Biblioteca Digital
F C E N - U B A

BIBLIOTECA CENTRAL LUIS F LELOIR
BIBLIOTECA CENTRAL LELOIR
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES UBA

Tesis de Posgrado

Determinación de la vida útil de un lubricante mediante curvas de deterioro : Detección de fallas mecánicas y operativas en motores Diesel por medios analíticos. Desarrollo de una técnica analítica original para la determinación del deterioro de un aceite lubricante en servicio

Cohn de Lantos, Jutta

1962

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:
Cohn de Lantos, Jutta. (1962). Determinación de la vida útil de un lubricante mediante curvas de deterioro : Detección de fallas mecánicas y operativas en motores Diesel por medios analíticos. Desarrollo de una técnica analítica original para la determinación del deterioro de un aceite lubricante en servicio. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1156_CohndeLantos.pdf

Cita tipo Chicago:
Cohn de Lantos, Jutta. "Determinación de la vida útil de un lubricante mediante curvas de deterioro : Detección de fallas mecánicas y operativas en motores Diesel por medios analíticos. Desarrollo de una técnica analítica original para la determinación del deterioro de un aceite lubricante en servicio". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1962.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1156_CohndeLantos.pdf

EXACTAS UBA
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

UBA
Universidad de Buenos Aires

Dirección: Biblioteca Central Dr. Luis F. Leloir, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires. Intendente Güiraldes 2160 - C1428EGA - Tel. (++54 +11) 4789-9293

Contacto: digital@bl.fcen.uba.ar

Universidad de Buenos Aires
Facultad de Ciencias Exactas
y Naturales

./.../., nos Aires, 23 de Julio 1963.

Presentada en la fecha.

Buenos Aires, 23 de julio de 1963.

Por disposición del señor Decano pase al Departamento Química Inorgánica, Analítica y Química Física para que se sir considerar la tesis presentada por la ex-alumna de la carrera Doctorado en Química Dña. Jutta Cohn.

EM.

RICARDO GRINSON
PROSECRETARIO TECNICO

Bs. Aires, noviembre 7 de 1963.

En la fecha la Comisión Examinadora respectiv. procedió a considerar la presente tesis, resolviendo aceptarla.

CIAÇÃO BRASILEIRA DE QUÍMICA
EÇÃO REGIONAL DA GUANABARA
ÃO DE QUÍMICA ORGÂNICA E BIOQUÍMICA
IV.ª REUNIÃO ANUAL
19 - 23 NOVEMBRO 1962
AGEM AO PROFESSOR FRITZ FEIGL

9.Januar 1963

Herrn
Dr.F.E.Lantos
Buenos Aires

Sehr geehrter Herr Kollege,

Besten Dank fuer Ihre freundlichen Weihnacht- nd Neujahrsgruesse, die ich mit Verspaetung, ber nicht weniger herzlich erwidere.

re Mitteilungen ueber den Nachweis von gebr n Diesel-etc.-Oelen haben mich sehr interess ich halte Ihre Befunde fuer sehr wichtig und Sie ollten darueber publizieren. Wie ich Ihnen in uenos Aires sagte, erinnere ich mich vage daran, n den "British Abstracts" der letzten Jahre ir- endetwas Aehnliches gelesen zu haben. Sie soll- en deshalb, ehe Sie publizieren, die Literatur tudieren.Ich glaube,dass man Ihre Tuepfelflecke icht nur hinsichtlich der Farbintensitaet ver- leichen soll, sondern dass vielleicht auch noch usaetzliche Tests angestellt werden koennten, eispielsweise koennte vielleicht durch Antuepfeln it Phosphormolybdaensaeure an der Bildung eines lauen Fleckes das Vorliegen von feinsten Metall- eilchen erkannt werden,was allerdings zur Voraus- tzung hat, dass feinverteilter Kohlenstoff gegenueber Molybdaensaeure unwirksam ist.Moeglicher- se waere auch interessant, ob bei Daempfen Ihrer Flecke mit Brom ein Ausbleichen erfolgt.Auch g von Jod-und Chlordaempfen sollte

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE QUÍMICA
SEÇÃO REGIONAL DA GUANABARA
DIVISÃO DE QUÍMICA ORGÂNICA E BIOQUÍMICA
IV.ª REUNIÃO ANUAL
19 - 23 NOVEMBRO 1962
HOMENAGEM AO PROFESSOR FRITZ FEIGL

9.Januar 1963

Herrn
Dr.F.E.Lantos
Buenos Aires

Sehr geehrter Herr Kollege,

Besten Dank fuer Ihre freundlichen Weihnachts- und Neujahrsgruesse, die ich mit Verspaetung, aber nicht weniger herzlich erwidere.

Ihre Mitteilungen ueber den Nachweis von gebrauchten Diesel-etc.-Oelen haben mich sehr interessiert. Ich halte Ihre Befunde fuer sehr wichtig und Sie sollten darueber publizieren. Wie ich Ihnen in Buenos Aires sagte, erinnere ich mich vage daran, in den "British Abstracts" der letzten Jahre irgendetwas Aehnliches gelesen zu haben. Sie sollten deshalb, ehe Sie publizieren, die Literatur studieren. Ich glaube, dass man Ihre Tuepfelflecke nicht nur hinsichtlich der Farbintensitaet vergleichen soll, sondern dass vielleicht auch noch zusaetzliche Tests angestellt werden koennten, beispielsweise koennte vielleicht durch Antuepfeln mit Phosphormolybdaensaeure an der Bildung eines blauen Fleckes das Vorliegen von feinsten Metallteilchen erkannt werden, was allerdings zur Voraussetzung hat, dass feinverteilter Kohlenstoff gegenueber Molybdaensaeure unwirksam ist. Moeglicherweise waere auch interessant, ob bei Daempfen Ihrer Flecke mit Brom ein Ausbleichen erfolgt. Auch [illegible] von Jod- und Chlordaempfen sollte [illegible]

pruefft werden.

Ich wuerde mich freuen, wenn Ihnen diese Anregu
nuetzlich sein koennten und Sie mir gelegentlich
darueber Mitteilung machen wollten. Ich verreise
naechst auf ein halbes Jahr, aber die Post wird mi
nachgeschickt.

Mit besten Gruessen

Prof.Dr.Fritz Feigl

Universidad de Buenos Aires

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Expediente Nº 071/63-A-

///... nos Aires, 23 de julio de 1963.-

Presentada en la fecha.-

Buenos Aires, agosto 30 de 1963.-

Por disposición del señor Decano pase al Depa tamento de Química Orgánica para que se sirva considera la tesis presentada por la ex-alumna de la carrera del I terado en Química Dña. Jutta Cohn.-

jac.-

RICARDO GRIMSON
PROSECRETARIO TECNICO

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

DETERMINACION DE LA VIDA UTIL DE UN LUBRICANTE MEDIANTE CURVAS DE DETERIORO

•

DETECCION DE FALLAS MECANICAS Y OPERATIVAS EN MOTORES DIESEL POR MEDIOS ANALITICOS

•

DESARROLLO DE UNA TECNICA ANALITICA ORIGINAL PARA LA DETERMINACION DEL DETERIORO DE UN ACEITE LUBRICANTE EN SERVICIO

TESIS: 1156

Jutta Cohn de Lantos

Tésis presentada para optar al Título de

Doctor en Química

Año 1962

Deseo expresar mi agradecimiento
al Dr Ariel Guerrero por la valiosa
colaboración prestada durante toda
la ejecución del presente trabajo.

A Fred

I N D I C E

	Página
Introducción	1
Controles de operación para los aceites	7
Constitución y propiedades de aceites lubricantes para motores diesel	11
Procesos de refinación de aceites lubricantes	15
Función de los aditivos	18
Deterioro del lubricante en servicio	22
Composición de aceites usados	31
PARTE EXPERIMENTAL	
Técnicas empleadas	48
Método desarrollado por migración selectiva por solventes sucesivos:	
- Antecedentes	55
- Técnica	59
- Comparación con el método ASTM	61
Ejemplos de análisis de lubricantes usados	64
Discusión de los resultados	74
"Cromatogramas" y su interpretación	83
Curvas de deterioro y su interpretación	92
Bibliografía	99

-oOo-

INTRODUCCION

Como consecuencia del intenso desarrollo de la industria, la producción de energía adquiere cada día mayor importancia. La literatura especializada da cuenta contínuamente de nuevos tipos de maquinaria productora de fuerza motriz y de cambios introducidos en los tipos de equipos existentes, con el fin de producir mayor cantidad de energía y a menor costo adquisitivo y operativo. Entre estos equipos ocupan un lugar primordial los motores diesel. Damos a título de ejemplo algunos datos estadísticos suministrados por la Dirección Nacional de Energía y Combustibles correspondientes a potencia instalada en el año 1959, en la República Argentina:

	Potencia total instalada KW	Potencia producida por equipos diesel KW	Potencia diese / potencia total %
Servicios públicos	2.227.000	425.000	19.3
Industrias privadas	938.000	480.000	51.2
Total	3.165.000	905.200	28.7

En vista del desarrollo industrial es de esperar que estas cifras se multipliquen varias veces en los próximos años. A ésto cabe agregar los motores diesel de camiones, automotores pasajeros y locomotoras diesel eléctricas que recorren el país. Ante la enorme importancia que revisten los equipos diesel resulta pues evidente que existe una aguda competencia entre los distintos fabricantes de los mismos en el mundo entero para producir equipos cada vez más eficaces y económicos.

Para una potencia dada, ésto se consigue :

- aumentando la relación de compresión
- aumentando la velocidad del motor
- aumentando la presión de admisión de aire mediante turbocargadore
- reduciendo el tamaño y peso por HP producido en los equipos.

Estos factores traen aparejado como consecuencias inmediatas :

/ mayores temperaturas
/ mayores velocidades lineales
/ mayores presiones
/ mayor precisión en la ejecución de todos los elementos, especialmente los de inyección
/ menores tolerancias operativas

De igual forma que sus partes fundamentales, los lubricantes para los equipos diesel modernos están sometidos a exigencias más severas :

a) Las presiones que deben soportar varían desde la atmosférica hasta las de combustión que alcanzan más de 60 atmósferas.
b) El aceite debe ser capaz de lubricar satisfactoriamente en una amplia gama de temperaturas; al arrancar, a veces debajo de 0 ºC - y a temperaturas existentes en las paredes de los cilindros expuestos a la combustión, por ejemplo a 250 ºC.
c) Las velocidades de las superficies en movimiento varían desde cero, existentes por ejemplo en los puntos muertos superior e inferior de los cilindros, hasta las existentes en el cigueñal que alcanzan en motores veloces varias miles de revoluciones por minuto.

Requieren lubricación :

movimientos contínuos rotativos; por ejemplo cojinetes de bielas y bancadas

movimientos de vaivén; por ejemplo en los pernos de pistón

sistemas rozantes; por ejemplo los aros de pistón contra las camisas

excéntricos; por ejemplo las levas contra los botadores

engranajes de diversa especie.

Por razones de simplicidad y por ende de economía, un sólo flúido debe ser capaz en la gran mayoría de los equipos de lubricar satisfactoriamente todos los elementos citados bajo todas las condiciones enumeradas. Sólo algunos tipos de equipos, en general de alta potencia, requieren dos tipos de lubricantes.

La de lubricar no es sin embargo la única función que debe cumplir este fluido. El lubricante debe también actuar de :

- fluido enfriador de los órganos internos del motor : pistones, ejes, cojinetes, etc.
- fluido lavador que arrastra las contaminaciones sólidas de cierto tamaño y las deposita en los filtros instalados para tal fin.
- dispersante a fin de impedir que ciertas contaminaciones, particularmente carbón formado por combustión incompleta de combustible y de lubricante se aglomeren y se depositen en el interior del motor. Asimismo debe evitar la deposición de lacas y gomas, productos de oxidación y polimerización del aceite lubricante y de craqueo del combustible.
- anticorrosivo contra los ácidos inorgánicos y orgánicos formados por oxidación del lubricante

  interacción del lubricante con productos de combustión incompleta

  compuestos de azufre provenientes del combustible que han pasado al cárter.

Además de las condiciones enumeradas, las que se refieren directamente a las funciones del lubricante con respecto al motor, éste debe también pose una alta estabilidad química frente a las muy severas condiciones de oxidación a las cuales está expuesto por períodos prolongados.

Si un lubricante para motores diesel falla en una sola de sus funciones, ó si su estabilidad química no es adecuada, las consecuencias para un equipo diesel moderno en el cual se emplea dicho lubricante pueden ser nefastas al poco tiempo de funcionamiento.

En vista de lo que antecede resulta obvio que la fabricación de un lubricante de primera calidad para los motores diesel modernos requiere un extenso estudio y una elaboración cuidadosa, tanto en lo que se refiere a las bases de petróleo como a la formulación y agregado de los aditivos.

La venta de aceites lubricantes para motores diesel representa una considerable fracción de las operaciones de las compañías comercializadoras de productos de petróleo. A título informativo, diremos que en la Argentina, se consumieron durante 1961 más de 22 millones de litros de este tipo de producto. Dado la importancia de estas cifras, las compañías petroleras dedican un gran esfuerzo e importantes sumas a la investigación para proveer al mercado con lubricantes adecuados para todo tipo de motores y condiciones de servicio.

Las fuerzas armadas norteamericanas junto con algunos fabricantes de equipos han establecido especificaciones - aceptadas internacionalmente - sobr exigencias de servicio y han desarrollado los ensayos correspondientes.

Las especificaciones mencionadas se basan esencialmente sobre el comportamiento del lubricante en motores standardizados, funcionando bajo condiciones preestablecidas, utilizando un combustible de composición y calidad especificada.

En las pruebas sobre banco se evalúan los cambios físico - químicos que se producen en el lubricante durante el ensayo, así como el estado del motor una vez concluída la prueba.

En el lubricante se determina mediante ensayos analíticos :

- formación de carbón libre (llámase por definición carbón libre a toda sustancia contenida en un aceite usado, insoluble en solventes parafínicos y aromáticos).
- formación de sustancias oxidadas macromoleculares y de polímeros (asfaltenos)
- formación de sustancias de carácter ácido
- formación de ésteres y jabones de ácidos orgánicos con metales de los órganos internos de los motores en contacto con el lubricante
- cambios de viscosidad (función del contenido y naturaleza de carbón libre, asfaltenos, así como de una eventual dilución con combustible y sus productos de combustión incompleta).

Luego de finalizado cada ensayo, se desarma completamente el motor, evaluando :

/ corrosión de cojinetes de composición especificada, especialmente sensibles al ataque químico

/ depósitos de gomas y lacas en distintas partes del equipo. Con el fin de poder apreciar mejor estos depósitos se utilizan, en algunos ensayos, pistones estañados.

/ estado de los aros : número de aros pegados - obstrucción de ranuras y conductos de drenaje de aceite, etc.

/ depósitos carbonosos en distintas partes del equipo y estado de limpieza interna del equipo en general.

Gracias a las especificaciones mencionadas y la aguda competencia entre las compañías petroleras existen varios tipos de lubricantes de distintas marcas que cumplen en un todo y frecuentemente sobrepasan las condiciones mínimas exigidas.

CONTROLES DE OPERACION PARA LOS ACEITES

En vista de las exigencias a las cuales están sometidas las partes vitales de un motor diesel moderno y dada la fundamental importancia que tiene para toda industria la producción ininterrumpida de fuerza motriz, los equipos diesel deben estar sometidos a estrictos controles a fin de asegurar su funcionamiento correcto, con eficiencia máxima, paradas mínimas y dentro de lo posible previstas - y costo de mantenimiento reducido. Los principales controles son :

a) controles de las condiciones operativas :

potencia generada

temperaturas de los gases de escape de cada cilindro

temperaturas del agua de enfriamiento

temperatura del aceite lubricante

presión del aceite lubricante antes y después de los filtros

ausencia de humo en los gases de escape

etc.

b) control del estado mecánico de los equipos :

mediante desarmes periódicos parciales, se controlan el estado de desgaste, limpieza y/ó funcionamiento de :

bombas e inyectores

válvulas y cabezas de los cilindros

camisas y pistones

cigueñal

etc.

c) estadísticas de consumos específicos de lubricante y combustible

d) control analítico del aceite lubricante en uso.

Pese a la primera calidad de los lubricantes para motores diesel, éstos se deterioran con el uso, siendo la velocidad de deterioro tanto mayor, cuant más severas las condiciones de oxidación y contaminación a las cuales está expuesto el lubricante.

Para un tipo de equipo y servicio dado, estas condiciones que provocan el deterioro del lubricante son a su vez función de una operación más ó menos satisfactoria en lo que se refiere a combustión y estado mecánico del equipo relacionado con el ciclo térmico.

La determinación periódica de las propiedades físico - químicas del aceite lubricante, además de asegurar una lubricación correcta de todos los punto del equipo en todo momento y un cambio de aceite cuando éste ha llegado al final de su vida útil, sirve pues para conocer las condiciones de limpieza interna, mecánicas y de combustión, sin necesidad de proceder a una interrupción en el servicio, desarme del equipo y prueba ó medida de sus componentes. Para cada tipo de lubricante, motor y servicio de operación, puede de esta forma establecerse una velocidad de deterioro del lubricante considerada normal. Cualquier aumento en esta velocidad de deterioro es signo de una anomalía operativa y/ó mecánica.

La interpretación del conjunto de variaciones de las distintas variables físico - químicas de un aceite en servicio y su comparación con variacione consideradas normales, permite reconocer dónde reside la anomalía. Mediant las curvas de deterioro del lubricante, pueden detectarse anomalías y fallas operativas y mecánicas, antes que cualquier otro signo exterior lo revele.

La Química Analítica se ha constituido pues en un instrumento casi indispensable para un control racional de los equipos diesel.

Las determinaciones analíticas que sirven para seguir el deterioro de un aceite y por ende la operación de los equipos son las siguientes :

- variación de la viscosidad
- variación del punto de inflamación
- formación de sustancias de carácter ácido (variación del número de neutralización)
- formación de ésteres y jabones de ácidos orgánicos (variación en el número de saponificación)
- variación en el valor de cenizas sulfatadas (índice de contaminaciones intrínsecas ó extrínsecas del lubricante con materia inorgánica y en algunos casos de agotamiento de aditivos).
- formación de carbón libre (revelado por un método de migración selectiva por solventes sucesivos)
- formación de productos oxidados macromoleculares y de polímeros (determinado por igual método que el carbón libre)
- estado de dispersión (determinado por el método de migración selectiva antes mencionado, observación ocular directa y microscópica).

Las tres últimas determinaciones, a saber :

carbón libre

sustancias oxidadas macromoleculares y de polimerización

detergencia

fueron objeto de un estudio exhaustivo, encontrándose la técnica original de migración selectiva por solventes sucesivos mencionada anteriormente, y que se tratará en detalle en el transcurso de este trabajo.

La experiencia ha demostrado que las determinaciones antedichas, efectuada según la técnica mencionada, constituyen el elemento de mayor valor y el más accesible para juzgar sobre el funcionamiento de los equipos.

CONSTITUCION Y PROPIEDADES DE ACEITES LUBRICANTES PARA MOTORES DIESEL

Elaboración

El petróleo crudo, tal como se extrae de los pozos, consta esencialmente de una mezcla compleja de hidrocarburos y un bajo porcentaje de compuestos orgánicos oxigenados, nitrogenados, de azufre, etc. Los hidrocarburos varían en peso molecular desde el del metano hasta compuestos de peso molecular tan alto y volatilidad tan baja que no pueden ser destilados aún a alto vacío. Varían en estructura desde parafinas normales a anillos aromáticos condensados con cadenas laterales alkílicas. La distribución de distintos tipos moleculares, y por lo tanto, la cantidad de aceite lubr cante potencialmente presente en un crudo dado, varía ampliamente con la fuente de extracción del crudo. Algunos crudos consisten predominantemente de gasolina y de naftas y otros contienen asfaltos como principal constituyente. El alto peso molecular y la complejidad del aceite lubricante hace la separación en compuestos puros una tarea prácticamente imposible. Mair y Rossini (1) (2) (3) hicieron un estudio detallado de las fracciones C_{25} a C_{35} de un crudo hallando la siguiente composición :

	%
n - parafinas	13,9
isoparafinas	8,3
monocicloparafinas	18,4
dicicloparafinas	9,9
tri y poli cicloparafinas	16,4
aromáticos mononucleares c. anillos cicloparafínicos	10,5
aromáticos dinucleares c. anillos cicloparafínicos	8,1

	%
aromáticos trinucleares c. anillos cicloparafínicos	6,6
aromáticos polinucleares c. anillos cicloparafínicos	8,0

La refinación de un aceite lubricante por lo general involucra varios pasc para eliminar ciertos componentes indeseables. Algunos métodos de refinación son químicos, otros físicos.

Los hidrocarburos de las fracciones de petróleo que mayor estabilidad química bajo condiciones habituales evidencian son los parafínicos, siguiendc en órden decreciente estructuras nafténicas y finalmente hidrocarburos aromáticos. Normalmente no se encuentran en petróleos crudos hidrocarburos olefínicos ó acetilénicos, los que también son inestables.

Durante los procesos de refinación convencionales, se tiende pues a enriquecer las fracciones obtenidas por destilación en hidrocarburos parafínicos. Como ningún proceso de refinación es absolutamente selectivo, siemp se encontrarán junto con las parafinas hidrocarburos nafténicos y aromáticos en mayor ó menor grado, según la fuente del crudo, métodos y condiciones de refinación empleados y severidad del tratamiento.

De ahí que bases lubricantes de características físicas semejantes (por ejemplo, viscosidades a distintas temperaturas, punto de inflamación, pesc específico, etc.) provenientes de distintos crudos y/ó refinados por distintos métodos pueden diferir ampliamente en cuanto a su susceptibilida a aditivos y comportamiento en servicio del lubricante terminado.

De ahí también que en el estado actual de la tecnología del petróleo, la única manera concluyente para comprobar el grado de eficiencia en servicio de un lubricante para motores diesel, consiste en probar dicho lubricante en los equipos y bajo las condiciones operativas consideradas normales ó simulando dichas condiciones.

