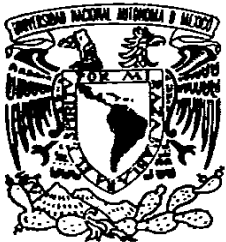


125
24.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

RECUPERACION A ESCALA LABORATORIO DEL ACEITE LUBRICANTE USADO EN LOCOMOTORAS DIESEL DE F.N.M.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERA QUIMICA

P R E S E N T A :

MARICELA ORTIZ HERNANDEZ



MEXICO

257470

1998

TESIS CON

PRESENTE



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

Jurado asignado:

Presidente: Prof. SANDOVAL MARQUEZ REBECA MARIANA

Vocal: Prof. MEDINA OROPEZA JAIME

Secretario: Prof. MARTINEZ CASAS ANDRES GUILLERMO

1er. Suplente: Prof. HERNÁNDEZ ORTEGA SIMÓN

2do. Suplente Prof. AGUILAR CORDERO JULIO CESAR

Sitio donde se desarrolló el tema:

Ferrocarriles Nacionales de México y Facultad de Química.

Asesor del tema:

M. en C. Jaime Medina Oropeza



Sustentante:

Maricela Ortiz Hernández



CONTENIDO

INTRODUCCION

1. ANTECEDENTES

- 1.1 Aceites lubricantes
- 1.2 Composición.
- 1.3 Propiedades físicas.
- 1.4 Propiedades químicas.
- 1.5 Obtención.
- 1.6 Aditivos.

2. CONTROL Y ESPECIFICACIONES

- 2.1 Uso en locomotoras Diesel .
- 2.2 Normas oficiales.
- 2.3 Procedimientos analíticos.
- 2.4 Análisis en aceites lubricantes usados.

3. PARTE EXPERIMENTAL

- 3.1 Material y equipo.
- 3.2 Control de calidad.
- 3.3 Pruebas realizadas.
- 3.4 Resultados.

4. DISCUSION

5. CONCLUSIONES

BIBLIOGRAFIA

AGRADECIMIENTOS

Dedico esta tesis con cariño, admiración y respeto a mis padres:

Angela y Antonio

Por todo el apoyo que me brindaron y
la confianza que depositaron en mí.

A mis hermanos:

Leonel, Rolando, Jorge, Antonio, Miguel

Por todo el cariño que me brindaron, alentándome a seguir adelante
y por tenderme su mano de hermano y de amigo, en los momentos

Más difíciles de mi carrera.

Muchas gracias.

A mi esposo:

Julio Cèsar

Por los momentos felices que compartimos y el apoyo que
me brindo para llegar a la culminación de esta meta.

Con mucho cariño a mi amiga:

Laura

Por la amistad y el apoyo que me brindo.

A mi asesor:

M. en C. Jaime Medina Oropeza

Con profundo agradecimiento por su invaluable ayuda en la revisión, orientación y estímulos, para salir adelante en la realización de esta tesis.

A F.N.M. por las facilidades otorgadas para la realización de este trabajo, principalmente al Ing Maximino Berny Sánchez, al Ing. Jesús Villasana y al Sr. Nicasio.

A la Facultad de Química, en especial al Sr. Margarito por las facilidades brindadas para la realización de la parte experimental.

Al jurado:

Por el tiempo y valiosa ayuda en la revisión y presentación de esta tesis.

A todas aquellas personas que de una u otra forma colaboraron para hacer posible la realización de este trabajo.

Uno de los problemas más complejos que actualmente enfrenta la sociedad, es la generación de la enorme cantidad de desechos que día con día se deben organizar de manera adecuada.

Los aceites lubricantes usados en maquinarias, automoviles, equipo pesado y en general donde quiera que se encuentren dos superficies en contacto y con movimiento relativo entre si, constituyen un renglón de dicho problema ya que juegan un papel importante tanto desde el punto de vista ambiental como económico, que incide finalmente en el deterioro ecológico si no se dispone de ellos apropiadamente.

Las locomotoras Diesel de Ferrocarriles Nacionales de México usan para la adecuada lubricación de su motor, aceite lubricante que tiene un período finito de vida útil en sus propiedades, al término del cual es necesario efectuar su reposición para evitar daños reversibles al equipo.

A la fecha una gran cantidad del aceite usado se utiliza como combustible en ladrilleras y hornos de diferentes usos, con lo cual aparentemente se quita la posibilidad inicial de una contaminación al suelo o agua, sin embargo al quemarlo se producen grandes cantidades de humos contaminantes y se está acabando con una fracción de la destilación del petróleo, el cual tiende a desaparecer, por considerarse como un recurso no renovable.

Por lo anteriormente expuesto, el presente trabajo tiene como objetivo principal proponer un medio de recuperación a escala laboratorio de los componentes de mayor costo contenidos en el aceite lubricante usado: la gasolina blanca y el aceite lubricante base.

Como objetivos secundarios se fijaron: recopilar las normas y especificaciones oficiales enfatizando en los procedimientos analíticos utilizados para validar la calidad de los mismos y efectuar las pruebas pertinentes para demostrarla. En la medida de lo posible regenerar el aceite lubricante recuperado para volver a reutilizarlo y disminuir el costo de adquisición del aceite lubricante nuevo. Incluir una lista desglosada del material, equipo y sustancias requeridas como preámbulo a futuras necesidades de inversión. Resumir la información fundamental y la

terminología especializada en la industria y campo aplicativo de los aceites lubricantes, a fin de correlacionar sus propiedades con su uso y servicio así como visualizar la función e importancia de los aditivos empleados en las diferentes formulaciones.

CAPITULO 1
ANTECEDENTES

1.1 Aceites lubricantes.

La búsqueda del hombre por contar con un lubricante adecuado se remonta al invento de la *rueda*. En el *Egipto antiguo* 3500 A.C. se utilizaba sebo de carnero o de vaca como grasa, para lubricar los ejes de los carros.

En el año 1400 A.C. se empleaban con el mismo fin, una mezcla hervida de grasa animal y jabón de calcio, los chinos por el año 780 D.C., utilizaban una mezcla de aceites vegetales y plomo calcinado como lubricante. Antes del descubrimiento del petróleo, todos los lubricantes eran de origen animal o vegetal: sebo, aceite de pescado, aceite de ricino y otros.

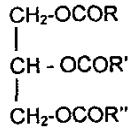
Los egipcios también empleaban otras grasas animales y aceites vegetales en la lubricación de los ejes de sus carros de guerra y en los años 79 a 23 A.C., Plinio compiló una lista de aceites vegetales que consideraba podían ser utilizados como lubricantes.

Sin embargo, hasta el siglo XVII, en que Newton planteó y enunció las leyes básicas fundamentales por las que se rigen los fenómenos de lubricación, descubriendo en 1687 el principio de la resistencia viscosa de los fluidos; no puede hablarse de la lubricación sino de un modo empírico. A partir de esta fecha, los trabajos de Amontons y Coulomb, confirmados por los de Morris y de Hirtz(1850), crearon las bases de lo que posteriormente habría de constituir la ciencia de la lubricación.

Actualmente se puede decir que un lubricante es una sustancia de consistencia sólida, fluida o semifluida de origen animal, vegetal, mineral o sintético a utilizarse mediante la interposición entre las superficies metálicas reduciendo así la fricción y el desgaste de las mismas, (1).

1.2 Composición:

Los aceites de origen animal y vegetal son glicéridos de ácidos grasos superiores, que se obtienen por la transformación de la materia orgánica. Su estructura general se representa:



donde R, R', R'' representan la cadena del ácido carboxílico correspondiente y pueden ser iguales o diferentes entre sí.

Las proporciones de los diferentes ácidos varían de grasa en grasa y en general todas contienen una cierta proporción de ácidos no saturados, principalmente C₁₈ enóico y dienóico,(2).

Los aceites del petróleo consisten esencialmente de mezclas complejas de moléculas de hidrocarburos. Generalmente se obtienen aceites con baja viscosidad y pesos moleculares cercanos a 250 hasta lubricantes muy viscosos con pesos moleculares altos cercanos a 1000. Las propiedades físicas, tales como la viscosidad, índice de viscosidad y eficiencia, dependen en gran medida de la distribución relativa de compuestos parafínicos, aromáticos y nafténicos (alícíclicos). Las estructuras típicas de los hidrocarburos presentes en los aceites lubricantes se indican en la figura 1.1.

Para un tamaño de molécula dado, las parafinas tienen relativamente baja viscosidad y densidad así como alto punto de congelación comparados con otros tipos. Estos tipos se clasifican de diferentes maneras de acuerdo al parámetro tomado en consideración.

CLASIFICACION, (3)

Según su estado:

- a) Sólidos: Se utilizan en equipos que trabajan en condiciones extremas de temperatura y presión; por ejemplo: grafito, sulfuro de molibdeno, mica, plata, cadmio, plomo, borax, polímeros, etc.
- b) Líquidos: Se emplean cuando el lubricante puede fluir libremente en el dispositivo (como en el espacio exterior). Protegen a los metales, evitan el incrustamiento del equipo y sirven de sello,(4).

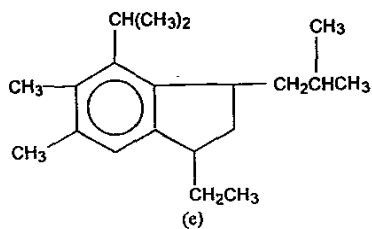
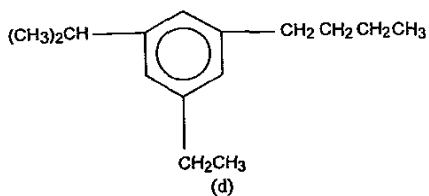
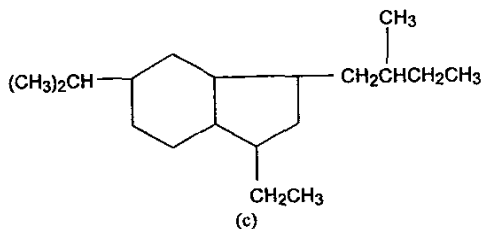
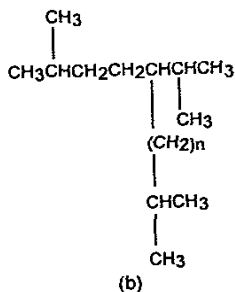
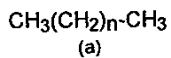


Figura 1.1 Estructuras típicas, presentes en aceites lubricantes: (a) parafinas lineales (n-parafinas), (b) parafinas ramificadas (iso-parafinas), (c) cicloparafinas, (d) hidrocarburos aromáticos (arenos), (e) anillo mixto alifático y aromático.

c) Gaseosos: Se introduce un gas a presión entre las superficies; no es muy utilizado debido a que el costo de operación es elevado.

Según su naturaleza:

1) Orgánicos o minerales. Estos a su vez se clasifican en:

a) Parafínicos:

- . Proceden de crudos constituidos con hidrocarburos de cadena abierta saturada.
- . Resistentes a la oxidación.
- . Alto índice de viscosidad.
- . Baja volatilidad.
- . Bajo poder disolvente.
- . Alto punto de congelación.
- . Se emplean en motores de combustión interna.

b) Nafténicos:

- . Proceden de crudos constituidos con hidrocarburos de cadena cerrada.
- . Índice de viscosidad bajo.
- . Densidad alta.
- . Volatilidad alta.
- . Bajo punto de congelación.
- . Se emplean en equipos que operan a bajas temperaturas.

c) Aromáticos

- . Proceden de crudos constituidos principalmente con hidrocarburos aromáticos.
- . Estables a altas temperaturas.
- . Índice de viscosidad muy bajo.
- . Volatilidad alta.
- . Fácilmente oxidables.
- . Alta capacidad emulsificante.

d) Mixtos:

- . Son mezclas de hidrocarburos parafínicos y nafténicos sin predominio de alguna especie.
- . Propiedades intermedias.

2) Sintéticos:

- . Materiales oligínicos creados en laboratorio.
- . Presentan gran estabilidad química.
- . Índice de viscosidad elevado.
- . No contaminan y son resistentes a la hidrólisis.
- . Alto costo de fabricación.

Los principales tipos de lubricantes sintéticos fabricados actualmente son los siguientes:(5)

- . Polibutenos.
- . Diésteres.
- . Poliglicoles.
- . Hidrocarburos clorados.
- . Clorofluorocarburos.
- . Ésteres de fosfatos.
- . Ésteres de silicatos.
- . Silicones.
- . Ésteres polifenílicos.
- . Poliolefinas.
- . Alquil bencenos.

3) Aceites grasos:

Son lubricantes de origen animal y vegetal; su aplicación es limitada y su costo elevado.

1.3 Propiedades físicas, (6):

Color y fluorescencia:

Se refiere a la capacidad de un aceite a absorber cierta cantidad de energía luminosa y posteriormente emitirla.

El color visto a trasluz (a través de él) puede ir desde incoloro hasta negro y bajo reflejo se presentan una gran cantidad de matices.

Viscosidad:

Es la medida de la resistencia a la movilidad o a fluir que ofrece cualquier líquido o gas.

Índice de viscosidad:

Relación de cambio de viscosidad de un aceite dentro de un intervalo de temperaturas.

