

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA PROFESIONAL DE QUÍMICA**



**INFORME DE COMPETENCIA PROFESIONAL PARA
OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE LICENCIADO EN
QUIMICA**

**“INTERPRETACIÓN DE LOS ANÁLISIS DE
LUBRICANTES USADOS EN MAQUINARIAS”**

Alumna: Ticona Canaza Galia Styla

Lima – Perú

2009

INDICE

CAPITULO 1: ASPECTOS GENERALES DE LOS LUBRICANTES

1.1	DESARROLLO DE LOS LUBRICANTES	2
1.2	BASES LUBRICANTES	4
1.2.1	Las Bases Minerales	5
1.2.2	Las Bases Sintéticas	6
1.2.3	Diferencia entre las Bases Lubricantes	9
1.3	ADITIVOS	12
1.3.1	Aditivos Detergentes	12
1.3.2	Aditivos Dispersantes	16
1.3.3	Dispersantes Poliméricos	18
1.3.4	Inhibidores de Oxidación y Corrosión	19
1.3.5	Aditivos Antidesgaste	22
1.3.6	Modificadores de Viscosidad	23
1.3.7	Depresores del Punto de Fluencia	24
1.3.8	Aditivos varios	25
1.4	LUBRICANTES SINTETICOS	25
1.4.1	Aceite Sintético	25
1.4.2	Elaboración de los aceites sintéticos	26

CAPITULO 2: METODOS DE ENSAYO DE LOS LUBRICANTES

USADOS

2.1	INTRODUCCION	29
2.2	AGUA	30
2.2.1	Descripción del Método MM-W	30
2.3	ACIDEZ Y BASICIDAD	31

2.3.1	Acidez	32
2.3.2	Basicidad	34
2.3.3	El número de neutralización	34
2.3.4	Descripción del Método ASTM D974	36
2.4	VISCOSIDAD	37
2.4.1	Descripción del Método ASTM D7279	40
2.4.2	Índice De Viscosidad	42
2.4.3	Aplicaciones del Índice de Viscosidad	43

CAPITULO 3: TECNICAS INSTRUMENTALES UTILIZADAS EN EL ANALISIS DE LUBRICANTES

3.1	ANALISIS POR ESPECTROCOPIA DE ABSORCION INFRARROJA	47
3.1.1	Teoría de la absorción de la radiación infrarroja	47
3.1.2	Instrumentación	48
3.1.3	Descripción del Método MM-IR	52
3.2	ANALISIS POR ESPECTROCOPIA DE EMISION DE PLASMA INDUCIDA	54
3.2.1	Teoría del análisis espectrométrico ICP y Equipo	55
3.2.2	La fuente de plasma acoplada por inducción.	55
3.2.3	Descripción del Método ASTM D5185	57

CAPITULO 4. INTERPRETACION DE ANALISIS DE LUBRICANTES USADOS

4.1	ANALISIS DE LUBRICANTE	63
4.1.1	Mantenimiento proactivo	64
4.1.2	Mantenimiento predictivo	64
4.2	RESULTADOS DEL LABORATORIO	65
4.2.1	De los Métodos Físico Químicos	65
4.2.2	De las Técnicas Instrumentales	68

4.3	EVALUACION DE RESULTADOS	73
4.3.1	Informe de Resultados	74
4.3.2	Propiedades Físico Químicas del lubricante	77
4.3.3	Metales de Desgaste en Lubricantes Usados	78
4.3.4	Otras Técnicas de Ensayo para Análisis de Lubricantes	78

	CAPITULO 5. CONCLUSIONES	81
--	---------------------------------	----

	CAPITULO 6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83
--	---	----

ANEXO. METODOS DE ENSAYO

ASTM D5185	“Standard test Method for Determination of Additive Elements, Wear Metals and Contaminants in Used Lubricating Oils and Determination of Selected Elements in Base Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES)”	85
-------------------	---	----

ASTM D7279	“Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids by Automatic Houillon Viscometer”	93
-------------------	---	----

MM-IR	“Analysis of Used Engine Oils (Infrared Absorption Method)”	99
--------------	---	----

ASTM D974	“Standard Test Method for Acid and Base Number by Color Indicator Titration”	105
------------------	--	-----

MM-W	“Moisture in Lubricating Oils”	112
-------------	--------------------------------	-----

INDICE DE FIGURAS

CAPITULO 1: ASPECTOS GENERALES DE LOS LUBRICANTES

FIG 1.1 Comparación de la Propiedad de Fricción	10
FIG 1.2 Mayor Limpieza y más larga Vida. Estabilidad a la Oxidación	10
FIG 1.3 Comparación de la Fluidez e Índice de la Viscosidad	11
FIG 1.4 Estructura de los Sulfonats Sinteticos	13
FIG 1.5 Salicilatos. Reacción de Kolbe	14
FIG 1.6 Fenatos	15
FIG 1.7 Metal Fenatos	15
FIG 1.8 Estructura de las Succinamidas	17
FIG 1.9 Estructura de las Succinatos	18
FIG 1.10 Base de Mannich	18
FIG 1.11 Dispersantes Poliméricos	19
FIG 1.12 Grupos Polares	19
FIG 1.13 Inhibidores Fenolicos	20
FIG 1.14 Destruccion de Peróxidos	21
FIG 1.15 Modificadores de Viscosidad	23
FIG 1.16 Depresores del Punto de Fluencia	24
FIG 1.17 Formación de las Polialfaolefinas	26
FIG 1.15 Comparación de la Propiedad de Fricción	26
FIG 1.16 Mayor limpieza y mas larga vida. Estabilidad a la oxidación	26
FIG 1.17 Comparación de la Fluidez e Índice de la viscosidad	27

CAPITULO 2 METODOS DE ENSAYO DE LOS LUBRICANTES

USADOS

FIG 2.1 Representación de las Fuerzas que involucran la Viscosidad	38
FIG 2.2 Viscosidad Absoluta y Viscosidad Cinemática	40
FIG 2.3 Viscosímetro Automático Houillón	41

CAPITULO 3 TECNICAS INSTRUMENTALES UTILIZADAS EN EL ANALISIS DE LUBRICANTES

FIG 3.1 Se puede observar como solo se absorbe parte de la radiación IR mientras que el resto pasa inalterada	47
FIG3.2 Tipos mas comunes de Vibraciones en una Molécula (Metileno) detectable mediante IR	48
FIG 3.3 Sistema Óptico de Espectrofotometro FTIR	50
FIG 3.4 Moléculas que pueden interferir en la realización del Espectro cuando el Equipo no esta purgado	51
FIG 3.5 Resumen de Análisis IR	51
FIG 3.6 Longitudes de Onda característicos de Grupos Funcionales	52
FIG 3.7 Una Fuente Típica de Plasma Acoplado por Inducción	56
FIG 3.8 Un Nebulizador Típico para Inyección de Muestra en una Fuente de Plasma	56
FIG 3.9 Análisis Espectrometrico de Emisión Atómico de Plasma Inducida	57
FIG 3.10 Proceso de Difusión	59
FIG 3.11 Desgaste inducido por Hidrógeno	60
FIG 3.12 Proceso de Falla	60

CAPITULO 4: INTERPRETACION DE ANALISIS DE LUBRICANTES USADOS

FIG 4.1 Plan de Mantenimiento de la maquinaria	64
FIG 4.2 Grafica de la Tendencia de los resultados de análisis de lubricantes	74
FIG 4.3 Reporte de Análisis de Lubricante	76
FIG 4.4 Ciclo de la Degradación del Lubricante	77
FIG 4.5 Alcance de Métodos según tamaño de Partículas	78
FIG 4.6 Formas Comunes de Partículas de Desgaste	79

INDICE DE TABLAS

CAPITULO 1: ASPECTOS GENERALES DE LOS LUBRICANTES

TABLA 1.1 Resumen de las Aplicaciones de las Bases Sintéticas	7
TABLA 1.2 Comparación de las Propiedades de las Bases.	9
TABLA 1.3 Tipos de Aditivos para Lubricantes	12
TABLA 1.4 Efecto del Radical Alquilo sobre la descomposición Térmica del dialquilditiofosfatos de zinc (ZDP)	22

CAPITULO 2: METODOS DE ENSAYO DE LOS LUBRICANTES USADOS

TABLA 2.1 Pruebas de ensayo de los lubricantes	29
TABLA 2.2 Limites de aceptación para la cantidad de agua	31
TABLA 2.3 Origen de la Degradación	35
TABLA 2.4 Limites de aceptación para la cantidad de TAN ó TBN	37
TABLA 2.5 Causas de Aumento y Disminución de la Viscosidad	39
TABLA 2.6 Clasificación SAE	40
TABLA 2.7 Limites de aceptación para Viscosidad	42
TABLA 2.8 Valores de L y H de Viscosidad Cinemática en 40°C y 100°C	44

CAPITULO 3: TECNICAS INSTRUMENTALES UTILIZADAS EN EL ANALISIS DE LUBRICANTES

TABLA 3.1 Banda de Absorción IR por grupo funcional	49
TABLA 3.2 Banda de absorción para los parámetros de contaminación y degradación de un lubricante	53
TABLA 3.3 Limites de Aceptación para Análisis Infrarrojo	54
TABLA 3.4 Limites de Aceptación para Metales de Desgaste típicos	61

CAPITULO 4: INTERPRETACION DE ANALISIS DE LUBRICANTES USADOS

TABLA 4.1. Rangos de Viscosidad según clasificación SAE	67
TABLA 4.2 Metales Característicos de los componentes	71
TABLA 4.3 Metales por Contaminación Externa	72
TABLA 4.4 Metales presente en Aditivos y Otras Sustancias	72
TABLA 4.5 Tabla de Últimos Resultados	75

TERMINOS USADOS EN LUBRICACION

Abrasión El desgaste general de una superficie por roce debido a la presencia de material extraño, tal como partículas metálicas, o suciedad en el lubricante. Puede también causar una rotura de las superficies. La ausencia de lubricación puede dar a lugar a la abrasión.

Aceite o Lubricante toda sustancia de origen mineral o sintético formada por esterres de ácidos grasos o por hidrocarburos derivados del petróleo, generalmente menos densa que el agua.

Acidez En lubricantes, la acidez denota la presencia de los componentes de tipo ácido, cuya concentración se define generalmente en términos del número total ácido. Los componentes varían en naturaleza y pueden no influenciar marcadamente el comportamiento del lubricante.

Acido En un sentido restricto, cualquier sustancia que contiene hidrógeno conjuntamente con un no metal o un radical no metálico y es capaz de producir iones de hidrógeno en solución acuosa.

Adherencia Característica de un lubricante que le hace aferrarse o adherirse a una superficie sólida.

Aditivo Un compuesto que realza una cierta característica. O imparte una cierta nueva característica al fluido base. En algunas formulaciones el volumen de aditivo puede constituir tanto como 20 por ciento de la composición final. Los tipos más importantes de añadidos incluyen antioxidantes, antidesgaste, inhibidores de corrosión y espuma, mejoradotes del índice de viscosidad.

Aceite Básico o Base El fluido básico, generalmente una fracción refinada del petróleo o un material sintético seleccionado, en el cual los aditivos se mezclan para producir lubricantes terminados.

Babbitt Un metal antifricción, suave, blanco no ferroso, para cojinetes lisos. Generalmente consiste de una aleación principalmente de cobre, antimonio, estaño y plomo

Barniz Un deposito fino, insoluble de película no limpiable que ocurre en piezas interiores, resultando de la oxidación y de la polimerización de combustibles y de lubricantes.

Cavitación Formación de una burbuja de aire o de vapor debido a una caída de presión en un liquido a menudo como resultado del movimiento de un cuerpo sólido a través de un liquido, también es el desgaste de una superficie sólida como resultado del colapso de una burbuja de aire o vapor.

Centistoke (sSt) Una unidad de la viscosidad cinemática.

Corrosión Pérdida de un metal debido a una reacción química entre el metal y su medio ambiente.

Degradación, Falla progresiva de una maquina o de un lubricante.

FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy), Espectroscopia infrarroja de Transformada de Fourier es una tecnica de medición por recolección de un espectro infrarrojo.

Grado de Viscosidad Cualquier sistema (ISO, SAE, etc) que caracterice a los lubricantes según la viscosidad para los usos particulares.

Hidráulico se emplea para referirse a la transmisión y control de fuerzas y movimientos por medio de líquidos, es decir, se utilizan los líquidos para la transmisión de energía, en la mayoría de los casos se trata de aceites minerales pero también pueden emplearse otros fluidos, como líquidos sintéticos, agua o una emulsión agua-aceite.

Laca Similar al .barniz pero mas duro.

Los diferenciales son los conjuntos que van colocados en el centro del eje que soporta las ruedas. Tienen dos misiones fundamentales: primero cambiar el flujo de potencia que viene de la transmisión en ángulo recto para accionar las ruedas, y segundo hacer que las ruedas giren a distinta velocidad cuando la máquina efectúa un giro.

Máquinaria es un conjunto de piezas o elementos móviles y fijos, cuyo funcionamiento posibilita aprovechar, dirigir, regular o transformar energía o realizar un trabajo. Se denomina maquinaria al conjunto de componentes que da movimiento a un dispositivo. Los componentes principales que conforman una maquinaria son motor, transmisión, sistema hidráulico, mandos finales y diferenciales.

Monogrado. Lubricante que sus índices de viscosidad varían considerablemente en función de la temperatura. Estos aceites deben ser cambiados si las condiciones de temperatura presentan variaciones (diferentes estaciones del año, por ejemplo).

Motor. Se entiende toda máquina que transforma en trabajo cualquier tipo de energía. El motor del automóvil empleado hoy puede decirse que transforma la energía química almacenada en un combustible, o la energía eléctrica almacenada, en unos acumuladores, en energía mecánica.

Multigrado. Denominación utilizada en los aceites que mantienen su índice de viscosidad aunque se produzcan grandes variaciones en su temperatura de funcionamiento. Según su capacidad puede abarcar más o menos escalas de viscosidad. Se clasifican según sus límites de viscosidad mínimo y máximo a través de las escalas SAE. Por ejemplo un aceite multigrado 20W40 indica que se comporta como un SAE 20 a bajas temperaturas y como un SAE 40 a altas temperaturas.

Punto de inflamación o Flash Point Temperatura a la cual el lubricante debe ser calentado de modo que el vapor lanzado se queme momentáneamente.

Pour Point o Punto de Fluidez La temperatura mas baja en la cual un lubricante fluye.

Poli-alfa-olefin hidrogenado (PAO), sinónimos: Polidec-1-eno hidrogenado / Poli-1-Deceno Hidrogenado. Definición Fórmula química: $C_{10}H_{20n+2}$ siendo $n = 3-6$, Peso molecular 560 (promedio)

Análisis: No menos de 98,5 % de poli-1-deceno hidrogenado, con la siguiente distribución de oligómeros: C_{30} : 13-37 %, C_{40} : 35-70 %, C_{50} : 9-25 %, C_{60} : 1-7 %

Descripción Líquido viscoso, incoloro e inodoro

Identificación

A. Solubilidad Insoluble en agua; ligeramente soluble en etanol; soluble en tolueno

B. Combustibilidad Arde con una llama brillante y un olor característico similar al de la parafina

Pureza Viscosidad Entre $5,7 \times 10^{-6}$ y $6,1 \times 10^{-6}$ m^2s^{-1} a 100 °C

Compuestos con menos de 30 carbonos, No más del 1,5 %, sustancias fácilmente carbonizables, tras ser agitado 10 minutos en un baño de agua hirviendo, un tubo de ácido sulfúrico con una muestra de 5 g de poli-1-deceno hidrogenado no se oscurece más allá de un ligerísimo color paja.

SAE (Sociedad de Ingenieros Automotrices) clasificación o índice SAE indica como es la viscosidad de los lubricantes a determinadas temperaturas.

TAN, Número de ácido total es la cantidad de hidróxido potásico (KOH) en mg necesaria para neutralizar todos los ácidos de una muestra de 1 gramo de aceite.

TBN, Número de base total es la cantidad de ácido clorhídrico (HCl) en mg necesaria para neutralizar los componentes alcalinos de una muestra de 1 gr. de aceite. Se utiliza en aceites de motor.

(ZDP) dialquilditiofosfatos de zinc, es un aditivo inhibidor de oxidación y corrosión.

OBJETIVOS

- Describir la composición química de los lubricantes y relacionarla con sus propiedades y funciones durante su uso.
- Presentar una descripción general de las pruebas de análisis de lubricantes.
- Examinar los resultados de los análisis de lubricante como parte del plan de mantenimiento de la maquinaria.

INTRODUCCION

Uno de los servicios que se ofrece en la compañía es el análisis de lubricante usado como un servicio post venta para que nuestros clientes puedan poner en práctica un Mantenimiento Proactivo, detectando y conociendo los problemas en sus máquinas y corrigiéndolos antes de que sean serios.

Nuestros clientes realizan un muestreo de sus lubricantes durante su uso en un equipo a un determinado tiempo de servicio y es enviada a nuestro laboratorio certificado en los Estados Unidos para su cuidadoso análisis. Los resultados son entregados por e-mail para que las personas autorizadas puedan tener acceso directo. Es solamente con un análisis de aceite que se puede garantizar un intervalo extendido entre cambios o programar un mantenimiento eficiente.

En este informe se estudiara las propiedades de los lubricantes y explicar la importancia de un lubricante, su composición, su uso y la importancia del análisis químico durante su desempeño.

El fin de un lubricante es la de reducir la fricción entre dos superficies y protegerlas de la herrumbre y la corrosión. Cada aplicación de lubricación requiere de propiedades diferentes para el fin al cual va ha ser destinado por lo que las formulaciones necesitan de aditivos y bases de aceites para realzar cada propiedad fundamental.

Conforme estos lubricantes son usados varias cosas van sucediendo, ciertos aditivos pueden reaccionar o descomponerse. Otros son consumidos durante el desempeño u otros reaccionaran con componentes metálicos en el sistema formando jabones. Contaminantes como el agua o el aire entran en el sistema y forman lodos o superficies abrasivas. El aceite reacciona con el oxigeno del aire originando que este se oxide. El calor causa que los aditivos se descompongan y que las bases de aceite se rompan. De aquí el comienzo de la evaluación del análisis de lubricantes usados.

En un lubricante nuevo se debe tener la certeza de que esta no presente ningún tipo de contaminación y que trabaje para la cual ha sido diseñado, si se observa que durante el trabajo el aceite usado presenta cambios esta es evidencia que existe degradación y/o contaminación, entonces una inspección y monitoreo constante lleva a que existe una relación entre las propiedades fisicoquímicas y el fin de la vida útil del lubricante.

Muchas cosas han cambiado desde los últimos años, pero la necesidad de controlar la fricción y el desgaste aún permanece fija como un imperativo de la ingeniería. Los fluidos lubricantes aún efectúan el pesado trabajo de separar las piezas, tal como lo hicieran en aquel entonces. Con la llegada del nuevo milenio, y el avance de la ciencia de la lubricación y del análisis de aceite, entonces podemos anticipar cambios a una velocidad mayor.

La calidad y el desempeño de los lubricantes serán mejores, pero aún mayores serán los cambios en las tecnologías y prácticas del análisis de aceites.

El análisis de lubricante, se mueve a grandes pasos; el cual ya esta incluyendo análisis de ferrografía, conteo de partículas, etc. Actualmente se ve sólo el inicio, incluyendo varias aplicaciones que están dirigidas al mercado automotriz. Por otra parte, recientes casos de estudio nos cuentan de los ahorros impresionantes derivados del análisis de aceite, que han liberado un gran interés en el sector industrial y tiene un fuerte impulso en el campo del mantenimiento de la industria en general.

Por lo tanto la interpretación de análisis de lubricantes usados envuelve el desarrollo de nuevos productos capaces de proteger maquinarias nuevas tratando de alcanzar el más alto desempeño para las condiciones de trabajos futuros.

RESUMEN

En el presente trabajo tocaremos en el Capitulo 1 una descripción de los aspectos generales de los lubricantes como composición general, tipos de aditivos y bases lubricantes y sus funciones principales.

En el capitulo 2 haremos mención de las principales pruebas de ensayo que involucran principalmente las propiedades fisico-química del lubricante; viscosidad, agua, número total de base o acidez, flash point; así como las técnicas utilizadas en nuestro laboratorio.

En el Capitulo 3 tocaremos las técnicas instrumentales para la determinación de metales de desgaste por Espectroscopia de plasma inducido y análisis de oxidación, hollín y nitración por espectroscopia infrarroja.

Y por ultimo en el Capitulo 4 se resaltaré como el análisis de lubricantes es una de las herramientas importantes para elaborar un plan de mantenimiento y daremos un ejemplo del seguimiento del análisis de lubricante; detectando posibles causas de falla antes de que la misma produzca daños, evitando el perjuicio en un equipo dado. Resaltar que el aporte del análisis dependerá del alcance de los ensayos y mencionar algunas técnicas el cual el cliente puede complementar toda la información necesaria para hacer un diagnostico de estado de su maquinaria.

CAPITULO 1

ASPECTOS GENERALES DE LOS LUBRICANTES

1.1 DESARROLLO DE LOS LUBRICANTES (1)

El empleo de sustancias lubricantes que reduzcan la fricción entre elementos móviles es una técnica aplicada por el hombre desde hace milenios, han sido hallados en Oriente Medio ruedas de carruajes Mesopotámicos datadas del año 4.000 a. C. conteniendo un primitivo cojinete con trazas de arena bituminosa adherida [1]. También existen grabados egipcios datados del año 2.400 a. C. en Saqqara (Egipto) donde representan el vertido de lubricantes líquidos para facilitar el arrastre de cargas sobre patines de madera. Estos arcaicos lubricantes podrían ser agua, aceites vegetales y animales, leche, o incluso sangre de animales.

Las civilizaciones Griega y Romana desarrollaron numerosos mecanismos que buscaban la reducción de la fricción entre objetos, como los trabajos realizados por Hero donde destaca el diseño de compuertas sobre cojinetes pivotantes para facilitar su apertura; además, se han hallado en los restos de barcos romanos rescatados del Lago Nemi (Italia) plataformas giratorias apoyadas sobre esferas de bronce para facilitar su giro y que corresponderían a primitivos rodamientos de bolas.

A lo largo de la Edad Media se realizaron avances en maquinaria agrícola como norias o molinos de viento, con numerosos mecanismos que necesariamente deberían ser lubricados, el mejor ejemplo del grado de evolución técnica alcanzado en dicha época es el reloj de la Catedral de Salisbury, datado del año 1386, donde todo el mecanismo de engranajes está realizado en hierro forjado, sin utilizar piezas de madera, empleándose grasa animal como lubricante. Durante el Renacimiento destacó principalmente la figura de Leonardo da Vinci el cual realizó numerosos estudios sobre las leyes de fricción y el diseño de diferentes tipos de cojinetes y rodamientos. En el siglo XVII Newton planteó y enunció las leyes fundamentales por las cuales se rigen los fenómenos de lubricación, descubriendo en 1687 el principio de la resistencia viscosa de los fluidos. Fue a finales del siglo XVIII cuando Coulomb demostró empíricamente las leyes de Da Vinci y estableció la distinción entre fricción estática y fricción dinámica.

Uno de los grandes eventos que marcó el uso masivo de lubricantes fue la Revolución Industrial, que comenzó en Inglaterra en 1760 y que a lo largo de unos ochenta años desencadenó un desarrollo a gran escala de la maquinaria industrial, acompañada de la invención de la máquina de vapor por Watt (1769) y el desarrollo del ferrocarril. En esta época también se desarrollaron las grasas, inicialmente formadas por la combinación de hidróxido sódico con aceites de origen animal; posteriormente se empleó cal en su fabricación, además de añadirse lubricantes sólidos para mejorar sus propiedades antifricción.