El aumento en la concentración de los hidrocarburos parafínicos durante el proceso de refinación trae aparejado un incremento más ó menos pronunciado del punto de escurrimiento del lubricante, y según su viscosidad, órigen y grado de refinación, las bases deben en algunos casos ser sometidas a una "desparafinación" ó cristalización fraccionada para eliminar los componentes de alto punto de fusión.

La experiencia acumulada y la investigación han demostrado que los hidrocarburos más deseables para un lubricante para motores de combustión interna son los parafínicos con cadenas laterales largas y los de estructura nafténica con largas cadenas laterales parafínicas.

Todo proceso de refinación se dirige pues hacia la eliminación y/ó transformación de los componentes de naturaleza distinta a los mencionados.

Los hidrocarburos citados poseen :

- óptima estabilidad química
- baja volatilidad para un corte dado
- puntos de escurrimiento y enturbiamiento satisfactoriamente bajos para una viscosidad dada
- bajo gradiente de viscosidad con la temperatura.

A esta última propiedad - el gradiente de viscosidad con la temperatura - se asigna una importancia especial. Sirve para juzgar de manera relativamente simple - mediante la determinación de la viscosidad de un lubricante a dos temperaturas prefijadas - y conociendo las características de variación de viscosidad de las bases antes de su refinación, el grado de refinación de un aceite y predecir hasta cierto punto el comportamiento del lubricante dado en servicio, características de los productos de deterioro, etc.

Existen varios métodos para expresar cuantitativamente la variación de la viscosidad con la temperatura, siendo el de mayor aceptación internacional el llamado "Indice de viscosidad", método comparativo propuestos por Dean, Lapeyrouse y Davis (4) (5), el cual asigna convencionalmente valores de cero y cien respectivamente a ciertos crudos provenientes del Golfo de Méjico (altamente nafténicos) y de Pennsylvania (altamente parafínicos), teniendo muy altos y muy bajos gradientes de viscosidad respectivamente. El índice de viscosidad da pues una idea de la "parafinicidad" de un aceit y por ende, de su estabilidad química.

Todo proceso de refinación está precedido de una destilación primaria a presión atmosférica y reducida con arrastre por vapor de agua.

La destilación fraccionada permite separar el petróleo crudo en fracciones que difieren entre sí por sus puntos de ebullición respectivos. De esta forma se eliminan del futuro lubricante :

- las fracciones demasiado livianas indeseables por su baja viscosidad y volatilidad las que tendrían como consecuencia :
  consumo excesivo de lubricante
  punto de inflamación bajo, con el consiguiente mayor peligro de explosión
- las fracciones pesadas indeseables que causarán según sus características :
  depósitos carbonosos de baja estabilidad química y altos puntos de solidificación, pudiendo ocasionar dificultades de bombeo y circulación a las temperaturas reinantes en cualquier fase de su servicio.

Tanto las fracciones destiladas como el resíduo de la destilación contiene componentes que sirven para aceite lubricante. Ambas, según sus caracterís ticas, se someten pues a los distintos procesos de refinación.

PROCESOS DE REFINACION DE ACEITES LUBRICANTES

Sus principios y efectos se describen a continuación :

Precipitación por solventes ó desasfaltizado

Componentes de alto peso molecular de naturaleza resinosa ó asfáltica no pueden ser tolerados en un aceite lubricante terminado, ya que provocan excesiva formación de lodos en servicio. Asímismo tienen efecto en detrimento del color y residuo carbonoso.

Cuando una mezcla de aceite lubricante residual y asfalto es diluída con un hidrocarburo liviano, tal como propano a temperatura ambiente ó mayor, se produce una separación de fases (6) (7). El aceite y cualquier parafina sólida presente en el aceite permanecen disueltos en el propano, que es líquido a la presión empleada, mientras que los asfaltos más pesados y resinas precipitan en forma de un líquido viscoso. La separación se efectú en primera aproximación de acuerdo a tamaño molecular más que de tipo. Las dos capas que se separarán fácilmente son conducidas a sistemas de destilación separados para la separación de propano y la producción de aceite desasfaltizado y asfalto.

Extracción por solventes selectivos

Después de la separación de resinas y asfalto, el aceite remanente en gene ral aún no es satisfactorio como lubricante (7) (8) (9). La mayoría de los crudos contienen aromáticos en cantidad suficiente en el aceite lubricante como para causar excesiva formación de lodo y carbonización durante operaciones a alta temperatura y como para afectar las características de fluidez del aceite a bajas temperaturas, factor sobre el que también influ la parafina sólida.

Si el aceite (fracciones destiladas ó residuo desasfaltizado), constituid por componentes parafínicos, nafténicos y aromáticos, es mezclado con un solvente polar apropiado, se produce una separación de fases. Los componentes parafínicos y parte de los nafténicos se concentran en la parte superior llamada fase refinada. Los aromáticos y el resto de los nafténico quedan en la inferior ó extracto, El solvente, aunque presente en ambas fases, se encuentra principalmente en la inferior. Las fases separadas son sujetas a destilación en sistemas separados para la recuperación del solvente y la producción de aceite refinado y extracto. Los solventes más usados actualmente son el furfural y el fenol.

Desparafinación

La parafina sólida, que consiste de una mezcla de parafinas normales y de otros hidrocarburos de alto punto de fusión y baja solubilidad en aceite a bajas temperaturas, interfiere con la fluidez del lubricante a bajas temperaturas (7). No puede por lo tanto ser tolerada en un lubricante terminado en concentraciones significativas, a menos que el aceite a ser usado no esté sometido a temperaturas bajas.

El proceso de desparafinación consiste en un enfriamiento de una mezcla de aceite con un solvente apropiado para producir la separación de la parafin sólida, fase que se separa luego por una filtración ó centrifugación.

Adsorción

Cuando un aceite es tratado con un sólido adsorbente ciertas impurezas son separadas. El adsorbente puede ser aplicado ya sea por percolación, en la cual el aceite precalentado para adquirir la fluidez adecuada, es pasado por una torre rellena con adsorbente granuloso ó por el método de contacto

en el que un adsorbente más finamente dividido es agitado con el aceite y luego separado por filtración.

Las impurezas que son separadas por este tipo de tratamiento incluyen sólidos en suspensión, gotitas de agua y componentes polares tales como ácidos nafténicos, fenoles, jabones, etc. que son separados por adsorción.

El efecto principal sobre el aceite terminado es de mejorar su color y transparencia, aunque también puede tener una influencia sobre la estabilidad a la oxidación.

Hidrogenación

El aceite lubricante consiste esencialmente de una mezcla de hidrocarburos parafínicos y nafténicos. Algunas fracciones insatisfactorias por contener demasiados aromáticos ó por la presencia de impurezas polares pueden ser mejoradas por hidrogenación (10). Una desventaja de la hidrogenación es el descenso de viscosidad que ésta produce.

FUNCION DE LOS ADITIVOS

El último paso en la elaboración de un aceite lubricante es la mezcla de bases para llegar a las exigencias de viscosidad y la incorporación de aditivos.

Comparando los motores diesel modernos con otro tipo de maquinaria, resulta evidente que existen factores que hacen la lubricación correcta por tiempo prolongado extremadamente difícil (11). Por esta razón, aceites minerales puros, por refinados que estén, resultan insuficientes.

La tecnología se preocupó y sigue bregando contínuamente por desarrollar productos - los llamados "aditivos", capaces de reforzar las cualidades naturalmente presentes en los aceites bases y conferirles nuevas propiedade beneficiosas para los equipos.

Existe una amplia gama de compuestos - en su mayoría órgano metálicos ú orgánicos - utilizados como aditivos. Cada una de las grandes compañías petroleras utiliza productos distintos cuya composición y concentración en los aceites lubricantes son guardados como estrictamente secretos.

Varios aditivos tienen efectos antagónicos, por lo que la formulación debe realizarse con todo cuidado, y los lubricantes resultantes someterse a pruebas exhaustivas. Los tipos de aditivos comúnmente presentes en un lubricante para equipos diesel son los siguientes :

- inhibidores de la oxidación

Estos aditivos actúan en general como envenenadores de los catalizadores de oxidación que se forman en el lubricante durante su servicio.

La concentración varía según el grado de refinación y susceptibilidad de las bases y cantidad de aditivo detergente - dispersante presente.

Para un tipo de aditivo inhibidor de oxidación se lograrán resultados satisfactorios con concentraciones tanto más bajas, cuanto mayor el índice de

viscosidad de la base y cuanto menor sea la concentración de aditivos detergentes - dispersantes presentes.

- anticorrosivos

Este tipo de aditivos actúa por :

/ pasivación de las superficies metálicas

/ recubrimiento de las superficies metálicas y formación "in situ" de capas protectoras; en este caso la acción anticorrosiva está precedida por una leve corrosión de las mismas superficies a proteger.

Un aceite de poca parafinicidad (bajo índice de viscosidad), necesita menor concentración de aditivo anticorrosivo que un aceite de alto índice de viscosidad, ya que los productos de deterioro del primer lubricante citado son menos corrosivos que los del último y, a causa de su inestabilidad química, el lubricante de bajo índice de viscosidad forma a su vez barnices, lo que al depositarse, protegen las partes metálicas contra la corrosión.
Actúan en sentido contrario a los anticorrosivos, los aditivos detergentes - dispersantes, los que por su acción de evitar depósitos, exponen las superficies metálicas al ataque químico.

- detergentes - dispersantes

A pesar de realizarse siempre en presencia de un apreciable exceso de aire, la combustión en un motor diesel rara vez es completa, dado el tiempo extremadamente corto durante el cual la misma se debe producir.
Como consecuencia, tiene lugar durante cada ciclo motor de los equipos - una ó dos revoluciones según se trate de un motor de dos ó cuatro tiempos - la formación de cierta cantidad de productos de combustión incompleta : carbón, hidrocarburos más ó menos craqueados (olefinas y aromáticos con amplia gama de pesos moleculares), productos oxigenados macromoleculares, et
Los compuestos de azufre siempre presentes en el combustible forman anhi-

drido y ácido sulfuroso y sulfúrico y combinaciones de éstos con los productos de combustión incompleta.

Parte de los compuestos citados no son evacuados de los equipos con los gases de escape. Su pasaje entre aros y cilindros y por ende la contaminación del aceite lubricante con esos productos resulta inevitable aún en motores en excelentes condiciones mecánicas. Los productos de la combustió más ó menos completa y sulfurados antes citados son en gran parte inestables, formando en presencia de aceite, de superficies metálicas expuestas (cojinetes, camisas, pistones, etc.) ó en contacto con superficies calientes (zona de los aros, cara inferior de los pistones, valvulas,etc.) : lodos, lacas, carbón y jabones.

Los jabones actúan de autocatalizadores de la formación de lacas, provocando un deterioro acelerado del lubricante, especialmente en presencia de agua proveniente de la combustión.

Lodos, carbón y lacas se depositarán en los lugares calientes de los equipos, ó donde la circulación del lubricante no es enérgica, provocando suciedad general, recalentamientos locales por el carácter aislante de los depósitos, pudiéndose llegar hasta depósitos que provocan pegado de aros y válvulas y obstrucción de conductos de lubricantes.

Es decir que alcanzado cierto punto de suciedad, la operación de un equipo diesel se deteriora en forma acelerada a causa del mismo, observándose simultáneamente un deterioro acelerado del lubricante.

La velocidad de deposición ó sedimentación de partículas suspendidas en un medio fluido sigue la ley de Stokes :

$$v = A R^2 + A B R$$

donde v es la velocidad de sedimentación

R el radio de las partículas en sedimentación

A una característica que depende de la aceleración de las partículas, la

viscosidad del medio fluido y las diferencias de densidades entre las partículas y el medio fluido.

y B otra característica, función del camino libre promedio de las partículas bajo condiciones que reinan en ese momento, es decir, de la concentración de dichas partículas (11).

De allí que la velocidad de sedimentación y por ende la cantidad de materi depositada por unidad de tiempo, será tanto menor cuanto menor el diámetro de las partículas de carbón, productos de oxidación del lubricante y combinación con compuestos suspendidos.de azufre.

Es función de los aditivos detergentes - dispersantes de rodear las partículas mencionadas con un coloide protector en cuanto se forman, manteniend el diámetro de las mismas bajo e impidiendo su agregación y floculación.

De este modo las partículas en suspensión no contribuyen a ensuciar el equipo, ni a la formación de depósitos de carbonosos y de lacas con la consecuencia de recalentamiento local, pegado de aros y válvulas y deterioro de las condiciones operativas en general y del lubricante en particular, (12) (13).

Se entiende que al mantener las superficies metálicas limpias, éstas están expuestas al ataque químico de los productos corrosivos que se forman en el lubricante durante su servicio, por lo que un aceite detergente requier mayor concentración de aditivo anticorrosivo que uno no detergente, para lograr la misma protección de los elementos del motor.

Por esta misma razón, algunas compañías petroleras agregan a sus aceites detergentes sustancias que les confieren una cierta "reserva alcalina" y que reaccionan con productos de deterioro ácidos - orgánicos e inorgánicos - a medida que los mismos se forman.

DETERIORO DEL LUBRICANTE EN SERVICIO

Todos los aceites lubricantes tienen un requisito en común - que durante su uso se produzca un mínimo de transformación en sus propiedades físico - químicas. Los cambios de las propiedades durante su operación son debidos en parte a contaminaciones externas pero en gran parte también a transformaciones químicas en las moléculas del aceite mismo. Estas reacciones químicas principalmente son de oxidación.

La oxidación de un aceite lubricante conduce a dificultades, tal como corrosión de cojinetes, pegado de aros, formación de lacas y lodos y aumen de viscosidad. Tal como se mencionó anteriormente, la resistencia a la oxidación ó al deterioro se logra en parte eliminando por refinación componentes indeseables del aceite original.

Otra manera complementa la refinación y consiste en agregar ciertos tipos aditivos. Estos pueden ser inhibidores de oxidación, dispersantes que rode los productos de oxidación a medida que se forman, y de esta manera, evita su acción deteriorante - ó sustancias que forman una película protectora sobre las superficies metálicas, evitando de este modo el ataque por los componentes oxidados.

Los aceites lubricantes están compuestos de una mezcla tan compleja de hidrocarburos que resulta difícil identificar compuestos específicos en sus productos de oxidación, con excepción de productos de degradación como agua, anhidrido carbónico y algunos de los ácidos carboxílicos inferiores. La mayoría de los estudios sobre oxidación fueron realizados a temperatura entre 100 y 200 ºC. Por debajo de 100 ºC las velocidades de oxidación son bajas y por encima de 200 ºC pueden ser muy altas.

Chavanne (15) (16) (17) ha estudiado la oxidación de algunas parafinas y naftenos; oxidando n-decano, n-nonano y n-octano con oxígeno a presión

atmosférica y a 120 ºC.

La oxidación está precedida generalmente de un período de inducción. Los productos de oxidación gaseosos, que representan un 10 % aproximadamente del total, eran similares en los tres casos, e incluían 30 - 40 % de anhidrido carbónico, 1 - 3 % de monóxido de carbono, 5 a 7 % de hidrógeno y 1 a 2 % de hidrocarburos saturados. Los productos líquidos contenían agua, ácido succínico y formaldehido.

Los tres hidrocarburos produjeron una cantidad preponderante de metil-octil metil-heptil y metil-hexil cetonas respectivamente, como asímismo una serie de ácidos carboxílicos desde el fórmico hasta C_{n-1}, donde n es el número de átomos de carbono en el hidrocarburo. Estos resultados indicarían que el ataque a la parafina por el oxígeno bajo estas condiciones no es en el carbono terminal, sino en el carbono del grupo metileno adyacente al grupo metilo terminal.

La presencia de peróxidos en altas concentraciones en las primeras etapas de la oxidación fué demostrada por Larsen (18). Fenske (19) publicó un trabajo en el que expresa que el agua representa del 44 al 70 % del oxígeno absorbido por el aceite. Larsen también halló como Chernozhukov y Krein (20 que los hidrocarburos aromáticos dan productos de condensación que oscurecen al aceite y precipitan, mientras que las parafinas y naftenos permanecen homogéneos y claros en color, una vez oxidados.

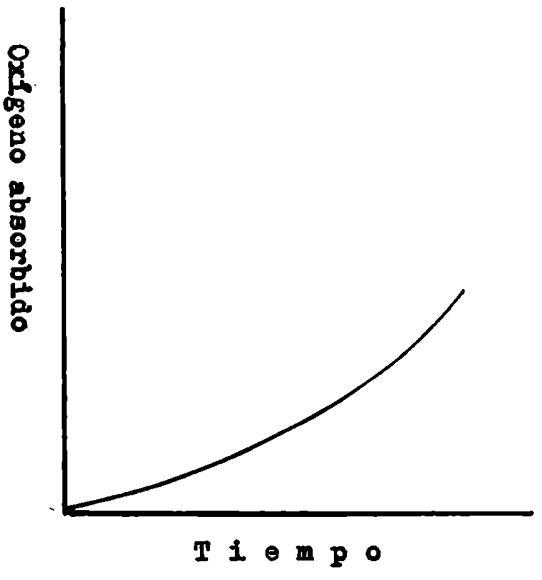
Efecto de catalizadores e inhibidores

Todos los estudios de oxidación nombrados anteriormente, fueron realizados en ausencia de catalizadores ó antioxidantes. En la práctica, ambos tipos de productos tienen una influencia considerable sobre la velocidad de oxidación y grado de oxidación de un aceite lubricante.

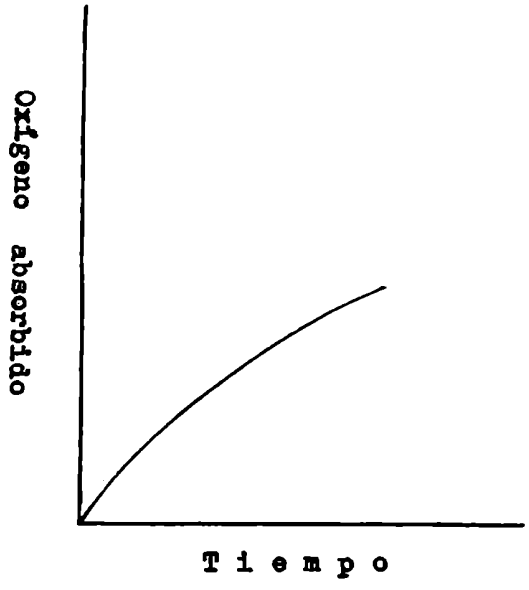
Los catalizadores de la oxidación de un aceite lubricante incluyen una

amplia gama de compuestos. Hanson y Egerton (21) encontraron que el dióxido de nitrógeno, en concentraciones comparables a las presentes en cilindros de motores, influye mucho en el grado de absorción del oxígeno de un aceite a 220 ºC, siendo su efecto el de abreviar el período de inducción.Productos de oxidación, tal como los peróxidos, pueden actuar ellos mismos de catalizadores, como lo evidencia el tipo de curva cóncava ó autocatalítica de absorción de oxígeno. Sin embargo, éstas no constituyen las fuentes más serias de catálisis de deterioro de aceites lubricantes, sino la catálisis por metales, principalmente por compuestos de metales que pueden cambias fácilmente de valencia - y específicamente por compuestos de cobre, plomo y hierro. Estos tres metales probablemente no son más nocivos que varios otros que también actúan de catalizadores, tales como manganeso, cromo ó vanadio, pero los primeros juegan un rol mucho más importante debido a su mayor prevalencia.en la composición química de motores, lubricantes, etc.

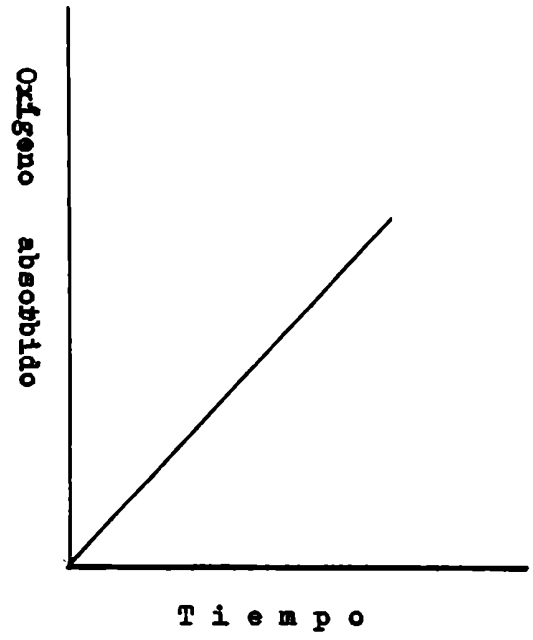
Davis, Lincoln, Byrkit y Jones (22) demostraron que los naftenatos de hierro, plomo, cobre, cadmio y plata actúan de catalizadores de la oxidación del aceite lubricante, variando el efecto con la concentración. Hallaron que en general un aceite puede tolerar una cierta cantidad de catalizador sin experimentar un aumento en la velocidad de oxidación. Un aumento más allá de este valor de umbral resulta en un marcado descenso del período de inducción. A medida que la concentración es aumentada aún más, se alcanza un punto en el que el sistema se torna nuevamente insensible a un ulterior cambio en la concentración.Parecería que los aceites contuvieran anticatalizadores naturales que son capaces de anular el efecto de una cierta cantidad de catalizador agregado y que a altas concentraciones de jabones de metales el sistema alcanzara un estado de saturación catalítica.



