

35
207

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



PROPIEDADES SUPERFICIALES DE LUBRICANTES PARA EL ESTIRADO DE ALAMBRE DE COBRE

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
Q U I M I C O
P R E S E N T A
JOSE ANTONIO RIVERA VAZQUEZ

MEXICO, D. F.

1994

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

AGRADECIMIENTOS

A MIS PADRES.

María del Pilar e Isidro.

Por su amor, confianza
y sacrificios para darme una
educación y una profesión.

A MIS HERMANAS .

Lolita y Yola

Por su apoyo y el cariño
que nos une.

A GABY.

Por estar siempre conmigo.

A JORGE Y SILVERIO.

Por la amistad que me brindan.

A JESUS GRACIA FADRIQUE.

Por su asesoria y ayuda para la
realización de este trabajo.

A LUIS MIGUEL TREJO.

Por su confianza y apoyo.

A MIS FAMILIARES.

Por su aprecio y
apoyo incondicional.

A MIS AMIGOS.

Por su amistad y
confianza brindada.

Con fecha 30 de noviembre de 1987 celebraron un convenio de colaboración tecnológica, por una parte la Universidad Nacional Autónoma de México, en lo sucesivo UNAM representada por su Coordinador de la Investigación Científica, Dr. José Sarukhán Kermes, y por la otra parte el Sector Electromanufacturas del Grupo CONDUMEX representado por su Director, C.P. Luis G. Carcoba García.

El objeto de dicho convenio es desarrollar un programa conjunto de actividades de investigación, consultorias, cursos, seminarios, apoyo técnico y desarrollo profesional, orientado a la solución de problemas tecnológicos de las empresas de CONDUMEX.

Derivado de este convenio, se estableció un contrato de asistencia técnica en el área de emulsiones lubricantes que celebran por una parte la UNAM, representada por su Secretario General, Dr. José Narro Robles, con la asistencia del Dr. Francisco Barnes de Castro, Director de la Facultad de Química y por otra parte el Sector de electromanufacturas del Grupo CONDUMEX.

La responsabilidad del contrato fué asignada a Jesus Gracia Fadrique por parte de la Facultad de Química de la UNAM y la supervisión del proyecto, a los Ings. Antonio Sierra Gutiérrez y Belisario Sánchez Vázquez por parte del Centro de Investigación y Desarrollo de CONDUMEX.

AL CENTRO DE INVESTIGACION Y DESARROLLO CONDUMEX,
PATROCINADOR Y DISEÑADOR DE ESTE PROYECTO.

Agradecemos el apoyo brindado al proyecto "Emulsiones Lubricantes", gracias al cual fué posible desarrollar el presente trabajo de tesis. En especial a los Ingenieros Antonio Sierra y Belisario Sánchez, por su interés y soporte técnico en el desempeño de esta investigación.



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

JURADO ASIGNADO SEGUN EL TEMA.

PRESIDENTE: Prof. TERESA UNDA CARBOT.
VOCAL: Prof. JESUS GRACIA FADRIQUE.
SECRETARIO: Prof. CARLOS MAURICIO CASTRO ACUÑA.
1er SUPLENTE: Prof. ALMA ROSA GARCIA CHARRETON.
2do SUPLENTE: Prof. LUIS MIGUEL TREJO CANDELAS.

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA.

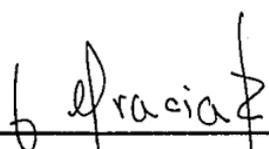
LABORATORIO DE TERMOFISICA

DEPARTAMENTO DE FISICA Y QUIMICA TEORICA

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

FACULTAD DE QUIMICA.U.N.A.M.

ASESOR DEL TEMA:



Dr. JESUS GRACIA FADRIQUE

SUSTENTANTE:



JOSE ANTONIO RIVERA VAZQUEZ

INDICE

	Página
INTRODUCCION	1
CAPITULO 1	
TERMODINAMICA DE SUPERFICIES	
1.1 Introducción	3
1.2 Tensión superficial de un líquido puro	3
1.3 Tensión superficial de soluciones acuosas	8
1.4 Ecuación de adsorción de Gibbs	10
1.5 Fenomenos de superficies curvas	
Ecuación de Young-Laplace	13
CAPITULO 2	
LUBRICANTES	
2.1 Introducción	16
2.2 Propiedades	18
2.3 Aceites y grasas	18
2.3.1 Características	19
2.3.2 Densidad	19
2.3.3 Viscosidad	20
2.3.4 Puntos de enturbiamiento y fluidez	23
2.4 Emulsiones lubricantes	26
2.4.1 Características	26
2.4.2 Tamaño de partícula	26
2.4.3 Estabilidad frente a electrolitos	30

CAPITULO 3

TENSION SUPERFICIAL, DETERMINACION EXPERIMENTAL

3.1 Introducción	33
3.2 Determinacion de tensión superficial	35
3.2.1 Método del anillo	35
3.2.1.1 Fundamento	36
3.2.1.2 Procedimiento experimental	36
3.2.1.3 Corrección de los resultados	36
3.3 Tensión superficial de aceites lubricantes	39
3.4 Tensión superficial de emulsiones lubricantes	40
3.5 Determinación de concentración de saturación	41

CAPITULO 4

DISCUSION DE LOS RESULTADOS

4.1 Viscosidad	45
4.2 Densidad	45
4.3 Punto de enturbiamiento	46
4.4 Punto de fluidez	46
4.5 Estabilidad frente a electrólitos	46
4.6 Tamaño de partícula	47
4.7 Tensión superficial de aceites y emulsiones	47
4.8 Composición de saturación	48
CONCLUSIONES	49
APENDICE I (Gráficas)	51
BIBLIOGRAFIA	66

INTRODUCCION

En la industria el empleo de los lubricantes aplicados al trabajo de los metales ha mejorado gradualmente, lo cual ha incrementado los trabajos e investigaciones experimentales con el objetivo de fundamentar los conocimientos sobre el funcionamiento de los lubricantes en los procesos industriales. En el proceso de estirado de alambre de cobre los lubricantes desempeñan principalmente dos funciones: Lubricar y disipar calor. Estos reducen la fricción dado-metal, mejoran el acabado superficial y disipan el calor generado durante el proceso. Desde el punto de vista superficial la lubricación se realiza entre la superficie metálica y el lubricante.

Es por esto que el presente trabajo es una investigación experimental con enfoque hacia las propiedades superficiales con el fin de entender el comportamiento de los lubricantes.

En el capítulo I se presentan los fundamentos termodinámicos necesarios para aprovechar la investigación experimental de este trabajo.

El capítulo II está dedicado a la revisión y determinación de propiedades fisicoquímicas de los lubricantes: a) Aceites concentrados: densidad, viscosidad, punto de enturbiamiento (cloud point) y punto de fluidez (pour point); b) Emulsiones: tamaño de partícula y estabilidad frente a electrólitos.

En el capítulo III se presentan los resultados experimentales de la propiedad más relevante de este trabajo, la tensión superficial, la medición de este parámetro a emulsiones lubricantes (preparadas a partir de los aceites concentrados) en un amplio intervalo de concentraciones y su análisis proporciona información acerca del tensoactivo o tensoactivos presentes en el lubricante como la concentración de saturación.

El capítulo IV está dedicado a la comparación y discusión de los resultados obtenidos en las determinaciones experimentales y su tratamiento con lo cual se intenta dar un criterio de propiedades superficiales para proponer parámetros accesibles y reproducibles en la industria que permitan elegir el lubricante con las mejores características a fin de ser utilizado en el proceso de estirado. Al final se presentan las conclusiones del presente trabajo.

En el desarrollo experimental se utilizaron muestras comerciales de lubricantes debido a que el objetivo del trabajo está enfocado a proporcionar información a nivel industrial.

CAPITULO 1

TERMODINAMICA DE SUPERFICIES

1.1 INTRODUCCION

En este capítulo se presenta el concepto termodinámico de tensión superficial en función de energía interna (U) energía de Gibbs (G) y de Helmholtz (A). De importancia en líquidos y soluciones (emulsiones) que presentan fenómenos de superficie debido a movimientos dinámicos de las partículas del seno del líquido a la superficie.

1.2 TENSION SUPERFICIAL DE UN LIQUIDO PURO.

Una gota de un líquido que cae en el vacío, toma una forma esférica, ya que sólo experimenta fuerzas entre sus moléculas, y en consecuencia, la tendencia a contraerse para reducir al mínimo su área superficial (relación superficie/volumen), de aquí la tendencia de los líquidos a reducir su superficie. Así en el seno de un líquido en equilibrio con su vapor existen interacciones moleculares (fuerzas de atracción de van der Waals) que son lo suficientemente grandes para conservar todas las moléculas del líquido excepto un pequeño número de ellas, que tienden a trasladarse al estado vapor, tendiendo a equilibrarse en todo el líquido. En tanto las moléculas de la zona superficial al no estar completamente rodeadas por otras moléculas del líquido, están expuestas a una atracción desequilibrada teniendo un claro efecto de una fuerza de atracción dirigida

hacia el seno del líquido, normal a la superficie, figura 1.1.

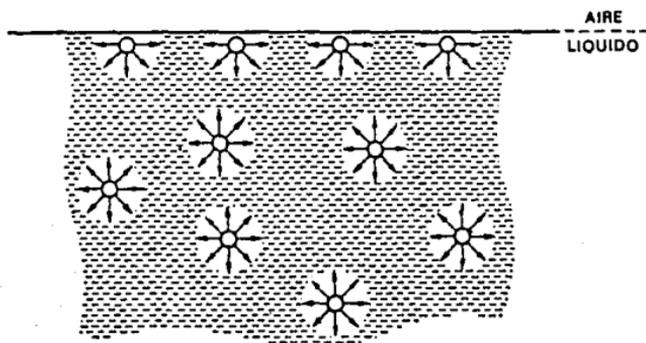


Fig.1.1 Fuerzas que actúan sobre la superficie y en el interior de un líquido.

Por lo tanto la energía libre en la superficie es mayor que la de una molécula en el interior. La definición termodinámica de tensión superficial, en función de la energía libre de Gibbs (G) para un sistema termodinámico, de un componente y considerando la zona superficial es función de la presión (P), la temperatura (T) y el área superficial (A) $G = G(P, T, A)$. De la primera ley de la termodinámica donde (S) es entropía y (V) el volumen.

$$dG = -SdT + VdP + \sigma dA \quad (1.1)$$

$$\text{a } P, T = \text{cte. } dG = \sigma dA \quad (1.2)$$

Así la condición natural $dG < 0$, implica $dA < 0$, lo que significa que las superficies tienden naturalmente a contraerse, de aquí se deduce la tensión superficial σ como el cambio de la energía libre superficial por cambio en el área superficial a T y P constantes.

$$\sigma = \left(\frac{dG}{dA} \right)_{T,P} \quad (1.3)$$

Es decir para llevar una molécula del interior a la superficie del líquido debe suministrarse energía, en otras palabras, para incrementar el área superficial del líquido se debe realizar un trabajo.

Definición física de tensión superficial. Imaginemos una pequeña armadura de alambre con una película de líquido, figura 1.2

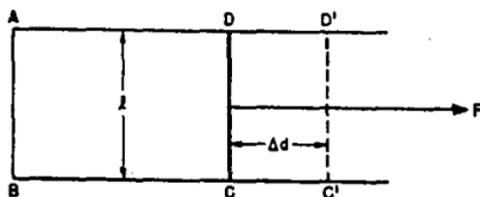


Fig.1.2 Definición física de tensión superficial

uno de cuyos extremos es móvil, se le aplica una fuerza (F), perpendicular al lado móvil, el área superficial de una

película de líquido contenido en la armadura, será $4 = 2\ell d$ el lado móvil se mueve en una distancia Δd , a una nueva posición por medio de una fuerza (F), el trabajo (W) realizado en el líquido

$$W = F \Delta d \quad (1.4)$$

la fuerza F es equilibrada por una fuerza en sentido contrario que actúa a lo largo de la longitud (ℓ), si definimos tensión superficial σ como la fuerza en dinas por centímetro que actúa a lo largo de esta longitud, entonces la fuerza que se opone a la expansión es $F=2\sigma\ell$ y la ec.(1.4) se reduce a:

$$W = 2\sigma\ell\Delta d = \sigma \Delta S \quad (1.5)$$

donde $\Delta S=2\ell\Delta d$, es el incremento de superficie, por lo cual se puede definir como;

$$\sigma = \frac{F\Delta d}{2\ell\Delta d} = \frac{W}{\Delta S} = \frac{\text{Trabajo}}{\text{Area}} \quad (1.6a)$$

o bien,

$$\sigma = \frac{F}{2\ell} = \frac{\text{fuerza}}{\text{unidad de longitud}} \quad (1.6b)$$

asi, la tensión superficial σ se puede definir como el trabajo en ergios necesarios para producir 1cm^2 de superficie, o bien, la fuerza que actúa sobre unidad de longitud de superficie. De acuerdo a las ecuaciones (1.6a) y (1.6b), las unidades para la tensión superficial son respectivamente J/m^2 , erg/cm^2 , o bien, N/m , dina/cm , esta última es la unidad normalmente usada [1].

La tensión superficial puede ser también expresada en términos de energía interna. Para una solución en equilibrio con su vapor el cambio de energía interna (U) superficial está dado como la suma de calor (Q) y trabajo (W) transferidos en el proceso.

$$dU = dQ + dW \quad (1.7)$$

para procesos reversibles donde se realizan trabajos de expansión

$$dW = -PdV \quad (1.8)$$

de la 2ª ley de la termodinámica

$$dQ = TdS \quad (1.9)$$

sustituyendo las ecuaciones (1.9) y (1.8) en (1.7) se obtiene

$$dU = TdS - PdV \quad (1.10)$$

teniendo en cuenta el cambio de área de la interfase debido al trabajo realizado por el sistema, la ecuación (1.8) se convierte en:

$$dW = -PdV + \sigma dA \quad (1.11)$$

Sustituyendo (1.9) y (1.11) en (1.7), se obtiene la siguiente ecuación:

$$dU = TdS - PdV + \sigma dA \quad (1.12)$$

Para un sistema de n componentes,

$$dU = TdS - PdV + \sigma dA + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.13)$$

con S, V y n_i constantes.

$$dU = \sigma dA \quad (1.14)$$

se obtiene la tensión superficial o interfacial en función de la energía interna.

$$\sigma = \left(\frac{dU}{dA} \right)_{S, V, n_i} \quad (1.15)$$

Así la definición termodinámica de tensión superficial es la variación de energía interna por cambio de área superficial.