El segundo gran hito que supuso un desarrollo exponencial en la aplicación y uso de lubricantes fue el descubrimiento del petróleo, a mitad del siglo XIX, empleado inicialmente como combustible y posteriormente como fuente de diferentes compuestos obtenidos de su destilación, dentro de este grupo se incluyen los aceites lubricantes minerales. En 1857 aparecieron los primeros equipos trabajando con dispositivos hidráulicos, área donde también ha sido importante el empleo de fluidos lubricantes. La invención del motor de encendido provocado por Otto en 1872 y del motor de encendido por compresión por Diesel en 1892, el primer vuelo de los Wright en 1903 y el comienzo de la producción en serie de vehículos por Ford en 1909 supusieron el desarrollo del transporte tanto de personas como de mercancías y en consecuencia, el empleo mayoritario de derivados del petróleo como fuente de energía y como fluidos lubricantes. En 1884 Parsons construyó la primera turbina de vapor, equipos que también requerían el empleo de lubricantes líquidos. A partir de 1900 se obtuvieron lubricantes de una mayor calidad gracias al empleo de técnicas de destilación a baja presión que evitaban el craqueo de las cadenas de hidrocarburos pesados durante el proceso.

A lo largo de la primera mitad del siglo XX, la Primera Guerra Mundial (1914-1918) y especialmente la Segunda Guerra Mundial (1939-1945) supuso un gran desarrollo tecnológico en carros de combate, navíos y aeronaves; equipos sometidos a condiciones de trabajo extremas y que requerían lubricantes con propiedades mejoradas, por ello fue durante el segundo tercio del siglo XX cuando se introdujo el empleo de aditivos para mejorar las prestaciones de los lubricantes minerales. También en este periodo se crearon los primeros aceites

lubricantes sintéticos, con una mayor resistencia a la oxidación y una menor viscosidad a bajas temperaturas que los procedentes de la destilación del petróleo. El análisis de lubricantes como herramienta de mantenimiento es una técnica empleada desde mediados del siglo XX, originalmente centrada en el mantenimiento de flotas de transporte aéreo y vehículos de tracción ferroviaria, para posteriormente implantarse en otros mecanismos lubricados como transmisiones, reductores, turbinas de gas. Posteriormente, el empleo de aceite en otras aplicaciones industriales como los aceites dieléctricos de transformadores dio paso a la realización de análisis específicos para determinar el funcionamiento del sistema. Inicialmente los parámetros estimados en lubricantes usados eran básicamente la viscosidad, presencia de agua y la estimación de la reserva alcalina; la medida de metales de contaminación y desgaste se reducía a cuantificar los metales básicos (hierro, aluminio, cobre, plomo, estaño y silicio) empleando como técnica de análisis la espectrometría de absorción atómica. En la actualidad, además de estos parámetros, se han introducido modernos equipos como cromatógrafos para la medida de combustible en el aceite, espectrómetros infrarrojos que son capaces de determinar el deterioro químico del aceite o la presencia de trazas de contaminantes orgánicos. La cuantificación de partículas de contaminación se realiza mediante contadores láser y la medida de los metales se ha ampliado (dependiendo del tipo la composición del lubricante) el número de elementos donde, además del desgaste y contaminación, se evalúa el contenido de aditivos organometálicos del lubricante.

1.2 BASES LUBRICANTES ⁽¹⁾

La composición de un lubricante para obtener sus principales funciones básicas, como el control de la fricción, temperatura, desgaste y corrosión, es una tarea compleja que involucra un cuidadoso balance tanto de la base lubricante como de los aditivos los lubricantes proporcionan. Las bases lubricantes son producidas mediante tratamientos de fracciones (destilados) de petróleo obtenidas de la destilación al vacío de crudos seleccionados. En el caso de las bases lubricantes parafínicas estos tratamientos incluyen extracción con fenol y desparafinado con

solventes e hidrotratamiento. Para las bases lubricantes nafténicas, incluye hidrotratamiento. Estos productos presentan características muy apropiadas para la fabricación de aceites lubricantes de óptima calidad.

Las bases lubricantes, es la materia prima para la producción de los aceites lubricantes, determinan la mayor parte de las características del aceite, tales como: Viscosidad, Resistencia a la oxidación, Punto de fluidez, etc. La principal aplicación de las bases lubricantes es la manufactura de aceites lubricantes tanto para uso en automotores (aceite tipo carter o motor) como para usos en la industria.

Las bases lubricantes pueden ser:

- Minerales: Derivados del petróleo
- Sintéticas: Químicas.

Entonces dependiendo del tipo de base lubricante utilizado para la composición de los lubricantes estos últimos se clasifican:

- De base mineral: LUBRICANTE MINERAL
- De base sintética: LUBRICANTE SINTETICO

1.2.1 Las Bases Minerales

La Base mineral, se llaman así porque es obtenida directamente de la destilación del petróleo más unos aditivos que le confieren unas propiedades que mejoran sus prestaciones. Es el componente mayoritario de los lubricantes, por lo que su calidad tiene gran influencia en la del producto final.

Dado que, en la mayoría de los casos, se trata de compuestos de hidrocarburos en forma de cadena o de anillo, saturados y no saturados, la clasificación de la base mineral es:

- Las parafinas una proporción principal de base parafínica superior al 75%.
- Los naftenos una proporción principal de base nafténica superior al 75%.

- Los aromáticos una proporción principal de aromáticos superior al 50%.

Obtención de la Base Mineral:

- Destilación a presión atmosférica: Se separa del petróleo todas aquellas fracciones de baja volatilidad, que constituyen los combustibles conocidos como nafta, queroseno y gas oil.
- Destilación al vacío: Se generan distintas fracciones de destilación conocidas como "cortes" de características diferentes.
- Refinación con furfural: La refinación con furfural constituye la primera etapa del proceso y tiene por objeto el extraer mediante este solvente los hidrocarburos aromáticos que no poseen propiedades lubricantes.
- Desparafinado: Este proceso elimina los componentes parafínicos para que los lubricantes sean líquidos a temperaturas bajas (hasta aproximadamente -10 °C). Esto se realiza mediante la extracción con una mezcla de solventes, enfriamiento y filtración de las parafinas cristalizadas.

1.2.2 Las Bases Sintéticas

Son aquellos obtenidos únicamente por síntesis química, ya que no existen en la naturaleza. Una de las grandes diferencias de las bases sintéticas frente a los minerales es que presentan una estructura molecular definida y conocida, así como propiedades predecibles (Tabla 1.1)

TABLA 1.1 RESUMEN DE LAS APLICACIONES DE LAS BASES SINTÉTICAS

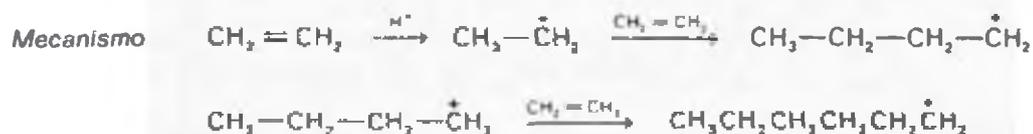
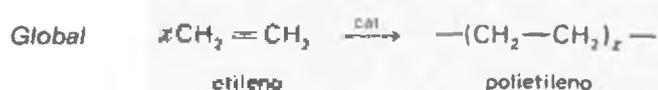
Tipos	Aplicación Principal
Oligomeros de olefina (PAOs)	Automotriz e Industrial
Ésteres orgánicos	Aviación y Automotriz
Ésteres fosfóricos	Industrial

Los productos que hasta hoy se conocen como Bases Sintéticas puede ser ubicado entre alguna de las siguientes familias Esteres y Olefinas citadas a continuación:

- a. PAO: "Poly Alpha Olefines", son el resultado de una química del etileno que consiste en la reacción de polimerización de compuestos olefínicos.

Son conocidos como Hidrocarburos de síntesis, por ser "construidos" artificialmente con productos procedentes del crudo petrolífero. Se aplican en lubricantes de uso frigorífico por su propiedad de continuar fluidos a muy baja temperatura. Si comparamos éste con un aceite mineral tiene un mayor índice de viscosidad y una mejor resistencia a la oxidación.

La reacción de Polimerización se inicia con trazas de un catión, radical o anión y prosigue por auto adición:



Terminación:



O

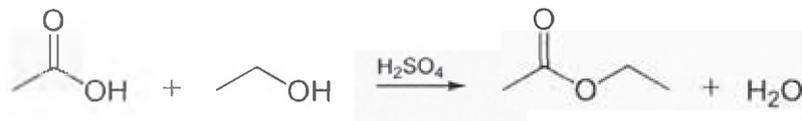


b. Esteres orgánicos: Se obtienen también por síntesis, es decir, de forma artificial, pero sin la participación de productos petrolíferos. Al contrario de las bases anteriormente mencionadas, los Esteres son producto de la reacción de esterificación entre productos de origen vegetal, tales como alcoholes y ácidos grasos de origen vegetal. Los ésteres, tienen propiedades sobresalientes, tales como alta untuosidad, que es la capacidad de adherirse formando una capa limite continua sobre metales de Fe y Al. Elimina el tiempo de formación de película, reduciendo el desgaste producido en ese momento.

Posee propiedades "autolimpiantes", ya que es capaz de evitar la formación de depósitos adheridos en las paredes internas del motor.

Poseen también excelente resistencia a altas temperaturas y altísima Biodegradabilidad, por lo tanto, no rompe el equilibrio ecológico ya que son absorbido por las colonias bacterias sin causarles daño. Su grado de degradación biológica en estado puro y nuevo es cercano a 100%. Son usados en aceites para compresora, en aceites hidráulicos y en aceites de transmisión.

La reacción de esterificación general se da de la siguiente forma:



c. Ésteres fosfóricos: son producto de la reacción de óxidos fosfóricos y alcoholes orgánicos. Su alto costo hace que su uso quede restringido a los fluidos hidráulicos resistentes al fuego en aplicaciones muy específicas. Tienen un muy buen poder lubricante y antidesgaste.

Las propiedades de las bases se resumen en la Tabla 1.2 donde se detalla el comportamiento de las propiedades básicas y las diferencias entre las bases:

TABLA 1.2 COMPARACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE LAS BASES.

Base	Mineral	P.A.O.	Éster
<i>Propiedades</i>			
Viscosidad	Monogrado	Multigrado	Multigrado
Índice de viscosidad	Bajo 100	Bueno 120-150	Muy Bueno 130-160
Punto de congelación	Débil -10/-15	Excelente -40/-60	Excelente -40/-60
Resistencia a la oxidación	Buena	Muy buena	Excelente
Volatilidad	Media	Excelente	Excelente
Untuosidad	No	No	Sí
Biodegradabilidad	No	No	Sí

1.2.3 Diferencia entre las Bases Lubricantes

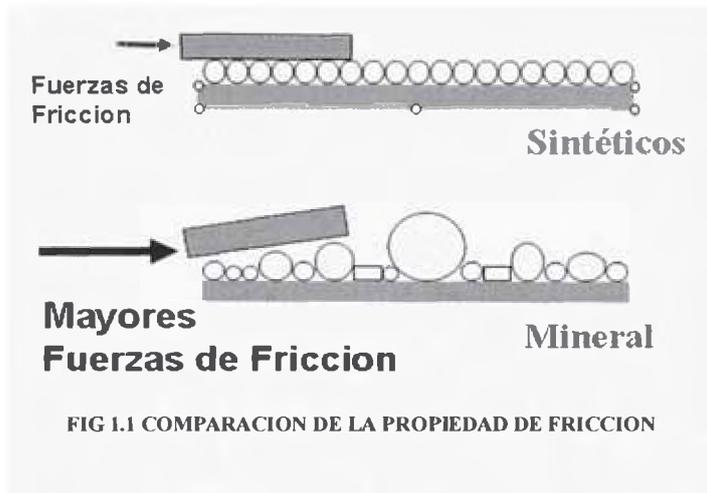
Las Bases Lubricantes producidos a partir del petróleo, carecen de una estructura molecular uniforme y varían dependiendo de la calidad y la procedencia del crudo.

Las bases sintéticas, no varían, lo que mejora su habilidad para desempeñarse en un amplio rango de temperaturas. Adicionalmente a su tamaño y estructura uniforme, los fluidos sintéticos, tienen también idénticas uniones moleculares muy fuertes y una estructura saturada.

Debido a que la síntesis es hecha de un gas, los sólidos como las ceras, no son contenidas en los productos finales, como sucede en los procedimientos para elaborar básicos tradicionales. Además, los sintéticos tienen un alto índice de viscosidad natural, que hace que el aceite se adelgace menos con las altas temperaturas y que se engruese menos en las bajas temperaturas.

A continuación mencionaremos las más importantes diferencias:

- a. El tamaño y forma idéntica en los sintéticos, proporcionan un mayor coeficiente de tracción y menor fricción interna entre las moléculas bajo carga. Como resultado, hay menor pérdida de energía debido a la fricción como resultado ahorros de energía.



b. La estructura de los sintéticos, les permite resistir substancialmente el ataque del oxígeno en la presencia del calor. La resistencia a la oxidación, causa menor formación de depósitos y barniz.

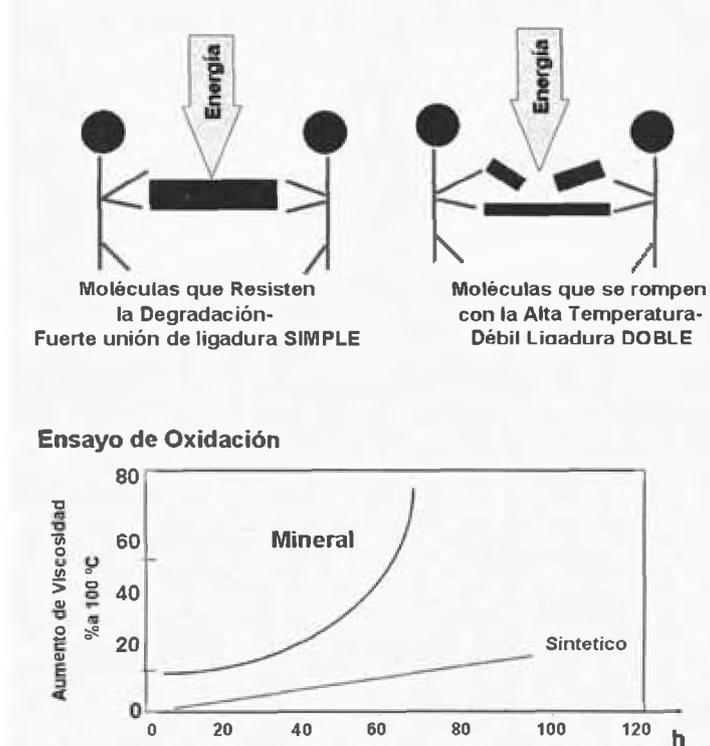


FIG 1.2 MAYOR LIMPIEZA Y MAS LARGA VIDA. ESTABILIDAD A LA OXIDACION

c. Los sintéticos tienen una mayor resistencia de película más protección y gran estabilidad térmica bajo una gran variedad de temperaturas de operación. Debido al bajo punto de fluidez cuando un lubricante se enfría, las ceras comienzan a separarse como cristales que se unen. Estos cristales forman una estructura rígida que atrapa al lubricante en pequeños espacios en la estructura.

Cuando la estructura de cristales de cera es suficientemente completa, el lubricante ya no fluye.

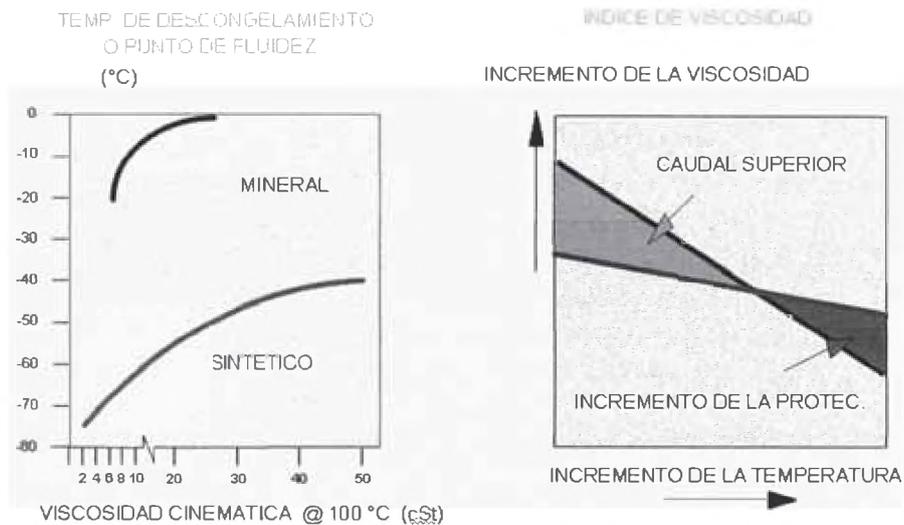


FIG 1.3 COMPARACION DE LA FLUIDEZ E INDICE DE LA VISCOSIDAD

Aplicaciones típicas de la industria para los sintéticos incluyen ambientes de trabajo muy calientes, o sucios, altas cargas y bajas velocidades o exposición a climas muy fríos. Deberán evitarse aplicaciones en las que los sistemas sean especialmente sucios y que requieren un cambio frecuente de aceites para mantener un aceptable nivel de limpieza ISO, o cuando las fugas en los sistemas no pueden ser fácil o económicamente eliminadas.

La decisión del uso de un Lubricante según el tipo de base en su composición, mineral o sintético, dependerá de la aplicación y del sistema en la cual se va a desempeñarse teniendo en cuenta que aunque un sintético presenta en conjunto un mejor desempeño el costo será alrededor de 5 veces más que la de un mineral

Las propiedades especiales de los aceites sintéticos, justifican el costo adicional cuando los lubricantes minerales no pueden proporcionar el adecuado desempeño, por lo que justificar su uso se basará en el costo del lubricante y la extensión de su vida útil.

1.3 ADITIVOS (1)

Los aditivos son compuestos químicos que imparten nuevas propiedades o mejoran las existentes del lubricante. Algunos tipos de aditivos se muestran en la Tabla 1.3.

TABLA 1.3 TIPOS DE ADITIVOS PARA LUBRICANTE

Detergentes (Dispersantes Metálicos)	Salicilatos, Sulfonatos, Fenatos, Sulfofenatos
Dispersantes libres de cenizas	Cadenas largas de alquencil succinamidas N-sustituidas Esteres y poliésteres de alto peso molecular Sales de amonio de ácidos orgánicos de alto peso molecular Bases de Mannich derivadas de fenoles alquilados de alto peso molecular. *Copolímeros de derivados de ácidos acrílicos o metacrílicos que contienen grupos polares, tales como aminas, amidas, iminas, imidas, hidroxilo, eter, etc. *Copolímeros de etileno - propileno que contienen grupos polares como los ya indicados.
Inhibidores de oxidación y corrosión de rodamientos	Fosfitos orgánicos, Ditiocarbamatos metálicos Olefinas sulfuradas, Ditiolfosfatos de Zinc
Antioxidantes	Compuestos fenólicos Compuestos aromáticos nitrogenado, Terpenos fosfosulfurados
Modificadores de Viscosidad	Polimetacrilatos Copolímeros de etileno - propileno (OCP)
Modificadores de Viscosidad	Copolímeros de estireno - dienos Copolímeros de estireno - éster
Aditivos antidesgaste	Fosfitos orgánicos, Olefinas sulfuradas, Ditiolfosfatos de Zinc Compuestos alcalinos como neutralizadores de ácidos
Depresores del punto de escurrimiento	Naftalenos alquilados con ceras, Polimetacrilatos Fenoles alquilados con ceras Copolímeros de ésteres de acetato de vinilo/ácido fumárico Copolímeros de acetato de vinilo/éter vinílico Copolímeros de estireno - éster

*También son modificadores de viscosidad

1.3.1 Aditivos Detergentes

Los materiales de este tipo son generalmente moléculas que tienen una larga "cola" hidrocarbonada y un extremo polar. La sección de la "cola" (un grupo oleofílico), sirve como solubilizante en el fluido de base, mientras que el grupo polar es atraído por los contaminantes en el lubricante.

Aunque estos compuestos se llaman comúnmente detergentes, su función es la de dispersar la materia particulada, antes que la limpieza de la suciedad. Por lo tanto, es más apropiado categorizarlos como dispersantes. La estructura molecular de algunos dispersantes metálicos más representativos se discuten a continuación.

a. Sulfonatos

Los sulfonatos son los productos de neutralización de un ácido sulfónico con una base metálica. La reacción se puede ilustrar como:



donde MO = óxido de metal divalente y MOH = hidróxido de metal divalente. R representa un radical orgánico que actúa como un grupo soluble en el lubricante.

El peso molecular de un hidrocarburo debe estar en el orden de 350 o más, y la presencia de un radical orgánico en la molécula se considera necesario para la solubilidad del sulfonato en el aceite. Los sulfonatos comercialmente disponibles son de dos tipos: Sulfonatos de petróleo y sintéticos. Sulfonatos de petróleo (o naturales) son sales metálicas de ácidos sulfónicos que fueron primariamente subproductos del tratamiento de fracciones de petróleo con ácido sulfúrico, en la fabricación de lubricantes blancos. Actualmente, con la gran demanda de lubricantes detersivos, los sulfonatos han dejado de ser un subproducto para pasar a ser el producto principal. La estructura de la porción orgánica de los sulfonatos de petróleo no son completamente conocidas. Dependiendo de la fuente del petróleo crudo, la estructura puede tener proporciones variables de grupos alifáticos, nafténicos y aromáticos.

Sulfonatos sintéticos son sales metálicas de ácidos producidas por la sulfonación de aromáticos alquilados por reacción con trióxido de azufre. En muchos casos, los sulfonatos sintéticos fueron derivados el benceno con sustituyentes alquílicos largos, cuya estructura se muestra más abajo, donde R y R' son radicales alifáticos con un número de carbonos combinado mayor de 20.

Sulfonato sintético

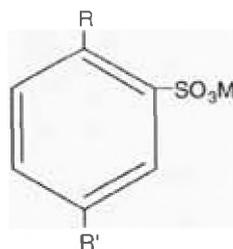


FIG 1.4 ESTRUCTURA DE LOS SULFONATOS SINTÉTICOS

La mayoría de los cationes metálicos de los detergentes en base a sulfonatos son calcio, magnesio y sodio. Los sulfonatos alcalino térreos se pueden preparar por reacción directa del ácido sulfónico con el óxido metálico o hidróxido, o haciendo reaccionar el sulfonato de sodio con el cloruro del metal. Los sulfonatos solubles en aceite que contienen una cantidad de metal en exceso por sobre la estequiométrica se llaman sulfonatos básicos. Entre las ventajas de los sulfonatos básicos está una gran habilidad para neutralizar sustancias ácidas, además de servir como dispersante de los contaminantes.

b. Salicilatos

Se preparan generalmente a partir de alquil-fenoles por una reacción química conocida como reacción de Kolbe.