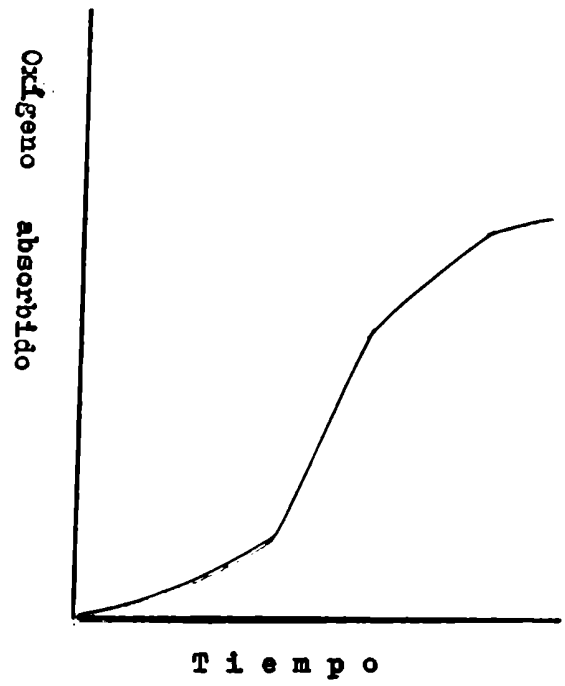
Tipo de curva autocatalítica



Tipo de curva autoretardante



Tipo de curva lineal



Tipo combinado de autocatálisi y retardo

Sawyer (23) estudió el efecto catalítico de varios metales y aleaciones sobre ocho diferentes aceites. Halló que en el caso de aleaciones de aluminio, aluminio puro y acero inoxidable el efecto catalítico era el más bajo. Cobre y acero de bajo contenido de carbono tenían efectos catalíticos muy marcados. Fenske (19) (24) estudió el efecto de cobre, hierro y plomo, tanto en su forma metálica como en su forma de naftenato soluble. Halló que el naftenato de cobre era el más potente de los tres jabones y el de plomo el menos. Este mismo órden regía para los metales, en las primeras etapas de la oxidación mientras que en etapas posteriores el plomo se convertía en el más potente de los tres. Esto se atribuyó a la mayor solubilidad de los compuestos de plomo en el aceite, comparados con los de hierro y cobre.

Larsen y Armfield (25) (26) estudiaron la catálisis en motores extrayendo muestras de aceite y determinando su velocidad de oxidación en vidrio sin añadir ningún otro catalizador. Hallaron que un aceite pierde su estabilidad muy rápidamente, especialmente si el motor se opera sin filtro Encontraron que un aceite usado podía ser mejorado considerablemente con respecto a su estabilidad simplemente por filtración. La separación de la dilución con combustible por destilación con vapor tenía poco efecto subsiguiente, pero la separación de metales solubles por intermedio de lavados con ácido clorhídrico diluído y percolación a través de arcillas, devolvía al aceite prácticamente su originaria estabilidad. Demostraron que los insolubles del aceite ó "catalizador de cárter", especialmente cuando se obtenía de un motor que operaba con nafta conteniendo plomo, constituyen un potente catalizador.

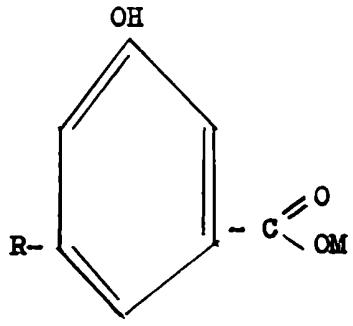
El contenido de cobre y plomo del catalizador de cárter son sin embargo demasiado bajos para explicar ó justificar toda su actividad. Los autores de estos trabajos creen que la misma es debida en gran parte a la presenci

de haluros de hierro derivados por interacción entre los metales de los motores y los compuestos de halógenos presentes en el plomo tetraetilo. Los aditivos dispersantes incorporados en el aceite, peptizan ciertos productos de oxidación y los mantienen en estado coloidal, dispersados, evitando así su deposición como lacas. De este modo mantienen las superficies metálicas limpias, pero vulnerables a un ataque por productos ácidos provenientes de la oxidación del aceite ó combustible. Los metales disueltos entonces actúan de catalizadores para oxidaciones subsiguientes. Los pasivadores, por otro lado, protegen las superficies metálicas limpias pero vulnerables a un ataque por productos ácidos provenientes de la oxidación del aceite ó combustible. Los metales disueltos entonces actúan de catalizadores para oxidaciones subsiguientes. Los pasivadores, por otro lado, protegen las superficies metalicas del ataque por formación de un film protector en la superficie y de este modo también evitan catálisis metálica.

Los desactivadores anulan el efecto catalítico de metales disueltos reaccionando con ellos y formando una combinación inactiva y a veces insoluble. De este modo, dispersantes, pasivadores y deactivadores, ninguno de los cuales necesita tener efecto alguno sobre la velocidad de oxidación en vidrio y en ausencia de catalizador, puede tener una influencia enorme en motores.

Un compuesto aislado puede servir en más de una función. Reiff (27) ha demostrado que las sales de metales de ácidos fenólicos de la siguiente estructura general tienen propiedades multi funcionales. Compuestos de este tipo actúan de depresores del punto de escurrimiento y mejoradores del "índice de viscosidad". Son también inhibidores, como se evidencia por el hecho que el aumento de viscosidad, insolubles en solventes y número

de neutralización son mantenidos en un valor bajo en pruebas de motores comparadas con ensayos en blanco hechos con aceites sin aditivos.



El mecanismo de la acción de antioxidantes se considera en general como de ruptura de cadenas, de reacciones por combinación del antioxidante con una molécula "activa", de modo que se oxida el antioxidante mismo. En este proceso, la molécula antioxidante es destruída, pero con una disipación de la energía que la molécula "activa" poseía, de modo que la reacción en cadena es rota. Así la oxidación de cientos de miles de moléculas de hidrocarburos ha sido evitada, ya que esta energía es pasada de una molécula a la siguiente durante la reacción en cadena normal.

Antioxidantes usados en aceites para motores incluyen entre otros, los siguientes compuestos y tipos : tributilfosfito, trifenilfosfito, tri - p - terciario amilfenol, fosfito, etc. Muchos de estos aditivos actúan también de inhibidores de corrosión y asímismo reducen la velocidad de oxidación, (9) (28) (29).

El aceite de cárter puede estar contaminado con agua, ya sea por condensación de productos de combustión pasando entre aros de pistón y cilindro ó por filtración del sistema refrigerante a través de juntas defectuosas ó fisuras en la cabeza de cilindro y block. La fuente principal es el sistema enfriador, Cuando el agua de enfriamiento contiene un inhibidor de corrosión inorgánico con un elemento químico definido, muy pequeñas filtraciones pueden ser descubiertas en etapas tempranas, examinando el aceite para descubrir este elemento, que no se pierde por evaporación

del agua.

El agua en el aceite de cárter también provoca formación de lodos y puede interferir con las propiedades dispersantes del aditivo detergente; no es aconsejable seguir la operación con un aceite tal.

La materia insoluble que penetra y se forma en el aceite de cárter del motor diesel en servicio es principalmente carbón proveniente de combustión incompleta del combustible, productos de oxidación del aceite y del combustible, productos de desgaste, residuos de polvo de la atmósfera circundante no retenidos por filtros de aceite y productos de degradación de aditivos. Una cierta cantidad es retenida por los filtros de aceite, el resto se acumula en el aceite y ésto es considerable en el caso de motores operando con aceite detergente con filtros en serie con el motor.

Generalmente se dan dos valores :

1) Insolubles en algún solvente apropiado, tal como pentano ó heptano normal, que no tiene acción solubilizante apreciable sobre ninguno de los productos mencionados.
2) Insolubles en benceno ó cloroformo que no incluyen los productos de oxidación solubles en estos solventes.

Un conocimiento de (1) es importante para probar la capacidad del aceite detergente de mantener la materia insoluble total en forma dispersa. Cantidades excesivas pueden depositarse sobre componentes del motor, anulando así la ventaja de usar un aceite de este tipo. La diferencia entre (1) y (2) llamada frecuentemente "asfaltenos" representa la cantidad de productos de oxidación presentes y en alguna medida revela la degradación general del aceite. Un aumento rápido puede tener serias derivaciones, particularmente si ésto no está acompañado por un aumento simultáneo en insolubles totales.

Un factor que influye de manera importante en el deterioro del lubricante es su contaminación con combustible. Dicha contaminación puede ser externa por rotura de conducto, unión de entrada a los inyectores ó salida de bombas de inyección ó juntas de base de bembas defectuosas - ó bien interna - por desgaste mecánico, aros pegados ó inyectores en condiciones defectuosas.

La dilución tendrá un efecto directo sobre la fuerza de la película lubricante y por ende, junto con el descenso del punto de inflamación acompañante, sobre el peligro de explosiones de cárter.

COMPOSICION DE ACEITES USADOS

La composición de los productos contaminantes de un aceite lubricante en servicio no pueden ser definidos exactamente en la mayoría de los casos y como consecuencia, debe recurrirse a términos que den - ya sea una indicación sobre su aspecto u orígen ó una idea de las propiedades del producto en cuestión.

El análisis demuestra que - aparte del aceite lubricante no modificado - un aceite en servicio puede contener :

1) Hollín y carbón en suspensión (resultante de la combustión incompleta de combustible y/ó lubricante)
2) Asfaltenos (productos de oxidación y polimerización de naturaleza asfáltica, caracterizados por su solubilidad en benceno)
3) Productos de desgaste, corrosión, contaminaciones extrínsecas (tierra, arena, etc.)
4) Combustible no quemado
5) Agua

En lo que sigue se discutirá el mecanismo de formación de cada una de los productos contaminantes, la influencia que los mismos tienen sobre el servicio del aceite lubricante y cuáles son los medios analíticos para la determinación de los mismos.

Hollín - Carbón

El así llamado carbón en suspensión en el aceite es causado por carbonización del aceite lubricante y del combustible sobre las paredes calientes de la cámara de combustión.

El hollín se forma principalmente como consecuencia de una combustión incompleta de una mezcla gaseosa combustible, por ejemplo como resultado de una falta de aire local ó porque una mezcla combustible encendida pasa sobre una pared relativamente fría. En tal caso la combustión será incompleta y se hallará hollín en el escape así como sobre las paredes del espacio de combustión y sobre la corona de pistón. Además las partículas de hollín se aglomerarán en la película de aceite lubricante y formarán parte del sistema de aceite circulante.

El término carbón no significa el elemento químico carbono. El hollín por ejemplo puede contener un mayor porcentaje de carbono que los depósitos de carbón en un motor. Se refiere a productos de combustión incompleta que pueden diferir mucho unos de otros. El carbón puede ser considerado como un producto de transición entre asfalto y coke, pero en la mayoría de los casos también contiene aceite y cenizas. Asímismo el contenido en oxígeno puede ser considerable, (30), (31).

Según Aubert y Sachanen (32) (33), las reacciones iniciales para ciertas familias de hidrocarburos, que se producirían al estar sometido el aceite lubricante a la acción del calor y cuya consecuencia es la formación de productos de deterioro del tipo carbonoso, serían :

a) Reacciones primarias de hidrocarburos acíclicos saturados.-

Para las parafinas, la reacción primaria sería de ruptura de la molécula en dos partes, cuya naturaleza dependería de su estructura molecular. En principio, puede producirse la ruptura en cualquier parte, es decir,

que un mismo hidrocarburo se puede descomponer de varias maneras diferente por acción del calor. La experiencia demuestra que a una misma temperatura las diferentes reacciones primarias posibles tienen distintas velocidades. Así, las reacciones que involucran la ruptura de una unión C - H tienen velocidades menores que las reacciones de ruptura de una unión C - C. La pirólisis del butano normal a temperaturas comprendidas entre 600 y 700 ºC da lugar a compuestos cuya formación se explica admitiendo que las reacciones

n butano = metano + propileno

n butano = etano + etileno

n butano = hidrógeno + buteno

tienen velocidades respectivamente proporcionales a números del órden de 44, 46 y 10.

b) Reacciones primarias de hidrocarburos ciclánicos

1) los ciclos que tienen más de 6 átomos de carbono se isomerizan en homólogos del cicloexano. Así, el cicloheptano da metilciclohexano.

2) los ciclos de 5 átomos de carbono parecen poseer una estabilidad particular a temperaturas elevadas, dando ciclos de 3 y 4 átomos de carbono.

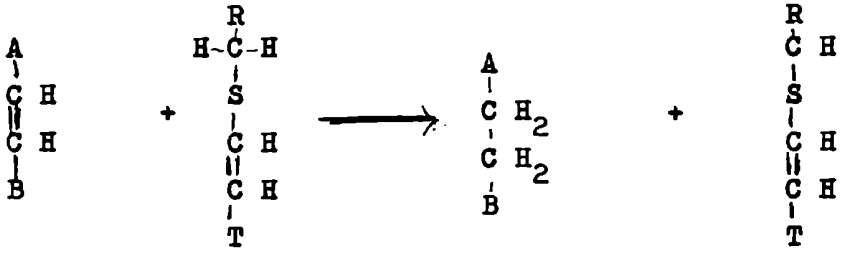
c) Reacciones primarias de hidroaromáticos

El ciclohexano y sus homólogos experimentan una deshidrogenación que los transforma en productos aromáticos. En el núcleo ciclohexánico, las uniones C - H se rompen más fácilmente que las uniones C - C, contrariamente de lo que sucede para las cadenas rectas y las ciclánicas de 3, 4 ó 5 átomos de carbono.

d) Reacciones primarias de olefinas

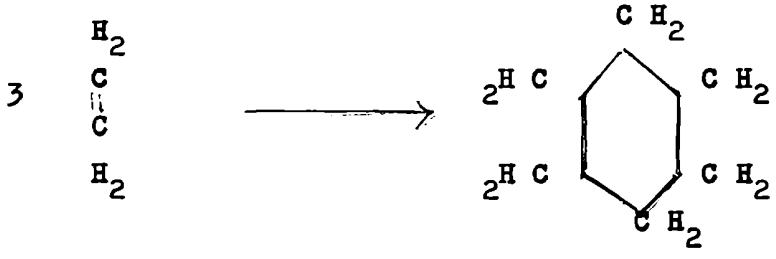
Las más frecuentes son :

1) una reacción entre dos moléculas que origina una nueva olefina



donde A, B, R, S, T son cinco radicales cualesquiera.

2) una reacción entre tres moléculas que dan lugar a un hidrocarburo aromático



Del etileno se pasa al ciclohexano.

e) Reacciones primarias de aromáticos

Las transformaciones que se producen en estos hidrocarburos por acción del calor parecen consistir esencialmente de :

por un lado, rupturas de la unión C - C que se producen sólo en las cadenas laterales suficientemente largas, teniendo cada una por efecto de soldar una parafina y un hidrocarburo aromático con un radical no saturado, por otra parte, condensaciones consecutivas de productos resultantes de las rupturas de uniones C - H del núcleo.

Del hecho experimental que una molécula alifática se corta generalmente entre dos carbonos, mientras que una molécula cíclica se suelda entre un

carbono y un hidrógeno, resulta - como hemos señalado - que en los hidrocarburos acíclicos saturados la unión C - C es más débil que la unión C - H, mientras que en los hidrocarburos cíclicos sucede lo contrario.

Estas reacciones tratarían de explicar lo que ocurre en parte cuando se produce un cambio químico en el lubricante por acción del calor.
El residuo de carbón sería el resultado de una descomposición parcial del aceite por el calor y se puede obtener experimentalmente por destilación destructiva del aceite sin presencia de oxígeno en la reacción.
La cantidad y estado de agregación del carbón existente en el aceite circulante revela la existencia de depósitos carbonosos en el interior de los equipos. Georgi (29) cita el siguiente análisis típico de un depósito carbonoso hallado en un cárter de motor diesel

Aceite	%	42
Agua	%	3
Carbón	%	34
Hierro - Sílice	%	2
Resinas	%	19

El método propuesto en el presente trabajo permite apreciar la cantidad y estado de agregación del carbón antes mencionado, según se explicará en cada ejemplo más adelante.

Asfaltenos

Por oxidación del lubricante e interacción del mismo con gases de combustión se forman los llamados "asfaltenos", insolubles en heptano normal y solubles en benceno. La consecuencia de una cantidad excesiva de estos productos químicamente inestables en el aceite lubricante es el depósito de gomas y lacas en las zonas calientes, recalentamientos locales por su carácter aislante y otros inconvenientes bien conocidos.

Esquemáticamente, la oxidación de un aceite lubricante en servicio, en presencia de suficiente cantidad de oxígeno, puede ser explicada por la siguiente reacción en cadena simplificada :

1) $RH \longrightarrow R^- + H^+$

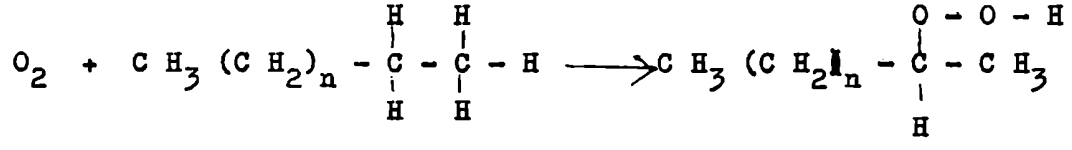
hidrocarburo

2) $R^- + O_2 \longrightarrow RO_2^-$ radical hidroperóxido

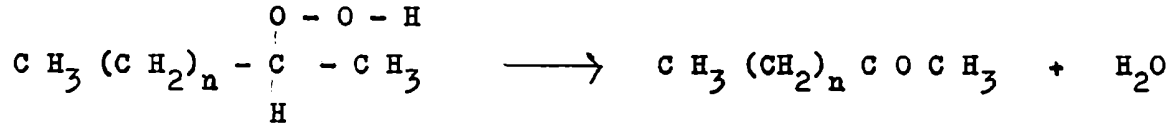
3) $RO_2^- + RH \longrightarrow R^- + RO_2H$ hidroperóxido

4) $n\ RO_2H \longrightarrow (RO_2H)_n$ sustancias oxidadas polimerizad

Fenske y colaboradores (19) estudiaron la oxidación de aceites lubricantes hallando que 44 a 70 % del oxígeno absorbido se transforma en agua y que a temperaturas desde 100 a 200 ºC el mecanismo de la oxidación de una parafina puede ser postulada de la siguiente forma :



Parafina Hidroperóxido

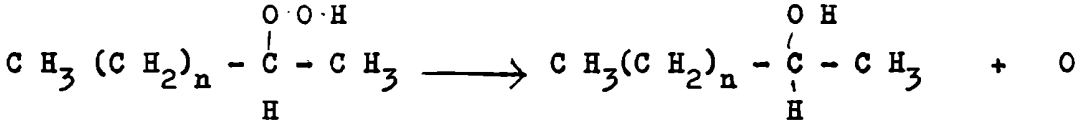


Hidroperóxido Cetona

$$O_2 + CH_3(CH_2)_n COCH_3 \longrightarrow CH_3(CH_2)_n COOH + HCHO$$

Cetona — Acido carboxílico — Formaldehido

Además habría un ataque primario sobre el átomo de carbono gama más bien que sobre el átomo de carbono beta. Esto resultaría en la formación de una cetona del mismo número de átomos de carbono pero con el grupo C = O desplazado hacia el centro de la molécula. El ácido carboxílico correspondient tendría un átomo de carbono menos que el de la fórmula arriba detallada y se obtendría acetaldehido en vez de formaldehido. Los ácidos podrían ser oxidados posteriormente por ataque de otros átomos de carbono y los aldehidos probablemente serían oxidados hasta formar los ácidos correspondient y dióxido de carbono y agua en cierto grado. La formación de alcoholes requeriría la acción reductora de un hidroperóxido.



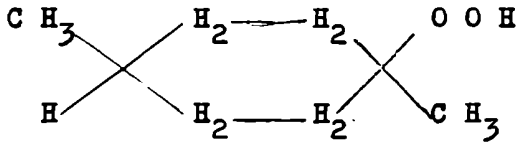
Hidroperóxido — Alcohol

También podrían formarse ésteres por condensación de un ácido y un alcohol.

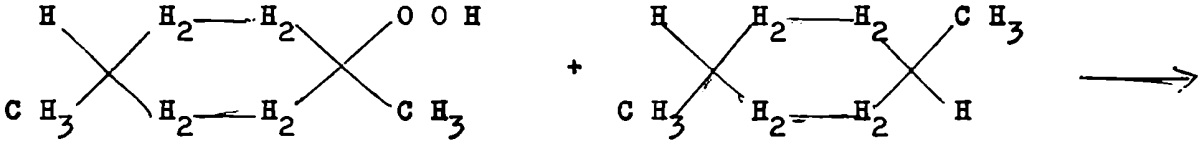
Chavanne y Bode (15) realizaron un extenso estudio de los productos de oxidación del 1 - 4 dimetil cicloexano. Las experiencias se efectuaron a 120 Utilizando 116 gramos de hidrocarburo lograron recuperar 21 gramos de materia que no había reaccionado, de modo que se produjo la oxidación de 95 g del producto. El oxígeno consumido fué de 30,7 g recuperándose 123 g de productos de oxidación (el valor teórico sería 95 g + 30,7 g = 125,7 g) El principal producto de oxidación era el 1-4 dimetilcicloexanol que fué recuperado al estado puro (30 g). Otros productos eran agua, dióxido de

carbono, (5,2 g), ácido metil acetil valérico (8 - 9 g), ácido acético (4 - 5 g), ácido metil valérico (2 - 3 g), demetil ciclo exanediol y acetonil acetona (0,5 g). También se detectaron pequeñas cantidades de hidrógeno, óxido de carbono, metano, etano y ácido fórmico.

Los autores de este trabajo postularon la formación del hidroperóxido como el primer paso de la oxidación del 1 - 4 dimetil cicloexano.

