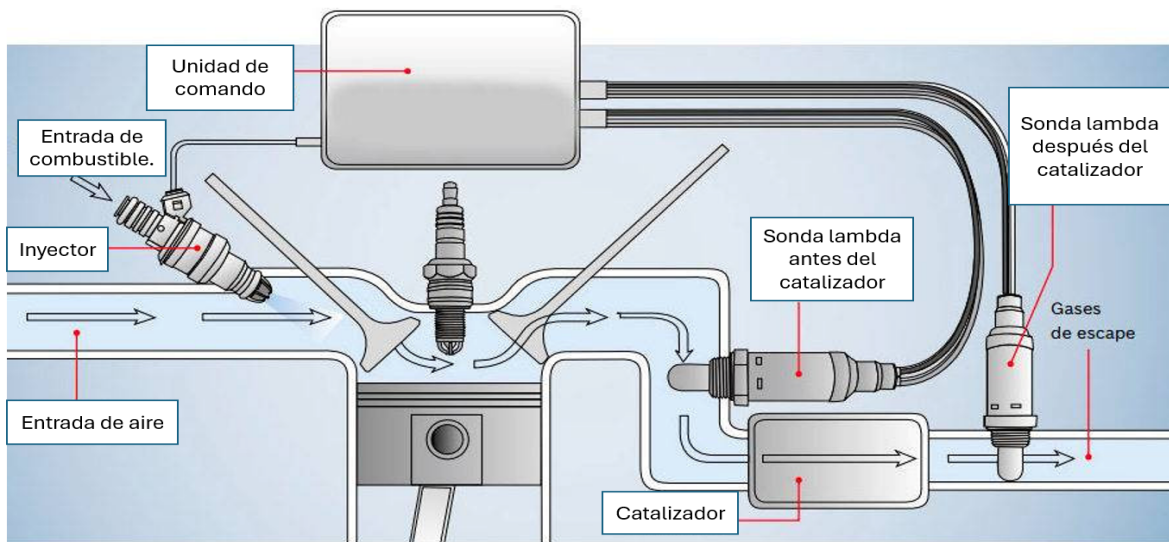


Figura 7. Localización de la sonda Lambda. [Electromecanica \(mecanicapena.blogspot.com\)](http://mecanicapena.blogspot.com)

Como se puede apreciar en la imagen, la sonda Lambda brinda información constante a la unidad de control del motor y esta incrementará la cantidad de aire y combustible necesario de acuerdo con los valores de oxígeno residual recibidos del colector de escape. Para obtener una regulación más eficiente, también se pueden utilizar dos sondas Lambda.



**Figura 8.** Regulación con dos sondas Lambda. [MecAut - Como funciona a Sonda Lambda \(hardwarecentral.net\)](http://MecAut-Como funciona a Sonda Lambda (hardwarecentral.net))

Dado que dispone de dos sondeos Lambda, la regulación es mucho más eficaz y precisa. Asimismo, la que se encuentra en el colector de escape se encuentra en una situación mucho más grave que la que se encuentra después del catalizador. La segunda recibirá los gases de escape con una temperatura elevada y una menor cantidad de contaminantes, debido a que muchos de ellos han sido eliminados en el catalizador.

### 3.0 Impactos negativos que tienen los NOx en la salud.

Debido a la aplicación de los catalizadores de tres vías, los gases de escape de los vehículos se eliminarían directamente a la atmósfera. Como se ha mencionado previamente, en los motores de gasolina el proceso de combustión genera tres contaminantes fundamentales: CO y NOx utilizados. Estos gases tienen un impacto enorme e irreversible tanto en la salud humana como en los ecosistemas. El dióxido de carbono, que se genera por el calor del motor durante el trabajo realizado, es un gas extremadamente peligroso, insípido, inodoro e incoloro. La presencia de este gas afecta el aporte de oxígeno a los órganos y tejidos del cuerpo, lo cual puede ocasionar la muerte. Envenenamiento por CO puede ocasionar dolor de cabeza, dolor en el pecho, debilidad, náuseas, vómitos, y afecta el bienestar mental. En otras palabras, los gases no quemados son residuos de la gasolina y su incorporación a la atmósfera genera estrechas nubes de smog fotoquímico; además, algunos compuestos de carbono producen irritación en los ojos, daño pulmonar y

asma. Finalmente, el óxido de nitrógeno se caracteriza por combinar oxígeno y nitrógeno en temperaturas elevadas. Este gas está sujeto a la producción de residuos fotoquímicos y la lluvia ácida. En los seres humanos, se relaciona con una amplia gama de problemas respiratorios, como por ejemplo tos y dolor de garganta.

### **3.1. Medidas secundarias para la reducción de NOx en los motores.**

- **Catalizador de tres vías.**

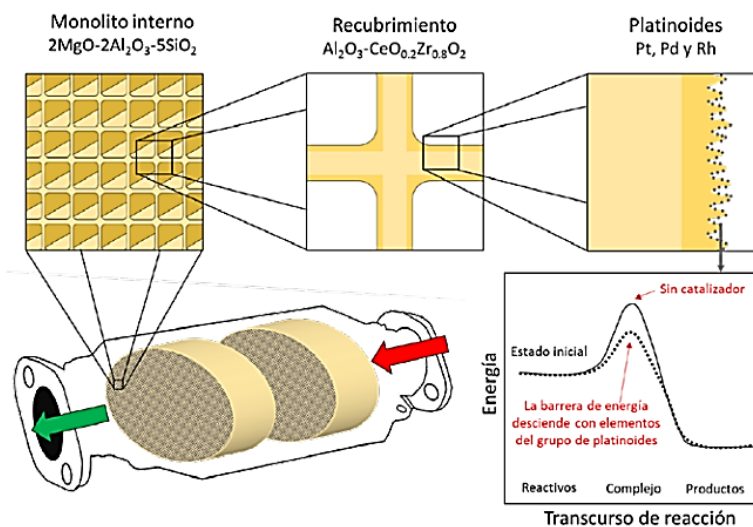
El diseño actual de estos dispositivos consiste en una carcasa de acero que protege dos monolitos de cordierita sintética ( $2\text{MgO}-2\text{Al}_2\text{O}_3-5\text{SiO}_2$ ), material que exhibe una baja expansión térmica y resistencia al agrietamiento por choques térmicos durante cambios rápidos de temperatura. La estructura interna de cerámica está organizada en un sistema de canales similar a un panal de abejas, resultando en una mayor superficie de interacción entre los gases tóxicos y la superficie catalítica. La superficie del CTV está recubierta con platinoideos (Pt, Pd y Rh) encargados de acelerar las reacciones de conversión (Figura 9).

Los platinoideos contribuyen a acelerar una reacción química, sin ser agotados o oxidados. Se utiliza un catalizador para generar un estado de transición distinto y una menor energía de activación para la elaboración de productos. En consecuencia, las conexiones moleculares disponen de la energía necesaria para alcanzar el estado de transición. En consecuencia, los catalizadores posibilitan la ejecución de reacciones que, de otra manera, estarían bloqueadas o desaceleradas por una barrera cinética.

Los platinoideos son colocados sobre una solución sólida de  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CeO}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_2$ . Este compuesto se caracteriza por poseer la capacidad de liberar y almacenar oxígeno de forma reversible por la fluctuación de los estados de oxidación de los cationes. La alta

capacidad de almacenar oxígeno es debido a la facilidad con la que los iones de Ce pueden reducirse de  $Ce^{4+}$  a  $Ce^{3+}$  tras la formación de vacantes de oxígeno. El catión  $Zr^{4+}$  aumenta la capacidad de almacenar oxígeno debido a la distorsión de la red cristalina. La capacidad de almacenamiento de oxígeno es fundamental, dado que este elemento es fundamental para que se produzcan las siguientes reacciones redox de conversión.

- 9)  $2CO + O_2 \rightarrow (2CO_2)$  (oxidación)
- 10)  $2NO_x + CO \rightarrow (CO_2 + N_2)$  (reducción)
- 11)  $C_9H_{20} + 14O_2 \rightarrow (9CO_2 + 10H_2O)$  (oxidación)



**Figura 9.** Estructura interna de un catalizador y gráfico de la participación de los platinoes en la disminución de energía de transición para la formación de productos durante el transcurso de una reacción (catálisis). [Catalizadores de tres vías: historia, funcionamiento y ventajas ambientales \(scielo.org.mx\)](https://scielo.org.mx)

El oxígeno necesario para formar la mezcla con combustible y que eventualmente alcanza el CTV se toma del aire atmosférico. El CTV es mucho más eficiente convirtiendo CO, HC y  $NO_x$  cuando la relación de aire/combustible es estequiométrica (14.6/1). Además, esta proporción evita que el CTV se impregne de gasolina no quemada y se dañe.

Se introduce el aire mediante el filtro en el colector de admisión y se dosifica mediante la válvula de mariposa. Por otro lado, se encuentra el combustible, que dentro del colector de admisión se unifica al aire y esta mezcla se adjunta al cilindro. La suciedad de

los cilindros se produce mediante la aspiración mientras la válvula de admisión se encuentra abierta. Para asegurar que el motor funcione en una relación aire/combustible de 14.6/1, se utiliza un sensor que detecta la presencia de oxígeno (sonda lambda)

De esta manera, si el sensor detecta una alta proporción de O, envía una señal al sistema de inyección para enriquecer la mezcla inyectando más combustible. Contrariamente, si la mezcla contiene mayor cantidad de combustible, el sensor detecta la ausencia de oxígeno y envía una orden al sistema de inyección para que reduzca la cantidad de combustible utilizado. Los gases de escape resultantes de la explosión de la mezcla en las cámaras de combustión se canalizan a través de colectores y pasan por tres fases antes de ser expulsados (Figura 10). En la fase 1, ocurre la unión de los gases de cada cilindro en un único colector. La fase 2, consiste en la reorganización molecular de las especies gaseosas a través del CTV. Finalmente, en la fase 3 los gases resultantes pasan a través de un resonador y las ondas sonoras producidas con cada explosión se mitigan en un silenciador. El proceso de conversión por catálisis transcurre en la fase 2, cuando CO, NOx e HC atraviesan los canales del CTV e interactúan con su superficie. El primer bloque del CTV contiene mayor cantidad de Pt y Rh, por lo que las moléculas de NO<sub>x</sub> son las primeras en reaccionar, generando átomos libres de N que se combinan para formar N<sub>2</sub>. Las moléculas del gas pasan al segundo bloque con concentraciones mayores de Pt y Pd; así las moléculas de HC y CO se unen con O<sup>-</sup> para formar CO<sub>2</sub> y vapor de agua.

Las tres reacciones químicas se llevan a cabo a altas temperaturas, lo que se traduce en una deficiencia importante en el diseño moderno del CTV, pues la conversión de gases es nula durante el arranque en frío (que se presenta en los minutos iniciales del viaje del vehículo). En ese sentido, los CTVs dependen de las temperaturas elevadas proporcionadas por el motor para cumplir su función de manera óptima. Así, a una temperatura de operación alta (hasta 800°C) y con la cantidad adecuada de oxígeno, el porcentaje de conversión de los gases de escape oscila entre el 90 y el 99.9 %.

**Tabla 1.** Emisiones de CO, NOX y HC provenientes de un automóvil sin y con catalizador de tres vías. [Catalizadores de tres vías: historia, funcionamiento y ventajas ambientales \(scielo.org.mx\)](http://scielo.org.mx)

Gas de escape	Sin catalizador de 3 vías (g/kg)	Con catalizador de 3 vías (g/kg)
---------------	----------------------------------	----------------------------------

CO <sub>2</sub>	1.8	0.3
NO <sub>x</sub>	0.00346	0.00068
HC	1.56	0.22

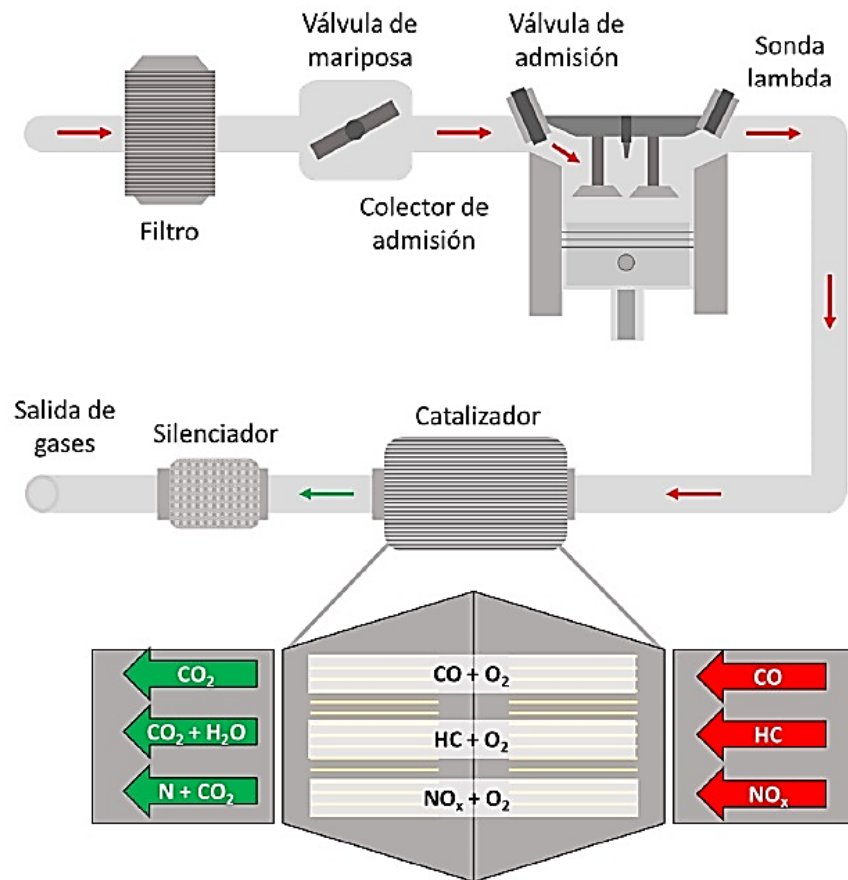


Figura 10. Diagrama esquemático del recorrido de gases en el sistema de escape.

[Catalizadores de tres vías: historia, funcionamiento y ventajas ambientales \(scielo.org.mx\)](http://scielo.org.mx)

[5]

El objetivo del catalizador y de la sonda es disminuir la cantidad de gases NO<sub>x</sub>, para los motores de gasolina este es un proceso adecuado, sin embargo, el objetivo de esta investigación se centra en motores de diésel.

El principal motivo que se utilicen diferentes métodos en cada uno de los motores de gasolina y de diésel es la temperatura que se alcanza para llevar a cabo la reacción ya que la reacción con urea necesita de una temperatura óptima para que funcione correctamente.

### 3.2. Medidas secundarias para la reducción de NOx en los motores de ciclo diésel.

Reducción catalítica selectiva (scr, selective catalytic reduction)

La reducción Catalítica Selectiva (SCR, significado inglés) con el uso de amoníaco (NH<sub>3</sub>) como gas reductor fue concebida en los Estados Unidos por "Engelhard Corporation" en 1957. Los catalizadores originales procedían del origen de platino o de metales pertenecientes al grupo de platino. Estos catalizadores no obtuvieron resultados satisfactorios debido a que era necesario operar en un rango específico de temperaturas en el cual se formaban formas explosivas de nitrato amónico. Un estudio llevado a cabo en Japón en 1960 posibilitó la creación de catalizadores vanadio/óxidos de titanio, lo cual resultó en resultados más favorables. [6]

Los catalizadores que se utilizan para poder reducir los NOx se ven afectado el rendimiento de la reacción que llevan a cabo por los cambios de temperatura, ya que además algo que influye es la temperatura del ambiente, esta es una variable considerable ya que hay condiciones donde la temperatura es demasiado baja o lo contrario que es bastante alta, por lo que el reto de encontrar un catalizador que funcione en ambas condiciones lo vuelve una tarea más complicada.

El catalizador utilizado en los vehículos diésel desde el 2005 en Europa es el de óxido de vanadio soportado sobre óxido de titanio y con óxido de wolframio como promotor (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – WO<sub>3</sub> / TiO<sub>2</sub>). Este catalizador implica los siguientes inconvenientes:

- Alta actividad de oxidación de SO<sub>2</sub> a SO<sub>3</sub>, precursor del ácido sulfúrico por reacción con agua.
- Brusca bajada en la actividad y selectividad del catalizador a temperaturas por debajo de los 550°C.
- Toxicidad de las especies de vanadio que comienzan a volatilizarse a temperaturas superiores a 650°C.

La elevada actividad de las zeolitas intercambiadas con Cu en el sistema SCR de NO<sub>x</sub>, dada a conocer en 1981 por Iwamoto, abrió la puerta al uso de 34 LMN zeolitas para esta reacción, desde entonces se han utilizado numerosas estructuras zeolíticas (ZSM-5, IM5, BEA, CHA, RHO, FAU, TNU-9, ITQ-27, etc.) intercambiadas con distintos metales de transición siendo los más estudiados el Fe, Cu y Co. En general estos catalizadores zeolíticos tienen la ventaja de ser activos a menores temperaturas, lo cual es una condición indispensable para su aplicación en vehículos rodados, puesto que la temperatura de los gases de combustión se encuentra en torno a los 300°C. Además, estos catalizadores ofrecen otras ventajas frente al catalizador convencional de vanadio, que se pueden resumir en:

- Propiedades ácidas
- Capacidad de intercambio iónico (metales de transición)
- Alta área específica y tamaño de poro pequeño
- Estabilidad hidrotérmica

Las zeolitas intercambiadas con Cu son de gran interés, ya que revelan una elevada conversión de NO<sub>x</sub> en una amplia gama de temperaturas. A pesar de que la zeolita más estudiada en esta reacción es la ZSM-5, en los últimos años se han hallado otras que proporcionan resultados más favorables. Por ejemplo, la chabacita (SSZ-13) y la IM5 intercambiadas con Cu han demostrado ser sumamente eficaces para llevar a cabo esta acción. Las dos muestran incrementos de NO<sub>x</sub> superiores al 100% para temperaturas en el rango de 200°C hasta 400°C, así como una elevada actividad en presencia de agua y una mayor estabilidad hidrotérmica que las zeolitas ZSM-5.

Las diferentes condiciones como la temperatura, la acidez, presión, humedad, sugieren un reto y deja abierta la puerta a la investigación para encontrar un catalizador que sea más eficiente y soporte las diferentes condiciones.

### **3.3. Función de la Urea dentro del sistema.**

La acción de SCR-NO<sub>x</sub> se utiliza de manera habitual para disminuir las emisiones de NO<sub>x</sub> en fuentes estacionarias, empleando como catalizador óxidos de vanadio

soportados sobre óxido de titanio y con óxido de wolframio como catalizador ( $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ ) No obstante, aunque este catalizador se encuentra en uso para vehículos diesel desde 2005 en Europa, presenta diversos obstáculos:

-La actividad de oxidación de  $SO_2$  a  $SO_3$  es elevada, precursor del ácido sulfúrico mediante reacción con agua. Un incremento brusco en la actividad y la selectividad del catalizador en temperaturas superiores a los  $550^\circ C$ .

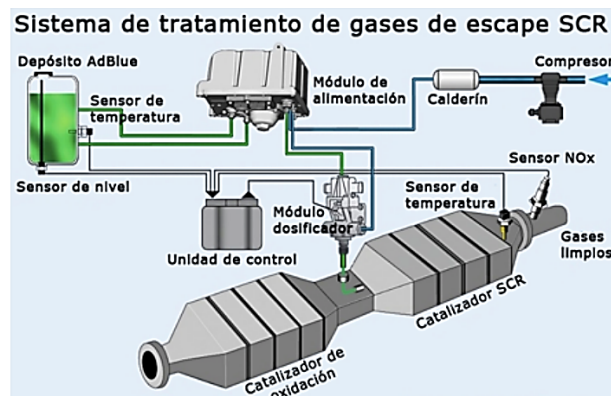
- Toxicidad de las especies de vanadio que comienzan a volatilizar a temperaturas superiores a  $650^\circ C$ . La elevada actividad de las zeolitas intercambiadas con Cu en la SCR de  $NO_x$ , dada a conocer en 1981 por Iwamoto, abrió la puerta al uso de zeolitas en esta reacción, y desde entonces se han utilizado numerosas estructuras zeolíticas (ZSM-5, IM5, BEA, CHA, RHO, FAU, TNU-9, ITQ-27, etc.) intercambiadas con distintos metales de transición siendo los más estudiados Fe, Cu y Co. En general estos catalizadores zeolíticos tienen la ventaja de ser activos a menores temperaturas, lo cual es una condición indispensable para su aplicación en vehículos rodados, puesto que la temperatura de los gases de combustión se encuentra en torno a los  $300^\circ C$ . Además estos catalizadores ofrecen otras ventajas frente al catalizador convencional de vanadio, que se pueden resumir en:

- Propiedades ácidas
- Capacidad de intercambio iónico (metales de transición)
- Alta área específica y tamaño de poro pequeño
- Estabilidad hidrotérmica

Las zeolitas intercambiadas con Cu son de especial interés ya que muestran una elevada conversión de  $NO_x$  para una amplia ventana de temperaturas. Aunque la zeolita más estudiada en esta reacción es la zeolita ZSM-5, en los últimos años se han encontrado otras que dan mejores resultados. Así por ejemplo la chabacita (SSZ-13) y la IM5 intercambiadas con Cu han demostrado ser altamente eficientes para llevar a cabo esta reacción, y por ello serán estudiadas en el presente trabajo. Ambas muestran conversiones de  $NO_x$  muy cercanas al 100% para temperaturas en el rango de  $200-400^\circ C$ , así como una elevada actividad en presencia de agua y mayor estabilidad hidrotérmica que las zeolitas ZSM-5. [7]

Dado el funcionamiento de la urea en el sistema SCR, es fundamental evitar la aparición de nuevas reacciones que puedan generar depósitos o que no interfieran con la disminución de los NOx, por lo tanto, es fundamental evitar la aparición de nuevas reacciones que puedan generar depósitos o que no interfieran con la disminución de los NOx, por esta razón, la relevancia de tener una urea baja en metales.

En el sistema SCR, el agente reductor se encuentra en el amoníaco. La dificultad que presenta el amoníaco para el uso en fuentes móviles es la dificultad de almacenaje debido a su alta volatilidad. Por tal motivo, se emplea una composición de urea al 32.5% en agua desmineralizada regulada por la norma ISO 22241. La marca AUS32 (Aqueous Urea Solution) es la marca registrada con el nombre de "Adblue". La aplicación del sistema SCR se fundamenta en transportar el agente reductor "Adblue" hasta un inyector que permitirá que se inyecte en el flujo de gases de escape del motor. La unidad de control del motor se encarga de supervisar la cantidad requerida para inyectar en el sistema. Para determinar la cantidad necesaria que se deberá inyectar, se considerarán las características operativas del motor, la temperatura de los gases de escape y la cantidad de NOx detectados por el sensor de NOx situado en la salida del catalizador del sistema SCR. En la imagen siguiente se puede apreciar el sistema SCR.