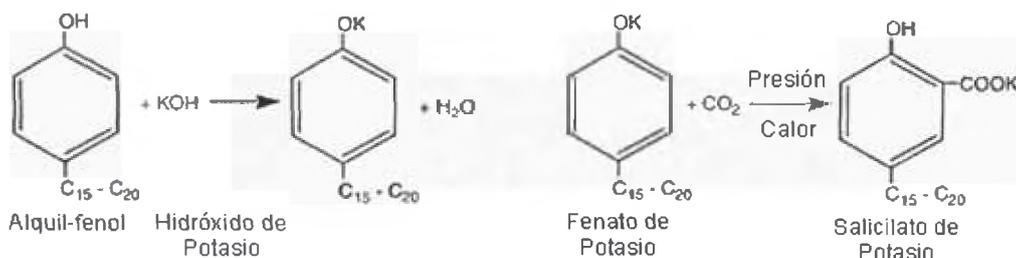


FIG 1.5 SALICILATOS. REACCION DE KOLBE

El salicilato de potasio puede hacerse reaccionar con cloruro de calcio o de magnesio. La sal resultante sirve para formular detergentes altamente básicos que han probado ser efectivos en lubricantes para motores diesel.

c. Fenatos y sales de Fenoles Sulfurados

Una amplia clase de fenatos metálicos incluyen las sales de alquil fenoles, sulfuros de alquil fenoles y aldehídos de alquil fenoles. La solubilidad en aceite se logra mediante alquilación del fenol con olefinas que generalmente contienen siete o más átomos de carbono.



FIG 1.6 FENATOS

El azufre se incorpora en los fenatos por reacción del alquil fenol con cloruro de azufre o azufre elemental. La introducción del azufre y la presencia de un puente metileno baja la corrosividad de los productos hacia los materiales de los cojinetes y mejora sus características antioxidantes.

Los fenatos de calcio son los más usados normalmente. Se fabrican por reacción de los fenoles sustituidos con los óxidos o hidróxidos de los metales. Los fenatos básicos se pueden producir usando un exceso de la base metálica por sobre la cantidad teórica requerida para formar un fenato neutro. Los fenatos básicos tienen un gran poder neutralizante de los ácidos por unidad de peso. Tales productos tienen de dos a tres veces la cantidad de metal requerido para fenatos neutros.

En las estructuras de los varios fenatos mostrados M = metal divalente y R = grupo alquílico.

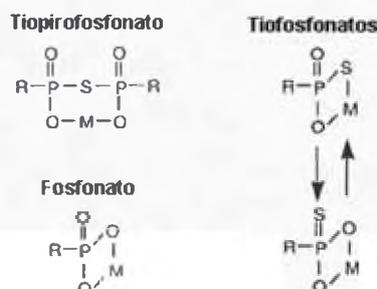


FIG 1.7 METAL FENATOS

d. Tiofosfonatos

Los productos comerciales de este tipo son generalmente derivados de componentes ácidos producidos por la reacción entre polibuteno (en el rango de peso molecular de 500 a 1000), y pentasulfuro de fósforo. Un estudio de la estructura de estos compuestos indica que las sales orgánicas presentes son principalmente tiopirofosfonatos, acompañados en algunos casos por 10 a 25 moles por ciento de tiofosfonatos y fosfonatos. También pueden ser preparados fosfonatos y tiofosfonatos solubles en aceite que contienen metal en exceso por sobre la cantidad estequiométrica, sin embargo su uso ha ido decayendo.

1.3.2 Aditivos Dispersantes

Los dispersantes son aditivos que se le añaden a la base lubricante para que los productos sólidos en la fase líquida por ejemplo, barnices y lacas se enlacen mediante interacción polar-polar (puede envolver puente de hidrógeno) con las moléculas de los dispersantes evitándose la aglomeración de estos productos de oxidación no deseados, es decir, los mantenga dispersos en el lubricante.

Un gran desarrollo en el campo de los aditivos fue el descubrimiento de los dispersantes sin cenizas. Estos materiales se pueden categorizar en dos grandes tipos: dispersantes poliméricos de alto peso molecular usados para formular aceites multigrado y aditivos de bajo peso molecular que se usan cuando no es necesaria una modificación de la viscosidad. Estos aditivos son mucho más efectivos que los tipos metálicos para controlar los depósitos de barros y barnices que resultan de una operación intermitente a baja temperatura de motores de gasolina.

Los compuestos útiles para este propósito se caracterizan por un grupo polar ligado a una cadena hidrocarbonada de un relativo alto peso molecular. El grupo polar generalmente contiene uno o más de los siguientes elementos: nitrógeno, oxígeno y fósforo. Las cadenas solubilizantes son generalmente de un peso

molecular mayor que las utilizadas en los detergentes; sin embargo en algunos casos son bastante similares.

No se harán intentos por describir todos los materiales que caen dentro de esta categoría. La discusión se limitará a algunos de los productos comerciales más ampliamente usados.

a. Alquenil succinimidias de cadena larga N-Sustituidas

La mayoría de los productos usados son de este tipo o relacionados que corresponden a la siguiente fórmula general:

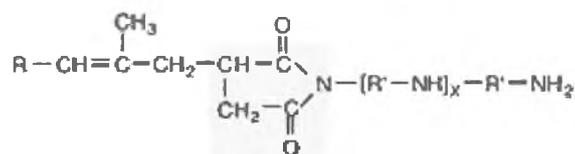


FIG 1.8 ESTRUCTURA DE LAS SUCCINAMIDAS

El intermediario ácido alquilsuccinico se obtiene por condensación de una olefina polimerizada, generalmente un poliisobutileno con un peso molecular en el rango de 800 a 1200, con anhídrido maleico. La parte básica del aditivo usualmente proviene de N-amino alquilpoliaminas, especialmente las polialquilenaminas tales como trietilentetramina, tetraetilen pentamina, etc.

b. Esteres de Alto Peso Molecular

Los materiales de interés comercial en esta área incluyen productos formados por la esterificación de olefinas sustituidas de ácidos succinicos con alcoholes alifáticos. La olefina sustituyente en los ácidos tiene al menos 50 átomos de carbono alifáticos y un peso molecular entre 700 y 5000. Un ejemplo de tales materiales es el producto de reacción del etilenglicol con un anhídrido succínico sustituido:

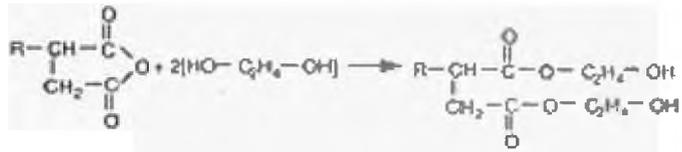


FIG 1.9 ESTRUCTURA DE LAS SUCCINATOS

En esta reacción se pueden emplear polialcoholes tales como glicerol, pentaeritritol y sorbitol.

c. Bases de Mannich a partir de Fenoles Alquilados de Alto Peso Molecular

Se forman por la condensación de un fenol alquil - sustituido de alto peso molecular, una alquilenpoliamina, y un aldehído tal como formaldehído. Una descripción de la reacción de polipropilenfenol, tetraetilenpentamina y formaldehído es:

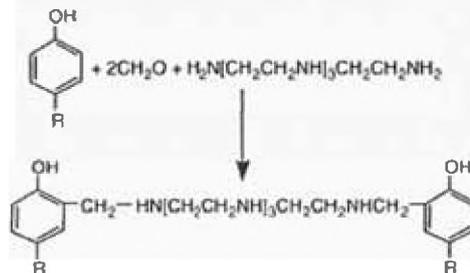
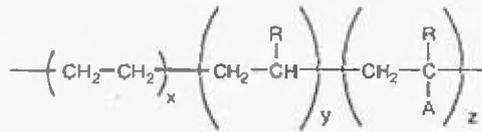


FIG 1.10 BASE DE MANNICH

1.3.3 Dispersantes Poliméricos

Estos dispersantes sin cenizas pueden servir para la función dual de dispersante y modificador de viscosidad. Tienen dos características estructurales diferentes, una similar a los materiales empleados como modificadores de viscosidad (polímeros orgánicos) y a los compuestos polares (que imparten propiedades dispersivas) Los modificadores de viscosidad se discutirán en una sección separada. La fórmula general para los dispersantes poliméricos podría ser:



DONDE X,Y,Z SON NÚMEROS ENTEROS DEPENDIENDO DEL TAMAÑO DE LA CADENA DEL POLIMERO

FIG 1.11 DISPERSANTES POLIMÉRICOS

donde la porción hidrocarbonada es un grupo oleofílico, A = grupo polar, y R = grupo alquilo C1-6 , grupo alquenilo C4-6 ,o alquilo. Alguna de las muchas posibilidades de grupos polares son:

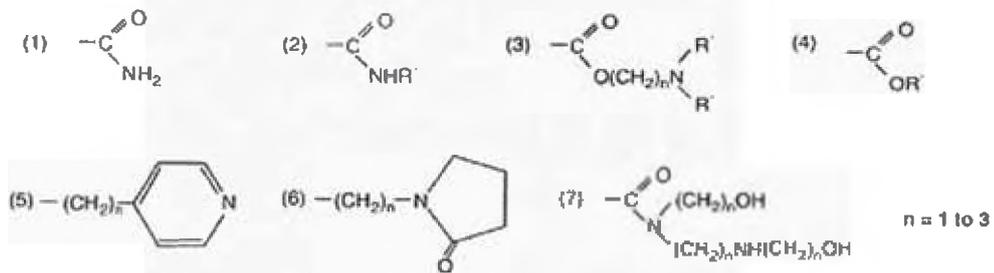


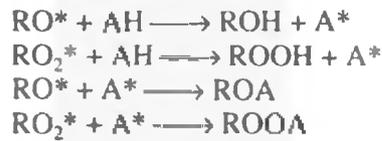
FIG 1.12 GRUPOS POLARES

1.3.4 Inhibidores de Oxidación y Corrosión

La función de un inhibidor de oxidación es prevenir el deterioro del lubricante, asociado con el ataque del oxígeno. Estos inhibidores (lo vamos a representar como AH) destruyen los radicales libres (rompedores de cadena) iniciando la reacción en cadena de auto oxidación,



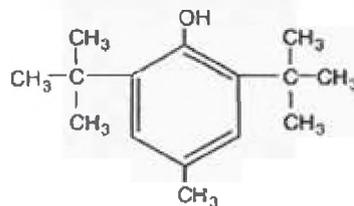
o interactúan con los peróxidos involucrados en el mecanismo de oxidación, cediendo hidrogeno o capturando electrones.



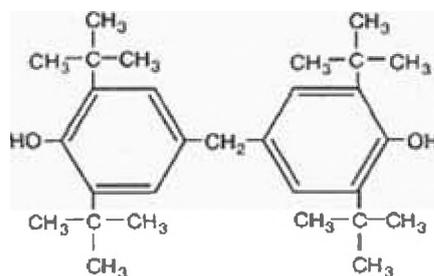
Entre los antioxidantes más ampliamente usados están los de tipo fenólico y los ditiófosfatos de zinc. A los primeros se los considera como rompedores de cadena, mientras que los últimos se piensa que son destructores de peróxidos.

La corrosión de los metales de los cojinetes se considera generalmente que se debe principalmente a la reacción de los ácidos con los óxidos de los metales de los cojinetes. Durante la operación del motor, estos ácidos se originan por productos de la combustión incompleta del combustible, o por la oxidación del lubricante. Los inhibidores de oxidación pueden reducir esta tendencia significativamente.

Los detergentes pueden reducir la corrosión de los cojinetes neutralizando los ácidos corrosivos. Otros inhibidores tales como el ditiófosfato de zinc y las olefinas fosfosulfuradas no sólo inhiben la oxidación sino que forman una capa protectora sobre la superficie de los cojinetes, haciéndoles impenetrables al ataque de los ácidos.



2,6 -di-terbutil para cresol



4-4' Metilenbis (2,6 - di-terbutilfenol)

FIG 1.13 INHIBIDORES FENOLICOS

a. Inhibidores Fenólicos (Rompedores de Cadena)

La eficiencia inhibidora del fenol se incrementa marcadamente por la sustitución de grupos alquílicos en las posiciones orto y para, especialmente cuando los sustituyentes orto son grupos voluminosos tales como Terbutil, y el sustituyente para es un grupo alquílico primario. Una gran variedad de estos fenoles se producen comercialmente para ser empleados como inhibidores en aceites para transformadores, turbinas y motores.

La estructura del 2,6-di-terbutilfenol es más efectiva en aplicaciones para alta temperatura debido a sus características de baja volatilidad comparada con las otras moléculas.

b. Ditifosfatos de Zinc (Destruccioneros de Peróxidos)

Estos materiales son de una gran importancia comercial en los lubricantes para motores, en los cuales no sólo actúan como antioxidantes sino que también lo hacen como protectores de corrosión y antidesgaste de los cojinetes. Se fabrican de la siguiente manera:

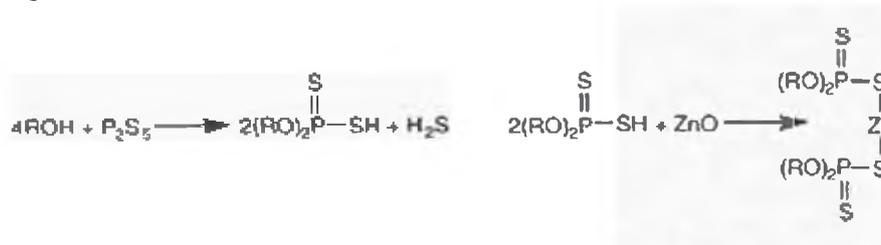


FIG 1.14 DESTROYEROS DE PERÓXIDOS

donde R = alquil o aril. Ambos derivados alquílicos o arílicos se emplean comercialmente. Los derivados alquílicos son generalmente más efectivos como aditivos antidesgaste. Los derivados arílicos tienen un alto grado de estabilidad térmica.

Las características antidesgaste y de estabilidad térmica de los compuestos alquílicos se pueden variar utilizando diferentes alcoholes, esto es: primarios vs. secundarios y de alto vs. bajo peso molecular. Los principales grupos alquilo son

propilo, butilo, hexilo, octilo, y mezclas de éstos. Los efectos de un radical alquilo en la temperatura de descomposición térmica de los dialquilditiofosfatos de zinc (ZDP), se muestra en la siguiente tabla:

TABLA 1.4 EFECTO DEL RADICAL ALQUILO SOBRE LA DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE ZDP

Radical Alquilo	Temperatura de Descomposición (°C)
Isopropilo	196
4-Metilo 2-pentilo	197
N-Amilo	212
N-Octilo	>251

La estabilidad se incrementa con la longitud de la cadena alquilada y baja por los grupos alquílicos secundarios con el mismo número de átomos de carbono. Se debe notar, sin embargo, que las características de comportamiento general de los ZPD no se relacionan con la temperatura de descomposición.

1.3.5 Aditivos Antidesgaste

El desgaste es el daño de la superficie por remoción de material de una o ambas superficies sólidas en movimiento relativo. Es un proceso en el cual las capas superficiales de un sólido se rompen o se desprenden de la superficie. Al igual que la fricción, el desgaste no es solamente una propiedad del material, es una respuesta integral del sistema. Los análisis de los sistemas han demostrado que 75% de las fallas mecánicas se deben al desgaste de las superficies en rozamiento. Entre los principales factores causantes de desgaste son el contacto metal - metal, presencia de abrasivos, y ataque de ácidos corrosivos.

El contacto metal - metal puede ser prevenido adicionando compuestos formadores de capas que protejan la superficie, bien por absorción física o por reacción química. Los ditiofosfatos de zinc se usan ampliamente para este propósito y son particularmente efectivos para reducir el desgaste en los árboles de levas. Otros aditivos contienen fósforo, azufre, o combinaciones de estos elementos.

Los ditiofosfatos de zinc como el Dialquil ditiofosfato de zinc, es una sal organometálica, compuesta de zinc, azufre y fósforo. Forma una capa de sulfato de hierro en la superficie de las piezas, donde el azufre puede actuar para atraer el zinc, dejando tres capas suaves para evitar contacto acero-acero.

El desgaste por abrasión se puede prevenir por la remoción de las partículas por filtración del aire que entra al motor, y del aceite.

El desgaste por corrosión resulta principalmente de los compuestos ácidos formados por la combustión. Este tipo de desgaste se puede prevenir usando aditivos alcalinos tales como fenatos básicos y sulfonatos.

1.3.6 Modificadores de Viscosidad

Los modificadores de viscosidad, o mejoradores del índice de viscosidad, como fueron conocidos en principio, comprenden una clase de materiales que mejoran las características de viscosidad/temperatura del lubricante. Esta modificación de las propiedades reológicas resultan en un incremento de la viscosidad a todas las temperaturas. El incremento en la viscosidad es más pronunciado a altas temperaturas, lo cual mejora sensiblemente el índice de viscosidad del lubricante. Esto se manifiesta por un decrecimiento en la pendiente de la curva viscosidad/temperatura graficada en un papel logarítmico ASTM.

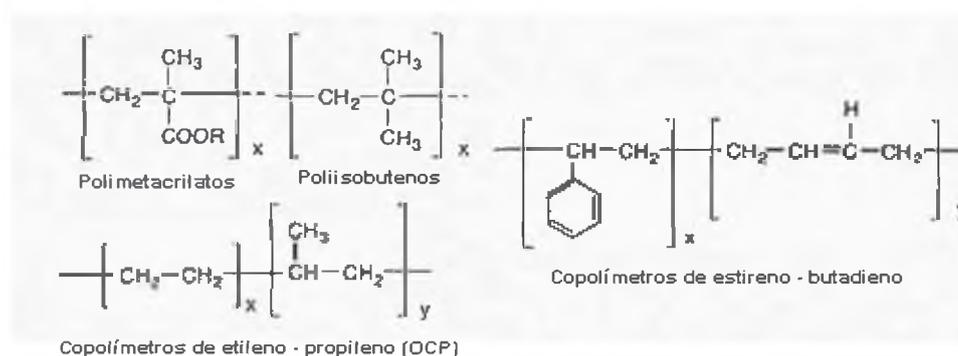


FIG 1.15 MODIFICADORES DE VISCOSIDAD

Los modificadores de viscosidad son generalmente polímeros orgánicos solubles en aceite con pesos moleculares en el rango de 10.000 a 1.000.000. La molécula

del polímero en solución es "hinchada" por el lubricante, y el volumen de la molécula así "hinchada" determina el grado al cual el polímero incrementa la viscosidad. Cuanto más alta la temperatura, más grande es el volumen y más grande el efecto "espesante" del polímero.

Además de la mejora en la viscosidad, del comportamiento de estos polímeros también depende la estabilidad de la resistencia al corte y la estabilidad química y térmica. La estabilidad al corte disminuye con el aumento del peso molecular. La pérdida debida al corte se refleja en una pérdida de la viscosidad del lubricante. Por otra parte, el "poder espesante" del modificador de viscosidad se incrementa con un incremento en el peso molecular, para un dado tipo de polímero. Se debe establecer un balance que tenga en cuenta la estabilidad al corte y las necesidades de viscosidad, al igual que la estabilidad térmica y a la oxidación durante las condiciones actuales de operación de la máquina.

1.3.7 Depresores del Punto de Fluencia

Los depresores del punto de fluencia previenen la congelación del aceite a bajas temperaturas. Este fenómeno se asocia con la cristalización de las ceras de parafina que están presentes en las fracciones de aceite mineral. Para lograr bajos puntos de fluencia, las refinerías eliminan los constituyentes que contienen ceras, los cuales solidifican a temperaturas relativamente altas, mediante un proceso conocido como "descerado". El descerado completo podría reducir el rendimiento del aceite a un nivel no económico. Por lo tanto el proceso de descerado se suplementa usando aditivos que bajan el punto de fluencia del aceite

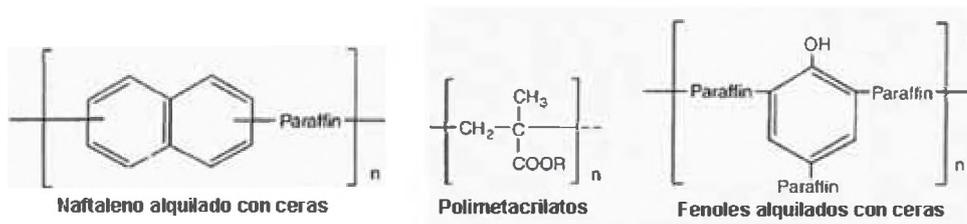


FIG 1.16 DEPRESORES DEL PUNTO DE FLUENCIA

Los depresores del punto de fluencia no previenen que las ceras cristalicen en el lubricante. Más bien se absorben en los cristales y reducen así la cantidad de aceite ocluido en el mismo. Al reducir el volumen del cristal permiten el flujo del lubricante.

1.3.8 Aditivos varios

Esta categoría incluye compuestos antioxidantes e inhibidores de espuma. Los productos químicos empleados como antioxidantes incluyen sulfonatos, imidazolinas sustituidas, aminas, etc. Una considerable cantidad de información de estos aditivos se puede obtener de las patentes de los productos. Los agentes antiespumantes incluyen siliconas y varios copolímeros orgánicos.

1.4 LUBRICANTES SINTETICOS ⁽¹⁾

Aunque los lubricantes sintéticos han estado en uso en la industria por más de 50 años, hay aún una gran confusión acerca de sus características y los beneficios de valor agregado en aplicaciones industriales.

Muy poca gente sabe que deberían estar utilizando lubricantes sintéticos para el tipo de maquinaria con el que cuentan o carecen de información de como analizar y justificar el uso de los lubricantes sintéticos sobre los lubricantes minerales.

En muchas aplicaciones el uso de los lubricantes sintéticos reduce los costos de operación y mantenimiento, ahorra energía y proporciona una mayor protección a la maquinaria.

1.4.1 Aceite Sintético

Los Hidrocarburos sintetizado que son representados con las siguientes siglas SHC, son productos sintetizados a partir del petróleo crudo; están conformados por cadenas puras de hidrocarburo con moléculas de peso uniforme y con una cantidad mínima de aromáticos no saturados y sin impurezas. Poseen buena fluidez a bajas temperaturas, debido a que no tienen cadenas largas de parafinas.

Son utilizados igualmente para describir una familia de aceites y grasas sintéticos que incluyen aceites circulantes, aceites de engranajes, aceites hidráulicos, grasas y aceites de compresores.

Estos lubricantes son utilizados en una gran variedad de aplicaciones industriales. Por definición, un lubricante sintético es un lubricante diseñado y elaborado para servir mejor a los propósitos previamente reservados para productos extraídos directamente del petróleo. Los términos sintetizado y sintético, describen los aceites básicos principalmente Polialfaolefinas (PAOs). Adicionalmente, hay otros tipos de aceites básicos que incluyen poliglicoles, ésteres orgánicos, ésteres fosfatados y siliconas.

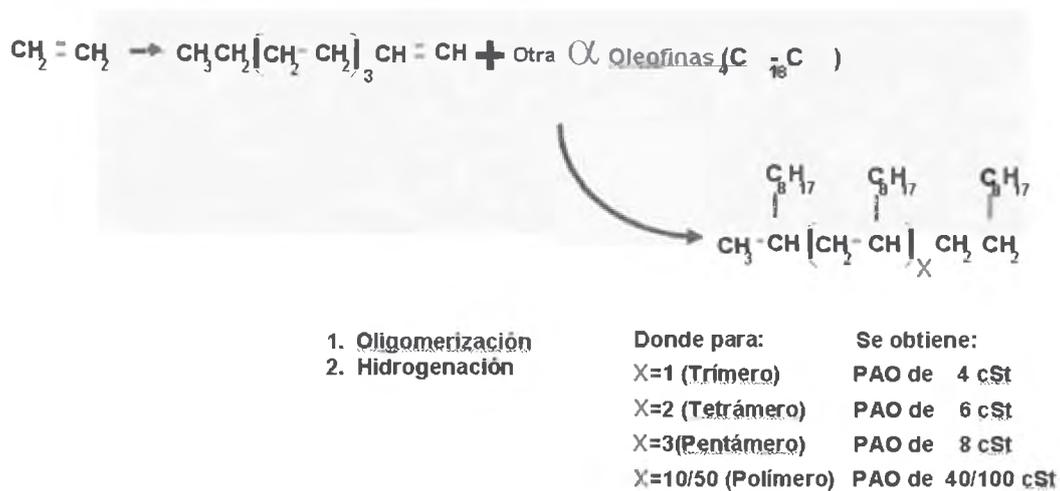


FIG 1.17 FORMACION DE LAS POLIALFAOLEFINAS (PAO)

1.4.2 Elaboración de los aceites sintéticos

Un material sintetizado, es el que se produce por combinación química o por construcción de moléculas complejas derivadas de moléculas menos complejas. Es un compuesto total ó parcialmente de dialquilbencenos y/o de dialquilbencenos parcial ó totalmente hidrogenados.