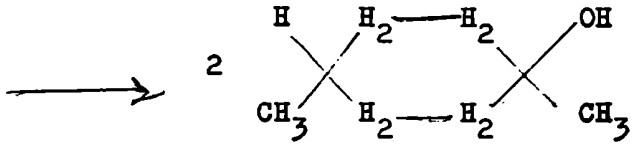


Este peróxido se descompondría en gran parte por reducción a alcohol. Esto se debería a que los átomos de carbono terciarios en este hidrocarburo actuarían de agentes reductores del peróxido de acuerdo a la siguiente reacción :



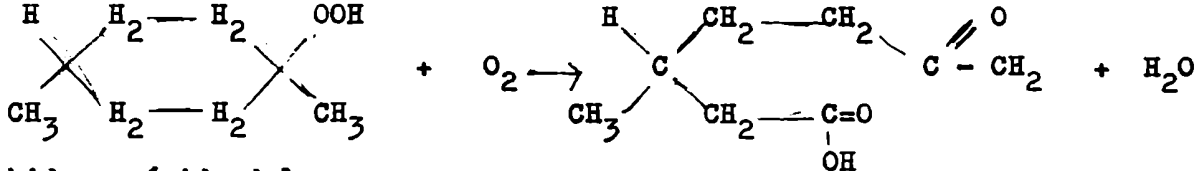
Hidroperóxido del 1-4 dimetilcicloexano

1-4 dimetil cicloexano



1-4 dimetil cicloexanol

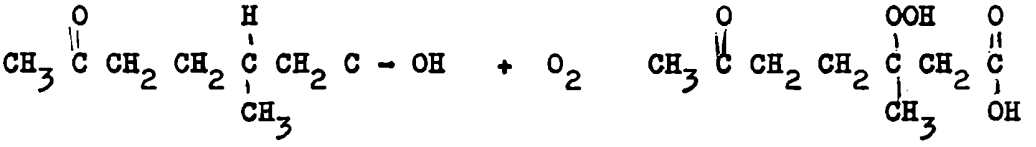
Los demás productos de oxidación sin duda se formarían como resultado de una posterior oxidación del hidroperóxido, con ruptura del anillo nafténico.



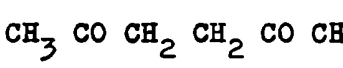
hidroperóxido del

ácido β metil δ acetil valérico

Un posterior ataque de esta molécula en el otro átomo de carbono terciario explicaría la formación observada de acetonil acetona

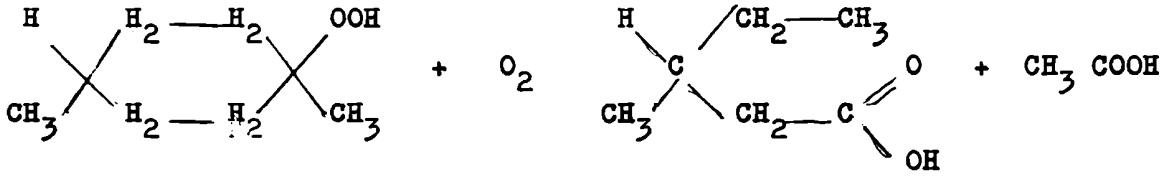


ácido β metil δ acetil valérico — hidroperóxido del ácido β metil δ acetil valérico



acetonilacetona — ácido glicólico

El ácido glicólico no fué identificado por los autores de este trabajo. Es posible que no haya sido detectado ó que haya sido objeto de una posterior oxidación con formación de ácido fórmico, dióxido de carbono y agua. La formación del ácido metil valérico puede ser explicada por la oxidación posterior del hidroperóxido del hidrocarburo respectivo mediante dos moléculas de oxígeno y la ruptura del anillo nafténico en cada lado del átomo de carbono terciario.



hidroperóxido del 1-4 dimetil cicloexano — ácido β metil valérico — ácido acétic

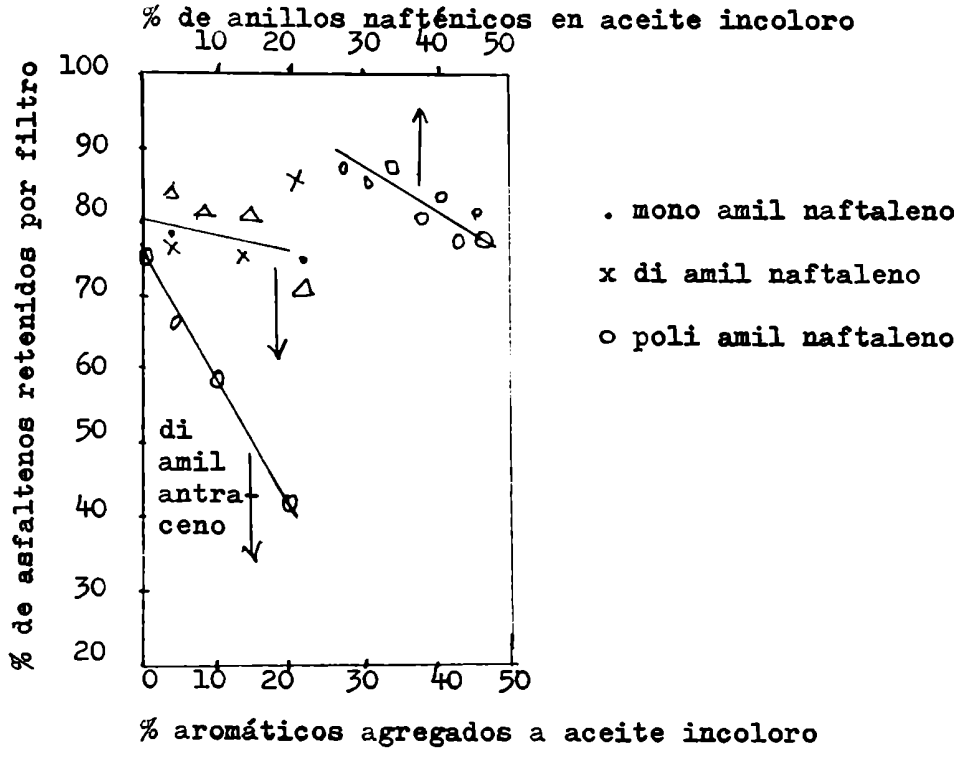
Esto no explicaría la formación de hidrógeno, metano y etano, que probablemente se generan por craqueo.

Todos estos productos de reacción intermedios pueden polimerizarse dando lugar a sustancias macromoleculares que pueden mantenerse en estado coloidal en el aceite lubricante ó aglomerarse formando depósitos de gomas y lacas en las partes calientes del motor. A estas sustancias polimerizadas

se las llama a veces "insolubles en el aceite".
El método por migración selectiva por solventes sucesivos desarrollado en el presente trabajo determina en conjunto los productos de oxidación y polimerización presentes en el aceite lubricante y que se caracterizan por su solubilidad en benceno e insolubilidad en heptano normal.

La estabilidad a la oxidación de un aceite lubricante es determinada por su composición. La presencia de concentraciones relativamente bajas de ciertas impurezas es altamente nociva en este respecto, La composición del aceite también determina en gran parte el tipo de productos de oxidación que se forman. Aceites con alto contenido de aromáticos y compuestos de azufre tienen mayor tendencia a la formación de productos de oxidación insolubles. Esto ocurre particularmente en el caso de productos aromáticos polares condensados contrariamente al de componentes aromáticos de menor polaridad remanentes en un aceite refinado por extracción por solventes. Zuidema (34) ha demostrado que la tendencia de cierto tipo de aceite destilado de producir asfaltenos por oxidación disminuye en forma directa con el grado de refinación.
La composición de un aceite lubricante no sólo afecta su tendencia de formación de productos oxidados y polimerizados sino que también tiene influencia sobre el depósito de los mismos, (gomas, lacas). Esto se demuestra en la figura siguiente (35) (36), en la que cada punto representa un experimento en el cual una cantidad dada de asfaltenos en solución bencénica es añadida a un aceite, la solución es calentada bajo determinadas condiciones y filtrada para determinar el grado de peptización y solución de los asfaltenos. Se puede observar que la presencia

de diamil antraceno tiene un efecto considerable, mientras que los mono, di y poli amil antracenos tienen efecto mucho menor sobre la capacidad del aceite de solubilizar ó de peptizar los asfaltenos. Los aceites incoloros difieren apreciablemente según su contenido nafténico, como lo demuestra la tercera curva de la figura.



Estos resultados indican que las parafinas tienen propiedades solubilizantes y/ó antifloculantes más pobres que los naftenos y aromáticos. Ya que un alto índice de viscosidad está asociado con un contenido alto de parafinas se deduce que los aceites de alto índice de viscosidad presentan una desventaja en cuanto a su capacidad de mantener los asfaltenos en solución ó en dispersión coloidal.

Los aceites minerales puros son deficientes en su capacidad de evitar el depósito de lacas y lodos bajo condiciones operativas severas, y en genera se corrige ésto por el añadido de agentes aditivos específicos. Los aceite resultantes son los llamados aceites detergentes, siendo el aditivo responsable de esta función llamado "detergente". Georgi (37) ha sugerido más bien el término de "dispersante", ya que su función es en primera instancia la de evitar el depósito más bien que la de eliminar depósitos previamente formados.

Tal como se mencionó al hablar de los aditivos, los dispersantes son definidos como aditivos que evitan la floculación ó coagulación de partículas coloidales. Debe señalarse que la floculación puede ocurrir ya sea en el seno de la fase del aceite, con una precipitación de grandes partículas de lodo ó en las superficies del motor como resinas ó lacas. Un dispersante puede tener propiedades detergentes, pero si es añadido a un aceite nuevo que es colocado en un motor limpio funcionará sólo como antifloculante, ya que las sustancias oxidadas y polimerizadas se forman al estado coloida y el aditivo sólo tiene por objeto el de mantener el sistema en dicho estado. Sin embargo, es posible que exhiba algunas propiedades detergentes si se agrega a una máquina que contiene depósitos formados anteriormente. El mecanismo de la acción de los dispersantes de mantener los asfaltenos en un estado de suspensión relativamente estable puede ser considerado análogo al de los agentes emulsificantes aceite - agua.Las gotas de agua suspendidas en un aceite mineral puro coalescen fácilmente, ya que de esta forma disminuyen el área de la interfase y por lo tanto la energía libre interfasial del sistema. Cuando los agentes emulsificantes están presentes son adsorbidos en la interfase de las gotas, (37). La causa de este proces de adsorción es el descenso de la energía libre interfasial que en ergs/cm

es numéricamente igual al descenso de la tensión interfasial en dinas / cm Debido al hecho que el sistema se halla a un nivel de energía libre inferior y posiblemente debido a que la película adsorbida también ofrece una protección mecánica, hay una tendencia menor de coalescencia de las gotas, de allí que la emulsión es más estable, (38). En el caso de insolubles en aceite una teoría similar puede ser usada salvo que la fase discontínua es un sólido en lugar de un líquido.

Como alternativa de este mecanismo físico, Denison y Clayton (39) han sugerido una teoría química para explicar la acción de los dispersantes. De acuerdo a esta hipótesis, la laca se forma sobre superficies calientes por condensación de oxiácidos que son formados por oxidación del aceite. Aditivos de naturaleza básica, que son sales de bases fuertes y ácidos débiles, se combinan con estos oxiácidos más fuertes para formar sales. Los ácidos débiles liberados en esta reacción no son capaces de condensars para formar lacas.

En investigaciones de laboratorio es interesante estudiar tanto la formaci como el depósito de los insolubles en aceite. Los insolubles pueden ser introducidos en el aceite por oxidación del aceite mismo ó pueden ser añadidos en un estado preformado, ya sea en solución de un solvente que es miscible con el aceite, por ejemplo asfaltenos disueltos en benceno ó al estado sólido, por ejemplo negro de humo. Todos estps métodos tienen sus ventajas y desventajas. La oxidación del aceite se asemeja al comportamien del aceite en el motor, con respecto a la formación de los insolubles derivados del aceite mismo. Sin embargo no toma en consideración el efecto de los combustibles. Además complica la determinación de los aditivos, ya que tanto los antioxidantes como los dispersantes reducen la cantidad de

lacas y lodos recuperados. El empleo de una solución de asfaltenos en benceno tiene la ventaja de separar los efectos de oxidación y floculación El negro de humo ha sido usado por Talley y Larsen (40) para reproducir depósitos de hollín formados en moteres diesel. Sin embargo, debe agregars como un sólido y en un estado de agregación distinto del coloidal.
Existen varios métodos para determinar el grado de floculación de insolubles en aceite. El más directo es el simple exámen microscópico (cualitativo). Para lograr una determinación cuantitativa se pueden emplear filtraciones ó centrifugación a alta velocidad. Otro método es la técnica "cromatográfica" usada por Talley y Larsen relacionada con sus estudios de negro de humo y su efecto sobre la radiación infrarroja. Estos investigadores han descripto cuatro técnicas que emplean varias combinaciones de introducción de insolubles en aceite y determinación de su grado de peptización. Las primeras dos emplean oxidación del aceite para formar los insolubles y centrifugación a alta velocidad y transmisión de luz de 9700 Å de longitud de onda respectivamente, para determinar la peptización.
La tercera técnica es el método de Wood River que consiste en agregar una solución de asfaltenos en benceno al aceite seguido por filtración.
El último es el método "crematográfico" en el que negro de hume es añadido al aceite, que luego es filtrado a través de una columna de arena midiéndose la profundidad de penetración del negro de humo.

Productos de desgaste, corrosión, contaminaciones extrínsecas

El ingreso de las sustancias arriba mencionadas al aceite en circulación y sus concentraciones relativas son función de :

a) eficiencia de filtros de aire

b) eficiencia de sistemas de purificación del lubricante (filtros y/ó centrífuga)

c) estado de deterioro del aceite base y de sus aditivos en lo que se refiere a corrosividad

d) presencia de ciertos órganos metálicos cuyos elementos actúan de catalizadores (hierro, cobre, plomo, estaño, etc.).

Así por ejemplo varios motores utilizan cojinetes de metal rosado, consistiendo éstos de granos de plomo rodeados de una matriz de cobre. Dicho material, debido a las superficies de contacto entre dos metales distintos es particularmente susceptible al ataque químico aún de ácidos orgánicos que se forman durante el deterioro natural del aceite.

Por otro lado, cojinetes de plata son atacados por ciertos aditivos normalmente presentes en los aceites lubricantes comunes, a base de azufre y fósforo.

La presencia de agua contribuirá en todos los casos a aumentar la tendenci de ataque corrosivo.

La determinación analítica de cenizas en un lubricante usado permite, junt con otras determinaciones, juzgar sobre las contaminaciones mencionadas y, en caso de observarse un aumento brusco en las mismas, llamar la atenci del operador de un equipo sobre el mal funcionamiento de los filtros ó fallas mecánicas,por ejemplo de cojinetes, al estado incipiente.

Combustible

Una consecuencia inmediata de la contaminación de un aceite lubricante con combustible es la reducción de su viscosidad y de su punto de inflamación.

Por otro lado, la resistencia de la película lubricante - donde ésta es llamada a separar dos superficies en movimiento relativo - es función directa de la viscosidad del fluido interpuesto, por lo que una disminución de la viscosidad reducirá asímismo las propiedades lubricantes del aceite, pudiéndose producir contacto metal - metal, recalentamientos, y - teniendo en cuenta que el punto de inflamación del lubricante también ha disminuido - desarrollo de temperaturas superiores a dicho punto de inflamación (41) (42).

Dado que un cárter de un equipo en marcha contiene en todo momento una mezcla íntima de aceite y aire, todas las condiciones son propicias para una explosión de cárter.

Agua

La presencia de agua en el cárter de un motor diesel tiene un efecto pronunciado sobre la velocidad de oxidación del aceite, aunque, de acuerdo a Zuidema (35), este factor parece no haber sido objeto de estudios profundos.

En ensayos de laboratorio, efectuados sobre aceite de turbinas, se ha podido comprobar que en presencia de cobre y hierro el período de inducció de la oxidación de un aceite es reducido por la presencia de agua. Así por ejemplo, un aceite que en un ensayo standardizado en presencia de

agua tenía un período de inducción de 110 horas, demostró períodos de inducción mayores de 400 horas en ausencia de agua. Resultados semejantes han sido observados en ensayos de oxidación acelerada bajo presión.

La vida útil de un aceite contaminado con agua es frecuentemente reducida hasta una décima parte de la del aceite no contaminado.

Se atribuye el efecto del agua a una mayor actividad catalítica de los metales presentes, (43).

PARTE EXPERIMENTAL

Las determinaciones analíticas por medio de las cuales diagnosticamos el estado de un motor diesel son :

Viscosidad S.U.S. a 98.9 ºC

Viscosidad S.U.S. a 37.8 ºC

Punto de inflamación

Número de neutralización

Cenizas sulfatadas

Dilución

Carbón libre

Sustancias oxidadas

Detergencia

Número de saponificación

Técnicas empleadas

Viscosidad Universal Saybolt

La viscosidad universal Saybolt es el tiempo de flujo en segundos de 60 ml. de muestra fluyendo por un orificio Universal calibrado bajo condiciones determinadas Midiendo este tiempo se obtiene la viscosidad de la muestra a dicha temperatura. El método standard de determinación de viscosidad Saybolt - designación ASTM D 88 - 56 - describe la técnica para la medición empírica de la viscosidad Saybolt de productos de petróleo a temperaturas especificadas, entre 70 y 210 ºF.

Se coloca el viscosímetro y el baño donde no haya peligro de corrientes de aire y de cambios rápidos de la temperatura del aire. La muestra no debe ser contaminada por polvo ó vapores durante el ensayo.

Se llena el baño por lo menos un cuarto de pulgada por encima del nivel de desborde del viscosímetro. Se agita y controla la temperatura del baño, de modo que la muestra no varíe en más de ± 0.05 ºF después de alcanzar la temperatura del ensayo

Si la temperatura del ensayo se halla por encima de la temperatura ambiente, la muestra puede ser precalentada a no más de 3 ºF por encima de la temperatura del ensayo.

Se introduce un tapón de corcho con un hilo para su fácil separación, dentro de la cámara de aire en el fondo del viscosímetro. El corcho debe adaptarse bien, para evitar el escape de aire, lo que se prueba por la ausencia de aceite sobre el corcho cuando se saca. Se filtra la muestra preparada a través de un tamiz de malla 100 directamente al viscosímetro hasta que el nivel se halle por encima del nivel de desborde. Se agita la muestra hasta que su temperatura permanezca constante dentro de los 0.05 ºF de la temperatura del ensayo durante un minuto de agitación contínua. Se agita con un termómetro equipado de un soporte. Se practica un movimiento circular a 30 - 50 rpm en un plano horizontal. No debe ajustarse la temperatura por inmersión de cuerpos fríos ó calientes dentro de la muestra. Tal tratamiento térmico puede afectar la muestra y la precisión del ensayo.

Se saca el termómetro de la muestra. Se quita el aceite de la canaleta hasta que su nivel esté por debajo del nivel de desborde. Esto se logra colocando el extremo del tubo de descarga en un punto de la canaleta y luego aplicando succión. Se coloca el frasco receptor donde el flujo de aceite toque el cuello del frasco. La graduación sobre el frasco será entre 10 y 13 cm del fondo del viscosímetro. Se quita el corcho del viscosímetro mediante el hilo adaptado. Simultáneamente se toma el tiempo. Se toma nuevamente el tiempo en el instante en que la parte inferior del menisco alcance la marca grabada. Se mide el tiempo de flujo en segundos.

El tiempo en segundos expresa la viscosidad Universal Saybolt del aceite a la temperatura a la que se hizo el ensayo.

Punto de inflamación - Método de Cleveland - Designación ASTM D 92 - 57

Este método describe un procedimiento para determinar el punto de inflamación de todos los productos de petróleo con excepción de fuel oil y aquéllos que tengan un punto de inflamación de "copa" abierta por debajo de 175 ºF (79 ºC).

El recipiente del ensayo es llenado hasta un nivel especificado con la muestra. La temperatura de la muestra se aumenta rápidamente al principio y luego a una velocidad lenta y constante a medida que se acerca al punto de inflamación. La temperatura mínima a la que la aplicación de la llama del ensayo provoca la ignición de los vapores por encima de la superficie del líquido de la copa, se toma como punto de inflamación.

Número de Neutralización - Método potenciométrico Designación ASTM D 664-54

Este método describe la técnica para la determinación de componentes ácidos ó básicos en productos de petróleo y lubricantes.

En aceites nuevos y usados, los constituyentes que pueden poseer características ácidas incluyen ácidos orgánicos e inorgánicos, ésteres, compuestos fenólicos, lactonas, resinas, sales de metales pesados, sales de amonio y otras bases débiles, sales ácidas de ácidos polibásicos y aditivos, tales como inhibidores y detergentes.

El método puede ser usado para indicar cambios que ocurren en el aceite durante su uso en condiciones de oxidación, independientemente de su color.

Se pueden definir los siguientes términos :

Acidez total : la cantidad de álcali, expresada en miligramos de hidróxido de potasio, que es necesaria para neutralizar todos los componentes ácidos presentes en un gramo de muestra.

Acidez mineral : la cantidad de base, expresada en miligramos de hidróxido de potasio, que se requieren para neutralizar los componentes ácidos fuertes en un gramo de muestra.

La muestra es disuelta en una mezcla de benceno y de alcohol isopropílico que contiene una pequeña cantidad de agua y se titula potenciométrizamente con hidróxido de potasio alcohólico ó solución de ácido clorhídrico, utilizando un electrodo de vidrio y un electrodo de referencia de calomel. Las lecturas se llevan a un gráfico con respecto a los respectivos volúmenes de titulación y los puntos finales se toman para pH 11 y 4 respectivamente.

Método de titulación empleando indicador que varía de color - ASTM D 974-55T
Para determinar la acidez total, la muestra se disuelve en una mezcla de benceno y de alcohol isopropílico, conteniendo una pequeña cantidad de agua y la solución resultante monofásica se titula a temperatura ambiente con una solución standard alcohólica ácida ó básica respectivamente hasta el punto final indicado por el viraje de la solución de p - naftol benceina, (anaranjada en medio ácido y verde parduzca en medio alcalino). Para determinar la acidez mineral, una porción de la muestra se extrae con agua caliente y el extracto acuoso se titula con solución de hidróxido de potasio, utilizando el metil orange como indicador.

Para determinar el número de neutralización deben tomarse precauciones a fin de obtener siempre una muestra representativa, ya que el sedimento mismo es ácido ó básico ó lleva adsorbido materia de reacción ácida ó básica de la muestra. Para lograr ésto, se calienta la muestra de aceite usado a 60 $\pm$ 5 ºC en el recipiente original que contiene el aceite y se agita hasta que el sedimento se halle homogéneamente suspendido en el aceite. Una vez que se tenga la absoluta seguridad de haber logrado una

perfecta suspensión de todo el sedimento, se pasa la muestra por un tamiz de malla 100 para separar partículas contaminantes de gran tamaño.

