NSAL

Lubricantes y fluidos refrigerantes

Nuestras Soluciones Analíticas

Rafer INNOVACIÓN TECNOLÓGICA PARA LABORATORIO

Introducción

El análisis de la conformidad en lubricantes y en procesos de control ha sido importante siempre para los fabricantes y los usuarios de lubricantes de alta tecnología.

Una vez dispuesto el lubricante en su aplicación la medida de su degradación y contaminación es crítica.

La determinación de determinados parámetros puede determinar el deterioro del equipo y también determinar el cambio adecuado del lubricante y no hacerlo antes de lo necesario.

Las reparaciones programadas y el cambio de lubricante pueden ser determinados de un modo efectivo mediante la medida de los metales de desgaste, contaminantes y aditivos.

Este es el modo de alargar la vida operativa del equipo y reducir el coste de los lubricantes.

El sistema Caterpillar S.O.S. y ASTM facilitan medidas para los aceites lubricantes nuevos y utilizados.

Metales en lubricantes

El Instrumento ICP-OES Teledyne Leeman Prodigy 7 y el inyector automático con autodiluidor Teledyne Cetac, son una herramienta muy potente para el análisis de aditivos y metales de desgaste en lubricantes.

En la tabla se muestran los metales más comunes asociados a esta determinación así como su concepto aditivo, contaminante o metal de desgaste.

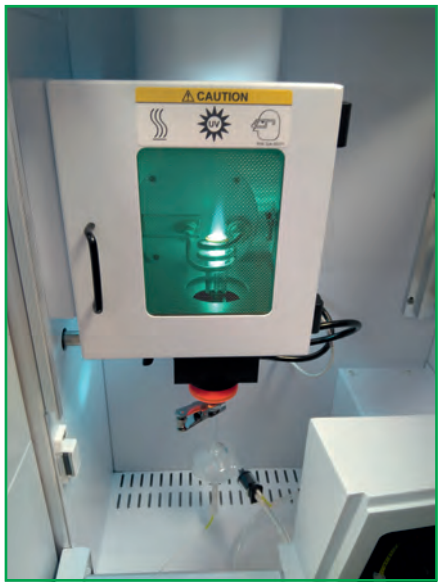
Elemento	Papel en el lubricante	Rango de concentración * en ppm
Ba	Aditivo	1.0 - 5000 ppm
Ca	Aditivo	1.0 - 10000 ppm
Mg	Aditivo	1.0 - 2000 ppm
P	Aditivo	1.0 – 2000 ppm
S	Aditivo	1.0 – 5000 ppm
Zn	Aditivo	1.0 – 2000 ppm
B	Contaminante	1.0 a 100 ppm
K	Contaminante	1.0 a 500 ppm
Na	Contaminante	1.0 a 500 ppm
Si	Contaminante	1.0 a 500 ppm
Ag	Metal desgaste	1.0 a 500 ppm
Al	Metal desgaste	1.0 a 500 ppm
Cr	Metal desgaste	1.0 a 500 ppm
Cu	Metal desgaste	1.0 a 500 ppm
Fe	Metal desgaste	1.0 a 2000 ppm
Mn	Metal desgaste	1.0 a 1000 ppm
Mo	Meta desgaste	1.0 a 500 ppm
Ni	Metal desgaste	1.0 a 500 ppm
Pb	Metal desgaste	1.0 a 500 ppm
Sn	Metal desgaste	1.0 a 500 ppm
Ti	Metal desgaste	1.0 a 500 ppm
V	Metal desgaste	1.0 a 500 ppm

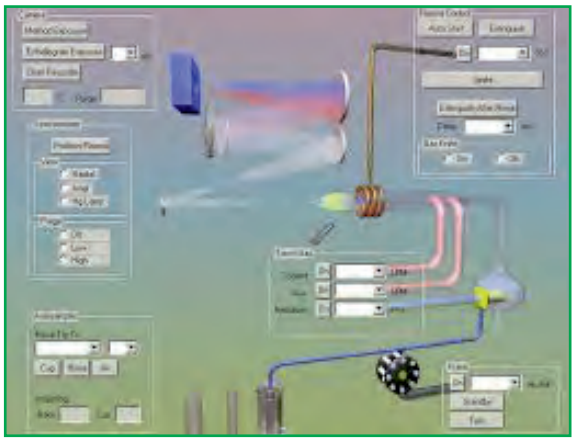
El autodiluidor transfiere la muestra original de su contenedor al recipiente final y lo diluye volumétricamente **(ASTM D 5185)**. Agita las muestras y las dispone en el rack para el inyector automático. El tiempo necesario de dilución por muestra es de un minuto.