Los básicos de lubricantes sintéticos son también producidos de gas etileno. El gas etileno es destilado durante el proceso de destilación y reacciona para formar moléculas complejas, saturadas que son utilizadas para la producción de básicos sintéticos.

Debido a que el etileno es utilizado como un producto para producir refrigerantes automotrices (anticongelantes), el alto costo de la materia prima es debido a la alta

demanda por el gas etileno. Este alto costo del gas, es una de las razones para que los lubricantes sintéticos tengan un costo más alto.

CAPITULO 2

METODOS DE ENSAYO DE LOS LUBRICANTES

2.1 INTRODUCCION

Un análisis de lubricante es un conjunto de procedimientos y mediciones aplicadas al lubricante usado en las máquinas, que facilitan el control tanto del estado del lubricante, como de manera indirecta permiten establecer el estado de los componentes de la maquinaria,

Una de las cosas mas interesantes del análisis de aceite es la posibilidad de utilizar diferentes estrategias para lograr una alta confiabilidad, siendo la prueba de viscosidad como la preferida, y entre otros hacen la prueba de análisis de metales por espectrometría.

El programa de análisis de Lubricantes Usados del Laboratorio del Callao realiza las pruebas más comunes para un lubricante basado en su aplicación en las maquinarias como son la prueba de viscosidad, oxidación, hollín, TAN, TBN, contaminación con agua y desgaste de la maquinaria. En la siguiente tabla se dará un resumen de las pruebas que se realizan por aplicación del lubricante:

TABLA 2.1 PRUEBAS DE ENSAYO DE LOS LUBRICANTES

APLICACIÓN	PRUEBAS DE ENSAYO PARA LOS LUBRICANTES						
	Viscosidad	Agua	Oxidación	Hollín	Nitración	TAN	TBN
MOTOR	X	X	X	X			(*)
MOTOR GAS	X	X	X		X	(*)	(*)
HIDRAULICO	X	X	X			(*)	
MANDO FINAL	X	X					
TRANSMISION	X	X					
DIFERENCIAL	X	X					
	— Metales de Desgaste						
Componente	Si	Fe	Al	Cu	Pb	Cr	Sn
MOTOR	X	X	X	X	X	X	X
MOTOR GAS	X	X	X	X	X	X	X
HIDRAULICO	X	X		X			
MANDO FINAL	X	X		X			
TRANSMISION	X	X		X			
DIFERENCIAL	X	X		X			

(*) La realización del ensayo dependerá de la solicitud del cliente o nombre del lubricante.

2.2 AGUA₍₁₎

El agua es uno de los contaminantes que más incide en la reducción de la vida de los lubricantes, y por lo tanto, de los elementos lubricados. El agua puede estar presente en el aceite en forma libre, diluida o emulsionada, siendo igualmente crítica su presencia, ya que afecta el espesor de la película lubricante, disminuyéndola. Esto causa que las superficies de las máquinas o elementos mecánicos que se encuentran en movimiento relativo pierdan la protección y refrigeración que ofrecen los lubricantes. Los métodos habituales para la detección de agua en los aceites lubricantes son:

- Método MM-W, este es solamente cualitativo, es usado para detectar humedad desde 0.01% a más, y se reporta y "sí ó no", si la respuesta es "no" se reporta cero, pero si la respuesta es "sí" se procede a cuantificar por el siguiente método
- Método ASTM D95, este método cubre la determinación de agua en un rango de 0% a 25% en volumen por un método de destilación, el reporte de resultados se dan con una exactitud de 0.05% si el volumen recibido es de 2 ml, exactitud de 0.1% si el volumen va de 10 ml a 25 ml.

2.2.1 Descripción del Método MM-W

Método MM-W, (POR MOTIVOS DE CONFIDENCIABILIDAD SE DENOMINO A ESTE METODO MM-W POR SER PROPIEDAD DE LA COMPAÑÍA) agitar la muestra y extraer aproximadamente 1ml de muestra con una ayuda de una jeringa, dejar caer una gota o dos del lubricante sobre una plancha de aluminio cuya temperatura se encuentra a 200°C +/- 5°C, si se observa o escucha que la muestra craquea o ebulle, indica presencia de agua, esta medida es solamente cualitativa.

Método ASTM D-95, Se mide una cantidad del lubricante y se transfiere a un balón de 500 ml luego el recipiente de medida es lavado con una porción de 50 ml de un solvente inmiscible al agua (Xileno) luego con dos porciones de 25 ml del mismo solvente y se coloca bajo el equipo de destilación, el agua y el solvente se

destilan continuamente y son separadas en una trampa, se apunta el volumen, repetir el mismo proceso para un blanco y finalmente se cuantifica con la siguiente fórmula:

$$\text{Agua \%vol.} = \frac{\text{Vol. de agua en la trampa (ml)} - \text{Vol. de agua para el blanco (ml)}}{\text{Vol. de muestra utilizada}} \times 100$$

Con este resultado se evaluará al lubricante en base a límites de aceptación en que la cantidad de volumen aceptada para una muestra de lubricante según su aplicación se resume en la siguiente tabla:

TABLA 2.2 LIMITES DE ACEPTACIÓN PARA CANTIDAD DE AGUA.

PARAMETRO	UNIDAD DE REPORTE	LIMITES DE ACEPTACION								
		NORM AL	MOTOR		TRANSMISION/MANDOS			HIDRAULICOS		
			CAUTION	CRITICO	NORMAL	CAUTION	CRITICO	NORMAL	CAUTION	CRITICO
A	%vol	0-0.15	>0.15-0.2	>0.2	0-0.15	>0.15-0.2	>0.2	0-0.05	>0.05-0.1	>0.1

2.3 ACIDEZ Y BASICIDAD₍₁₎

La acidez o alcalinidad de un lubricante es una de las propiedades mas definitorias del mismo. En los aceites nuevos nos da información sobre el grado de refinó y la aditivación del aceite.

En el análisis de lubricantes usado nos aporta datos sobre su nivel de degradación (oxidación, contaminación, estado de sus aditivos, etc.) y puede alertarnos sobre posibles problemas en el sistema de lubricación.

En un aceite podemos tener simultáneamente datos de acidez y alcalinidad. Esto es debido al carácter ácido y básico de sus componentes, tales como productos de la oxidación (ácidos) o aditivos detergentes (básicos). Estas sustancias están en proporción lo bastante baja como para no neutralizarse mutuamente.

2.3.1 Acidez

En química se llama ácido a cualquier sustancia (orgánica o inorgánica) que contiene hidrógeno junto con un no-metal o un radical no metálico y que produce iones hidrogenión al diluirse en agua.

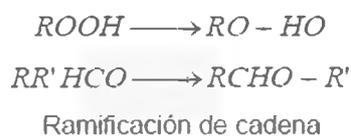
El carácter ácido de un lubricante viene determinado por la presencia de sustancias ácidas en el aceite.

Podemos distinguir dos tipos de acidez en el aceite:

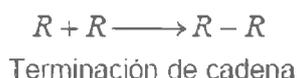
- Acidez mineral, originada por ácidos residuales del refino. Los diferentes productos terminados, obtenidos del petróleo bruto pueden presentar una reacción ácida o alcalina. En un aceite lubricante, una reacción ácida excesiva puede ser motivo de un refinado en malas condiciones. A esta acidez se le llama acidez mineral.
- Acidez orgánica, originada por productos de la oxidación y los aditivos. Básicamente consiste en la asimilación de átomos de oxígeno por parte de las sustancias constituyentes del lubricante, lo que conlleva la degradación de las mismas. Este proceso se ve favorecido por el calor, la luz, el agua y la presencia de contaminantes, el proceso de oxidación se inicia tan pronto como es puesto en servicio el aceite. Los primeros productos de la oxidación son peróxidos orgánicos, que en principio no son dañinos, pero que en poco tiempo comenzaran a actuar como catalizadores, acelerando exponencialmente el proceso de oxidación.



A continuación se formaran resinas, alcoholes, aldehídos, cetonas y ácidos orgánicos. Bajo ciertas condiciones, es el nitrógeno el que reacciona con las moléculas del aceite: esto provoca la nitración del aceite y la formación de barniz.



Durante su uso, el aceite es sometido a temperaturas elevadas y a esfuerzos mecánicos. Esto tiene como resultado la degradación progresiva del aceite, produciéndose cambios en la composición del aceite. Se originan sustancias como resultado de la oxidación.



El calor es un factor determinante en el proceso de oxidación. Por encima de los 315°C el aceite se descompone térmicamente: comienzan a formarse sustancias insolubles (lacas, lodos y barnices) y se degradan los aditivos.

La radiación ultravioleta que contiene la luz natural facilita la rotura de ciertos enlaces atómicos débiles en algunas moléculas. Estos enlaces rotos se ven rápidamente completados con átomos de oxígeno.

El agua y algunos contaminantes pueden actuar como catalizadores de la reacción de oxidación. En concreto el agua puede disolver a los aditivos antidesgaste (como el bisulfuro de molibdeno, MoS₂), disolviéndolos y produciendo ácidos sulfúrico y sulfhídrico. En los motores de combustión interna el agua puede reaccionar con los gases de escape y producir ácidos.

Este proceso se acelera al acercarse el final de la vida operativa del aceite, lo que puede dar lugar a la formación de lodos, barnices y depósitos carbonosos en el sistema, disminución de la viscosidad del aceite y hasta corrosión en piezas metálicas. Por ello, la variación de la acidez del aceite es un buen indicador de su nivel de degradación.

El grado de acidez tolerable depende del tipo de aceite y de sus condiciones de utilización, si bien no deben sobrepasarse los límites establecidos para el aceite para evitar daños en los equipos o problemas de funcionamiento. Un incremento brusco en la acidez es un indicativo de problemas tales como contaminación,

pérdidas en sellos, incremento de la fatiga térmica o mecánica o pérdida de la capacidad de los aditivos.

2.3.2 Basicidad

En química se llama base a aquella sustancia que al reaccionar con un ácido forma sal más agua.

La alcalinidad de los aceites es debida a los aditivos (los fenoles, los sulfanatos y los salicilatos son naturalmente básicos y neutralizantes) que se incluyen en la formulación del mismo. Su función es la de neutralizar los ácidos producidos por la oxidación (y en el caso de los motores de combustión interna, los producidos por la combustión de combustible con alto contenido de azufre), evitando los efectos nocivos que tiene la presencia de ácidos en el aceite y prolongando la vida del mismo.

Al igual que ocurre con la acidez, la basicidad es un indicativo del nivel de degradación del aceite, aunque en sentido opuesto: la alcalinidad del aceite nuevo es alta, y va bajando según el aceite se degrada al ser neutralizados los ácidos que se forman por los aditivos alcalinos.

Un bajo nivel de alcalinidad indica que el aceite esta llegando al final de su vida útil. Un rápido descenso de la alcalinidad es indicativo de un exceso de formación de ácido debido a la oxidación, sobrecalentamiento, o uso de combustible con alto contenido de azufre.

2.3.3 El número de neutralización

Se llama número de neutralización a la cantidad de ácido o base necesario para neutralizar una muestra de lubricante. Puede expresarse de 4 posibles formas:

- Número de ácido total (TAN): es la cantidad de hidróxido potásico (KOH) en mg necesaria para neutralizar todos los ácidos de una muestra de 1 gramo de aceite.

- **Número de ácido fuerte (SAN):** es la cantidad de hidróxido (KOH) en mg necesaria para neutralizar los ácidos fuertes (sulfúrico, amoníaco, etc.) presentes en una muestra de aceite de 1 gr. Este valor corresponde al valor de la acidez mineral. La diferencia entre el TAN y el SAN corresponde al valor de la acidez orgánica (ácidos débiles).

Estos dos valores nos indican el nivel de acidez de un aceite.

- **Número de base total (TBN):** es la cantidad de ácido clorhídrico (HCl) en mg necesaria para neutralizar los componentes alcalinos de una muestra de 1 gr. de aceite. Se utiliza en aceites de motor.
- **Número de base fuerte (SBN):** es la cantidad de KOH en mg necesaria para llevar una muestra de 1 gr. de aceite a pH 11.

Estos valores nos indican el nivel de alcalinidad de un aceite. En la Tabla 2.2 podemos observar el origen de la degradación del lubricante para darnos una idea del origen de los ácidos formados durante el uso del mismo.

TABLA 2.3 ORIGEN DE LA DEGRADACIÓN

Tipo de Ácido	Origen	Aplicación del aceite	Confirmación
Orgánico	Oxidación del aceite	Lubricación en ambientes severos	FTIR oxidación
Clorhídrico	Ruptura de Freón del refrigerante	Enfriadores	Adelgazamiento de la viscosidad
Fluorhídrico	Ruptura de Freón del refrigerante	Enfriadores	Adelgazamiento de la viscosidad
Sulfúrico	Diesel y agua. Contaminación por H ₂ S. Ruptura del AW y EP	Motores a Diesel. Compresores de Gas Sistemas Hidráulicos	FTIR Sulfatación
Nítrico	Nitración y óxidos nitrosos	Motores a gas. Motores a gasolina	FTIR nitración
Fosfórico	Ambiente de minería con fósforo	Equipo Móvil, especialmente hidráulico	Análisis de elementos- Fósforo

AW (anti wear), aditivo antidesgaste
 EP (extreme pressure), aditivo de extrema presión
 FTIR, espectroscopia infrarroja de Transformada de Fourier

2.3.4 Descripción del Método ASTM D974

Método ASTM D974, Número de ácido total (TAN) este método cubre la determinación de constituyentes ácidos o básicos en productos de petróleo y lubricantes que son solubles en mezclas de tolueno y alcohol isopropílico.

Una muestra de aceite es diluida con 100 mL de un solvente (50% Tolueno, 45.9% 2 - Propanol, 0.1% de agua destilada) y se le adiciona 0.5 ml de solución indicadora (p-naphtolbenzeina) para luego titulado colorimétricamente con una solución estandarizada de 0.1 N KOH a temperatura ambiente, el cambio de color será indicado por un cambio de color de naranja (ácido) a un marrón verdoso (básico). Correr de la misma manera un blanco y el valor es calculado con al siguiente ecuación:

$$\text{TAN (mg KOH/g)} = \frac{(A - B) \times M \times 56.1}{W}$$

Donde:

A, ml de KOH utilizado para la valoración de la muestra

B, ml de KOH utilizado para la valoración del blanco

M, molaridad de la solución de KOH

W, peso de la muestra usada, gr

Unidad de reporte: mg KOH/g

Número de base total TBN, Una muestra de aceite es diluida (1:10) con un solvente (indicador de Violeta en ácido acético glacial) y titularlo colorimétricamente con una solución estandarizada de 0.1 N ácido perclórico (en ácido acético glacial).

$$\text{TBN (mg KOH/g)} = \frac{(A - B) \times M \times 56.1}{W}$$

Donde:

A, ml de KOH utilizado para la valoración de la muestra

B, ml de KOH utilizado para la valoración del blanco

M, molaridad de la solución de KOH

W, peso de la muestra usada, gr

Unidad de reporte: mg KOH/g

Dependiendo de la aplicación del lubricante es decir para motor, transmisión, mandos o hidráulicos se definirá que prueba se va realizar ya sea TAN y TBN para luego ser evaluado al lubricante en base a límites de aceptación en que la cantidad de volumen mg KOH/g aceptada para una muestra de lubricante según su aplicación se resume en la siguiente tabla:

TABLA 2.4 LIMITES DE ACEPTACION PARA LA CANTIDAD DE TAN 6 TBN.

PARAMETRO	UNIDAD DE REPORTE	LIMITES DE ACEPTACION								
		MOTOR			TRANSMISION/MANDOS			HIDRAULICOS		
		NORMAL	CAUTION	CRITICO	NORMAL	CAUTION	CRITICO	NORMAL	CAUTION	CRITICO
TAN	mg KOH / g	---	---	---	---	---	---	<2.7	---	>2.7
TBN	mg KOH / g	>7.9	5.0 - 7.9	<5.0	---	---	---	---	---	---

2.4 VISCOSIDAD₍₁₎₍₂₎

Es la propiedad más importante que tienen los aceites y se define como la resistencia de un fluido a fluir. Es un factor determinante en la formación de la película lubricante. Como medida de la fricción interna actúa como resistencia contra la modificación de la posición de las moléculas al actuar sobre ellas una tensión de cizallamiento. La viscosidad es una propiedad que depende de la presión y temperatura y se define como el cociente resultante de la división de la tensión de cizallamiento por el gradiente de velocidad.

El concepto básico de viscosidad se explica en la Fig 2.1, donde un componente rectangular es deslizado a velocidad uniforme sobre una película de aceite. El aceite se adhiere tanto a la superficie en movimiento como la superficie estacionaria. El aceite en contacto con la superficie en movimiento se desliza con la misma velocidad (V) de la superficie, mientras que el aceite en contacto con la

superficie estacionaria tiene velocidad cero. La película de aceite puede visualizarse como una serie de capas de aceite que se deslizan a una fracción de la velocidad V , la cual es proporcional a la distancia desde la superficie estacionaria.

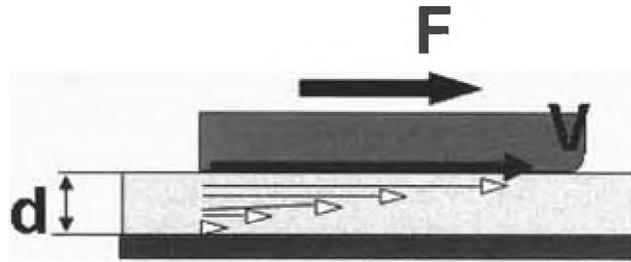


FIG 2.1 REPRESENTACION DE LAS FUERZAS QUE INVOLUCRAN LA VISCOSIDAD

Una fuerza F debe ser aplicada a la superficie en movimiento para contrarrestar la fricción entre las capas de fluido. Como la fricción es el resultado de la viscosidad, la fuerza es proporcional a la viscosidad. La viscosidad puede ser determinada midiendo la fuerza requerida para contrarrestar la fricción fluida en una película de dimensiones conocidas.

Existen diversas unidades para definir la viscosidad, siendo las más utilizadas las descritas a continuación:

Viscosidad absoluta: Representa la viscosidad dinámica del líquido y es medida por el tiempo en que tarda en fluir a través de un tubo capilar a una determinada temperatura. Sus unidades son el poise o centipoise (gr/SegCm), siendo muy utilizada a fines prácticos.

Viscosidad cinemática: Representa la característica propia del líquido desechando las fuerzas que genera su movimiento, y es el tipo de viscosidad que se estará evaluando en adelante, se obtiene por el cociente entre la viscosidad absoluta y la gravedad específica del lubricante. Su unidad es el stoke o centistoke (cm^2/seg).

$$\text{Viscosidad Cinemática (cSt)} = \text{Viscosidad Absoluta} / \text{Gravedad Específica}$$

Sus unidades son Stokes (st) o centistokes (cSt), o en unidades del SI milímetros cuadrados por segundos. ($1\text{mm}^2/\text{s} = 1\text{cst}$) (Fig 2.2).

En la Tabla 2.5 Se resumen las posibles causas de aumento y disminución de la viscosidad del lubricante.

TABLA 2.5 CAUSAS DE AUMENTO Y DISMINUCIÓN DE LA VISCOSIDAD

Causa	Decremento de viscosidad	Incremento de viscosidad
Cambios en el lubricante (cambios moleculares)	*Ruptura térmica de las moléculas. *Adelgazamiento por estrés de los mejoradores de IV	*Polimerización. *Oxidación. *Perdidas por evaporación. *Formación de carbón y óxidos insolubles.
Adición al lubricante por Contaminación	°Combustible. °Refrigerante. °Solventes. *Lubricante equivocado (de baja viscosidad)	°Agua. °Aereación. *Hollín. *Anticongelante (glicol). *Relleno equivocado (de alta viscosidad)

*Cambios no reversibles

°Reversible por deshidratación al vacío

La clasificación de los lubricantes según el rango de viscosidad generalmente están dados por la clasificación SAE (Sociedad de Ingenieros Automotrices).

El índice SAE, solo indica como es la viscosidad de los lubricantes a determinadas temperaturas, y su clasificación SAE está basada en la viscosidad del aceite a dos temperaturas, en grados Fahrenheit, 0°F y 210°F, equivalentes a -18° C y 99° C, estableciendo ocho grados SAE para los monogrados y seis para los multigrado este ultimo la clasificación SAE viene acompañado por la letra “W” por la palabra Winter (palabra invierno en ingles).

Esto no tiene que ver con la calidad del lubricante, contenido de aditivos, funcionamiento o aplicación para condiciones de servicio especializado. Por ejemplo, un aceite SAE 10W 50, indica la viscosidad del lubricante medida a -18 grados y a 100 grados, en ese orden. Nos dice que el ACEITE se comporta en frío como un SAE 10 y en caliente como un SAE 50. Así que, para una mayor protección en frío, se deberá recurrir a un aceite que tenga el primer número lo más bajo posible y para obtener un mayor grado de protección en caliente, se deberá incorporar un lubricante que posea un elevado número para la segunda.

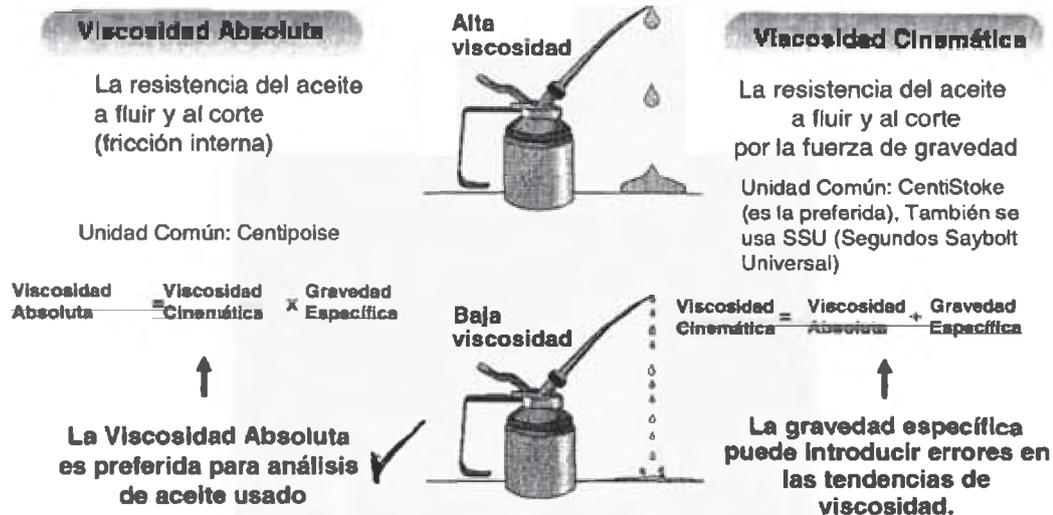


FIG 2.2 VISCOSIDAD ABSOLUTA Y VISCOSIDAD CINEMATICA

TABLA 2.6 CLASIFICACION SAE

Grado SAE	Viscosidad Cinemática cSt, 100°C
0W	3,8
5W	3,8
10W	4,1
15W	5,6
20W	5,6
25W	9,3
20	5,6 - 9,3
30	9,3 - 12,5
40	12,5 - 16,3
50	16,3 - 21,9
60	21,9 - 26,1

2.4.1 Descripción del Método ASTM D7279

Método ASTM D7279, este método cubre la medición de viscosidad cinemática de líquidos opacos y lubricantes usados usando un viscosímetro Houillon en modo automático, el rango de viscosidad capaz de medir por este método se da en el rango de 2 a 1500 cSt (el rango de medida dependerá de la constante del tubo utilizado), el rango de temperatura en la cual el equipo es capaz de medir va entre 20°C a 150°C.