Cenizas sulfatadas Designación ASTM D 810 - 48

El método usado es el de reducción de cenizas secas (dry ashing). Se calienta la cápsula hasta que el contenido se inflama y se quema. Se lleva todo a una plancha caliente y se mantiene a una temperatura tal que sólo queden cenizas y carbón. Si queda material líquido se calienta sobre un mechero cuidadosamente hasta que no se desprenda más humo. Se provoca la ignición sobre un mechero hasta que la oxidación del carbón sea completa, teniendo cuidado de calentar lentamente. No debe calentarse por encima de 850 ºC.
Se añaden 5 ml. de ácido clorhídrico, se cubre la cápsula con un vidrio de reloj y se digiere a una temperatura baja durante 25 a 30 minutos. Se enfría durante 15 a 20 minutos y se pesa al 0,1 miligramo. Se lleva nuevamente a ignición a 775 ± 25 ºC por 10 a 15 minutos, se enfría y vuelve a pesar.
Se repite este procedimiento hasta que el peso sea constante al 0,5 miligramo entre dos pesadas consecutivas.
Se hace una determinación en blanco siguiendo el mismo procedimiento y usando las mismas cantidades de reactivos.

Para el análisis de aceites lubricantes que no contienen plomo se utiliza el método ASTM D 874 - 57 T. Este método describe una técnica para determinar el residuo sulfatado de aceites lubricantes aditivados. Estos aditivos generalmente contienen uno ó varios de los siguientes metales : bario, calcio, magnesio, estaño potasio y sodio. Estos pueden estar en combinación con azufre, fósforo y cloro. El bario, calcio, magnesio, potasio y sodio son transformados en sus respectivos sulfatos y el estaño a óxido estánico. Ya que el sulfato de zinc se descompone lentamente en el óxido correspondiente a la temperatura de ignición usada, puede

haber variación en los resultados obtenidos con muestras que contengan este elemento,El azufre y el cloro no interfieren, no así el fósforo en concentraciones por encima de 0,1 %.

La muestra se lleva a ignición y se quema hasta que sólo quedan cenizas y carbón. Después de enfriar, el residuo calcinado se trata con ácido sulfúrico y se calienta a aproximadamente 550 ºC hasta que la oxidación del carbón sea prácticamente total. El residuo se deja enfriar, se trata nuevamente con ácido sulfúrico, se calienta a 775 ºC y se pesa.

Dilución

No se puede medir la dilución directamente y en la actualidad no existe un método standard del Instituto de Petróleo Inglés ni de la ASTM para este objeto.

El aceite lubricante y el combustible que penetra al cárter son sujetos a pérdid de fracciones livianas y a oxidación a las temperaturas imperantes en servicio y se hace imposible separar por destilación ó por algún otro medio simple, las fracciones livianas de uno de las pesadas del otro.

La viscosidad y el punto de inflamación, además del estado de oxidación del aceite y cantidad destilada hasta 400 ºC con termómetro sumergido en el líquido, dan por lo general una indicación de aumentos considerables y condiciones anormales.

Agua_ Designación ASTM D 95 - 56 T

Este método se usa para determinar el contenido de agua en aceites lubricantes mediante destilación con un solvente volátil, inmiscible en agua. La muestra es calentada a reflujo con un solvente inmiscible en agua que codestila por arrastr con el agua de la muestra. El solvente condensado y el agua son separados contin mente en una trampa, decantando el agua en una sección graduada de la trampa y

el solvente vuelve al alambique. El solvente empleado es el aguarrás mineral.

La muestra usada debe ser representativa de la muestra total, ésto se logra por agitación y homogenización.

Número de saponificación Designación ASTM D 94 - 56 T

Este método se usa para determinar la cantidad de componentes que se saponifican fácilmente en las condiciones del ensayo. Ya que compuestos de azufre, fósforo, halógenos y ciertos otros elementos que se añaden algunas veces a los aceites lubricantes también consumen álcalis y ácidos, los resultados obtenidos indican el efecto de estas sustancias - además del material saponificable presente.

El número de saponificación de un aceite es el número de miligramos de hidróxido de potasio que es consumido por un gramo de aceite en las condiciones del ensayo.

El método consiste en calentar una muestra pesada de aceite lubricante disuelta en metil-etil-cetona, con una cantidad medida de solución alcohólica standard de hidróxido de potasio. Se determina luego del período de calentamiento, la cantidad de hidróxido de potasio no consumida, por titulación con una solución standard de ácido clorhídrico. El hidróxido de potasio consumido es calculado y dividido por el peso de la muestra.

METODO DESARROLLADO POR MIGRACION SELECTIVA

POR SOLVENTES SUCESIVOS

Antecedentes

1) Apreciación cualitativa del contenido en insolubles en un aceite lubricante.

Gates, Bergstrom, Hodgson y Wendt (44) desrrollaron una técnica para determinar en forma cualitativa la presencia de insolubles en un aceite lubricante usado y su grado de detergencia.

La técnica consiste en colocar una gota de aceite sobre una tira de papel de filtro y observar su aspecto luego de su autodifusión.

los autores de este trabajo publicado en 1955 no desarrollaron el método más allá de lo descripto.

2) Método ASTM D 893 - 52 T (45) (46).

Este método describe la técnica para la determinación cuantitativa de insolubles en pentano normal y en benceno de un aceite lubricante usado.

La técnica fué publicada en noviembre del año 1946 y revisada en 1948, 1950 y 1952.

Definiciones ASTM

Aceite lubricante usado es el aceite y la materia contaminante suspendida en él que circula a través de un sistema lubricante y que puede ser extraída del sistema - ya sea durante la operación ó inmediatamente después del período de operación.

Insolubles en pentano normal son las sustancias insolubles que pueden ser separadas de una solución de aceite en pentano normal y que junto

con los insolubles en benceno pueden incluir sustancias asfálticas resinosas insolubles producidas por la oxidación del aceite y del combustible.

Insolubles en benceno ó "extrínsecos" constituyen la parte de los insolubles en pentano normal no solubles en benceno y pueden incluir además de los contaminantes insolubles provenientes del exterior - las sustancias insolubles en benceno producidas por la oxidación y descomposición térmica del aceite, aditivos del aceite y combustible.

Resinas insolubles incluyen aquellas sustancias asfálticas que son insolubles en pentano normal y solubles en benceno.

Técnica para la determinación de insolubles en pentano normal

a) Se seca un tubo de centrífuga durante 30 minutos a 105 ± 3 ºC, se deja enfriar y se pesa. Se pesan 10 ± 0,1 g de la muestra de aceite usado - precalentada a 60 ± 5 ºC y agitado hasta que el sedimento esté homogéneamente suspendido en el aceite - y se llena el tubo de centrífuga hasta la marca de 100 ml, con pentano normal. Se adapta un tapón al tubo y se agita la mezcla hasta que sea homogénea.
b) Se retira el tapón, lavando con la menor cantidad posible de pentano normal los insolubles adheridos al tapón. Se centrifuga durante 20 minutos a una velocidad suficiente como para conferir a las extremidades de los tubos una fuerza centrífuga relativa (rcf) de 600 a 700.
c) Se decanta cuidadosamente el líquido sin dispersar el precipitado del fondo del tubo, dejando no más de 3 ml en el tubo de centrífuga. Se añaden 10 ml de pentano normal y se remueve el precipitado del fondo del tubo con un alambre. Se lavan los insolubles adheridos al alambre

con pentano normal, llenando el tubo hasta la marca de 50 ml. Se cierra el tubo con el tapón y se agita hasta que la mezcla sea homogénea. Se retira el tapón y se lava. Se centrifuga durante 20 minutos. Se decanta el líquido sobre nadante, tomando lás máximas precauciones para no dispersar el sedimento del fondo del tubo. Se repite el proceso de lavado por segunda vez.

d) Se seca el tubo de centrífuga conteniendo el precipitado lavado durante 30 minutos a 105 ± 3 ºC, se deja enfriar y se pesa.

Técnica para la determinación de insolubles en benceno

a) Se comienza con una nueva muestra de aceite usado convenientemente preparada, y se centrifugan los insolubles en pentano normal como se describió anteriormente desde a) hasta c) sin proceder a secarlos.

b) Después de centrifugar, se decanta la solución de pentano normal con las mismas precauciones mencionadas anteriormente. Se añaden 10 ml de una solución de 50 partes de benceno y 50 partes de etanol. Se remueve el precipitado del fondo del tubo mediante un alambre. Se lava el alambre con la solución mencionada y se llena el tubo hasta la marca de 50 ml. Se coloca el tapón y se agita hasta que la mezcla sea homogénea. Se retira el tapón y se lavan los insolubles adheridos con la menor cantidad posible de solución alcohol - benceno. Se centrifuga de 10 a 20 minutos hasta no observar más insolubles en suspensión en el líquido. Se decanta la solución límpida sin remover el precipitado. Se repite el procedimiento de lavado sustituyendo la solución de benceno - alcohol por benceno puro.

c) Se seca durante una hora a 105 ± 3 ºC, se deja enfriar y se pesa.

METODO DESARROLLADO EN EL PRESENTE TRABAJO :

METODO POR MIGRACION SELECTIVA POR SOLVENTES SUCESIVOS

En la técnica desarrollada en el presente trabajo se hace uso de los dos métodos antes descriptos.

Luego de depositar la gota de aceite usado sobre una tira de papel de filtro - en forma semejante a la descripta en el método de Gates, Bergstrom, Hodgson y Wendt (44), - se separan los componentes del aceite usado desde el punto de vista de su función ; es decir :

a) aceite no deteriorado

b) sustancias oxidadas macromoleculares y polimerizadas - asfaltenos - causantes de gomas y lacas en el interior de los equipos.

c) carbón libre - causante de depósitos carbonosos.

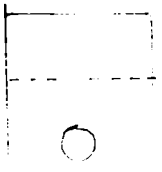
Haciendo uso del principio en el que se basa el método ASTM (D 893 - 52 T) (46), se logra esta separación por las distintas solubilidades, a saber :

- el aceite no deteriorado - soluble en heptano normal
- las sustancias oxidadas macromoleculares y polimerizadas (asfaltenos) - solubles en benceno e insolubles en heptano normal.
- el carbón libre - insoluble en ambos solventes.

TECNICA

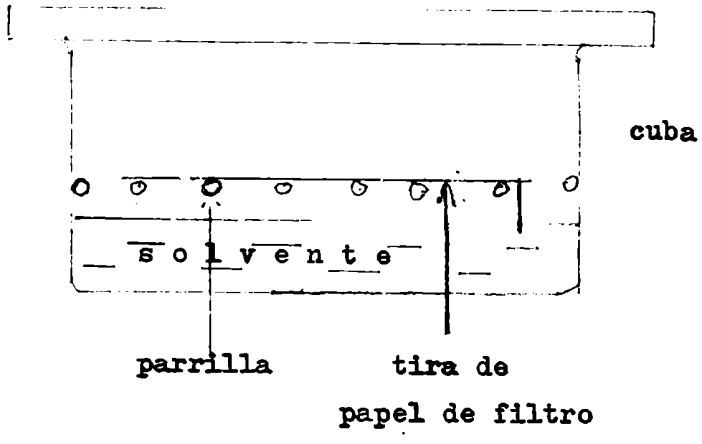
Sobre una parrilla de acero inoxidable se coloca la tira de papel de filtro horizontalmente con la gota de aceite usado depositada y secada luego durante varias horas.

La tira de papel de filtro es doblada en una de las extremidades - la más cercana a la gota - en tal forma que su extremo pesque en el solvente contenido en una cuba en la cual está apoyada la parrilla con las tiras de papel de filtro.



doblez

mancha de lubricante



Tira de papel de filtro

El solvente sube por capilaridad y al pasar a través de la mancha disuelve las fracciones contenidas en la mancha y solubles en el solvente en cuestión.

Usase como primer solvente heptano normal, que disuelve el aceite no deteriorado, quedando en la mancha original los polímeros, macromoléculas oxidadas (asfaltenos) y carbón libre.

Déjase arrastrar todo el aceite por el solvente hasta el extremo de la tira de papel de filtro. Terminada esta operación, se retira la tira, se

deja secar y se vuelve a tratar en la misma forma con benceno. Este, al pasar a través de la mancha, por capilaridad, disolverá todas las sustancias oxidadas macromoleculares y polimerizadas (asfaltenos), quedando en el lugar original y sin disolver ni por el heptano normal ni por el banceno, el llamado carbón libre.

La tira se saca de la cuba antes que el frente de onda del benceno pueda confundirse con el aceite extraído durante la primera operación con heptano normal.

La intensidad de color y espesor de la raya producida por extracción con benceno permite estimar el contenido de asfaltenos, responsables del depósito de lacas en el interior de los equipos diesel, pegado de aros y recalentamientos locales.

La intensidad y forma de la mancha de carbón libre permite apreciar la cantidad de carbón presente y el grado de detergencia del lubricante en el momento de la extracción de la muestra.

La determinación semi cuantitativa se logra comparando intensidad de color y forma obtenidas con patrones provenientes de determinaciones con aceites lubricantes del mismo tipo y en estado de deterioro conocidos.

Paralelamente con los ensayos realizados según la técnica descrita, se efectuaron ensayos similares suspendiendo la tira de papel de filtro verticalmente en tubos de ensayo tapados, con los solventes mencionados. No pudo observarse diferencia significativa en las tiras tratadas según las dos técnicas.

Se hicieron ensayos con tiras de papel de filtro de diferentes dimensiones, llegándose a la conclusión que el tamaño adecuado es de 2 cm de ancho por 10 cm de largo.

Debido a dificultades recientes en la adquisición de papel de filtro Whatman Nº 42 y antes de terminar las existencias de dicho papel en nuestro

poder, se realizó un estudio comparativo con varios tipos de papeles, encontrándose una equivalencia en todo sentido con un papel fabricado en el país (x).

Simultáneamente y con fines comparativos se realizaron sobre los mismos aceites lubricantes determinaciones por el método ASTM y por el método de migración selectiva por solventes sucesivos.

Diferencias entre el método ASTM y el método propuesto :

Método ASTM : Insolubles en pentano normal :

1) secado y pesado de tubo de centrífuga
2) pesado de muestra
3) agregado de pentano normal -
4) agitación
5) lavado del tapón
6) centrifugación durante 20 minutos
7) decantación
8) agregado de pentano normal
9) agitación
10) lavado del tapón
11) centrifugación durante 20 minutos
12) decantación
13) lavado
14) secado durante 30 minutos a 105 $\pm$ 3 ºC.

NOTA : (x) Papel de filtro Nº 2 (Fernández, Berlusconi y Rocca).

Método ASTM : Insolubles en benceno

15) pesado de muestra

16) a 26) idénticos a los pasos 3) a 13) de la página anterior

27) agregado de solución benceno - etanol hasta 10 ml

28) remover el precipitado, lavado y nuevo agregado de solución (50 ml)

29) agitación

30) centrifugación de 10 a 20 minutos

31) decantación

32) lavado con benceno puro

33) secado durante una hora a 105 $\pm$ 3 ºC

34) pesada

Método por migración selectiva por solventes sucesivos

1) homogenización de la muestra

2) colocado de la gota sobre la tira de papel de filtro

3) elución con heptano normal

4) secado de la tira por evaporación natural del solvente

5) elución con benceno

6) secado por evaporación natural del solvente

7) comparación con patrones

Diferencias en solventes empleados en los dos métodos

Método ASTM : pentano normal

Método propuesto : heptano normal

Se utilizó este solvente por ser más fácil de manejar por su menor volatilidad.

Ventajas sobre el método ASTM

Aunque con el método ASTM se pueden obtener resultados numéricos, mientras que el método por migración selectiva por solventes sucesivos se basa sobre comparación de color y forma de la mancha remanente y de la raya - obtenida por elución con benceno-con patrones, se pueden señalar las siguientes ventajas sobre el método ASTM :

1) simplicidad

No se requieren centrífuga, estufa (a prueba de explosión) ni balanza.

Técnica sencilla.

Bajo costo.

2) reproducibilidad de los resultados

Los resultados pueden ser reproducidos en cualquier momento y por diferentes técnicos sin dificultad. Ya que la técnica es muy simple, no existe el error en la realización de ella; lo importante es la uniformidad del papel de filtro y la pureza de los solventes.

3) rapidez

Resultados lacanzables en menos de dos horas.

Durante este tiempo el técnico sólo requiere atender el proceso durante 10 minutos aproximadamente. El resto del tiempo está destinado al secado de la gota y al lavado de la misma con heptano normal.

4) multiplicidad

El número de muestras que pueden ser analizadas simultáneamente está sólo limitado por el tamaño de la parrilla que sirve de soporte a las tiras de papel de filtro y de la cuba en la que pescan las tiras en el solvente.

ANALISIS DE LUBRICANTES USADOS

Equipo : Caterpillar

Lubricante : Rimula S.A.E. 30 (SHELL)

Horas de uso del lubricante : 750

		Datos analíticos	Análisis anterior	Lubricante sin uso
Viscosidad S.U.S. a 98.9 ºC		70	70	65
Viscosidad S.U.S. a 37.8 ºC		791	762	587
Punto de inflamación	ºC	211	211	221
Nº de neutralización		0,72	0,90	0,80
Cenizas sulfatadas	%	2,14	2,04	2,14
Dilución	%	1,2	1,2	-
Carbón libre		normal	normal	-
Sustancias oxidadas		normal	bajo	-
Detergencia		satisfactoria	satisfactoria	-

Comentario :

A pesar de un estado aún satisfactorio, el contenido en carbón libre del lubricante con sólo 750 horas de uso es aproximadamente equivalente al del ciclo anterior con 1.450 horas de uso, siendo el de las sustancias oxidadas equivalente al ciclo anterior con 2.000 horas.

La velocidad de deterioro del lubricante hace suponer que la combustión no se realiza bajo condiciones tan satisfactorias como durante los ciclos anteriores Se recomienda revisar los inyectores y bombas.

NOTA : Al inspeccionar los inyectores se constató que uno (de los doce) estaba en condiciones no del todo satisfactorias.

Tal como se deduce del comentario, la aplicación del método por migración selectiva por solventes sucesivos a muestras de aceite extraídas del equipo en cuestión, permitió descubrir una anomalía al estado incipiente, antes que otro signo exterior lo revelara, evitándose que el deterioro causara daños que necesitarían reparaciones mayores.

ANALISIS DE LUBRICANTES USADOS

Equipo : Deutz

Lubricante : Talona S.A.E. 40 (SHELL)

Horas de uso del lubricante : 2.400

		Datos analíticos	Lubricante sin uso
Viscosidad S.U.S. a 98.9 ºC		84	77
Viscosidad S.U.S. a 37.8 ºC		1091	922
Punto de inflamación	ºC	228	228
Nº de neutralización		1,14	0,18
Cenizas sulfatadas	%	0,85	0,70
Dilución	%	1,2	-
Carbón libre		normal	-
Sustancias oxidadas		normal	-
Detergencia		satisfactoria	-

Comentario :

Del conjunto de datos analíticos del lubricante usado y teniendo en cuenta :

- las horas de uso del mismo
- el consumo específico en combustible del equipo
- el consumo específico en lubricante del equipo
- las condiciones operativas

se desprende que :

/ la combustión es satisfactoria

tal como surge de los valores de ; viscosidad
sustancias oxidadas
carbón libre
detergencia

La formación de productos de combustión incompleta es baja.

/ Las camisas y aros están en buen estado.

Se nota poco pasaje de productos de combustión al cárter.

El valor de dilución es normal.

/ El estado de limpieza interna del equipo es adecuado.

Son muy escasos ó inexistentes los depósitos de gomas y carbón sobre aros y pistones.

/ Las temperaturas de las paredes de los cilindros y del cárter son normales.

No se produce condensación de los productos de combustión con la consiguiente contaminación y oxidación excesiva del lubricante, seguida de una pérdida de detergencia.

Llama la atención un aumento algo elevado del número de neutralización (acidez) del lubricante analizado.

Un aumento de acidez por oxidación puede provocar :

. Corrosión de los cojinetes que tendrá como consecuencia una reducción de su vida útil

. Un eventual deterioro en las demás propiedades del lubricante, provocado por autocatálisis de los ácidos orgánicos y jabones formados.

El método por migración selectiva por solventes sucesivos permitió asegurar que la combustión era satisfactoria y que el estado de limpieza interna del equipo era adecuado.

Asímismo reveló una detergencia del aceite lubricante - satisfactoria.

ANALISIS DE LUBRICANTES USADOS

Equipo : English Electric

Lubricante : ESSO Lubricante HD 40

Horas de uso del lubricante : 990

		Datos analíticos	Análisis anterior	Lubricante sin uso
Viscosidad S.U.S. a 98.9 ºC		75	73	79,6
Viscosidad S.U.S. a 37.8 ºC		835	735	995
Punto de inflamación	ºC	221	220	258
Nº de neutralización		0,72	0,67	0,11
Cenizas sulfatadas	%	0,32	0,35	0,38
Dilución	%	2,2	2,2	-
Carbón libre		normal	bajo	-
Sustancias oxidadas		normal	bajo	-
Detergencia		satisfactoria	satisfactoria	-

Comentario :

Nótase un aumento en el contenido de carbón libre y sustancias oxidadas del lubricante, con respecto al análisis anterior - lo cual puede ser considerado normal - dado el número de horas de uso del mismo y servicio del equipo, (el equipo trabajó con un promedio de 63 % de su potencia nominal, siendo el consumo específico en lubricante de 1,40 g/HP h).

La determinación de carbón libre, sustancias oxidadas y detergencia por el méto de migración selectiva por solventes sucesivos sirve de criterio para juzgar sobre las condiciones operativas del equipo.