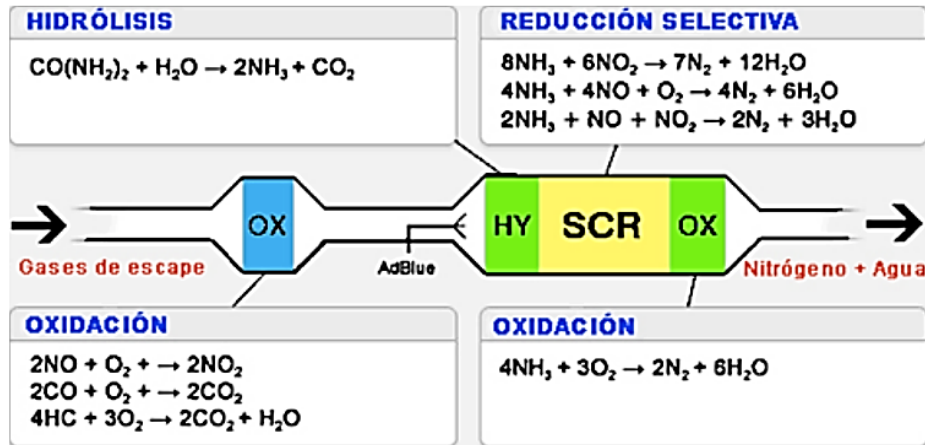
**Figura 11.** Esquema del sistema de SCR.

[SCR+esquema.jpg \(750x482\) \(googleusercontent.com\)](#)

Una vez que se inyectó el agente reductor, este es arrastrado por los gases y se diluye de manera uniforme mediante un mezclador. En el trayecto hacia el catalizador de reducción, en el proceso de hidrólisis se genera el agente reductor amoníaco y dióxido de carbono, los cuales se vierten al catalizador. En la etapa posterior de reducción catalítica, el amoníaco interactúa con los óxidos de nitrógeno, lo cual los transforma en nitrógeno y agua. Para

concluir, durante el proceso de oxidación, los restos de amoníaco se oxidan, generando como productos finales oxígeno y agua.

En la siguiente imagen se pueden observar las diferentes reacciones que se llevan a cabo en el sistema SCR:



**Figura 12.** Reacciones del sistema SCR. [Filtros Antipartículas \(DPF\) y Catalizadores de Reducción Selectiva \(SCR\) ~ EL ÁRBOL DE LEVAS \(levasybalancines.blogspot.com\)](http://levasybalancines.blogspot.com)

#### 4) Óxidos de Nitrógeno.

Los NOx son un grupo de gases formados por nitrógeno y oxígeno (NO<sub>2</sub>, NO, entre otros) emitidos en la quema de combustibles fósiles en vehículos en ruta y plantas de generación de energía. Los NOx participan en la formación de ozono mediante reacciones fotoquímicas, y su tiempo de vida media varía desde pocas horas en días soleados hasta varios días en periodos húmedos. Tanto el NO<sub>2</sub> como el SO<sub>2</sub> reaccionan con agua en la atmósfera formando nitratos y sulfatos, componentes de la lluvia ácida. El ozono (O<sub>3</sub>) es un contaminante secundario producto de reacciones químicas entre COV, CH<sub>4</sub> y NOx, por lo que sus concentraciones dependen de la disponibilidad de precursores y la radiación solar, indispensable para su formación. Los radicales OH están involucrados en el mecanismo de formación de O<sub>3</sub>. En ciertas condiciones, los OH pueden reaccionar con los COV, favoreciendo la formación de O<sub>3</sub>. [8]

Los óxidos de nitrógeno son perjudiciales para la capa de ozono y para la salud, se debe de controlar la formación de estos gases, en esta investigación se mencionan los daños a la salud y son bastante graves.

El compuesto de mayor importancia por sus efectos en la salud dentro de los NOx, es el NO<sub>2</sub>, que puede ser de origen primario, a partir de la oxidación del nitrógeno atmosférico durante la combustión, o secundario, por la oxidación en la atmósfera del NO, el cual tiene como fuente principal, los vehículos, sin embargo, este se oxida en la atmósfera para formar NO<sub>2</sub>; éste desempeña un rol importante en la formación de ozono troposférico en ambientes urbanos y rurales, además, los NOx son precursores de aerosol es de nitrato de amonio.

De acuerdo al Inventario Nacional de Emisiones de México 2016 (SEMARNAT, 2019), se emiten 3,059,940.51 toneladas anuales de NOx, donde las fuentes móviles son el principal origen de la emisión con un 43.71%, seguida de las fuentes naturales con 37.68%, (actividad microbiana del suelo) las fuentes fijas con 14.35% (generación de energía eléctrica) y las fuentes de área con 4.26% (combustible agrícola y doméstica e incendios forestales). [9]

#### **4.1) Efectos a corto plazo de los NOx**

La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (US EPA por sus siglas en inglés) realizó una evaluación científica integrada (ISA por sus siglas en inglés) referente a los efectos en salud de los NOx, en los que se concluye que existe una relación causal entre la exposición a corto plazo de NO<sub>2</sub> y efectos respiratorios basados en la evidencia de exacerbación del asma. Esta conclusión proviene de un análisis de estudios controlados de exposición humana a NO<sub>2</sub> que examinan el potencial inducido en la capacidad de respuesta de la vía aérea en individuos con asma. Evidencia adicional proviene de estudios epidemiológicos que reportan asociaciones entre exposición de corto plazo a NO<sub>2</sub> y una serie de resultados respiratorios relacionados con la exacerbación del asma y sus consecuencias, reflejadas en el aumento de hospitalizaciones y emergencias, consultas médicas tanto en niños como adultos. Estudios epidemiológicos asocian el incremento en los niveles de NO<sub>2</sub> con el aumento de consultas de urgencia por causa respiratoria entre 2.2 y 2.8 %, así como las hospitalizaciones por infecciones de la vía aérea superior e inferior en 20.6 y 32.1% por cada incremento de 10 g/m<sup>3</sup>, respectivamente.

En dos análisis realizados en el Reino Unido que incluyen 120 estudios de 8 países distintos, reportan que por cada 10 g/m<sup>3</sup> en la concentración de NO<sub>2</sub>, existe una

asociación en el incremento en el riesgo de mortalidad por causa respiratoria (0.7 y 1.4 %) en la población general, mientras que en pacientes con enfermedad pulmonar obstructiva crónica (EPOC) es del 1.8%, por lo que este último grupo es altamente vulnerable a la variación diaria de NO<sub>2</sub>.

Otro grupo con alto riesgo, y como lo indican los estándares nacionales de calidad del aire ambiente (NAAQS por sus siglas en inglés) de la US EPA (2018), es de personas asmáticas, ya que se ha demostrado un incremento, estadísticamente significativo de síntomas respiratorios de 3%, un incremento en la mortalidad general por causa cardiovascular (0.9 y 3.5 %) y una asociación por evento cerebrovascular de aproximadamente 1.1 %. Dichas asociaciones se encontraron incluso en poblaciones que presentan concentraciones diarias promedio entre 8 y 70 g/m<sup>3</sup>.

#### **4.2 Efectos a largo plazo de los NOx**

Además de los efectos de la exposición a corto plazo, el ISA 2016 de la US EPA correspondiente a NOx concluye que existe una relación causal entre la exposición de largo plazo a NO<sub>2</sub> y efectos respiratorios, este resultado está basado en la evidencia del desarrollo del asma en niños. La evidencia más fuerte que apoya esta conclusión viene de estudios epidemiológicos recientes que demuestran asociaciones entre la exposición de largo plazo a NO<sub>2</sub> con la incidencia y prevalencia del asma. Como evidencia adicional, se observó en estudios experimentales una plausibilidad biológica de potenciar el mecanismo de acción por el cual la exposición a NO<sub>2</sub> puede contribuir al desarrollo de asma.

## **5.0 NORMATIVA PARA LAS EMISIONES PROCEDENTES DEL TRÁFICO RODADO.**

En 1970, la Comunidad Económica Europea (CEE), a partir de 1970, adoptó la primera directiva (Directiva 70/220/CEE), en la que se detallan las acciones a tomar contra la polución del aire por gases provenientes de vehículos y vehículos comerciales ligeros. Todos los países que conforman la CEE adoptaron esta directiva desde 1971, ya sea como reemplazo o como complemento de cualquier regulación nacional existente en relación con emisiones de vehículos. La Directiva mencionada ha experimentado diversas modificaciones desde su introducción, a pesar de que la Directiva 70/220/EEC ha sido el fundamento para las leyes actuales de la UE en materia de emisiones de vehículos y vehículos comerciales ligeros, hasta que en 2007 fue reemplazada por la Normativa 715/2007 (Euro 5/6)

La regulación de las emisiones de vehículos de motor diesel de uso pesado y autobuses se introdujo en 1988 mediante la Directiva 88/77/EEC. Esta legislación también ha sido modificada varias veces y el conjunto actual de límites se detalla en la Normativa 595/2009. La legislación para coches, vehículos comerciales ligeros y vehículos de motor diesel de uso pesado se ha ajustado desde 1992 en una serie de normas conocidas como Euro 1, 2, 3, 4, 5 y 6 para coches y Euro I, II, III, IV, V y VI para vehículos pesados.

Con respecto a las fechas de cumplimiento, la Directiva 70/220/CEE introduce el término "Aprobación Tipo", el cual establece la forma en que un diseño particular de motor o vehículo se evalúa y se aprueba de acuerdo con el cumplimiento de los requisitos establecidos por la directiva.

En resumen, en la Euro 6, los valores de NO<sub>x</sub> para los motores de gasolina siguen siendo similares a los de la Euro 5. En contraste, en el caso de los motores diésel, las limitaciones se incrementan a un ritmo superior a la mitad. En el caso de HC+NO<sub>x</sub>, el incremento no es tan significativo.

### **5.1) OMI**

La OMI -Organización Marítima Internacional- es el organismo a cargo de las Naciones Unidas encargado de asegurar y evitar la contaminación del mar por los buques.

Dado que es un organismo especializado de las Naciones Unidas, la OMI se encarga de establecer medidas para asegurar la seguridad, la protección y el comportamiento en el transporte marítimo internacional. Su función fundamental es establecer un marco normativo para el sector del transporte marítimo que sea justo y eficaz, y que se implemente y aplica en el ámbito internacional.

En otras palabras, su función consiste en establecer un marco de igualdad de condiciones con el fin de asegurar que los propietarios de buques puedan resolver sus problemas financieros que no requieran simplemente la implementación de recortes presupuestarios que comprometan la seguridad, la protección y el comportamiento ambiental. Asimismo, este enfoque fomenta la innovación y la eficacia.

El transporte marítimo es una industria verdaderamente internacional, y solo puede funcionar de forma eficaz si sus reglamentos y normas se adoptan y aplican a nivel internacional, siendo la OMI la entidad en la que se lleva a cabo este proceso.

El transporte marítimo internacional representa aproximadamente el 80 % del transporte global de mercancías entre los pueblos y comunidades en todo el mundo. Se trata del sistema de transporte marítimo más eficaz y rentable para la mayoría de las mercancías; es un medio de transporte internacional de productos seguros y de bajo costo, que fomenta el comercio entre las naciones y los pueblos, a lo largo de la cual contribuye a su prosperidad.

Según los requisitos para las emisiones de NOx, establecidos en el Anexo VI del MARPOL, se aplican a todos los motores diésel marinos con una potencia superior a 130 kW, a excepción de aquellos que se utilizan en caso de emergencia, sin importar el tonelaje

del buque en el que se instalen los motores. La OMI establece la distribución de óxidos de nitrógeno en función del año de construcción y la velocidad nominal del motor.

## **5.2) OMI y sus objetivos.**

Diseño de un sistema internacional con el propósito de incrementar la seguridad en el mar, fomentar la adopción de medidas discriminatorias y restricciones innecesarias, se debería evitar la amenaza de contaminación del mar por los buques, especialmente la causada por los gases o productos químicos transportados en buques tanque, entre otros, implementar medidas para incrementar la seguridad del transporte marítimo internacional y prevenir la contaminación del mar por los buques.

Además, se dedica a temas de carácter jurídico, entre los cuales se encuentran la responsabilidad civil y la indemnización, así como la fortaleza del tráfico marítimo internacional. Para alcanzar estos objetivos, la OMI dispone de cinco Comités encargados del trabajo técnico:

Comité de Seguridad Marítima

Comité de Facilitación

Comité de Protección del Medio Marino

Comité de Cooperación Técnica

Comité Jurídico

En consecuencia, una de las tareas que desempeña la OMI es la elaboración de normas internacionales comunes, impulsando la adopción de más de 40 Convenios y Protocolos, siendo estos instrumentos jurídicos vinculantes y, una vez que se hayan puesto en marcha, sus prescripciones deben ser aplicadas por todos los Estados que los han suscrito. Comité de Protección del Medio Mediterráneo (CPMM)

Este Comité se estableció como un principio como órgano auxiliar de la Asamblea, y en 1985 alcanzó el prestigioso estado institucional. Dado que el CPMM está conformado por todos los Estados Unidos, se encuentra dispuesto a examinar temas relacionados con la competencia de la OMI y se relacionen con la prevención de la contaminación del mar

ocasionada por los buques, teniendo en cuenta la adopción y modificación de convenios y otras normas y medidas destinadas a asegurar su atención.

### **5.3 Convenios para el cuidado ambiental.**

Convenio Internacional para prevenir la Contaminación por los Buques, 1973, modificado por el Protocolo de 1978, MARPOL 73/78, Enmendado, con Protocolo 1978 y Protocolo de 1997. Convenio Internacional sobre Responsabilidad Civil Nacida de Daños Debidos a Contaminación por los Hidrocarburos por Combustibles de los Buques, 2001 Convenio Internacional sobre el control de los Sistemas Antiincrustantes Perjudiciales en los Buques, 2001 Convenio Internacional para el Control y la Gestión del Agua de Lastre y los Sedimentos de los Buques, 2004. Convenio sobre la Remoción de Restos de Naufragio Convenio para el Reciclaje Seguro y Ambientalmente Racional de los Buques. [10]

Ahora se busca disminuir el daño marítimo por los buques, por lo que los diferentes organismos mundiales como la OMI, se han dado a la tarea de establecer normas para disminuir la cantidad de gases emitidos por las unidades marítimas.

### **5.4) NORMA Oficial Mexicana NOM-041-SEMARNAT-2015,**

Que establece los límites máximos permisibles de emisión de gases contaminantes provenientes del escape de los vehículos automotores en circulación que usan gasolina como combustible.

La presente normativa contempla la implementación del Método Dinámico a nivel nacional, lo cual posibilitará la medición y control de NOx, lo cual implicará beneficios ambientales y en la salud de los seres humanos en todo el país. La norma establece en el Método Dinámico la inclusión del Factor Lambda como parámetro a tener en cuenta, en el criterio de rechazo de los vehículos que operan con mezcla pobre al momento de llevar a cabo la prueba. En la norma, se pretende aportar los progresos tecnológicos como el OBD. Se considera que uno de los beneficios de la normativa actual será la obtención de información sobre el registro de la emisión de NOx de las fuentes móviles, los cuales se registrarán en el Inventario General de Emisión a la Atmósfera y el Inventario de GEI.

. Especificaciones

4.1 El Gobierno Federal, el Gobierno del Distrito Federal, los gobiernos estatales y municipales, de conformidad con las disposiciones legales aplicables, deberán instrumentar sus PVVO, aplicando el método de prueba dinámica, procedimiento de medición de la NOM-047-SEMARNAT-2014 o la que la sustituya.

4.2 Límites máximos permisibles de emisiones provenientes del escape de vehículos en circulación en el país, que usan gasolina como combustible.

4.2.1 Los límites máximos permisibles de emisiones de hidrocarburos, monóxido de carbono, oxígeno, óxidos de nitrógeno, límites mínimos y máximos de dilución provenientes del escape; así como el valor del Factor Lambda de vehículos en circulación que usan gasolina como combustible, en función del método de prueba dinámica y el año modelo, son los establecidos en la TABLA 1 de la presente Norma Oficial Mexicana.

**TABLA 2.- Límites Máximos Permisibles de Emisión del Método Dinámico**

<https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/133505/5.->

NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-041-SEMARNAT-2015. [11]

Año - modelo vehicular	Hidrocarburos (HC hppm)	Monóxido de Carbono (CO % vol.)	Oxígeno (O <sub>2</sub> % vol.)	Óxidos de Nitrógeno (NO <sub>x</sub> ppm)	Dilución (CO + CO <sub>2</sub> % vol.)		Factor Lambda Máx.
					Mín.	Máx.	
1990 y Anteriores	350	2,5	2,0	2 500	13	16,5	1,05
1991 y posteriores	100	1,0	2,0	1 500	13	16,5	1,05

Nota de equivalencias: 1.- ppm o hppm (μmol/mol) y 2.- % vol. (cmol/mol).

En México se cuenta con la NOM-041-SEMARNAT-2015 que establece los límites de emisión de gases de vehículos de acuerdo con el modelo y sirve para establecer una regulación en la emisión de gases de los vehículos, necesario para que se pueda cuidar el ambiente ya que estamos llegando a límites alarmantes de contaminación.

## 6.0) Métodos y técnicas de investigación empleadas para la determinación de metales.

Para la determinación de metales, se utilizan diferentes técnicas, algunas con una sensibilidad mayor que otra, para este producto la determinación de metales es en trazas menores a 1ppm, por lo que se necesita un equipo de una alta sensibilidad.

#### **Existen diferentes instrumentos para determinar trazas metálicas:**

- Espectrometalografías: identifica y mide la cantidad de trazas metálicas de pequeño tamaño (menos de 10 micras).
- La espectrometría de emisión o ICP: permite cuantificar con precisión varios elementos simultáneamente.
- Espectrometría de infrarrojos: compara muestras de lubricantes con otros similares que no han sido usados para determinar las diferencias entre ambos para detectar elementos extraños.
- Ferrografía analítica: para partículas metálicas entre 0.1 y 500 micras de tamaño.
- Contador de partículas: un láser mide el número de partículas presentes en el aceite.

#### **6.1) ICP-OES**

La espectroscopía de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES, por su idioma inglés), es una de las técnicas más utilizadas en todo el mundo para determinar rasgos de elementos en una amplia gama de matrices, las cuales a menudo deben adquirirse de forma exhaustiva. En la actualidad, se trata de una técnica sólida y ampliamente utilizada en diversos laboratorios con el propósito de llevar a cabo análisis rutinarios. En las principales áreas que utilizan esta técnica se encuentran la agricultura y los alimentos, la geología, las aguas y la medicina.

El propósito de este estudio consiste en presentar reflexiones generales acerca de la espectroscopía de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente, tales como la espectroscopía de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES), la fuente de plasma acoplada inductivamente, principios de funcionamiento, aplicaciones, ventajas y desventajas.

Mediante la espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente es posible determinar de forma cuantitativa la mayoría de los elementos de la tabla periódica a niveles de traza y ultra-traza, partiendo de muestras en

disolución acuosa. La muestra, en forma líquida, es transportada por medio de una bomba peristáltica hasta el sistema nebulizador donde es transformada en aerosol gracias a la acción de gas argón. Dicho aerosol es conducido a la zona de ionización que consiste en un plasma generado al someter un flujo de gas argón a la acción de un campo magnético oscilante inducido por una corriente de alta frecuencia. En el interior del plasma se pueden llegar a alcanzar temperaturas de hasta 8000 K.

En estos momentos, los átomos que se encuentran en la muestra son ionizados/excitados. Al recuperar su posición fundamental, estos iones o átomos excitados emiten ondas de una longitud de onda que es característica de cada elemento. Esta radiación se transmite mediante un sistema óptico que separa la radiación de acuerdo con su longitud de onda. A continuación, un detector examina la intensidad de cada una de las radiaciones, teniendo en cuenta la concentración de cada elemento en la muestra. [12] Con el uso del equipo ICP-OES la lectura de los estándares es bastante rápida ya que el equipo que se utilizó tiene un brazo automático que toma las muestras, el equipo hace lecturas en menos de un minuto por curva de calibración.

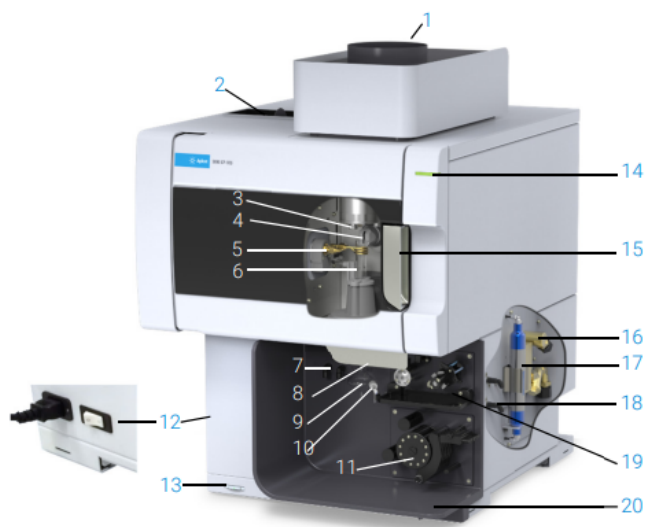
## **6.2) Ventajas de ICP-OES.**

Una de las ventajas principales del ICP sobre otras fuentes de emisión se encuentra derivada de la habilidad de vaporizar, atomizar, excitar y ionizar eficientemente y reproduciblemente en un amplio rango de elementos presentes en diferentes tipos de muestra. Una de las razones importante de la superioridad del ICP sobre la llama u horno es la alta temperatura del plasma.

Mientras la llama y el horno alcanzan temperaturas de 3300 K, la temperatura del gas en el centro del plasma es aprox. 6800 K. Además de mejorar la eficiencia en la excitación e ionización, la alta temperatura también reduce o eliminar muchas de las interferencias químicas encontradas en llamas y hornos. Una característica importante del ICP que no es común en otras fuentes de emisión es que cuando los átomos de la muestra llegan al punto de observación del plasma ya han estado un tiempo de residencia de alrededor de 2 milisegundos a temperaturas que van de 6000 a 8000 K.

Estos tiempos y temperaturas son de 2 a 3 veces mayores que los que se alcanzan en las llamas más calientes de combustión (acetileno / óxido nítrico). Por lo tanto, la atomización es más completa y se presentan menos interferencias químicas. [13]

El equipo ICP tiene una gran sensibilidad en las lecturas de las muestras, se acerca bastante con los cálculos realizados y con los resultados obtenidos, el tiempo en el que se llevan las lecturas es demasiado corto ya que el equipo funciona de manera semi automática.