La energía libre de Helmholtz (A), se define como.

$$A = U - TS \quad (1.16)$$

diferenciando (1.16) se obtiene.

$$dA = dU - TdS - SdT \quad (1.17)$$

para una superficie de una solución de un líquido con su vapor y con la sustitución de la ecuación (1.13) en (1.17), se obtiene.

$$dA = -SdT - PdV + \sigma dA + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.18)$$

manteniendo constante V, T, n_i , $dA = \sigma dA$, de aquí la tensión superficial podrá ser expresada como:

$$\sigma = \left(\frac{dA}{dA} \right)_{T, V, n} \quad (1.19)$$

1.3 TENSION SUPERFICIAL DE SOLUCIONES ACUOSAS.

No es sorprendente que la presencia de un soluto tuviese un efecto sobre la tensión superficial de una solución, lo

que sí, son los efectos observados. Mc.Bain, Ford y Wilson [2], clasificaron los tres principales tipos de curvas tensión superficial-concentración para soluciones acuosas, ejemplificados en la figura 1.3.

La curva del tipo I, en la que hay un ligero pero definitivo incremento en la tensión superficial, se encuentra en soluciones de electrolitos fuertes, y para ciertos compuestos como los azúcares que contienen un gran número de

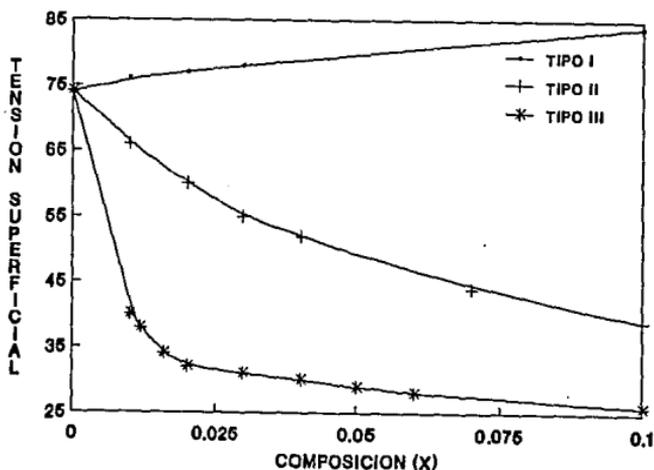


Fig.1.3. Tipos principales de curvas composición-tensión superficial de soluciones acuosas.

grupos hidroxilos. La curva del tipo II muestran la tensión superficial decreciente tipificada de las curvas de ácidos grasos. Las curvas del tipo III son representativas de

jabones y detergentes los que contienen tensoactivos sustancias que abaten drásticamente la tensión superficial del agua aún a valores de concentración mínima.

1.4 ECUACION DE ADSORCION DE GIBBS.

En los líquidos como en las soluciones es claro que para las moléculas, la energía de interacción es más baja en la medida en que estas se acumulen en la superficie. Esto tendrá un efecto de conservar la energía libre del sistema a un mínimo. Las consecuencias de esta acumulación, se deduce del argumento termodinámico de Gibbs [3], que definió una cantidad llamada exceso de superficie (Γ), que es la concentración de la especie adsorbida en la superficie, expresada en unidades de concentración por unidad de área. En términos de la energía libre de Gibbs, la ecuación de Gibbs-Duhem es:

$$SdT + A d\sigma + \sum_i n_i^s d\mu_i = 0 \quad (1.20)$$

Donde, n_i^s es el número de moléculas del componente i en la superficie, μ_i es el potencial químico superficial de tipos moleculares i [4]. A temperatura constante la ecuación (1.20), se reduce a:

$$A d\sigma + \sum_i n_i^s d\mu_i = 0 \quad (1.21)$$

Dividiendo por el área superficial A

$$d\sigma + \left(\frac{n_1^s}{A} d\mu_1 \right) + \left(\frac{n_2^s}{A} d\mu_2 \right) + \dots = 0 \quad (1.22)$$

las diversas fracciones $n_i^s/4$ son el exceso de superficie ∇ para cada especie de molécula. Así:

$$d\sigma + \nabla_1 d\mu_1 + \nabla_2 d\mu_2 + \dots = 0 \quad (1.23)$$

(los subíndices 1,2, representan los componentes de la mezcla, considerando 1 como el solvente, y 2 como el soluto). Esta definición hace notar que los excesos de superficie son realmente cantidades de exceso (moles) por unidad de área de la superficie y no concentraciones en el sentido convencional. Para un sistema de dos componentes la ecuación (1.23) pasa a ser:

$$d\sigma + \nabla_1 d\mu_1 + \nabla_2 d\mu_2 = 0 \quad (1.24)$$

En un sistema en equilibrio (Temperatura, Presión y área superficial constantes), y considerando el exceso de superficie del disolvente $\nabla_1 = 0$, entonces;

$$d\sigma + \nabla_2 d\mu_2 = 0 \quad (1.25)$$

la concentración superficial del soluto queda definida por:

$$\nabla_2 = - \left(\frac{d\sigma}{d\mu_2} \right) \quad (1.26)$$

El potencial químico (μ_2), se representa por:

$$\mu_2 = \mu_2^\circ + RT \ln a_2 \quad (1.27)$$

donde μ_2° es el potencial químico de referencia a una temperatura constante, siendo a_2 la actividad del soluto, la ecuación (1.26), toma la forma:

$$\nabla_2 = - \frac{1}{RT} \left(\frac{d\sigma}{\ln a_2} \right)_T \quad (1.28)$$

Bajo comportamiento ideal la concentración (x_2) puede sustituir a la actividad a_2 con lo cual se obtiene:

$$\gamma_2 = - \frac{1}{RT} \left(\frac{d\sigma}{d \ln x_2} \right)_T \quad (1.29)$$

Así el exceso de superficie (γ) puede tomar valores negativos y positivos dependiendo del valor de la pendiente que es el cambio de la tensión superficial con la variación de la concentración como ejemplos para curvas del tipo I figura 1.3 con pendiente positiva y con el signo negativo de la ecuación da un exceso de superficie negativo. Para curvas del tipo II y III con pendientes negativas y el signo negativo de la ecuación da un exceso de superficie positivo, lo que indica para las curvas del tipo II la presencia de moléculas en la superficie, y acentuada más para curvas del tipo III que presentan abatimiento de la tensión superficial y una composición de saturación, es decir una saturación de la superficie a bajas concentraciones de soluto. La ecuación (1.29) se puede definir en términos de la presión superficial (π) que es la diferencia entre la tensión superficial del disolvente puro σ^0 y la tensión superficial σ de la solución.

$$\pi = \sigma^0 - \sigma \quad (\text{dinas/cm})$$

$$\gamma_2 = - \frac{1}{RT} \left(\frac{d\pi}{d \ln x_2} \right)_T \quad (1.30)$$

1.5 FENOMENOS DE SUPERFICIES CURVAS, ECUACION DE YOUNG LAPLACE.

Como consecuencia de la tensión superficial existe a través de cualquier superficie curva una diferencia de presión mayor sobre el lado cóncavo. Las burbujas están en equilibrio por su tendencia a disminuir su área superficial que se equilibra con el aumento de presión interna. Siendo la ecuación de Young-Laplace un parámetro de estabilidad de burbujas dependiente de los radios de curvatura y tensión superficial. Para esto, sea una burbuja de radio (r), figura 1.4. Para determinar la condición de equilibrio, se efectúa un balance de fuerzas que actúan sobre la burbuja. La fuerza total hacia afuera (F_{\rightarrow}), dada por el área superficial $A = 4\pi r^2$ y la presión interna (P_{int}) es decir:

$$F_{\rightarrow} = 4\pi r^2 * P_{int} \quad (1.31)$$

y la fuerza hacia adentro (F_{\leftarrow}) se debe al producto de el área superficial A por la presión externa (P_{ext}) y la suma de la tensión superficial, o bien, fuerza superficial (σ o F_s), es decir:

$$F_{\leftarrow} = 4\pi r^2 * P_{ext} + \sigma \quad (1.32)$$

Haciendo balance de fuerzas ($F_{\rightarrow} = F_{\leftarrow}$).

$$4\pi r^2 * P_{int} = 4\pi r^2 P_{ext} + \sigma \quad (1.33)$$

considerando:

$$dG = dW \quad (1.34)$$

Igualando la ecuación (1.2) con (1.31), se obtiene:

$$dG = \sigma d(A) = \sigma d(4\pi r^2) = 8\pi r \sigma dr \quad (1.35)$$

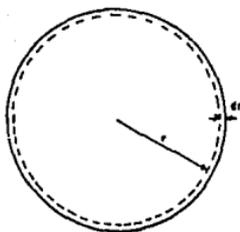


Fig 1.4. Diferencia de presiones.

considerando $\Delta d = \Delta r$, se puede utilizar la ecuación (1.4) y (1.33), obteniendo:

$$dG = dW = \sigma dr = 8\pi r \sigma dr \quad (1.36)$$

con lo cual se obtiene:

$$\sigma = 8\pi r \sigma \quad (1.37)$$

sustituyendo (1.37) en (1.33), e igualando (1.32) y (1.33).

$$P_{int} \cdot 4\pi r^2 = 4\pi r^2 \cdot P_{ext} + 8\pi r \sigma \quad (1.38)$$

definiendo la diferencia de presiones (ΔP), como $P_{int} - P_{ext}$

$$\Delta P = \left(P_{ext} - P_{int} \right) = \left(\frac{2\sigma}{r} \right) \quad (1.39)$$

Que es la ecuación de Young-Laplace para una superficie esférica y para el caso de una superficie no esférica, la ecuación (1.39), toma la forma general;

$$\Delta P = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (1.40)$$

donde r_1 y r_2 son los radios de curvatura. Así la estabilidad de las burbujas es inversamente proporcional a la diferencia de presiones (ΔP) y esta es función de la tensión superficial (σ) y de los radios de curvatura (r). De la ecuación de Young-Laplace se deduce que a) La diferencia de presiones es inversamente proporcional a los radios de curvatura, así al aumentar el radio disminuye la diferencia de presiones, aumentando la estabilidad. y b) La tensión superficial es directamente proporcional a la diferencia de presiones, así al abatir la tensión superficial, la diferencia de presiones disminuye, aumentando la estabilidad.

El caso mostrado aquí, para una burbuja se extiende de manera natural y es el mismo caso para gotas formadoras de una emulsión.

CAPITULO 2

LUBRICANTES

2.1 INTRODUCCION.

La primera vez que se practicó el estirado y corte de metal fué manualmente, no se utilizó un fluido de corte y la velocidad fue lenta. Muy pronto se introdujeron las maquinas y se incrementó la velocidad, el calor desarrollado causaba el enblandecimiento y desgaste de las herramientas de corte limitando su funcionamiento. Hace más de un siglo se desarrolló un método de enfriamiento, el más obvio enfriador fué el agua el cuál fué muy efectivo pero tenía la desventaja de causar corrosión, consecuentemente se intento reducir la oxidación adicionando hidróxido de sodio (NaOH) al agua, pero existía la formación de cristales como consecuencia del secado del fluido, los cristales son abrasivos especialmente cuando se mezclan con polvos metálicos en la operación de corte. El agua con un simple inhibidor inorgánico de corrosión fué usado ocasionalmente. Al mismo tiempo se encontró que una solución de jabón suave en agua podría ser usado, esto tuvo resultados más satisfactorios esta solución es comúnmente conocida como espumas "suds", teniendo buenas propiedades anticorrosivas sin dejar residuos abrasivos ó corrosivos, en adición tenía propiedades lubricantes inherentes que no poseían las soluciones inorgánicas. Las emulsiones (agua-aceite), usualmente descritas como aceites solubles son actualmente los fluidos de corte más empleados.

Ha sido estimado que 3/4 partes de las maquinas pueden trabajar eficientemente con emulsiones, una de sus funciones es enfriar la herramienta de corte y de ahí que frecuentemente se les refiriera como simples enfriadores. El otro gran grupo de fluidos de corte consiste en materiales orgánicos los cuales tienen menor capacidad de enfriamiento pero son más efectivos para reducir la fricción.

En las operaciones relacionadas con el trabajo de los metales se consumen grandes cantidades de lubricantes. Durante el proceso de estirado de cobre se requiere que el lubricante forme una capa protectora sobre la superficie del metal. Para condiciones de rápida circulación el lubricante esta expuesto a condiciones del medio ambiente como agentes oxidantes, calor, los lubricantes son afectados en diferente grado de acuerdo al tipo de aceite del cual esten compuestos. Los aceites de origen vegetal, contienen compuestos tales como ácidos grasos, ya sean libres o formando ésteres, o glicéridos, con cadenas de tipo insaturado, de las cuales se producen pastas del tipo "chicloso o gomoso". Los lubricantes que contienen aceites de origen animal de composición similar a los de origen vegetal, no son del todo oxidados fácilmente y son preferidos sobre estos. Los lubricantes formados de aceites de origen mineral son la serie preferida en sistemas de rápida circulación, bien refinados estos lubricantes permanecen limpios y libres de depositos indeseables [5]. Las funciones principales de los lubricantes en el proceso de estirado de cobre son: disipar calor y lubricar, para

reducir la fricción dado-metal (cobre-herramienta) y mejorar el acabado superficial del producto. Los lubricantes empleados en este proceso son emulsiones oleoacuosas formuladas con agua y aceites o grasas lubricantes.

2.2 PROPIEDADES.

Se determinaron las siguientes propiedades fisicoquímicas a los lubricantes;

i) En aceites concentrados o presentación comercial: Densidad, Viscosidad, Punto de Enturbiamiento y Punto de Fluidez.

ii) En Emulsiones formuladas en planta al dispersar el aceite original en agua: Tamaño de Partícula y Estabilidad frente a electrólitos.