ANALISIS DE LUBRICANTES USADOS

Equipo : Franco Tosi

Lubricante : ESSO Lubricante HD 40

Horas de uso del lubricante : 566

		Datos analíticos	Análisis anterior	Lubricante sin uso
Viscosidad S.U.S. a 98.9 ºC		73,5		79,6
Viscosidad S.U.S. a 37.8 ºC		777		995
Punto de inflamación	ºC	224		258
Nº de neutralización		0,50		0,11
Cenizas sulfatadas	%	0,39		0,38
Dilución	%	4,3		-
Carbón libre		bajo		-
Sustancias oxidadas		bajo		-
Detergencia		satisfactoria		-

Comentario :

La muestra analizada demuestra una dilución relativamente elevada y oxidación moderada.

Esto puede ser debido a :

equipo trabajando a baja temperatura y/ó cargas livianas por tiempo prolongado

y/ó contaminación externa del lubricante con combustible.

El estado general del lubricante es satisfactorio.

ANALISIS DE LUBRICANTES USADOS

Equipo : Fiat

Lubricante : Essolube HDX40 (Esso)

Horas de uso del lubricante : 830

		Datos analíticos	Análisis anteriores (1)	Análisis anteriores (2)	Lubricante sin uso
Viscosidad S.U.S. a 98.9 ºC		112	88	91	83
Viscosidad S.U.S. a 37.8 ºC		1263	1048	1145	927
Punto de inflamación	ºC	205	196	226	227
Nº de neutralización		1,28	0,73	1,43	0,42
Cenizas sulfatadas	%	1,04	1,08	0,95	1,66
Dilución	%	2,5	3,0	1,3	-
Carbón libre		alto	alto	alto	-
Sustancias oxidadas		alto	alto	alto	-
Detergencia		insatisfactoria	insatisf.	insatisf.	-
Residuo carbonoso (Conradson)	%	2,93	3,45	3,15	1,95

Comentario :

El lubricante demuestra una velocidad de deterioro excesiva.

Luego de aproximadamente 830 horas de uso, el aceite se encuentra en un estado de oxidación y deterioro apreciablemente mayor que el lubricante correspondient al ciclo anterior, con 1000 horas de uso. Este hecho queda evidenciado por :

- el mayor aumento de viscosidad, a pesar de una mayor dilución y disminuci en el punto de inflamación
- el mayor contenido en carbón libre

NOTAS (1) 500 horas de uso

(2) 1000 horas de uso - ciclo anterior.

- el mayor contenido en sustancias oxidadas macromoleculares
- la disminución en las propiedades detergentes del lubricante.

En vista de que - de acuerdo a los análisis de lubricante sin uso y combustible - estos productos son de calidad satisfactoria y teniendo en cuenta las siguientes conclusiones derivadas de los análisis

velocidad excesiva de deterioro del lubricante

que este deterioro se produce de manera apreciablemente acelerada de un ciclo a otro

se deduce que la anomalía operativa reside en una combustión defectuosa. En caso de no subsanarse el inconveniente señalado, el deterioro del lubricante se producirá con velocidad cada vez mayor pudiendo provocar serios daños al equipo.

En este caso, la determinación de carbón libre, sustancias oxidadas y la detergencia del aceite lubricante extraído del equipo, constituye el factor más importante para juzgar sobre la anomalía observada.

ANALISIS DE LUBRICANTES USADOS

Equipo : Fiat

Lubricante : Supermóvil HD 415

Horas de uso del lubricante : 1156

		Datos analíticos	Lubricante sin uso
Viscosidad S.U.S. a 98.9 ºC		92	78
Viscosidad S.U.S. a 37.8 ºC		1075	780
Punto de inflamación	ºC	215	230
Nº de neutralización		0,55	0,15
Cenizas sulfatadas	%	0,14	0,45
Dilución	%	1,5	-
Carbón libre		alto	-
Sustancias oxidadas		bajo	-
Detergencia		insatisfactoria	-
Agua	%	0,1	-

Comentario :

Por efecto del agua tuvo lugar el deterioro del lubricante, manifestándose el mismo como sigue :. floculación del carbón libre

pérdida de detergencia

ensuciamiento interno del equipo con lodo

- eliminacion de la mayor parte de los aditivos del lubrican evidenciado por una reducción apreciable en el contenido e cenizas sulfatadas
- eventual obstrucción de conductos de lubricación por emulsión de agua en aceite.

La forma e intensidad de la mancha remanente luego de la extracción por ambos solventes permitió revelar la pérdida de detergencia del aceite, la floculación del carbón y la falta de limpieza interna del equipo.

Discusión de los resultados

Importancia relativa, significado e interpretación de las determinaciones analíticas.

Viscosidad

Es función directa de la viscosidad de un lubricante la resistencia a la rotura de su película bajo condiciones de lubricación hidrodinámica. La viscosidad de un aceite en un motor diesel disminuye con la dilución con combustible y aument con la contaminación con sustancias oxidadas macromoleculares, y con carbón libre. El aumento de viscosidad debido al último de los factores citados es función de la cantidad y volumen de las partículas suspendidas, rigiendo aproximadamente la fórmula de Einstein para esferas rígidas suspendidas en un fluido :

$$\eta_{sp} = 2,5 \ \phi$$

donde η_{sp} : es la viscosidad específica

y ϕ : la fracción de volumen de material suspendido.

Defínese como viscosidad específica $\eta_{sp} = \frac{\eta}{\eta_0} - 1$

donde η e s la viscosidad del aceite contaminado con carbón

y η_0 es la viscosidad del aceite sin uso

Al interpretar la variación de viscosidad en un aceite usado debe pues tenerse en cuenta su estado de oxidación, dilución y contenido en carbón libre.

Variación de la viscosidad con la temperatura

En vista de que en un motor diesel las distintas partes pueden estar a temperaturas muy variadas, debe procurarse un gradiente de viscosidad con la temperatura lo menor posible. Por otro lado, el gradiente de viscosidad con la temperatura es una función de la composición química del aceite lubricante, siendo el mismo tantomenorcuanto más parafínico el lubricante.

Los hidrocarburos parafínicos son, de acuerdo a lo visto en el capítulo correspondiente a la composición química de los lubricantes, químicamente más estables que los otros tipos de hidrocarburos eventualmente presentes. Por ende, un bajo gradiente de viscosidad con la temperatura también es deseable desde el punto de vista inalterabilidad del lubricante en servicio. Existen sin embargo objeciones al uso del lubricante de índice de viscosidad excesivo en un motor diesel, pues las parafinas al ser descompuestas térmicamente forman productos carbonosos duros, los que al depositarse en la zona de los aros, pueden provocar la rotura de éstos.

Los hidrocarburos nafténicos, por otra parte, los que predominan en lubricantes de menor índice de viscosidad, formarán por descomposición térmica productos pastosos, los cuales al ser depositados causarán mayor suciedad interna de los equipos, que los productos de descomposición de las parafinas, pero no perjudicarán la integridad mecánica de sus órganos.

Los ácidos formados por oxidación de parafinas son en general de menor peso molecular que los formados por hidrocarburos nafténicos y por lo tanto, más corrosivos.

Por las razones citadas, mientras algunas compañías fabricantes de motores diesel exigen un índice de viscosidad mínimo de 90 (por ejemplo Mercedes Benz), otros especifican "lubricantes correctamente refinados de índice de viscosidad comprendido entre 35 y 75" (General Motors).

Punto de inflamación

En ausencia de otra contaminación, el punto de inflamación de un aceite de cárter tiene tendencia a aumentar. Esta tendencia será tanto mayor cuanto más fracciones livianas existan en el lubricante nuevo. Por la misma razón, tal lubricante demostrará un consumo excesivo durante el primer período de su servicio.

Debe también en lo posible evitarse el uso de aceite de punto de inflamación anormalmente bajo en vista de que una menor cantidad de diluyente es capaz de llevarlo debajo del valor considerado crítico para explosiones de cárter. En general, los puntos de inflamación disminuyen en servicio porque aún una dilución relativamente pequeña con combustible tiene un efecto considerable sobre esta característica.

Dilución con combustible

La dilución del aceite lubricante con combustible tendrá como consecuencia una reducción de la viscosidad y del punto de inflamación.
Debido a la reducción de viscosidad disminuirá la fuerza de la película de lubricante, pudiendo ocurrir rotura de la misma más ó menos parcial, contacto directo entre las dos superficies en movimiento con el consiguiente desgaste y recalentamiento.
La presencia en el cárter del oxígeno del aire, niebla de aceite lubricante y un punto caliente debido a lubricación defectuosa son propicias para provocar una explosión de cárter. Estas condiciones se alcanzarán con tanto mayor facilidad cuanto más bajo esté el punto de inflamación del aceite presente. Establécese un valor crítico del punto de inflamación (en general alrededor de 180 ºC), debajo del cual se considera que debido a la dilución el aceite tiene fracciones livianas en tal cantidad como para constituir peligro de explosión.
Un apreciable aumento en la dilución, no acompañado por un aumento correspondiente en carbón libre y sustancias oxidadas significa, que la probable causa de la dilución es externa (rotura de un caño de combustible, junta mal ajustada, etc).

Número de neutralización

En todo lubricante moderno las sustancias ácidas están constituidas por sustancias orgánicas. Cualquier acidez sulfúrica formada por contaminación del lubricante con productos de combustión es inmediatamente neutralizada por aditivos de carácter básico ó aislada mediante aditivos detergentes - dispersantes actuando de coloides protectores.

La acidez encontrada no permite pues juzgar sobre la corrosividad de un lubricante dado. Permite sin embargo juzgar cuándo el lubricante llega al final de su vida útil.

Efectivamente, la mayería de los lubricantes modernos para motores diesel contienen aditivos cuya acción se basa sobre la neutralización de los productos ácidos orgánicos ó inorgánicos ó su aislamiento. Cuando la concentración de los aditivos activos cae debajo de un cierto valor, la acidez aumenta con el uso de manera pronunciada.

El punto de inflexión de la curva del número de neutralización en función de las horas de uso del lubricante constituye pues un índice cuando el mismo ha llegado al final de su vida útil. Desafortunadamente, por tratarse de ácidos débiles, el número de neutralización es difícil de determinar con precisión y todos los datos deben basarse sobre estadísticas.

Según los tipos de moteres diesel y sus condiciones mecánicas y de combustión, las curvas antes mencionadas serán más ó menos inclinadas y el punto de inflexió más ó menos pronunciado.

Número de saponificación

De igual forma que para el número de neutralización, debe asignarse al número de saponificación y al aumento del mismo durante el servicio, un valor estadístico difícil de determinar con precisión.

El aumento del número de saponificación no acompañado por un aumento simultáneo en cenizas sulfatadas, indica en general formación de ésteres por oxidación y

contaminación del lubricante.

Un aumento simultáneo del número de saponificación y de las cenizas es un índice de la probabilidad de ataque corrosivo con formación de jabones solubles en el aceite.

Cenizas sulfatadas

Cuando los motores diesel eran lubricados con aceites minerales puros, de bajo contenido en cenizas, el aumento de este valor durante el servicio daba una indicación precisa del contenido en metales de desgaste y suciedad introducida por el aire de combustión. Con el uso casi universal de aceites detergentes, conteniendo aditivos basados sobre elementos metálicos, la posibilidad de interpretar contenidos en cenizas de esta manera simple se ha perdido.

En aceites nuevos, la determinación de las cenizas sulfatadas sirve de control del contenido de aditivos de características conocidas.

La reacción de los aditivos con los contaminantes no significa necesariamente una reducción en el contenido en cenizas sulfatadas, ya que por su tamaño, buena parte de los contaminantes rodeados de los aditivos pasan a través de los filtros de lubricantes convencionalmente usados.

Un aumento en cenizas sulfatadas es índice de :

- funcionamiento defectuoso del filtro de aire - ingreso de contaminaciones extrínsecas
- desgaste mecánico de algún órgano interno del motor - camisas, aros, cojinetes, etc.
- ataque corrosivo de alguno de los órganos mencionados.

Una causa posible aunque menos frecuente de un aumento de cenizas sulfatadas, generalmente acompañada de una pérdida de detergencia y presencia de agua, es provocada por ingreso al aceite lubricante de agua de refrigeración con algún aditivo, por causa de una fisura en camisas ó rotura de alguna junta.

Carbón libre

Tal como se mencionó anteriormente, la presencia de carbón en un lubricante usado proviene de una combustión incompleta del aceite como del combustible. La formación de una cierta cantidad de carbón libre es casi inevitable en la mayoría de las operaciones. El mismo es normalmente mantenido en fina dispersión en el lubricante debido a la acción de los aditivos detergentes - dispersantes.

La concentración de carbón libre aumenta con el uso hasta llegar a un estado de saturación, pasado el cual, floculа - causando ensuciamiento del equipo. Antes de alcanzar este estado el aceite debe ser renovado, en caso contrario las consecuencias para el equipo pueden ser nefastas.

El método desarrollado en el presente trabajo revela mediante un ensayo simple y rápido la cantidad de carbón libre presente en el aceite, así como su estado de agregación.

Sustancias oxidadas

Las sustancias oxidadas macromoleculares y polímeros designadas bajo el nombre genérico de "asfaltenos" son formadas en su mayoría cuando los productos de combustión más ó menos completa pasan al cárter entre aros y camisas y entran en contacto con el aceite lubricante. Su concentración es pues función directa de una combustión incompleta acompañada por cierto desgaste mecánico.

Debido a que los asfaltenos forman soluciones coloidales liofílicas con el aceite no son retenidas por los filtros y se depositarán en los lugares calientes de los equipos, (zona de los aros, cara inferior de las cabezas de pistón,etc.) causando pegado de aros con la consiguiente pérdida de estanqueidad de los cilindros, recalentamientos locales por su carácter

aislante y - en casos extremos - rajaduras de pistones.
Los aditivos detergentes - dispersantes evitan hasta cierto punto su depósito en los puntos antes mencionados.

La apreciación simultánea de carbón libre y sustancias oxidadas constituye una de las fuentes de información analítica más valiosas sobre :

- estado mecánico del equipo relacionado con el ciclo térmico
- condiciones de combustión
- condiciones de limpieza interna de los equipos

A título de ejemplo se indica que por ejemplo un contenido relativamente alto de carbón libre acompañado de baja oxidación indican condiciones de combustión defectuosas.
Alta oxidación y bajo contenido en carbón libre son signos de combustión satisfactoria a pesar de desgaste mecánico del equipo.

Detergencia

La falta de detergencia es generalmente debida a :

- agotamiento de los aditivos detergentes - dispersantes por exceso de carbón libre ó eliminación accidental de los aditivos mencionados
- presencia de agua

En el primer caso la floculación del carbón libre es acompañada por un depósito simultáneo de las sustancias oxidadas casi siempre presentes, mientras que en presencia de agua aún carbón libre en baja cantidad floculará sin que se observe prácticamente sustancia oxidada.

El carbón libre y los asfaltenos son generalmente los factores que limitan la vida útil de un aceite detergente, (normalmente usado en los motores diesel modernos).

El deterioro normal de un aceite detergente se manifiesta por un aumento paulatino en carbón libre y asfaltenos,

Así, en el curso de la vida de un aceite lubricante detergente se observa en los respectivos "cromatogramas" manchas remanentes de carbón libre de intensidad creciente de bordes siempre esfumados. Puede admitirse en el centro de la mancha una estratificación, índice de un principio de floculación de las sustancias suspendidas. Los bordes de la mancha en ningún caso aparecen nítidamente. En algunos casos, obsérvase difusión a lo largo de 2 a 3 cm del carbón finamente suspendido, provocado por arrastre mecánico del mismo por acción de los solventes, Esto ocurre :

a) cuando el aceite posee una alta detergencia

b) cuando la concentración de carbón libre llega a un límite que excede la capacidad de fijación del papel de filtro.

Se distingue entre los dos casos por observación de los bordes y del color de la mancha remanente. En el primero de los casos, la mancha remanente será de color poco intenso, a veces de intensidad de color más débil que la del carbón arrastrado, mientras que en segundo caso la mancha remanente será oscura y de bordes bien definidos.

En el curso de un ciclo de un aceite lubricante detergente, la raya correspondiente a los asfaltenos también aumenta de intensidad de color, manteniéndose su espesor reducido, signo de que todos los asfaltenos presentes pueden ser eluidos de la gota a velocidad aproximadamente constante.

Antes de llegar el aceite lubricante al final de su vida útil, todo cambio que tiene lugar en él se realiza de manera paulatina. Un incremento brusco en carbón libre y/ó asfaltenos entre dos determinaciones realizadas con poca diferencia de horas de uso, es índice de :

- el aceite ha perdido sus propiedades físico - químicas, probablemente por agotamiento de sus aditivos
- en el intervalo en cuestión se ha producido una anomalía operativa ó mecánica del equipo - relacionada con el ciclo térmico, por ejemplo, falla del sistema de inyección, rotura de aros, etc.

La práctica permite decidir cuáles son los factores responsables de los cambios observados.

La contaminación - aún temporaria - de un aceite detergente con agua (eventualmente el agua pudo haber sido eliminada del aceite antes de la extracción de la muestra por el proceso de purificación del aceite por centrifugación), es revelada en el "cromatograma".
Es típico de la contaminación de un aceite lubricante con agua en algún momento de su ciclo, la aparición de una forma irregular de la mancha remanente que además presentará nitidez en su contorno por la pérdida de detergencia.

A continuación, a título informativo, se dan algunos ejemplos tomados como típicos de condiciones normales y anormales, hallados en el curso del trabajo experimental.

Equipo : M W M

Potencia : 520 HP

Lubricante : Talpa S.A.E. 30 (SHELL) - Aceite mineral puro.

Horas de uso : 2550

Filtro usado : Streamline

Carbón libre : normal

Asfaltenos : normal

Conclusiones

Equipo en condiciones operativas satisfactorias

El sistema de purificación trabaja satisfactoriamente.

Equipo	:	Otto Deutz
Potencia	:	500 HP
Lubricante	:	Citex Super Cumbre HD 40 - detergente
Horas de uso	:	1500

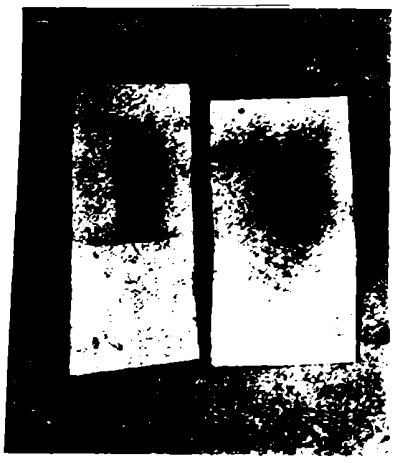
Carbón libre	:	normal
Asfaltenos	:	normal
Detergencia	:	satisfactoria

Conclusiones

La combustión se realiza de manera satisfactoria.

El estado mecánico del equipo es bueno.

La limpieza interna del equipo es adecuada.



Equipo : Mirrlees

Potencia : 270 HP

Lubricante : Estor HD 40 (ESSO) - detergente

Horas de uso : 250

Carbón libre : muy alto

Asfaltenos : muy alto

Detergencia : insatisfactoria

Conclusiones

Presencia de agua (obsérvese los bordes irregulares de la mancha remanente)

El aceite ha perdido su detergencia (los bordes de la mancha son nítidos, no hay difusión).

Probabilidad de depósito de lacas en la parte interna de los pistones y de aros pegados.

Probabilidad de estado mecánico defectuoso del equipo.

Combustión insatisfactoria.

Equipo : Fiat

Potencia : 490 HP

Lubricante : YPF 415 - detergente

Horas de uso : 700

Carbón libre : alto

Asfaltenos : bajo

Detergencia : insatisfactoria

Conclusiones

Presencia de agua.

Equipo sucio con lodos.

Condiciones mecánicas satisfactorias.

Probabilidad de combustión defectuosa.

Equipo : FRANCO TOSI

Potencia : 550 HP

Lubricante : Estor HD 40 (ESSO) - detergente

Horas de uso : 450

Carbón libre : alto

Asfaltenos : normal

Detergencia : insatisfactoria

Conclusiones

Probabilidad de combustión defectuosa.

El aceite ha perdido su detergencia.

El lubricante ha llegado al final de su vida útil.

En la figura adjunta se observa la mancha no desarrollada y el "cromatograma" de un aceite lubricante en tres estados de deterioro progresivo.

Equipo	:	SKODA
Potencia	:	390 HP
Lubricante	:	Talona HD 40 (SHELL) - detergente
Horas de uso	:	a) 300 B) 600 c) 900

a) 300 horas de uso.

Obsérvase : 1) la mancha remanente de carbón libre poco intensa y de bordes esfumados. Al ser depositada la gota sobre el papel de filtro, el carbón libre - debido a su estado coloidal - pudo difundir.

2) la raya correspondiente a los asfaltenos es nítida, pero

poco intensa.

b) 600 horas de uso.

La mancha de carbón libre así como la raya correspondiente a los asfaltenos se han intensificado. El aceite ha mantenido su detergencia tal como surge del hecho que los bordes de la mancha remanente de carbón libre siguen esfumados.

Obsérvese que en la mancha no desarrollada prácticamente no se nota diferencia entre a) y b), mientras que los "cromatogramas" evidencian una diferencia apreciable.

c) 900 horas de uso.

Entre las 600 y 900 horas de uso, el aceite se ha deteriorado con apreciable velocidad, tal como surge de la intensidad de la mancha de carbón libre y de la raya correspondiente a los asfaltenos respectivamente.

Se sospecha agotamiento de los aditivos dispersantes.

La concentración de carbón libre ha llegado a tal punto que parte del mismo es arrastrado mecánicamente por los solventes al estado coloidal, mientras que la otra parte ha floculado formando una mancha de bordes nítidos.

Conclusiones

El lubricante ha sobrepasado su vida útil.

Existe la probabilidad de que el equipo contenga depósitos de carbón y lacas.