1. Escape	8. Mango líder de la antorcha	15. Manija del compartimento de la antorcha.
2. Entrada de aire	9 Cámara de pulverización	16 Conjunto de entrada de agua.
3. Cono de preóptica y ventana de visualización axial (no se muestra)	10 Nebulizador	17 Filtro óptico de purga para argón o nitrógeno

4. Hocico y ventana de visualización radial (no se ve)	11 Bomba peristáltica	18 Montaje de suministro de gas
5. Bobina de trabajo	12 Conexión y red de cable.	19 Óptico AVS 4, AVS 6 o AVS 7, ubicación del accesorio de la válvula de conmutación
6. Antorcha	13 Botón de encendido	
7. nebulizar y unión de las conexiones de gas	14 Indicador led de estatus del instrumento.	20 Desagüe para desbordamiento de líquido

**Figura 13.** Instrumento ICP-OES.

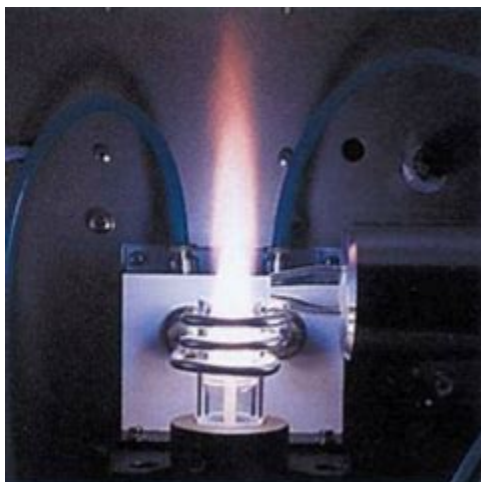
[Agilent 5110 ICP-OES | Agilent](#)

La temperatura cinética del plasma es superior a 5000 K y es un gas ionizado eléctricamente neutral. El argón es el gas más utilizado. Es inerte, monoatómico y tiene una alta energía de ionización de 15.6 eV. Beneficios de este gas:

- Espectro simple que no produce interferencias
- No forma compuestos estables con otros elementos
- Menor coste que otros gases ya que es abundante (1% en el aire)
- Capacidad de atomizar, ionizar y excitar la mayoría de los elementos

**Funcionamiento de plasma:**

Un flujo de argón ( Ar) circula a través de un tubo de cristal dentro de un solenoide. Dentro del tubo, se crea un campo magnético inductivo que sujeta los electrones que se producen, que luego circulan a través del eje del tubo, creando circuitos anulares. Otros átomos del gas se condensan, calientan e ionizan.



**Figura 14.** Imagen de la antorcha del ICP.

[The Interdepartmental Equipment Facility \(huji.ac.il\)](http://The Interdepartmental Equipment Facility (huji.ac.il))

Los métodos empleados para la determinación de metales son similares, las variables que se tienen son en el medio, al hacer lecturas de trazas metálicas una pequeña variación influye demasiado en los resultados, determinaremos cual es el cambio en las lecturas.

### 6.3) Cuidados adicionales del equipo.

En esta parte enumeraré algunas cuestiones que se deben de tener en cuenta para que se tenga una mejor lectura de las muestras y no se apague el equipo.

- 1.- Evitar un diámetro muy pequeño en el nebulizador ya que podría taparse y se incrementa demasiado la presión, por lo que el equipo puede apagarse para evitar un daño.
- 2.- La antorcha debe de mantenerse seca completamente.
- 3.- La luz de la antorcha debe de ser blanquecina ya que si prende de diferente color es porque puede existir alguna suciedad y debe de revisarse cuidadosamente.
- 4.- Verificar que la antorcha no toque la parte metálica ya que el espacio es milimétrico, para cerciorarse de esto puede utilizar una hoja de papel y verificar que pasa correctamente.

6.- Durante la lectura de la muestra o la curva de calibración se debe de verificar la presión de la cámara de nebulización, ya que si esta sobrepasa el límite del equipo, este se apagará como mecanismo de protección.

5.- Al terminar de usarse el equipo debe de ser enjuagado, en nuestro caso la primera lavada se realiza con HNO<sub>3</sub> al 5% y la siguiente con agua espectrofotométrica.

6.- Dejar que el equipo enjuague completamente hasta terminar la cantidad de agua

7.- No dejar al equipo con solución acuosa dentro de las mangueras que conectan la bomba peristáltica.

8.- Cerrar los tanques de Argón.

#### [14] [Agilent 5110 ICP-OES | Agilent](#)

Dado que el HNO<sub>3</sub> es uno de los reactivos que pueden afectar la salud, es importante mencionar su hoja de seguridad.

#### 6.4) Precauciones en el uso de HNO<sub>3</sub>

**Tabla 5.** Hoja de seguridad del HNO<sub>3</sub> [Ficha de Datos de Seguridad: Ácido nítrico \(carlroth.com\)](#)

##### Clasificación según el Reglamento (CE) no 1272/2008 (CLP)

Sección	Clase de peligro	Categoría	Clase y categoría de peligro	Indicación de peligro
2.16	Corrosivos para los metales	1	Met. Corr. 1	H290
3.1I	Toxicidad aguda (por inhalación)	3	Acute Tox. 3	H331
3.2	Corrosión o irritación cutáneas	1A	Skin Corr. 1A	H314
3.3	Lesiones oculares graves o irritación ocular	1	Eye Dam. 1	H318

##### Información suplementaria sobre los peligros

Código	Información suplementaria sobre los peligros
EUH071	corrosivo para las vías respiratorias

Consejos de prudencia:

No respirar la niebla/los vapores/el aerosol

Llevar guantes/prendas/gafas/máscara de protección

### **Descripción de los primeros auxilios**

Notas generales

Quítese inmediatamente la ropa manchada o salpicada.

Autoprotección de la persona que preste los primeros auxilios.

**En caso de inhalación:** Llamar al médico inmediatamente.

**En caso de dificultades respiratorias** o paro de respiración preparar respiración artificial.

**En caso de contacto con la piel:** lávese inmediata y abundantemente con mucha agua.

Necesario un tratamiento médico inmediato, ya que cauterizaciones no tratadas pueden convertirse en heridas difícil de curar.

**En caso de contacto con los ojos:** aclarar inmediatamente los ojos abiertos bajo agua corriente durante 10 o 15 minutos y consultar al oftalmólogo. Proteger el ojo ileso.

**En caso de ingestión:** Lavar la boca inmediatamente y beber agua en abundancia. Llamar al médico inmediatamente.

**En caso de tragar** existe el peligro de una perforación del esófago y del estómago (fuertes efectos cauterizantes).

### **Principales síntomas y efectos, agudos y retardados**

Corrosión, perforación de estómago, riesgo de lesiones oculares graves, peligro de ceguera, tos, ahogos, edema pulmonar. [15]

### **Principales cuidados y primeros auxilios de la Urea.**

**Ocular:** Puede causar irritación y visión borrosa o nublada. El individuo debe lavar los ojos completamente con agua y en caso de ser necesario, recibir atención médica.

**Contacto con la piel:** En períodos muy prolongados puede causar leve irritación. Lavar la zona afectada con agua abundante.

**Respiratorio:** A temperatura ambiente no se producen vapores peligrosos. Respirar este material a concentraciones sobre el límite de exposición recomendado puede causar efectos sobre el sistema nervioso central. Puede causar irritación respiratoria u otro efecto pulmonar después de inhalación prolongada o repetida.

Evite la ingestión a toda costa, No provocar el vómito.

**Primeros auxilios.**

Si la persona está consciente, lavar la boca con agua y darle líquido (agua o leche) lentamente en la medida que los efectos sobre el sistema nervioso central pueden incluir dolores de cabeza, mareos, náusea, vómitos, debilidad, pérdida de la coordinación, visión borrosa, sueño, confusión, o desorientación.

A exposiciones extremas, los efectos sobre el sistema nervioso central pueden incluir depresión respiratoria, temblores, pérdida de la consciencia. El tratamiento será, en general, sintomático y dirigido a aliviar los efectos.

Nota para el Médico: La inhalación de los gases procedentes de un fuego ó descomposición térmica, que contienen óxidos de nitrógeno y amoníaco, puede causar irritación y efectos corrosivos en el sistema respiratorio. Administrar oxígeno, especialmente si hay color azul (metahemoglobina) alrededor de la boca.

Posibilidad de reacciones peligrosas:

La solución de urea reacciona con el hipoclorito sódico y con el hipoclorito cálcico formando tricloruro de nitrógeno que es explosivo de forma espontánea en el aire. Fuerte reacción con nitritos.

Estabilidad química:

El material es generalmente estable a temperaturas y presiones normales.

Evitar fuentes de energía de ignición de alta.

Incompatibilidad:

Ácidos, álcalis, nitritos y nitratos, hipocloritos sódico o cálcico, oxidantes fuertes. La solución de urea reacciona con el hipoclorito sódico y con el hipoclorito cálcico formando tricloruro de nitrógeno que es explosivo de forma espontánea en el aire.

Fuerte reacción con nitritos.

Aspectos a evitar: La temperatura es elevada debido a la falta de amoníaco y el desecho carbónico debido a la hidrólisis de la urea.

Evitar temperaturas por debajo del punto de cristalización. [16]

### **6.5) AUS 40.**

Existen productos en el mercado americano con diferentes especificaciones, uno de ellos se muestra en la imagen siguiente:

#### **AUS 40 Specifications.**

La reducción catalítica selectiva (SCR) se utiliza para cumplir con los requisitos de emisiones en aplicaciones marinas donde se utiliza una solución acuosa de urea (AUS) 40. Se logra la más alta pureza y calidad de nuestra solución de urea AUS 40. Cada lote se somete a pruebas de laboratorio para garantizar la calidad y la rapidez de la entrega.

**Tabla 6.** Etiqueta de parámetros de la urea automotriz.

<https://fillblue.es/2022/12/12/aus-40-o-adblue-para-el-transporte-na>

#### INCOBlue® AUS 40 (Marine Grade Urea Solution) Specifications

Parameters	Values	Unit
Urea Content	39.0 – 41.0	% (m/m)
Density at 20 oC	1105 – 1177	kg/m <sup>3</sup>
Refractive Index at 20	1.3947 – 1.3982	
Alkalinity as NH <sub>3</sub>	< 0.5	% (m/m)
Biuret	< 0.8	mg/kg
Aldehydes	< 100	mg/kg
Insoluble Matter	< 50	mg/kg
Phosphate(PO <sub>4</sub> )	< 1.0	mg/kg
Calcium	< 1.0	mg/kg
Iron	< 1.0	mg/kg
Magnesium	< 1.0	mg/kg
Sodium	< 1.0	mg/kg
Potassium	< 1.0	mg/kg

### 7.0 Validación de métodos analíticos

Con toda la información descrita en este trabajo se pretende compara dos métodos analíticos por el misma técnica de ICP, en la que se hace una modificación en la matriz con el fin de mejorar los coeficientes de determinación de las curvas de calibración de cada uno de los metales que se determinan.

#### VALIDACIÓN.

La definición más actualizada de validación se adjunta [17]. La norma ISO 9000:2000 define la validación como la confirmación y la provisión de pruebas objetivas de que se cumplen los requisitos para un uso o aplicación previsto.

De la antigua norma sobre vocabulario ISO 8402 [18], que se ha sustituido por ISO 9000:2000, ISO 17025 define la confirmación como la confirmación por examen y revisión de evidencia objetiva de que se cumplen los requisitos particulares para un uso específico propuesto. Se puede aceptar que las diferencias conceptuales no son significativas, y, por lo tanto, no se encuentran más discusiones al respecto. Por ejemplo, la referencia [19] aún

contempla la definición de validación establecida en ISO 8402. Dado su existencia actual, se considerará la que se encuentra en ISO 9000:2000.

Se trata de un plan establecido mediante el cual se puede establecer la exactitud, precisión y la exactitud, la linealidad, el error sistemático, la robustez/rigurosidad, la sensibilidad, la límite de detección y diseño de un método de análisis:

Dado el tipo de procedimiento, los diversos métodos analíticos se clasifican en:

- —**Métodos absolutos:** La magnitud física está relacionada directamente con la magnitud materia de actualidad. A continuación se presentan las gravimetrías.
- —**Métodos estequiométricas:** La calibración de un reactivo posibilita la revisión de la actividad.

La cantidad del patrón se relaciona con la cantidad del analito, debido a procesos químicos. Se adjuntan las siguientes:

Volumetrías.

- **Métodos de comparación:** Se trata de aquellos en los que los valores alcanzados en las operaciones, las condiciones experimentales se ajustan a las mismas condiciones para una serie de patrones y muestras relacionadas entre sí a través de un factor o una función de evaluación, un ejemplo de Estas son las principales técnicas instrumentales.

#### . **Proceso de validación**

El proceso de validación es en realidad una aplicación del ciclo de Deming, también conocido como el ciclo PHVA (Planear, Hacer, Verificar, Ajustar), que también se conoce como una aplicación del método científico.

Durante este ciclo, se establecen medidas para asegurar que las características de la herramienta cumplan con los requisitos establecidos, se experimentan con la herramienta, se comparan los resultados del experimento, se comparan los resultados del experimento con los requisitos, y en su caso se ajustan las herramientas en lo necesario con el propósito de que los nuevos resultados con la herramienta modificada cumplan con los requisitos.

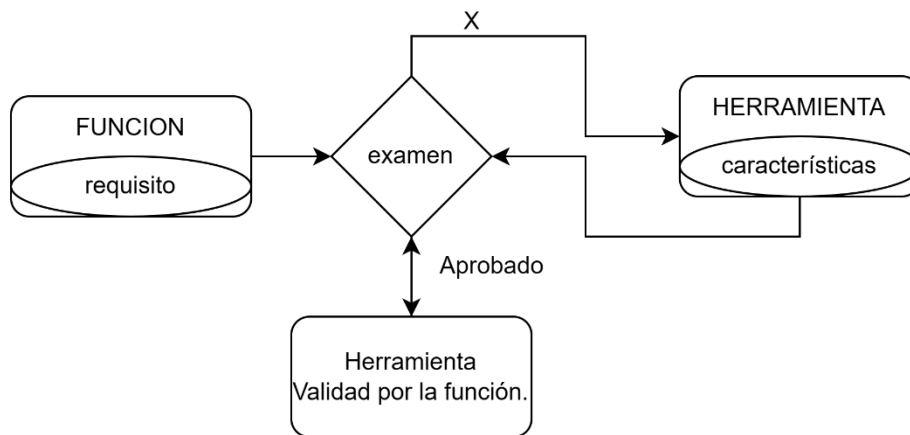


Diagrama 1. Relación entre los elementos de la validación.  
[LA VALIDACIÓN DE MÉTODOS: UN ENFOQUE PRÁCTICO \(cenam.mx\)](http://cenam.mx)

### Paso 1. Identificar la función

La identificación precisa de la función es crucial porque sirve como referencia para determinar el resultado de la validación. Por ejemplo, la función de la azotea de una casa con el fin de proteger de las inclemencias del tiempo a sus moradores es distinta a la de servir de piso a un nivel superior.

### Paso 2. Descripción de las necesidades de función y características de la herramienta.

El siguiente paso es identificar las características de la herramienta y los requisitos funcionales correspondientes, preferiblemente expresados cuantitativamente. Hay que aceptar que en ocasiones no es posible ni conveniente medir cuantitativamente un requisito, por ejemplo, en el marco de comprobar la apariencia de una pieza, basta con fijar el requisito de que no cause rayones a simple vista.

### Paso 3. Determinar el desempeño de las características de la herramienta

Este proceso consiste en evaluar si la herramienta funciona bien para cada característica que se indica en el Paso 2, usando pruebas o experimentos.

**Paso 4.** Comparar los resultados del desempeño con los requisitos Se comparan los resultados del desempeño obtenidos en el Paso 3 con los correspondientes requisitos

establecidos en el Paso 2. Si la comparación indica un desempeño pobre, entonces puede ajustarse la herramienta y regresar al Paso 3.

#### **Paso 5.**

Al expresar el desenlace del procedimiento, se declara que la herramienta ha sido validada para su función una vez que los resultados del desempeño cumplen con todos los requisitos establecidos.

Además debe declararse la función o uso previsto y los requisitos cumplidos, además de poner a disposición las evidencias que soporten tales declaraciones. [20]

Se establecen la precisión y la reproducibilidad mediante una evaluación estadística de los resultados de ensayos múltiples de una serie de patrones con sus respectivas réplicas, mediante una evaluación estadística de los resultados de ensayos múltiples de una serie de patrones con sus respectivas réplicas.

En función del tamaño de la muestra, se determina la robustez/rigurosidad.

#### **Determinación de los parámetros**

**Precisión:** Se trata del grado de concordancia entre análisis repetidos de una muestra, [21] El grado de concordancia se caracteriza por la desviación estándar, la desviación estándar relativa, el coeficiente de variación o el rango.[22]

La desviación estándar y la desviación relativa se calculan con estas expresiones:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{t=1}^n (X_i - X)^2}{n - 1}}$$

s= Desviación estándar.

n= Número de medidas.

X<sub>i</sub>= Valor medido.

X= Estimador de la media poblacional.

Desviación estándar relativa (RSD)

$$RDS = \frac{s}{X} * 100$$

**Exactitud:** También conocida como error sistemático o tendencia. [23]. Se trata de una mezcla entre el sesgo y la precisión de un procedimiento analítico, lo cual demuestra la proximidad de un valor medido a un valor verdadero. [24] Para su determinación se requiere utilizar una muestra patrón.

**Linealidad:** La linealidad de un método es cómo se combina la concentración del analito con su respuesta. [25]. En una técnica de gravedad, el peso del precipitado debe aumentar de manera proporcional.

Para su determinación, de acuerdo con la técnica que se está verificando, se modifica el tamaño de la muestra y se realiza la medición adecuada. Se pretende establecer una ecuación de la recta que relacione el tamaño de la muestra con el resultado mediante la técnica de regresión lineal, de manera que se establezca una ecuación de la forma  $y=mx+b$ . El valor de  $y$  corresponde al valor de la medición (volumen de titulante, cantidad de precipitado, absorción, etc.) y el valor de  $x$  corresponde al valor de la medición (volumen de titulante, cantidad de precipitado, absorción, etc.) y el valor de  $x$  al tamaño de la muestra. Se determina el coeficiente de correlación  $r$  para evaluar el ajuste al modelo lineal propuesto, los valores por encima del 99.5 indican una buena linealidad del método. [26]

**Blanco:** Se trata de un material que se ajusta a la matriz y el estado físico de preparación de las muestras que se encuentran analizadas como muestras problemáticas, pero que no contiene el análisis nativo y que se utiliza con el propósito de supervisar diversos aspectos del proceso analítico. [27]

## **CAPÍTULO II**

### **8.0) Justificación**

La presente investigación se centra en la normalización del método que determinará la cantidad de metales para un nuevo producto, “urea marítima”, es fundamental la comparación de este método ya que durante el desarrollo de esta implementación enfrentamos un problema con respecto de la urea, ya que el reactivo que se utiliza debe de cumplir ciertas características, una de ellas es la baja cantidad de metales, para cuando se encuentre dentro de la matriz esta no interfiera significativamente con las lecturas.

Es importante que se tenga en cuenta ya que el rango en el que se trabaja es de 0ppm a 1ppm, lo que es un rango sensible, de ahí la importancia de hacer la comparación de un método que contenga Urea en la matriz “AUS 40” y otro sin Urea en la matriz “MK-2”, para poder determinar cual nos daría mejores lecturas o cual método es más viable.

En la parte ambiental, se sabe que los NOx dañan la capa de ozono, los combustibles a base de diésel contribuyen significativamente en su emisión, por lo que es muy importante que estos disminuyan.

La urea lleva a cabo una reacción de reducción en los NOx, los cuales al reducirse se vuelven menos dañinos a la capa de ozono esto favorece enormemente al ambiente y a que se cumplan las normas ambientales.

Para entender esta investigación partiremos de la obtención de la urea la cual es fundamental para el desarrollo de esta investigación.

### **8.1) Hipótesis:**

Si no se adiciona la urea al 40% a los estándares con los que se realiza la curva de calibración, la concentración de los metales disminuirá, entonces los parámetros de validación del método serán mejorados ya que estaremos midiendo una concentración más cercana al estándar internacional que estamos ocupando, que sugiere una mínima variación, a esta variación se le denominó MK-2.

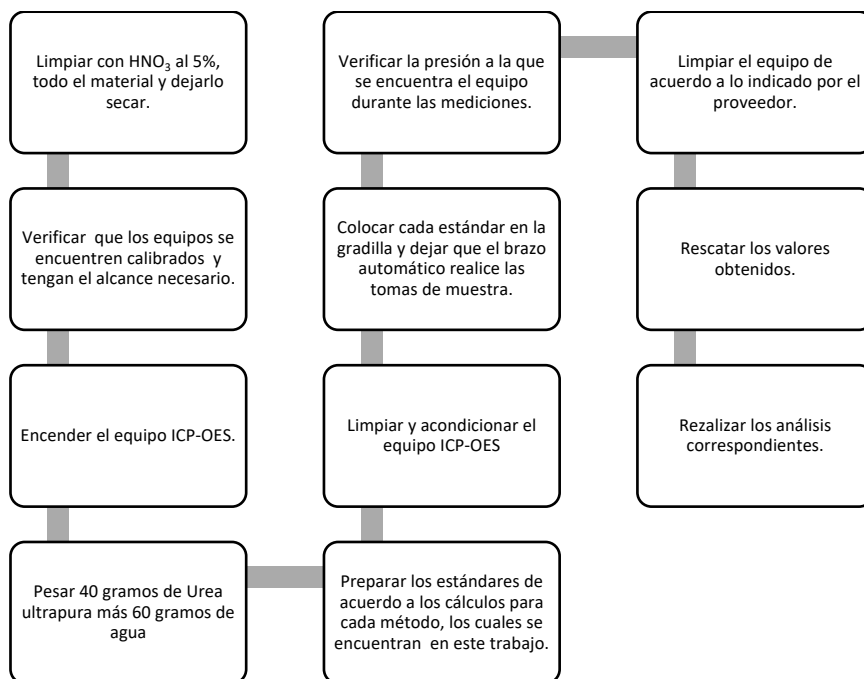
## 8.2) Objetivo:

Determinar que método es más conveniente entre **ISO 18611-1:2014** y “MK-2”, con base en la comparación del análisis estadístico de cada una de las curvas de calibración arrojada por cada uno de los métodos.

## 8.3) Objetivos específicos.

- Evaluar el método modificado MK-2 que consiste en variar la composición de los sistemas con respecto a propuesto en norma **ISO 18611-1:2014**.
- Encontrar el modelo estadístico que se ajuste a las curvas de calibración que cumpla con un coeficiente de determinación ( $r^2$ ) mayor o igual a 0.99.
- Determinar los parámetros de validación de los dos métodos.
- Comparar con pruebas paramétricas si existen diferencias significativas entre los dos métodos.
- Elegir el método que se ajuste en el cumplimiento de la regulación.

## 8.4) Metodología.



Método 1:

**Tabla 7.** Materiales y equipos necesarios para el desarrollo del proyecto.

Materiales y reactivos.
Plasma Inductivamente Acoplado a un Espectrofotómetro de Emisión Óptico
Pipetas volumétricas (10ml, 500ul, 1ul)
Estándar multielemento acuoso de Ca, Fe, K, Mg, Na. De 1000ppm
Recipientes, mangueras para la bomba peristáltica.
Matraz volumétrico
Agua desionizada. (Marca JT Baker)
Balanza analítica calibrada.
Urea ultrapura, grado reactivo.
Tanque de Argón.
Auto muestreador del ICP.
Ácido nítrico HNO <sub>3</sub> JT Baker.

Preparación de la muestra.

Una vez preparada la muestra con lo requerido, se procede a realizar la lectura. Describir como preparar la muestra

Encender el equipo:

Mantenerlo así durante 2 horas hasta que llegue a la temperatura necesaria (2500°C), el equipo tiene un sensor que se ilumina en verde cuando está listo para usarse.

### **8.5) Procedimiento.**

Curvas de calibración partiendo de un estándar multi elemental de 1000ug/ml

Preparación de 6 estándares, partiendo del blanco, (el blanco no tiene concentración de metales), 0.01ppm a 1ppm.