Con el objeto de observar su comportamiento, aprovechar sus características y hacer uso adecuado de los lubricantes.

2.3 ACEITES Y GRASAS LUBRICANTES.

Los aceites lubricantes ya sea de origen mineral, vegetal o animal son mezcla de compuestos orgánicos como hidrocarburos, ácidos grasos y carboxílicos, óxidos de etileno polimerizados, gliceridos y algunos compuestos halógenados o con azufre.

Las grasas lubricantes también llamadas lubricantes "solidificados", se componen de un aceite lubricante con un agente de gelación (jabones metálicos) que da rigidez a la mezcla.

2.3.1 CARACTERISTICAS.

Las muestras comerciales de estos lubricantes fueron proporcionadas por diferentes grupos industriales, las claves para los aceites son: L-I, L-II, L-III, L-IV, L-V y L-VI, para las grasas L-VII, y L-VIII. Los aceites son líquidos de color amarillo claro, excepto L-II y L-V de color ámbar. las grasas L-VII y L-VIII son semisólida y sólida respectivamente, ambas de color amarillo claro, todas las muestras son de producción nacional a excepción de L-VI, todos estos lubricantes presentan solubilidad en cetonas.

2.3.2 DENSIDAD.

Para la determinación de la densidad se utilizó un picnómetro con termómetro y tapón de aforo acoplado, con capacidad en volumen de 10 ml a $T=20.0\text{ }^{\circ}\text{C}$, para lo cual se dispone de un baño con control de temperatura. Para la confiabilidad de los valores el picnómetro debe ser manejado con pinzas de laboratorio, con el fin de no tocarlo con las manos y alterar su peso. Los datos reportados son promedios de dos lecturas realizadas para cada muestra. Las muestras fueron previamente enfriadas, esto con el fin de no perder materia volátil durante el proceso.

Los líquidos al aumentar su temperatura tienden a expandirse, por lo que la muestra al estar en el baño tiende a derramarse por el ramal de picnómetro, el cual será limpiado cuantas veces sea necesario hasta alcanzar la temperatura de $20.0\text{ }^{\circ}\text{C}$, entonces se coloca el tapón al ramal y esta listo para ser

pesado. Por diferencia de peso se obtiene la masa de cada lubricante. Para calibrar el picnómetro se determinó la densidad del agua y después la de los aceites.

Con la relación:

$$\frac{m_{ACEITE}}{m_{AGUA}}$$

Se obtienen la masa de los aceites y dividiendo entre el volumen se obtienen las densidades de los aceites lubricantes con relación al agua a $T=20.0^{\circ}\text{C}$, para cada muestra se realizaron dos determinaciones, los resultados se muestran en la tabla 2.1.

TABLA 2.1	
DENSIDAD DE LOS LUBRICANTES	
(A 20 C° CON RELACION AL AGUA)	
LUBRICANTE	DENSIDAD (gr/ml)
L-I	0.9371
L-II	0.9382
L-III	0.9208
L-IV	0.9199
L-V	1.0408
L-VI	0.9016
L-VII	————
L-VIII	————

2.3.3 VISCOSIDAD.

La viscosidad (η) de un líquido es una medida de la resistencia al flujo, debida a las fuerzas internas de fricción. Esta resistencia interna da como resultado una transferencia de energía de traslación de una capa de líquido

a la siguiente, cuando el fluido se pone en movimiento por una fuerza que se aplica. La unidad de viscosidad es el poise ($\text{g seg}^{-1}\text{cm}^{-1}$), y la comúnmente usada son los centipoises (cps). Para la determinación de la viscosidad se utilizó una unidad de tipo rotacional, el viscosímetro sincroeléctrico Brokfield modelo LVT, figura 2.1. El equipo cuenta con un motor síncrono de pequeña velocidad que impulsa una aguja de forma especial a través del líquido, y el par ejercido por la correspondiente viscosidad en la aguja se mide por un resorte calibrado. Se cuenta con varios modelos de agujas y diferentes velocidades de rotación, con lo cual se pueden obtener lecturas en un amplio intervalo de valores aún en líquidos no ideales. El aparato cuenta con una escala de 0 a 100 con una precisión de ± 0.25 , para aprovechar toda la escala se trabajo con varias agujas y diferentes velocidades. De acuerdo a la aguja y velocidad de trabajo la lectura obtenida se multiplica por un factor (indicado en tablas por el fabricante) para dar el valor de viscosidad correspondiente. Por cada muestra se tomaron dos lecturas a cuatro diferentes velocidades y estas se promediaron para dar los valores de viscosidad.

Las determinaciones se realizaron de acuerdo a la norma ASTM [6] a una temperatura ambiente de $22 \pm 1^\circ\text{C}$. Como ejemplo se muestra la tabla 2.2 con las lecturas y viscosidad obtenida experimentalmente para L-I y en la tabla 2.3 se resumen los valores de viscosidad para todos los lubricantes.

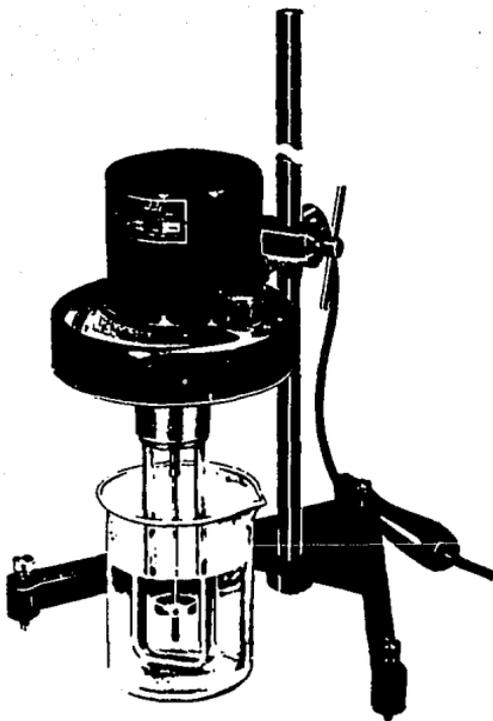


Fig.2.1 Viscosimetro Brookfield.

TABLA 2.2			
VISCOSIDAD DEL LUBRICANTE L-I			
Aguja No. 2			
VELOCIDAD	LECTURA	FACTOR	VISCOSIDAD (η)
(rpm)			(cps)
6.0	2.50	50.0	125.00
12.0	4.75	25.0	118.75
30.0	11.50	10.0	115.00
60.0	23.00	5.0	115.00

VISCOSIDAD PROMEDIO $\eta = 118.43$ cps

TABLA 2.3	
VISCOSIDAD DE LOS LUBRICANTES	
LUBRICANTE	VISCOSIDAD (η) (cps)
L-I	118.43
L-II	98.70
L-III	22.50
L-IV	24.75
L-V	76.68
L-VI	32.56
L-VII	—
L-VIII	—

2.3.4 PUNTOS DE ENTURBIAMIENTO Y FLUIDEZ

El punto de enturbiamiento (Cloud Point) es la temperatura a la cual aparece la primera turbidez o nebulosidad cuando se enfría el lubricante. El punto de fluidez (Pour Point) es la temperatura más baja a la cual se observa movilidad o fluidez del aceite cuando es enfriado. Estas características son importantes cuando: a) Se requiere

que el lubricante conserve su constitución química el mayor tiempo posible b) En trabajos de alta velocidad de corte se requiere que el lubricante tenga buena fluidez para asegurar que esté en cantidad suficiente donde sea requerido c) Es importante la rapidez con la cual el lubricante pueda remover calor y disiparlo tanto como le sea posible (en función directa a la fluidez del lubricante).

Los puntos de enturbiamiento y fluidez se determinaron de acuerdo a las normas ASTM [7] y [8], respectivamente. En una celda encaquetada con entrada y salida de flujo para el baño de enfriamiento figura 2.2, se coloca el lubricante aproximadamente a la mitad de la capacidad de volumen de la celda. El lubricante se enfría aproximadamente a 14°C, a la celda se le incorpora un termistor con registrador digital asegurándose que la punta esté totalmente en contacto con el lubricante, teniendo agitación constante, se abate la temperatura lentamente a observar el punto de enturbiamiento, para una mejor observación de este punto es conveniente adicionar jabón a las paredes exteriores de la celda y tener otra muestra del lubricante a temperatura ambiente.

Una vez registrada la temperatura de enturbiamiento se abate aún más la temperatura para observar el punto de fluidez para su mejor apreciación se inclina la celda con sumo cuidado para comprobar que existe aun movimiento del lubricante. El equipo usado para esta determinación fué un baño LAUDA K2/R mgw BRINKMANN INSTRUMENTS y para el registro de la temperatura un THERMISTOR THERMOMETER COLE PARMER con

una resolución de $\pm 0.01^{\circ}\text{C}$. En la tabla 2.4 se muestran los resultados obtenidos experimentalmente.

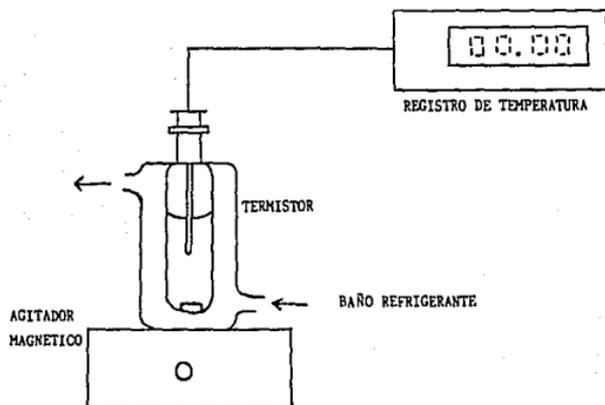


Fig. 2.2 Celda para observar los puntos enturbiamiento y fluidez.

TABLA 2.4		
PUNTOS DE ENTURBIAMIENTO Y FLUIDEZ DE LOS LUBRICANTES		
LUBRICANTE	PTO. ENTURBIAMIENTO CLOUD POINT ($^{\circ}\text{C}$)	PTO. FLUIDEZ POUR POINT ($^{\circ}\text{C}$)
L-I	-0.48	-6.18
L-II	0.06	-9.18
L-III	2.38	0.16
L-IV	1.70	-1.20
L-V	1.27	-12.63
L-VI	8.84	-5.65
L-VII	----	----
L-VIII	----	----

2.4 EMULSIONES LUBRICANTES.

Las emulsiones lubricantes son sistemas de dos fases (oleosa/acuosa) formadas por la mezcla de aceite o grasa y agua, donde el aceite o grasa es la fase dispersa (interna) y el agua la fase continua (externa). El interés de trabajar con emulsiones de este tipo es debido a que en esta forma son empleadas en el proceso, además el agua tiene el valor más bajo de capacidad calorífica y su bajo costo.

2.4.1 CARACTERISTICAS.

Las claves de las emulsiones son las mismas de los aceites y grasas lubricantes a partir de las cuales se formularán, todas son de aspecto lechoso. Las determinaciones realizadas a las emulsiones son: tamaño de partícula y estabilidad frente a electrólitos.

2.4.2 TAMAÑO DE PARTICULA.

Los Tamaños de partícula pequeños cooperan a la estabilidad de las emulsiones. En estirado de cobre esto es de importancia, ya que el tamaño de partícula es un parámetro para relacionar el diámetro con el número de partículas que habrá por unidad de área sobre la superficie metálica para efectuar la lubricación.

El desarrollo del láser ha generado refinamientos adicionales en la aplicación e interpretación de dispersión de luz para la determinación del tamaño de partículas en solución. Su comportamiento en el tiempo se estudia con los

cambios de frecuencia detectados cuando se dispersa la luz inicialmente monocromática por partículas en movimiento. La técnica es DISPERSIÓN DINÁMICA DE LUZ. La dispersión de luz láser es útil sobre todo en determinaciones directas de las características de difusión de macromoléculas; proporcionando un método directo y rápido para la medición de coeficientes de difusión [9].

El equipo que se utilizó para la determinación de tamaño de partícula es el COULTER MODEL N4SD SUB MICRON PARTICLE ANALIZER. Figura 2.3, el cual mide partículas en emulsión, suspensión y moléculas en solución dentro de un rango de diámetro de 3 a 3000 nm, calcula la distribución y promedio de tamaño de partícula y desviación estandard de la medición del coeficiente de difusión, basados en espectroscopía de fotocorrelación.

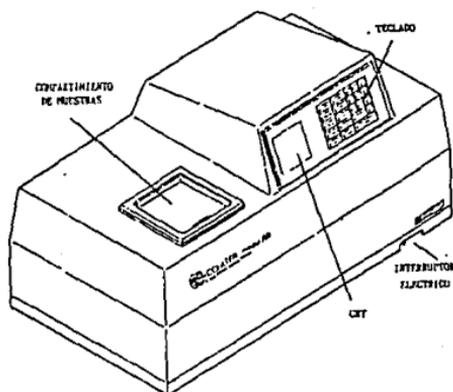


Fig.2.3 Analizador de Partículas.

El instrumento es una unidad de autoconteo la cual es completamente controlada por dos microprocesadores, contiene una fuente de luz láser de 5 mW de Helio-Neón (632.8nm). El instrumento no distingue distribuciones bimodales.

Los movimientos causados por la agitación y aleatorios de las partículas en solución por las moléculas del solvente de esa solución son los movimientos Brownianos, los movimientos vibratorios de las moléculas suspendidas, es lo que causa la difusión a través de la solución; así para una solución de viscosidad (η) a una temperatura (T) constante, el promedio de difusión ó coeficiente de difusión (D), esta inversamente relacionado con el tamaño de partícula de acuerdo a la ecuación de Stokes-Einstein:

Donde: K = La constante de Boltzman (1.38 E16 erg/K)

dp = Es el diámetro de partícula.

T = Temperatura absoluta.

η = Viscosidad.

$$D = \frac{K T}{3\pi\eta dp}$$

Un fotomultiplicador estacionario (Contador de fotones) detecta fluctuaciones en la intensidad de difracción de la dispersión cuando las partículas experimentan el movimiento Browniano.