Se compara la viscosidad del aceite a 40 °C (100 °F) con la que presenta el mismo aceite a 100 °C (212 °F).

Un alto índice de viscosidad indica una buena calidad del aceite debido a que no hay cambios significativos de esta propiedad con variaciones en la temperatura.

Peso específico:

Relación del peso en el aire de un volumen fijo de sustancia y el peso del mismo volumen de agua a una determinada temperatura.

Los grados °API y los grados °Baumé son escalas arbitrarias empleadas para medir el peso específico de líquidos.

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141.5}{\text{Gravedad específica a } 60/60 \text{ } ^{\circ}\text{F}} - 131.5$$

$$^{\circ}\text{BAUME} = \frac{140}{\text{Gravedad específica a } 60/60 \text{ } ^{\circ}\text{F}} - 130$$

Propiedades térmicas:

Punto de nebulización:

Temperatura a la cual algún compuesto se cristaliza o separa del aceite.

Esta propiedad es importante para determinar la temperatura de obstrucción de filtros ocasionada por la separación de los constituyentes del lubricante.

Punto de escurrimiento o congelación:

Temperatura a la cual el aceite deja de fluir y comienza a solidificarse.

Punto de inflamación o chispa:

Temperatura mínima a la cual la cantidad de lubricante volatilizado es suficiente como para encenderse en presencia de una flama.

Se utiliza para indicar el desprendimiento de vapores de un lubricante y las pérdidas ocasionadas a altas temperaturas de operación.

Punto de combustión o llama:

Temperatura mínima a la cual los vapores desprendidos permanecen inflamados por lo menos 5 segundos al contacto con la llama; es una medida de la inflamabilidad del lubricante, orienta sobre aceites empleados en equipos que funcionan a altas temperaturas.

Punto de anilina:

Temperatura en °C a la cual volúmenes iguales de anilina y aceite se mezclan completamente y forman una solución clara. Relaciona características de solubilidad.

Propiedades superficiales e internas:

Tensión interfacial:

Resistencia que oponen dos líquidos inmiscibles a su separación. Cuando se analiza dicha propiedad en lubricantes se emplea agua como líquido de referencia.

Es una medida de la presencia de compuestos polares en bajas concentraciones. Una disminución en la tensión interfacial indica oxidación o contaminación en el aceite.

Propiedad antiespumante:

Capacidad de un aceite de no formar espuma durante su funcionamiento. La presencia de espuma es perjudicial en la lubricación; ya que acelera la oxidación del lubricante y disminuye la eficiencia del aceite, lo que ocasiona daños irreparables en el equipo.

Estabilidad de emulsión:

Propiedad de formar soluciones estables con el agua; este tipo de lubricantes se emplean en máquinas que requieren buena lubricación (aceite) y refrigeración suficiente.

Emulsión con vapor:

Capacidad de un aceite sin aditivos de separarse después de ser emulsificado con vapor.

Agua y sedimento en aceite:

Cantidad de agua y contaminantes acumulados por un aceite mientras esta en servicio.

Número de precipitación:

Cantidad de precipitado (en mililitros) formada cuando 10 cc de la muestra se mezclan con 90 cc de nafta o bencol(benceno) y se centrifugan a 1500 RPM bajo condiciones preestablecidas, (4).

1.4 Propiedades químicas, (3,6,7):

Número de neutralización:

Cantidad de álcali (expresado en mg de KOH) necesarios para neutralizar el ácido presente en un gramo de aceite.

Esta propiedad mide cambios en los aceites referente a oxidación y degeneración del mismo.

Puede expresarse:

- a) No. ácido total(TAN)
- b) No. ácido fuerte (SAN)
- c) No. base total (TBN)
- d) No. base fuerte (SBN)

Residuo de carbón:

Porcentaje de depósitos carbonosos obtenidos al someter el aceite a evaporación y pirólisis.

Esta propiedad es muy importante en el caso de los fluidos térmicos y lubricantes empleados en motores de combustión interna y en compresores de aire.

Tendencia a la carbonización:

Tendencia de un aceite a descomponerse a altas temperaturas y formar productos o depósitos sólidos.

Residuos sulfatados:

La prueba de residuos sulfatados se aplica a aceites nuevos para indicar la concentración de sales metálicas con excepción del plomo que constituyen los aditivos del aceite. La prueba determina si un aceite nuevo contiene la cantidad indicada de aditivos. La diferencia entre los residuos sulfatados de un aceite nuevo en comparación con residuos de ese mismo aceite

después de haberse usado, indican el índice del agotamiento después de haberse usado en motores de combustión interna.

Corrosión al cobre:

Medida de la tendencia de un lubricante a provocar corrosión en metales blandos. Los aceites bien refinados y que no contengan aditivos no deben dañar al cobre pero si se encuentran degradados si lo atacan.

Corrosión a la plata:

Medida de la tendencia que presentan los aditivos con que cuenta un aceite para servicio severo a corroer aleaciones de plata.

Prevención de herrumbre:

Capacidad de un aceite lubricante para evitar la corrosión durante la lubricación de partes ferrosas en presencia de agua.

1.5 Obtención.

A excepción de los aceites y grasas naturales todos los lubricantes orgánicos ya sean minerales o sintéticos se obtienen del petróleo como materia prima inicial para su elaboración.

El petróleo crudo se somete primero a una destilación a la presión atmosférica, operación conocida con el nombre de descabezamiento o destilación primaria A, figura 1.2. El residuo o petróleo descabezado se procesa de tres formas principales: desintegración (cracking) térmica o coquización (B) con producción de gasolina y aceites combustibles (combustoleo) o coque. Destilación al vacío o por arrastre con vapor (C) con producción de aceites lubricantes y parafina. O desintegración (cracking) catalítica (D) con producción de monómeros insaturados en fase gaseosa, gasolina y una fracción pesada similar al petróleo descabezado pero menos compleja en componentes, que se recupera realimentándola al proceso de desintegración térmica,(8)

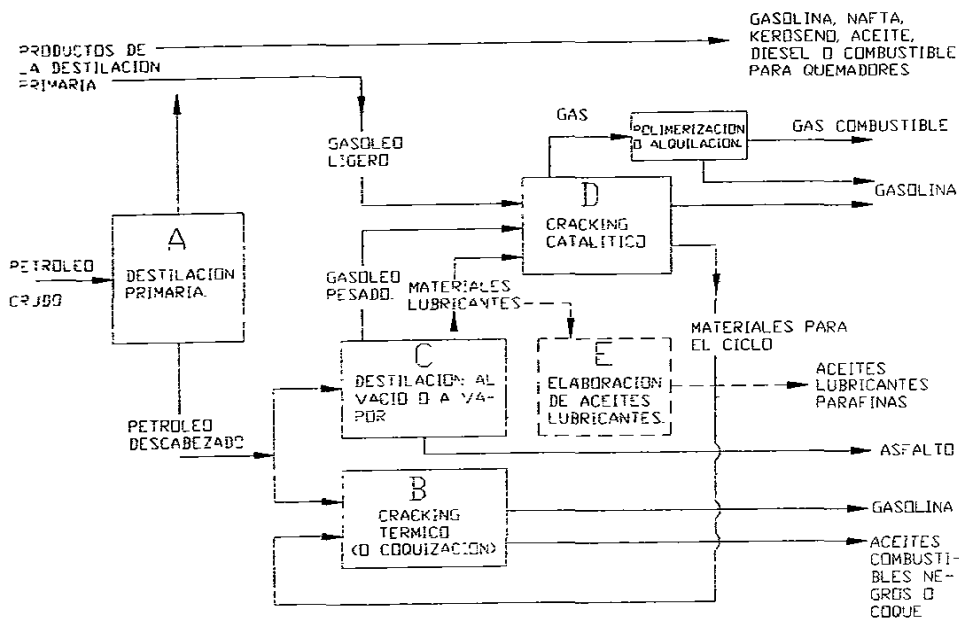


FIG 12 OPERACIONES BASICAS DE LA REFINACION DEL PETROLEO: DESTILACION PRIMARIA, DESTILACION AL VACIO, CRACKING TERMICO Y CATALITICO

La elaboración de aceites lubricantes (E) no es tan simple como se indica en el diagrama de bloques de la figura 1.2, sino que forma una parte muy importante de las refinerías e incluye varias operaciones y tratamientos, a fin de obtener los diferentes grados comerciales de aceites lubricantes para numerosas aplicaciones dentro de las cuales destaca su uso en motores, (9). Los procesos para obtener aceites lubricantes a nivel de refinería usan como alimentación inicial el petróleo descabezado o residuo de la destilación primaria (crudo reducido), el cual se fracciona al vacío como operación inicial (figura 1.3).

Las diferentes fracciones de los aceites lubricantes tienen un punto de ebullición muy alto (370 °C, o más) y no pueden destilarse a la presión atmosférica sin que se descompongan. Se destilan a presión reducida por medio de vacío o vapor.

Secuencialmente, el orden de las operaciones consiste:

Desasfaltado con disolvente. La separación del asfalto con propano, permite eliminar un asfalto muy duro, exento de aceite sin necesidad de usar las temperaturas altas que exige la destilación al vacío. Este procedimiento da lubricantes densos de color claro, porque se produce muy poca descomposición.

Refinación o extracción con disolvente. Los materiales lubricantes brutos del fraccionamiento con vacío y del desasfaltado con propano, cuya viscosidad varía entre la de los aceites más ligeros y la de los aceites más viscosos, se someten a un proceso de refinación y de separación de las ceras con disolventes.

Se han empleado como disolventes el furfural, fenol, ácido cresílico y propano, anhídrido sulfuroso líquido, éter, nitrobenzono y anhídrido sulfuroso con benzono. En cada caso, el aceite y el disolvente se ponen primero en contacto a contracorriente en una columna empacada o en una serie de tanques y luego se separa el aceite refinado y la capa de extracto.

Descoloración. Casi todos los aceites lubricantes tienen que someterse a un tratamiento con ácido para mejorar su color, incluso los producidos por procedimientos de refinación con disolvente.

El tratamiento con ácido consiste en agregar ácido sulfúrico de 66 °Be. al aceite, agitarlo para obtener un contacto íntimo y dejar que se deposite el lodo. Este tratamiento elimina los compuestos no saturados, asfálticos e inestables, que harían que se oscureciera el aceite cuando se expusiera al contacto del aire. El aceite acidificado se neutraliza con solución de sosa cáustica, con amoníaco o por medio de arcilla de filtro. Finalmente se van obteniendo aceites de diferentes calidades y viscosidades, que se recogen en tanques individuales.

1.6 Aditivos, (3,6,10).

Es imposible que un lubricante básico contenga todas las propiedades requeridas para que su funcionamiento sea óptimo: es por eso que se *enriquece con aditivos*.

Un aditivo es una sustancia química que se añade a las bases minerales que se emplean como lubricantes para mejorar sus propiedades o impartirles otras nuevas.

Existen diferentes tipos de aditivos, cada uno tiene una función determinada, pero todo el conjunto tiene como funciones esenciales:

1) Proteger a la maquinaria y al lubricante contra la oxidación, corrosión, herrumbre y deterioro.

2) Disminuir o evitar la formación de lodos que disminuyen el funcionamiento y la transmisión de potencia eficiente en los dispositivos en movimiento.

3) Mantener constante la viscosidad del lubricante empleado a cualquier temperatura y favorecer la formación eficiente de la película de lubricante.

4) Evitar la formación de espuma que puede producir picado interno en las partes móviles.

5) Favorecer o evitar la formación de emulsiones dependiendo de la aplicación de lubricante

Los aditivos también deberán tener ciertas características de índole general. Estas son:

a) La solubilidad en el medio líquido. En la mayoría de los aditivos, esta solubilidad debe mantenerse a través del intervalo operacional.

b) Insolubilidad total y ausencia de reacción en soluciones acuosas. Los aceites para motor y los lubricantes de engranes deben disolverse en el aceite y no en el agua.

- c) Volatilidad. La volatilidad del aditivo debe ser baja porque de lo contrario, cuando el aditivo *mezclado en el aceite*, se encuentre a temperaturas elevadas, la fracción correspondiente al aditivo se vaporizará, reduciéndose su concentración y a la vez su efectividad.
- d) Estabilidad. Es obvio que un aditivo deberá de mantener su estabilidad durante los periodos de mezcla, almacenamiento y utilización.
- e) Compatibilidad. La compatibilidad es una de las características más importantes de cualquier aditivo. Se considera que dos o más aditivos, mezclados dentro de un aceite son compatibles, si no ofrecen evidencia visible de reaccionar el uno con el otro.
- f) Flexibilidad. Los aditivos para usos múltiples, así como compuestos utilizados en los aditivos de uso más común, combinan tanto sus características químicas, como ciertas propiedades físicas, para abarcar un intervalo muy amplio de aplicación.

Tipos de aditivos:

Existen diferentes tipos de aditivos; cada uno de ellos cumple con una función específica dependiendo de su naturaleza química y afinidad de reaccionar con determinada sustancia.

Algunos tienen como finalidad aumentar el índice de viscosidad, disminuir la temperatura de congelación o *fluidificación*, aumentar las propiedades de extrema presión, la resistencia a la oxidación, corrosión y herrumbre, favorecer la formación de emulsiones o evitar la espumación excesiva; por lo que es importante conocer los *requerimientos de lubricación*, las funciones de cada aditivo para diseñar y producir el lubricante adecuado.