En caso de utilizarse este lubricante por tiempo prolongado, la vida del equipo así como su funcionamiento normal se encuentran en peligro.

a) b) c) d)

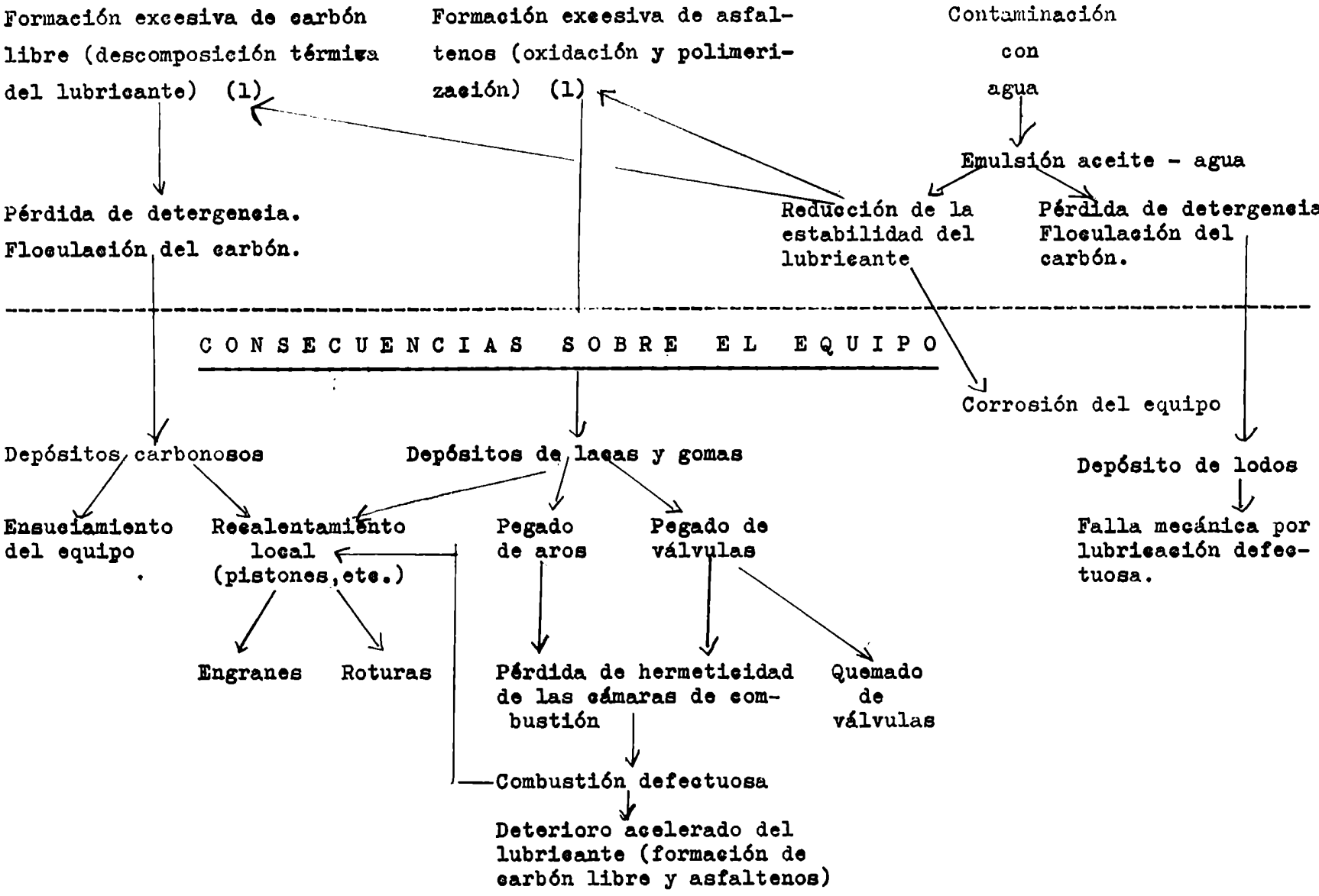
Equipo	:	OTTO DEUTZ
Potencia	:	500 HP
Lubricante	:	YPF 415 - detergente
Horas de uso	:	a) 100 b) 200 c) 250 d) 300

El deterioro del lubricante se produjo en el curso de 300 horas.

La formación simultánea de cantidades apreciables de carbón libre y de asfaltenos en el aceite con pocas horas de uso índica combustión defectuosa como consecuencia de una falta de hermeticidad de las cámaras de combustión.

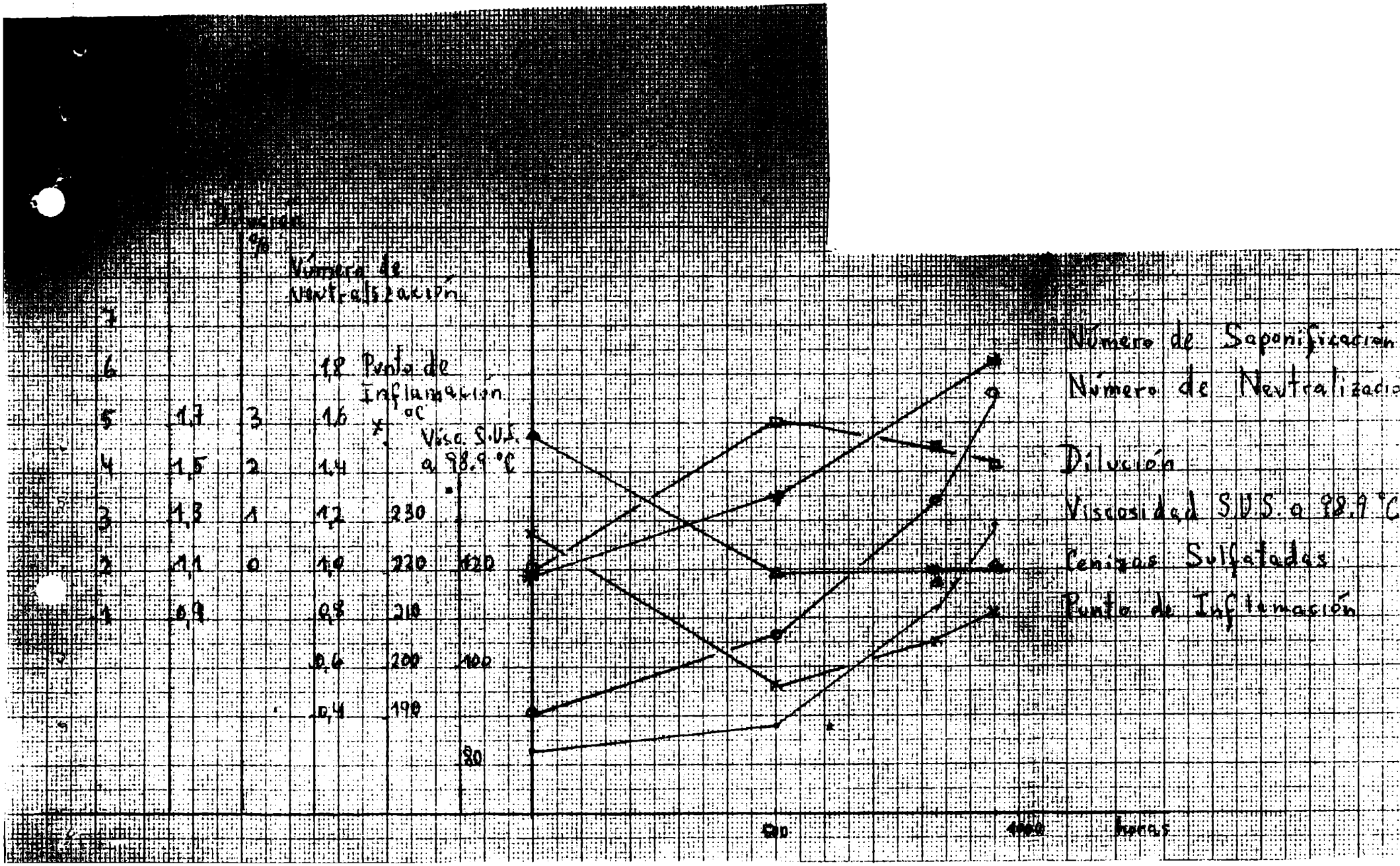
La detergencia se está aproximando a su límite.

FACTORES REVELADOS POR EL CROMATOGRAMA



NOTA : (1) La formación excesiva de carbón libre y asfaltenos puede ocurrir independientemente de la contaminación con agua.

CURVA Nº 1


Número de Neutralización
Punta de Inflamación °C
Visc. S.U.S. a 98.9 °C
Número de Saponificación
Número de Neutralizado
Dilución
Viscosidad SUS a 98.9 °C
Cenizas Sulfatadas
Punta de Inflamación
Horas

CURVA Nº 1 - EQUIPO FIAT

Obsérvase a partir de las 500 horas de marcha un aumento pronunciado en :

viscosidad

número de neutralización

número de saponificación

carbón libre

sustancias oxidadas

A las 500 horas el lubricante empezó a demostrar signos de falta de detergencia.

Comparado con el ciclo anterior (análisis del lubricante con 1000 horas de uso), puede verse que el deterioro en el presente ciclo es más pronunciado.

Conclusiones

Existe la probabilidad que a las 500 horas de uso se hayan agotado los aditivos inhibidores de oxidación y dispersantes - detergentes del lubricante. Por ende, el mismo ha llegado al final de su vida útil.

El uso prolongado del mismo lubricante conducirá a :

ensuciamiento interno del equipo

formación de depósitos de carbón y lacas

recubrimiento de superficies calientes con capas de carácter aislante y pegajoso

aros pegados

depósitos en la cara inferior de la cabeza de los pistones

Eventuales consecuencias :

- operación defectuosa por falta de hermeticidad de las cámaras de combustión
- recalentamiento de los pistones con eventual engrane ó rajadura

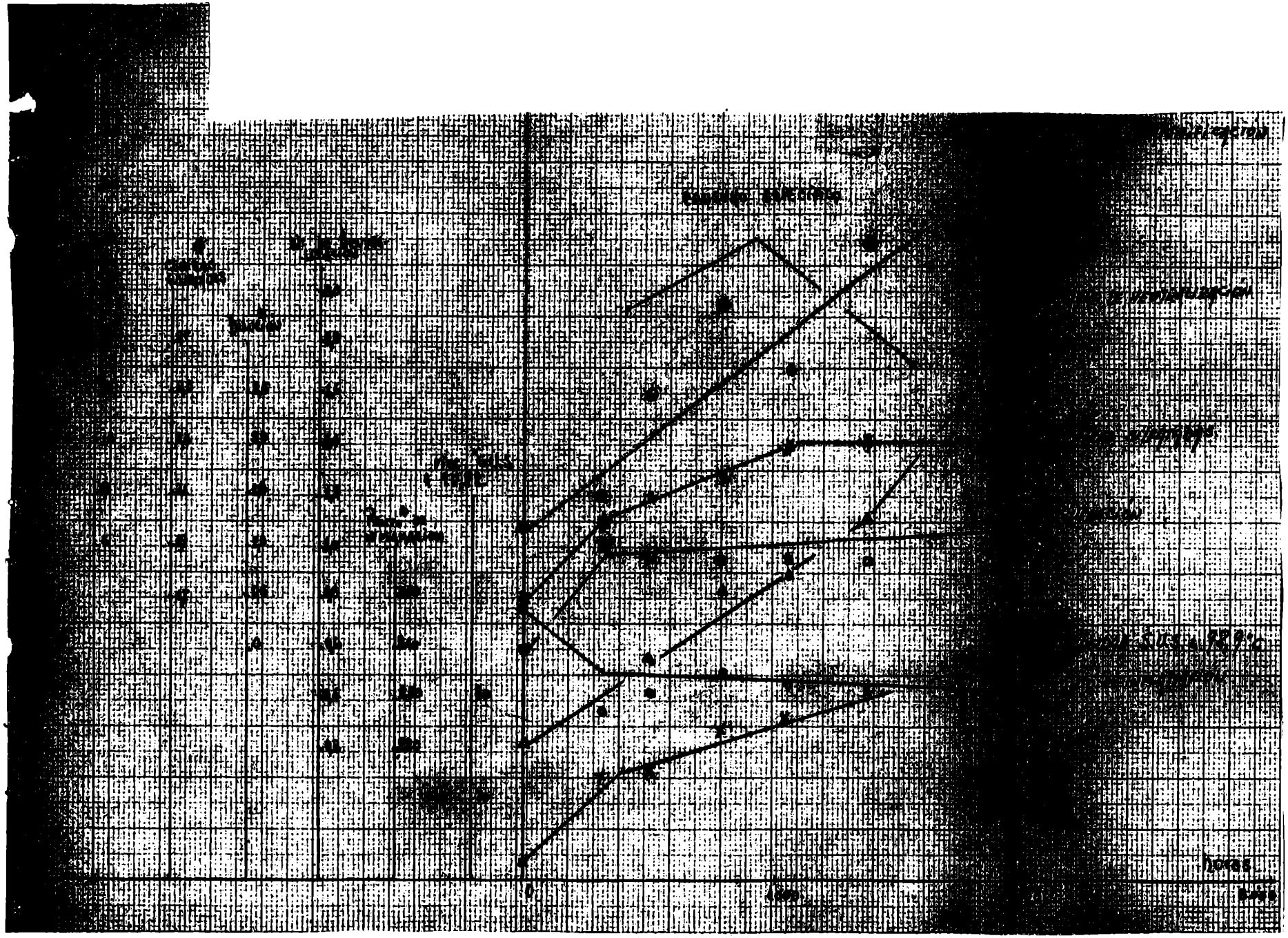
de los mismos.

La vida útil relativamente corta y el hecho que la misma disminuye de manera apreciable de un cielo a otro es un signo de que :

/ la combustión del equipo es defectuosa, empeorando las condiciones de un cielo a otro

/ el equipo ha operado durante tiempo relativamente prolongado en las condiciones defectuosas mencionadas, existiendo probablemente falta de hermeticidad en parte de los cilindros.

CURVA Nº 2



CURVA Nº 2 Equipo Caterpillar

Desde la iniciación de la operación, obsérvase aumento continuo y regular de :

viscosidad

número de neutralización

número de saponificación

El contenido en carbón libre es normal durante toda la operación, siendo el de sustancias oxidadas (asfaltenos) bajo.

Conclusiones

El conjunto de estas observaciones indica :

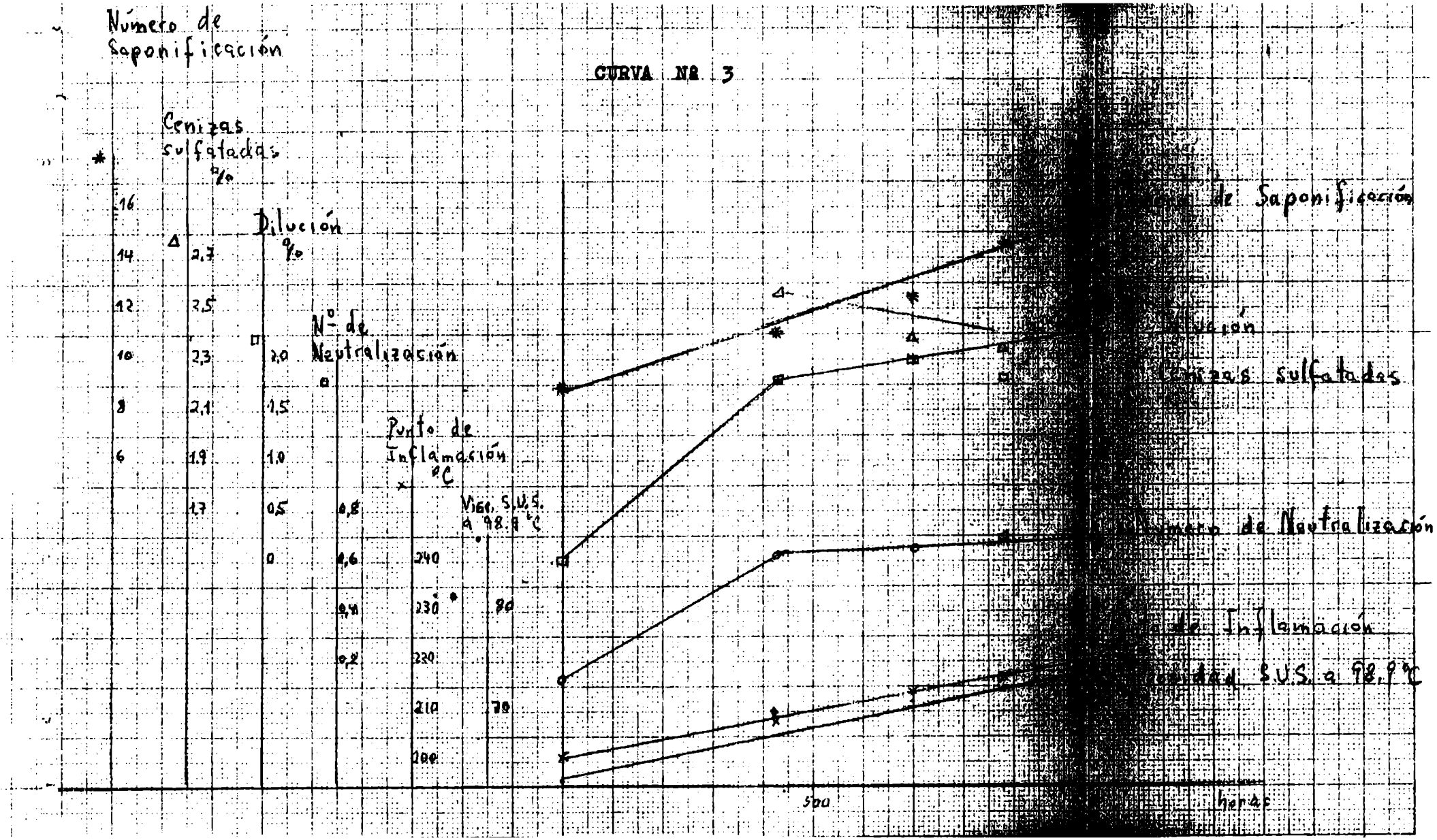
- lubricante trabajando bajo condiciones severas en equipo caliente a plena carga. Formación continua de productos de carácter ácido de bajo peso molecular y de sustancias saponificables.
- equipo limpio en sus partes internas
- hermeticidad adecuada de las cámaras de combustión

operación satisfactoria en general.

El aumento en las cenizas sulfatadas durante las primeras 1000 horas indica la posibilidad de una operación no del todo satisfactoria del filtro de aceite y/ó aire de aspiración.

A las 1000 horas la cantidad de material retenido por los filtros es igual a la que ingresa al equipo desde el exterior ó se forma en el interior del equipo por descomposición del lubricante y desgaste corrosivo y abrasivo de los órganos internos.

CURVA Nº 3


Número de Saponificación
Cenizas sulfatadas %
Dilución %
Nº de Neutralización
Punto de Inflamación °C
Visc. S.U.S. a 98.9 °C
16
14
12
10
8
6
2,7
2,5
2,3
2,1
1,9
1,7
2,0
1,5
1,0
0,5
0
0,8
0,6
0,4
0,2
240
230
220
210
200
90
80
70
500
horas

CURVA Nº 3 Equipo Caterpillar

El aumento paulatino del punto de inflamación junto con un valor inicial del mismo relativamente bajo (200 ºC), indica la presencia en el aceite sin uso de fracciones livianas que se evaporan en un equipo trabajando a temperaturas elevadas, así como poca contaminación del lubricante con combustible no quemado ó imperfectamente quemado. A la evaporación mencionada se debe en parte el aumento de viscosidad del lubricante observado.

El número de neutralización aumenta ligeramente para luego llegar a un valor de equilibrio.

El aumento del número de saponificación debido a la formación de sustancias saponificables es paulatino.

Obsérvase poca formación de carbón libre y de asfaltenos.

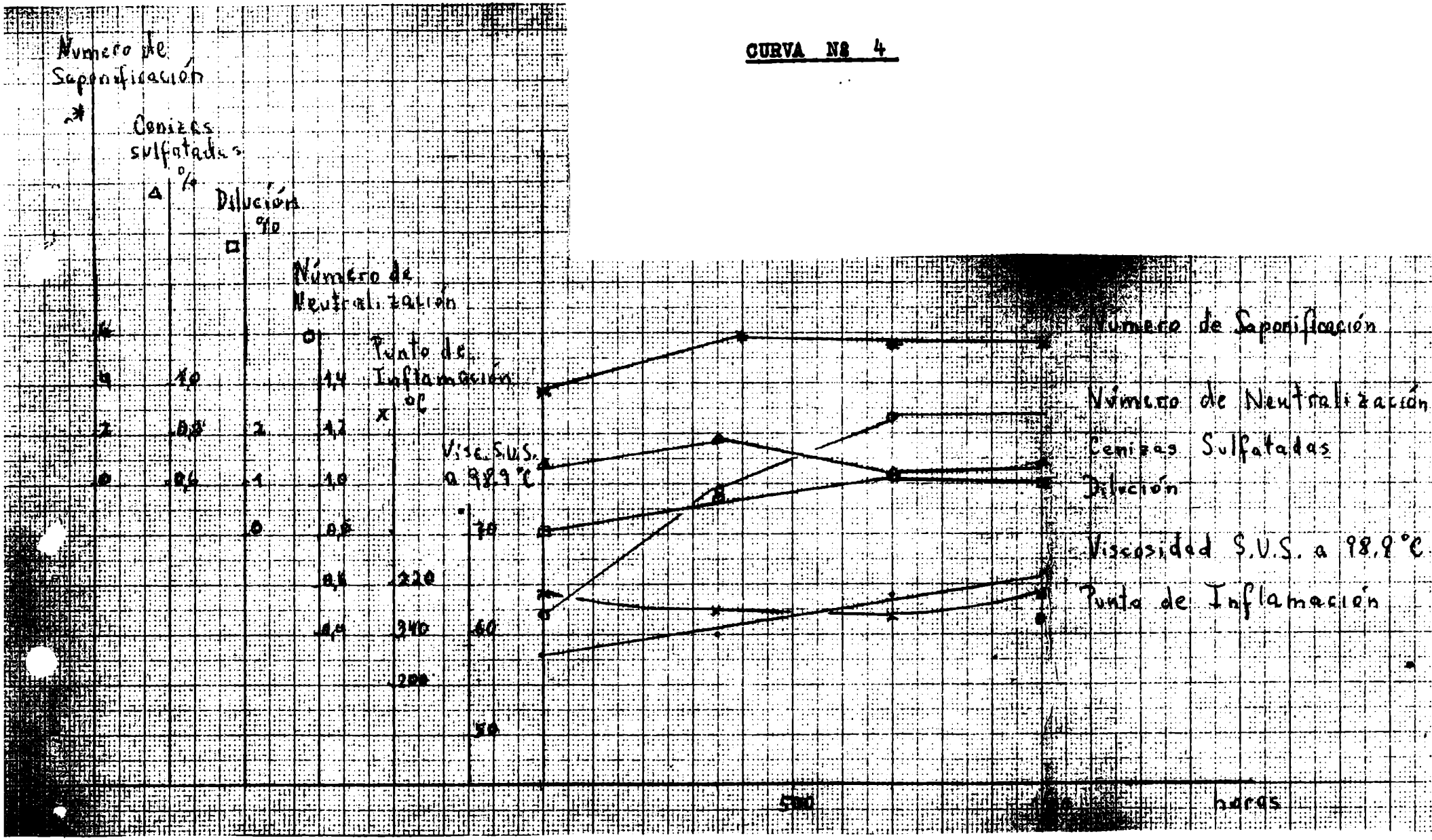
La detergencia se mantiene satisfactoria.