Aparatos y equipos: Viscosímetro Automático que comprende en un baño termostático capaz de mantener una variación de temperatura no mayor a $0,02^{\circ}\text{C}$, el cual contiene capilares de vidrio cuyo constante del tubo se determina por calibración con estándares de viscosidad conocido.

Procedimiento, programar el baño a la temperatura de prueba requerida introducir un volumen suficiente al tubo capilar del Houillon con una micro pipeta, el volumen requerido dependerá a la constante del tubo capilar, automáticamente el sistema procesando el flujo de tiempo y calculara la viscosidad de acuerdo:

$$\text{Viscosidad cinemática} = t \text{ (s)} \times \text{Constante Tubo}$$

Donde,

t, tiempo requerido por la muestra para caer por gravedad a la temperatura programada. Finalmente el equipo procede a lavarse automáticamente con un solvente, hexano para temperatura de 40°C y Varsol para temperatura de 100°C .

Unidades: Viscosidad Cinemática (cSt, centistocks)



FIG 2.3 VISCOSIMETRO AUTOMATICO HOUILLON

Dependiendo de la aplicación del lubricante es decir para motor, transmisión, mandos o hidráulicos y de la clasificación SAE del lubricante será evaluado en base a límites de aceptación. Como existe una serie de lubricantes destinado a un tipo específico de componente de una maquinaria sus límites de operación dependerá de su clasificación SAE, por lo que en la siguiente tabla se resumen los lubricantes de mayor uso en el mercado:

TABLA 2.7 LIMITES DE ACEPTACION PARA VISCOSIDAD

CLASIFICACION SAE	APLICACION	UNIDAD DE REPORTE	TEMPERATURA °C	LIMITES DE ACEPTACION		
				NORMAL	CAUTION	CRITICO
15W40	MOTOR	cSt	100	11.5 – 17.1	Low 10.5 – 11.5 High 17.1 – 18.0	Low <10.5 High >18.0
SAE 20	HIDRAULICO	cSt	40	37.2 – 53.2	Low 35.3 – 37.2 High 53.2 – 55.5	Low <35.3 High >55.5
80W90	MANDO TRANSMISION	cSt	100	12.3 – 16.4	Low 11.8 – 12.3 High 16.4 – 17.1	Low <11.8 High >17.1

Low, limites inferiores
High, limites superiores

2.4.2 Índice de Viscosidad

El índice de viscosidad (IV) es un número arbitrario utilizado para caracterizar la variación de la viscosidad cinemática de un producto de petróleo con la temperatura.

El índice de viscosidad se calcula de viscosidades determinadas a 2 temperaturas diferentes, la forma general de la ecuación para calcular el índice de viscosidad de un lubricante con valor de IV menor o igual a 100 es la siguiente:

$$IV = 100 \times \frac{L - U}{L - H}$$

y

$$L = 0,8353 Y^2 + 14,67 Y - 216$$

$$H = 0,1684 Y^2 + 11,85 Y - 97$$

Donde:

U, viscosidad cinemática del lubricante a prueba a 40°C, cSt

L, viscosidad cinemática de un lubricante estándar a 40°C con IV de cero y que a 100°C tiene la misma viscosidad que el lubricante de prueba, cSt y

H, viscosidad cinemática de un lubricante estándar a 40°C con IV de 100 y que a 100°C tiene la misma viscosidad que el lubricante de prueba, cSt

Y, viscosidad cinemática a 100°C del lubricante el cual el índice de Viscosidad está siendo calculada, cSt

Los valores de L y H se encuentran en tablas publicadas por la ASTM D 2270. Las temperaturas que se toman como base son 40 °C y 100 °C.(es lo mismo que lo desarrollado para viscosidad)

Un alto índice de viscosidad indica un rango relativamente bajo de viscosidad con cambios de temperatura y un bajo índice de viscosidad indica un alto rango de cambio de viscosidad con la temperatura. En otras palabras, si un aceite de alto índice de viscosidad y un aceite de bajo índice de viscosidad tienen la misma viscosidad a temperatura ambiente, a medida que la temperatura aumenta el aceite de alto índice de viscosidad se adelgazará menos, y por consiguiente, tendrá una viscosidad mayor que el lubricante de bajo índice de viscosidad a temperaturas altas.

Por ejemplo, un aceite básico proveniente de un crudo nafténico tendrá un rango mayor de cambio de viscosidad con temperatura que la de un básico proveniente de un crudo parafínico.

2.4.3 Aplicaciones del Índice de Viscosidad

En varias aplicaciones donde la temperatura de operación permanece más o menos constante, el Índice de Viscosidad es de relativa importancia. Sin embargo, en aplicaciones donde la temperatura de operación varía sobre un amplio rango como es el caso de los motores de combustión interna esta adquiere una importancia fundamental. Al obtener la relación de la modificación de la viscosidad a las dos temperaturas basándose en el conocimiento de que cuanto menor sea la modificación de la viscosidad, tanto mejor será, en general, la calidad del lubricante.

Tabla 2.8 Valores de L y H de Viscosidad Cinemática en 40°C y 100°C (ASTM D2270)

Kinemati c Viscosit y at 100°C, mm ² /s (cSt)	L	H	Kinem atic Visco sity at 100°C mm ² /s (cSt)	L	H									
2.10	8.640	6.894	8.10	102.3	60.74	14.1	266.6	136.8	20.2	501.5	233.0	35.5	1391	544.0
2.20	9.309	7.410	8.20	104.6	61.89	14.2	269.8	138.2	20.4	510.8	236.4	36.0	1427	555.6
2.30	10.00	7.944	8.30	106.9	63.05	14.3	273.0	139.6	20.6	519.9	240.1	36.5	1464	567.1
2.40	10.71	8.496	8.40	109.2	64.18	14.4	276.3	141.0	20.8	528.8	243.5	37.0	1501	579.3
2.50	11.45	9.063	8.50	111.5	65.32	14.5	279.6	142.4	21.0	538.4	247.1	37.5	1538	591.3
2.60	12.21	9.647	8.60	113.9	66.48	14.6	283.0	143.9	21.2	547.5	250.7	38.0	1575	603.1
2.70	13.00	10.25	8.70	116.2	67.64	14.7	286.4	145.3	21.4	556.7	254.2	38.5	1613	615.0
2.80	13.80	10.87	8.80	118.5	68.79	14.8	289.7	146.8	21.6	566.4	257.8	39.0	1651	627.1
2.90	14.63	11.50	8.90	120.9	69.94	14.9	293.0	148.2	21.8	575.6	261.5	39.5	1691	639.2
3.00	15.49	12.15	9.00	123.3	71.10	15.0	296.5	149.7	22.0	585.2	264.9	40.0	1738	651.5
3.10	16.36	12.82	9.10	125.7	72.27	15.1	300.0	151.2	22.2	595.0	268.6	40.5	1786	664.0
3.20	17.26	13.51	9.20	128.0	73.42	15.2	303.4	152.6	22.4	604.3	272.3	41.0	1835	676.6
3.30	18.18	14.21	9.30	130.4	74.57	15.3	306.9	154.1	22.6	614.2	275.8	41.5	1885	689.3
3.40	19.12	14.93	9.40	132.8	75.73	15.4	310.3	155.6	22.8	624.1	279.6	42.0	1936	702.1
3.50	20.09	15.66	9.50	135.3	76.91	15.5	313.9	157.0	23.0	633.6	283.3	42.5	1988	715.0
3.60	21.08	16.42	9.60	137.7	78.08	15.6	317.5	158.6	23.2	643.4	286.8	43.0	2041	728.0
3.70	22.09	17.19	9.70	140.1	79.27	15.7	321.1	160.1	23.4	653.8	290.5	43.5	2095	741.0
3.80	23.13	17.97	9.80	142.7	80.46	15.8	324.6	161.6	23.6	663.3	294.4	44.0	2150	754.0
3.90	24.19	18.77	9.90	145.2	81.67	15.9	328.3	163.1	23.8	673.7	297.9	44.5	2206	767.0
4.00	25.32	19.56	10.0	147.7	82.87	16.0	331.9	164.6	24.2	694.5	305.6	45.0	2263	780.0
4.10	26.50	20.37	10.1	150.3	84.08	16.1	335.5	166.1	24.4	704.2	309.4	45.5	2321	793.0
4.20	27.75	21.21	10.2	152.9	85.30	16.2	339.2	167.7	24.6	714.9	313.0	46.0	2380	806.0
4.30	29.07	22.05	10.3	155.4	86.51	16.3	342.9	169.2	24.8	725.7	317.0	46.5	2440	819.0
4.40	30.48	22.92	10.4	158.0	87.72	16.4	346.6	170.7	25.0	736.5	320.9	47.0	2501	832.0
4.50	31.96	23.81	10.5	160.6	88.95	16.5	350.3	172.3	25.2	747.2	324.9	47.5	2563	845.0
4.60	33.52	24.71	10.6	163.2	90.19	16.6	354.1	173.8	25.4	758.2	328.8	48.0	2626	858.0
4.70	35.13	25.63	10.7	165.8	91.40	16.7	358.0	175.4	25.6	769.3	332.7	48.5	2690	871.0
4.80	36.79	26.57	10.8	168.5	92.65	16.8	361.7	177.0	25.8	779.7	336.7	49.0	2755	884.0
4.90	38.50	27.53	10.9	171.2	93.92	16.9	365.6	178.6	26.0	790.4	340.5	49.5	2821	897.0
5.00	40.23	28.49	11.0	173.9	95.19	17.1	373.3	181.7	26.2	801.6	344.4	50.0	2888	910.0
5.10	41.99	29.46	11.1	176.6	96.45	17.2	377.1	183.3	26.4	812.8	348.4	50.5	2956	923.0
5.20	43.76	30.43	11.2	179.4	97.71	17.3	381.0	184.9	26.6	824.1	352.3	51.0	3025	936.0
5.30	45.53	31.40	11.3	182.1	98.97	17.4	384.9	186.5	26.8	835.5	356.4	51.5	3095	949.0
5.40	47.31	32.37	11.4	184.9	100.2	17.5	388.9	188.1	27.0	847.0	360.5	52.0	3166	962.0
5.50	49.09	33.34	11.5	187.6	101.5	17.6	392.7	189.7	27.2	857.5	364.6	52.5	3238	975.0
5.60	50.87	34.32	11.6	190.4	102.8	17.7	396.7	191.3	27.4	869.0	368.3	53.0	3311	988.0
5.70	52.64	35.29	11.7	193.3	104.1	17.8	400.7	192.9	27.6	880.6	372.3	53.5	3385	1001.0
5.80	54.42	36.26	11.8	196.2	105.4	17.9	404.6	194.6	27.8	892.3	376.4	54.0	3460	1014.0
5.90	56.20	37.23	11.9	199.0	106.7	18.0	408.6	196.2	28.0	904.1	380.6	54.5	3536	1027.0
6.00	57.97	38.19	12.1	204.8	109.4	18.1	412.6	197.8	28.2	915.8	384.6	55.0	3613	1040.0
6.10	59.74	39.17	12.2	207.8	110.7	18.2	416.7	199.4	28.4	927.6	388.8	55.5	3691	1053.0
6.20	61.52	40.15	12.3	210.7	112.0	18.3	420.7	201.0	28.6	938.6	393.0	56.0	3770	1066.0
6.30	63.32	41.13	12.4	213.6	113.3	18.4	424.9	202.6	28.8	951.2	396.6	56.5	3850	1079.0
6.40	65.18	42.14	12.5	216.6	114.7	18.5	429.0	204.3	29.0	963.4	401.1	57.0	3931	1092.0
6.50	67.12	43.18	12.6	219.6	116.0	18.6	433.2	205.9	29.2	975.4	405.3	57.5	4013	1105.0
6.60	69.16	44.24	12.7	222.6	117.4	18.7	437.3	207.6	29.4	987.1	409.5	58.0	4096	1118.0
6.70	71.29	45.33	12.8	225.7	118.7	18.8	441.5	209.3	29.6	998.9	413.5	58.5	4180	1131.0
6.80	73.48	46.44	12.9	228.8	120.1	18.9	445.7	211.0	29.8	1011	417.6	59.0	4265	1144.0
6.90	75.72	47.51	13.0	231.9	121.5	19.0	449.9	212.7	30.0	1023	421.7	59.5	4351	1157.0
7.10	80.25	49.61	13.1	235.0	122.9	19.1	454.2	214.4	30.5	1055	432.4	60.0	4438	1170.0
7.20	82.39	50.69	13.2	238.1	124.2	19.2	458.4	216.1	31.0	1086	443.2	60.5	4526	1183.0
7.30	84.53	51.78	13.3	241.2	125.6	19.3	462.7	217.7	31.5	1119	454.0	61.0	4615	1196.0
7.40	86.66	52.88	13.4	244.3	127.0	19.4	467.0	219.4	32.0	1151	464.9	61.5	4705	1209.0
7.50	88.85	53.98	13.5	247.4	128.4	19.5	471.3	221.1	32.5	1184	475.9	62.0	4796	1222.0
7.60	91.04	55.09	13.6	250.6	129.8	19.6	475.7	222.8	33.0	1217	487.0	62.5	4888	1235.0
7.70	93.20	56.20	13.7	253.8	131.2	19.7	479.7	224.5	33.5	1251	498.1	63.0	4981	1248.0
7.80	95.43	57.31	13.8	257.0	132.6	19.8	483.9	226.2	34.0	1286	509.6	63.5	5075	1261.0
7.90	97.72	58.45	13.9	260.1	134.0	19.9	488.6	227.7	34.5	1321	521.1	64.0	5170	1274.0
8.00	100.0	59.60	14.0	263.3	135.4	20.0	493.2	229.5	35.0	1356	532.5	64.5	5265	1287.0

Como se ha visto en los puntos anteriores el índice de viscosidad proporcionará información de la calidad del lubricante y es aplicado por lo general a la aprobación del lote de un producto nuevo y a pesar de que es una prueba que no

está considerado como una prueba a realizarse a un lubricante usado por lo que no se cuenta con límites de aceptación, era importante mencionarlo ya que en ciertos casos el cliente solicita esta información para tener un mejor panorama de la aplicación del lubricante.

CAPITULO 3

TECNICAS

INSTRUMENTALES

UTILIZADAS EN EL

ANALISIS DE LUBRICANTE

3.1 ANALISIS POR ESPECTROCOPIA DE ABSORCION INFRARROJA (3)(4)

El análisis infrarrojo es una técnica usada para estimar rápidamente la diferencia en la condición de un lubricante nuevo y un producto igual después de intervalos de servicios (formación de contaminantes y degradación del producto). Los contaminantes y moléculas del lubricante absorben infrarrojos únicamente a una frecuencia seleccionada (numero de onda) El espectro de la frecuencia de absorción del lubricante usado es comparado con el espectro de referencia del lubricante nuevo. Las diferencias a estas frecuencias son cuantificadas en relación al componente probable de absorción. Este método de ensayo estándar es el utilizado para la determinación de dichos elementos en aceites lubricantes (Ej. Oxidación, Hollín, glicol, Nitración, etc.). A pesar de que el software de las computadoras realiza la mayor parte del trabajo en el siguiente capítulo se hará una breve descripción del principio de funcionamiento del equipo.

3.1.1 Teoría de la absorción de la radiación infrarroja

A temperaturas superiores del cero absoluto todos los átomos que forman parte de las moléculas están en una vibración continua unos respecto a otros. Cuando la frecuencia de una de estas vibraciones es igual a la frecuencia de una radiación IR específica que incide sobre esa molécula, la molécula absorbe la radiación.

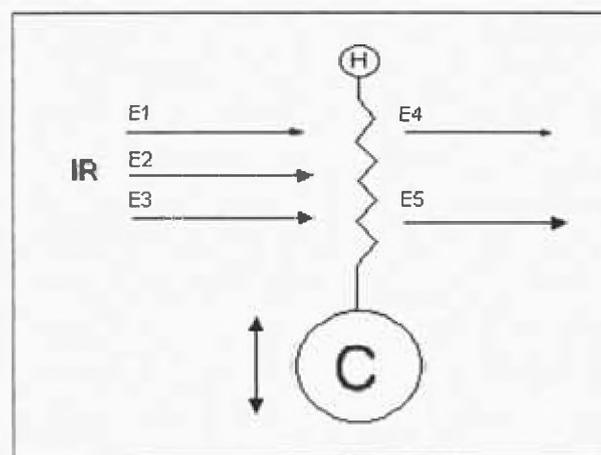


FIG 3.1 SE PUEDE OBSERVAR COMO SOLO SE ABSORBE PARTE DE LA RADIACIÓN IR MIENTRAS QUE EL RESTO PASA INALTERADA

Una molécula posee múltiples grados de vibración pero generalmente unos pocos son importantes o detectables, el alargamiento y el plegado. Normalmente las vibraciones no suelen venir de forma individual sino también se producen movimientos rotacionales. Debido a estos se producen bandas anchas en lugar de picos estrechos.

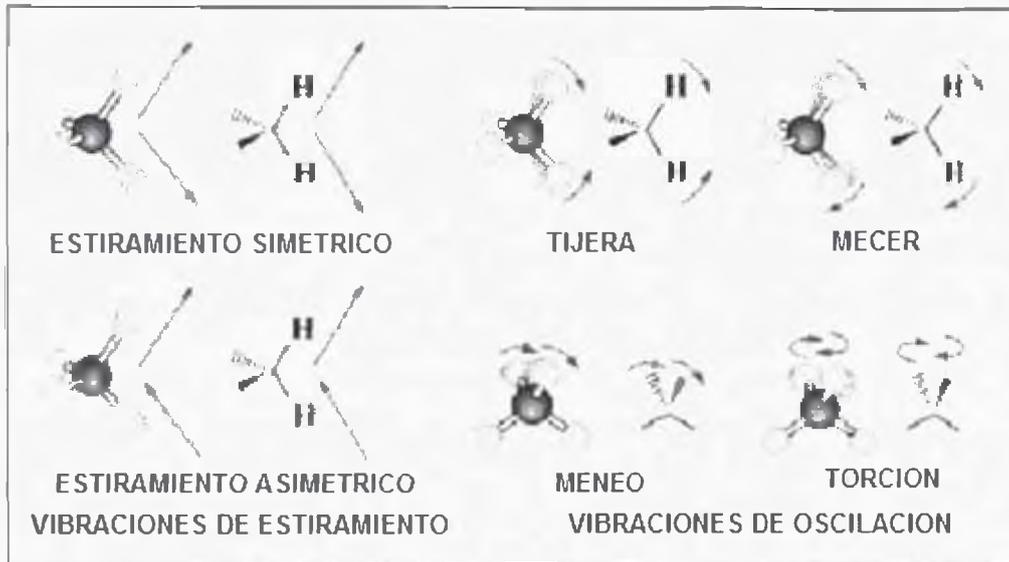


FIG 3.2 TIPOS MAS COMUNES DE VIBRACIONES EN UNA MOLÉCULA (METILENO) DETECTABLE MEDIANTE IR.

En la Tabla 3.1 se puede observar la región en el IR en la cual absorben los diferentes grupos funcionales orgánicos. Mediante esta técnica se puede obtener una información muy útil sobre la presencia de ciertos grupos funcionales que están presentes en las moléculas.

3.1.2 Instrumentación

Espectrofotómetro con transformada de Fourier FTIR.

Mediante este equipo se pueden medir todas las frecuencias de manera simultánea en vez de de secuencialmente, mucho más rápido y con una mayor sensibilidad.

En estos equipos los tres componentes fundamentales son:

- Fuente de radiación. Fuente de radiación continua.

- Interferómetro. Genera múltiples señales que se interfieren para obtener una señal definitiva tras haber pasado a través de la muestra.
- Detector. Estos tipos de detectores proporcionan una respuesta más rápida que los utilizados en los IR dispersivos.

	N-H Stretching											Carbonyl				C=C			C-N			Special					
	3600	3500	3400	3300	3200	3100	3000	2900	2800			2700	2200	1800	1750	1700	1650	1600	1500	1400	1300	1200	1100	1000	900	800	700
Carboxylic acid $\left(\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH} \right)$																											
Ester $\left(\text{H}_2\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OR}' \right)$																											
Amide $\left(\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2 \right)$																											
Nitrile $\left(\text{R}-\text{C}\equiv\text{N} \right)$																											
Aldehyde $\left(\text{H}_2\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H} \right)$																											
Ketone $\left(\text{H}_2\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R} \right)$																											
Alcohol $\left(\text{R}-\text{OH} \right)$																											
Amine $\left(\text{R}-\text{NH}_2 \right)$																											
Ether $\left(\text{R}-\text{O}-\text{R} \right)$																											
Alkyne $\left(\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H} \right)$																											
Alkene $\left(\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array} \right)$																											
Aromatic $\left(\text{Benzene ring} \right)$																											
Alkane (saturated hydrocarbon)																											

TABLA 3.1 BANDA DE ABSORCIÓN IR POR GRUPO FUNCIONAL

La radiación IR procedente desde una fuente es direccionada hacia un interferómetro, donde es dividida y nuevamente recombinada después de que viaje por todo el sistema óptico del aparato construyendo y destruyendo interferencias. Entonces el rayo resultante pasa a través de la muestra llegando finalmente al detector.

- Primero se realiza un espectro del ruido de fondo (background) mediante la recogida de un interferograma, seguido del procesamiento de los datos mediante una conversión de la transformada de Fourier. Este espectro del ruido de fondo tiene en cuenta el funcionamiento de la fuente, interferómetro y el detector. Este espectro también incluye la contribución de la humedad del ambiente (3600 cm^{-1} y 1600 cm^{-1}) y dióxido de carbono (2360 cm^{-1} y 667 cm^{-1}) presentes en el sistema óptico.

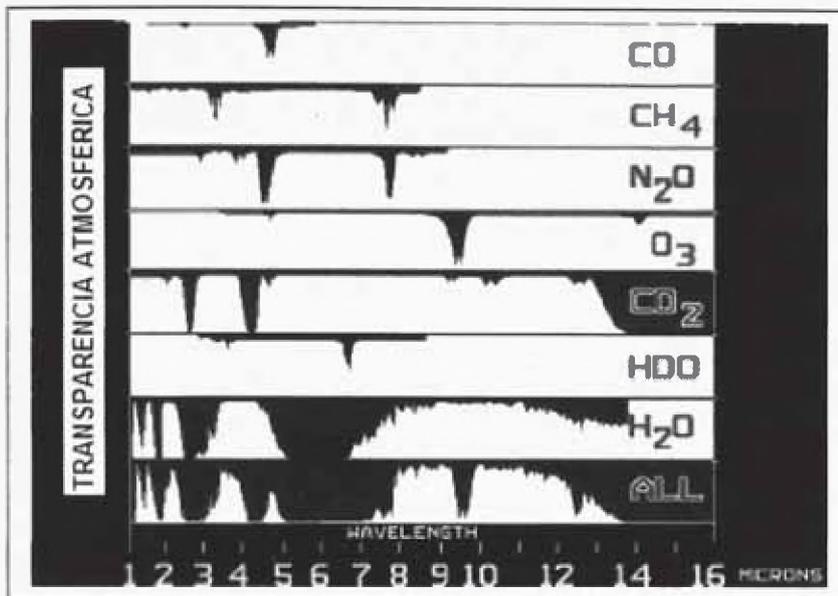


FIG 3.4 MOLÉCULAS QUE PUEDEN INTERFERIR EN LA REALIZACIÓN DEL ESPECTRO CUANDO EL EQUIPO NO ESTA PURGADO.