Para la calibración del instrumento se utiliza un estandard de tamaño de partícula conocido el cuál se prerara en celdas de cuarzo de 1 cm³ con agua destilada y de 4 a 5 gotas del estandard, se debe checar que la concentración de

la muestra este dentro del intervalo de intensidad $5.00 \text{ E}+04$ a $1.00 \text{ E}+06$ conteos/segundos (de ser necesario se debe concentrar ó diluir). Da la misma manera se realizaron las determinaciones de tamaño de partícula para las emulsiones lubricantes de concentración al 1 % en peso.

El instrumento cuenta con 3 modos de operación: Automático, Estimado y Manual. En las determinaciones realizadas se optó por el modo automático donde se deben dar las siguientes condiciones de operación: temperatura, viscosidad e índice de refracción del solvente así como también tiempo de corrida que es el total del tiempo sobre el cual la función de autocorrelación es calculada. El aparato muestra los resultados de tamaño de partícula promedio y 95% de límites de confiabilidad [10]. Las determinaciones se realizaron a una temperatura ambiente de 22°C ; los resultados se muestran en la tabla 2.5.

TABLA 2.5

TAMAÑO DE PARTICULA POR DISPERSION DE LUZ			
LUBRICANTE	DIAMETRO PROMEDIO (nm)	LECTURAS (nm)	95% LIMITES (nm)
L-I	233	232 234 234	217-246 213-255 202-266
L-II	115	114 115 115	108-119 108-123 108-125
L-III	256	258 253 258	198-318 197-309 223-294
L-IV	233	234 227 238	197-270 194-260 197-287
L-V	166	174 162 163	166-182 153-171 148-178
L-VI	542	561 534 532	499-622 450-618 492-573
L-VII	431	428 430 436	278-568 353-507 366-507
L-VIII	445	480 427 427	443-516 401-453 401-447

2.4.3 ESTABILIDAD FRENTE A ELECTROLITOS.

Como todo sistema de dos fases las emulsiones pueden ser inestables por varios factores tales como el tiempo, origen de sus aceites, ácidos, álcalis, bacterias y electrólitos:

a) Tiempo : Las emulsiones no siempre alcanzan el estado de equilibrio en corto tiempo y como consecuencia frecuentemente experimentan alteraciones con el tiempo.

b) Origen de los Aceites: Las emulsiones preparadas con aceites de origen vegetal y animal tienden a oxidarse y producir pastas de tipo gomoso.

c) Ácidos: En pequeñas cantidades hacen inestables las emulsiones, causando oxidación y separación de fases.

d) Álcalis: Un exceso causa una reducción en la lubricación y un rápido desgaste de la superficie de la herramienta.

e) Bacterias: Su acción produce olores desagradables alterando la emulsión y provocando la formación de espuma [11].

f) La Estabilidad Frente a Electrólitos: Debido al proceso de estirado de cobre, la emulsión requiere soportar cargas eléctricas (electrólitos). Teniendo en cuenta la regla de Bhatnagar [12], la valencia del ion tiene un efecto importante en la concentración del electrolito añadido requerido para ocasionar la inversión. La capacidad de inversión de los electrolitos desciende en el orden $Al^{+++} > Cr^{+++} > Pb^{++} > Mg^{++}$. Cuando se efectúa la sedimentación o la formación de nata es probable la coalescencia o unión de partículas como consecuencia de su aglomeración y el contacto

físico entre ellas. Para la determinación experimental se prepararon tres soluciones de sales de electrolitos $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, MgSO_4 , y NaCl , a diferentes concentraciones (10,5,3 y 1% en peso) A estas se les añade la cantidad de aceite o grasa necesaria para obtener la emulsión en concentración dentro del intervalo de $5.85 \pm 0.29\%$ peso. En estas muestras se observan los efectos que producen los electrólitos en las emulsiones, es decir si permanecen estables o si la emulsión se rompe. Los resultados se resumen en la tabla 2.6.

TABLA 2.6			
EMULSIONES LUBRICANTES ESTABLES FRENTE A ELECTROLITOS			
T=22 [±] 1°C			
COMPOSICION DE LAS SALES	NaCl Na ⁺	MgSO ₄ Mg ⁺⁺	Al ₂ (SO ₄) ₃ Al ⁺⁺⁺
1 %	I, III	I, IV	I
	IV, V	---	---
3 %	I, III	---	---
	IV, V	---	---
5 %	I	---	---
10 %	---	---	---

* La concentración de las emulsiones se encuentra en el intervalo de $5.85 \pm 0.29\%$ en peso.

CAPITULO 3
TENSION SUPERFICIAL
DETERMINACION EXPERIMENTAL

3.1 INTRODUCCION

En el proceso industrial de estirado de cobre se requieren parámetros accesibles y reproducibles, aplicados a las emulsiones lubricantes utilizadas. Desde el punto de vista superficial la lubricación se realiza entre el metal y la emulsión, así el ángulo de contacto depende de la formación de las gotas de aceite pertenecientes a la emulsión y el metal (alambre de cobre), formando tres Tensiones Interfaciales:

TENSIONES INTERFACIALES

- a) AGUA / METAL
- b) ACEITE / METAL
- c) ACEITE / AGUA

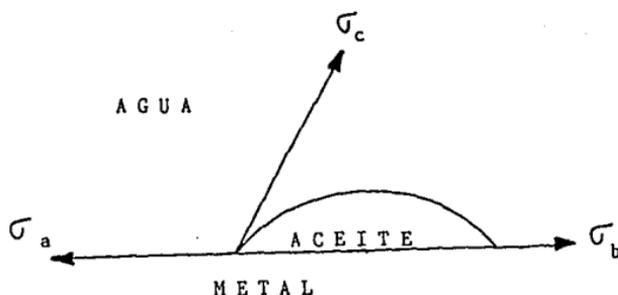


Fig.3.1 Relación de las tensiones interfaciales entre agua, aceite y metal.

De las tensiones interfaciales la que mayor información proporciona es la formada entre las fases de aceite y agua, ($\sigma_{\text{ACEITE/AGUA}}$), ya que si esta disminuye también disminuye el ángulo de contacto. Como puede observarse en la figura 3.1 se muestran la relación que guardan las tres tensiones. Así los posibles ángulos de contacto a formar se muestran en la figura 3.2:

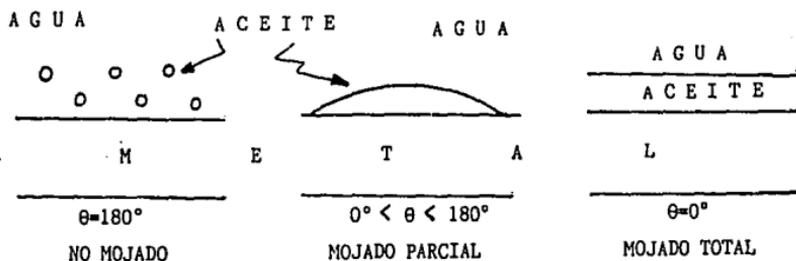


Fig.3.2 Tipos de mojado superficial.

El mejor trabajo de lubricación se da cuando la tensión interfacial disminuye al igual que el ángulo de contacto, dando como resultado el mojado total.

La tensión superficial determinada en un amplio intervalo de concentraciones y su análisis termodinámico, proporciona un parámetro de eficiencia de los tensoactivos presentes en los lubricantes. La concentración de saturación (X_{SAT}) es un parámetro derivado de la tensión superficial el cuál determina la utilidad de los tensoactivos presentes en las emulsiones lubricantes.

3.2 DETERMINACION DE TENSION SUPERFICIAL.

La determinación de tensión superficial de las emulsiones en un intervalo de concentraciones es importante debido a que a partir de estas se derivan propiedades superficiales.

Algunos de los métodos que existen para la determinación de tensión superficial son: elevación capilar, peso de gota, presión de burbuja y método del anillo. Dentro del alcance del laboratorio, por su facilidad de uso, rapidez y precisión de las lecturas se optó por el método del anillo.

3.2.1. METODO DEL ANILLO.

El equipo utilizado consta de un tensiometro du Nouy y un anillo de platino iridio (Pt-Ir), ambos de la marca CENCO.

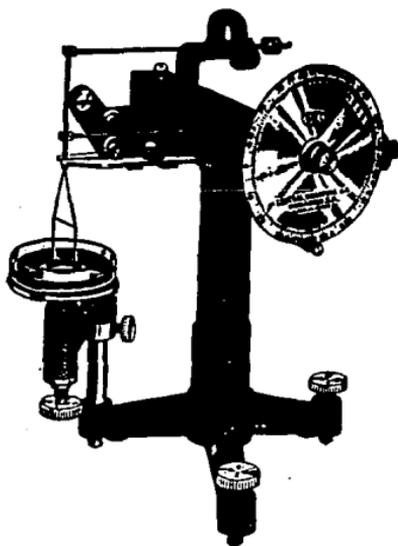


Fig.3.3 Tensiometro du Nouy.

3.2.1.1. FUNDAMENTO.

El fundamento del método del anillo es determinar la fuerza necesaria para romper la película líquida, es decir la fuerza que se requiere para separar el anillo de la superficie líquida. La calibración del aparato se basa en ajustar la longitud del brazo del tensiómetro.

3.2.1.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

Las determinaciones se realizaron conforme a la norma ASTM [13], el tensiómetro es colocado lugar libre de movimientos externos y es colocado en posición horizontal utilizando un nivel en la placa o superficie donde se coloca el líquido a medir ajustando con los tornillos de las patas del tensiómetro. Una vez realizado esto se puede colocar el anillo el cual debe ser completamente circular es decir sin deformaciones. En cuanto a la limpieza del anillo, se realiza con solvente (acetona) y después es lavado con agua destilada, seguido se calienta al rojo vivo para ser nuevamente usado. Para las cajas petri utilizadas para las muestras se lavaron con mezcla crómica y se enjuagaron con agua destilada.

3.2.1.3. CORRECCION DE LOS RESULTADOS.

Las lecturas realizadas con el tensiómetro Du Noüy, son valores de "tensión superficial aparente" esto se explica porque al jalar del anillo en cada determinación, éste lleva cierta cantidad de materia de la muestra como se observa en

la figura 3.4.[14], en realidad se mide el tiro máximo (p). Es por ello que se recurre al método de corrección de Harkins y Jordan [15], el cuál se basa en utilizar un factor que depende del tamaño del anillo y volumen del líquido levantado.

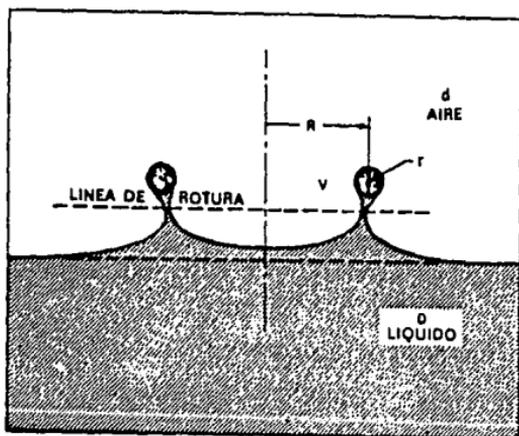


Fig.3.4 Corrección del método del anillo.

La cantidad de muestra levantada por el anillo depende del radio del anillo (R), radio del alambre (r) y la densidad del líquido (ρ). Los datos del anillo utilizados son: Circunferencia Media (C.M.) $\phi = 6.00$ y relación de radios $R/r = 54.5$. El procedimiento consiste en encontrar el factor de corrección σ/p para cada determinación con el cual se obtiene

la tensión superficial corregida. Se utilizaron las siguientes ecuaciones para la determinación del factor de corrección:

$$R = \phi / 2\pi \quad (3.1)$$

$$P = 4\pi R p \quad (3.2)$$

$$M = P/g \quad (3.3)$$

$$V = M / \rho \quad (3.4)$$

$$R^3 / V \quad (3.5)$$

Donde R es el radio del anillo medido desde el centro del anillo hasta el centro del alambre (cm), ϕ circunferencia media del anillo (6.00 cm), P tiro total del anillo (dinas), p tiro máximo (dinas/cm), M peso del líquido levantado (gr), g aceleración de la gravedad (977.9416 gr/s²), V volumen del líquido levantado (cm³), ρ densidad del líquido levantado (-1.00 gr/cm³), r radio del alambre (cm), σ tensión superficial corregida (dinas/cm).

A continuación se detallan los pasos de la corrección de los valores de tensión superficial. Se utiliza la ecuación (3.1),

$$R = \phi / 2\pi = 6.00/2\pi = 0.9549 \text{ cm,}$$

Con la ecuación (3.2) se obtiene el tiro total del anillo;

$$P = 4\pi R p = 11.9995 p.$$

Con la ecuación (5.3) se obtiene la masa;

$$M = P / g = 11.9995 p / 977.9416 = 1.227 \text{ E-02 p.}$$

Con la ecuación (3.4) se obtiene el volumen,

$$V = M / \rho = 1.227 \text{ E-02 p} / 1.00 = 1.227 \text{ E-02 p.}$$

Con la ecuación (5.5) se obtiene el valor R^3/r ;

$$R^3/V = \left[(0.9549)^3 \right] / 1.227 \text{ E-02 p} = 70.9616/p.$$

De las tablas de Harkins y Jordan se obtiene el factor de corrección con los valores de R^3/V y R/r , para calcular los valores de la tensión superficial corregida.

3.3. TENSION SUPERFICIAL DE LOS ACEITES LUBRICANTES.

Se determinó tensión superficial a los aceites lubricantes originales, es decir tal como fueron proporcionados por el proveedor, estas se realizaron de acuerdo a la norma ASTM. Las lecturas presentaron reproducibilidad aceptable, con lo cual se decidió determinar 5 lecturas por muestra de lubricante a temperatura ambiente de $22 \pm 1^\circ\text{C}$. Para la confiabilidad de las lecturas se utilizó una caja petri por muestra y el anillo se limpio perfectamente. Los datos obtenidos experimentalmente se muestra en la tabla 3.1. En la tabla 3.2 se muestran los valores corregidos de tensión superficial de acuerdo al método de Harkins y Jordan. El planteamiento general del método de corrección de tensión superficial es para emulsiones, para los aceites lubricantes solo se cambia el valor de la densidad correspondiente a cada aceite, ya que en todas las determinaciones se utilizó el mismo anillo.