La clasificación general de los aditivos comprende 3 tipos de funciones básicas, (7).

- 1) Para proteger superficies lubricadas.
- 2) Para proteger al aceite durante su servicio.
- 3) Para conferir propiedades específicas.

Aditivos protectores de superficies lubricadas.

Detergentes y dispersantes.

La función de un detergente es evitar y reducir la formación de depósitos, lodos y barnices en las máquinas de combustión interna.

Un dispersante adsorbe las partículas contaminantes que forman el sarro y las mantiene en suspensión en el aceite.

Dispersantes metálicos(detergentes):

Estos compuestos generalmente son hidrocarburos de cadena larga con un grupo polar en uno de sus extremos.

Los tipos más comunes son:

sales de ésteres salicílicos.

sulfonatos básicos y neutros.

fosfatos y tiofosfatos básicos.

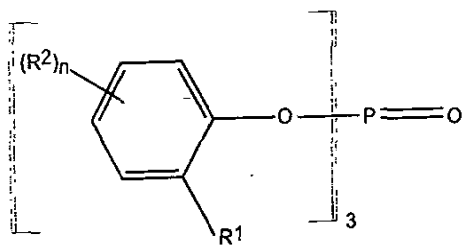
fenolatos y derivados sulfurados del fenol.

salicilatos metálicos.

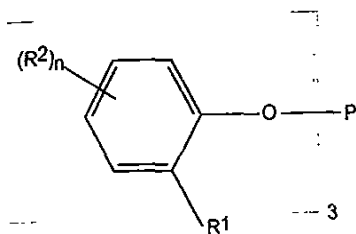
En estudios recientes que se han hecho sobre la composición de aceites lubricantes se ha observado que de acuerdo al tipo de aditivo usado, el aceite lubricante adquiere aplicaciones y propiedades específicas. Tal es el caso de los aceites lubricantes con viscosidades altas entre los 10-500 mm²/s a 40 °C y que contienen como aditivos compuestos de fósforo. Estos aceites lubricantes son usados principalmente en equipos de refrigeración donde presentan una alta resistencia al desgaste. Las estructuras típicas de estos aceites se muestran en la figura 1.4 (11).

Dispersantes de cenizas:

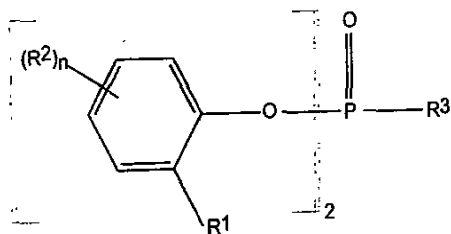
Son compuestos no metálicos que dispersan los lodos formados a bajas temperaturas; se emplean en sistemas que alternan constantemente ciclos de trabajo y reposo. Generalmente son hidrocarburos de peso molecular alto que tienen un grupo polar (dicho grupo polar puede tener nitrógeno, oxígeno y/o fósforo).



(I)



(II)



(III)

Fig. 1.4 Aditivos que contienen fósforo.

(I) fosfatos derivados del ácido fosfórico. II Derivados del ácido fosforoso. III Compuestos fosfónicos).

R^1 -2 =alquilo (pueden ser sustituidos). R^3 =alquilo (sustituido), aril, aralquil o hidroxialquilo. n =entero entre 0 y 2.

Los tipos más comunes son:

Copolímeros de metacrilatos y acrilatos con monómeros que contienen grupos polares como amina, imina, imida, éter, etc.

Alquilsuccinimidas sustituidas con radicales de cadena larga.

Esteres y poliésteres de alto peso molecular.

Sales amónicas de ácidos orgánicos de elevado peso molecular.

Copolímero de acetato de vinilo y éster de ácido fumárico.

Inhibidores de corrosión:

Son sustancias que tienen afinidad a reaccionar con las superficies metálicas, formando una película protectora que evita que los agentes contaminantes ataquen a la superficie.

Algunos aditivos anticorrosivos de carácter básico disminuyen la concentración de ácidos presentes en el lubricante.

Sustancias que se encuentran dentro de este tipo:

Fosfitos orgánicos.

Ditiocarbamatos metálicos.

Olefinas sulfuradas.

Terpenos fosfosulfurados.

Los aceites lubricantes que contienen ditiocarbamato de oximolibdeno sulfurado, se emplean principalmente en motores de combustión interna, transmisiones automáticas y suspensiones. Arai Katsuya y su grupo de investigadores patentaron estos aceites lubricantes conteniendo de 0.01 a 0.8 % en peso en base a la composición total de un éster fosfórico y/o un éster fosforoso, de 50 a 2000 ppm de ditiocarbamato de oximolibdeno sulfurado conteniendo por lo menos un grupo hidroxialquil que tiene 8 a 18 átomos de carbono y 0.3 a 2.5 % de salicilato de calcio para dar un número base total de 10 a 100, (12).

Aditivos protectores del aceite durante su servicio.

Antioxidante:

Su función es prevenir el deterioro del aceite disminuyendo la reactividad del oxígeno que se encuentra en contacto con el lubricante.

La oxidación del aceite favorece la formación de lodos, grasas y ácidos; además de aumentar la viscosidad del lubricante.

Los antioxidantes de tipo fenólico rompen las cadenas de radicales libres y los ditiófosfatos de zinc reaccionan con los peróxidos formados.

Los aditivos comunmente empleados son:

fosfitos orgánicos.

ditiocarbamatos metálicos.

olefinas sulfuradas.

ditiófosfato de zinc.

compuestos fenólicos.

selénidos.

aminas

Antiespumantes.

En un aceite lubricante de sistemas que operan a grandes velocidades con aire se facilita la formación de espuma (acumulación de burbujas en el seno del aceite); con lo que el régimen de lubricación efectiva se ve considerablemente dañado.

Un antiespumante facilita el escape de aire atrapado por el lubricante reduciendo la tensión superficial del aceite.

Algunas sustancias que cumplen con esta función son:

silicones con hidrógeno.

copolímeros orgánicos.

Desactivadores metálicos:

Cubren las superficies para disminuir el efecto catalítico de los metales evitando la oxidación del aceite.

Como ejemplo de este tipo de aditivos se pueden mencionar:

dihidroxifosfinas.

fosfitos.

compuestos de azufre.

Antiodorantes:

Son "aromas sintéticos" cuya función es evitar el olor indeseable que provocan otros aditivos.

Por lo general están hechos a base de polímeros de formaldehído.

Antisépticos:

Son sustancias que evitan el crecimiento y la proliferación de microorganismos en aceites emulsionados que contengan agua y puedan dar mal olor.

Los tipos más comunes son:

Alcoholes.

Aldehídos.

Fenoles.

Compuestos clorados.

Aditivos que confieren propiedades específicas al aceite.

Elevadores del índice de viscosidad:

Son polímeros orgánicos cuya finalidad es mantener constante la viscosidad del aceite a altas temperaturas.

Este tipo de moléculas se polimerizan a mayor temperatura, lo que origina un aumento en la viscosidad comparado con el efecto producido si no existiera este compuesto en el lubricante.

A los lubricantes que contienen aditivos de índice de viscosidad se les conoce como aceites multigrado o multiviscosos.

Para que tengan un funcionamiento eficiente, deben contar con estabilidad química y térmica.

Algunos polímeros empleados son:

Polímeros de isobuteno.

Copolímeros de metacrilato de metilo.

Depresores del punto de congelación.

Son sustancias que absorben los cristales parafínicos que se forman a bajas temperaturas.

El tipo de sustancias químicas son:

Polimetacrilatos.

Poliacrilaminas.

Naftalenos.

Fenoles.

Parafinas alquiladas.

Alquilfenoles parafínicos.

Emulsificantes:

Su función es reducir la tensión superficial del aceite, dificultándose la separación de las emulsiones producidas.

Las sustancias que funcionan como emulsificantes son jabones de ácidos grasos y derivados nafténicos y sulfónicos.

Colorantes:

Su función es la de conferir una tonalidad particular al aceite para fines de identificación y/o seguridad.

Contaminantes que disminuyen el efecto de los aditivos,(13).

Abrasivos:

Son contaminantes externos como polvo y suciedad que entran al sistema de lubricación por no haber un buen aislamiento en el mecanismo.

Partículas metálicas:

Son pequeñas partículas que se forman por el desgaste y desprendimiento de material de las superficies en movimiento.

Compuestos derivados de la combustión incompleta:

A altas temperaturas y en presencia de oxígeno, se favorece la oxidación del aceite además de que una combustión incompleta da lugar a la formación de carbono residual y diversos compuestos de oxidación parcial (éteres, ésteres, ácidos, aldehidos, etc.) los cuales al polimerizarse forman lacas, gomas, lodos, etc. siendo esto un factor que disminuye el efecto de los aditivos y dispersantes.

CAPITULO 2
CONTROL Y ESPECIFICACIONES

2.1 Uso en locomotoras Diesel

El aceite lubricante Diesel Mex Ferrocarril, es un lubricante que tiene una denominación mínima de IV generación que implica trabajo pesado a alta temperatura con propiedades antifricción, acción detergente y mayor alcalinidad, encuentra su principal aplicación en el cárter del motor.

Este aceite es usado en los motores de combustión interna de las locomotoras Diesel-eléctricas manufacturadas por General Electric, General Motor, American Locomotive Co. y Montreal Locomotive Work.

Otras partes de la locomotora que también requieren de un lubricante y una buena lubricación son las siguientes:

- Cárter del motor
- Cárter del compresor
- Chumaceras de suspensión
- Gobernador
- Cajas estoperas
- Gobernador principal
- Tolvas motores de tracción

Desde luego que cada una de estas partes requiere de un tipo de aceite especial que depende del servicio requerido, sin embargo en el presente trabajo solo se contempla el usado en el cárter del motor, por su importancia y características de uso.

2.2 Normas oficiales (14).

Dada la importancia que tienen los aceites lubricantes para reducir la fricción, el desgaste, las pérdidas de calor, etc. en las partes metálicas en movimiento, es necesario llevar un control de calidad rutinario que permita asegurar el buen funcionamiento del mismo.

El control de calidad consiste en efectuar ciertas pruebas analíticas que permiten evaluar tanto el grado de pureza mínimo requerido en el aceite lubricante, como la tolerancia máxima en el contenido de impurezas, esto es lo que constituye los límites especificados en una norma oficial para aseguramiento de la calidad.

Las normas son de carácter oficial y aplicación internacional; por lo general auspiciadas por una institución u organismo con las mismas características. En el campo de los aceites lubricantes los estándares por excelencia los constituyen las normas ASTM (American Standards for Testing and Materials) ya que en ella se basan otras normas y códigos tales como el API (American Petroleum Institute), NOM (Normas Oficiales Mexicanas), ISO (International Standards Organization), ANSI (American National Standards Institute), SAE (Standards American) etc., (15).

La información ofrecida por una especificación es:

- a) Detalle sobre las características del producto
- b) Métodos de ensayo
- c) Criterios para la aceptación o rechazo

No debe pasarse por alto que todas las propiedades físicas o químicas (dimensión, temperatura, presión, color, olor etc.) pueden ser utilizadas para definir la naturaleza de un producto, ya que éstas son consideradas como características de calidad, misma cuya determinación depende en buena parte de la calidad de los reactivos empleados, pues si los reactivos que intervienen son defectuosos debido a especificaciones incorrectas, mal manejo, almacenaje, etc. no habrá buenos resultados.

Es por ello que en las Normas se recomienda trabajar con reactivos grado analítico y agua destilada.

Será indispensable también que el equipo se encuentre en condiciones óptimas. Esto se puede lograr programando anticipadamente por medio de un sistema de mantenimiento, ajustes, reparaciones etc. con personal calificado.

Las principales características físicas y químicas que se determinan en los aceites lubricantes como medio de un control de calidad, pueden utilizarse así mismo para determinar si un aceite usado está en condiciones de seguir trabajando o si los aditivos se han deteriorado.

Las pruebas que normalmente se usan son las siguientes:

Apariencia:

Prueba visual. Se reporta como brillante o turbia. En este último caso puede haber indicación de humedad en el aceite.

Color:

Al refinar cualquier tipo de crudo para obtener un producto determinado, el color es útil para controlar la uniformidad. Por lo general se utiliza el colorímetro A.S.T.M. (Método D-1500-87).

Viscosidad:

La viscosidad es la propiedad de más importancia en un aceite lubricante.

Determina la fricción fluida o sea la resistencia interna al desplazamiento que ofrece un líquido y en el caso de los aceites lubricantes determina, además, su capacidad para soportar la carga.

Generalmente se expresa en segundos Saybolt Universal a las temperaturas de 37.8 °C y 98.9 °C. (Método A.S.T.M. D-445-88).

Índice de viscosidad:

Los productos del petróleo, igual que otros líquidos, alteran sus viscosidades al variar la temperatura; se espesan con el frío y se adelgazan con el calor. Hasta el agua justamente antes de congelarse es cuatro veces más viscosa que en el momento de entrar en ebullición.