El tiempo necesario del ICP – OES por muestra es de 35 segundos. Muestra una estabilidad de lectura de 8 – 10 horas que puede seguirse a través de los patrones QC. La elevada productividad que supone la no necesaria re-calibración se suma a la obtenida por la dilución automatizada y la calibración simultánea de los elementos.

En la nota de aplicación AN-1304 se muestran los resultados obtenidos QC a lo largo de horas de trabajo y 266 muestras analizadas sin necesidad de re-calibración.

El papel de los aditivos en aceites nuevos es muy importante, por ello para el control de los aditivos sobre las bases de aceites se ha diseñado la norma **ASTM D4951** dado que estos lubricantes son cruciales para la larga vida del motor. Este método cubre el análisis de Bario (Ba), Boro (B), Calcio (Ca) Cobre (Cu), Magnesio (Mg), Molibdeno (Mo), Fósforo (P), Azufre (S) y Zinc (Zn).





No todos estos elementos precisan ser medidos de manera simultánea. Las mezclas de aditivo se ajustan a las especificaciones del aditivo y por ello los aditivos varían como función de la especificación final buscada. Los fabricantes de lubricantes analizan entre 10 y 40 muestras al día. La aplicación que se presenta está focalizada en el Prodigy7 y sus ventajas frente a la difracción de Rayos X. Es destacable en este caso que el ICP-OES su fácil adaptación, rapidez y capacidad para medir diferentes formulaciones. No precisa el ajuste de la curva de calibrado a las formulaciones.

El ICP-OES no tiene interferencias ocasionadas por la matriz como en el caso del Rayos X. El rango lineal es más amplio y no precisa tantas diluciones. El ICP-OES también ofrece una flexibilidad que permite analizar los propios aditivos que se utilizan en la formulación como detergentes, dispersantes, y mejoradores de viscosidad. La contaminación en aditivos podría alterar el valor en el producto final. **Determinación del contenido de metales en refrigerantes nuevos y usados. ASTM D 6130**

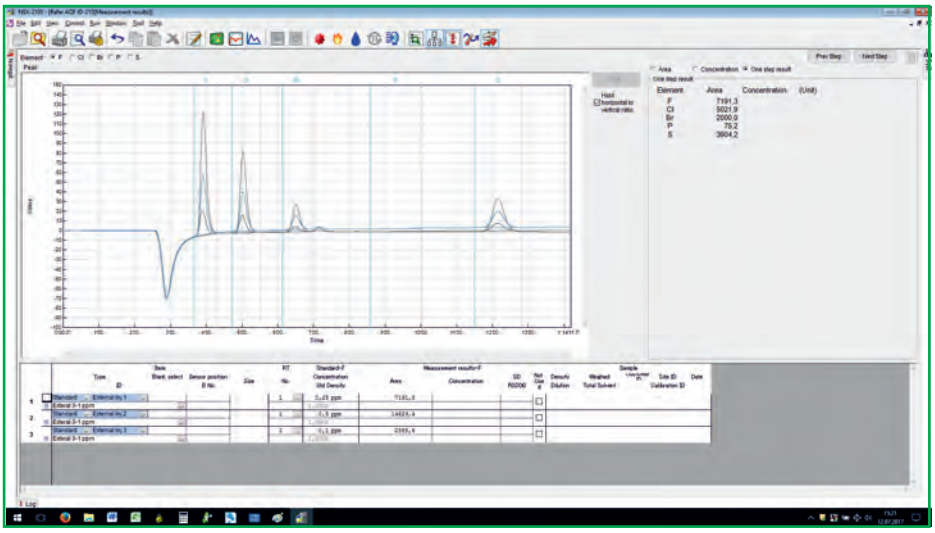
La validez del mismo instrumento para lubricantes y refrigerantes mejora la flexibilidad y reduce el coste de la inversión en el laboratorio.

Determinación del contenido de Flúor en lubricantes especiales

La determinación individualizada del contenido de Flúor, Cloro, Bromo, Yodo y Azufre en este sistema que asocia las técnicas de combustión (pirólisis oxidativa humidificada) con absorción y detección con cromatografía iónica, presenta muchas ventajas frente a las técnicas tradicionales basadas en sistemas y procesos de digestión of-line. La principal es su automatismo pero conjuntamente podemos citar la trazabilidad completa desde la pesada e introducción de muestra hasta la determinación cuantificada.

Los parámetros en todo el proceso quedan registrados, así como el registro de las señales y verificaciones asociadas al proceso

El sistema "CIC" es ideal para su aplicación en rutina, no precisa de desarrollos individualizados ni conocimientos previos de la matriz. Los efectos interactivos entre los diferentes iones o interferentes desaparecen con la combustión generando un proceso limpio y libre de interferencias.