TABLA 3.1								
TENSION SUPERFICIAL APARENTE DE LOS ACEITES LUBRICANTES								
LUBRICANTE	L	E	C	T	U	R	A	S.
	(dinas/cm)					Promedio (\bar{p})		
L-I	35.7	35.6	35.1	35.6	35.4	35.48		
L-II	27.6	27.5	27.8	27.0	27.4	27.46		
L-III	30.2	29.6	29.3	29.4	29.5	29.60		
L-IV	29.5	29.0	29.3	29.2	29.0	29.20		
L-V	26.1	25.7	26.0	25.8	25.4	25.80		
L-VI	30.2	30.5	31.0	30.8	30.5	30.60		

TABLA 3.2				
TENSION SUPERFICIAL DE LOS ACEITES LUBRICANTES.				
LUBRICANTE	TENSION SUPERFICIAL σ (dinas/cm) Aparente/Corregida	VARIANZA s^2	DESVIACION ESTANDAR s	
L-I	35.48	31.79	0.05	0.21
L-II	27.46	24.16	0.07	0.27
L-III	29.60	26.20	0.10	0.32
L-IV	29.20	25.48	0.04	0.19
L-V	25.80	22.40	0.06	0.25
L-VI	30.60	27.17	0.08	0.28

3.4. TENSION SUPERFICIAL DE LAS EMULSIONES LUBRICANTES.

Para preparar las emulsiones se pesó en balanza analítica (METTLER) las cantidades necesarias de aceites o grasas lubricantes y agua para formar la concentración (% en peso) deseada, se mezclaron a disolver con ayuda de un agitador y barra magnetica por espacio de 15 minutos. La concentración de las emulsiones se calculo deacuerdo a la ecuación:

$$\frac{\sum \text{LUBRICANTE}}{\sum \text{LUBRICANTE} + \sum \text{ACUA}} \cdot 100 = \% \text{ en peso.}$$

Donde M es la masa del componente. Las determinaciones de tensión superficial se realizaron a los 15 minutos de haber sido preparadas. Las lecturas presentaron una reproducibilidad aceptable con lo cual se decidió determinar 4 lecturas por concentración de cada lubricante a temperatura ambiente de $22 \pm 1^\circ\text{C}$.

Se utilizó una caja petri diferente por concentración de emulsión para cada lubricante y se limpió perfectamente el anillo, al término de cada determinación.

La tabla 3.3 se muestran los valores de tensión superficial aparente y corregida de la emulsión lubricante L-I. En la tabla 3.4 y gráficas 3.1 a 3.9 se muestran los valores de tensión superficial en función de la concentración de las emulsiones lubricantes.

3.5. DETERMINACION DE LA CONCENTRACION DE SATURACION.

El análisis de tensión en un amplio intervalo de concentraciones es de importancia cuando se desea determinar la concentración de saturación (x_{SAT}), en nuestro caso se se utilizan dos métodos a) Gráfico: Con gráficas de tensión superficial (σ) en función del logaritmo natural de la concentración ($\ln x$) gráficas 3.10 a 3.17, se localiza en el punto donde cambia la pendiente, que es el punto donde la tensión superficial detiene su abatimiento y se mantiene constante con respecto a la concentración es decir a esta concentración y en adelante la superficie esta totalmente saturada, de aquí su nombre "Concentración de saturación". b)

Analítico: Con datos de las gráficas 3.18 a 3.25 logaritmo natural presión superficial/concentración ($\ln \pi/x$) en función de la presión superficial (π) se utiliza la relación:

$$\ln \pi/x = \frac{\ln \pi/x}{\pi} * \pi_{SAT} + b$$

donde b es la ordenada al origen .De la cuál se obtiene la concentración de saturación (x_{SAT}).

La tabla 3.5 muestra los valores del logaritmo natural de la concentración ($\ln x$), presión superficial (π) y del logaritmo natural presión de superficial/concentración ($\ln \pi/x$), para el lubricante L-I. La tabla 3.6 muestra la comparación de los valores de concentración de saturación por los métodos gráfico y analítico a partir de datos experimentales.

TABLA 3.3				
CORRECCION DE TENSION SUPERFICIAL				
EMULSION LUBRICANTE L-I				
COMPOSICION (x) (% en peso)	$\sigma_{Apa.}$ (\bar{p}) (dinas/cm)	R^3/V	FACTOR DE CORRECCION (σ/p)	$\sigma_{CORR.}$ (dinas/cm)
0.008	51.67	1.37	0.915	47.28
0.05	45.37	1.56	0.908	41.20
0.10	43.42	1.63	0.905	39.29
0.25	41.42	1.71	0.902	37.36
0.50	39.50	1.79	0.899	35.55
1.00	38.55	1.84	0.898	34.61
3.00	36.82	1.92	0.893	32.88
5.10	36.22	1.95	0.893	32.34

TABLA 3.4								
TENSION SUPERFICIAL DE EMULSIONES LUBRICANTES								
COMPOSICION X (X peso)	TENSION SUPERFICIAL σ (dinas/cm) EMULSION LUBRICANTE							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
0.008	47.28	45.57	40.09	39.64	52.34	43.33	58.11	41.87
0.05	41.20	41.04	34.44	34.37	37.27	38.33	42.97	37.38
0.10	39.29	40.22	34.11	34.04	35.34	36.67	40.71	33.13
0.25	37.36	38.60	32.92	33.64	34.30	34.35	37.96	30.51
0.50	35.55	37.18	32.19	33.13	28.11	32.92	32.59	28.64
1.00	34.61	35.48	32.09	32.00	27.43	32.52	30.36	26.90
3.00	32.88	33.58	31.15	31.91	25.61	31.69	28.78	25.38
5.10	32.34	33.38	30.85	31.60	25.30	31.38	28.47	25.04

TABLA 3.5				
TENSION Y PRESION SUPERFICIAL DE LA EMULSION LUBRICANTE L-I				
COMPOSICION (x) (% en peso)	σ corregida. (dinas/cm)	$\ln x$	π (dinas/cm)	$\ln \pi/x$
0.008	47.28	-9.40	25.14	12.63
0.05	41.20	-7.58	31.22	11.02
0.10	39.29	-6.87	33.12	10.38
0.25	37.36	-5.93	35.06	5.92
0.50	35.51	-5.26	36.91	8.87
1.00	34.61	-4.57	37.80	8.20
3.00	32.88	-3.47	39.54	7.15
5.10	32.34	-2.96	40.07	6.65

TABLA 3.6

CONCENTRACION DE SATURACION DE LAS EMULSIONES LUBRICANTES		
EMULSION LUBRICANTE	CONCENTRACION DE SATURACION (x_{SAT}) (% en peso)	
	Gráfico	Analítico
L-I	2.5	2.1
L-II	3.2	3.0
L-III	1.5	1.3
L-IV	1.0	0.7
L-V	1.0	1.4
L-VI	1.0	0.6
L-VII	1.5	1.4
L-VIII	1.8	1.2

CAPITULO IV

DISCUSION DE LOS RESULTADOS

En el presente capítulo se discuten los resultados obtenidos en las determinaciones:

Para los Aceites Lubricantes; Viscosidad, Densidad, Punto de Enturbiamiento y Punto de Fluidez. A las Emulsiones lubricantes; Tamaño de Partícula y Estabilidad frente a Electrólitos.

La discusión del parámetro más relevante del trabajo, la tensión superficial para ambos tipos de lubricante se realiza conjuntamente a fin de determinar las posibles relaciones entre los lubricantes. Al final se resumen todas las propiedades con el objeto de dar una pauta y poder designar el lubricante con las mejores características para el trabajo de lubricación.

4.1 VISCOSIDAD

Los aceites de alta viscosidad generalmente tienen mayores propiedades de lubricación, pero también tienen menor expansión. Los lubricantes L-I y L-III presentan los valores de viscosidad mayor y menor 118.43 y 22.50 cps. respectivamente; El aceite lubricante L-IV presenta la viscosidad promedio de toda la serie 76.44 cps.

4.2 DENSIDAD

Los valores de densidad de los aceites lubricantes son

muy semejantes, tomando en cuenta que las determinaciones son en relación al agua y que en forma de emulsión (Aceite/Agua), son como se utilizan en el trabajo de lubricación, es recomendable elegir el aceite lubricante con el valor de densidad más cercano a la del agua, el cuál será el más propicio para preparar una emulsión homogénea (estable). En base a lo anterior el lubricante L-V, de densidad 1.0408 g/ml, tiene el valor más conveniente.

4.3 PUNTO DE ENTURBIAMIENTO.

Los aceites lubricantes L-I y L-II son los que presentan los menores puntos de enturbiamiento -0.48 y 0.06 °C. El aceite lubricante L-VI es el de mayor valor 8.84 °C.

El punto de enturbiamiento es considerado una medida indirecta de la cantidad de agua y calidad del aceite.

4.4 PUNTO DE FLUIDEZ

Los aceites que presentan el menor punto de fluidez son el L-V y L-II con -12.63 y -9.18 °C respectivamente, y el lubricante L-III con el mayor valor de 0.16 °C. Se relaciona la fluidez con el grado de penetración y a su vez con la lubricación.

4.5 ESTABILIDAD FRENTE A ELECTROLITOS

La Emulsión lubricante L-I es la que presenta la mayor estabilidad, siendo la única estable a los tres electrolitos

empleados, Na^+ , Mg^{+2} y Al^{+3} . Cabe hacer el comentario de que la regla de SCHULZE-HARDY, es general pero no universal ya que no predice que la emulsión soporta una concentración al 3% de MgSO_4 , pero si la de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

4.6 TAMAÑO DE PARTICULA

Las emulsiones lubricantes L-II y L-V presentan los menores diámetros de partícula 114.6 y 166.3 nm respectivamente. Esta información es de importancia ya que en el proceso de estirado de cobre se requiere que la superficie metálica este en su mayor parte cubierta por partículas para efectuar la lubricación.

4.7 TENSION SUPERFICIAL DE ACEITES Y EMULSIONES

Las determinaciones de la tensión superficial para emulsiones en un amplio intervalo de concentraciones, son utilizadas para construir gráficas; Tensión superficial en función de la concentración donde podemos observar el comportamiento de las emulsiones:

- a) La primera zona pertenece a las pequeñas concentraciones dando la pendiente lineal negativa. Como se observa a medida que aumenta la concentración disminuye la tensión superficial.
- b) En la segunda zona se presenta más rápidamente el cambio de tensión superficial con la concentración esta, es de gran importancia ya que aquí se encuentra la concentración de saturación superficial.

c) En la tercera zona se observa la completa saturación superficial donde incrementos de concentración ya no cambian considerablemente la tensión superficial.

En la tabla 3.4 y gráfica 3.9 se observa el comportamiento de las emulsiones en las determinaciones de tensión superficial a diferentes concentraciones. Las emulsiones que más abaten la tensión superficial son L-V y L-VIII, con 28 y 29 dinas/cm respectivamente a concentraciones de 1 % en peso.

4.8 CONCENTRACION DE SATURACION

Los tensoactivos que saturan la superficie a bajas concentraciones son los de las emulsiones L-IV y L-VI, con concentraciones de saturación de aproximadamente 0.65% en peso por el método analítico. Por el método gráfico la emulsión lubricante L-V junto con las anteriores emulsiones alcanza la concentración de saturación (X_{SAT}), de 1.0%, que es la concentración a la cual los tensoactivos saturan la superficie y es la óptima para ser utilizada durante el proceso.

Como parámetro de eficiencia del lubricante sobre la superficie metálica, se construye la gráfica 3.26 que muestra la concentración de saturación en función del tamaño de partícula, donde se observa que los lubricantes L-V y L-IV presentan los menores valores de los parámetros, es decir los mejores valores de eficiencia.

CONCLUSIONES

El proceso de estirado de alambre de cobre requiere emulsiones funcionales, esto es que presente el tiempo de vida máximo posible sin perder sus propiedades lubricantes y su formulación lo más conveniente posible, ya que un exceso causa problemas de formación de pastas o materia indeseables, y una deficiencia deteriora el trabajo de lubricación.

A continuación se presentan los principales conclusiones del presente trabajo

1). Se proponen parámetros de calidad de los aceites como punto de enturbiamiento o nebulosidad, punto de fluidez, densidad y viscosidad, a partir de los cuales se preparan las emulsiones lubricantes.

2). Se propone un método para la determinación de tensión superficial a diferentes concentraciones de las emulsiones lubricantes accesible y reproducible en planta. Así se da una pauta de la concentración óptima requerida a la cuál puede ser formulada la emulsión para ser utilizada en el proceso de estirado.

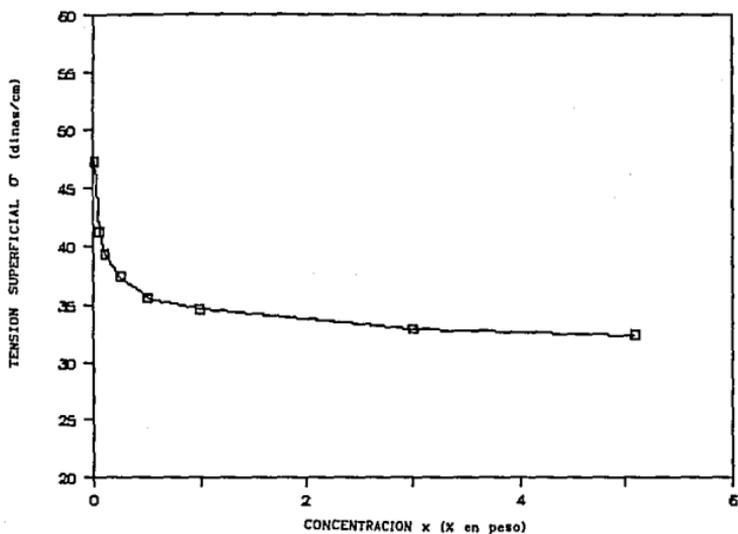
3). El tamaño de partícula aunado a la concentración de saturación da una pauta (Fig.3.26) de la eficiencia del lubricante sobre la superficie metálica.