Los aceites lubricantes tienen la particularidad de que los cambios en sus viscosidades debidos a la temperatura abarcan una escala muy variada según los diferentes tipos. El índice de viscosidad es un número abstracto que mide el grado de variación de la viscosidad de un aceite en

en relación con la temperatura. Su determinación esta basada en el cambio de viscosidad de dos tipos de aceites que posean esta característica ampliamente determinada.

Conociendo la viscosidad Saybolt de un aceite a 37.8 °C y 98.9 °C, su indice de viscosidad puede calcularse mediante una fórmula y tablas publicadas por la A.S.T.M. D-2270-86).

Temperatura de inflamación e ignición.

Desde el punto de seguridad, estas determinaciones revisten importancia, ya que indican a que temperatura existe cierta cantidad de gases, los cuales pueden ser combustibles al mezclarse con el aire.

Estas temperaturas también pueden usarse para determinar la presencia de combustibles o solventes en aceites lubricantes. (Método A.S.T.M. D-92-82).

Insolubles en gasolina blanca.

Mediante esta determinación se puede conocer la cantidad de resinas de oxidación y las materias extrañas insolubles, tales como contaminantes externos, en un aceite de cárter.

Contenido de metales.

El contenido de metales determina el porcentaje de aditivo que lleva un aceite lubricante. En un aceite lubricante usado indica la cantidad de aditivo que aún queda en dicho aceite.

Normalmente se determinan zinc, plata, aluminio, fierro, cromo, plomo, sodio, silicio y cobre.

Las pruebas especificadas para el aceite lubricante Diesel Mex Ferrocarril, usado en las locomotoras de F.N.M. asi como sus límites de tolerancia y método de análisis, se resumen en la tabla 2.1, (16).

TABLA 2.1 Especificación técnica para aceite lubricante Diesel Mex Ferrocarril.
Generación IV.

PRUEBA	LIMITES	METODO ASTM
Color	8 máx.	D-1500-87
Densidad API 15.5/15.6 °C °API	3.0-25.0	D-287-67
Temperatura de inflamación, °C	240 min.	D-92-82
Viscosidad a 40 °C, cSt	185-200	D-445-88
Indice de viscosidad	90 min	D-2270-86
Temperatura de escurrimiento, °C	- 10 max	D-97-87
Corrosión lamina de plata 72 Hs a 148 °C. (agitación).		
Perdida de peso, mg.	5.0 max.	EMD-201-47
Prueba de espuma, ml		
Tendencia a 24.0 °C	300 max.	
Tendencia a 93.5 °C	25 max.	
Zinc, ppm	10.0 max	D-811-82
Calcio (por aditivo), % peso	0.27 min.	D-811-8
Cloro (por aditivo), % peso	0.27 min.	D-808-73
Azufre (por aditivo), % peso	0.27 min.	D-1552-88
		D-2622-87
		D-4927-89
		D-4951-89

2.3 Procedimientos analíticos.

2.3.1 Determinación de las viscosidades cinemática y dinámica de líquidos transparentes y opacos. (ASTM D-445-88)

Viscosidad cinemática. El aparato de viscosidad cinemática se sumerge en un baño de calefacción (bañomaría) para mantener el aceite, mientras dura la prueba, a una temperatura constante y precisa.

Se selecciona un viscosímetro limpio, seco y calibrado que cubra los límites de la viscosidad esperada (de capilar amplio para líquidos muy viscosos y de capilar estrecho para líquidos más fluidos) figura 2.1 el tiempo de flujo no debe ser menor a 200 segundos.

Con el viscosímetro invertido se sumerge el extremo 2 en la muestra del aceite y mediante succión por el otro extremo (1) se hace penetrar una cantidad suficiente para llenar los depósitos A y B hasta que el aceite llegue a un nivel (3) indicado en el tubo capilar. Luego el aparato se vuelve a su posición normal y se coloca dentro del baño de calefacción a tal profundidad que cubra el depósito A. El aceite fluye entonces hasta el depósito C del viscosímetro y cuando ha alcanzado la temperatura establecida, mediante succión por el otro extremo(2), se lo pasa hasta que el nivel superior del aceite quede 6 mm. arriba de la línea entre los depósitos A y B. Se interrumpe entonces la succión y se anota el tiempo en segundos que tarda el nivel del aceite para descender de la línea 4 entre los depósitos A y B hasta la línea debajo del depósito B. La cifra anotada multiplicada por una constante del aparato es la viscosidad cinemática del aceite en centistoke (cSt) a la temperatura de la prueba.

Baño y control de temperatura. Se puede usar cualquier líquido transparente o baño de vapor que de suficiente profundidad, de tal manera que en ningún momento durante la medición ninguna porción de la muestra en el viscosímetro se encuentre a menos de 20 mm abajo de la superficie del líquido del baño o a menos de 20 mm arriba del fondo del baño.

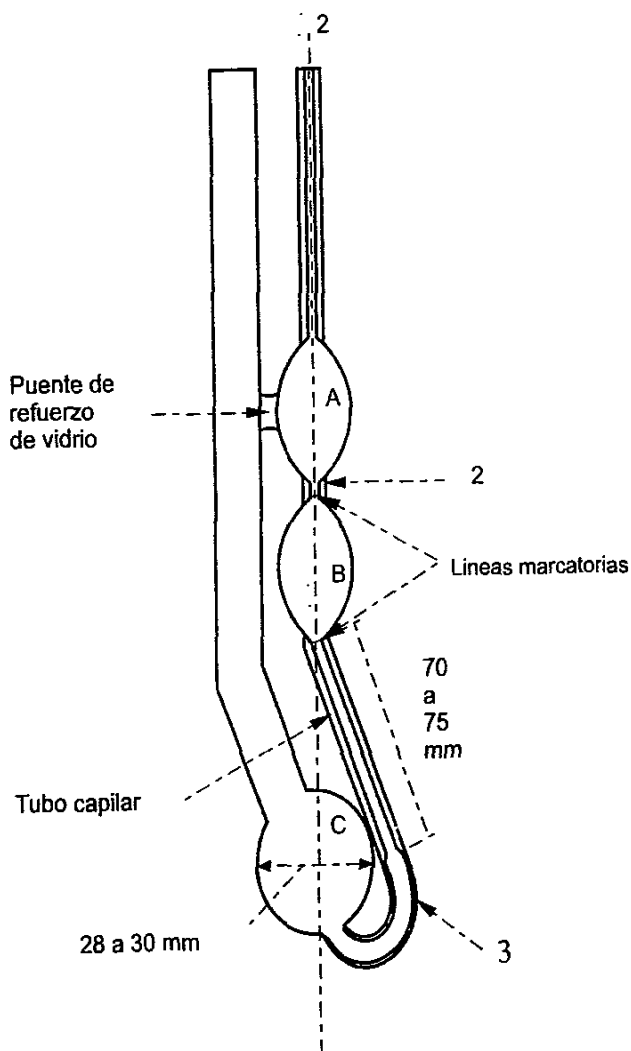


Figura 2.1 Viscosímetro de Ostwald

El método depende del comportamiento de la muestra, idealmente el coeficiente de viscosidad debe de ser independiente de la velocidad de corte; por lo cual se pueden obtener diferentes resultados con viscosímetros de diámetros capilares diferentes.

2.3.2 Determinación de agua y sedimentos por medio de centrifugación. (ASTM D-96).

En un tubo de centrifugación (figura 2.2) se colocan 50 ml de benceno o tolueno y 50 ml del aceite por probar. Tapar herméticamente los tubos y agitar vigorosamente hasta que el contenido esté completamente mezclado. Calentar en baño de agua por 10 minutos.

Invertir los tubos para asegurarse que el aceite crudo y el disolvente estén mezclados uniformemente. Si es necesario, se debe agitar nuevamente. Colocar los tubos en la centrifuga dentro de tazas articuladas diametralmente opuestas, para establecer una condición de balance y hacer girar durante 10 minutos a una velocidad de 1500 rpm.

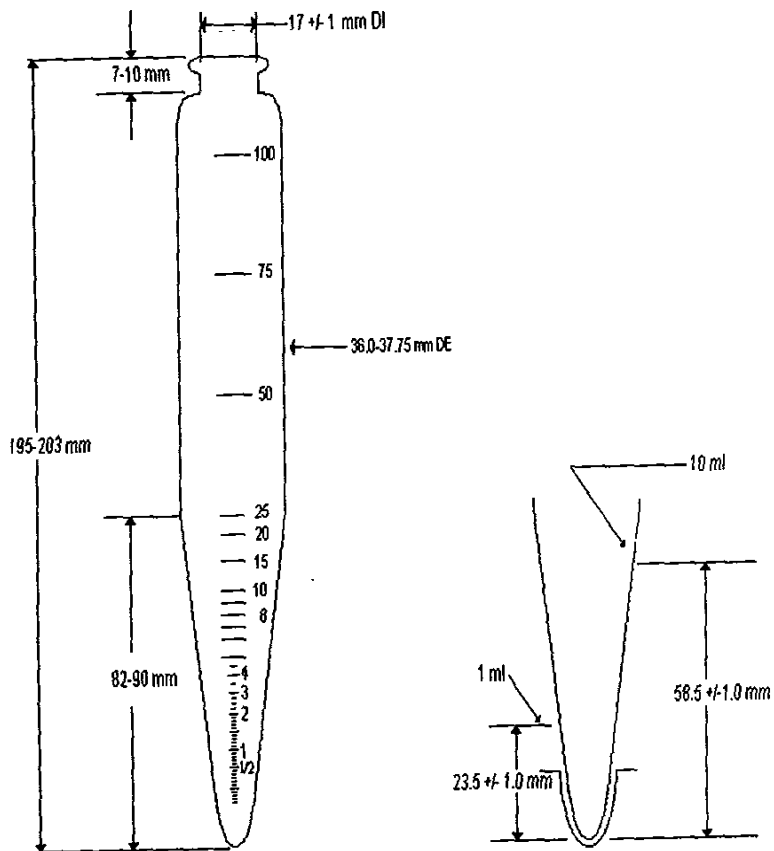
La operación anterior se vuelve a repetir hasta que dos lecturas consecutivas en el tubo permanezcan constantes.

2.3.3 Determinación de las temperaturas de inflamación e ignición de productos derivados del petróleo. (ASTM D-92)

Se llena la copa (figura 2.3) con la muestra a una temperatura inferior a la del punto de inflamación de manera que la parte superior del menisco esté exactamente en la marca de aforo. Si se ha puesto demasiada muestra en la copa, debe quitarse el exceso usando una pipeta u otro instrumento, adecuado; si hay muestra en el exterior del aparato, se vacía, se limpia y se vuelve a llenar. Se eliminan las burbujas de aire que existan sobre la superficie de la muestra.

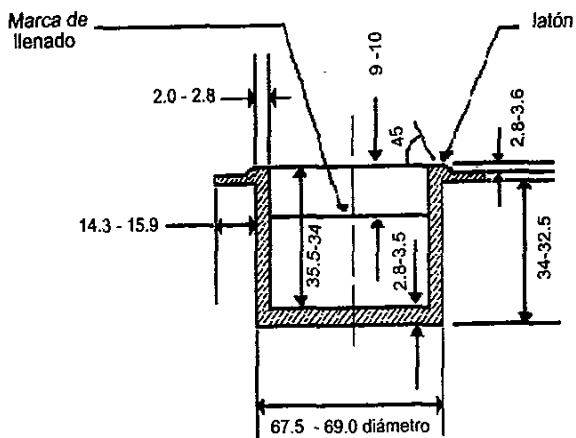
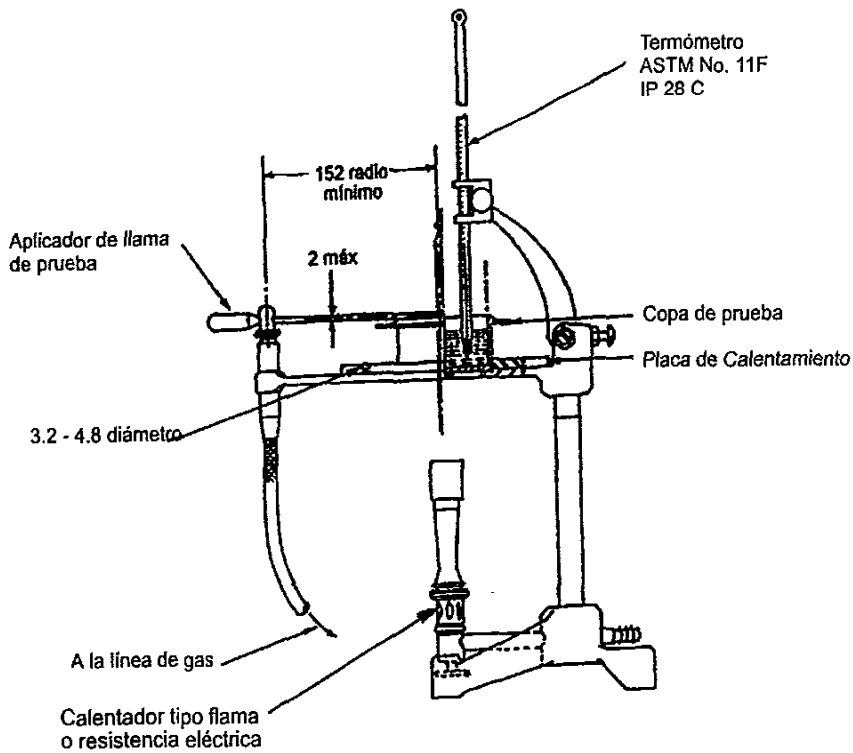
Se enciende la flama de prueba y se ajusta a un diámetro de 3.2 a 4.8 mm.