Resulta pues una técnica que valida y determina otras variantes asociadas a la especificación y caracterización elemental así como a métodos absolutos como los basados en culombimetría asociados en petroquímica a las diferentes metodologías ASTM existentes.

El control de calidad desde la materia prima, corrientes y procesos intermedios hasta el producto final es una de sus principales virtudes. Complementa al ICP como técnica de caracterización y permite el cierre y caracterización completa de cualquier tipo de matriz. Adicionalmente existe un potencial alineamiento con metodologías y aplicaciones medioambientales (DIN EN 228, IEC 6052, RoHS, WEE) así como la detección predictiva de desgaste en fluidos hidráulicos para su completa caracterización. En definitiva una técnica universal que permite abordar desde fueles, lubricantes, aditivos, derivados del petróleo, polímeros, retardantes de llama, productos textiles, catalizadores o incluso residuos para su caracterización antes de buscar una aplicación concreta.

El acondicionado de métodos permite ajustar la productividad o bien gestionar un método universal para todas las matrices desde su control mediante el software NSX-2100. También permite ser integrado en otros softwares reconocidos como Chromeleon y los cromatógrafos Dionex.

Análisis de Mercurio

La nueva norma **ASTM proporciona medios para cuantificar** cantidades traza de Mercurio en crudo. El Método ASTM D7623, para el análisis de Mercurio Total en Crudo mediante combustión, amalgamado y determinación directa por espectrofotometría de absorción atómica de vapor frío se desarrollaron por el subcomité de análisis elemental D02.03 parte de ASTM International Comité D02 lubricantes y derivados del petróleo.

Análisis de Halógenos y Azufre

La determinación rápida y exacta del contenido de Cloro Total en aditivos de aceites lubricantes y sus productos asociados es importante en las plantas de proceso, almacenamiento y usuarios finales. Los Compuestos clorados presentes en los aditivos de aceites lubricantes tienen un efecto en la lubricación y su calidad de producto final. La cuantificación de la concentración del aditivo no sólo asegura la funcionalidad del lubricante sino que economiza su fabricación.

Principio Operativo:

Combustión: $R\text{-}Cl + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O + HCl + \text{óxidos}$

Equilibrio de celda: $Ag \Leftrightarrow Ag^+ + e^-$

Desplazamiento del equilibrio: $HCl + Ag^+ \longrightarrow AgCl + H^+$

La combustión de la muestra tiene lugar en atmósfera de oxígeno puro a temperaturas próximas a 900 ºC. Todo el Cloro se convierte cuantitativamente en ácido Clorhídrico que al llegar a la celda Culombimétrica genera un desplazamiento al precipitar los iones Plata presentes. El control de la corriente Culombimétrica generada conlleva el restablecer el equilibrio hasta el punto inicial. La cantidad de corriente eléctrica consumida es proporcional a la masa de Cloro existente en la muestra original.

Opciones Analíticas:

Las muestras de hidrocarburos pueden analizarse directamente o diluidas con un disolvente adecuado (tolueno, hexano, etc.). El método analítico proporciona una estimación del Cloro total presente en la muestras de hidrocarburos.

Si la muestra de hidrocarburos es lavada con agua y la fase acuosa se retira, el análisis del hidrocarburo lavado proporcionará una estimación del Cloro ligado a molécula orgánica presente en la muestra de hidrocarburo.

Calibración:

La Calibración puede construirse mediante TCP en Metanol. Preparar una disolución 50 mg/L pesando 46.5 mg de 2,4,6 Triclorofenol en 500 mls añadiendo 100 mls metanol libre de Cloro y agitar hasta disolver el TCP.

Resultados Analíticos:

Muestra	Concentración Cl (mg/L)	SD	RSD
Aditivo 1	2153.7	11.5	1.0
Aditivo 2	996.3	4.8	0.5
Aditivo 3	20.7	0.5	2.4
Aditivo 4	31.2	0.7	2.2
Aditivo 5	413.1	6.2	1.5
Aditivo 6	262.1	5.1	1.9

Análisis de TAN y TBN

El valor de TAN ha de efectuarse en aceites nuevos mediante una valoración, los valores obtenidos son muy bajos y por ello el valorador automático ha de estar preparado para obtener las reproducibilidades y la capacidad de detección necesaria a tal fin.

El valor TBN número total de bases, es la medida del contenido básico del lubricante que se aditiva para neutralizar el ácido generado por la contaminación y por el desgaste. Este se introduce mediante un aditivo cuya determinación estima ASTM D 2896-01. La determinación está basada en la valoración con ácido perclórico.