4). Se da una pauta de la estabilidad de las emulsiones frente a electrolitos, debido a las características del proceso.

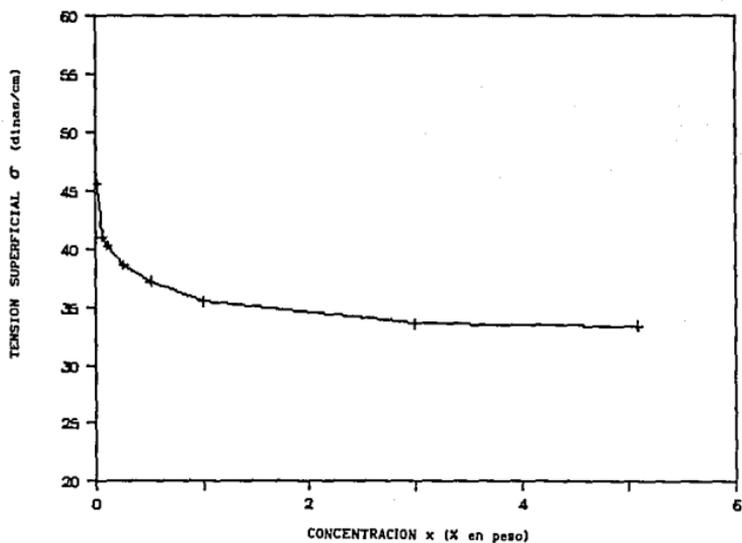
Es claro que ningún lubricante se presenta como el mejor en todas las propiedades, sin embargo, el lubricante con

mejores características es L-V: Presenta el mayor abatimiento de tensión superficial como aceite y en emulsión, la menor concentración superficial de saturación (1% en peso), y el segundo menor tamaño de partícula (166 nm), tiene el punto de fluidez más bajo (-12.63°C), y su estabilidad frente a electrolitos es aceptable, su viscosidad esta en el promedio de todos los aceites y su densidad es la más cercana a la del agua. Así es recomendable este lubricante como el mejor para el proceso. Como otras opciones, están los lubricantes L-IV > L-III.