Se aplica calor inicialmente, de manera que el aumento proporcional de la temperatura sea de 14 a 16 °C por minuto. Cuando la temperatura de la muestra esté aproximadamente 56 °C abajo de la temperatura de inflamación anticipada, se disminuye el calentamiento de manera que el aumento



Forma cónica interna

Figura 2.2 Tubo de centrifugación (A.S.T.M. D-96)



Dimensiones en mm

Figura 2.3 Aparato de copa abierta Cleveland, para determinar temperatura de inflamación e ignición (14).

aumento proporcional de la temperatura para los últimos 28 °C antes de la temperatura de inflamación sea de 5 a 6 °C por minuto.

Partiendo cuando menos de 28 °C abajo del punto de inflamación, aplíquese la flama de prueba cuando la lectura en el termómetro alcance en cada marca sucesiva 2 °C. Se pasa la flama de prueba por el centro de la copa, a ángulos rectos con respecto al diámetro que pasa a través del termómetro. Se aplica la flama con un movimiento suave y continuo ya sea en línea recta o a lo largo de la circunferencia. El centro de la flama de prueba debe moverse en un plano no mayor de 2 mm sobre el plano del borde superior de la copa, pasando primero en una dirección y la próxima vez en la dirección opuesta. El tiempo utilizado en pasar la flama de prueba sobre la copa debe ser alrededor de un segundo.

Durante la elevación de los últimos 17 °C antes del punto de inflamación, debe tenerse cuidado de evitar perpetuar los vapores de la copa de prueba por movimientos descuidados o por respirar cerca de la copa.

Para determinar la temperatura de ignición se continúa el calentamiento de manera que la temperatura de la muestra se incremente con una velocidad de 5 a 6 °C por minuto. Se continúa la aplicación de la flama de prueba a intervalos de 2 °C.

2.3.4 Determinación de metales de desgaste en el aceite lubricante por espectrometría de absorción atómica.

Preparación de las muestra del aceite usado:

En la balanza de torción se pesan 1.0 a 1.3 gramos de muestra con 0.01 g de precisión y se colocan en una probeta de 10 ml, se agrega xileno hasta obtener exactamente 6 veces el peso del aceite (1 parte de aceite + 5 de xileno), se tapa la probeta con un tapón de hule y se agita vigorosamente hasta que al invertirla, no quede aceite adherido en el fondo de la misma. Después se pasa la muestra a un tubo de ensayo de donde será aspirada.

La muestra de aceite después de una dilución 1:5 con xileno se quema en la flama de un espectrofotómetro de absorción atómica. La energía radiante procedente de una lámpara de cátodo hueco se hace pasar a través de la flama, en donde una parte de su energía es absorbida. La concentración del elemento en la muestra diluida esta directamente relacionada con la medición de la absorción.

2.3.5 Determinación del color. (ASTM D-1500-97).

Llenar un tubo con agua a una profundidad mayor de 50 mm y colocarlo en el compartimiento del colorímetro a través del cual se observará el vidrio patrón. El tubo que contiene la muestra prueba, debe colocarse en el otro compartimiento del colorímetro. Cubrir ambos tubos para eliminar cualquier tipo de luz exterior.

Encender la fuente de luz, comparar el color de la muestra con el de los cristales patrón. Determinar el cristal que iguala el color de la muestra; si no es posible una igualación exacta, usar el cristal que tenga el color obscuro inmediato superior.

2.4 Análisis en aceites lubricantes usados.

Verlinden sugiere que los análisis rutinarios aplicados en un aceite lubricante usado son: viscosidad, dilución, agua, sedimento, partículas metálicas y número de acidez, (19).

Janosik propone que la experiencia práctica de los análisis efectuados al aceite lubricante usado, permite evaluar el tiempo de vida del aceite lubricante en el motor, basados en las pruebas propuestas por Verlinden, pero también es necesario determinar el punto de inflamación de un aceite lubricante.

Estas pruebas fueron determinadas en un aceite lubricante usado en motores Diesel por la Slovak Danube Navigation Company and City Transport Company of Bratislava, y se determinó que los valores medidos sirven para juzgar la calidad y el tiempo de vida del aceite lubricante usado, (20).

2.4.1 Determinación de las viscosidades cinemática y dinámica de líquidos transparentes y

opacos.

Objetivo: Determinar la viscosidad cinemática de los productos líquidos del petróleo, tanto transparentes como opacos, mediante la medida del tiempo para un volumen de líquido, que fluye bajo gravedad a través de un viscosímetro de vidrio con capilar, calibrado. La viscosidad dinámica se obtiene multiplicando la viscosidad cinemática, por la densidad del líquido a probar.

2.4.2 Determinación de agua y sedimentos por medio de centrifugación

Objetivo: Determinar el contenido de agua y sedimentos por medio de centrifugación en el aceite lubricante.

2.4.3 Determinación de la temperatura de inflamación.

Objetivo: Determinación de las temperaturas de inflamación e ignición de los productos derivados del petróleo; excepto aceites combustibles y materiales con una temperatura de inflamación menor de 79 °C.

Las muestras viscosas deben de calentarse hasta que estén razonablemente fluidas antes de vaciarse en la copa. Sin embargo la temperatura durante el calentamiento no debe exceder de los 56 °C abajo de la temperatura de inflamación

2.4.5 Determinación del color.

Objetivo: Determinar el color de los productos derivados del petróleo por comparación del color de la muestra con el color de cristales patrón, empleando para ello un colorímetro.

2.4.4 Determinación de metales de desgaste en el aceite lubricante procedente de locomotoras diesel-eléctricas por espectrometría de absorción atómica.

Objetivo: Este método cubre la determinación de Ag, Zn, Na, Cu, Cr, Fe, Pb, Si y Al en aceites de locomotoras Diesel-eléctricas, dentro de los límites que se mencionan:

Elemento	ccmd(1) (ppm)
plata	0-0.50
zinc	0-01.
sodio	0-08.34
cobre	0-25.0
cromo	0-06.7
fierro	0-20.83
plomo	0-12.5
silicio	0-01.67
aluminio	0-01.67

(1) Concentración crítica máxima de la dilución.

CAPITULO 3
PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Material y equipo.

Las pruebas experimentales se realizaron en las condiciones normales de laboratorio con suministro de los servicios típicos como: agua, gas y vacío. Contándose además con el material y cristalería comunes como: equipo "Quickfit" matraces, vasos de precipitado, kitazatos, embudos de separación, tubos de ensayo, embudos de filtración, probetas, agitadores, etc.

El equipo con el que se trabajó en el laboratorio de control de calidad de FNM y que sirvió para validar los análisis antes y después del experimento están acreditados por el SINALP (Sistema Nacional de Laboratorios de Prueba), como son: balanzas analíticas, viscosímetros, probetas, etc.

Las determinaciones especializadas que requieren algún aparato en particular se desglosaron individualmente a fin de visualizar el equipo y materiales para su implantación.

La viscosidad cinemática se determinó en un viscosímetro marca "Precisión" a una $T=104\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Para determinar el sedimento contenido en la muestra se usó una centrifuga, marca IEC-International Damon, modelo K.

Se usó un equipo de absorción atómica marca Perkin Elmer.

Determinación de las viscosidades cinemática y dinámica de líquidos transparentes y opacos.

- Viscosímetro de vidrio tipo capilar,
- Soportes para viscosímetro,
- Termómetros ASTM, calibrados - Cronómetro
- Aceite de viscosidad normalizada
- acetona (u otro solvente que sea completamente miscible con la muestra)
- aire seco y limpio

Determinación de agua y sedimentos por medio de centrifugación.

- Centrifuga con capacidad para dos tubos como mínimo y que proporcione una fuerza centrífuga relativa (fcr) entre 500 y 800 en las puntas de los tubos

- Tubos de centrifuga, de forma cónica, de acuerdo con las dimensiones indicadas en la figura

2.2.

- Disolventes benceno o tolueno de grado industrial, preferentemente este último. Nota 1.- El tolueno es el disolvente preferido para usarse en el método por su menor toxicidad.

Determinación de las temperaturas de inflamación e ignición de productos derivados del petróleo.

- Aparato de copa abierta figura (2.3):

1. Copa de prueba. La copa debe cumplir con las dimensiones indicadas en la figura, se puede equipar con un asa.

2. Placa de calentamiento.

3. Aplicador de la flama de prueba.

4. Calentador. Se puede usar un quemador de gas o una lámpara de alcohol, siempre y cuando los productos de la combustión o flamas no rodeen la copa. Se prefiere un calentador eléctrico controlado por un transformador de voltaje variable.

5. Soporte del termómetro.

6. Soporte de la placa de calentamiento.

7. Termómetro. Con una escala de -6 a 400 °C

Determinación de metales de desgaste en el aceite lubricante por espectrometría de absorción atómica.

- Espectrofotómetro de absorción atómica.

- Balanza analítica con capacidad mínima de 160 g y precisión de lecturas de 0.1 mg.

- Balanza granataria digital de un solo plato con precisión de lectura de 0.01 g.

- Probetas de 10 ml de boca ensanchada con divisiones de 0.1 ml.

- Tubos de ensaye con capacidad de 7 a 10 ml

- Tapones de hule o de corcho del número 000

- Frasco lavador de plástico de 200 ml de capacidad
- Vasos de precipitado de 10 ml de capacidad
- Vasos de precipitado de 30 ml de capacidad

Reactivos y soluciones patrón

- P-xileno
- Patrones de 5000 ppm de los siguientes metales individuales en solución de aceite: Ag, Zn, Na, Cu, Cr, Fe, Pb, Si y Al.
- Aceite básico 90/50 de PEMEX, libre de Zn analizado para los metales de interés.
- Aceite dieselmex-ferrocarril analizado para los metales de interés, con contenido máximo de Zn de 3.6 ppm.
- Patrones secundarios en aceite básico 90/50, de los siguientes metales y concentraciones en ppm: Ag 50, Zn 100, Na 400, Cu 500, Cr 500, Pb 500, Al 500, Si 500 y Fe 500.

Se pueden utilizar otros aceites básicos de baja viscosidad. Se recomienda un valor de viscosidad entre 40 y 100 cSt a 38.8 °C para su fácil transferencia.

Destilación por arrastre con vapor.

- matraz erlenmeyer 250 ml y 50 ml
- probeta graduada de 25 ml
- tubo de vidrio de 80 cm de largo
- tubo de vidrio doblado de 30 cm.
- refrigerante c/manguera
- anillo metálico
- tapón hule p/matraz (bihoradado)
- tela de alambre
- colector

- mechero Bunsen
- pinzas de 3 dedos con nuez
- espátula
- tapón quickfit
- matraz pera de dos bocas
- portatermómetro
- termómetro de -10 a 400 °C
- T de destilación
- vasos de precipitado de 250 ml
- matraz bola de 25 ml
- T de vacío
- matraz Kitasato 250 ml

Floculación.

- vasos de precipitado de 50 ml
- espátula
- tubos para centrifuga
- matraz Kitasato
- embudo de porcelana
- papel filtro
- mechero Bunsen
- tela de asbesto
- agitador de vidrio

Reactivos.

- ácido sulfúrico 98% de pureza
- silicato de sodio

- tierra diatomacea.

3.2 Control de calidad

Debido al aumento en la producción, la demanda y la competencia, es necesario mantener un cuidado constante en la calidad de los aceites lubricantes industriales, independientemente de que provengan de un proceso de reciclado, recuperados o nuevos.

Para mantener el control de calidad de cualquier producto es necesario considerar algunos de los siguientes aspectos:

- 1) Métodos de control (especificaciones)
- 2) Materia prima
- 3) Instrumentación y equipo
- 4) Operación
- 5) Uso

En el caso del aceite lubricante Diesel Mex Ferrocarril las pruebas realizadas en forma rutinaria son las seis primeras indicadas en su especificación técnica (tabla 2.1): color, densidad a 15.5/15.6 °C, temperatura de inflamación, viscosidad a 40 °C, índice de viscosidad y temperatura de escurrimiento, además de: contenido metálico, agua y sedimento.

El aspecto más importante del control analítico es la interpretación y discusión que se le da a los resultados, ya que éstos nos indican los tipos y causas de la contaminación del aceite, así como el mantenimiento que requiere, (7,19).

3.3 Pruebas realizadas.

Filtración.

Objetivo: Eliminar las partículas suspendidas en el aceite usado, para un tratamiento posterior.

Prueba 1. Se realizó una filtración directa por gravedad, en papel filtro a temperatura ambiente.

Observaciones: El aceite sucio pasa lenta pero totalmente el papel filtro y únicamente quedan adheridas partículas muy finas.

Resultados: prueba negativa, la apariencia es la misma.

Prueba 2. Adsorción sobre celita (tierra diatomacea) en caliente (baño maría) y filtración a vacío.

Peso inicial de celita: 0.20 g

Volumen inicial de aceite: 20 ml.