Los cálculos se realizaron en una hoja de cálculo y son visibles en este documento.

Bajo las condiciones:

20% de Urea	H <sub>2</sub> O requerida de acuerdo con el punto de concentración.	Ultrapura, de el de	0.5% HNO <sub>3</sub> (5%)	Estándar requerido por concentración.
-------------	--	------------------------------	----------------------------	--

**Tabla 8.** Condiciones generales de la composición de la urea para el método AUS 40.

Esto se hace en el programa ICP-Expert, se seleccionan los metales Calcio (Ca), Hierro (Fe), Potasio (K), Magnesio (Mg), Sodio (Na), se colocan las diferentes longitudes de onda de cada uno de los elementos.

Estas longitudes de onda se seleccionaron en el equipo ICP-OES, lo principal que se tomó en cuenta es que al elegir las longitudes de onda estas no se encontraran interferidas por otras longitudes de onda seleccionadas.

Longitud de ondas de elementos.

Elementos.	Longitud de onda. (nm)
Calcio	317.933
Hierro	259.94
Potasio	766.94
Magnesio	285.213
Sodio	588.99

**Tabla 9.** Longitudes de onda seleccionados para realizar las mediciones de los metales.

### 8.6) Cálculos realizados para AUS 40

**Tabla 10.** Cálculos realizados para los estándares del método AUS 40.

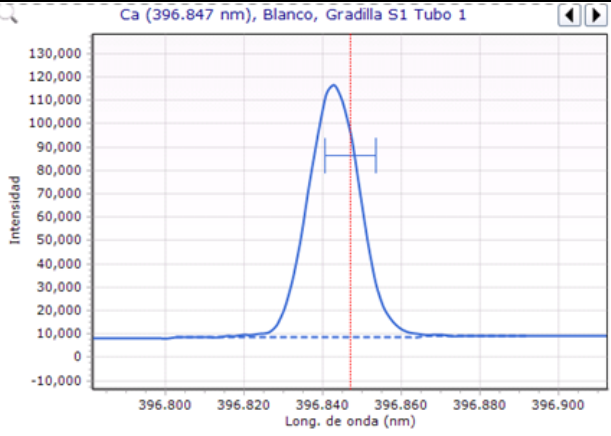
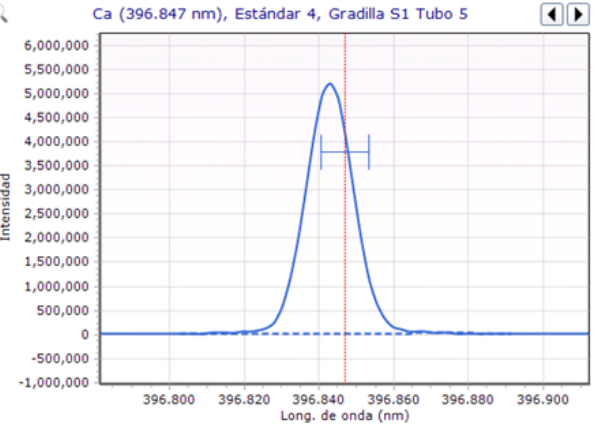
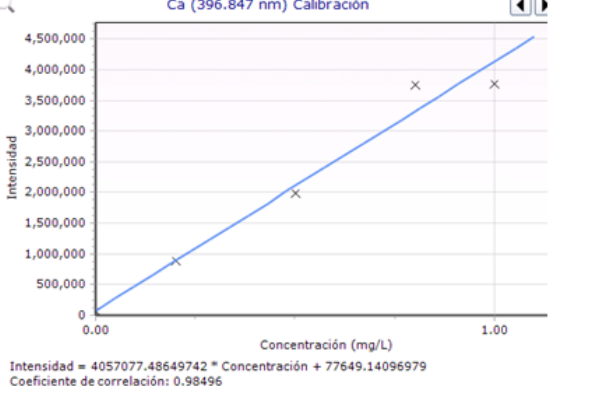
ID de preparación	Estándares de referencia (LR)	Cantidades Requeridas					
	Concentración de cada estandar [mg/L]	Concentración requerida de cada estandar [mg/L]	Volumen de Estandar requerido (ml)	Volumen de Std requerido (µl)	Cantidad de HNO <sub>3</sub>	Cantidad de Solución de Urea al 40% <sup>o</sup> , mL	Volumen de aforo (mL)
1	1000	0	0.0000	0.00	1.0000	4.0000	20
2	1000	0.01	0.0002	0.20	0.9999	3.9996	20
3	1000	0.02	0.0004	0.40	0.9998	3.9992	20
4	1000	0.05	0.0010	1.00	0.9995	3.9980	20
5	1000	0.1	0.0020	2.00	0.9990	3.9960	20

6	1000	0.2	0.0040	4.00	0.9980	3.9920	20
7	1000	0.5	0.0100	10.00	0.9950	3.9800	20
8	1000	0.8	0.0160	16.00	0.9920	3.9680	20
9	1000	1	0.0200	20.00	0.9900	3.9600	20

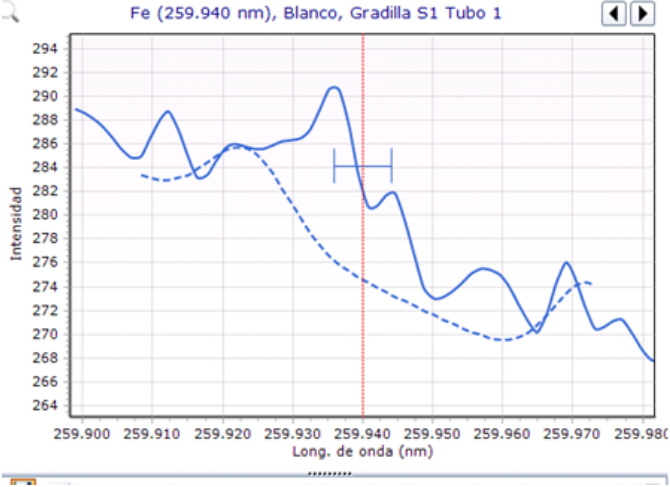
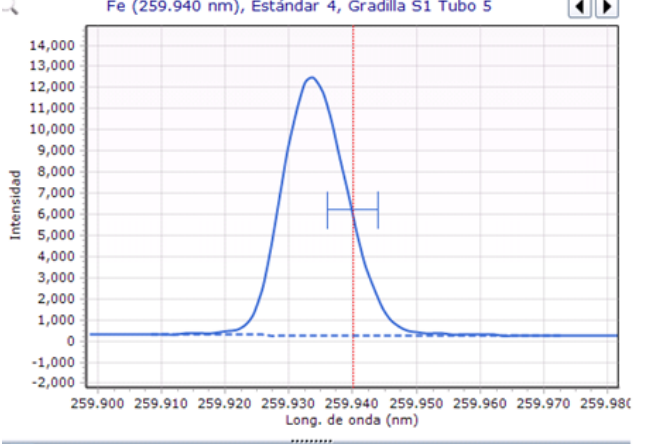
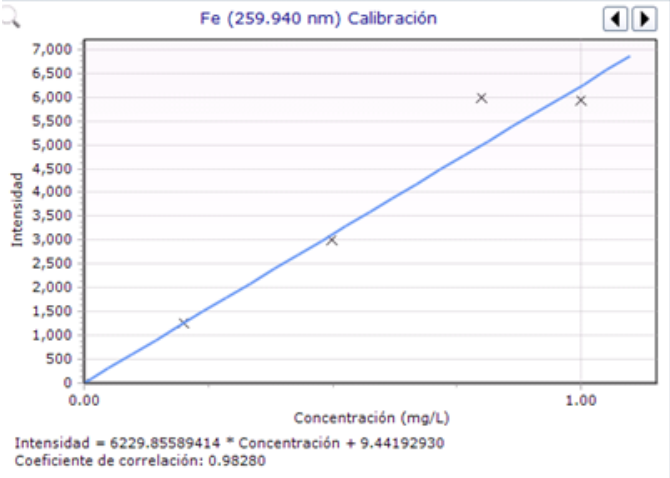
Cabe destacar que existen diferentes longitudes de ondas propuestas por los equipos de emisión y absorción atómica se eligieron las primeras opciones que brindaba el equipo.

Se creó la hoja de un nuevo método "AUS-40", y se procedió a correr los estándares preparados de 0 a 1ppm, la curva de calibración arrojó un factor de correlación de 0.999 en cada una de las curvas de cada elemento, lo que indica que tiene una tendencia lineal y es aceptable para la lectura de muestras.

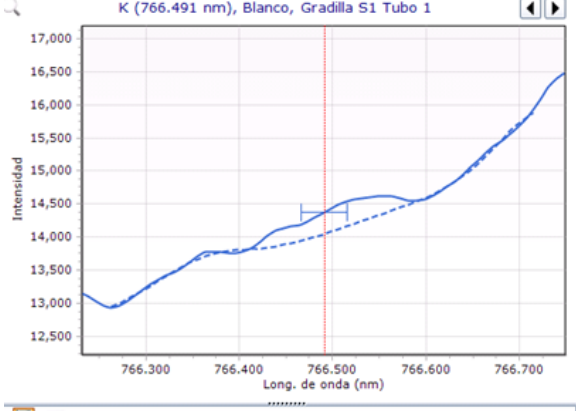
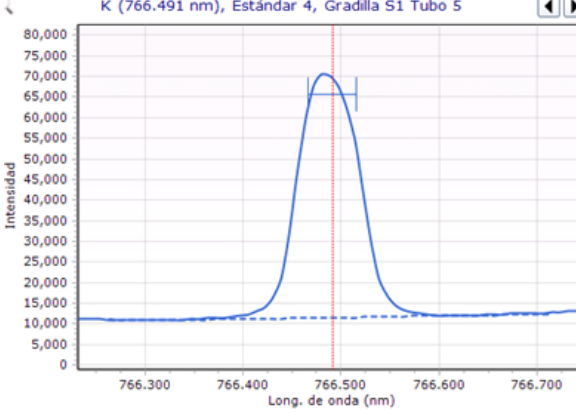
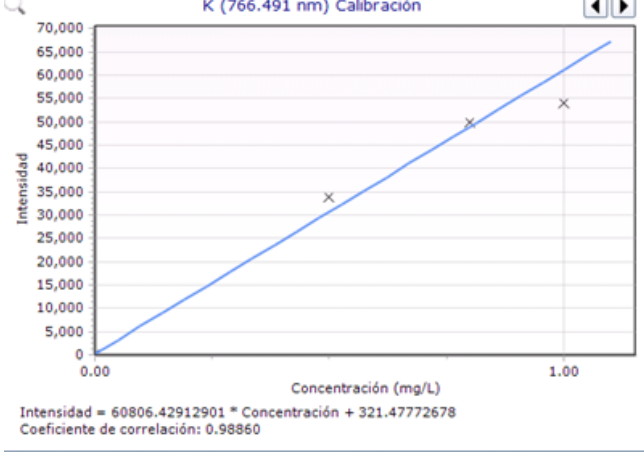
Debajo se muestran las curvas de calibración de los elementos.

Calcio (Ca) (mg/L)	Gráfico	Ecuación
Blanco Se identifica presencia de Ca en el blanco.		
1.0		
Grafica de puntos y factor de correlación.		
Interpretación de curva de calibración.	<p>Tiene un factor de correlación de 0.98 por lo que se puede que es correcta la preparación y lectura de la muestra.</p>	

**Tabla 11.** Gráficas significativas y curva de calibración del Ca

Hierro (Fe) (mg/L)	Gráfico	Ecuación
Blanco No se indica presencia de Fe en el blanco.		
1.0		
Curva de calibración del Fe.		
Interpretación de curva de correlación.	Tiene una curva de calibración de 0.982, lo que indica una correcta preparación y lectura de la muestra.	

**Tabla 12.** Gráficas significativas y curva de calibración del Fe

Potasio (K) (mg/L)	Gráfico	Ecuación
Blanco No se indica presencia de K en el blanco.		
1.0		
Curva de calibración de Potasio.	 <p>Intensidad = 60806.42912901 * Concentración + 321.47772678 Coeficiente de correlación: 0.98860</p>	
Interpretación de la curva de calibración.	<p>Tiene una curva de calibración de 0.988, lo que indica una correcta preparación y lectura de la calibración.</p>	

	muestra. Sin embargo el estándar 1, no se leyó correctamente.	
--	---	--

**Tabla 13.** Gráficas significativas y curva de calibración del K

Magnesio (Mg) (mg/L)	Gráfico	Ecuación
Blanco Se encuentra presencia de Mg en el blanco.		
1.0		
Curva de calibración del Magnesio.		

Interpretación de la curva de calibración.	Tiene una curva de calibración de 0.988, lo que indica una correcta preparación y lectura de la muestra.	
--	--	--

**Tabla 14.** Gráficas significativas y curva de calibración del Mg

Sodio (Na) (mg/L)	Gráfico	Ecuación
Blanco Se encuentra presencia de Ca en el blanco.		
1.0		
Curva de calibración del Sodio.	<p>Intensidad = 141410.26244068 * Concentración + 15576.31688817 Coeficiente de correlación: 0.99947</p>	

Interpretación	Tiene un factor de correlación de 0.999, lo que indica que la preparación y lectura de muestras es correcta. Sin embargo, el estándar No.3 no fue determinado en la curva.	
----------------	--	--

**Tabla 15.** Gráficas significativas y curva de calibración de Na.

Una vez elaborada la curva de calibración para este método, procedemos a la lectura de una muestra por triplicado.

Preparación de muestra

20% Muestra con Urea	75% H <sub>2</sub> O Ultrapura	5% HNO <sub>3</sub> Al 5%
----------------------	--------------------------------	---------------------------

**Tabla 16.** Condiciones generales para la elaboración de las curvas de calibración para el método MK-2.

Gráfico de resultados obtenidos.

### 8.7) Cálculos realizados para Método 2: MK-2

En este método no se incluye en la matriz el contenido de Urea, por lo que se completará el volumen considerado con agua ultrapura.

Materiales.

**Tabla 17.** Materiales y equipos para el desarrollo de la investigación.

Materiales.
Plasma Inductivamente Acoplado a un Espectrofotómetro de Emisión Óptico
Pipetas volumétricas, (10ml, 500ul, 1ul)
Estándar unielemento acuoso de Ca, Fe, K, Mg, Na
Recipientes, mangueras
Matraz volumétrico
Agua
Balanza analítica
Ácido nítrico HNO <sub>3</sub>
Argón
Automuestreador

Curvas de calibración partiendo de un estándar elemental de 1000ug/ml

Preparación de 10 estándares, partiendo del blanco, (el blanco no tiene concentración de metales), 0.01ppm a 1ppm.

Los cálculos se realizaron en una hoja de cálculo que se muestra abajo.

Bajo las condiciones:

Menor de 99.5% H <sub>2</sub> O Ultrapura, requerida de acuerdo al punto de concentración.	0.5% HNO <sub>3</sub> (5%)	Estándar requerido por concentración.
--	----------------------------	---------------------------------------

Esto se hace en el programa ICP-Expert, se seleccionan los metales Calcio (Ca), Hierro (Fe), Potasio (K), Magnesio (Mg), Sodio (Na), se colocan las diferentes longitudes de onda de cada uno de los elementos.

Longitud de ondas de elementos.

Elementos.	Longitud de onda. (nm)
Calcio	317.933
Hierro	259.94
Potasio	766.94
Magnesio	285.213
Sodio	588.99

Cabe destacar que existen diferentes longitudes de ondas propuestas por los equipos de emisión y absorción atómica.

#### Cálculos realizados para el MK-2.

MK-2		
Estándar mL	5% HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O mL
0	1	20
0.0002	1	19.9998
0.0004	1	19.9996
0.001	1	19.999
0.002	1	19.998
0.004	1	19.996
0.01	1	19.99
0.016	1	19.984

0.02	1	19.98
------	---	-------

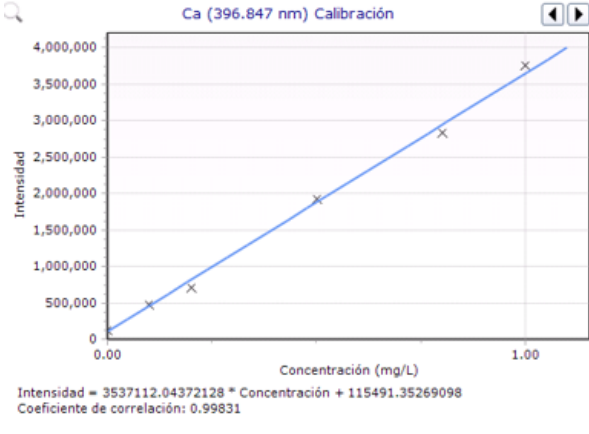
**Para el método MK-2 se descarta la presencia del AUS 40 en la matriz.**

Se creó la hoja de un nuevo método "MK2", y se procedió a correr los 5 estándares preparados de 0 a 1ppm, la curva de calibración arrojó un factor de correlación de 0.99 en cada una de las curvas de cada elemento, lo que indica que tiene una tendencia lineal y es aceptable para la lectura de muestras.

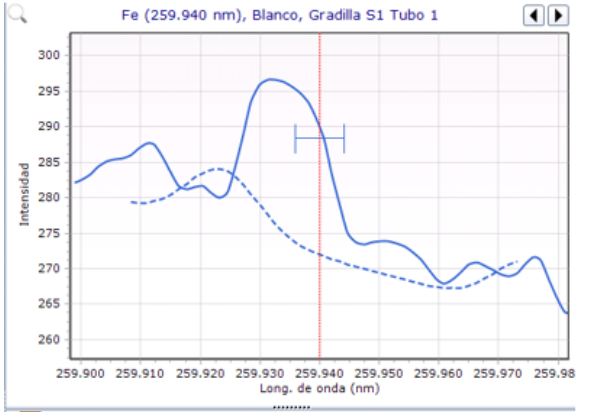
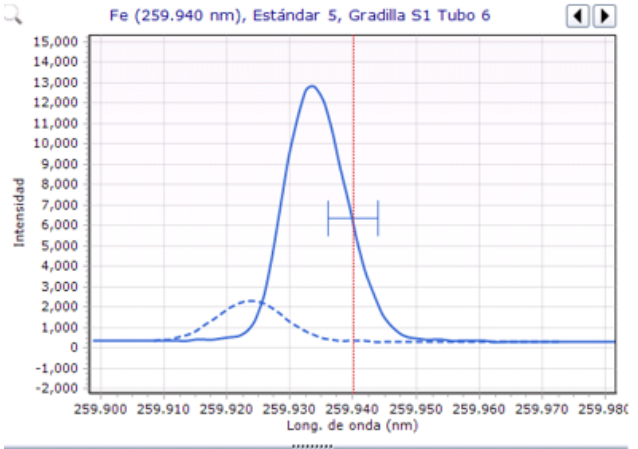
Debajo se muestran las curvas de calibración de los elementos y gráficas significativas.

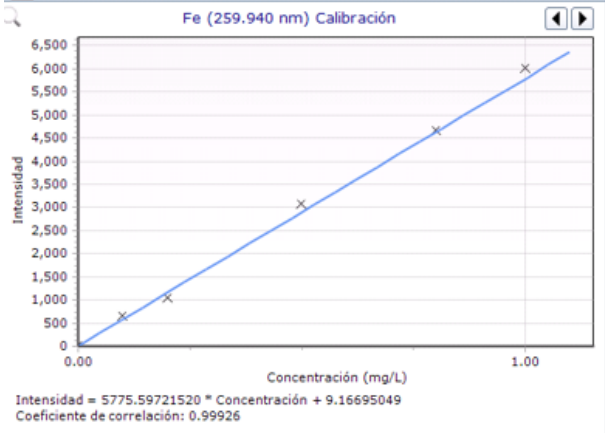
El equipo hace una resta en automático a los valores obtenidos,

Calcio	Gráfico.	Ecuación
Blanco Se detecta presencia de Ca en el blanco.		
1.0		

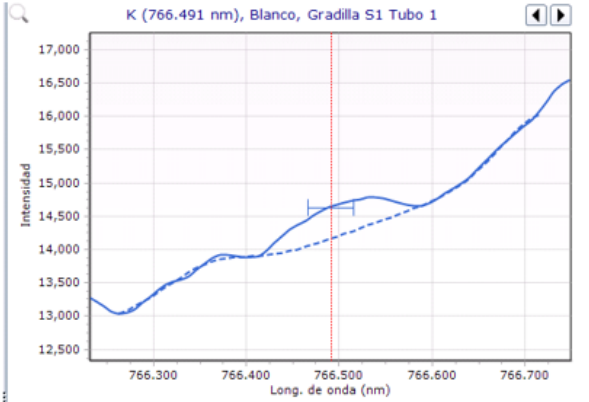
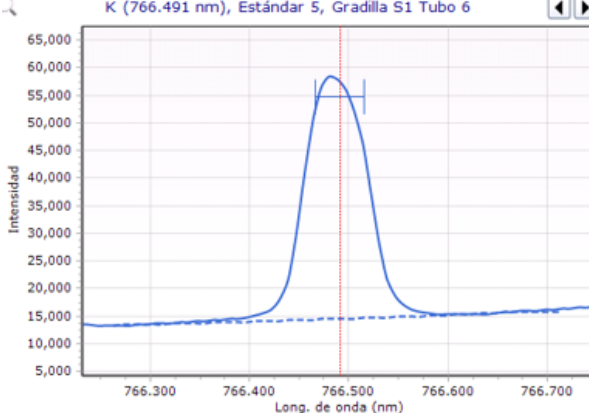
<p>Curva de calibración.</p>		
<p>Interpretación de la curva.</p>	<p>La curva de calibración tiene un factor de correlación de 0.998, por lo que es aceptable para medir muestras.</p>	

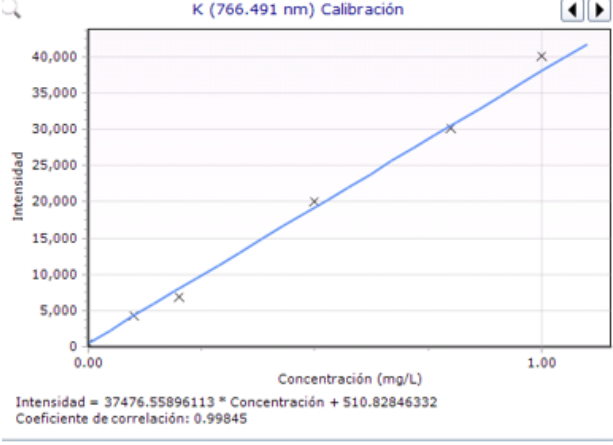
**Tabla 15.** Gráficas significativas y curva de calibración del Ca

Hierro	Gráfico.	Ecuación
<p>Blanco Tiene una cantidad muy mínima de Fe, casi imperceptible.</p>		
<p>1.0</p>		

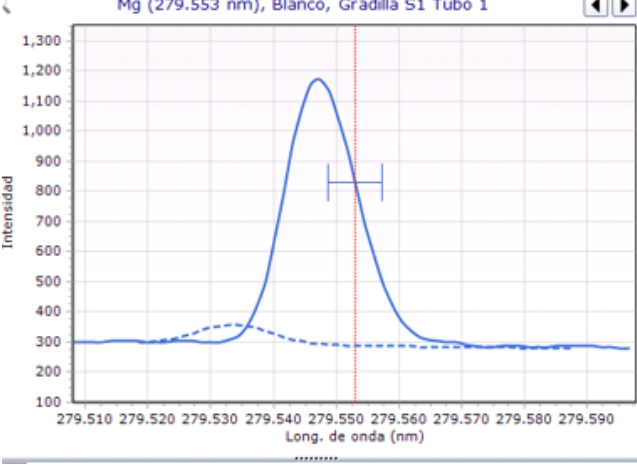
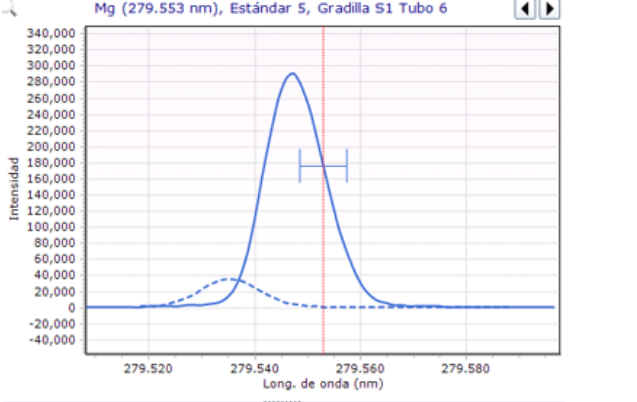
Curva de calibración.	 <p>Fe (259.940 nm) Calibración</p> <p>Intensidad = 5775.59721520 * Concentración + 9.16695049 Coeficiente de correlación: 0.99926</p>	
Interpretación de la curva.	Tiene un coeficiente de correlación de 0.999, que es bastante aceptable en la curva de calibración.	