Conclusiones

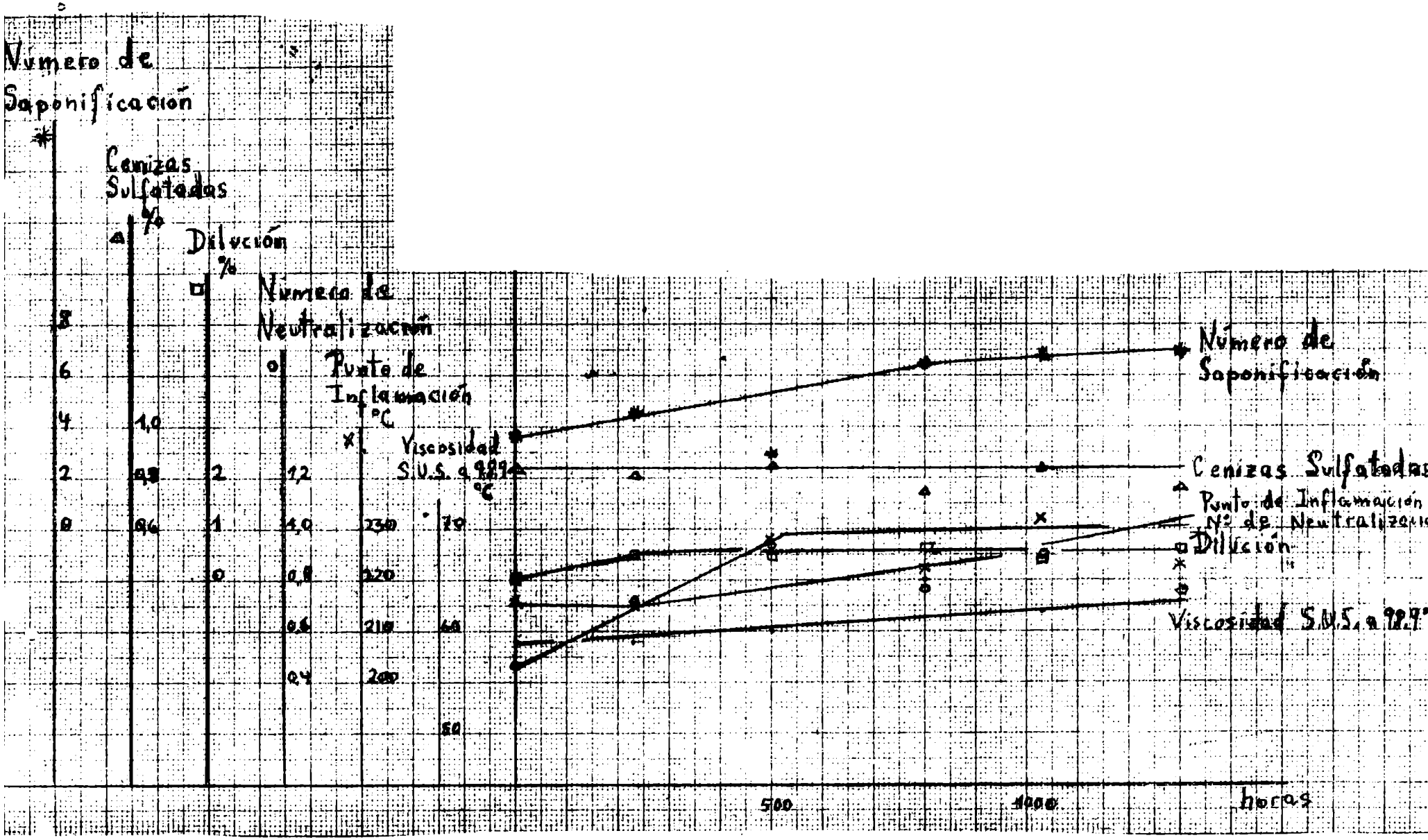
El conjunto de estos datos indica :

- combustión altamente satisfactoria.
- filtros en buenas condiciones
- estado mecánico del equipo adecuado
- el lubricante aún no ha llegado al final de su vida útil.

CURVA NS 4


Numero de Saponificación
Cenizas sulfatadas %
Dilución %
Número de Neutralización
Punto de Inflamación °C
Vis. S.U.S. a 98.9 °C
Numero de Saponificación
Número de Neutralización
Cenizas Sulfatadas
Dilución
Viscosidad S.U.S. a 98.9 °C
Punto de Inflamación
horas

CURVA Nº 5


Número de Saponificación
Cenizas Sulfatadas %
Dilución %
Número de Neutralización
Punto de Inflamación °C
Viscosidad S.U.S. a 99°C
Número de Saponificación
Cenizas Sulfatadas
Punto de Inflamación
Nº de Neutralización
Dilución
Viscosidad S.U.S. a 99°C
500
1000
horas

CURVAS Nº 4 y 5 Equipo Lister - Blackstone

Todas las características físico - químicas del lubricante correspondiente a los dos ciclos, se mantienen aproximadamente constantes.

Los números de neutralización alcanzan valores poco superiores a los del aceite sin uso, manteniéndose constantes.

La formación de sustancias oxidadas macromoleculares puede ser considerada normal. Obsérvase una velocidad algo excesiva en la formación de carbón libre, llegando el lubricante al final de su vida útil por falta de detergencia alrededor de 1400 horas de uso.

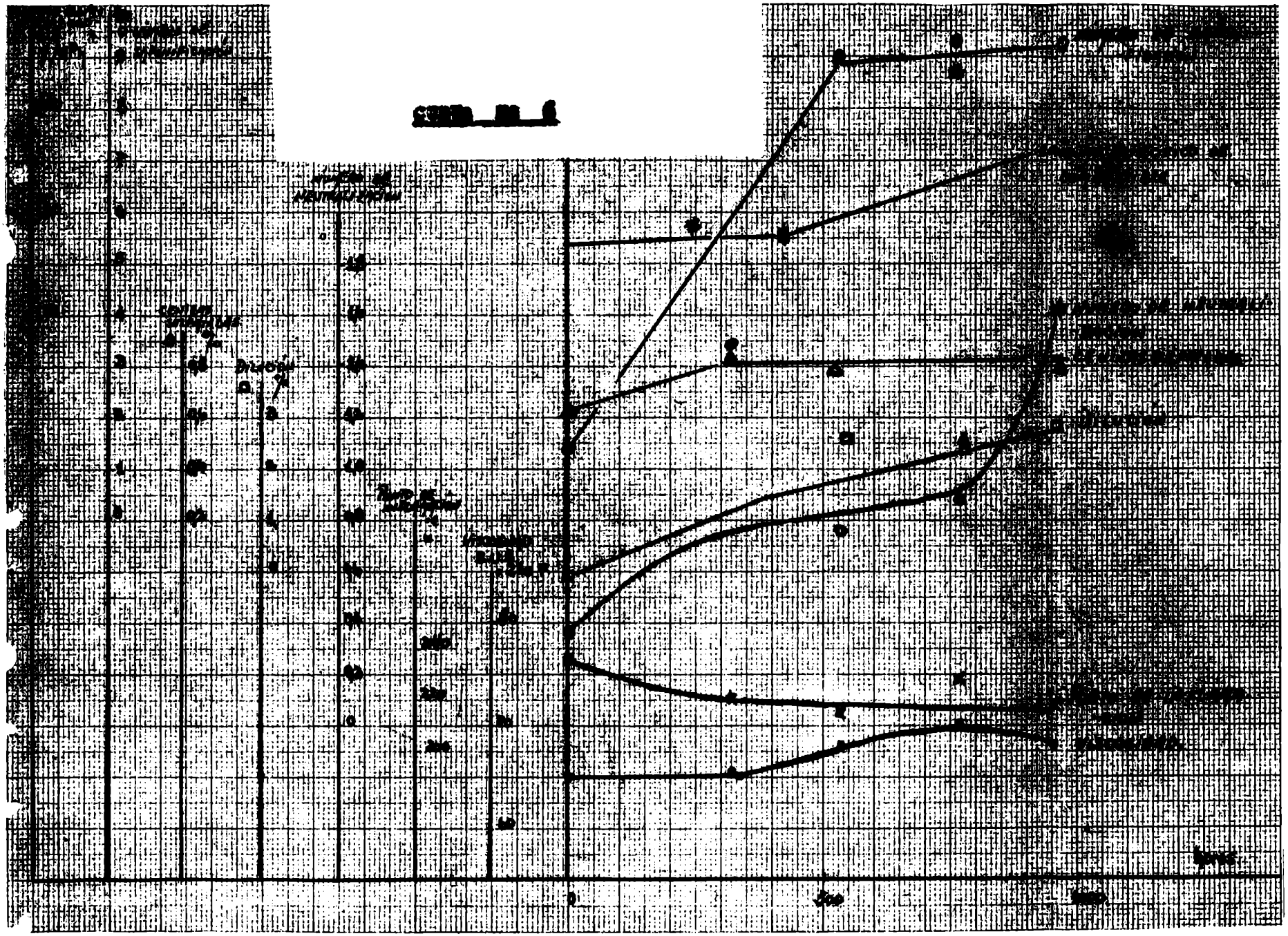
Conclusiones

La constancia de la mayoría de las características indica poco contacto entre el lubricante y los productos de combustión, signo de hermeticidad adecuada de las cámaras de combustión y de una combustión aproximadamente satisfactoria.

La formación excesiva de carbón libre, teniendo en cuenta un consumo específico de lubricante normal, se atribuye a una combustión no del todo satisfactoria, que se puede atribuir a :

- falta de aire
- pulverización inadecuada

Luego de revisar los inyectores y bombas para asegurar una pulverización correcta y el filtro de aire para obviar toda restricción de acceso de aire de aspiración, se controló la velocidad del turbocargador, encontrándose que el mismo giraba para una carga del 90 % sobre la potencia nominal a 17.000 rpm, siendo la velocidad especificada 22.000 rpm.



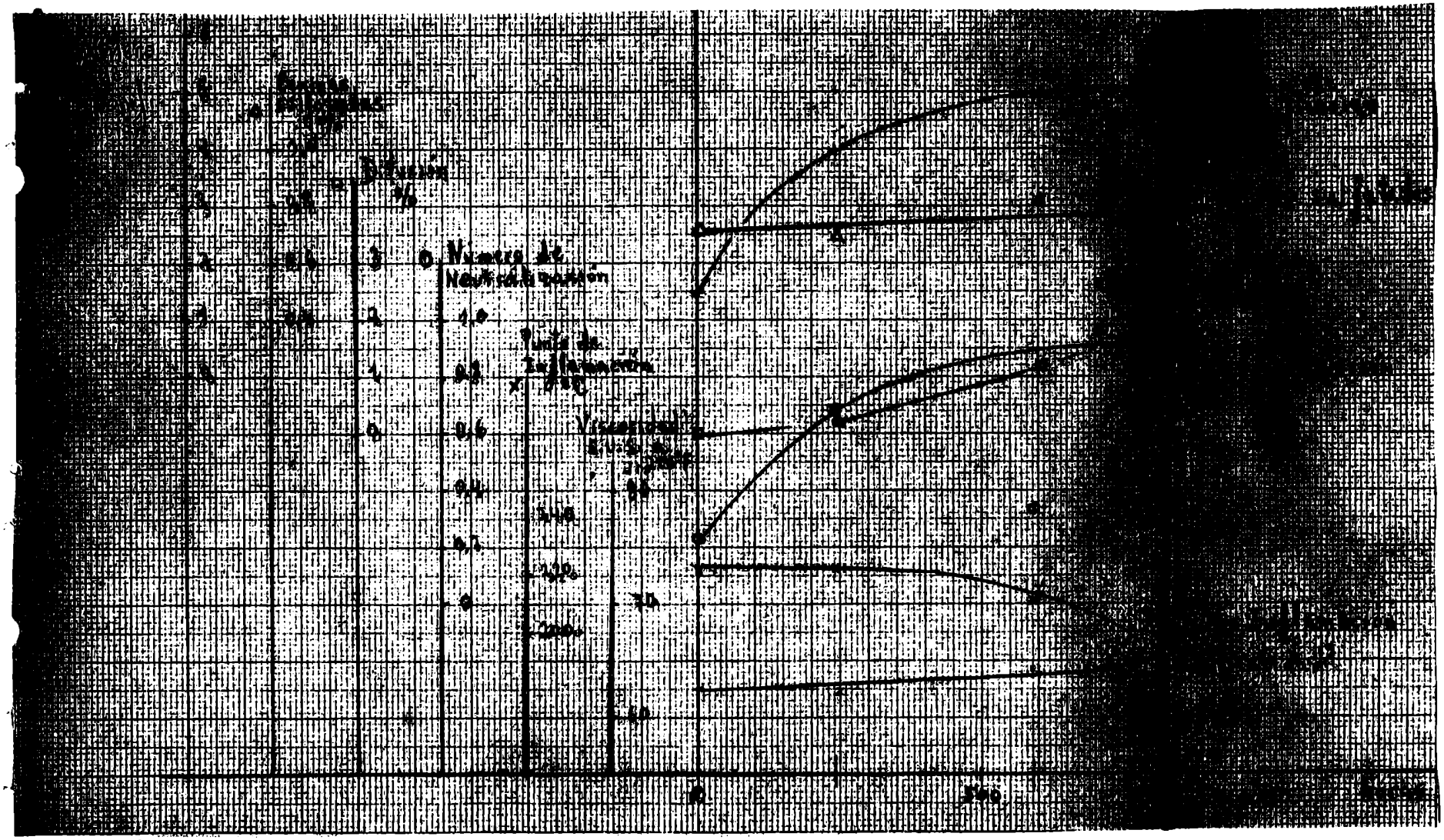
CURVA Nº 6 Equipo Lister - Blackstone

En esta curva nótase un aumento brusco del número de neutralización luego de aproximadamente 800 horas de uso. Dicho aumento es acompañado por un aumento simultáneo en las sustancias oxidadas macromoleculares y polimerizadas (asfaltenos) contenidas en el lubricante.

Conclusiones

Las observaciones mencionadas hacen suponer que el lubricante con 800 horas de uso ha llegado al final de su vida útil debido a agotamiento de sus aditivos antioxidantes.

CURVA Nº 7



CURVA Nº 7 Equipo Ansaldo

La curva correspondiente al presente ciclo es típica de una operación normal. Las características físico - químicas del aceite lubricante se mantienen constantes.

Los valores del número de neutralizacion y número de saponificación aumentan en un principio para luego mantenerse en un valor de equilibrio.

La dilución aumenta paulatinamente de manera contínua. Debido a esta razón se observa un descenso regular del punto de inflamación.

El aumento en sustancias oxidadas con el uso es normal.

Obsérvase un incremento algo excesivo de carbón libre, atribuible - en vista de un consumo específico en lubricante normal - a un defecto de combustión.

Una revisación del equipo demostró efectivamente pulverización no del todo adecuada en dos de los seis cilindros existentes.

B I B L I O G R A F I A

1) Mair, B.L. y Rossini F.D. Ind. Eng. Chem., 47, 1062 - 8 (1955)

2) Mair, B.L., Willingham, C.G. y Streiff, A.J., J., Research Natl. Bur. Standards, 21, 565 - 607 (1938)

3) Rossini F.D., Proc. Am. Petr. Inst., 19, 19th Ann. Meeting, Sec III , 99 - 113 (1938) ; Oil Gas J., 37, 141 - 4 (1938)

4) Davis, G.H.B., Lapeyrouse, M. y Dean, E.W., Oil and Gas J., 30, 92 (1932)

5) Dean, E.W. y Davis, G.H.B., Chem. & Met. Eng., 36, 618 - 19 (1929)

6) Dickinson, J.T. y Adams, N.R., Oil Gas J., 44, Nº 47, 185 - 200 (1946)

7) Kalichevsky, V.A., Modern Methods of Refining Lubricating Oil, Reinhold Publishing Corp. New York 1938

8) Kalimhevsky, V.A. y Kobe, K.A., Petroleum Refiner, 32, Junio 95 - 100, Julio 119 - 22, Agosto 135 - 7 (1953)

9) Kalichevsky, V.A. y Stagner, B.A., Chemical Refining of Petroleum, Reinhold Publishing Corp. New York, (1933)

10) Pritzker, G.G., Petroleum Processing, 2, 205 - 8 (1947)

11) Bowden, F.P. y Tabor, D., Friction and Lubrication, J. Wiley & Sons, New York, (1956)

12) Mark, H., Verwey, E.J.W., Advances in Colloid Science, Interscience Publishers Inc., New York, (1950)

13) Gruse, W.A., y Stevens, D.R., The Chemical Technology of Petroleum, Mac Graw Hill, New York, (1942)

14) Zuidema, H.H., Oil Gas J., 44, 100 - 8 Feb. 16 , (1946)

15) Chavanne, G., y Bode, E., J.Am. Chem. Soc., 52, 1609 - 22 (1930)

16) Chavanne, G., y Tock, G., Bull. Soc. Chim. Belg., 41, 630 - 47 (1932)

17) Dupont, P., y Chavanne, G., Bull. Soc. Chim. Belg., 42, 537 - 43 (1933)

18) Larsen,R.G., y Bondi A., Ind. Eng. Chem, 42, 2421 - 7 (1950)

19) Fenske,M.R., Stevenson C.E., Lawson N.D., Herbolsheimer G., y Koch E.F., Ind. Eng. Chem., 33, 516 - 24 (1941)

20) Chernozhukov,N.I., y Kreig S.E., Chem. Abstracts, 32, 1664 (1938)

21) Hanson,T.K., y Egerton,A.C., Inst. Mech. Engrs.,"General Discussion on Lubrication", Vol. II. 334 - 40, (1937)

22) Davis,L.L., Lincoln,B.H., Byrkit, G.D., y Jones, W.A., Ind. Eng. Chem,., 33, 339 - 50 (1941)

23) Sawyer, D.W., Trans. A.S.M.E., 74, 113 - 22 (1952)

24) Fenske, M.R., Stevenson, C.E., Rosk, R.A. Lawson, N.D., Cannon, M.R., y Koch, E.F., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 13, 51 - 60 (1941)

25) Larsen, R.G., y Armfield, F.A., Ind. Eng. Chem., 35, 581 - 8 (1943)

26) Larsen, R.G., Thorpe, R.E., y Armfield, F.A., Ind. Eng. Chem., 34, 183 - 93 (1942)

27) Reiff, O.M., Ind. Eng. Chem., 33, 351 - 7 (1941)

28) Wasson, J.I., y Smith, W.M., Ind. Eng. Chem., 45, 195 - 200 (1953)

29) Georgi, C.W.,"Motor Oils and Engine Lubrication", Reinhold Publ. Corp., New York 1950.

30) Bouman, C.A., "Properties of Lubricating Oils and Engine Deposits", Mac Millan & Co. Ltd., Londres,1950

31) Clower, J.I., "Lubricants and Lubrication", Mc Graw Hill Book Co., New York, 1939

32) Aubert, M., "Physico Chimie des combustibles liquides et des lubrifiants", J. & R. Sennac, Paris, 1956

33) Sachanen, A.N.,"The chemical constituents of Petroleum", New York, 1945

34) Zuidema, H.H., Chem. Rev., 36, 197 - 226, (1946)

35) Zuidema, H.H., "The performance of lubricating Oils", 2nd Ed. Reinhold Publ. Corp, New York, 1959.

36) Zuidema, H.H., Oil Gas J., Enero 8, 15 y 22 (1948)

37) Georgi, C.W., Petroleum Refiner, 23, 504 - 8 (1944)

38) Adam, N.K.,"The Physics and Chemistry of Surfaces", 3rd Ed.,London, Oxford University Press, 1941

39) Dennison, G.H., y Clayton, J.O., S.A.E. Journal, 53, 264 - 8 (1945)

40) Talley, S.K., y Larsen, R.G., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 15, 91 - 5 (1943)

41) Brewer, A.F., "Basic Lubrication Practice", Reinhold Publ. Corp., New York, 1955

42) "The Petroleum Data Book", Dallas, Petroleum Engineering Publishing Co,, 1947

43) von Fuchs, G.H., Wilson, W.B., y Edlund, K.R., Ind. Eng. Chem,, Anal. Ed., 13, 306 - 12 (1950)

44) Gates, V.A., Bergstrom, R.F., Hodgson, T.S., y Wendt, L.A., S.A.E. Journal, 63, 30 - 36, Junio 1955

45) Proceedings of the American Society of Testings Materials, 1946, 1948, 1950, 1952

46) "ASTM Standards on Petroleum Products and Lubricants" American Society for Testing Materials, Philadelphia, 1957

Jutta Cohn de Lautos