Análisis del contenido de humedad

Durante más de 35 años Mitsubishi ha dispuesto de consideración global por su capacidad de innovación y desarrollo en los instrumentos y periféricos en Karl Fischer y valoración.

El nuevo concepto Modular del CA-310 se suma al concepto convertible del KF-31 aportando al usuario la tecnología más avanzada asociada a su flexibilidad y funcionalidad operativa. El vaporizador modelo VA-210 puede conectarse a ambos modelos para medir humedad en un amplio rango de aceites, ceras y muestras viscosas.

Los derivados petroquímicos y lubricantes que no pueden determinarse directamente en la celda de valoración debido a su baja solubilidad o bien por contener compuestos en su matriz que reaccionan o interfieren en la reacción Karl Fischer (aldehídos, cetonas, aminas, óxidos metálicos, hidróxidos) pueden analizarse mediante esta asociación. Varias metodologías ASTM, ISO, DIN, JIS y UOP son posibles mediante el modelo VA-210.

Cromatografía de gases

La cromatografía de gases es una técnica analítica clave en el análisis de lubricantes. Se puede obtener una información muy valiosa y de forma muy rápida. Un ejemplo es la presencia de combustible como diluyente en el aceite que puede significar un fallo mecánico.

Norma ASTM	Titulo
D3524	Combustible diésel en aceites usados mediante GC
D3525	Combustible gasolina en aceites usados mediante GC
D4291	Trazas de etilenglicol en aceites usados mediante GC

El etilen-glicol en aceites lubricantes usados es un análisis muy complejo ya que dado su bajo peso molecular, baja volatilidad y elevada polaridad del analito en los elevados pesos moleculares de la matriz. Una simple reprivatización mejora la volatilidad del glicol. Esta se lleva a cabo en un vial de espacio de cabeza. Siendo inyectada automáticamente en el cromatógrafo de gases. Esto mejora la rapidez y reduce extraordinariamente el mantenimiento del sistema.

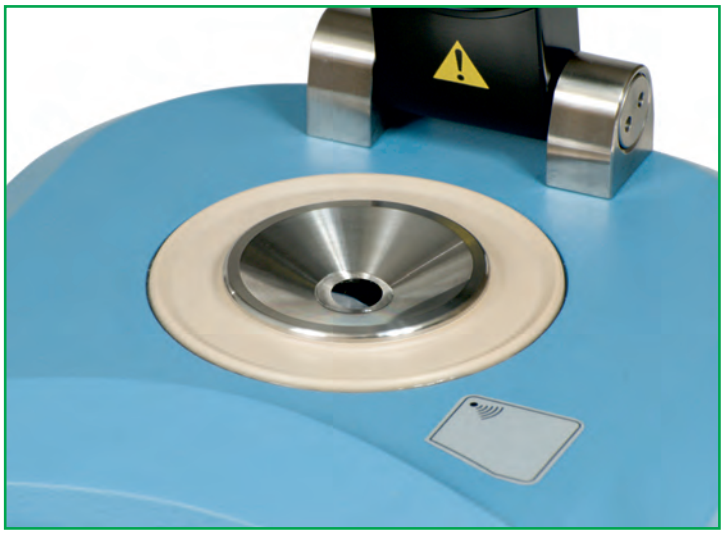
Índice de refracción

Muchos de los productos son mezclas que pueden controlarse a través del control de calidad de la mezcla. El índice de refracción es un valor intrínseco de la mezcla que define la calidad estable del producto final, así como la calidad de las materias primas de entrada.

RFM900 – Refractómetro para la industria petroquímica.

Bellingham + Stanley ha suministrado desde hace muchos años refractómetros Abbe para la industria petroquímica para la medida del índice de refracción en dispersiones según ASTM D 1218. Las metodologías más recientes permiten la medida del índice de refracción con longitud de onda simple permitiendo el uso de refractómetros digital.

La línea RFM900 posibilita las determinaciones más exactas del mercado además incorpora una serie de metodologías específicas de la industria incluyendo el ASTM D 2140 que requiere la combinación de SG, densidad y viscosidad para determinar la composición del tipo de carbono.

Entre las características del Hardware RFID (radio frecuencia identificación) permite la auto identificación del usuario sobrepasando por la parte superior su identificación y con ello dando acceso a la toma de medida y menú de configuración del instrumento. El control de temperatura Peltier, y el manejo inteligente de su control hace que las medidas sean tomadas sólo cuando la temperatura de la muestra y del sistema sea estable.

El nuevo perfil del pulsador sin contacto facilita la aplicación de la muestra y su limpieza. La toma de lectura es automática.