- 1** Energía infrarroja es pasada a través de un espesor fijo de aceite (conducto)
- 2** Se debe analizar primero con aceite nuevo para establecer una línea de tendencia (referencia)
- 3** Muchos aceites, contaminantes y moléculas de aceite absorben luz infrarroja únicamente a una frecuencia seleccionada (número de onda). Hollín y partículas absorben a todas las frecuencias (bloqueo y difusión)
- 4** El espectro de la frecuencia de absorción (a específicos números de onda) del aceite usado es comparado con el espectro de referencia de aceite nuevo.
- 5** Las diferencias a estas frecuencias son cuantificadas en relación al componente probable de absorción (ej. Agua, oxidación, glicol, etc.)

FIG 3.5 RESUMEN DE ANALISIS IR

3.1.3 Descripción del Método MM-IR

Método MM-IR (POR MOTIVOS DE CONFIDENCIABILIDAD SE DENOMINARA HA ESTE METODO MM-IR POR SER PROPIEDAD DE LA COMPAÑÍA), Se utiliza un FTIR – Perkin Elmer Spectrum One, con una celda de Bromuro de Potasio (KBr). La muestra de lubricante (sin ningún acondicionamiento ni preparación previa) es introducida directamente a la celda por medio de una jeringa y colocado a la luz de la radiación infrarroja este absorberá radiación a una frecuencia característica y transmitirá esta radiación a todas las otras frecuencias. La luz infrarroja monocromática de longitud de onda en aumento pasa a través de la celda que contiene el lubricante a evaluar, y la cantidad de luz (energía) absorbida a cada longitud de onda (frecuencia) es ploteada para producir un scan infrarrojo (banda).

La cantidad de radiación absorbida es proporcional a la concentración del compuesto causante de la banda, la cantidad de compuesto presente en la muestra puede ser determinado comparando esa área de esa banda a los compuestos con otro scan patrón (espectro de aceite nuevo) que se encuentra grabado en el equipo con bandas de concentración conocida (sustracción espectral), para luego ser transformadas por el software del equipo a concentraciones programadas a una unidad de reporte, esta diferencia se observa claramente en la Fig. 3.7.

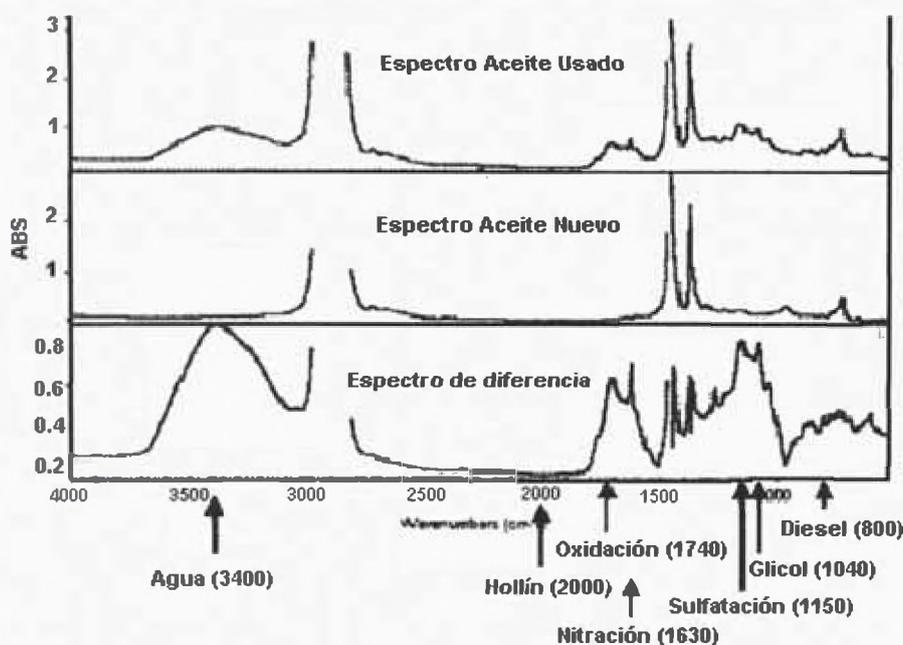


FIG 3.6 LONGITUDES DE ONDA CARACTERISTICOS DE GRUPOS FUNCIONALES

Un análisis IR de un lubricante usado puede indicar la presencia de contaminantes como agua, degradación del producto como oxidación y nitración, y el consumo de aditivos como antioxidantes.

Oxidación que es característico por la formación de grupos carboxilos [-COOH] se muestra en la región $1700-1724\text{ cm}^{-1}$, el grupo [-OH] del agua absorbe a 3448 cm^{-1} , el Hollín por ser partícula absorbe en todas las frecuencias produciendo bloqueo y difusión, Nitración que es un tipo especial de oxidación que involucra el nitrógeno para formar compuestos como esteres de nitrato se muestra en la región $1620-1640\text{ cm}^{-1}$ son medidos por FTIR.

TABLA 3.2 BANDA DE ABSORCIÓN IR PARA LOS PARAMETROS DE CONTAMINACION Y DEGRADACION DE UN LUBRICANTE

COMPONENTE	REGION (cm^{-1})	LONGITUD DE ONDA TIPICO
OXIDACION	1700 -1724	1709
NITRACION	1620 - 1640	1631
HOLLIN	TODA LAS FRECUENCIAS	
COMBUSTIBLE	780-810	807
AGUA	3400-3500	3448

A veces solo el espectro IR proporcionara una indicación clara de lo que esta sucediendo como también formara solo una parte de la información a interpretar en conjunto con otras evidencias.

Las limitaciones conectadas con el análisis IR son que generalmente los materiales inorgánicos no son absorbidos y que pequeñas cantidades de contaminantes no pueden ser detectados.

Muchos de los lubricantes tienen límites establecidos para los contaminantes, estos límites son establecidos para la aplicación del servicio y el tipo de formulación.

Dependiendo de la aplicación del lubricante es decir para motor, transmisión, mandos o hidráulicos, los lubricantes tienen límites establecidos para los

contaminantes, estos límites son establecidos para la aplicación del servicio y el tipo de formulación, en la siguiente tabla se resumen los límites:

TABLA 3.3 LÍMITES DE ACEPTACIÓN PARA ANÁLISIS INFRARROJO

MET	PARAMETRO	UNIDAD DE REPORTE	LÍMITES DE ACEPTACION								
			MOTOR			TRANSMISION/MANDOS			HIDRAULICOS		
			NORMAL	CAUTION	CRITICO	NORMAL	CAUTION	CRITICO	NORMAL	CAUTION	CRITICO
FTIR	OXIDACION	Abs/cm	0-15	16-25	>25	0-20	21-30	>30	0-4	5-7	>7
	NITRACION	Abs/cm	0-15	16-25	>25	---	---	---	---	---	---
	HOLLIN	%	0-2.0	2.1-2.5	>2.5	---	---	---	---	---	---

3.2 ANÁLISIS POR ESPECTROCOPIA DE EMISIÓN DE PLASMA INDUCIDA (3)(4)

A su vez, el laboratorio de análisis de lubricantes utiliza también espectrometría de emisión atómica por plasma inductivamente acoplado (ICP-AES) para medir cuantitativamente concentraciones de aditivos, contaminantes y metales de desgaste en aceites lubricantes.

El método estándar de ICP-AES usado por el laboratorio es el ASTM D5185 para la determinación de elementos de aditivos, metales de desgaste y contaminantes en aceites lubricantes usados y determinación de elementos seleccionados en aceites base por espectrometría de emisión atómica por plasma inductivamente acoplado.

La muestra de aceite es diluida con solvente en una proporción estándar (más de esto más abajo) e inyectada a una antorcha de plasma, donde se quema. Esto eleva a un estado excitado a los átomos de cualquier partícula microscópica de metal disuelta en el aceite. A medida que los átomos excitados retornan naturalmente a su estado normal, su energía absorbida se libera como radiación. Tubos foto multiplicadores miden la intensidad de la radiación en longitudes de onda específicas donde se conoce que cada metal emite radiación. Un procesador usa la intensidad de cada longitud de onda para calcular la concentración de los metales

correspondientes (en partes por millón, ppm).

3.2.1 Teoría del análisis espectrométrico (ICP) y Equipo

El análisis espectrométrico nos da un informe cuantitativo de los elementos presentes en el aceite. Los elementos se pueden dividir en tres categorías; permite al analista determinar cuando existe presencia de contaminantes ambientales y del proceso o cuando se ha producido un relleno de aceite incorrecto. Tiene la limitación del tamaño de partículas <5-8 micras.

Por definición, un plasma es una mezcla gaseosa en la que una fracción significativa de la especie atómica o molecular presente se encuentra en forma de iones. El plasma que se utiliza para los análisis de emisión está constituido por lo general, por una mezcla de átomos e iones de argón. Cuando se inyecta la muestra en este medio, se produce la atomización como consecuencia de la elevada temperatura, que puede alcanzar los 10 000 °K.

Una vez que los iones de argón se constituyen en un plasma, son capaces de absorber suficiente potencia de la fuente externa como para mantener una temperatura suficientemente alta que continúe el proceso de ionización y en esta forma conserve indefinidamente el plasma.

3.2.2 La fuente de plasma acoplada por inducción.

Consiste en tres tubos concéntricos de cuarzo a través de los cuales fluye una corriente de argón a una velocidad total entre 11 y 17 lt/min. El diámetro del tubo mayor mide aprox. 2.5 cm. Rodeando la parte superior del tubo se encuentra una bobina de inducción refrigerada por agua, alimentada por un generador de radiofrecuencias que produce una energía de 2 kW a aprox. 27 MHz. La ionización del flujo de argón se inicia con una chispa que proviene de una bobina tesla. Los iones resultantes y sus electrones asociados interaccionan entonces con el campo magnético fluctuante producido por la bobina de inducción, fluyendo los iones en trayectoria circular dentro de la bobina. La temperatura es

suficientemente elevada que debe aislarse fluyendo argón en forma tangencial alrededor de las paredes del tubo, la velocidad e flujo de esta corrientes de 10 – 15 lt/min.

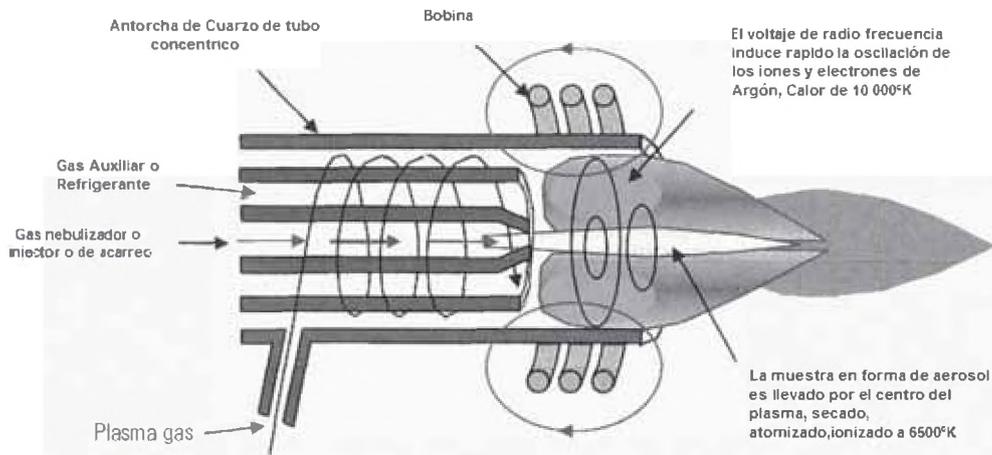


FIG 3.7 UNA FUENTE TÍPICA DE PLASMA ACOPLADO POR INDUCCIÓN.

Inyección de la muestra, se introduce la muestra dentro del plasma caliente por medio de un flujo de argón a través del tubo central de cuarzo en forma de aerosol por medio de un nebulizador.

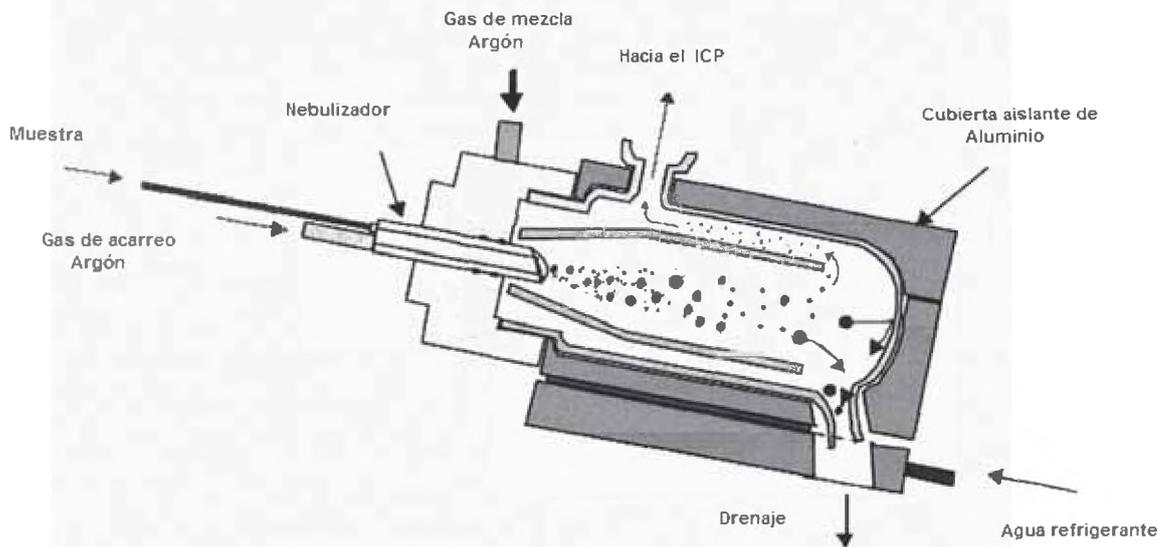


FIG 3.8 UN NEBULIZADOR TÍPICO PARA INYECCIÓN DE MUESTRA EN UNA FUENTE DE PLASMA.

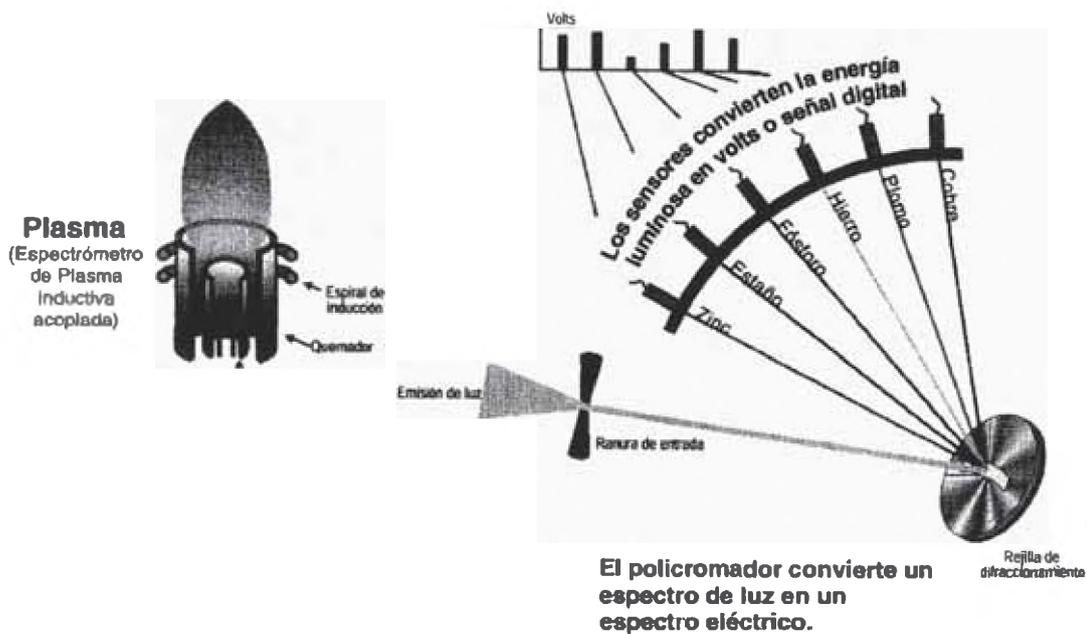


FIG 3.9 ANALISIS ESPECTROMÉTRICO DE EMISIÓN ATÓMICA DE PLASMA INDUCIDA

3.2.3 Descripción del Método ASTM D5185

Método ASTM D5185, Este método mide la cantidad de metales específicos disueltos en la muestra por análisis espectrométrico de emisión atómica de plasma inducida (ICP- AES) Perkin Elmer – Optima 3000

Descripción: se pesa la muestra de lubricante aproximadamente 1 gr. y se lleva a 10 gr con xileno o varsol obteniendo una solución al 1:10 en peso, luego esta solución bien homogénea es colocado en el muestreador automático del equipo para que después de programado el software del equipo absorba una pequeña cantidad a través de un capilar conectada a una bomba peristáltica y luego ser atomizada en un plasma de argón hasta excitar los átomos de metales. Las intensidades de emisión son comparados a las intensidades de los estándares de calibración para calcular la concentración de los elementos.

Unidades: ppm (partes por millón)

Límites de detección; están en el rango de 1.0 ppm y la reproducibilidad es del orden de $\pm 10\%$. casi 100% preciso para partículas de 1 micrón y más pequeñas.

En contraste, la eficiencia de detección cae dramáticamente para partículas mayores de 20 micrones. Como referencia, un grano de sal tiene aproximadamente 100 micrones de tamaño y el límite inferior de visibilidad del ojo humano es aproximadamente 40 micrones.

Las partículas de desgaste metálico mayores que 15 micrones son indicativas de desgaste anormal avanzado. Estas partículas grandes se generan cada vez más a medida que se acerca la falla del componente. Esto explica por qué ICP-AES no puede predecir la falla inminente de componentes ya que simplemente no detecta las partículas grandes características de la falla inminente de componentes.

Las tendencias de los resultados de ICP-AES son importantes pues aumentos en los niveles de partículas pequeñas de desgaste metálico proveen una indicación temprana de que algo ha cambiado, lo cual es un preludio de cualquier falla. Esto explica por qué las tendencias de resultados de ICP-AES son tan valiosas como herramienta de alerta temprana.

Por último, si se desea monitorear partículas de desgaste metálico mayores que 15 micrones se debe recurrir a la ferrografía analítica con un costo adicional. La ferrografía analítica utiliza magnetismo y magnificación para monitorear partículas de desgaste más grandes.

Conforme ocurre desgaste en la superficie este se puede presentar diferentes tipos:

Desgaste abrasivo

El desgaste abrasivo ocurre en contactos deslizantes, usualmente debido a contaminación por partículas. Daño en la superficie: formación de rayas, escareado, ranuras, surcos y pulido. Maquinaria / Componentes afectados por desgaste abrasivo: pistones, cilindros, rondanas, engranajes, chumaceras, levas.

Desgaste Adhesivo

Otros nombres: desgarramiento, rasgado, soldadura y deslizamiento severo. El desgaste ocurre en contactos altamente cargados de lubricación escasa en superficies de la maquina con deslizamiento.

Maquinaria / Componentes afectados por desgaste adhesivo: pistones / cilindros, arandelas, levas, rodamientos, engranajes hipoidales.

Desgaste por Cavitación

Cavitación vaporosa: es un proceso de ebullición. El líquido alcanza su punto de ebullición formando burbujas de vapor, el incremento en la presión ocasiona su colapso y produce un microjet.

Cavitación gaseosa: es un proceso de difusión. Mientras los gases no compresibles pasan a una región de alta presión se colapsan produciendo intensas presiones y dañando la superficie.

Componentes afectados: válvulas de control, bombas actuadotes.

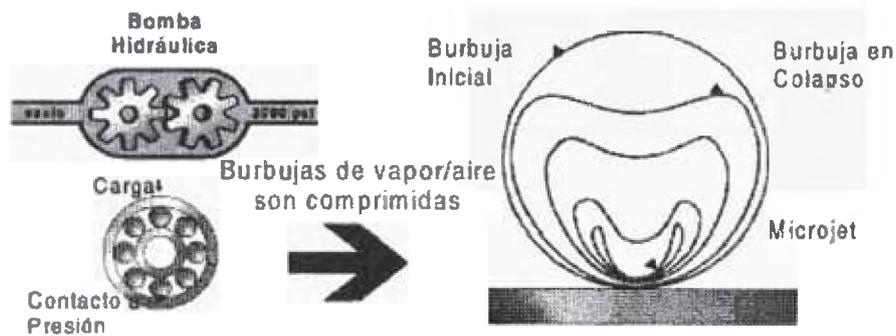


FIG 3.10 PROCESO DE DIFUSIÓN

Desgaste inducido por Hidrógeno

Otros nombres: fractura por presión de hidrogeno, fractura inducida por hidrogeno, fragilación por hidrogeno, ámpulas por hidrógeno, fracturas provocadas por hidrogeno.

Ámpulado – Blistering: El hidrogeno atómico penetra en los huecos del material y se recombina para formar hidrogeno molecular, creando un incremento de presión, ocasionando formación de ámpulas y deformación de la superficie.

Fragilización – Embrittlement: el hidrógeno atómico se difunde en las cavidades interiores del material reaccionando con el metal para formar compuestos quebradizos e incrementar las fracturas.

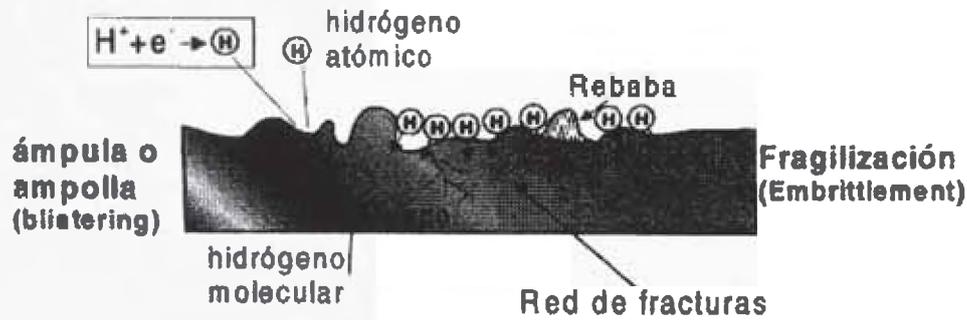


FIG 3.11 DESGASTE INDUCIDO POR HIDRÓGENO

Conforme prosiga el proceso de falla del equipo comienza la generación de partículas de desgaste los cuales el tamaño, forma, cantidad, color y composición de estas partículas puede revelar el tipo de desgaste que permite predecir un potencial fallo en la máquina, permitiendo a los usuarios tomar las oportunas medidas correctivas.