Temperatura de calentamiento: 92 °C

Tiempo de calentamiento: 15 minutos

Observaciones: El producto final presenta mayor viscosidad debido a que durante el calentamiento se evaporaron 14 % de volátiles presentes en la muestra inicial. No se observó cambio en la coloración (obscura tendiendo a negra grisácea). Se recuperaron 17.2 ml de aceite residual.

Resultados: negativos en apariencia, aumento en la viscosidad.

Prueba 3. Adsorción sobre celita con sistema de reflujo y filtración a vacío en caliente, el diagrama del equipo utilizado se indica en la figura 3.1.

Peso inicial de celita: 0.4123 g

Volumen inicial de aceite: 20 ml.

Temperatura de calentamiento: 110-120 °C

Tiempo de calentamiento: 20 minutos

Observaciones: El residuo presenta la misma viscosidad, sin ningún cambio en apariencia.

Resultado: negativo.

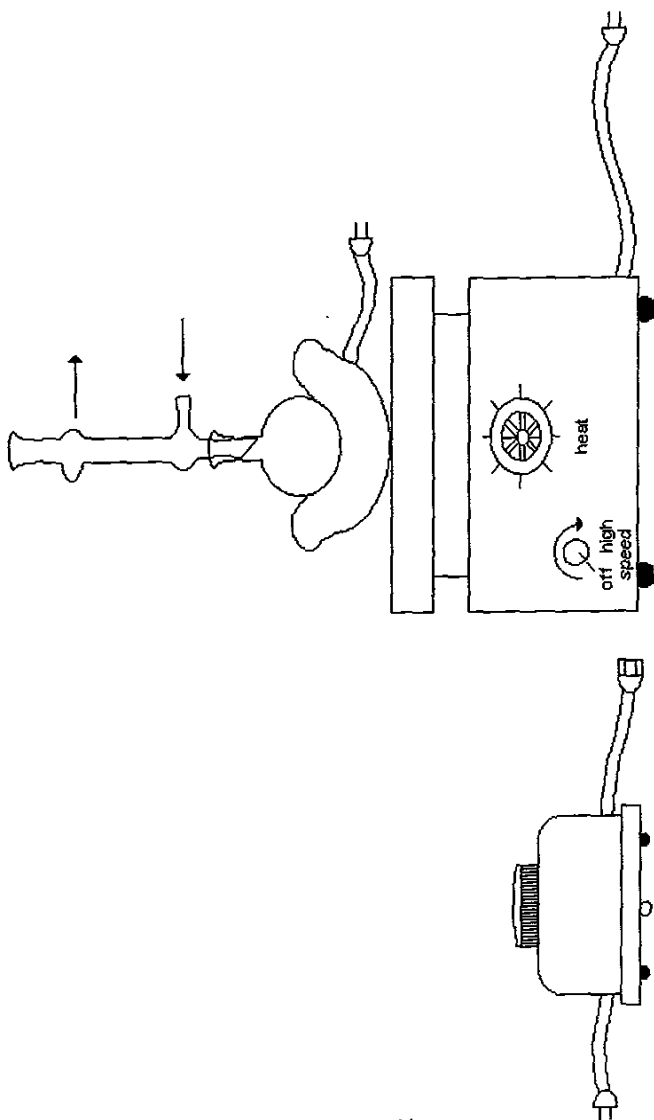


Figura 3.1 Dispositivo para las pruebas de adsorción en caliente

Prueba 4. Adsorción sobre carbón activado con sistema de reflujo y filtración a vacío.

Peso inicial de carbón activado: 0.4508 g

Temperatura y tiempo de calentamiento: 160 °C/10 minutos

Volumen inicial de aceite: 20 ml

Volumen residual: 19.2 ml

Resultado: negativo.

Los resultados de las cuatro pruebas anteriores señalan que el aceite sucio presenta volátiles factibles de recuperar por fraccionación, el residuo mejora notablemente su viscosidad pero no su apariencia.

El tamaño de los sólidos en suspensión es sumamente pequeña, éstos pasan el filtro y el adsorbente.

A continuación se procedió a recuperar en lo posible los volátiles contenidos en el aceite usado, para lo cual se trabajó con muestras de 20 ml c/u y se efectuaron las siguientes operaciones:

Prueba 5. Destilación simple.

Se usó equipo Quickfit y calentamiento a mechero, en un arreglo típico de laboratorio.

Observaciones: La mezcla comenzó a burbujear sin destilar después de iniciar el calentamiento. Las primeras gotas de condensado aparecieron a 68 °C, colectándose 2.7 ml hasta 120 °C. A partir de esta temperatura la ebullición es más irregular. La prueba se dió por terminada a 200 °C.

Prueba 6. Destilación a presión reducida (21).

La muestra de aceite se colocó en un equipo como el que se muestra en la figura 3.2 y se procedió a calentar con mechero a través de una tela de asbesto y baño de aire.

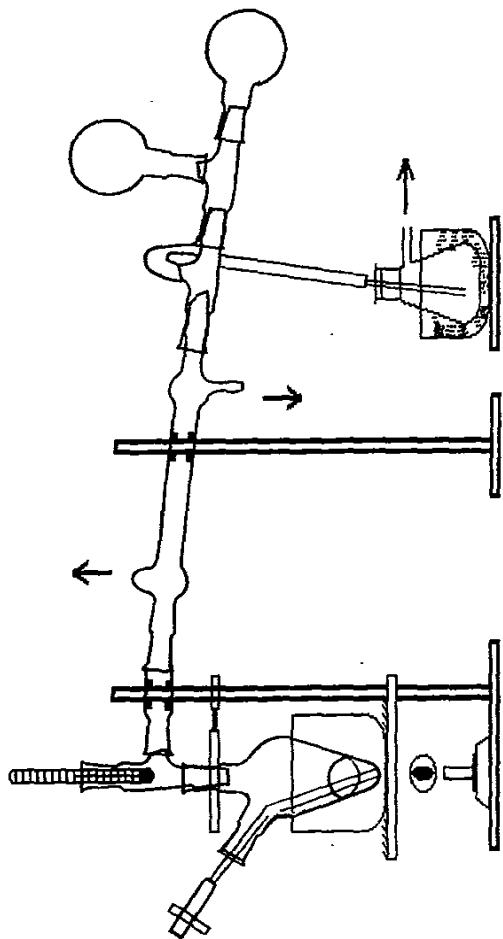


Figura 3.2 Equipo para destilación simple a presión reducida.

Observaciones:

- a 46 mmHg de P_{abs} la muestra presenta un burbujeo mínimo a temperatura ambiente de 21 °C. La ebullición es irregular y se presenta una gran cantidad de proyecciones, ésta permanece sin estabilizar cuando se tiene una $t=38-40$ °C y hay aparición de condensado.

- La primera gota de condensado se recogió a una $t=48$ °C, la temperatura subió a 50 °C y luego bajó ligeramente, dejando de condensar. Se obtuvieron los siguientes resultados:

t °C	Volumen (ml)
48-50	0.3

- Se continuó el calentamiento y a 94 °C se observó la cabeza de otra fracción, pero de color amarillento. Al llegar a 130 °C esta porción viscosa de color amarillento no tiene la suficiente energía para llegar al matraz.

Resultados: recuperación mínima de los componentes volátiles. Ebullición irregular, proyecciones numerosas.

Prueba 7.Extracción con HCl.

Muestra de 25 ml.

Extraente: 10 ml de HCl al 15%

Extracción múltiple: 3 porciones de 10 ml c/u

Temperatura de trabajo: ambiente

Observaciones:

Al adicionar el extraente se formó una emulsión, ésta se rompió con cloruro de sodio.

Al agregar NaCl la solución acuosa se torna ligeramente amarilla.

No se obtuvieron resultados favorables, porque no hubo separación franca de fases que era lo que se deseaba, ni se extrajo ningún soluto.

Extracción simple: negativa

Extracción múltiple: negativa

Prueba 8. Extracción simple con agua.

Muestra: 25 ml.

Extraente: 10 ml de agua

Observaciones:

Se presenta una *apariciencia de efloración* en la interfase orgánica.

Hay tendencia de emulsión y la separación de fases es más lenta con respecto a la prueba

7.

Resultados:

La *prueba de extracción* con agua fue negativa, no sirve para purificar el aceite usado. Al efectuar esta prueba sobre los residuos emulsionados ácidos de la *prueba 7* se observó una mejor *separación se fases* y extracción por lo que esta prueba es útil para lavados posteriores y neutralizaciones por extracción múltiple con 2 o 3 operaciones.

pH residual: 1er lavado 2-3.

En lavados posteriores usar agua saturada con NaCl.

Prueba 9. Extracción con NaOH.

Muestra: 25 ml.

Extraente: 10 ml de sosa al 15% saturada con NaCl

Observaciones:

Se observa una emulsión total.

Para separarla se usaron 10 ml de agua conteniendo 4.5 g de cloruro de sodio, sin embargo no se logra que el rompimiento de la emulsión sea total, ésta presenta una *apariciencia de efloración* en la interfase y en la fase acuosa una especie de nubes floculantes.

Resultado: negativo.

Prueba 10. Extracción con benceno

Muestra: 25 ml.

Extraente: 10-25 ml de benceno.

Observaciones:

El benceno es soluble desde una proporción de 2:1 a 1:2 aceite-benceno.

Resultados:

Si se requiriera de llevar a cabo una extracción con algún disolvente orgánico se usaría pentano o hexano.

Prueba 11. Destilación por arrastre con vapor.

Se trabajò con una muestra de 20 ml y se colocó en un equipo como el mostrado en la figura 3.3 (21).

Volumen de agua inicial en el matraz generador: 150 ml

Muestra= 20 ml

Observaciones:

- a) Una vez iniciada la ebullición se observa en el matraz (2) la separación de una capa sólida, de apariencia blanca formando una emulsión, con un diámetro de partícula muy fino.
- b) Comienza la codestilación de los productos ligeros, en este caso gasolina blanca y agua.
- c) Una vez destilados los productos ligeros, aparece una fracción amarillenta viscosa y en este momento se da por terminada la recolección de los volátiles.

Resultados:

Volumen final de agua en el matraz (1): 45 ml

Volumen recuperado de volátiles: 7.5 ml.

Apariencia del residuo: dos fases con tendencia a emulsionarse, una oscura y otra grisácea mas viscosa.

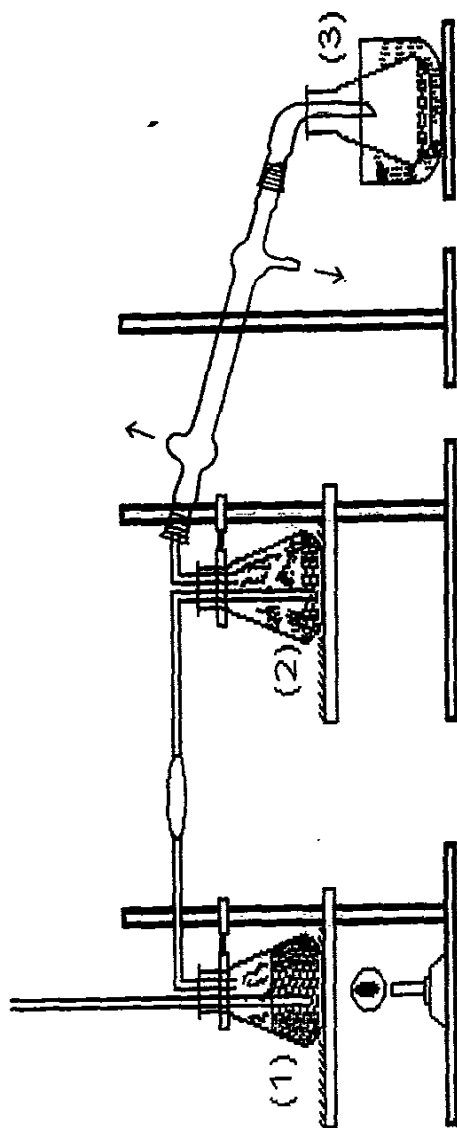


Figura 3.3 Equipo para destilación por arrastre con vapor (1) Matraz generador de vapor de agua.

(2) Matraz contenedor de la muestra. (3) Matraz colector sobre baño de hielo.

Estos resultados corresponden a los valores promedio de tres lotes distintos de aceite usado, habiéndose efectuado esta prueba por duplicado, tomando dos muestras para cada lote. El volumen de volátiles se recuperó separando la mezcla gasolina-agua en un embudo de separación y secando la fase orgánica con sulfato de sodio anhidro.

Los volátiles constituyen el 37.5 % v/v del aceite usado en las locomotoras, este valor concuerda con la práctica realizada en F.N.M. para disponer del lubricante ya usado, ya que para ello el cambio de aceite se efectúa "agregando al final gasolina blanca en una cantidad igual o ligeramente menor que el volumen de aceite escurrido, para fines de manejo y limpieza", (1).

La gasolina blanca o incolora se analizó para verificar su calidad y pureza de acuerdo a las especificaciones vigentes de F.N.M. para la misma, (tabla 3.1), (22). Los resultados obtenidos en las pruebas realizadas en forma rutinaria numeradas como experimento 12, fueron:

Color Saybolt: +5 (prácticamente incolora, brillante y transparente).

Peso específico 20/4 °C: 0.709.

Azufre total: 0.01 %.