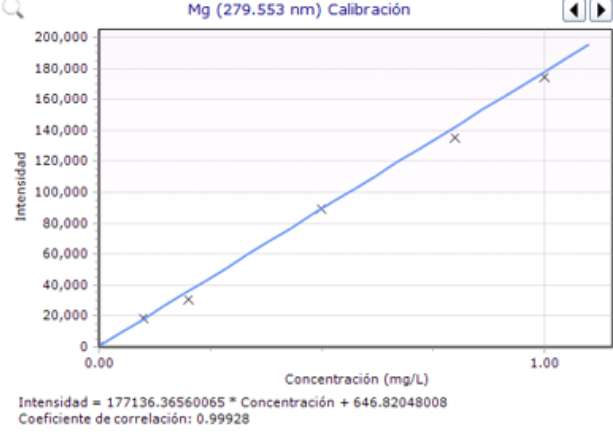
**Tabla 16.** Gráficas significativas y curva de calibración del Fe.

Potasio	Gráfico.	Ecuación
Blanco. Existe una pequeña cantidad de K en el blanco.	 <p>K (766.491 nm), Blanco, Gradilla S1 Tubo 1</p>	
1.0	 <p>K (766.491 nm), Estándar 5, Gradilla S1 Tubo 6</p>	

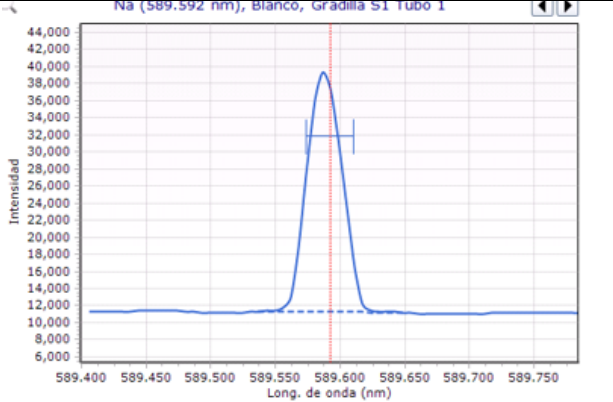
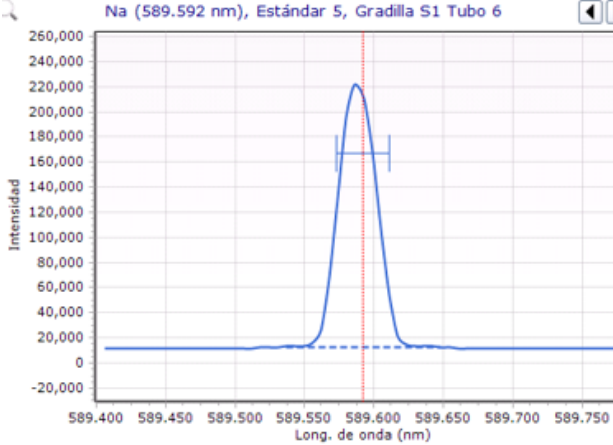
Curva de calibración.	 <p>K (766.491 nm) Calibración</p> <p>Intensidad = 37476.55896113 * Concentración + 510.82846332 Coeficiente de correlación: 0.99845</p>	
Interpretación de curva de calibración.	Tiene un factor de correlación de 0.998 que es bastante aceptable para poder hacer mediciones de muestras.	

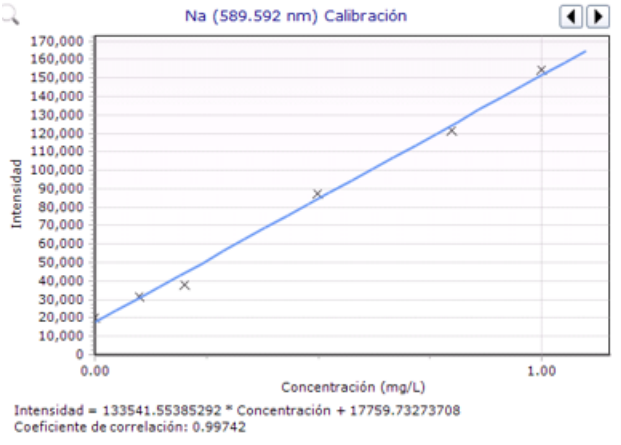
**Tabla 17.** Gráficas significativas y curva de calibración del K.

Magnesio	Grafico	Ecuación
Blanco	 <p>Mg (279.553 nm), Blanco, Gradilla S1 Tubo 1</p>	
1.0	 <p>Mg (279.553 nm), Estándar 5, Gradilla S1 Tubo 6</p>	

Curva de calibración.	 <p>Mg (279.553 nm) Calibración</p> <p>Intensidad = 177136.36560065 * Concentración + 646.82048008 Coeficiente de correlación: 0.99928</p>	
Interpretación de la curva.	Tiene un factor de correlación de 0.999 que cumple y es funcional para leer muestras.	

**Tabla 18.** Gráficas significativas y curva de calibración del Mg.

Sodio	Grafico	Ecuación
Blanco	 <p>Na (589.592 nm), Blanco, Gradilla S1 Tubo 1</p>	
1.0	 <p>Na (589.592 nm), Estándar 5, Gradilla S1 Tubo 6</p>	

Curva de calibración.	 <p>Na (589.592 nm) Calibración</p> <p>Intensidad = 133541.55385292 * Concentración + 17759.73273708 Coeficiente de correlación: 0.99742</p>	
Interpretación de la curva.	Tiene un factor de correlación de 0.997 y cumple para establecer una curva de calibración en el método.	

**Tabla 19.** Gráficas significativas y curva de calibración de Na.

Una vez elaborada la curva de calibración para este método, procedemos a la lectura de una muestra por triplicado.

## 9. Análisis estadístico

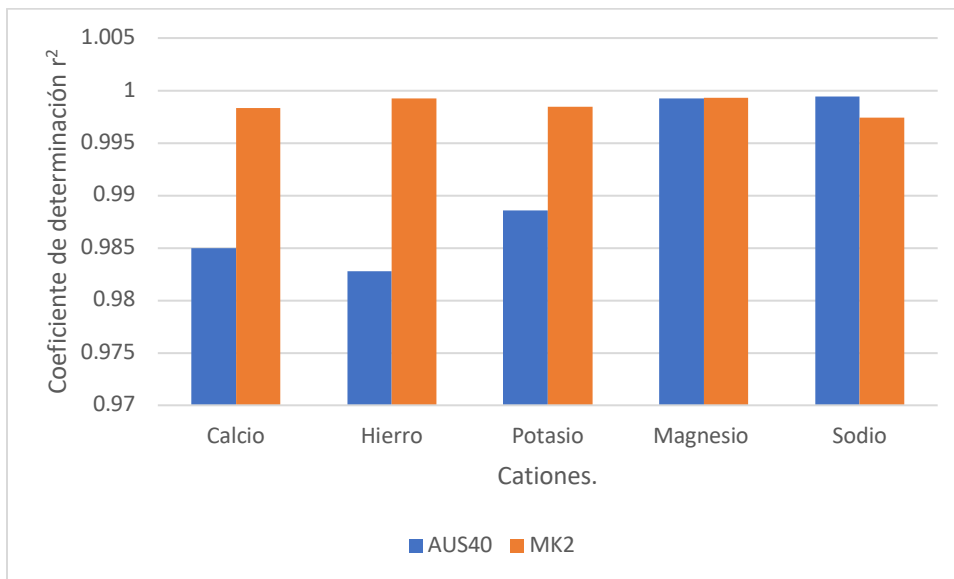
### Método 1: AUS 40.

#### Comparación de métodos de determinación de metales en Urea.

#### Comparación en las intensidades de cada una de las curvas.

De acuerdo al caso del calcio las intensidades del método AUS-40 son más grandes que el método MK-2 por céntimas, por lo que podemos considerar que para este metal no hay un incremento significativo, y el método MK-2 se puede ocupar.

Figura 15. Coeficiente de determinación de los metales determinados.



Método	Calcio	Hierro	Potasio	Magnesio	Sodio
AUS40	0.98496	0.9828	0.9886	0.99924	0.9994
MK2	0.99831	0.99926	0.99845	0.99928	0.99742

Basado en los coeficientes de determinación ( $r^2$ ) obtenido en cada una de las curvas de calibración por metal y de acuerdo con el método.

## Análisis estadístico

Figura 16. Concentración vs Intensidad del Calcio en los métodos AUS 40 y MK-2.

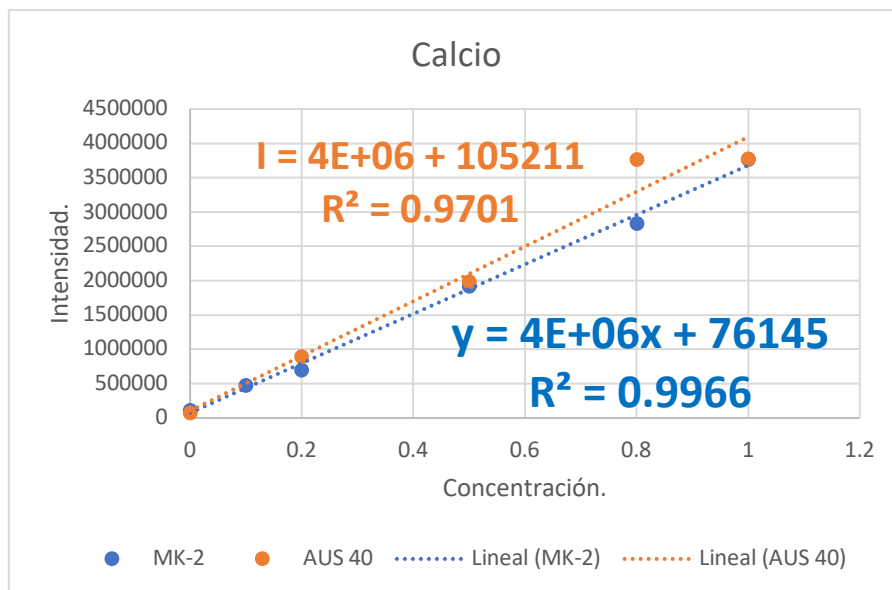


Figura 17. Concentración vs Intensidad del Hierro en los métodos AUS 40 y MK-2.

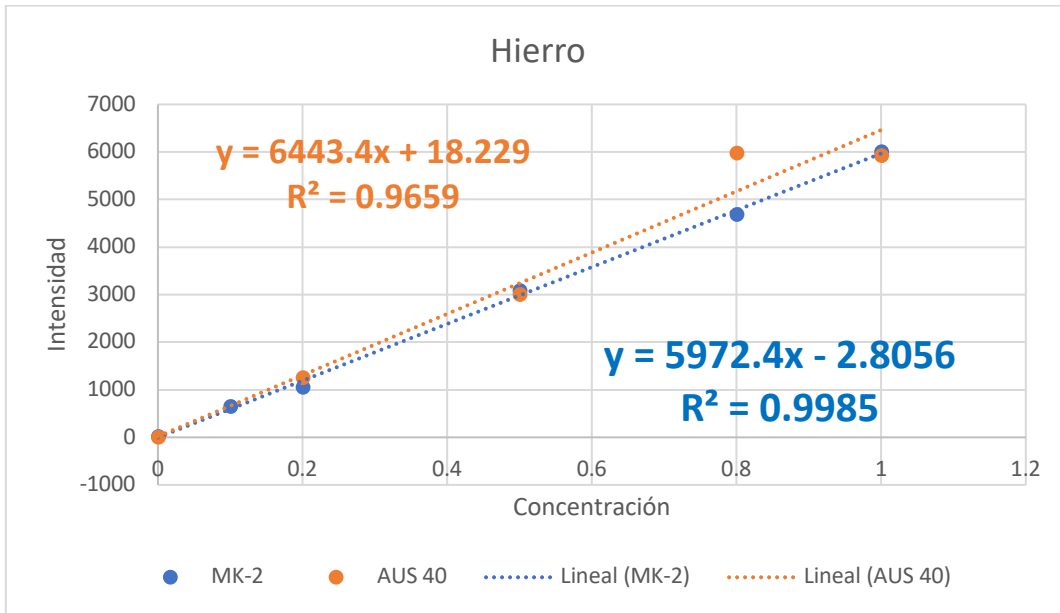


Figura 17. Concentración vs Intensidad del Potasio en los métodos AUS 40 y MK-2.

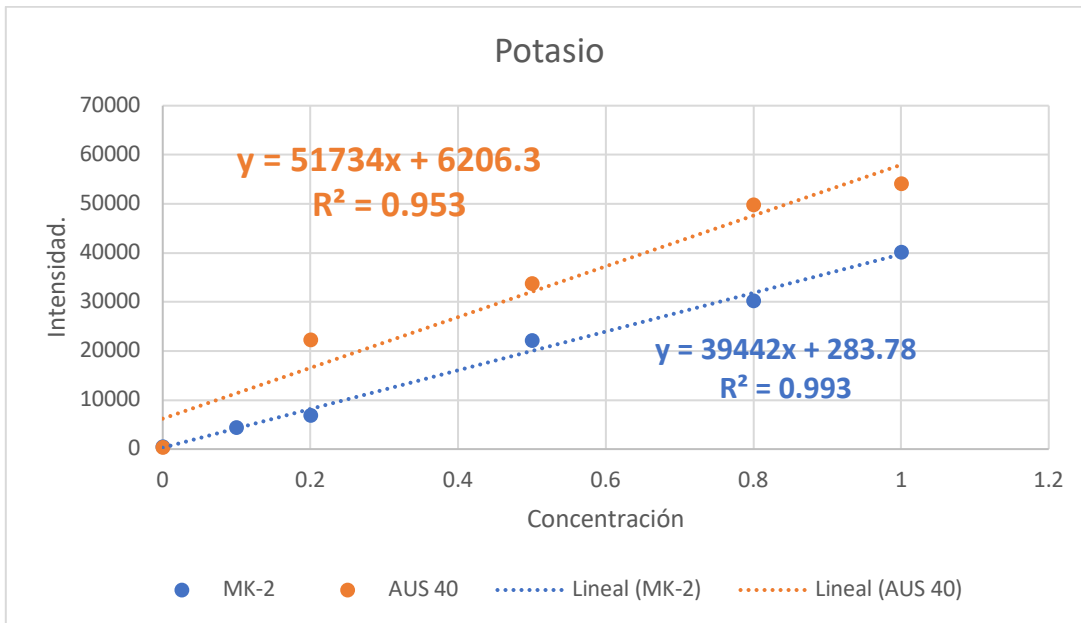


Figura 18. Concentración vs Intensidad del Magnesio en los métodos AUS 40 y MK-2.

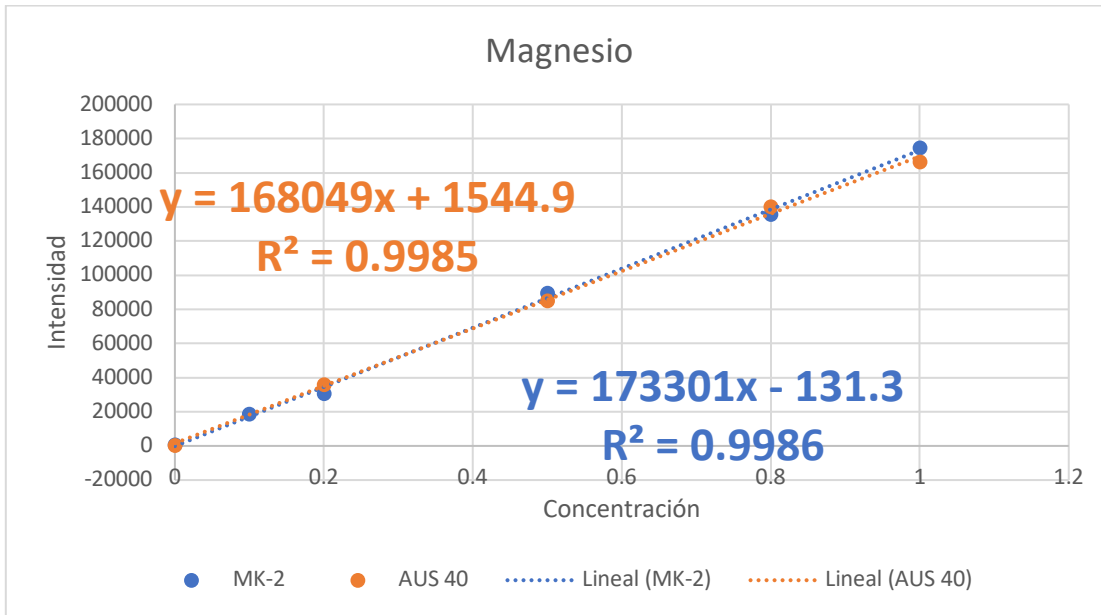
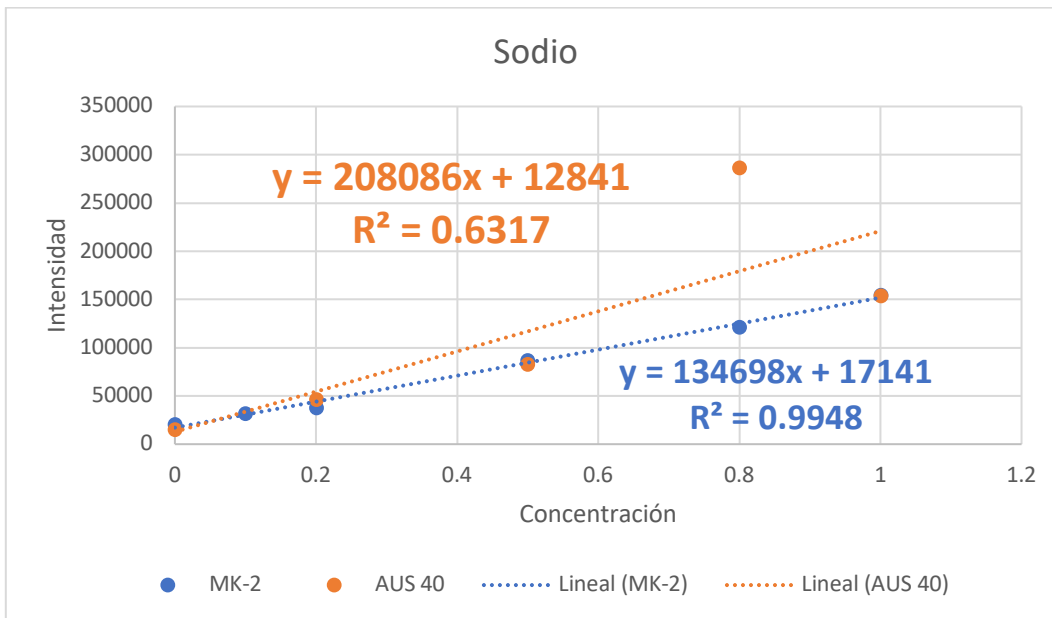


Figura 19. Concentración vs Intensidad del Sodio en los métodos AUS 40 y MK-2.



Como se puede ver en cada uno de los gráficos obtenidos las ecuaciones de las curvas de calibración son similares, sin embargo, el método MK-2 tiene un coeficiente de determinación más cercano a la unidad, por lo que es más confiable para poder realizar las determinaciones de concentración de los metales.

## Sensibilidad

Tabla 7: Representa las ecuaciones de las curvas de calibración de cada metal y método.

Método	Calcio	Hierro	Potasio	Magnesio	Sodio
AUS 40	$y = 4E+06x + 105211$	$y = 6443.4x + 18.229$	$y = 51734x + 6206.3$	$y = 168049x + 1544.9$	$y = 208086x + 12841$
MK-2	$y = 4E+06x + 76145$	$y = 5972.4x - 2.8056$	$y = 39442x + 283.78$	$y = 173301x - 131.3$	$y = 134698x + 17141$

De acuerdo a la pendiente obtenida en la curva de calibración de cada método y para cada metal se encuentra una sensibilidad mayor para el método MK-2, siendo una excepción para el Magnesio que tiene una sensibilidad menor con respecto al método del AUS 40, también se observa una mejora en el eje de las “y” en el método MK-2 detectando una menor cantidad de metales en el blanco, lo que favorece en los cálculos de límite de detección y límites de cuantificación.

### Límite de detección.

Se trata de la menor cantidad de un análisis que puede ser diferenciada de la del sonido. El límite de detección se define de manera habitual como la suma o concentración mínima de sustancia que puede ser detectada con seguridad mediante un método analítico establecido.

Esto se debe a que todos los métodos analíticos tienen una cierta variación aleatoria en sus resultados que pueden conducir a la identificación de una reducida cantidad de una sustancia que en realidad no se encuentra presente en la muestra. Por esta razón, los resultados muy bajos no se evalúan. La línea en la que resulta difícil diferenciar entre los verdaderos positivos y los aleatorios dispersos es lo que se denomina límite de detección.

Para una incertidumbre del 5 %, el  $LD = 3.3 \times s_{bl}$ . Además, la precisión en ese rango de concentración es a menudo relativamente baja y el  $LD$  debe considerarse como un límite cualitativo.

### Límite de cuantificación.

El límite de cuantificación (LC) en análisis químico se define como  $LC = 2 \times LD = 6 \times S_{bl}$ .