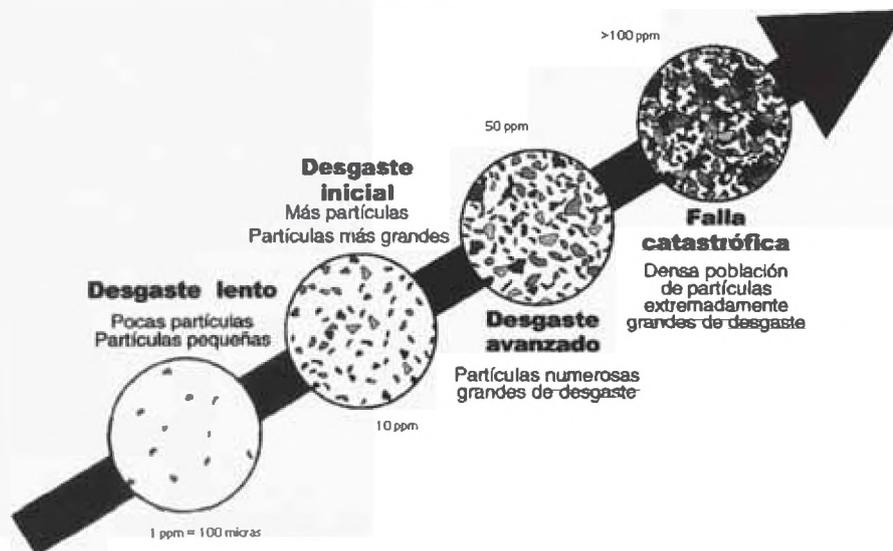


FIG 3.12 PROCESO DE FALLA

Muchos de los lubricantes tienen límites establecidos para los contaminantes, estos límites son establecidos para la aplicación del servicio y el tipo de formulación.

TABLA 3.4 LIMITES DE ACEPTACIÓN PARA METALES DE DESGASTE TÍPICOS

MET	PARAMETRO	UNIDAD DE REPORTE	LIMITES DE ACEPTACION								
			MOTOR			TRANSMISION/MANDOS			HIDRAULICOS		
			NORMAL	CAUTION	CRITICO	NORMAL	CAUTION	CRITICO	NORMAL	CAUTION	CRITICO
ICP	SILICIO	PPM	0-14	15-20	>20	0-9	10-15	>15	0-12	13-15	>15
	HIERRO	PPM	0-74	75-110	>110	0-500	---	>500	0-25	26-30	>30
	ALUMINIO	PPM	0-19	20-30	>30	---	---	---	---	---	---
	COBRE	PPM	0-9	10-20	>20	---	---	---	---	---	---
	PLOMO	PPM	0-10	11-15	>15	---	---	---	---	---	---
	CROMO	PPM	0-50	---	50	---	---	---	---	---	---
	ESTAÑO	PPM	0-9	10-15	>15	---	---	---	---	---	---

CAPITULO 4

INTERPRETACION DE LOS ANALISIS DE LUBRICANTES USADOS

4.1 ANÁLISIS DE LUBRICANTE⁽³⁾⁽⁴⁾

Un análisis de lubricante es un conjunto de procedimientos y mediciones aplicadas al lubricante usado en las máquinas y equipos, que facilitan el control tanto del estado del lubricante, como de manera indirecta permiten establecer el estado de los componentes. Es la actividad de monitorear y reportar lo observado en las condiciones del lubricante para alcanzar las metas propuestas de mantenimiento a través de las buenas prácticas de lubricación y es una herramienta que sirve para documentar los procesos de mantenimiento, siempre y cuando, se tenga un buen entrenamiento y conocimiento de la interpretación de los resultados de laboratorio.

El objetivo del análisis de un lubricante usado es la de suministra información para poder adelantarse a tomar acciones y buscar la reducción de los costos de operación y mantenimiento (mantenimiento predictivo y proactivo) a través de la preservación de las máquinas y la extensión de la vida de los lubricantes.

Los análisis de laboratorio son procedimientos que brindan gran valor agregado a la operación de las máquinas y sus componentes y detectan las tendencias en el desgaste de los equipos así como determinar el estado del lubricante para optimizar los períodos de cambio, es decir planificar el mantenimiento basado en condiciones lo que trae como resultado para el cliente reducción de costos.

Es importante resaltar que a pesar que el análisis de lubricantes es una de las herramienta importantes para elaborar un plan de mantenimiento, esta tendrá que ser complementado con otros tipos de evaluación como conteo de partículas, análisis ferrográficos, análisis vibracional, alineación y balanceo, análisis de corriente, etc; que representaría un costo adicional al servicio post venta gratuito que ofrece la compañía.

Resumiendo el análisis de lubricantes usados forma parte de todo un plan de mantenimiento y su participación se puede observar en el siguiente esquema:

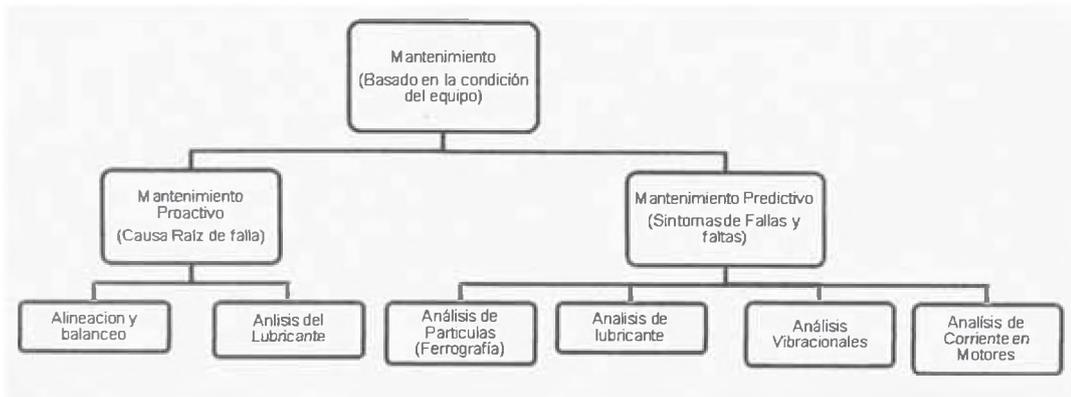


FIG. 4.1 PLAN DE MANTENIMIENTO DE LA MAQUINARIA

4.1.1 Mantenimiento Pro activo

Es una filosofía de mantenimiento, dirigida fundamentalmente a la detección y corrección de las causas que generan el desgaste y que conducen a la falla de la maquinaria. Una vez que las causas que generan el desgaste han sido localizadas, no debemos permitir que éstas continúen presentes en la maquinaria, ya que de hacerlo, su vida y desempeño, se verán reducidos. La longevidad de los componentes del sistema depende de que los parámetros de causas de falla sean mantenidos dentro de límites aceptables, utilizando una práctica de "detección y corrección" de las desviaciones según el programa de Mantenimiento Pro activo.

Límites aceptables, significa que los resultados de los parámetros analizados (viscosidad, agua, metales de desgaste, etc.) están dentro de los límites de aceptación presentados en las tablas 2.2, 2.4, 2.7, 3.3 y 3.4 que conducirá a una vida aceptable del componente en servicio.

4.1.2 Mantenimiento Predictivo

Es una técnica para pronosticar el punto futuro de falla de un componente de una maquina, de tal forma que dicho componente pueda reemplazarse, con base en un plan, justo antes de que falle. Así, el tiempo muerto del equipo se minimiza y el tiempo de vida del componente se maximiza.

Las técnicas de Mantenimiento Predictivo, nos indican el momento en el que la pieza o componente está próximo a la falla, pero no nos dice como evitarla. Afortunadamente, existe una nueva alternativa conocida como "Mantenimiento Proactivo".

4.2 RESULTADOS DEL LABORATORIO₍₂₎₍₃₎

4.2.1 DE LOS MÉTODOS FISICOQUÍMICOS

El **agua** es uno de los contaminantes que más incide en la reducción de la vida de los lubricantes, y por lo tanto, de los elementos lubricados. El agua puede estar presente en el aceite en forma libre, diluida ò emulsionada, siendo igualmente crítica su presencia, ya que afecta el espesor de la película lubricante, disminuyéndola. Esto causa que las superficies de las máquinas o elementos mecánicos que se encuentran en movimiento relativo pierdan la protección y refrigeración que ofrecen los lubricantes. Además de dificultar y/o impedir la lubricación, acelera el proceso de degradación del aceite, mediante la oxidación del mismo, contribución a la corrosión, principalmente si el agua tiene un pH ácido o muy alcalino.

Si tenemos agua en un sistema con alta concentración de ácidos (sulfúrico, clorhídrico, acético, etc.) aumentara la concentración de iones H^+ provocando ataques corrosivos.

De la misma manera si tenemos alta concentración de álcalis (soda cáustica, amoníaco, etc.), aumentara la concentración de OH^- , también generando corrosión por ataque alcalino

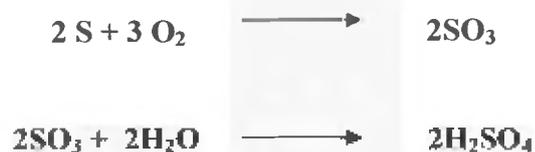
El agua puede llegar hasta el aceite a través de retenes y juntas defectuosas, procedente de fuentes externas de agua, por lavado de los equipos con chorro de agua a presión. También por condensación, cuando el equipo trabaja a temperaturas por encima de los 50°C y por condiciones de proceso es necesario arrancarlos y pararlos frecuentemente, la humedad presente en el aire caliente que se encuentra dentro del motor o carcasa del equipo se condensa y el agua cae

sobre el aceite, contaminándolo. La otra causa principal es por un almacenamiento deficiente del aceite, que permite que el agua penetre por las tapas de los bidones o tambores de aceite, o incluso por condensación dentro del propio bidón, cuando este está medio vacío y sufre variaciones de temperatura.

El método más sencillo y elemental para la eliminación del agua es el drenado cuando ésta se encuentra en estado libre en el aceite. Esto ocurre gracias a los aditivos anti-emulsionantes con que cuenta el aceite lubricante, los cuales permiten que la tensión interfacial entre el agua y el aceite sea alta, y que el agua, por su mayor gravedad específica, se vaya al fondo del depósito.

Dependiendo del volumen de lubricante afectado, se debe decidir si sustituirlo o intentar la eliminación del agua contaminante. .

El **número de Ácidos Totales (TAN)** es usado como una herramienta de control de calidad y los cambios en TAN es muy útil en el seguimiento de la degradación y agotamiento del aceite en servicio. Identifica el agotamiento de ciertos aditivos, identifica el inicio de oxidación del aceite básico, mide el nivel de ácidos corrosivos, mide el nivel de reserva alcalina. La Reacción de formación de ácido durante la combustión de diesel se puede expresar:



Las causas de aumento del Número de Neutralización (TAN) se deben principalmente por productos de oxidación, productos de nitración, productos de combustión y su disminución es causa de agotamiento cantidad del aditivo y mezclas

Las causas de aumento del Número de Base Total (TBN) se deben principalmente a la mezcla con aceite de mayor TBN y su disminución es causa del agotamiento normal del aditivo por neutralización de productos ácidos, uso del aceite por tiempos prolongados, combustible con elevado azufre, mezcla con aceite de menor TBN.

La medida de **viscosidad** es usado para clasificarlo y ver la calidad de un aceite nuevo. La viscosidad es la propiedad mas importante de un lubricante y afecta en la selección del lubricante a ser aplicado a una maquina. La viscosidad del aceite debería mantenerse dentro de los rangos establecidos según el grado utilizado:

TABLA 4.1 RANGOS DE VISCOSIDAD SEGÚN CLASIFICACION SAE

Grado SAE	Viscosidad Cinemática cSt @ 100°C
0W	3,8
5W	3,8
10W	4,1
15W	5,6
20W	5,6
25W	9,3
15W40	13,5-15,5
20	5,6 - 9,3
30	9,3 - 12,5
40	12,5 - 16,3
50	16,3 - 21,9
60	21,9 - 26,1

Las causas de aumento de la viscosidad podría deberse a contaminación con hollín/sólidos, presencia de insolubles, contaminación con agua, formación excesiva de Hollín (motores), oxidación, mezcla con aceite de mayor viscosidad, evaporación de bases ligeras y una disminución puede deberse a dilución por combustible o solventes, fractura del Índice de Viscosidad, mezcla con aceite de menor viscosidad. Rotura o ruptura de polímeros (utilizados para fabricar el aceite multigrado) por cizallamiento (polímeros baratos, altas temperaturas o presiones, molienda entre los engranajes o anillos).

Los problemas que ocasiona se pueden presenciar como aumento del desgaste durante el arranque, incremento de temperaturas de operación, aumento del consumo de combustible, reducción de la potencia, formación de depósitos dañinos y sedimentos, cavitación, generación de calor, pérdida de la película de aceite, lubricación limite, aumento de fricción debido al contacto metal con metal, recalentamiento del motor, generación de calor, oxidación., incremento del desgaste por rotura de la película a altas temperaturas, baja velocidad y/o alta carga, aumento del consumo de aceite, aumento de la sensibilidad del sistema a la contaminación por partículas, fugas internas y externas.

4.2.2 DE LOS MÉTODOS INSTRUMENTALES

La Oxidación se inicia debido a temperaturas elevadas de operación, agua en el aceite puede incrementar la tasa de oxidación por mas de 10 veces, partículas metálicas actúan como un catalizador, períodos entre cambios de aceite muy prolongados, paso de gases de combustión al cárter, subproductos de combustión en el aceite, formación de lacas y barnices, sobrecargas, deficiencias en el sistema de enfriamiento. Los problemas debido a la oxidación se presentan como aumento de la viscosidad del aceite, corrosión de las partes metálicas por productos ácidos, depósitos de lacas y barnices en la falda del pistón, taponado de filtros de aceite, desgaste acelerado de componentes, menor eficiencia del motor, pegado de anillos.

Los indicadores de oxidación se caracterizan por mal olor, oscurecimiento, incremento de TAN, incremento de viscosidad.

La oxidación de los aceites lubricantes es usualmente el factor que limita su vida útil. Los metales de desgaste y los contaminantes pueden filtrarse y el agua puede removerse por varios métodos, pero la oxidación no puede ser removida del aceite ya que es un cambio químico que le sucede a la base. El mecanismo por el cual ocurre la oxidación actúa como un proceso de 4 etapas detallado más abajo (donde R representa un funcional alquil, o radical libre derivado de un hidrocarburo):

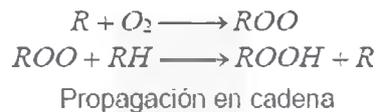
1- El inicio de la oxidación ocurre debido a una fuente de energía tal como calor, luz, o esfuerzo de corte mecánico. Este proceso puede ser catalizado (acelerado) por la presencia de iones metálicos (metales de desgaste). Las moléculas no saturadas o las aromáticas son las más susceptibles a este corte de la unión debido a la menor estabilidad de las uniones contenidas en estas moléculas.



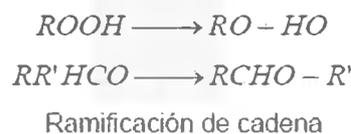
2- El radical alquil formado en la etapa inicial reacciona irreversiblemente con una molécula de oxígeno para formar un radical alquil peroxi. Este radical peroxi extrae entonces un átomo de hidrógeno de otra molécula de hidrocarburo y

forma otro radical alquil. Esto puede continuar indefinidamente, y es la causa por la cual se dice que la oxidación es una "reacción en cadena". El factor limitante en este paso es la presencia de oxígeno, por eso el aire atrapado puede acelerar rápidamente la oxidación al aumentar el área superficial del lubricante expuesta a moléculas de oxígeno. También note que la molécula ROOH formada es un ácido carboxílico, que es la causa del aumento del TAN de un aceite oxidado.

El valor de oxidación reportado en un análisis de aceite es una medida del pico C=O en un espectro IR comparado contra los datos del lubricante nuevo.



3- Existen muchos mecanismos diferentes que tienen lugar en esta etapa. El resultado final pueden ser cadenas de hidrocarburos reordenadas, más radicales alquil y alcoxi, alcoholes, agua, aldehidos y cetonas. Las etapas de ramificación de cadena son sólo significativas a temperaturas por encima de 150 °C, ya que la etapa 1 de esta reacción posee una gran energía de activación. Las cetonas y aldehidos que se forman como se vio en la etapa 2 de esta reacción condensarán para formar productos poliméricos de degradación que provocan que la viscosidad del aceite aumente. Estos materiales poliméricos eventualmente se convertirán en depósitos de lodos y barnices.

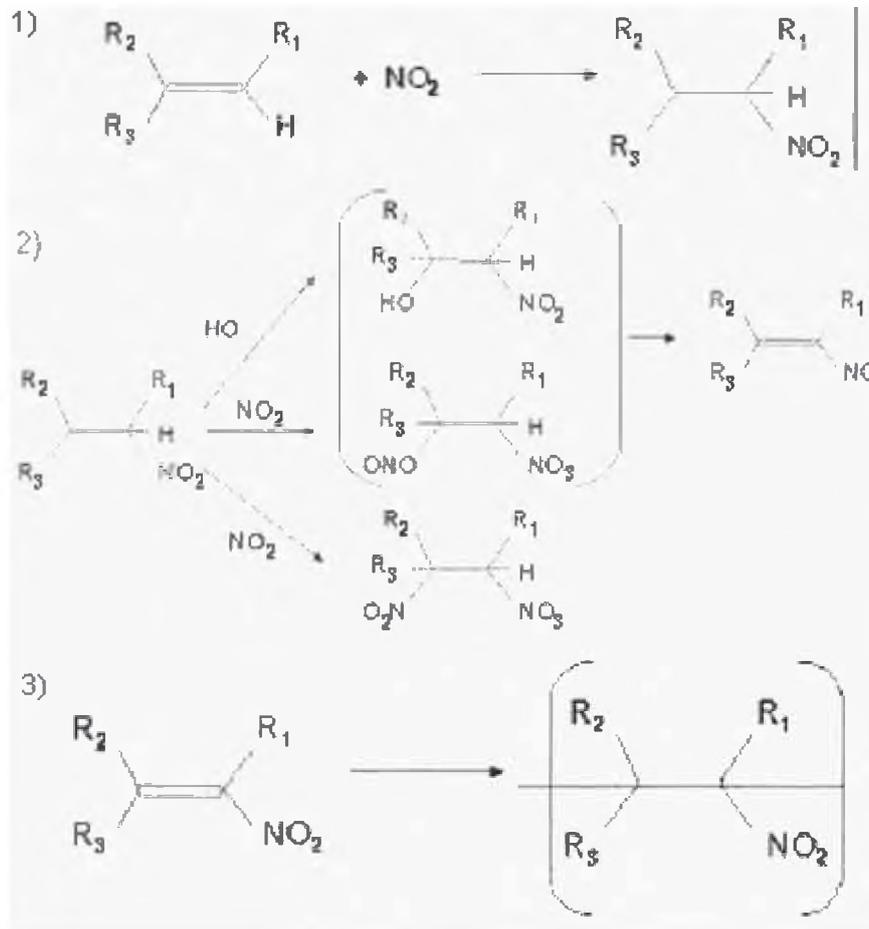


4- La terminación de la cadena ocurrirá cuando se combinen dos radicales, formando una molécula estable de hidrocarburo.



Los óxidos de nitrógeno (NO_x) formados durante el proceso de combustión reaccionan con el combustible para formar compuestos de nitrógeno inestables y organo-nitratos. Estos compuestos aceleran la degradación del aceite al aumentar la velocidad de formación de lodos y barnices. La mayoría de los óxidos de nitrógeno se eliminan en el escape. Sin embargo, algunos NO_x ingresan a los gases de soplado donde reaccionan con olefinas derivadas del combustible para

formar compuestos inestables de bajo peso molecular que actúan como precursores de depósitos. Una secuencia posible de estas reacciones se muestra a continuación.



Generalmente, las lacas y los barnices en pistones se considera que provienen de nitración y oxidación de olefinas derivadas del combustible. La nitración y la oxidación de la base en el motor producen precursores de lodos. Estos precursores, junto con los derivados del combustible, condensan e interaccionan con agua, ácidos, hollín, etc., para formar lodos y depósitos

El Índice de Hollín pueden originarse por combustión incompleta, sobrealimentación de combustible, oxidación. Los síntomas por motivos de su formación se evidencia por aumento de viscosidad, obstrucción de filtros, pérdida de dispersancia del lubricante.

El análisis de metales es usado para la identificación de contaminación en lubricantes (Metales de desgaste, Metales de Contaminación o Metales de Aditivos) y seguir las condiciones del equipo por niveles de monitoreos de desgaste de metales.

Mediante el análisis de metales de desgaste de sistemas lubricados, se puede obtener un primer diagnóstico sobre el estado de la máquina, dan la primera indicación de un posible desgaste anormal en cualquier tipo de operación.

Estos metales indican desgastes en componentes particulares de una unidad estudiada permitiendo evaluar el estado de los mismos (hierro, cromo, plomo, cobre, etc.) como detalla la tabla 4.2.

Siendo el indicio de la generación de partículas durante el desgaste de las superficies de la maquinaria lubricada mediante aceite.

TABLA 4.2 METALES CARACTERISTICOS DE LOS COMPONENTES

HIERRO	CROMO	NIQUEL	ALUMINIO	PLOMO
Acero	Revestimiento de anillos	Aleación de acero inoxidable	Polvo de camino	Babbitt
Hierro Fundido	Pinturas	Cromado	Metal de rodamientos	Revestimientos chumaceras
Herrumbre	Acero inoxidable	Estelita (cobalto-niquel)	Pinturas	Aditivo de gasolina
Rebabas		Aleaciones de aceros duros	Abrasivos	Pintura soldadura
Cascarillas de molienda			Plantas de aluminio	
Polvo Mineral	COBRE	ESTAÑO	Contaminantes de carbón	TITANIO
Cenizas	Aditivo AW	Caja de baleros (bronce)	Cenizas	Rodamientos de turbinas de gas
Pintura	Bronce	Soldadura	Polvo de fundición	Pinturas
Polvo de papelera	Latón	Babbitt	Alumina activada	Aspas de turbinas
Asbestos	Cajas de rodamientos		Bauxita	
Talco	Enfriadores	PLATA	Granito	VANADIO
Ceolita	Minas de cobre	Acabados de cojinetes	Catalizador	Aspas de turbinas
Detergente limpiador	Pinturas	Soldadura		Válvulas
	Babbitt	Algunos baleros de ajetaja		

También podemos ver metales provenientes de contaminantes externos (polvo, tierra, refrigerante) pueden ser detectados de acuerdo a componentes metálicos presentes en los mismos, indicando una falla en la estanqueidad del sistema lubricante (Silicio, Sodio, Aluminio, etc.) ver Tabla 4.3.

TABLA 4.3 METALES POR CONTAMINACIÓN EXTERNA

Silicio	Boro	Potasio
Polvo de camino	Inhibidor de refrigerante	Inhibidor de refrigerante
Sellador	Aditivo EP	Cenizas
Aditivo antiespumante	Agente de limpieza de barriles	Polvo de papelera
Aleación de aceros	Acido bórico (tratamiento de aguas)	Polvo de camino
Lubricante sintético		Granito
Frenos húmedos	Sodio	
Fabricación de vidrio	Inhibidor de refrigerante	
Aditivo refrigerante	Agua de mar	
Polvo de fundición	Algunos de aditivos	
Fibras de filtros (vidrio)	Grasa	
Cenizas	Aceite básico (trazas)	
Escoria	Tierra	
Mica	Polvo de camino	
Polvo de cemento	Sal	

Existen metales en numerosos paquetes de aditivos de lubricantes; la caída de concentración de los mismos dan una idea del deterioro de las propiedades del lubricante (Magnesio, Zinc, Calcio, etc.).