Destilación: temperatura inicial = 48 °C

El 10% destiló a 62 °C

El 50% destiló a 100 °C

El 90% destiló a 130 °C

temperatura final = 163 °C

Una vez que el aceite sucio se encuentra libre de solventes se realizaron las pruebas para su recuperación.

(*) Fuente de información: directa

TABLA 3.1 Especificaciones para el control de la calidad de la gasolina blanca o incolora.

CARACTERISTICAS	ANALISIS TIPICO	METODO ASTM
Color Saybolt	+30	D-156-64
Peso específico 20/4 °C	0.707	D-1298-67
Presión de vapor Reid, lb.	6.2	D-323-72
Azufre total, % en peso	0.017	D-1266-70
Corrosión 3 hr. a 50 °C	Std. 1-A	D-130-88
Prueba Doctor	Negativa	D-484-71
Destilación		D-86-67
Temperatura inicial de ebullición, °C	43	
EI 10% destila a, °C	56	
EI 50% destila a, °C	96	
EI 90% destila a, °C	128	
Temperatura final de ebullición, °C	164	
APLICACIONES	MANEJO	PROVEEDOR
Solvente de usos varios y desmanchador. Limpieza mecánica.	Autotanques, carrotanques y tambores de 200 litros.	Petróleos Mexicanos

Prueba 13. Destilación al alto vacío.

Muestra: 20 ml del residuo semisólido libre de gasolina blanca de la prueba 11 (destilación por arrastre con vapor).

Vacío realizado para tener 7-10 mmHg de presión absoluta.

Equipo; el típico indicado en la figura 3.2 con las siguientes variantes: se eliminó el tubo capilar burbujeador y se usó un matraz pera de una boca, en la conexión de la manguera a la toma de vacío se adaptó una T de vidrio para medir el vacío mediante un manómetro de mercurio en U.

Observaciones: ebullición irregular, proyecciones numerosas, el aceite se adhiere al bulbo del termómetro, a la T de destilación y al refrigerante. Apariencia: semisólido amarillento de alta viscosidad.

Resultados: negativos.

Prueba 14. Destilación por arrastre con vapor y a vacío.

Se pensó en usar vacío para mejorar los resultados de las pruebas 6 y 13 y visualizar su efecto como gradiente difusional.

Muestra: 20 ml de aceite usado libre de solventes.

Equipo: combinado, como el indicado en las figuras 3.2 y 3.3, con las siguientes variantes: se puso un matraz generador (1) alimentando y conectado al capilar burbujeador directamente al vacío. Este se aplica una vez que el agua del matraz generador entra en ebullición y el burbujeo del vapor se regula con la pinza de Mohr y el calentamiento con el mechero.

Resultados:

Temperatura de codestillación: 55-60 °C

Volumen de aceite recuperado: 1 ml

Apariencia: líquido amarillento de alta viscosidad.

Observaciones: El agua en el matraz generador se consume rápidamente y el equilibrio entre el vacío, la ebullición y el calentamiento es el punto crítico, por las condiciones de la prueba.

Prueba 15. Floculación.

Muestra: 20 ml de aceite usado, libre de solventes.

Agente floculante: 0.8-1.0g de metasilicato de sodio.

Equipo: agitador magnético, matraz Erlenmeyer.

Condiciones: 30 minutos a 75-80 °C

Observaciones: Después de agitar para dispersar homogéneamente el agente floculante, se dejó reposar para permitir el crecimiento de las partículas y observar su asentamiento. Se probó con diferentes temperaturas incluida la ambiente, manteniendo el matraz dentro de un baño de agua durante media hora, los mejores resultados se obtuvieron en las condiciones indicadas ya que con menos de 0.8g de metasilicato de sodio se forman muy pocos lodos y con más de 1g ya no se produce mayor cantidad de los mismos, (las cantidades dosificadas fueron: 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2, y 1.4; las temperaturas: 20, 40 y 80 °C).

Resultado: positivo.

Prueba 16. Coagulación.

Como muestras se usaron las pruebas positivas del experimento anterior, en forma directa. Se usó H_2SO_4 concentrado grado industrial con una pureza mínima de 98% según sus especificaciones.

Reactivo: 5 ml de H_2SO_4 concentrado.

Equipo adicional: centrifuga marca IEC-International Damon, modelo K.

Condiciones: 30 minutos a temperatura ambiente.

Observaciones: La muestra de aceite se agita y se dosifica el ácido sulfúrico gota a gota, se mezcla por el espacio de tiempo requerido para llevar a cabo la reacción. Al término del mismo el aceite se separa por centrifugación. Se probó con 15 y 30 minutos y con 1, 2, 4, 6, 8 y 5 ml de H_2SO_4 . Los mejores resultados se obtuvieron en las condiciones indicadas.

Resultados: volumen promedio de aceite tratado que se separó por centrifugación: 12.4 ml.

Apariencia: líquido viscoso ambarino-grisáceo.

Prueba 17. Pulido (polish).

Esta prueba combina en un paso las operaciones de neutralización, decoloración y eliminación de compuestos que dan lugar a carbonización durante el servicio, por tratamiento del aceite centrifugado en caliente, con arcilla. El análisis químico informado como típico para la arcilla se indica en la tabla 3.2.

Muestra: 12.4 ml

Arcilla: 248 mg.

Condiciones: 45 minutos a 80 °C

Observaciones: la separación final se efectuó mediante filtración a vacío usando matraz Kitasato y embudo Buchner de porcelana. Se probaron las dosificaciones de 12, 25, 62, 124, 248 y 496 mg de arcilla. El mejor resultado se obtuvo en las condiciones mencionadas.

Resultados: aceite recuperado libre de sedimento: 12 ml.

Apariencia: Líquido viscoso de color amarillento, ligeramente grisáceo, pero limpio, relativamente brillante y libre de sedimento.

Prueba 18. Análisis de la muestra de aceite usado, antes del proceso de recuperación.

Resultados:

Viscosidad a 40 °C (cSt)	Color	% Sedimento	% Agua
159	> 8	0.4	0.0
162	> 8	0.8	0.0
<u>183</u>	<u>> 8</u>	<u>0.3</u>	<u>0.0</u>
168	> 8	0.5	0.0

Tabla 3.2 Análisis representativo de la arcilla, (13).

COMPUESTO	%
Oxido de silicio (SiO_2)	70.9
Oxido de aluminio (Al_2O_3)	17.0
Oxido de fierro (Fe_2O_3)	3.9
Oxido de magnesio (MgO)	3.2
Oxido de calcio (CaO)	1.6
Oxido de sodio o de potasio ($\text{K}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}$)	1.0
Oxido de titanio (TiO_2)	0.6
Trióxido de azufre (SO_3)	1.8

Contenido metálico (PPM)

Si	Al	Fe	Cr	Ag	Zn	Pb	Cu	Na
9	2	6	0	0.0	1.0	0	2	40
9	5	16	5	0.0	2.0	5	13	18
<u>33</u>	<u>8</u>	<u>24</u>	<u>12</u>	<u>0.0</u>	<u>2.0</u>	<u>12</u>	<u>23</u>	<u>110</u>
17	5	15	6	0.0	1.7	6	13	56

Prueba 19. Análisis de las muestras de aceite usado, despues del proceso de recuperación.

Viscosidad a 40 °C (cSt)	Color	% Sedimento	% Agua
153	3	0.0	0.0
145	4	0.0	0.0
<u>182</u>	<u>4</u>	<u>0.0</u>	<u>0.0</u>
160	4	0.0	0.0

Contenido metálico (PPM)

Si	Al	Fe	Cr	Ag	Zn	Pb	Cu	Na
0	2	1	0	0.0	1.0	0	0	3
0	1	1	0	0.0	2.0	0	0	4
<u>0</u>	<u>1</u>	<u>1</u>	<u>0</u>	<u>0.0</u>	<u>1.0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>11</u>
0	1	1	0	0.0	1.3	0	0	6

3.4 Resultados.

A fin de visualizar los experimentos satisfactorios y facilitar su análisis, los resultados obtenidos en todas las pruebas se presentan en forma simplificada en la tabla 3.3 haciendo resaltar sus características distintivas, ya que sus parámetros de operación y observaciones se indicaron a detalle para cada una de ellas en el inciso anterior.

Tabla 3.3 Resumen de resultados obtenidos.

NUM.	PRUEBA	RESULTADO
1	Filtración directa en papel filtro (temperatura ambiente).	Negativo
2	Adsorción sobre celita (baño maría, filtración a vacío).	Negativo en apariencia. Evaporación del 14% v/v de volátiles. Residuo con mayor viscosidad.
3	Adsorción sobre celita (reflujo, filtración en caliente).	Negativo
4	Adsorción directa sobre carbón activado (reflujo y filtración a vacío).	Negativo
5	Destilación simple.	Negativo. Recuperación de 13.5% v/v de volátiles hasta 120 °C.
6	Destilación a presión reducida.	No satisfactorio. Recuperación de 1.5% v/v de volátiles. Ebullición irregular. Proyecciones.
7	Extracción simple y múltiple con HCl al 15%.	Negativo. Emulsificación.
8	Extracción simple con agua.	Negativo. Emulsificación. Prueba útil para lavados con agua saturada con NaCl.
9	Extracción simple con NaOH al 15%.	Negativo. Emulsificación.

CONTINUACION

NUM.	PRUEBA	RESULTADO
10	Extracción con benceno.	Negativo. Solubilidad total dentro de la proporción 2:1 a 1:2 aceite-benceno.
11	Destilación por arrastre con vapor.	Satisfactorio. Recuperación de 37.5% v/v de gasolina blanca.
12	Control de la calidad de la gasolina blanca recuperada.	Satisfactorio. Conforme a especificaciones.
13	Destilación al alto vacío.	Negativo.
14	Destilación por arrastre con vapor y a vacío.	No satisfactorio. Recuperación de 5% del aceite residual.
15	Floculación.	Positivo, con 4-5% p/v de metasilicato de sodio y 75-80 °C.
16	Coagulación.	Satisfactorio, con 25% p/v de H ₂ SO ₄ . Recuperación de 62% v/v de aceite centrifugado.
17	Pulido ("polish").	Satisfactorio, con 2% p/v de arcilla. Recuperación de 60% v/v de aceite libre de sedimentos.
18	Análisis del aceite usado antes del proceso de recuperación.	Fuera de especificaciones.
19	Análisis del aceite recuperado después del proceso de recuperación.	Dentro de especificaciones, excepto en viscosidad, la cual es baja

CAPITULO 4

DISCUSION

Los aceites lubricantes al ser utilizados cambian sus propiedades físicas y químicas. Estos cambios se deben a la contaminación del aceite y a la degradación de los aditivos que lo componen.

Los contaminantes pueden ser de dos tipos: internos y externos. Los primeros se deben principalmente a los productos de oxidación del aceite y los segundos pueden ser originados por: dilución con combustible, agua, suciedad atmosférica, hollín, metales, etc.

Sin embargo y dependiendo del tipo de contaminante la recuperación del aceite lubricante usado debe ser posible, ya que en teoría, el aceite libre de impurezas puede volver a reutilizarse con solo reajustar los aditivos necesarios, dependiendo del uso que se desee darle y la calidad del aceite recuperado.

Un hecho que refuerza esta hipótesis son las propiedades químicas de los aceites lubricantes, las cuales se caracterizan por la no ocurrencia de reacciones que cambien la estructura de sus componentes, como situación deseable; por lo que comúnmente se mencionan sólo las de mayor interés, como la oxidación y transformación térmica, en función de su impacto en el funcionamiento y uso del lubricante.

Algunas propiedades químicas son en realidad el producto de la reacción de ciertos reactivos con algún aditivo o componente dentro de la formulación del lubricante, pero por su importancia se refieren al aceite como rubro general.

Para lograr la recuperación de los diferentes productos contenidos en el aceite usado, la muestra fue sometida a una serie de operaciones unitarias que dieron la pauta para proponer los pasos que resolverían el problema o las alternativas viables para los objetivos planteados inicialmente.

Las pruebas de filtración y adsorción indicaron que el aceite tenía partículas con un diámetro muy pequeño y la naturaleza de los sólidos en suspensión tiende al tipo coloidal, por eso fue necesario adicionar un floculante a fin de lograr la sedimentación, pues al probar la gel de sílice GF-254 tipo 60 Stahl, también se obtuvieron resultados negativos

La idea de realizar las pruebas de destilación fue la de contar con métodos alternativos para su separación y purificación, ya que esta operación forma la parte más importante en su proceso de obtención, ya sea a presión mayor o igual que la atmosférica o a vacío, sin embargo éstas fueron no satisfactorias para el aceite lubricante ya usado.

La destilación a vacío tiene el inconveniente que para destilar los aceites ligeros es necesario aplicar un vacío sumamente elevado, pues de otra manera habría que trabajar a temperaturas superiores a los 250 °C que es la máxima temperatura que resisten los aceites envejecidos sin sufrir una descomposición demasiado marcada. La destilación al alto vacío en escala industrial requiere de agua de refrigeración y resulta sumamente costosa, de tal manera que se aplica poco en la regeneración de aceites.