	Calcio		Hierro	
	AUS 40	MK-2	AUS 40	MK-2
Concentración	0	0	0	0
Intensidad 1	76676.4864	107160.529	10.4373	14.0253
Intensidad 2	79502.4295	107377.722	10.344	18.9233
Intensidad 3	76747.5916	108625.246	7.7996	15.9981
Promedio intensidad	77642.16917	107721.165	9.526966667	16.3155667

Desviación estándar	1611.42495	790.45175	Desviación estándar	1.496670613	2.46438427
Límite de detección. (y)	82476.44402	110092.521	Límite de detección.	14.01697851	23.7087195
Límite de detección (x)	0.018487	0.0021019	Límite de detección (x)	0.00223306	0.0036737
Límite de cuantificación (y)	164952.88804	220185.042	Límite de cuantificación.	28.0338	47.4174
Límite de cuantificación (x)	0.036974	0.0042038	Límite de cuantificación (y)	0.004466	0.0073474

	Potasio AUS 40 MK-2			Magnesio AUS 40 MK-2	
Concentración	0	0	Concentración	0	0
Intensidad 1	301.8902	455.8026	Intensidad 1	437.0068	543.4028
Intensidad 2	328.4146	474.3818	Intensidad 2	458.3763	547.5044
Intensidad 3	327.4846	462.385	Intensidad 3	438.0129	532.3044
Promedio intensidad	319.2631333	464.1898	Promedio intensidad	444.4653333	541.070533
Desviación estándar	15.05258564	9.42017226	Desviación estándar	12.05774873	7.86381592
Límite de detección. (y)	364.4208903	492.450317	Límite de detección. (y)	480.6385795	564.661981
Límite de detección. (x)	0.003294801	0.009977	Límite de detección. (x)	0.002682037	0.00271484
Límite de cuantificación	728.416	984.9006	Límite de cuantificación	961.277	1129.3238
Límite de cuantificación (y)	0.0065896	0.019954	Límite de cuantificación (y)	0.005364	0.0054296

	Sodio AUS 40 MK-2	
Concentración	0	0
Intensidad 1	15065.8341	20402.2469
Intensidad 2	15428.6526	20492.2489
Intensidad 3	15109.1009	20785.5052
Promedio intensidad	15201.19587	20560.0003
Desviación estándar	198.1676769	200.410638
Límite de detección. (y)	15795.6989	21161.2322
Límite de detección. (x)	0.068582386	0.05476436
Límite de cuantificación.	31591.3978	42322.4644
Límite de cuantificación (y)	0.1371646	0.1095286

H0: Los factores de correlación del método MK2 tienden más a la linealidad que los factores de correlación del AUS 40, por lo que es un método más exacto para la determinación de metales en la solución acuosa de Urea.

Al ser mayor aseguramos que nuestra hipótesis es correcta y es más confiable realizar las lecturas de medición de metales en solución acuosa de Urea con el método MK2. Debido a que el método normado tiene variaciones importantes en la metodología, tal como una mejor sensibilidad de la pendiente de las curvas de calibración de cada metal, coeficientes de determinación más próximos a la linealidad, límites de detección y cuantificación más sensibles que el método normado, por lo que es una opción más certera a la hora de determinar la cantidad de metales en la urea acuosa.

Y por lo tanto el método de curva de calibración propuesto resulta confiable y más conveniente para realizar la determinación de metales.

#### **10. Interpretación de gráficos de curvas de calibración y resultados**

Se decidió disminuir la cantidad de puntos, ya que en las primeras pruebas los puntos de menor concentración llegaban a traslaparse, sucedía principalmente con el K en el método AUS 40.

De acuerdo a los datos obtenidos, los factores de correlación de la curva de calibración MK-2 se acercan más a la tendencia lineal, por lo que da una lectura más confiable.

El factor de corrección en el equipo para el método 2 MK-2, fue de 0.6, la diferencia con el método AUS-40, que después de varios intentos por obtener una curva de calibración favorable, se ajustó a un factor de corrección de 1.2, el doble para que el software del equipo permitiera crear la plantilla del método.

Cabe señalar que en el método AUS 40, para el punto de calibración 0.2 del K no se encontró calibrado, o fuera de rango por el equipo.

Lo mismo para el punto 0.8 del Na, esto se debe a que el factor de correlación programado por el equipo considera a estos 2 puntos demasiado dispersos para tomarlos en cuenta, sin embargo, su alejamiento no es demasiado, ya que el equipo se programó para tomar en cuenta un factor de correlación de 0.98. Al aplicar la corrección de 1.2 estos se encuentran dentro de la curva de calibración.

El método MK-2 tiene todos los puntos de calibración en el rango permitido, por lo que este se presentaría como el más confiable.

A pesar de utilizar agua ultrapura en el blanco, el equipo determinaba trazas de metales, que se encontraban muy por debajo del primer punto de calibración y no interfería con la lectura de los demás estándares.

## **12) Conclusiones.**

El método MK-2 es más eficiente que el método AUS-40, ya que el primero que se menciona tiene factores de correlación más cercanos a la linealidad que el método AUS-40, la diferencia entre estos dos es muy mínima, por lo que de acuerdo a las decisiones de los analistas podrían utilizarlo para realizar la lectura de muestras.

La idea de utilizar un método diferente es el poder establecer curvas de calibración sin la necesidad de utilizar el reactivo de la urea ultrapura, ya que fue un variable que retrasó bastante tiempo el proyecto para poder calibrar nuevas curvas.

Conseguir el reactivo, no fue posible ya que se utiliza Urea Ultrapura con la mínima cantidad de metales para que este no afecte en la lectura, pues como se estableció, los rangos van de 0 ppm a 1 ppm, la diferencia que se tiene es muy mínima y no afecta a los parámetros que solicita la empresa, ya que si un lote presenta cantidades mayores a 1ppm en los metales, el lote se rechaza.

Dado a que no se encontró un reactivo que cumpliera con los requerimientos tanto para la prueba de metales como para las demás pruebas, se compraron reactivos por separado que cumplieran para los requerimientos de cada prueba.

No solo los metales se contemplan como un requisito en la urea, existen más pruebas para concretar un correcto análisis de este producto.

## Anexo I

### AUS 40

Blanco CALCIO AUS 40				CALCIO AUS 400.2 ppm					
		Concentración	Intensidad			Concentración	Intensidad		
Media:		0.0000 !	77642.1692 !	Media:		0.2000 !	892229.8597 !		
SD:		N/C	1611.4249	SD:		N/C	6546.3133		
%RSD:		N/C	2.08	%RSD:		N/C	0.73		
Señal de fondo:		N/C	8721.3704	Señal de fondo:		N/C	8703.1103		
	<input checked="" type="checkbox"/>	Réplica	Concentración	Intensidad		<input checked="" type="checkbox"/>	Réplica	Concentración	Intensidad
	<input checked="" type="checkbox"/>	1	0.0000	76676.4864		<input checked="" type="checkbox"/>	1	0.2000	886555.7530
	<input checked="" type="checkbox"/>	2	0.0000	79502.4295		<input checked="" type="checkbox"/>	2	0.2000	899392.1416
	<input checked="" type="checkbox"/>	3	0.0000	76747.5916		<input checked="" type="checkbox"/>	3	0.2000	890741.6846
CALCIO AUS 40 0.5ppm				CALCIO AUS 40 0.8 ppm					
		Concentración	Intensidad			Concentración	Intensidad		
Media:		0.5000 !	1982772.3854 !	Media:		0.8000 !	3762715.6180 !		
SD:		N/C	16743.0855	SD:		N/C	23168.3203		
%RSD:		N/C	0.84	%RSD:		N/C	0.62		
Señal de fondo:		N/C	11376.6908	Señal de fondo:		N/C	14907.2040		
	<input checked="" type="checkbox"/>	Réplica	Concentración	Intensidad		<input checked="" type="checkbox"/>	Réplica	Concentración	Intensidad
	<input checked="" type="checkbox"/>	1	0.5000	1992351.6406		<input checked="" type="checkbox"/>	1	0.8000	3789288.2803
	<input checked="" type="checkbox"/>	2	0.5000	1992526.1176		<input checked="" type="checkbox"/>	2	0.8000	3746747.6305
	<input checked="" type="checkbox"/>	3	0.5000	1963439.3980		<input checked="" type="checkbox"/>	3	0.8000	3752110.9433
CALCIO AUS 40 1ppm									
		Concentración	Intensidad						
Media:		1.0000 !	3777045.6064 !						
SD:		N/C	28207.6703						
%RSD:		N/C	0.75						
Señal de fondo:		N/C	15005.8195						
	<input checked="" type="checkbox"/>	Réplica	Concentración	Intensidad					
	<input checked="" type="checkbox"/>	1	1.0000	3809254.2189					
	<input checked="" type="checkbox"/>	2	1.0000	3765139.7077					
	<input checked="" type="checkbox"/>	3	1.0000	3756742.8925					

Blanco HIERRO AUS 40			HIERRO AUS 40 2ppm		
Media:	Concentración	Intensidad	Media:	Concentración	Intensidad
SD:	0.0000 !	9.5270 !	SD:	0.2000 !	1255.4008 !
%RSD:	N/C	1.4967	%RSD:	N/C	9.2279
Señal de fondo:	N/C	15.71	Señal de fondo:	N/C	0.74
	N/C	274.6130		N/C	253.8695
<input checked="" type="checkbox"/>	Réplica	Concentración	<input checked="" type="checkbox"/>	Réplica	Concentración
<input checked="" type="checkbox"/>	1	0.0000	<input checked="" type="checkbox"/>	1	0.2000
<input checked="" type="checkbox"/>	2	0.0000	<input checked="" type="checkbox"/>	2	0.2000
<input checked="" type="checkbox"/>	3	0.0000	<input checked="" type="checkbox"/>	3	0.2000
		Intensidad			Intensidad
		10.4373			1251.7136
		10.3440			1265.9021
		7.7996			1248.5865
HIERRO AUS 40 5ppm			HIERRO AUS 40 8ppm		
Media:	Concentración	Intensidad	Media:	Concentración	Intensidad
SD:	0.5000 !	3013.8558 !	SD:	0.8000 !	5987.6898 !
%RSD:	N/C	23.2582	%RSD:	N/C	55.6134
Señal de fondo:	N/C	0.77	Señal de fondo:	N/C	0.93
	N/C	259.0146		N/C	278.8383
<input checked="" type="checkbox"/>	Réplica	Concentración	<input checked="" type="checkbox"/>	Réplica	Concentración
<input checked="" type="checkbox"/>	1	0.5000	<input checked="" type="checkbox"/>	1	0.8000
<input checked="" type="checkbox"/>	2	0.5000	<input checked="" type="checkbox"/>	2	0.8000
<input checked="" type="checkbox"/>	3	0.5000	<input checked="" type="checkbox"/>	3	0.8000
		Intensidad			Intensidad
		3016.4683			6051.8671
		3035.6974			5957.5531
		2989.4017			5953.6493
HIERRO AUS 40 1ppm					
Media:	Concentración	Intensidad			
SD:	1.0000 !	5933.1834 !			
%RSD:	N/C	44.4367			
Señal de fondo:	N/C	0.75			
	N/C	278.7873			
<input checked="" type="checkbox"/>	Réplica	Concentración			
<input checked="" type="checkbox"/>	1	1.0000			
<input checked="" type="checkbox"/>	2	1.0000			
<input checked="" type="checkbox"/>	3	1.0000			
		Intensidad			
		5973.5747			
		5940.3927			
		5885.5829			

Blanco POTASIO AUS 40	POTASIO AUS 40 2ppm																																
<p>Media: 0.0000 ! 319.2631 !  SD: N/C 15.0526  %RSD: N/C 4.71  Señal de fondo: N/C 14055.5259</p>	<p>Media: -- --  SD: N/C N/C  %RSD: N/C N/C  Señal de fondo: N/C 11660.9899</p>																																
<table border="1"> <thead> <tr> <th><input checked="" type="checkbox"/></th> <th>Réplica</th> <th>Concentración</th> <th>Intensidad</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td><input checked="" type="checkbox"/></td> <td>1</td> <td>0.0000</td> <td>301.8902</td> </tr> <tr> <td><input checked="" type="checkbox"/></td> <td>2</td> <td>0.0000</td> <td>328.4146</td> </tr> <tr> <td><input checked="" type="checkbox"/></td> <td>3</td> <td>0.0000</td> <td>327.4846</td> </tr> </tbody> </table>	<input checked="" type="checkbox"/>	Réplica	Concentración	Intensidad	<input checked="" type="checkbox"/>	1	0.0000	301.8902	<input checked="" type="checkbox"/>	2	0.0000	328.4146	<input checked="" type="checkbox"/>	3	0.0000	327.4846	<table border="1"> <thead> <tr> <th><input type="checkbox"/></th> <th>Réplica</th> <th>Concentración</th> <th>Intensidad</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td><input type="checkbox"/></td> <td>1</td> <td>0.2000</td> <td>22120.9616</td> </tr> <tr> <td><input type="checkbox"/></td> <td>2</td> <td>0.2000</td> <td>22508.2229</td> </tr> <tr> <td><input type="checkbox"/></td> <td>3</td> <td>0.2000</td> <td>22217.0415</td> </tr> </tbody> </table>	<input type="checkbox"/>	Réplica	Concentración	Intensidad	<input type="checkbox"/>	1	0.2000	22120.9616	<input type="checkbox"/>	2	0.2000	22508.2229	<input type="checkbox"/>	3	0.2000	22217.0415
<input checked="" type="checkbox"/>	Réplica	Concentración	Intensidad																														
<input checked="" type="checkbox"/>	1	0.0000	301.8902																														
<input checked="" type="checkbox"/>	2	0.0000	328.4146																														
<input checked="" type="checkbox"/>	3	0.0000	327.4846																														
<input type="checkbox"/>	Réplica	Concentración	Intensidad																														
<input type="checkbox"/>	1	0.2000	22120.9616																														
<input type="checkbox"/>	2	0.2000	22508.2229																														
<input type="checkbox"/>	3	0.2000	22217.0415																														
POTASIO AUS 40 5ppm	POTASIO AUS 40 8ppm																																
<p>Media: 0.5000 ! 33788.6376 !  SD: N/C 459.0314  %RSD: N/C 1.36  Señal de fondo: N/C 11457.3033</p>	<p>Media: 0.8000 ! 49824.3366 !  SD: N/C 261.7696  %RSD: N/C 0.53  Señal de fondo: N/C 11504.7704</p>																																
<table border="1"> <thead> <tr> <th><input checked="" type="checkbox"/></th> <th>Réplica</th> <th>Concentración</th> <th>Intensidad</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td><input checked="" type="checkbox"/></td> <td>1</td> <td>0.5000</td> <td>34184.8521</td> </tr> <tr> <td><input checked="" type="checkbox"/></td> <td>2</td> <td>0.5000</td> <td>33895.4408</td> </tr> <tr> <td><input checked="" type="checkbox"/></td> <td>3</td> <td>0.5000</td> <td>33285.6199</td> </tr> </tbody> </table>	<input checked="" type="checkbox"/>	Réplica	Concentración	Intensidad	<input checked="" type="checkbox"/>	1	0.5000	34184.8521	<input checked="" type="checkbox"/>	2	0.5000	33895.4408	<input checked="" type="checkbox"/>	3	0.5000	33285.6199	<table border="1"> <thead> <tr> <th><input checked="" type="checkbox"/></th> <th>Réplica</th> <th>Concentración</th> <th>Intensidad</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td><input checked="" type="checkbox"/></td> <td>1</td> <td>0.8000</td> <td>50010.1034</td> </tr> <tr> <td><input checked="" type="checkbox"/></td> <td>2</td> <td>0.8000</td> <td>49524.9554</td> </tr> <tr> <td><input checked="" type="checkbox"/></td> <td>3</td> <td>0.8000</td> <td>49937.9510</td> </tr> </tbody> </table>	<input checked="" type="checkbox"/>	Réplica	Concentración	Intensidad	<input checked="" type="checkbox"/>	1	0.8000	50010.1034	<input checked="" type="checkbox"/>	2	0.8000	49524.9554	<input checked="" type="checkbox"/>	3	0.8000	49937.9510
<input checked="" type="checkbox"/>	Réplica	Concentración	Intensidad																														
<input checked="" type="checkbox"/>	1	0.5000	34184.8521																														
<input checked="" type="checkbox"/>	2	0.5000	33895.4408																														
<input checked="" type="checkbox"/>	3	0.5000	33285.6199																														
<input checked="" type="checkbox"/>	Réplica	Concentración	Intensidad																														
<input checked="" type="checkbox"/>	1	0.8000	50010.1034																														
<input checked="" type="checkbox"/>	2	0.8000	49524.9554																														
<input checked="" type="checkbox"/>	3	0.8000	49937.9510																														
POTASIO AUS 40 1ppm																																	
<p>Concentración Intensidad  Media: 1.0000 ! 54152.1873 !  SD: N/C 635.2861  %RSD: N/C 1.17  Señal de fondo: N/C 11533.7313</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th><input checked="" type="checkbox"/></th> <th>Réplica</th> <th>Concentración</th> <th>Intensidad</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td><input checked="" type="checkbox"/></td> <td>1</td> <td>1.0000</td> <td>54822.8526</td> </tr> <tr> <td><input checked="" type="checkbox"/></td> <td>2</td> <td>1.0000</td> <td>53559.4746</td> </tr> <tr> <td><input checked="" type="checkbox"/></td> <td>3</td> <td>1.0000</td> <td>54074.2348</td> </tr> </tbody> </table>	<input checked="" type="checkbox"/>	Réplica	Concentración	Intensidad	<input checked="" type="checkbox"/>	1	1.0000	54822.8526	<input checked="" type="checkbox"/>	2	1.0000	53559.4746	<input checked="" type="checkbox"/>	3	1.0000	54074.2348																	
<input checked="" type="checkbox"/>	Réplica	Concentración	Intensidad																														
<input checked="" type="checkbox"/>	1	1.0000	54822.8526																														
<input checked="" type="checkbox"/>	2	1.0000	53559.4746																														
<input checked="" type="checkbox"/>	3	1.0000	54074.2348																														

Blanco MAGNESIO AUS 40	MAGNESIO AUS 40 0.2ppm
------------------------	------------------------

	Concentración	Intensidad		Concentración	Intensidad		
Media:	0.0000 !	444.4653 !		0.2000 !	35841.3000 !		
SD:	N/C	12.0578		N/C	237.5896		
%RSD:	N/C	2.71		N/C	0.66		
Señal de fondo:	N/C	289.0623		N/C	535.0858		
<input checked="" type="checkbox"/>	Réplica	Concentración	Intensidad	<input checked="" type="checkbox"/>	Réplica	Concentración	Intensidad
<input checked="" type="checkbox"/>	1	0.0000	437.0068	<input checked="" type="checkbox"/>	1	0.2000	35715.9879
<input checked="" type="checkbox"/>	2	0.0000	458.3763	<input checked="" type="checkbox"/>	2	0.2000	36115.3124
<input checked="" type="checkbox"/>	3	0.0000	438.0129	<input checked="" type="checkbox"/>	3	0.2000	35692.5998
MAGNESIO AUS 40 0.5 ppm				MAGNESIO AUS 40 1ppm			
	Concentración	Intensidad		Concentración	Intensidad		
Media:	0.5000 !	85014.6597 !		1.0000 !	166420.1699 !		
SD:	N/C	436.3797		N/C	1389.0650		
%RSD:	N/C	0.51		N/C	0.83		
Señal de fondo:	N/C	910.4272		N/C	1563.8590		
<input checked="" type="checkbox"/>	Réplica	Concentración	Intensidad	<input checked="" type="checkbox"/>	Réplica	Concentración	Intensidad
<input checked="" type="checkbox"/>	1	0.5000	85121.0835	<input checked="" type="checkbox"/>	1	1.0000	166979.5411
<input checked="" type="checkbox"/>	2	0.5000	85387.9835	<input checked="" type="checkbox"/>	2	1.0000	167442.3404
<input checked="" type="checkbox"/>	3	0.5000	84534.9121	<input checked="" type="checkbox"/>	3	1.0000	164838.6281

Blanco SODIO AUS 40				SODIO AUS 40 0.2 ppm			
	Concentración	Intensidad		Concentración	Intensidad		
Media:	0.0000 !	15201.1959 !		0.2000 !	46063.4279 !		
SD:	N/C	198.1677		N/C	398.7213		
%RSD:	N/C	1.30		N/C	0.87		
Señal de fondo:	N/C	11195.3572		N/C	9724.2457		
<input checked="" type="checkbox"/>	Réplica	Concentración	Intensidad	<input checked="" type="checkbox"/>	Réplica	Concentración	Intensidad
<input checked="" type="checkbox"/>	1	0.0000	15065.8341	<input checked="" type="checkbox"/>	1	0.2000	45722.6132
<input checked="" type="checkbox"/>	2	0.0000	15428.6526	<input checked="" type="checkbox"/>	2	0.2000	46501.9073
<input checked="" type="checkbox"/>	3	0.0000	15109.1009	<input checked="" type="checkbox"/>	3	0.2000	45965.7631
SODIO AUS 40 0.5 ppm				SODIO AUS 40 0.8 ppm			



	Concentración	Intensidad		Concentración	Intensidad
Media:	0.2000 !	704162.0174 !	Media:	0.5000 !	1922280.4602 !
SD:	N/C	3036.4036	SD:	N/C	6710.6713
%RSD:	N/C	0.43	%RSD:	N/C	0.35
Señal de fondo:	N/C	9515.3540	Señal de fondo:	N/C	12672.6282

<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	Réplica	Concentración	Intensidad
<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	1	0.2000	702333.7964
<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	2	0.2000	707667.0645
<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	3	0.2000	702485.1912

<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	Réplica	Concentración	Intensidad
<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	1	0.5000	1918227.1325
<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	2	0.5000	1918587.7701
<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	3	0.5000	1930026.4781

CALCIO MK-2. 0.8 ppm

CALCIO MK-2. 1.0 ppm

	Concentración	Intensidad		Concentración	Intensidad
Media:	0.8000 !	2838046.2073 !	Media:	1.0000 !	3766034.5721 !
SD:	N/C	6539.4106	SD:	N/C	5776.9613
%RSD:	N/C	0.23	%RSD:	N/C	0.15
Señal de fondo:	N/C	15133.5858	Señal de fondo:	N/C	17522.2256

<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	Réplica	Concentración	Intensidad
<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	1	0.8000	2843601.0431
<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	2	0.8000	2830839.1461
<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	3	0.8000	2839698.4326

<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	Réplica	Concentración	Intensidad
<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	1	1.0000	3761662.6621
<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	2	1.0000	3763857.2617
<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	3	1.0000	3772583.7925

BLANCO HIERRO MK-2

HIERRO MK-2 0.1 ppm

	Concentración	Intensidad		Concentración	Intensidad
Media:	0.0000 !	16.3156 !	Media:	0.1000 !	657.2289 !
SD:	N/C	2.4644	SD:	N/C	2.1661
%RSD:	N/C	15.10	%RSD:	N/C	0.33
Señal de fondo:	N/C	272.0441	Señal de fondo:	N/C	274.8813

<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	Réplica	Concentración	Intensidad
<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	1	0.0000	14.0253
<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	2	0.0000	18.9233
<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	3	0.0000	15.9981

<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	Réplica	Concentración	Intensidad
<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	1	0.1000	656.9995
<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	2	0.1000	655.1866
<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	3	0.1000	659.5006