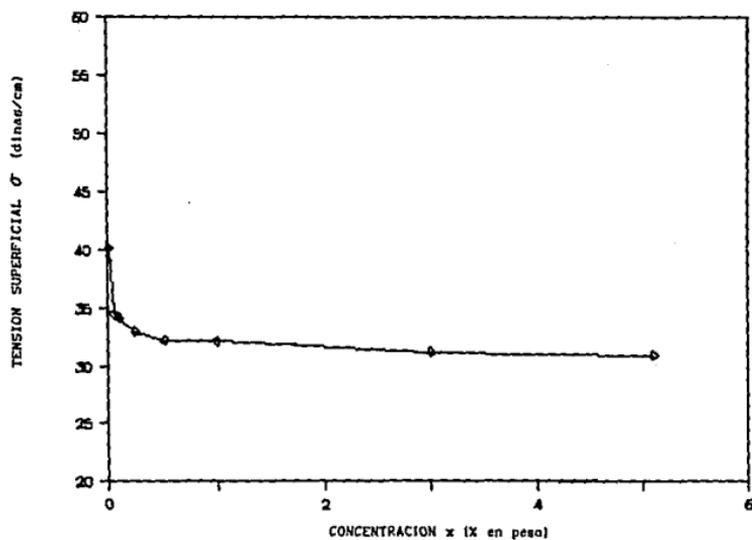
GRAFICA 3.1
TENSION SUPERFICIAL (σ) VS CONCENTRACION (x)
LUBRICANTE L-I



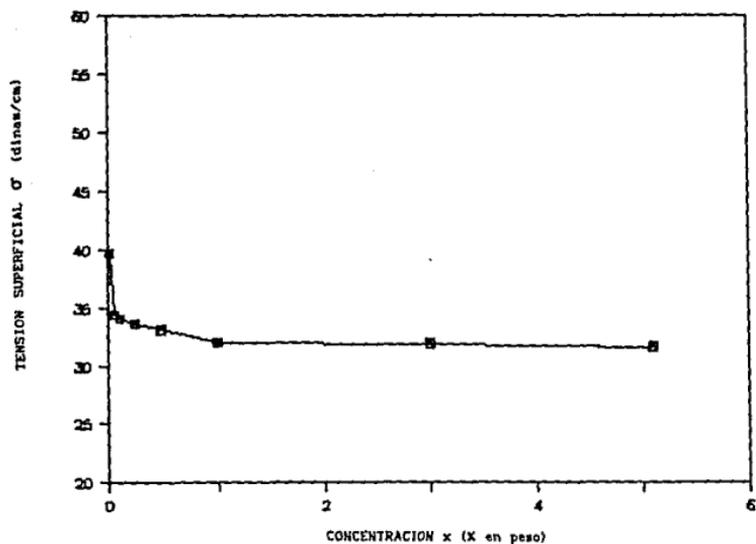
GRAFICA 3.2
TENSION SUPERFICIAL (σ) VS CONCENTRACION (x)
LUBRICANTE L-II



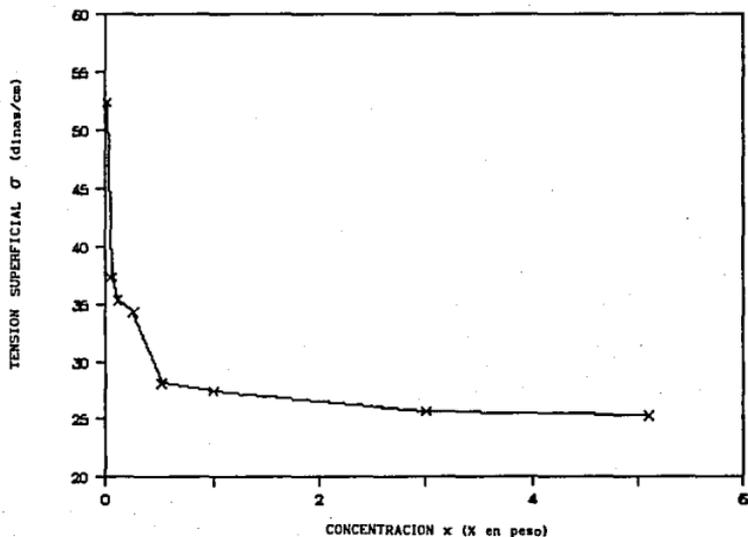
GRAFICA 3.3
TENSIÓN SUPERFICIAL (σ) VS CONCENTRACION (x)
LUBRICANTE L-III



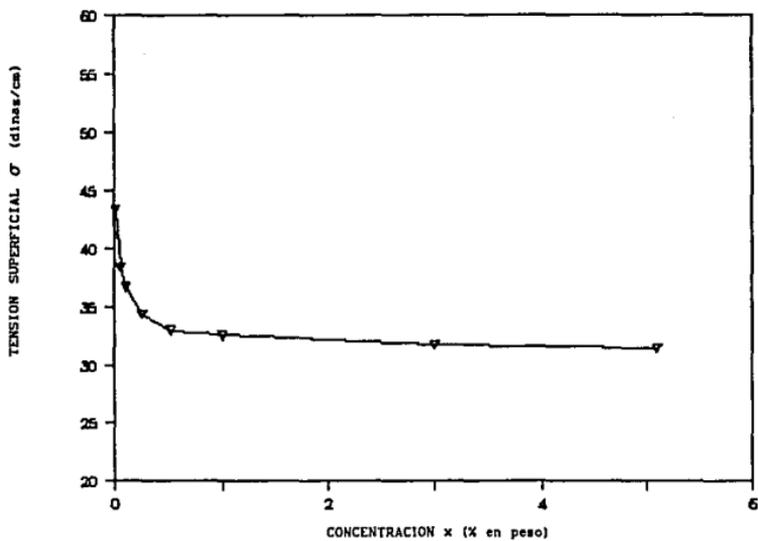
GRAFICA 3.4
TENSIÓN SUPERFICIAL (σ) VS CONCENTRACION (x)
LUBRICANTE L-IV



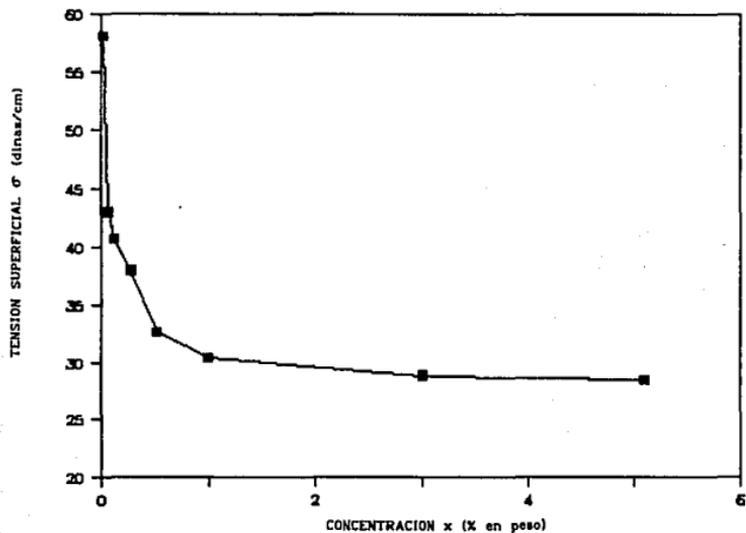
GRAFICA 3.5
TENSION SUPERFICIAL (σ) VS CONCENTRACION (x)
LUBRICANTE L-V



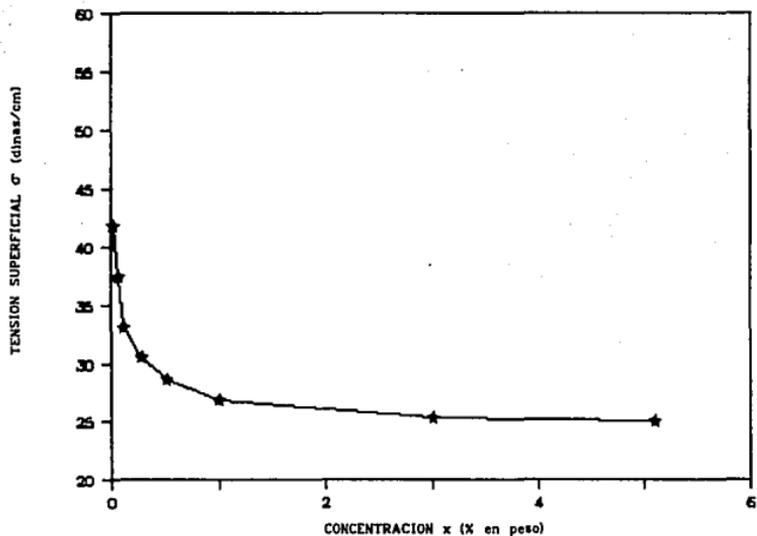
GRAFICA 3.6
TENSION SUPERFICIAL (σ) VS CONCENTRACION (x)
LUBRICANTE L-VI



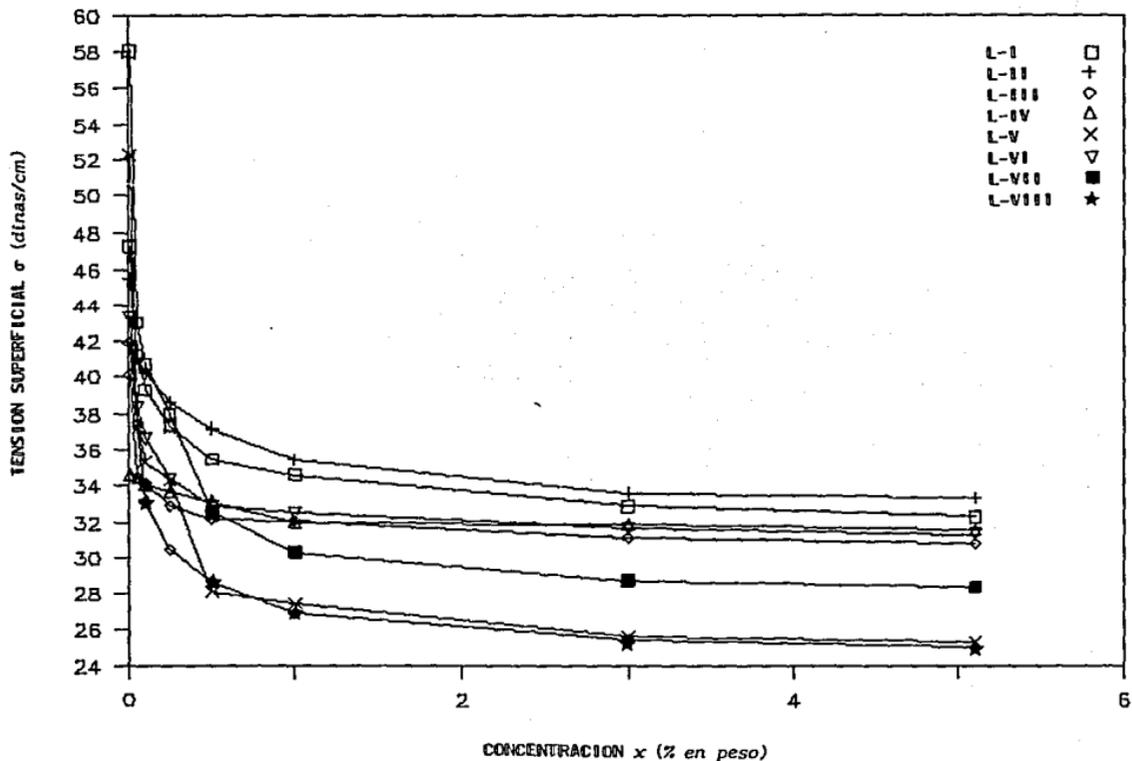
GRAFICA 3.7
TENSION SUPERFICIAL (σ) VS CONCENTRACION (x)
LUBRICANTE L-VII



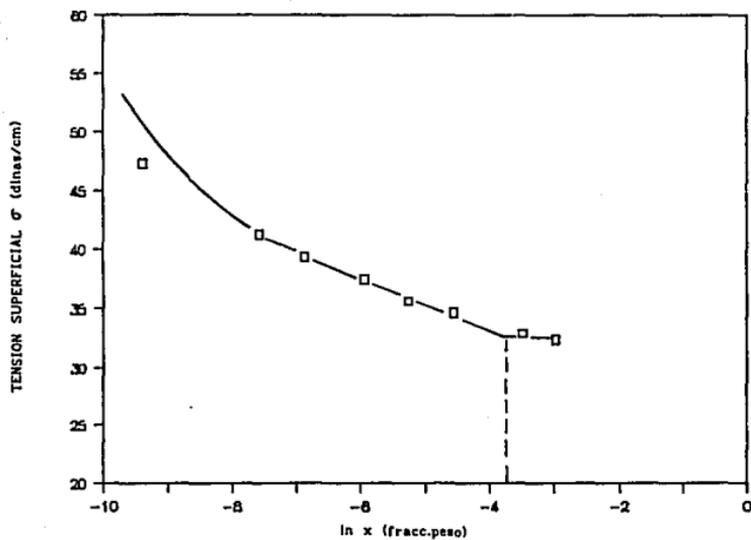
GRAFICA 3.8
TENSION SUPERFICIAL (σ) VS CONCENTRACION (x)
LUBRICANTE L-VIII



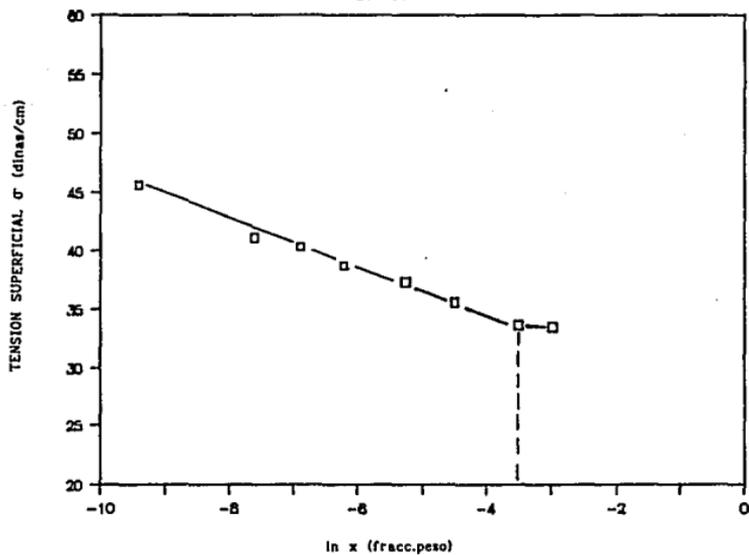
GRAFICA 3.9
 TENSION SUPERFICIAL (σ) VS CONCENTRACION (x)
 LUBRICANTES



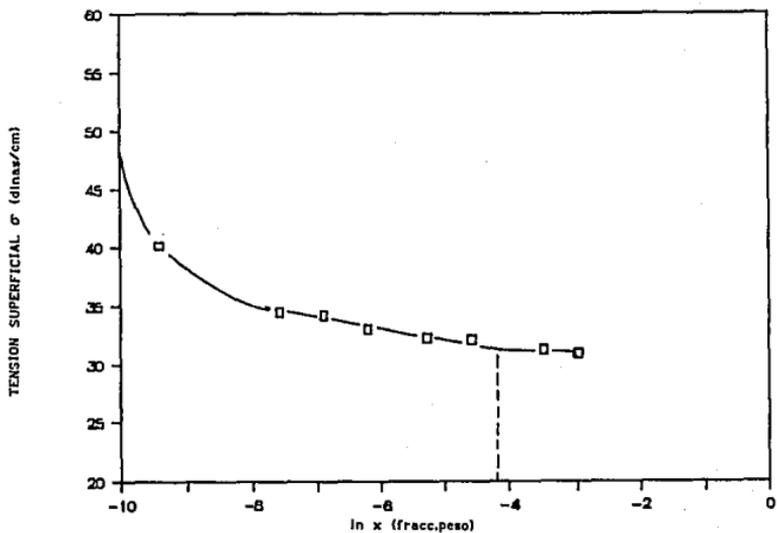
GRAFICA 3.10
TENSION SUPERFICIAL (σ) VS $\ln x$
LUBRICANTE L-I



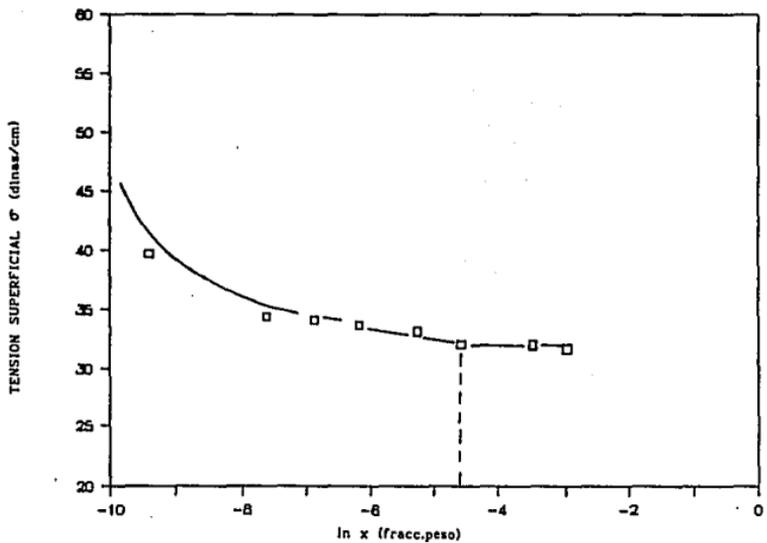
GRAFICA 3.11
TENSION SUPERFICIAL (σ) VS $\ln x$
LUBRICANTE L-II



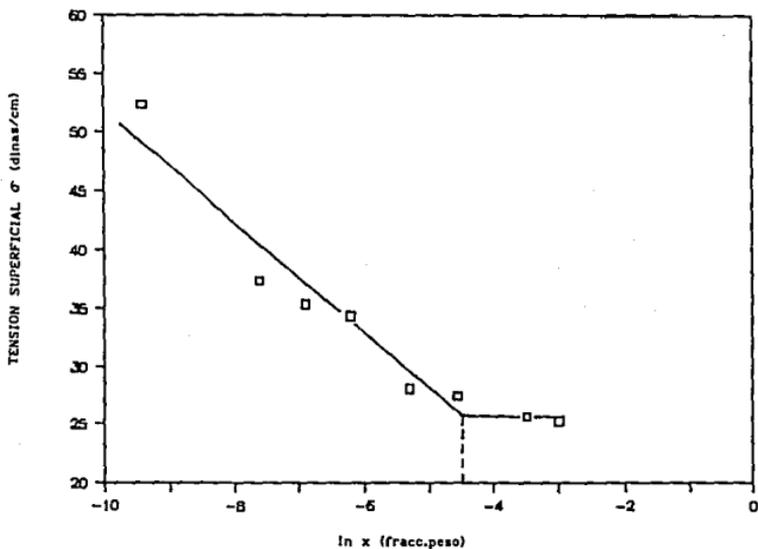
GRAFICA 3.12
TENSION SUPERFICIAL (σ) VS $\ln x$
LUBRICANTE L-III



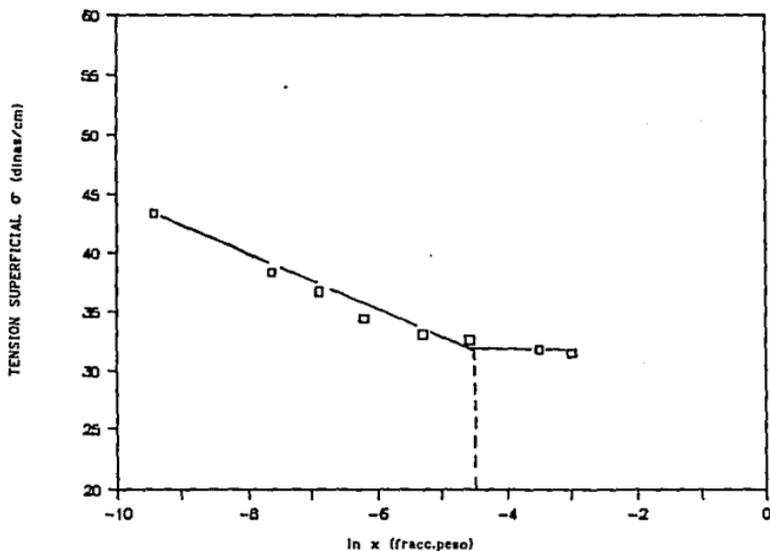
GRAFICA 3.13
TENSION SUPERFICIAL (σ) VS $\ln x$
LUBRICANTE L-IV



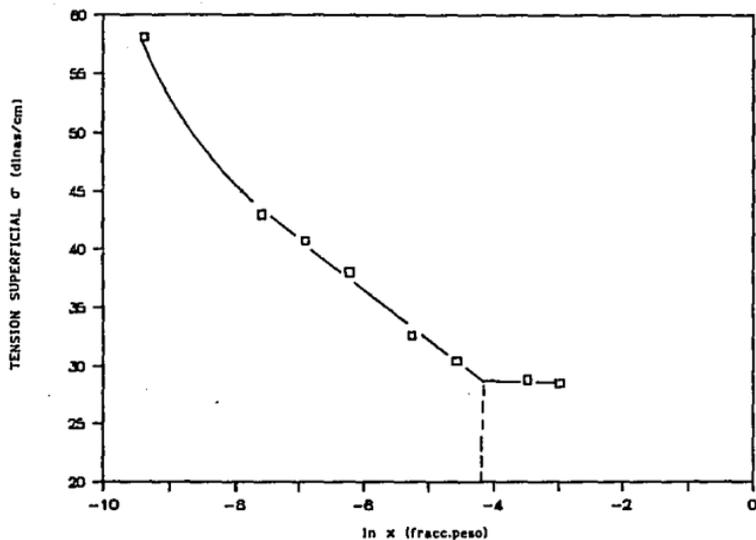
GRAFICA 3.14
TENSION SUPERFICIAL (σ) VS $\ln x$
LUBRICANTE L-V



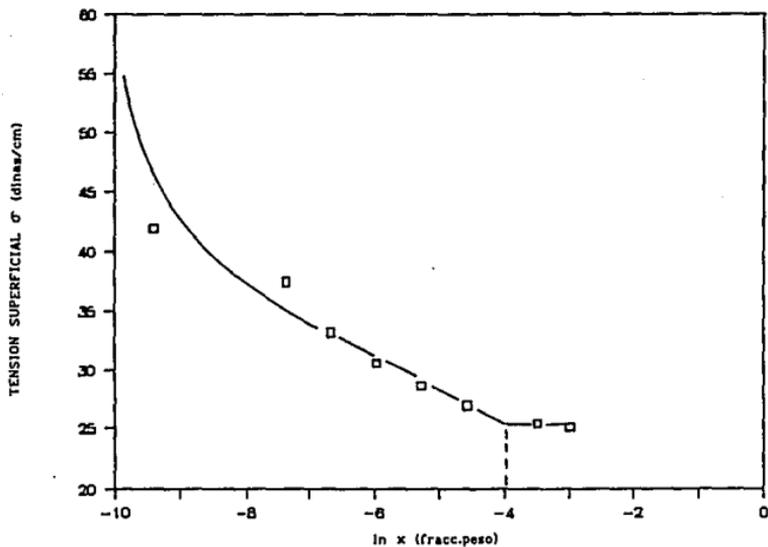
GRAFICA 3.15
TENSION SUPERFICIAL (σ) VS $\ln x$
LUBRICANTE L-VI



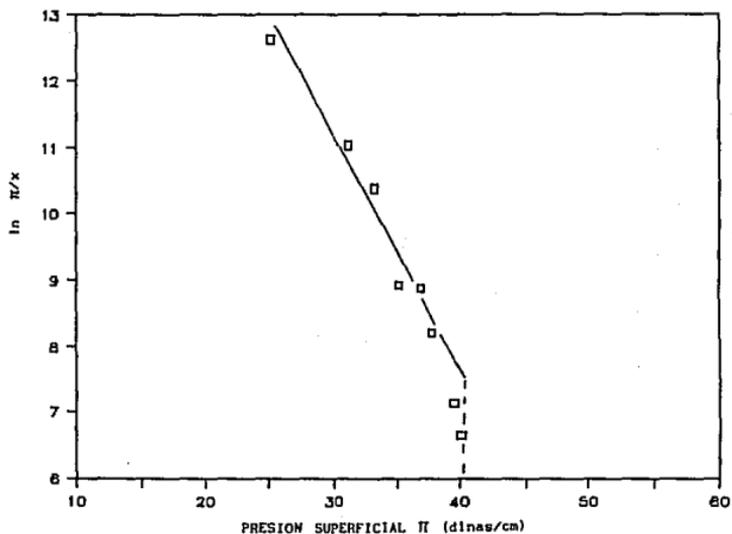
GRAFICA 3.16
TENSION SUPERFICIAL (σ) VS $\ln x$
LUBRICANTE L-VII