La destilación por arrastre con vapor mostró las ventajas de: trabajar a temperaturas más bajas que la destilación a vacío, (siempre y cuando el vacío aplicado lleve a una presión absoluta superior a los 5 mm de mercurio); el vapor es fácil de generar sin proyecciones con una ebullición regular; permite recuperar el contenido total de la gasolina blanca, a presión atmosférica.

Las pruebas de extracción como alternativa de aislamiento en lugar de la destilación, fueron negativas para fines de recuperación por sí solas, pero útiles para comprobar la aplicación de los lavados con agua saturada con NaCl en neutralizaciones o procesos similares.

Por la dispersión de fases y cambio de apariencia del aceite lubricante usado, aparentemente algunos de los constituyentes dentro de su formulación son de carácter debilmente alcalino, ya que en medio ácido se neutralizan formando sales hidrosolubles que provocan menos emulsificación y se favorece hasta cierto grado, aunque mínimo, la formación de la interfase.

Los aditivos son más solubles en el aceite lubricante y su mezcla a su vez es más soluble en benceno, según se desprende de las pruebas 7 a 10 inclusive.

La operación clave para la regeneración del aceite lubricante fue la sedimentación; debido a que el aceite libre de solventes obtenido contiene todavía una gran cantidad de suciedad, partículas metálicas etc., cuya eliminación fue indispensable.

Con el objeto de acelerar la sedimentación se agregó metasilicato de sodio ya que este compuesto se informa como excelente para formar flóculos que se asientan rápidamente gracias a su alto peso específico, que se incrementa debido a la incorporación de sustancias suspendidas en el aceite, venciendo de esta forma la fuerza de flotación.

De seis muestras, cuatro requirieron 0.8 g y 2 de ellas 1.0 g por lo que se sugiere la dosificación de 1 g (5% p/v) para absorber o superar cualquier variación en lotes posteriores.

Una vez transcurrido el tiempo de floculación se adicionó el ácido sulfúrico, operación que se denomina coagulación o acidulación, la cual si bien no es la más difícil, sí es la más importante dentro del proceso ya que determina en gran parte la calidad final del aceite que se desea obtener como producto. La acción del ácido sulfúrico es física y química, su acción física se debe a la absorción de los asfaltenos en oleosol y su acción química a la descomposición por oxidación, sulfonación y polimerización.

La agitación mediante inyección de aire, así como el lavado con agua para fines de limpieza que se informan en algunas referencias como aplicables a los aceites lubricantes para automóviles y servicio medio (13, 20, 23), no se realizaron dentro de las condiciones contempladas para esta prueba, posteriormente se debe centrifugar la mezcla porque no es conveniente una acción prolongada del ácido sulfúrico sobre el aceite, ya que destruye algunos aditivos y compuestos valiosos como los aromáticos.

Una vez concluida la operación se procede a separar los lodos del aceite libre de impurezas para su posterior tratamiento.

Los lodos remanentes tienen una elevada viscosidad (muy parecido al chapopote), esta mezcla que en su mayoría contiene productos no tóxicos halla su aplicación como combustible para calderas y asfalto para pavimento, entre otros.

El volumen aparente de los lodos obtenidos fuè 12.9 ml en promedio leído directamente en el tubo de la centrifuga (64.5% v/v respecto al volumen original de aceite usado libre de gasolina blanca = 20 ml). Esto se debe a que en las pruebas de floculación y coagulación se observò un aumento de volumen que en promedio fue de 20 a 25.4 ml o sea de 27.0% v/v, debido a los reactivos agregados, los cuales se transforman incorporándose a la masa de los productos denominados "lodos". Respecto a este volumen de 25.4 ml, los 12.4 ml de aceite coagulado y centrifugado y los 12.9 ml de lodos representan el 48.82 y el 50.79% v/v respectivamente. La suma de ambos porcentajes es 99.61% v/v, lo cual cae dentro de los límites del error experimental.

La primera condición para un buen proceso de pulido es que las operaciones de floculación y coagulado se hayan efectuado correctamente; es indispensable que el aceite por refinar estè libre de ácido y agua. Porque el agua inhibe el poder absorbente de las arcillas y dificulta la filtración, mientras que el ácido reduce el poder neutralizante que tienen las arcillas.

La adición de arcilla informada en la literatura, del orden de 0.1% p/v respecto al aceite a tratar, fuè insuficiente para el aceite usado en las locomotoras y tuvo que ser aumentado hasta 2% p/v, pero a cambio se obtuvo un aceite lubricante recuperado libre de sedimento e impurezas con todos sus parámetros dentro de especificación, excepto la viscosidad cinemática que cayó por debajo del límite inferior especificado.

Este parámetro se puede corregir mediante la restitución de los aditivos de la formulación, o bien usarse en otras áreas de servicio medio, dependiendo ya en la práctica industrial de que tan aproximado se requiera con respecto al aceite nuevo original. Cabe además la posibilidad de que dependiendo de las características del aceite sucio original y del cuidado que se tenga para efectuar las pruebas, será necesario realizar todas las operaciones o solo parte de ellas.

El control analítico del aceite recuperado fue validado por las pruebas efectuadas antes y después del experimento, mediante la aplicación de las Normas ASTM especificadas, esto es de

vital importancia ya que garantiza la calidad de este producto lo cual se ve reflejado en el tiempo de vida del motor.

La viscosidad cinemática (v) en cSt se calcula del tiempo del flujo (t) medido en segundos y de la constante (c) del viscosímetro en cSt/s, por medio de la ecuación: $v = c \cdot t$.

En la determinación de metales de desgaste en el aceite lubricante por espectrometría de absorción atómica, todos los resultados deben presentarse en números enteros de partes por millón, excepto el Zn y la Ag cuyos resultados deben precisarse hasta décimos.

En base a los resultados obtenidos y a fin de recuperar a escala de laboratorio el aceite lubricante de desecho usado en las locomotoras Diesel de F.N.M. se propone como alternativa de proceso la siguiente secuencia de operaciones:

- 1) Destilación por arrastre con vapor, con recuperación de la gasolina blanca e incolora.
- 2) Floculación del aceite residual con metasilicato de sodio. Seguida de:
- 3) Coagulación con H_2SO_4 , con recuperación de los lodos.
- 4) Pulido del aceite coagulado y centrifugado con arcilla y obtención del aceite lubricante recuperado libre de sedimento.

Este proceso se verificó por triplicado, partiendo de muestras de 100 ml c/u en las condiciones indicadas en las pruebas y el ajuste en los casos necesarios del tamaño y/o capacidad del equipo requerido.

Los resultados fueron:	Promedio
1) Gasolina blanca <u>recuperada</u> (ml): 37.7/37.5/38.0	<u>37.7</u>
Aceite residual (ml): 62.0/62.3/61.8	62.0
2) Mezcla floculada y coagulada(ml).78.9/79.0/78.7	78.9
Lodos <u>recuperados</u> (ml): 40.3/40.2/40.4	<u>40.3</u>
Aceite coagulado (ml): 38.8/39.0/38.5	38.8
3) Aceite lubricante <u>recuperado</u> : 37.3/37.6/37.1	<u>37.3</u>

Para obtener estos resultados las necesidades de reactivos y materiales de consumo

fueron:

volumen de agua evaporada: 475.0 ml

Na_2SO_4 anhidro: 5.0 g

metasilicato de sodio: 3.1 g

H_2SO_4 concentrado: 15.5 ml

arcilla: 0.8 g

CONCLUSIONES

El aceite lubricante para locomotoras Diesel de F.N.M. cambia en sus propiedades una vez usado.

Bajo el marco del tratado de libre comercio las leyes y normas ambientales en México, tenderán a hacerse más estrictas, acorde con las que rigen en Canadá y los Estados Unidos de America, en consecuencia el manejo y destino de los efluentes tendrá que ser atendido con mayor cuidado y responsabilidad.

Se propone un proceso de recuperación a escala de laboratorio que permite reciclar tanto la gasolina blanca contenida en el aceite lubricante usado como el aceite lubricante mismo libre de impurezas y sedimento.

El proceso permite recuperar además la práctica totalidad de los lodos generados durante la realización del mismo, con aplicaciones ya definidas y no constituyen un desecho contaminante directo.

La regeneración del aceite puede enfocarse a *restituir el lubricante nuevo original de servicio pesado* o usarse directamente sin ningun costo adicional en maquinaria de servicio medio.

El regenerar el aceite implica, también, disminuir en parte la demanda del aceite base que produce PEMEX y que pueda destinar esa cantidad de petróleo crudo para la elaboración de gasolinas o diesel que poseen gran demanda nacional y *un mayor consumo*.

Por otro lado el regenerar aceites contribuye a la disminución de la contaminación de suelos, mares y ríos de nuestro país, manteniendo de esta forma el equilibrio ecológico y un agradable medio habitat.

El control analítico es indispensable para validar la calidad de los productos recuperados.

El proceso propuesto es relativamente simple, consta de 4 etapas que involucran 6 operaciones, de las cuales las más sofisticadas son la destilación por arrastre con vapor y la centrifugación.

El consumo de reactivos es mínimo (cuatro) y agua para generar vapor.

Su escalación a nivel industrial requeriría una investigación adicional mínima y un estudio económico previo a fin de visualizar futuras inversiones.

**ESTA TESIS NO DEBE
QUEDAR EN LA BIBLIOTECA**

BIBLIOGRAFIA

- 1) Mundi C. E.- "Los Lubricantes y sus aplicaciones", Editorial Interciencia, Costanilla de los Angeles 15, Madrid, España, 1975.
- 2) Morrison R.T. y Boyd R.N.- "Química orgánica". Version española de la 4ª ed. Inglesa. 5ª edición, Fondo educativo interamericano S.A. Boston, Mass, 1987.
- 3) Kirk D.F. y Othmer F.D.- "Encyclopedia of Chemical Technology". 3rd. Ed. J. Wiley & Sons, N.Y. 1979.
- 4) Furby N.W. y Ku P.M. Ed.-Interdisciplinary Approach to Liquid Lubricant Technology, NASA SP-318, pp. 57-100.
- 5) Muñoz M. A.-"Estudio comparativo de las propiedades Fisicoquímicas en los aceites lubricantes multigrado de mayor consumo en México". Tesis Profesional. F.Q. UNAM, México, 1977.
- 6) Fuller D. D.- "Teoría y práctica de lubricación". Ediciones interciencia. Madrid España. 1961.
- 7) Benloch M.J.-"Lubricantes y Lubricación Aplicada". Ediciones CEAC, Barcelona, España, 1975.
- 8) Kent J. (Ed.)-"Riegel's Handbook of Industrial Chemistry". 8th. Ed. Van Nostrand-Reinhold, N.Y. 1983.
- 9) Mcketta J.J. (Ed.)- Industrial Products Handbook. Vol. 2. Marcel Dekker, Inc. N.Y. U.S.A. 1994.

- 10) Proskuriakov V.A. y Drabkin A.E.-Química del petróleo y del gas. Trad. Esp. Editorial <<mir>>, moscú, 1984.
- 11) Sato T. Et al. Lubricating oil composition. JP 07 34,081 [95 34,081], 1995. C.A. 122, 295160p, 1995.
- 12) Arai K. et al. Lubricating oil composition containing sulfurized oxymolybdenum dithiocarbamate for internal combustion engines, automatic transmissions, suspensions, and power steering wheels. JP PCT Int. Appl. WO 94 28,094 (1994). C.A. 122, 243918x, 1995.
- 13) Damián Basurto H. "Anteproyecto de una planta regeneradora de aceites lubricantes". Tesis Profesional. F.Q. UNAM, México, 1976.
- 14) ASTM. American Society for Testing and Materials, Pr. Easton, Md. U.S.A. Philadelphia, Pa. Staff Ed. 1991.
- 15) Nater, P. International Specifications of motor oils. Ropa Uhlie. 35 (1), 12 (1993).
- 16) Berny S.M. y Hernández S.J. Especificación Técnica FNM-GAC-PN-001-94, FNM Subdirección General de Fuerza Motriz y Equipo de Arrastre. Gerencia Técnica y de Control de Calidad. Trabajo Pesado, Generación IV. México, 1994.
- 17) DGN L-25-1969. Determinación de las temperaturas de inflamación e ignición de productos derivados del petróleo. Secretaría de Comercio y Fomento Industrial, Dirección General de Normas. México, 1969.

- 18) Villalpando San Juan A.- "Determinación de metales en aceites Lubricantes automotrices por espectrometría de absorción atómica". Tesis Profesional. F.Q. UNAM, México, 1985.
- 19) Verlinden, A. Used oil analysis. Oxid. Commun. 17 (3-4), 232 (1994).
- 20) Janosik, S. & Kosova V. Determination of the service life of motor oils. Ropa Uhlie. 35 (1), 76 (1993).
- 21) Sección de Química Orgánica. Manual de experimentos, Química Orgánica I, I.Q. (1305), Depto. de Q. Orgánica, Facultad de Química, U.N.A.M. México, 1997.
- 22) F.N.M.- Especificaciones para el control de la calidad de la gasolina blanca Gerencia Técnica y de Control de Calidad, F.N.M. México, 1964.
- 23) Hiscox G.D. y Hopkins A.A.- Enciclopedia Práctica de Recetas Industriales y Formulas Domésticas. Tomo 4, 2ª Ed. 24ª tirada. Editorial Gustavo Gili S.A. Barcelona, España, 1995.