HIERRO MK-2 0.2 ppm

HIERRO MK-2 0.5 ppm

	Concentración	Intensidad		Concentración	Intensidad		
Media:	0.2000 !	1056.4851 !		0.5000 !	3084.9921 !		
SD:	N/C	2.3775		N/C	15.2699		
%RSD:	N/C	0.23		N/C	0.49		
Señal de fondo:	N/C	278.4057		N/C	311.8179		
<input checked="" type="checkbox"/>	Réplica	Concentración	Intensidad	<input checked="" type="checkbox"/>	Réplica	Concentración	Intensidad
<input checked="" type="checkbox"/>	1	0.2000	1058.3705	<input checked="" type="checkbox"/>	1	0.5000	3082.3823
<input checked="" type="checkbox"/>	2	0.2000	1057.2704	<input checked="" type="checkbox"/>	2	0.5000	3071.1954
<input checked="" type="checkbox"/>	3	0.2000	1053.8143	<input checked="" type="checkbox"/>	3	0.5000	3101.3988

HIERRO MK-2 0.8 ppm

HIERRO MK-2 1.0 ppm

	Concentración	Intensidad		Concentración	Intensidad		
Media:	0.8000 !	4683.6189 !		1.0000 !	6012.7050 !		
SD:	N/C	8.3622		N/C	13.2867		
%RSD:	N/C	0.18		N/C	0.22		
Señal de fondo:	N/C	309.4507		N/C	352.0227		
<input checked="" type="checkbox"/>	Réplica	Concentración	Intensidad	<input checked="" type="checkbox"/>	Réplica	Concentración	Intensidad
<input checked="" type="checkbox"/>	1	0.8000	4679.1819	<input checked="" type="checkbox"/>	1	1.0000	6011.4359
<input checked="" type="checkbox"/>	2	0.8000	4678.4104	<input checked="" type="checkbox"/>	2	1.0000	6000.0983
<input checked="" type="checkbox"/>	3	0.8000	4693.2645	<input checked="" type="checkbox"/>	3	1.0000	6026.5807

BLANCO POTASIO MK-2

POTASIO MK-2 0.1 ppm

	Concentración	Intensidad		Concentración	Intensidad		
Media:	0.0000 !	464.1898 !		0.1000 !	4402.5212 !		
SD:	N/C	9.4202		N/C	14.5895		
%RSD:	N/C	2.03		N/C	0.33		
Señal de fondo:	N/C	14166.9548		N/C	13974.0485		
<input checked="" type="checkbox"/>	Réplica	Concentración	Intensidad	<input checked="" type="checkbox"/>	Réplica	Concentración	Intensidad
<input checked="" type="checkbox"/>	1	0.0000	455.8026	<input checked="" type="checkbox"/>	1	0.1000	4385.8242
<input checked="" type="checkbox"/>	2	0.0000	474.3818	<input checked="" type="checkbox"/>	2	0.1000	4412.8089
<input checked="" type="checkbox"/>	3	0.0000	462.3850	<input checked="" type="checkbox"/>	3	0.1000	4408.9304

POTASIO MK-2 0.2 ppm

POTASIO MK-2 0.5 ppm

	Concentración	Intensidad		Concentración	Intensidad						
Media:	0.2000 !	6835.2854 !		Media:	0.5000 !	20100.9065 !					
SD:	N/C	65.4902		SD:	N/C	44.9642					
%RSD:	N/C	0.96		%RSD:	N/C	0.22					
Señal de fondo:	N/C	14123.7087		Señal de fondo:	N/C	14289.9705					
<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	Réplica	Concentración	Intensidad		<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	Réplica	Concentración	Intensidad	
<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	1	0.2000	6836.7627		<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	1	0.5000	20099.5143	
<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	2	0.2000	6900.0244		<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	2	0.5000	20056.6545	
<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	3	0.2000	6769.0691		<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	3	0.5000	20146.5507	
POTASIO MK-2 0.8 ppm						POTASIO MK-2 1.0 ppm					
	Concentración	Intensidad		Concentración	Intensidad						
Media:	0.8000 !	30256.5380 !		Media:	1.0000 !	40191.9743 !					
SD:	N/C	24.9424		SD:	N/C	166.8859					
%RSD:	N/C	0.08		%RSD:	N/C	0.42					
Señal de fondo:	N/C	14457.4304		Señal de fondo:	N/C	14515.7503					
<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	Réplica	Concentración	Intensidad		<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	Réplica	Concentración	Intensidad	
<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	1	0.8000	30249.8417		<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	1	1.0000	40181.2400	
<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	2	0.8000	30235.6274		<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	2	1.0000	40030.7146	
<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	3	0.8000	30284.1450		<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	3	1.0000	40363.9683	

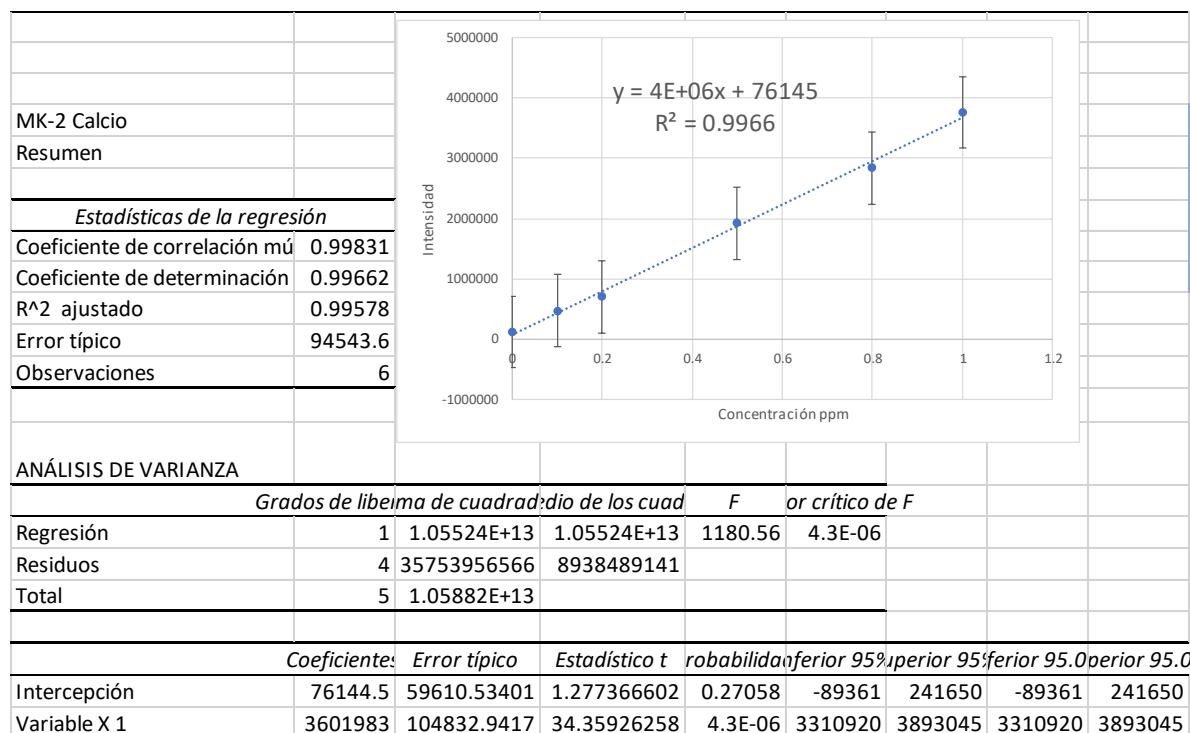
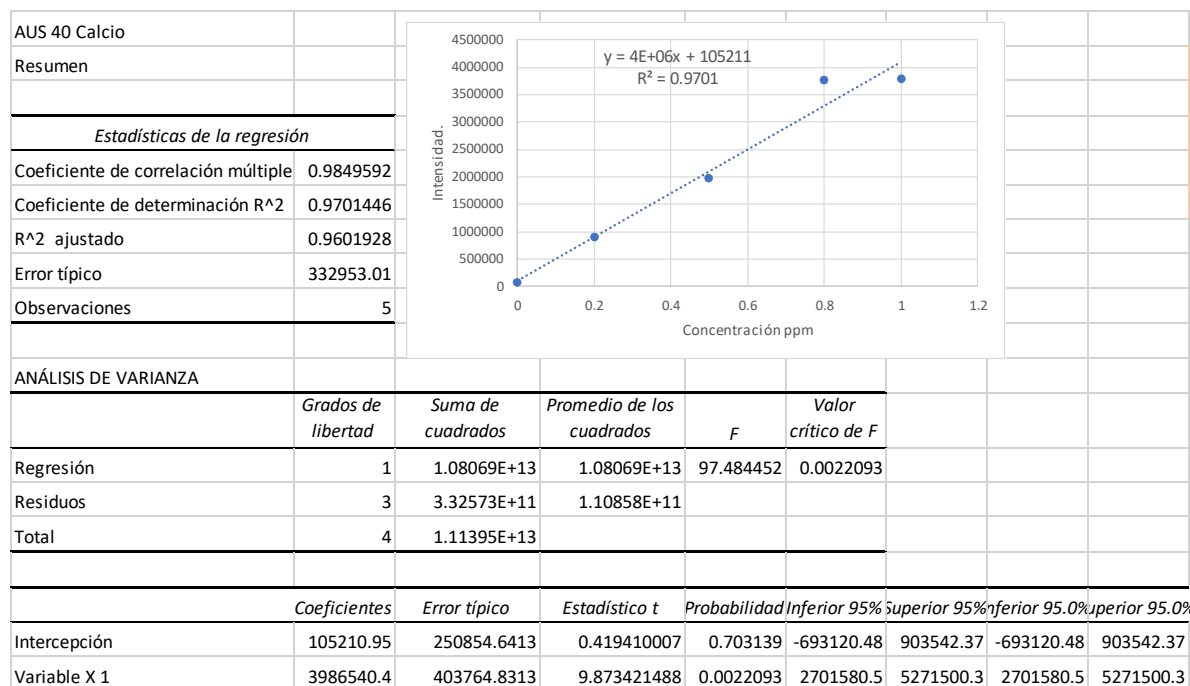
BLANCO MAGNESIO MK-2						MAGNESIO MK-2 0.1 ppm					
	Concentración	Intensidad		Concentración	Intensidad						
Media:	0.0000 !	541.0705 !		Media:	0.1000 !	18799.0533 !					
SD:	N/C	7.8638		SD:	N/C	13.7618					
%RSD:	N/C	1.45		%RSD:	N/C	0.07					
Señal de fondo:	N/C	287.3668		Señal de fondo:	N/C	428.5643					
<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	Réplica	Concentración	Intensidad		<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	Réplica	Concentración	Intensidad	
<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	1	0.0000	543.4028		<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	1	0.1000	18801.2772	
<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	2	0.0000	547.5044		<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	2	0.1000	18811.5676	
<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	3	0.0000	532.3044		<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	3	0.1000	18784.3149	
MAGNESIO MK-2 0.2 ppm						MAGNESIO MK-2 0.5 ppm					

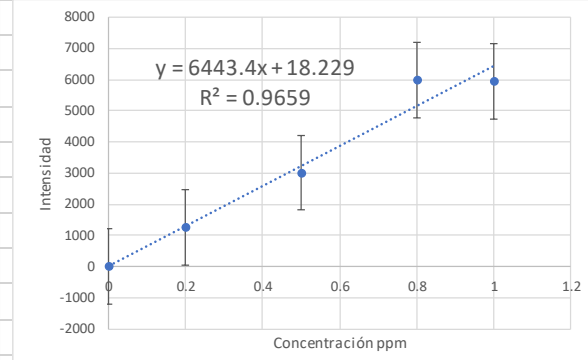
<table> <thead> <tr> <th></th> <th>Concentración</th> <th>Intensidad</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Media:</td> <td>0.2000 !</td> <td>30818.2771 !</td> </tr> <tr> <td>SD:</td> <td>N/C</td> <td>110.6787</td> </tr> <tr> <td>%RSD:</td> <td>N/C</td> <td>0.36</td> </tr> <tr> <td>Señal de fondo:</td> <td>N/C</td> <td>529.3708</td> </tr> </tbody> </table> <table border="1"> <thead> <tr> <th><input type="checkbox"/></th> <th><input checked="" type="checkbox"/></th> <th>Réplica</th> <th>Concentración</th> <th>Intensidad</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td><input type="checkbox"/></td> <td><input checked="" type="checkbox"/></td> <td>1</td> <td>0.2000</td> <td>30768.2590</td> </tr> <tr> <td><input type="checkbox"/></td> <td><input checked="" type="checkbox"/></td> <td>2</td> <td>0.2000</td> <td>30945.1362</td> </tr> <tr> <td><input type="checkbox"/></td> <td><input checked="" type="checkbox"/></td> <td>3</td> <td>0.2000</td> <td>30741.4362</td> </tr> </tbody> </table>		Concentración	Intensidad	Media:	0.2000 !	30818.2771 !	SD:	N/C	110.6787	%RSD:	N/C	0.36	Señal de fondo:	N/C	529.3708	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	Réplica	Concentración	Intensidad	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	1	0.2000	30768.2590	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	2	0.2000	30945.1362	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	3	0.2000	30741.4362	<table> <thead> <tr> <th></th> <th>Concentración</th> <th>Intensidad</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Media:</td> <td>0.5000 !</td> <td>89373.9925 !</td> </tr> <tr> <td>SD:</td> <td>N/C</td> <td>271.7199</td> </tr> <tr> <td>%RSD:</td> <td>N/C</td> <td>0.30</td> </tr> <tr> <td>Señal de fondo:</td> <td>N/C</td> <td>980.6707</td> </tr> </tbody> </table> <table border="1"> <thead> <tr> <th><input type="checkbox"/></th> <th><input checked="" type="checkbox"/></th> <th>Réplica</th> <th>Concentración</th> <th>Intensidad</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td><input type="checkbox"/></td> <td><input checked="" type="checkbox"/></td> <td>1</td> <td>0.5000</td> <td>89298.3364</td> </tr> <tr> <td><input type="checkbox"/></td> <td><input checked="" type="checkbox"/></td> <td>2</td> <td>0.5000</td> <td>89148.1185</td> </tr> <tr> <td><input type="checkbox"/></td> <td><input checked="" type="checkbox"/></td> <td>3</td> <td>0.5000</td> <td>89675.5227</td> </tr> </tbody> </table>		Concentración	Intensidad	Media:	0.5000 !	89373.9925 !	SD:	N/C	271.7199	%RSD:	N/C	0.30	Señal de fondo:	N/C	980.6707	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	Réplica	Concentración	Intensidad	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	1	0.5000	89298.3364	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	2	0.5000	89148.1185	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	3	0.5000	89675.5227
	Concentración	Intensidad																																																																					
Media:	0.2000 !	30818.2771 !																																																																					
SD:	N/C	110.6787																																																																					
%RSD:	N/C	0.36																																																																					
Señal de fondo:	N/C	529.3708																																																																					
<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	Réplica	Concentración	Intensidad																																																																			
<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	1	0.2000	30768.2590																																																																			
<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	2	0.2000	30945.1362																																																																			
<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	3	0.2000	30741.4362																																																																			
	Concentración	Intensidad																																																																					
Media:	0.5000 !	89373.9925 !																																																																					
SD:	N/C	271.7199																																																																					
%RSD:	N/C	0.30																																																																					
Señal de fondo:	N/C	980.6707																																																																					
<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	Réplica	Concentración	Intensidad																																																																			
<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	1	0.5000	89298.3364																																																																			
<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	2	0.5000	89148.1185																																																																			
<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	3	0.5000	89675.5227																																																																			
MAGNESIO MK-2 0.8 ppm	MAGNESIO MK-2 1.0 ppm																																																																						
<table> <thead> <tr> <th></th> <th>Concentración</th> <th>Intensidad</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Media:</td> <td>0.8000 !</td> <td>135652.4428 !</td> </tr> <tr> <td>SD:</td> <td>N/C</td> <td>204.4858</td> </tr> <tr> <td>%RSD:</td> <td>N/C</td> <td>0.15</td> </tr> <tr> <td>Señal de fondo:</td> <td>N/C</td> <td>1357.3132</td> </tr> </tbody> </table> <table border="1"> <thead> <tr> <th><input type="checkbox"/></th> <th><input checked="" type="checkbox"/></th> <th>Réplica</th> <th>Concentración</th> <th>Intensidad</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td><input type="checkbox"/></td> <td><input checked="" type="checkbox"/></td> <td>1</td> <td>0.8000</td> <td>135710.3972</td> </tr> <tr> <td><input type="checkbox"/></td> <td><input checked="" type="checkbox"/></td> <td>2</td> <td>0.8000</td> <td>135425.2349</td> </tr> <tr> <td><input type="checkbox"/></td> <td><input checked="" type="checkbox"/></td> <td>3</td> <td>0.8000</td> <td>135821.6963</td> </tr> </tbody> </table>		Concentración	Intensidad	Media:	0.8000 !	135652.4428 !	SD:	N/C	204.4858	%RSD:	N/C	0.15	Señal de fondo:	N/C	1357.3132	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	Réplica	Concentración	Intensidad	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	1	0.8000	135710.3972	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	2	0.8000	135425.2349	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	3	0.8000	135821.6963	<table> <thead> <tr> <th></th> <th>Concentración</th> <th>Intensidad</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Media:</td> <td>1.0000 !</td> <td>174610.3064 !</td> </tr> <tr> <td>SD:</td> <td>N/C</td> <td>412.9993</td> </tr> <tr> <td>%RSD:</td> <td>N/C</td> <td>0.24</td> </tr> <tr> <td>Señal de fondo:</td> <td>N/C</td> <td>1671.7530</td> </tr> </tbody> </table> <table border="1"> <thead> <tr> <th><input type="checkbox"/></th> <th><input checked="" type="checkbox"/></th> <th>Réplica</th> <th>Concentración</th> <th>Intensidad</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td><input type="checkbox"/></td> <td><input checked="" type="checkbox"/></td> <td>1</td> <td>1.0000</td> <td>174457.1847</td> </tr> <tr> <td><input type="checkbox"/></td> <td><input checked="" type="checkbox"/></td> <td>2</td> <td>1.0000</td> <td>174295.7359</td> </tr> <tr> <td><input type="checkbox"/></td> <td><input checked="" type="checkbox"/></td> <td>3</td> <td>1.0000</td> <td>175077.9986</td> </tr> </tbody> </table>		Concentración	Intensidad	Media:	1.0000 !	174610.3064 !	SD:	N/C	412.9993	%RSD:	N/C	0.24	Señal de fondo:	N/C	1671.7530	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	Réplica	Concentración	Intensidad	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	1	1.0000	174457.1847	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	2	1.0000	174295.7359	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	3	1.0000	175077.9986
	Concentración	Intensidad																																																																					
Media:	0.8000 !	135652.4428 !																																																																					
SD:	N/C	204.4858																																																																					
%RSD:	N/C	0.15																																																																					
Señal de fondo:	N/C	1357.3132																																																																					
<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	Réplica	Concentración	Intensidad																																																																			
<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	1	0.8000	135710.3972																																																																			
<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	2	0.8000	135425.2349																																																																			
<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	3	0.8000	135821.6963																																																																			
	Concentración	Intensidad																																																																					
Media:	1.0000 !	174610.3064 !																																																																					
SD:	N/C	412.9993																																																																					
%RSD:	N/C	0.24																																																																					
Señal de fondo:	N/C	1671.7530																																																																					
<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	Réplica	Concentración	Intensidad																																																																			
<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	1	1.0000	174457.1847																																																																			
<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	2	1.0000	174295.7359																																																																			
<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	3	1.0000	175077.9986																																																																			
BLANCO SODIO MK-2	0.1 ppm. SODIO MK-2																																																																						
<table> <thead> <tr> <th></th> <th>Concentración</th> <th>Intensidad</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Media:</td> <td>0.0000 !</td> <td>20560.0003 !</td> </tr> <tr> <td>SD:</td> <td>N/C</td> <td>200.4106</td> </tr> <tr> <td>%RSD:</td> <td>N/C</td> <td>0.97</td> </tr> <tr> <td>Señal de fondo:</td> <td>N/C</td> <td>11251.3206</td> </tr> </tbody> </table> <table border="1"> <thead> <tr> <th><input type="checkbox"/></th> <th><input checked="" type="checkbox"/></th> <th>Réplica</th> <th>Concentración</th> <th>Intensidad</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td><input type="checkbox"/></td> <td><input checked="" type="checkbox"/></td> <td>1</td> <td>0.0000</td> <td>20402.2469</td> </tr> <tr> <td><input type="checkbox"/></td> <td><input checked="" type="checkbox"/></td> <td>2</td> <td>0.0000</td> <td>20492.2489</td> </tr> <tr> <td><input type="checkbox"/></td> <td><input checked="" type="checkbox"/></td> <td>3</td> <td>0.0000</td> <td>20785.5052</td> </tr> </tbody> </table>		Concentración	Intensidad	Media:	0.0000 !	20560.0003 !	SD:	N/C	200.4106	%RSD:	N/C	0.97	Señal de fondo:	N/C	11251.3206	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	Réplica	Concentración	Intensidad	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	1	0.0000	20402.2469	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	2	0.0000	20492.2489	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	3	0.0000	20785.5052	<table> <thead> <tr> <th></th> <th>Concentración</th> <th>Intensidad</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Media:</td> <td>0.1000 !</td> <td>31640.5135 !</td> </tr> <tr> <td>SD:</td> <td>N/C</td> <td>71.2707</td> </tr> <tr> <td>%RSD:</td> <td>N/C</td> <td>0.23</td> </tr> <tr> <td>Señal de fondo:</td> <td>N/C</td> <td>11162.5047</td> </tr> </tbody> </table> <table border="1"> <thead> <tr> <th><input type="checkbox"/></th> <th><input checked="" type="checkbox"/></th> <th>Réplica</th> <th>Concentración</th> <th>Intensidad</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td><input type="checkbox"/></td> <td><input checked="" type="checkbox"/></td> <td>1</td> <td>0.1000</td> <td>31628.2857</td> </tr> <tr> <td><input type="checkbox"/></td> <td><input checked="" type="checkbox"/></td> <td>2</td> <td>0.1000</td> <td>31717.1070</td> </tr> <tr> <td><input type="checkbox"/></td> <td><input checked="" type="checkbox"/></td> <td>3</td> <td>0.1000</td> <td>31576.1478</td> </tr> </tbody> </table>		Concentración	Intensidad	Media:	0.1000 !	31640.5135 !	SD:	N/C	71.2707	%RSD:	N/C	0.23	Señal de fondo:	N/C	11162.5047	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	Réplica	Concentración	Intensidad	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	1	0.1000	31628.2857	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	2	0.1000	31717.1070	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	3	0.1000	31576.1478
	Concentración	Intensidad																																																																					
Media:	0.0000 !	20560.0003 !																																																																					
SD:	N/C	200.4106																																																																					
%RSD:	N/C	0.97																																																																					
Señal de fondo:	N/C	11251.3206																																																																					
<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	Réplica	Concentración	Intensidad																																																																			
<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	1	0.0000	20402.2469																																																																			
<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	2	0.0000	20492.2489																																																																			
<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	3	0.0000	20785.5052																																																																			
	Concentración	Intensidad																																																																					
Media:	0.1000 !	31640.5135 !																																																																					
SD:	N/C	71.2707																																																																					
%RSD:	N/C	0.23																																																																					
Señal de fondo:	N/C	11162.5047																																																																					
<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	Réplica	Concentración	Intensidad																																																																			
<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	1	0.1000	31628.2857																																																																			
<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	2	0.1000	31717.1070																																																																			
<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	3	0.1000	31576.1478																																																																			
SODIO MK-2. 0.2 ppm.	SODIO MK-2. 0.5 ppm																																																																						