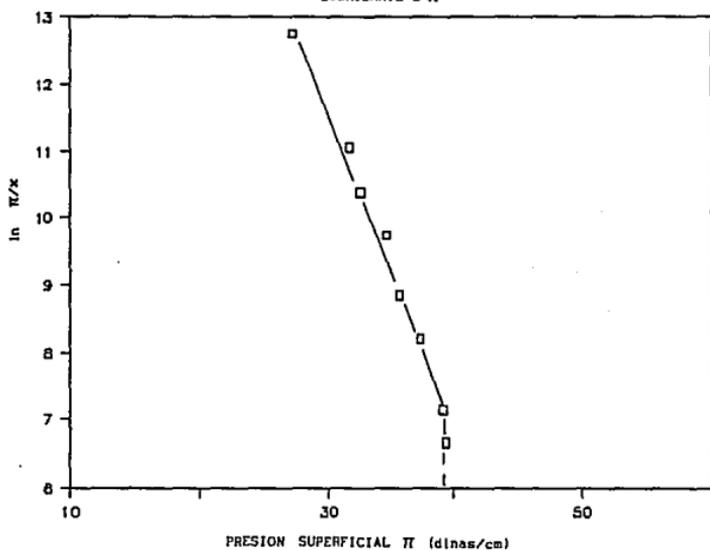
GRAFICA 3.17
TENSION SUPERFICIAL (σ) VS $\ln x$
LUBRICANTE L-VIII



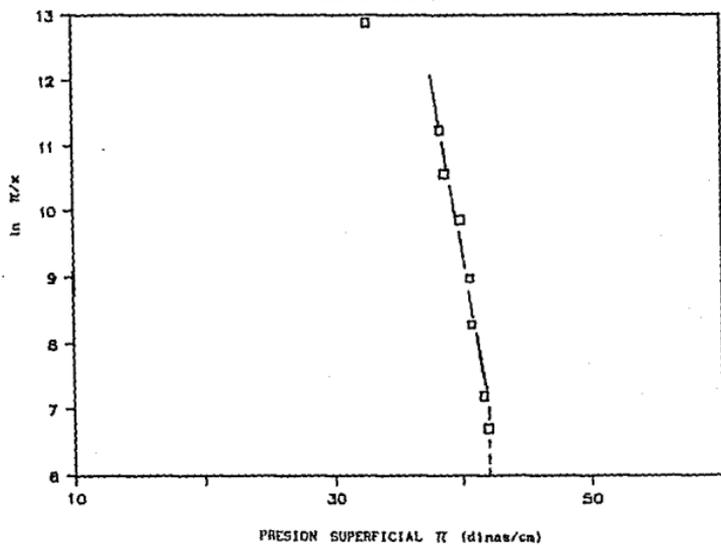
GRAFICA 3.18
 $\ln \pi/x$ VS PRESION SUPERFICIAL (π)
 LUBRICANTE L-I



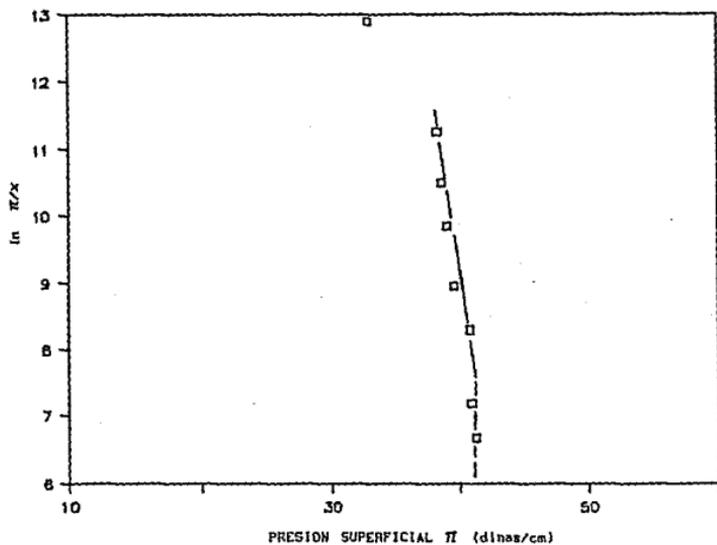
GRAFICA 3.19
 $\ln \pi/x$ VS PRESION SUPERFICIAL (π)
 LUBRICANTE L-II



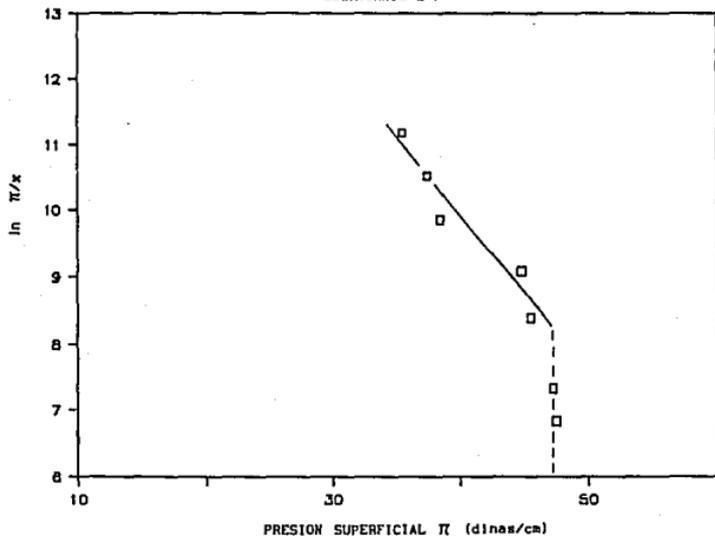
GRAFICA 3.20
 $\ln \pi/x$ VS PRESION SUPERFICIAL (π)
 LUBRICANTE L-III



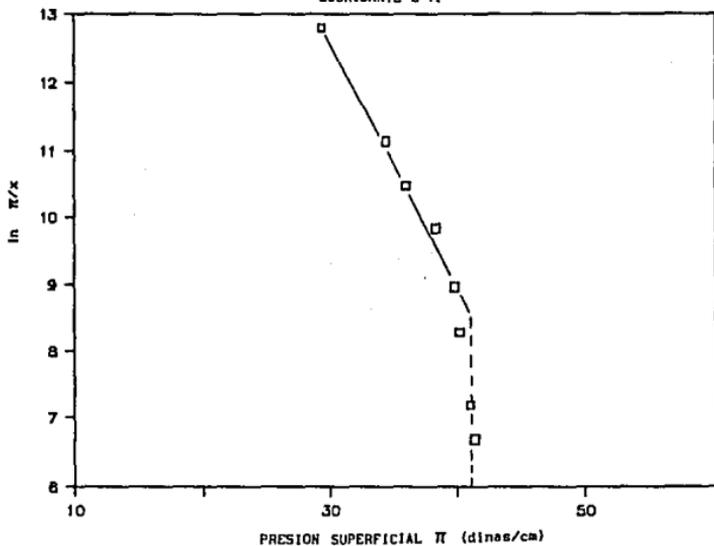
GRAFICA 3.21
 $\ln \pi/x$ VS PRESION SUPERFICIAL (π)
 LUBRICANTE L-IV



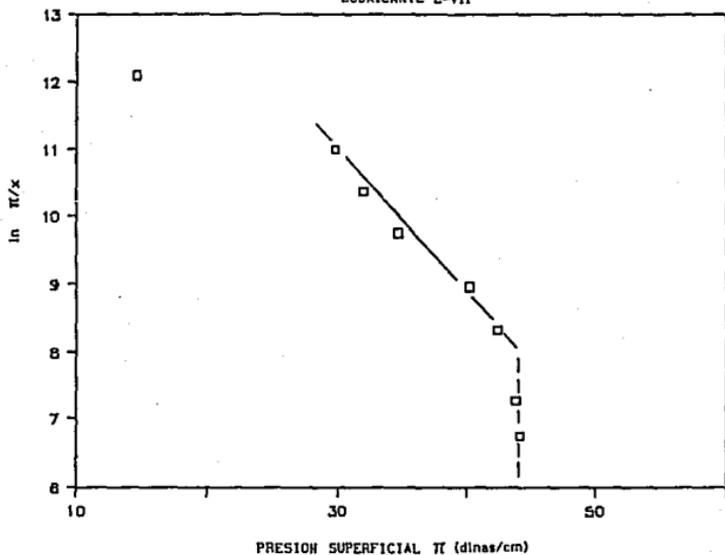
GRAFICA 3.22
In π/x VS PRESION SUPERFICIAL (π)
LUBRICANTE L-V



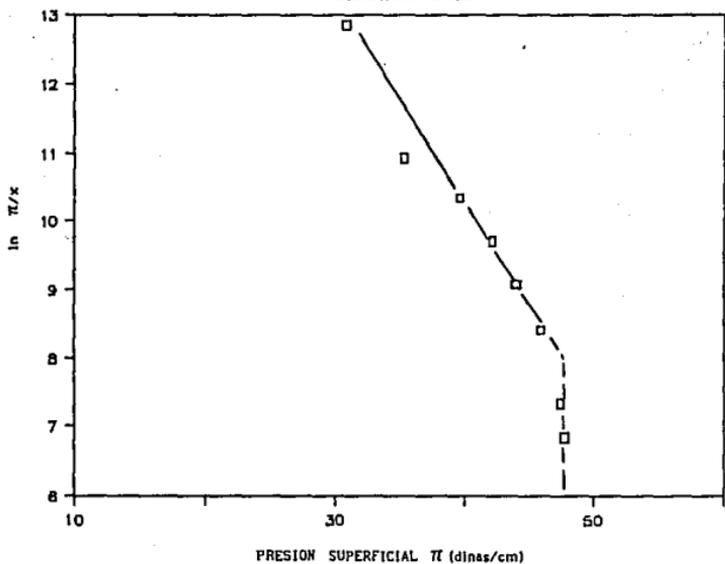
GRAFICA 3.23
In π/x VS PRESION SUPERFICIAL (π)
LUBRICANTE L-VI



GRAFICA 3.24
 $\ln \pi/x$ VS PRESION SUPERFICIAL (π)
 LUBRICANTE L-VII



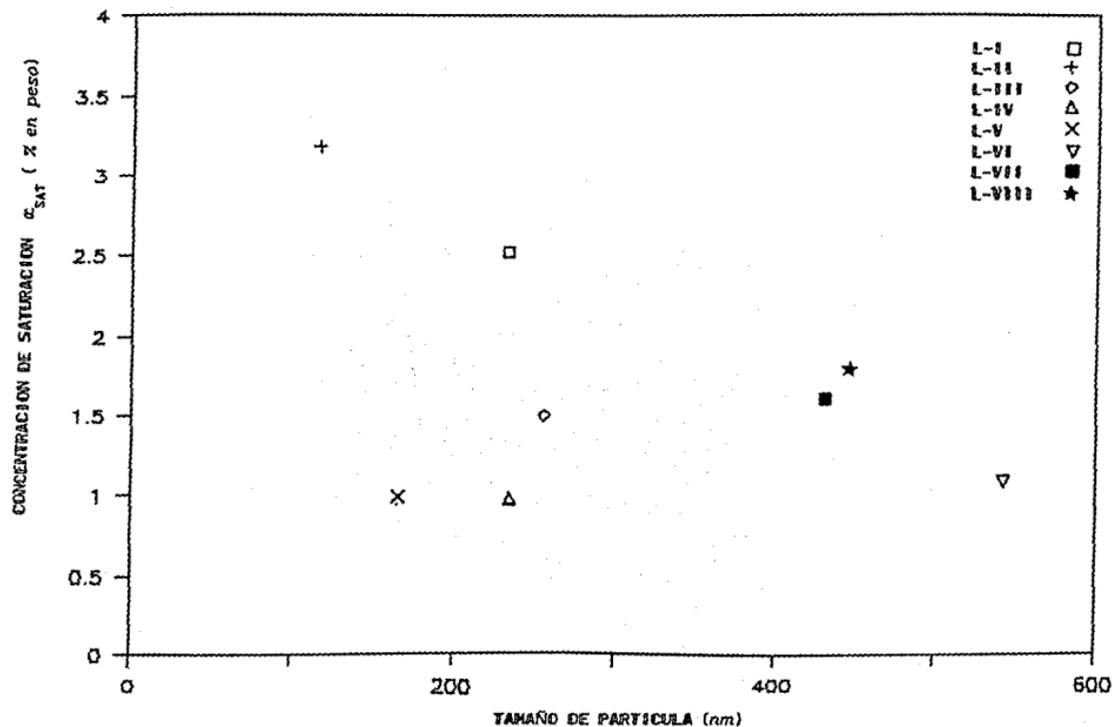
GRAFICA 3.25
 $\ln \pi/x$ VS PRESION SUPERFICIAL (π)
 LUBRICANTE L-VIII



GRAFICA 3.26

CONCENTRACION DE SATURACION (x_{SAT}) vs TAMAÑO DE PARTICULA.

LUBRICANTES



BIBLIOGRAFIA

- [1] Becher, P. Emulsions Theory and Practice, Litton Educational Publishing, Inc pp 6 (1972).
- [2] Mc Bain J.W., Ford T.F. & Wilson D.A., Kolloid Z. 78, 1 (1937).
- [3] Gibbs J.W. Trans Conn Acad. Sci. 3, 391 (1876). Collectea works" 1 pp 230 New Haven, Yale University Press (1928).
- [4] A Condensed proff is given Adam, N.K. et all "Surface Activity" 2nd Ed., pp 64-79 Princenton, D. van Nostrand Co., 1961; Davies J.T. & Rideal, E.K., op. cit pp 196-201.
- [5] The Practice of Lubrication and Enginnering Treatise; pp 567. New York, N.Y. (1920).
- [6] ASTM D-2893-80 Parte 25 (1980).
- [7] ASTM D-2500, CLOUD POINT (1978).
- [8] Norma ASTM D-97; POUR POINT (1978).
- [9] Atkins, P.W. Physical Chemistry, Oxford University Press. pp 730 (1983).
- [10] Manual of N4 Sub Micron Particle Analizer, Coulter Electronic Inc. Hialeah, Fla. USA. (1980).
- [11] The Practice of Lubrication and Enginnering Treatise; pp 567-70. New York, N.Y. (1920).
- [12] Becher, P. Emulsions Theory and Practice, Litton Educational Publishing, Inc. pp 145 (1972).
- [13] Norma ASTM d 1331-56 parte 30 (1979).
- [14] Becher, P. Emulsions Theory and Practice, Litton Educational Publishing, Inc. pp 348 (1972).
- [15] Harkins y Jordan Journal American Chemical Society, 52 pp 1751 (1930).