TABLA 4.4 METALES PRESENTE EN ADITIVOS Y OTRAS SUSTANCIAS

Fosforo	Zinc
Aditivo AW/EP	Aditivo AW
Acabado de superficie en algunos engranajes	Bronce
Detergente limpiador	Cromado
	Galvanizado
Calcio	Magnesio
Agua dura	Agua dura
Agua salada	Aditivo de motor
Aditivo de aceite de motor	Metalurgia de turbinas
Polvo de minas	Agua salada
Grasa	Polvo de camino
Caliza	Molibdeno
Escoria	Aditivo EP
Hules	Aleaciones de Metal
Lignita	Anillos
Polvo de cemento	Bario
Polvo del camino	Aditivo de Motor
Inhibidor de herrumbre	Grasa

4.3 EVALUACION DE RESULTADOS ⁽²⁾

Luego de dar una vista general en los capítulos anteriores sobre propiedades físico químicas, métodos de ensayos y sobre todo definir claramente el comportamiento del lubricante durante el servicio y cualquier tipo de contaminación o descomposición que se vaya a presentar nos da una base para comenzar a evaluar los resultados obtenidos del análisis de aceites y proponer recomendaciones.

Para una mejor interpretación de los resultados de laboratorio se recomienda interrelacionar las pruebas entre sí y así corroborar el efecto. Los análisis previos o iniciales a los lubricantes nuevos, son importantes para poder determinar si se están teniendo grandes cambios en los resultados.

El éxito del análisis del lubricante depende del establecimiento correcto de los límites. La mayoría de la información de tendencia utiliza únicamente límites superiores. Un límite es como un alambre de disparo que lo alerta de una condición anormal. Los límites varían considerablemente basados en el tipo de maquinaria, el tipo de lubricante, la aplicación y las metas de confiabilidad. Un razonamiento cuidadoso es necesario para establecer cada límite y la selección del tipo de límite.

Resumiremos el procedimiento que el laboratorio realiza para el análisis desde que ingresa la muestra hasta el reporte de los mismos:

- El cliente realiza un muestreo de un componente de una maquinaria específica, una muestra de lubricante usado en un frasco de 250 ml.
- El Laboratorio le asigna un código a esa muestra
- Se establece los ensayos a realizar según el lubricante y el componente el cual esta siendo usado (motor, transmisión, mando, hidráulico o diferencial), ver tabla 2.1.
- Se realizan los ensayos y se obtiene los resultados luego estos son ingresados en un programa el cual contiene resultados anteriores. Y finalmente se emite un “Informe de Resultados” en Acrobat el cual

muestra los resultados de las últimas 5 muestras del componente del cual proviene el muestreo.

Para el cliente no es fácil tener una completa interpretación de las condiciones de operación de un lubricante con los resultados de análisis de una sola muestra, por lo que debe contar como mínimo con tres resultados por ese motivo es que se mantiene un histórico de resultados según fecha de muestreo y tiempo de uso del lubricante. Entonces es definitivo analizar los cambios mediante tendencias y la variación de sus pendientes como se muestra en la Fig. 4.2. Se cuenta con un manual de límites e interpretación, dichos datos han sido obtenidos por un amplio estudio del comportamiento de los lubricantes a condiciones definidas y debidamente monitoreadas.

4.3.1 Informe de Resultados

Luego de haber realizado los ensayos de análisis los resultados, ver tabla 4.5, son ingresados a un programa que permite administrar los resultados de análisis de lubricantes usados con el objetivo de monitorear el estado de los equipos individualmente. Este programa grafica los resultados de los análisis mostrando rápidamente su tendencia al estado crítico. Se visualiza los límites condenatorios y de precaución. El informe, ver figura 4.3, puede ser enviado por e-mail.

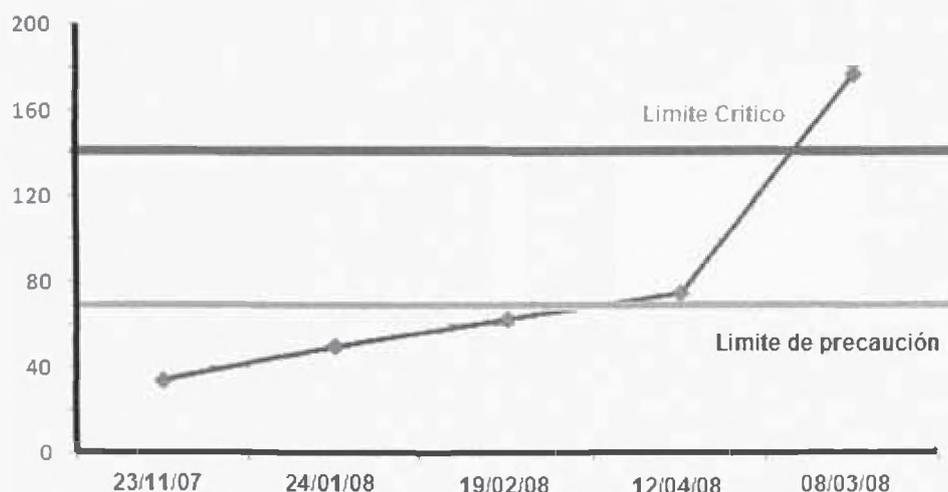


FIG 4.2 GRAFICA DE LA TENDENCIA DE LOS RESULTADOS DE ANÁLISIS DE LUBRICANTE

Analicemos en el Informe la Tabla 4.5 el estado de los resultados de la última muestra analizada para este componente ha dado como resultado “Crítico” es decir para la muestra con fecha 12-Abril-2008 el resultado de Hierro sobrepaso el limite critico ver grafica 4.2 por lo tal tan solo con que uno de los ensayos que se realiza a esa muestra este fuera de los limites de aceptación el estado final para esa muestra de lubricante sea considerado en estado crítico.

Se le debe dar bastante importancia al hecho de que no solo el análisis puede determinar el estado del equipo y si se encuentra trabajando en las mejores condiciones, ya que esa decisión depende de otros tipos de análisis que se suman a los mantenimientos de los equipos, pero si sirven de ayuda y proporcionan información para tomar decisiones. Entonces analicemos todos los resultados obtenidos en la Tabla 4.5 y las graficas de la Fig. 4.3 que muestra la tendencia del control de la data histórica y los resultados vs. Los límites de precaución / crítico:

TABLA 4.5 TABLA DE ULTIMOS RESULTADOS

Sampled	Hours	On Oil	Visc(100°C)	Water Content	Oxidation	Soot	Si	Fe	Al	Cu	Pb	Cr	Sn
12-APR-08	8152.0	155	13.23	0.00	11	1.24	7	**177	1	7	1	2	0
08-MAR-08	7997.0	134	13.24	0.10	4	1.00	5	*75	1	5	1	1	0
19-FEB-08	7864.0	259	12.91	0.00	6	0.71	6	63	0	5	3	1	0
24-JAN-08	7729.0	124	12.80	0.00	4	0.74	4	50	1	4	1	1	0
23-NOV-07	7497.0	86	13.13	0.00	0	0.38	7	34	2	4	1	1	1

Customer ID: 2121750
 Territory: LMA
 Customer:
 Address: AV. PEDRO MOTA SAN JUAN
 TLP 01
 Contact: Ing. Flores

Sample ID: 2200804388
 Equipment Code: 16356
 Equipment Name: T-25
 Equipment Area:
 Lubricant: DELVAC MX 15W4C
 Total Hours: 3152.0
 Hours On Oil: 155.0, On Filter: 0.0

CRITICAL

Sampled: 12-APR-08 11:34 am
 Tested: 21-APR-08
 Reported: 22-APR-08

Sample ID	Sampled	Hours	On Oil	Visc. (100°C)	Water Content	Oxidation	Soot	Si	Fe	Al	Cu	Pb	Cr	Zn
2200804388	12-APR-08	6152.0	155.0	13.23	0.000	11.000	1.240	7.0	**177.0	1.0	7.0	1.0	2.0	0.0
2200803034	08-APR-08	7067.0	134.0	13.34	0.100	4.000	1.000	5.0	175.0	1.0	5.0	1.0	1.0	0.0
2200802718	10-FEB-08	7604.2	299.0	12.91	0.000	5.000	0.710	6.0	63.0	0.0	5.0	3.0	1.0	0.0
2200801469	24-JAN-08	1329.0	124.0	12.80	0.000	4.000	0.740	4.0	90.0	1.0	4.0	1.0	1.0	0.0
2200714085	23-NOV-07	7467.0	56.0	13.13	0.000	0.000	0.360	7.0	34.0	2.0	4.0	1.0	1.0	1.0

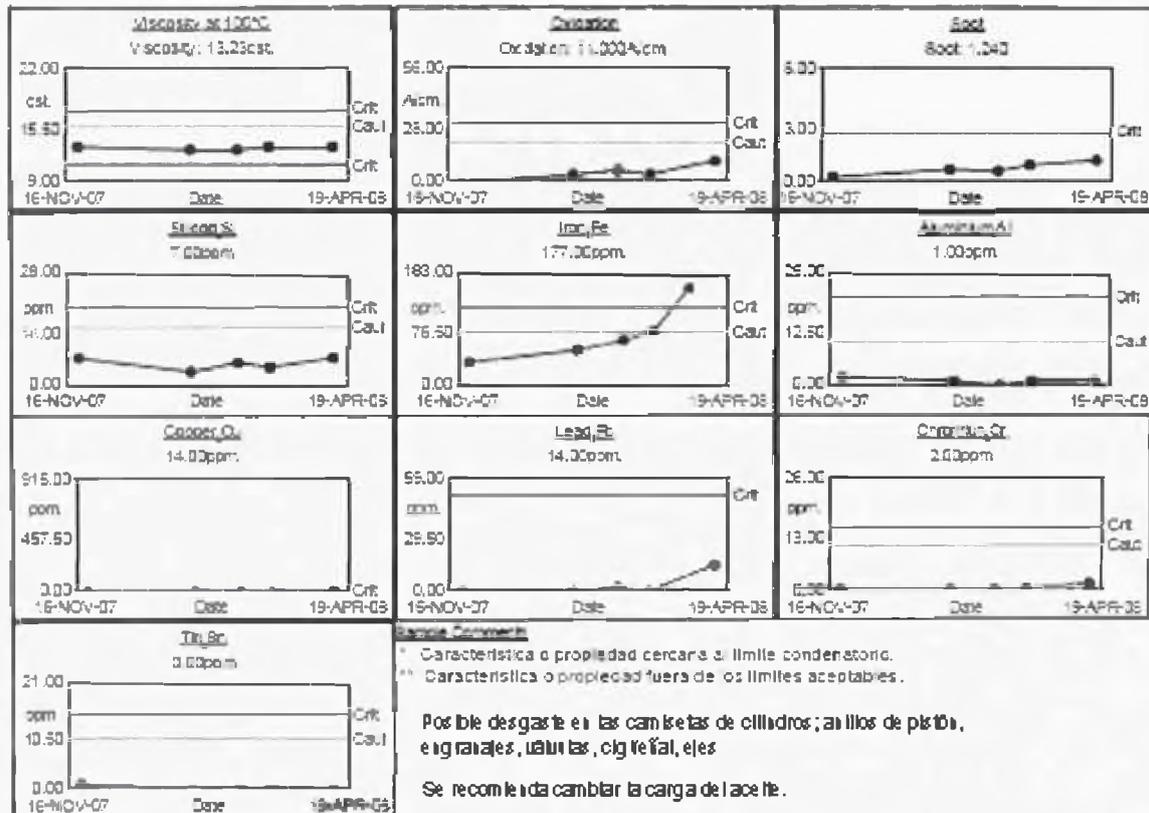


FIG 4.3 REPORTE DE ANALISIS DE LUBRICANTE

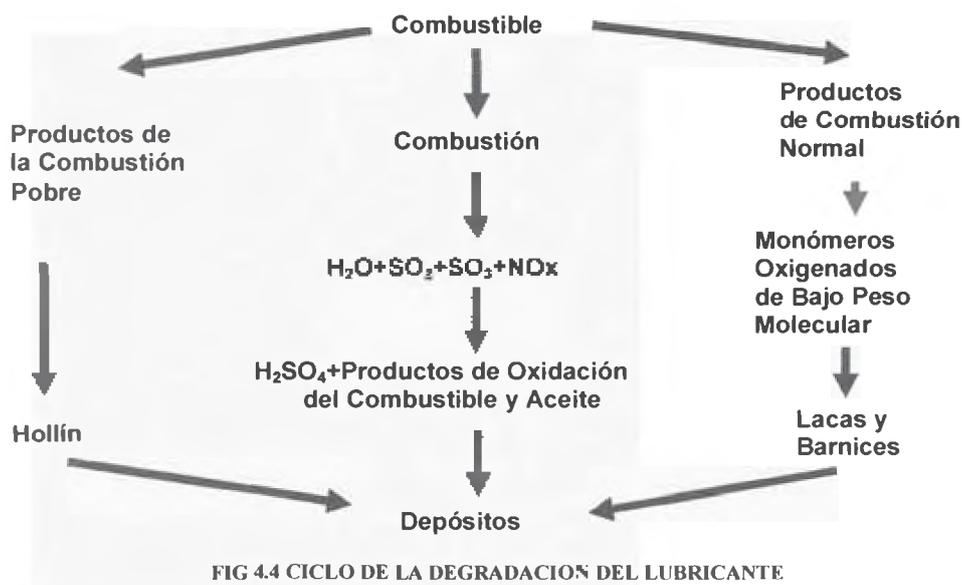
4.3.2 Propiedades Físico Químicas del lubricante

A continuación se realizara una evaluación de la tendencia de los resultados que se han ido obteniendo a lo largo del tiempo de la condición del lubricante usado, según Tabla 4.5. para este ejemplo la muestra es un aceite de motor de clasificación SAE 15W40.

La Viscosidad, se observa una leve tendencia al aumento, esta acompañado por aumento de la oxidación que puede ser motivo de dicha tendencia ya sea por formación de lodos y barnices en el motor.

Agua, no se aprecia un incremento con respecto al ultimo resultado como es de esperarse, ese penúltimo resultado de 0.1 % peso, que significaría trazas pudiera haber sido por la calidad del combustible utilizado (diesel) ya que es sabido que en la combustión existe la formación de agua pero llega ha ser eliminada en el proceso, por lo que podría descartarse cualquier entrada externa. Y que el aceite esta cumpliendo todavía su función de sellado.

Oxidación y Hollín, conforme ha ido aumentando su tiempo de servicio se aprecia la tendencia al incremento de manera normal propio del envejecimiento del aceite y una combustión pobre en el motor.



4.3.3 Metales de Desgaste en Lubricantes Usados

Silicio, niveles normales de silicio, cualquier aumento pudiera provenir por contaminación por polvo ya sea que los filtros de aire estén saturados o un mal muestreo.

Hierro, se observa un notable aumento anormal con respecto a las otras pruebas por lo que podría indicar un factor externo proveniente del desgaste en las camisas de cilindros; anillos de pistón, engranajes, válvulas, cigüeñal, ejes.

Para este caso la recomendación con RESPECTO AL LUBRICANTE sería:

“Posible desgaste en las camisas de cilindros; anillos de pistón, engranajes, válvulas, cigüeñal, ejes.

Se recomienda cambiar la carga de aceite.”

Que en otras palabras se recomienda al cliente el evaluar cambiar todo el Lubricante que se encuentra en el componente (motor).

4.3.4 Otras Técnicas de Ensayo para Análisis de Lubricantes

Una vez detectado que existe un desgaste en el motor el cliente comenzara a evaluar los pasos a seguir para determinar de donde proviene y que tipo de desgaste es, en este caso se le recomienda al cliente como complemento realizar un análisis de ferrográfico hecho por un tercero ya que son pruebas que no llega ha cubrir el servicio post venta que ofrece el laboratorio de la empresa..

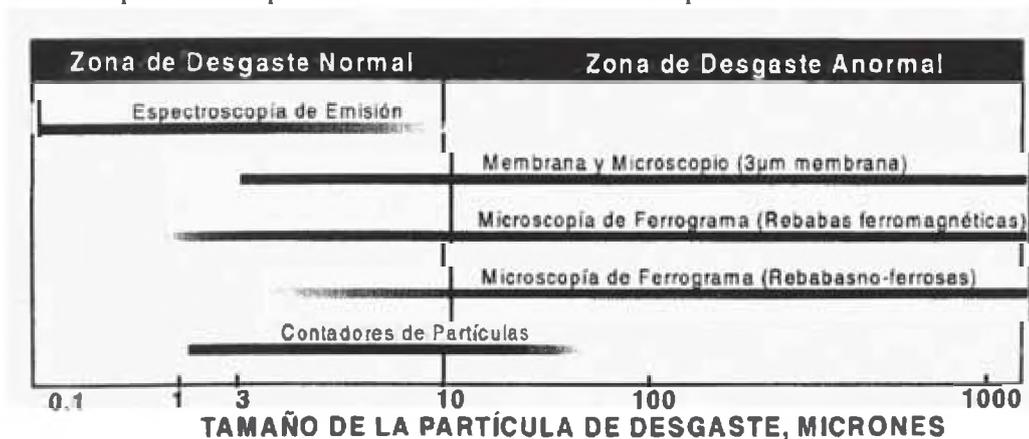


FIG 4.5 ALCANCE DE METODOS SEGÚN TAMAÑO DE PARTICULAS

Densidad Ferrosa de Lectura Directa (DRF)

Instrumentos que miden concentraciones de partículas ferromagnéticas mayores de 2 micrones usando magnetos y sensores electrónicos.

Análisis de rebabas metálicas (Ferrográfico)

Examinación visual de una membrana o pantalla de cristal en el que las partículas metálicas son depositadas. Ferrograma, pantalla de cristal, las partículas se orientan de acuerdo a tamaño peso y magnetismo. Filtrograma, membrana porosa. Una concentración de partículas es depositada en la superficie de la membrana. Tiene una buena sensibilidad a las partículas grandes, pueden ser examinadas muchas características cualitativas como forma, color, detalles del contorno, textura, etc. Enfatiza la detección del desgaste activo de la maquinaria.. Es muy costoso para un análisis de rutina.

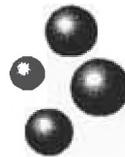
Formas comunes de partículas de desgaste

Plaquetas



- ◆ Planas, partículas aplanadas
- ◆ Pequeñas hojuelas provenientes de la exfoliación (desgaste por fricción)
- ◆ Plaquetas grandes causadas por contacto de fatiga de la superficie de un rodamiento

Esféricas



- ◆ Generalmente de tamaño menor a 10 micras
- ◆ Formados por la fundición de contactos de desgaste adhesivo
- ◆ También se forman por rupturas de fatiga en elementos rodantes.

Pedazos



- ◆ Usualmente mayores a 20 micras
- ◆ Asociados con destrucción de la superficie de engranes
- ◆ Considerados sintomáticos de falla avanzada
- ◆ Causados por sobrecalentamiento y lubricación deficiente

Espirales



- ◆ Formas de rizos, espirales, sacacorchos
- ◆ Causados por la acción abrasiva de corte
- ◆ Posiblemente debidos a contaminación por partículas
- ◆ Su tamaño varía de unas cuantas micras a varios cientos.

FIG 4.6 FORMAS COMUNES DE PARTICULAS DE DESGASTE

Aluminio, Cobre, Plomo, Estaño, Cromo, niveles muy bajos de concentración no se puede predecir daños en partes del motor con los resultados obtenidos.

Como se menciono anteriormente el análisis del lubricante no nos proporciona toda la información suficiente para permitir una respuesta definitiva de cual es el

problema en el motor por lo que las recomendaciones que se proporcionan esta dadas a una serie de análisis estadístico que sirve de ayuda para iniciar los pasos posteriores para solucionar problemas y sumarse a otros tipos de análisis realizados en los mantenimientos de los equipos como conteo de partículas análisis ferrográfico, análisis vibracionales, etc.

CAPITULO 5

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

En resumen el presente informe después de haber estudiado las propiedades del lubricante, su composición y la interpretación de los resultados de laboratorio nos lleva a decir que el lubricante tiene fundamentalmente dos diferentes funciones: 1. Proteger la maquinaria y 2. Servir como vehículo de información acerca de las condiciones de operación de la maquinaria y la presencia de posibles causas de falla. Teniendo en cuenta que no solo el análisis de lubricante determina la condición final del componente de la maquinaria.

Se expuso las técnicas instrumentales y los métodos de ensayo analítico que este Laboratorio desarrolla en sus instalaciones tomando como referencia métodos normalizados ASTM y métodos desarrollados por la compañía, todo este análisis de lubricantes como parte de un servicio post venta gratuito que la compañía brinda a sus clientes como un aporte a su mantenimiento de las maquinarias.

Para examinar los resultados obtenidos de los Análisis de Lubricantes se tomo como ejemplo las últimas 5 muestras de un lubricante usado proveniente de un Motor de una maquinaria con clasificación SAE 15W40 a lo largo del tiempo, se interpreto los resultados en base a lo expuesto en los capítulos anteriores del cual se concluyo que el lubricante comienza a perder sus propiedades como es aumento de viscosidad, oxidación y hollín, contaminación con agua y lo que se encontró fuera de los límites de aceptación fue el incremento de Hierro lo que se opto en reportar posible desgaste proveniente de pistones, engranajes, cilindros, ejes, etc. Declarando al “Lubricante” en estado CRITICO y cuya recomendación final fue la de cambiar el contenido del lubricante.

Como algo adicional podemos decir que para obtener beneficios de los análisis de lubricantes es indispensable tener personal entrenado para interpretar los resultados, tener constancia en la toma y análisis de muestras, y contar con el apoyo de especialistas en el tema y a su vez el análisis de lubricante debe enlazarse con otras técnicas de mantenimiento (vibración, termografía, etc.) para detectar causas de falla e inicio de falla en las maquinarias permitiendo de esta manera mejorar la confiabilidad de un diagnostico final de un mantenimiento.

CAPITULO 6

REFERENCIAS

BIBLIOGRAFICAS

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) D.M. Pirro, A.A. Wessol “Lubrication Fundamentals”, 2da Edición 2001.
- (2) Mobil Corporation MRCTEC, “Guidebook to Interpreting used oil Analyses”
- (3) INGELUBE, NORIA Corporation, “Seminario de Mantenimiento Proactivo y Análisis de Aceite”, 2000
- (4) KOMATSU Dresser Oil and Wear Análisis, “Parts and Service News”, 1993.
- (5) Marcelo E. Martins, “Lubricants & Specialties”
- (6) Caines, A.; Haycok, R., "Automotive Lubricants Reference Book", Society of Automotive Engineers, 1996.
- (7) Dowson, D., “History of Tribology. Longman”, 1979.

RESUMEN

En el presente trabajo tocaremos en el Capitulo 1 una descripción de los aspectos generales de los lubricantes como composición general, tipos de aditivos y bases lubricantes y sus funciones principales.

En el capitulo 2 haremos mención de las principales pruebas de ensayo que involucran principalmente las propiedades fisico-química del lubricante; viscosidad, agua, número total de base o acidez, flash point; así como las técnicas utilizadas en nuestro laboratorio.

En el Capitulo 3 tocaremos las técnicas instrumentales para la determinación de metales de desgaste por Espectroscopia de plasma inducido y análisis de oxidación, hollín y nitración por espectroscopia infrarroja.

Y por ultimo en el Capitulo 4 se resaltaré como el análisis de lubricantes es una de las herramientas importantes para elaborar un plan de mantenimiento y daremos un ejemplo del seguimiento del análisis de lubricante; detectando posibles causas de falla antes de que la misma produzca daños, evitando el perjuicio en un equipo dado. Resaltar que el aporte del análisis dependerá del alcance de los ensayos y mencionar algunas técnicas el cual el cliente puede complementar toda la información necesaria para hacer un diagnostico de estado de su maquinaria.