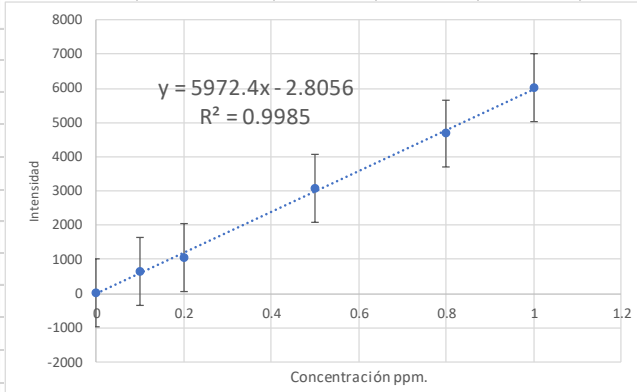
		Concentración	Intensidad			Concentración	Intensidad		
Media:		0.2000 !	37847.9452 !	Media:		0.5000 !	87130.4541 !		
SD:		N/C	165.0389	SD:		N/C	186.7770		
%RSD:		N/C	0.44	%RSD:		N/C	0.21		
Señal de fondo:		N/C	11296.8928	Señal de fondo:		N/C	11816.9771		
	<input checked="" type="checkbox"/>	Réplica	Concentración	Intensidad		<input checked="" type="checkbox"/>	Réplica	Concentración	Intensidad
▶	<input checked="" type="checkbox"/>	1	0.2000	37822.4642	▶	<input checked="" type="checkbox"/>	1	0.5000	87135.0498
	<input checked="" type="checkbox"/>	2	0.2000	38024.2426		<input checked="" type="checkbox"/>	2	0.5000	86941.4217
	<input checked="" type="checkbox"/>	3	0.2000	37697.1288		<input checked="" type="checkbox"/>	3	0.5000	87314.8909
SODIO MK-2. 0.8 ppm				SODIO MK-2. 1.0 ppm					
		Concentración	Intensidad			Concentración	Intensidad		
Media:		0.8000 !	121505.5237 !	Media:		1.0000 !	154380.1319 !		
SD:		N/C	324.7708	SD:		N/C	355.2547		
%RSD:		N/C	0.27	%RSD:		N/C	0.23		
Señal de fondo:		N/C	12274.9617	Señal de fondo:		N/C	12594.2767		
	<input checked="" type="checkbox"/>	Réplica	Concentración	Intensidad		<input checked="" type="checkbox"/>	Réplica	Concentración	Intensidad
▶	<input checked="" type="checkbox"/>	1	0.8000	121471.6942	▶	<input checked="" type="checkbox"/>	1	1.0000	154114.6923
	<input checked="" type="checkbox"/>	2	0.8000	121198.9918		<input checked="" type="checkbox"/>	2	1.0000	154241.9970
	<input checked="" type="checkbox"/>	3	0.8000	121845.8851		<input checked="" type="checkbox"/>	3	1.0000	154783.7064

## Anexo II.

### Análisis estadístico.

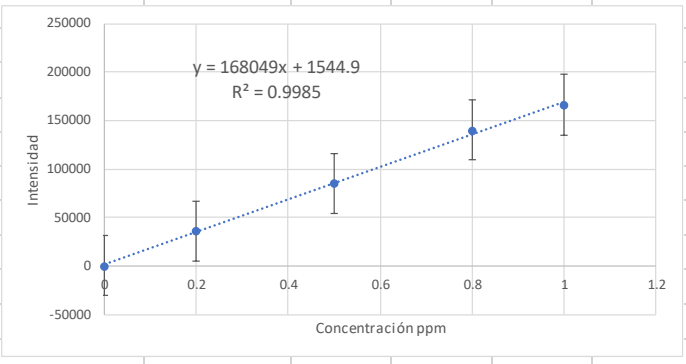


AUS 40 Hierro									
Resumen									
<b>Estadísticas de la regresión</b>									
Coefficiente de correlación	0.9828								
Coefficiente de determinación	0.9659								
R <sup>2</sup> ajustado	0.9545								
Error típico	576.45								
Observaciones	5								
<b>ANÁLISIS DE VARIANZA</b>									
	<i>Grados de</i>	<i>Suma de</i>	<i>Promedio</i>	<i>F</i>	<i>valor</i>				
	<i>de</i>	<i>cuadrados</i>	<i>de los</i>		<i>crítico</i>				
Regresión	1	28231873	28231873	84.959	0.0027				
Residuos	3	996895.26	332298.42						
Total	4	29228768							
		<i>Coefficiente</i>	<i>Error típico</i>	<i>Estadístico t</i>	<i>probabilidad</i>	<i>inferior 95%</i>	<i>superior 95%</i>	<i>inferior 95.0%</i>	<i>superior 95.0%</i>
Intercepción	18.229	434.31351	0.0419724	0.9692	-1364	1400.4	-1364	1400.4	
Variable X 1	6443.4	699.05232	9.2173421	0.0027	4218.7	8668.1	4218.7	8668.1	

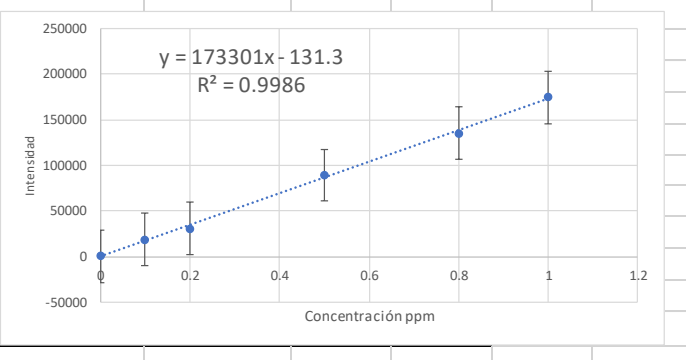
MK-2 Hierro									
Resumen									
<b>Estadísticas de la regresión</b>									
Coefficiente de correlación múltiple	0.99926								
Coefficiente de determinación	0.99852								
R <sup>2</sup> ajustado	0.99814								
Error típico	103.847								
Observaciones	6								
<b>ANÁLISIS DE VARIANZA</b>									
	<i>de</i>	<i>Suma de</i>	<i>los</i>	<i>F</i>	<i>crítico de</i>				
	<i>libertad</i>	<i>cuadrados</i>	<i>cuadrados</i>		<i>F</i>				
Regresión	1	29011016.6	29011016.6	2690.13	8.3E-07				
Residuos	4	43136.9571	10784.2393						
Total	5	29054153.6							
		<i>Coefficiente</i>	<i>Error típico</i>	<i>Estadístico t</i>	<i>probabilidad</i>	<i>inferior 95%</i>	<i>superior 95%</i>	<i>inferior 95.0%</i>	<i>superior 95.0%</i>
Intercepción	-2.8056	65.4765384	-0.0428493	0.96788	-184.6	178.986	-184.6	178.986	
Variable X 1	5972.38	115.14908	51.866473	8.3E-07	5652.67	6292.08	5652.67	6292.08	



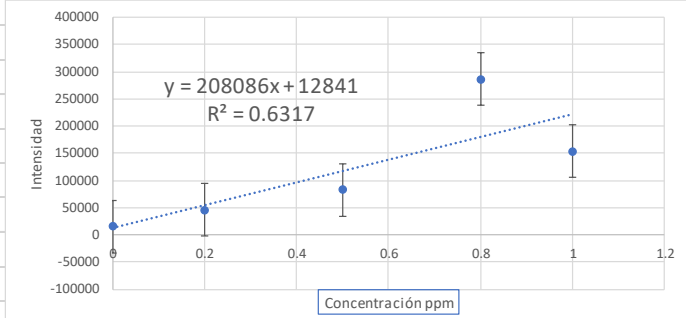
AUS 40 Mg								
Resumen								
<i>Estadísticas de la regresión</i>								
Coefficiente de correlación múltiple	0.99924							
Coefficiente de determinación R <sup>2</sup>	0.99848							
R <sup>2</sup> ajustado	0.99797							
Error típico	3120.87							
Observaciones	5							
ANÁLISIS DE VARIANZA								
	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de los cuadrados	F	Valor crítico de F			
Regresión	1	19203515999	19203515999	1971.65	2.5E-05			
Residuos	3	29219511.1	9739837.033					
Total	4	19232735510						
	Coefficientes	Error típico	Estadístico t	Probabilidad	Inferior 95%	Superior 95%	Inferior 95.0%	Superior 95.0%
Intercepción	1544.86	2351.337884	0.657012218	0.55808	-5938.1	9027.86	-5938.1	9027.86
Variable X 1	168049	3784.612233	44.4032267	2.5E-05	156005	180093	156005	180093



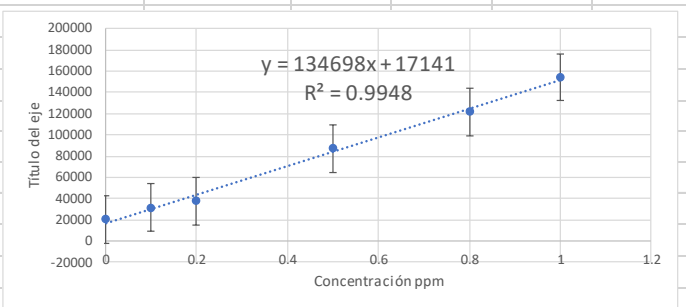
MK-2 Mg								
Resumen								
<i>Estadísticas de la regresión</i>								
Coefficiente de correlación múltiple	0.999280887							
Coefficiente de determinación R <sup>2</sup>	0.998562291							
R <sup>2</sup> ajustado	0.998202864							
Error típico	2965.197238							
Observaciones	6							
ANÁLISIS DE VARIANZA								
	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de los cuadrados	F	Valor crítico de F			
Regresión	1	24427070281	24427070281	2778.204486	7.75499E-07			
Residuos	4	35169578.63	8792394.659					
Total	5	24462239859						
	Coefficientes	Error típico	Estadístico t	Probabilidad	Inferior 95%	Superior 95%	Inferior 95.0%	Superior 95.0%
Intercepción	-131.301086	1869.582098	-0.070230179	0.94738142	-5322.09315	5059.490979	-5322.09315	5059.490979
Variable X 1	173301.1342	3287.905306	52.70867562	7.75499E-07	164172.4457	182429.8228	164172.4457	182429.8228



AUS 40 Na							
Resumen							
<i>Estadísticas de la regresión</i>							
Coefficiente de correlación múltiple	0.79478						
Coefficiente de determinación R <sup>2</sup>	0.63167						
R <sup>2</sup> ajustado	0.5089						
Error típico	75649.8						
Observaciones	5						
ANÁLISIS DE VARIANZA							
	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de los cuadrados	F	Valor crítico de F		
Regresión	1	29443791791	29443791791	5.14492	0.1081		
Residuos	3	17168663747	5722887916				
Total	4	46612455538					
	Coefficiente:	Error típico	Estadístico t	Probabilidad inferior 95%	Probabilidad superior 95%	Probabilidad inferior 95.0%	Probabilidad superior 95.0%
Intercepción	12840.7	56996.32	0.225290834	0.83623	-168547	194228	-168547 194228
Variable X 1	208086	91738.82297	2.268241274	0.1081	-83868	500040	-83868 500040



MK-2 Na							
Resumen							
<i>Estadísticas de la regresión</i>							
Coefficiente de correlación múltiple	0.99742						
Coefficiente de determinación R <sup>2</sup>	0.99484						
R <sup>2</sup> ajustado	0.99355						
Error típico	4375.16						
Observaciones	6						
ANÁLISIS DE VARIANZA							
	de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de los cuadrados	F	Valor crítico de F		
Regresión	1	14756718473	14756718473	770.908	1E-05		
Residuos	4	76567946.7	19141986.67				
Total	5	14833286419					
	Coefficiente:	Error típico	Estadístico t	Probabilidad inferior 95%	Probabilidad superior 95%	Probabilidad inferior 95.0%	Probabilidad superior 95.0%
Intercepción	17141.2	2758.572858	6.213792228	0.00341	9482.17	24800.2	9482.17 24800.2
Variable X 1	134698	4851.312144	27.7652374	1E-05	121228	148167	121228 148167



## Bibliografía.

[1] Urea Zhu, X., Zhou, X., Jing, Y. et al. Síntesis electroquímica de urea sobre MBenes. *Nat Commun* 12, 4080 (2021). <https://doi.org/10.1038/s41467-021-24400-5>

[2] S. Eakle et al., Investigation of urea derived deposits composition in SCR systems and their potential effect on overall PM emissions, *SAE Technical Paper*, (2016).

[3] TFTEI. Reduction of NOx emissions. Abril 2016 [en línea]. [Consulta: 20 junio 2017]. Disponible en: <<http://tftci.citepa.org/en/industrial-sources/reduction-of-nox-emissions>>

[4] K. Varatharajan, M. Cheralathan, Effect of aromatic amine antioxidants on NOx emissions from a soybean biodiesel powered DI diesel engine, *Fuel Processing Technology*, Volume 106, 2013, Pages 526-532, ISSN 0378-3820, <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.09.023>.  
(<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382012003396>)

[4] Albán, Carlos Alfredo Pérez, García, Alexis Cordovés, & Benalcázar, Jorge Román Terán. (2016). Diseño e implementación de un sistema de control para mejorar la calidad de los gases de combustión de una caldera pirotubular de 5 BHP. *Enfoque UTE*, 7(2), 55-68. <https://doi.org/10.29019/enfoqueute.v7n2.95>

[5] Navarro-Espinoza, Sofía, Meza-Figueroa, Diana, Pedroza-Montero, Martín, & Soto-Puebla, Diego. (2022). Catalizadores de tres vías: historia, funcionamiento y ventajas ambientales. *Epistemus* (Sonora), 16(33), 99-105. Epub 19 de mayo de 2023. <https://doi.org/10.36790/epistemus.v16i33.240>

[6] Grander, P.; Parvulescu, V. I. "Past and Present in DeNOx Catalysis". 1ª Ed. Amsterdam: Elsevier, 2007. ISBN 978-0-444-53058-5.

[7] Moreno González, M. Caracterización de Catalizadores de Cobre utilizados en la reacción de Reducción Catalítica Selectiva de Óxidos de Nitrógeno utilizando técnicas de resonancia magnética. Proyecto final de Máster. Universidad Politécnica de Valencia. Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC). Septiembre 2011 [en línea]. [Consulta: 22 marzo 2024]. Disponible en: <<https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/15450/Proyecto%20Final%20de%20Master%20de%20Marta%20Moreno.pdf?sequence=1>>

[8] Cuesta-Mosquera, Andrea Patricia, González-Duque, Carlos Mario, Velasco-García, Mauricio, & Aristizábal, Beatriz Helena. (2018). DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE CONCENTRACIONES DE SO<sub>2</sub>, NO<sub>X</sub> Y O<sub>3</sub> EN EL AIRE AMBIENTE DE MANIZALES. *Revista internacional de contaminación ambiental*, 34(3), 489-504. <https://doi.org/10.20937/rica.2018.34.03.11>

[9] NORMA Oficial Mexicana NOM-023-SSA1-2021, Salud ambiental. Criterio para evaluar la calidad del aire ambiente, con respecto al dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>). Valores normados para la concentración de dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>) en el aire ambiente, como medida de protección a la salud de la población. [DOF - Diario Oficial de la Federación](#)

[10] Organización Marítima Internacional, 20 mayo 2024, [Convenio internacional para prevenir la contaminación por los buques \(MARPOL\)](#)  
[Convenio internacional para prevenir la contaminación por los buques \(MARPOL\) \(imo.org\)](#)

[11] NORMA Oficial Mexicana NOM-041-SEMARNAT-2015, Que establece los límites máximos permisibles de emisión de gases contaminantes provenientes del escape de los vehículos automotores en circulación que usan gasolina como combustible <https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/133505/5.->  
NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-041-SEMARNAT-2015.

[12] Fanego Hernández, S., & Carabeo Pérez, V. (2017). Empleo de técnicas de alta precisión en la industria azucarera para el análisis de mieles finales. *Instituto Cubano de Investigaciones de los Derivados de la Caña de Azúcar (ICIDCA)*, 51(3), 50-57. Recuperado el 23 de Septiembre de 2020, de <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=223158039008>

[13] María Elena Jiménez, Plasma acoplado inductivamente en espectroscopia de emisión óptica (ICP-OES), DOI: 10.26820/recimundo/4.(4).octubre.2020.4-12  
URL:<http://recimundo.com/index.php/es/article/view/876>, EDITORIAL: Saberes del Conocimiento, RECIMUNDO, ISSN: 2588-073X

[14] Agilent, ICP-OES, 25 diciembre 2023, Instrumentos 5110 ICP-OES, [Agilent 5110 ICP-OES | Agilent](#)

[15] Hoja de seguridad del HNO<sub>3</sub>, 15 enero 2024, ROTH, [Ficha de Datos de Seguridad: Ácido nítrico \(carloth.com\)](#)

[16] Hoja de seguridad de la Urea, 14 enero 2024, Química Suastes, [Microsoft Word - UREA HDS-2650 \(reactivosmeyer.com.mx\)](#).

[17] NMX-CC-9000-IMNC-2001 Sistemas de gestión de la calidad – Principios y vocabulario, 16 febrero 2024, [NORMA INTERNACIONAL \(www.gob.mx\)](#)

[18] NMX-CC-001-1995-IMNC, equivalente a la ISO 8402:1994, Diciembre 2023, [DOF - Diario Oficial de la Federación](#)

[19] *The Fitness for Purpose of Analytical Methods. A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics. EURACHEM Guide, 1998. Disponible en <http://www.eurachem.ul.pt/>.* [6] NMX-CC-10012-IMNC-2004. Sistema de gestión

[20] *Métodos analíticos adecuados a su propósito. Centro Nacional de Metrología, Microsoft Word - Eurachem Guía de Validación CNM-MRD-030 2da Ed rev (grupocc-lab.com.mx)*

[21, 24] APHA, AWWA, WOCF. *Métodos Normalizados para el análisis de aguas potables y residuales, Ediciones Díaz de Santos. España, 1992*

[22] DAY, R,A y Underwod, A.L, *Química Analítica Cuantitativa. Prentice Hall Hispanoamericana S.A. Méjico. 1989*

[23, 25] QUATROCCHI. OSCAR ALBERTO y otros, *Introducción la al HPLC. Aplicación y Práctica. Artes Gráficas Farro. S.A . Buenos Aires, Argentina. 1992*

[26] ICH Guidance Q2(R1) – Validation of Analytical Procedures: Text and Methodology, ICH, 2005. [www.ich.org](http://www.ich.org)

[27] *VALIDACIÓN DE MÉTODOS DE ENSAYO EN LABORATORIOS CLÍNICOS, Servicio de Acreditación Ecuatoriano, 2018.*

## Referencia de Imágenes

Figura 1, 1 de mayo de 2008, Estructura de la Urea, [Urea - Wikipedia, la enciclopedia libre](#)

Figura 2,3 02 July 2021, Reacción de mecanismo, Zhu, X., Zhou, X., Jing, Y. et al. Síntesis electroquímica de urea en MBenes. *Nat Commun* 12, 4080 (2021). <https://doi.org/10.1038/s41467-021-24400-5> <https://www.nature.com/articles/s41467-021-24400-5#Fig>

Figura 4, 5, TFTEI. Reduction of NOx emissions. Abril 2016 [en línea]. [Consulta: 20 junio 2017]. Disponible en: <<http://tftci.citepa.org/en/industrial-sources/reduction-of-nox-emissions>>

Figura 6, MOTORES, ¿Qué es la sonda Lambda? Tipos y problemas más comunes [¿Qué es la sonda Lambda? Tipos y problemas más comunes \(motor.es\)](#)

Figura 7. Electromecánica, 3 de febrero de 2012, [Electromecánica \(mecanicapena.blogspot.com\)](#)

Figura 8. Hardware Central, Regulación con dos sondas lambda, 25 de septiembre 2020, [MecAut - Como funciona a Sonda Lambda \(hardwarecentral.net\)](#)

Figura 9, 10. Navarro-Espinoza, Sofía, Meza-Figueroa, Diana, Pedroza-Montero, Martín, & Soto-Puebla, Diego. (2022). Catalizadores de tres vías: historia, funcionamiento y ventajas ambientales. *Epistemus* (Sonora), 16(33), 99-105. Epub 19 de mayo de 2023. <https://doi.org/10.36790/epistemus.v16i33.240>

Figura 10. Diagrama esquemático del recorrido de gases en el sistema de escape. Navarro-Espinoza, Sofía, Meza-Figueroa, Diana, Pedroza-Montero, Martín, & Soto-Puebla, Diego. (2022). Catalizadores de tres vías: historia, funcionamiento y ventajas ambientales. *Epistemus* (Sonora), 16(33), 99-105. Epub 19 de mayo de 2023. <https://doi.org/10.36790/epistemus.v16i33.240>

Figura 11. Esquema del sistema de SCR, [SCR+esquema.jpg \(750x482\) \(googleusercontent.com\)](#)

Figura 12. Reacciones del sistema SCR, "Reacciones químicas que ocurren en el proceso", [Filtros Antipartículas \(DPF\) y Catalizadores de Reducción Selectiva \(SCR\) ~ EL ÁRBOL DE LEVAS \(levasybalancines.blogspot.com\)](#)

Figura 13. Instrumento ICP-OES 5110 ICP-OES, Agilent,  
[Agilent 5110 ICP-OES | Agilent](#)

Figura 14. Imagen de la antorcha del ICP, The Interdepartmental Equipment Facility  
[The Interdepartmental Equipment Facility \(huji.ac.il\)](#)

Bibliografía de Tablas.

Tabla 1. Emisiones de CO, NOX y HC provenientes de un automóvil sin y con catalizador de tres vías. [Catalizadores de tres vías: historia, funcionamiento y ventajas ambientales \(scielo.org.mx\)](#)

TABLA 2.- Límites Máximos Permisibles de Emisión del Método Dinámico  
NORMA Oficial Mexicana NOM-041-SEMARNAT-2015, Que establece los límites máximos permisibles de emisión de gases contaminantes provenientes del escape de los vehículos automotores en circulación que usan gasolina como combustible  
<https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/133505/5.->  
[NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-041-SEMARNAT-2015.](#)

Tabla 3.- Límites permisibles en el agua potable.  
[NORMA Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-2021, Agua para uso y consumo humano \(segob.gob.mx\)](#)

Tabla 4. Tabla de límite permisible de metales en el agua.  
Renato, Baque-Mite, Calidad del agua destinada al consumo humano en un cantón de Ecuador, 20, Septiembre 2016, Revista Ciencia UNEMI. [Redalyc.Calidad del agua destinada al consumo humano en un cantón de Ecuador](#)

Tabla 5. Hoja de seguridad del HNO<sub>3</sub> [Ficha de Datos de Seguridad: Ácido nítrico \(carloth.com\)](#)

Tabla 6. Etiqueta de parámetros de la urea automotriz.  
[AUS 40 o AdBlue® para el transporte naval - Fillblue - Fabricantes especializados en AdBlue® desde 2006](#)