

6
lej.



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**CARACTERIZACIÓN Y REUSO DE
EMULSIONES LUBRICANTES
RESIDUALES**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERA QUÍMICA
P R E S E N T A:
ANGELES MARCIA ALMANZA GOLLÁS



MÉXICO, D. F.

1997

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE:	Prof. NATALIA ELVIRA DE LA TORRE ACEVES
VOCAL:	Prof. JESÚS GRACIA FADRIQUE
SECRETARIO:	Prof. ALMA ROSA GARCÍA CHARRETON
1er. SUPLENTE:	Prof. VICTOR MANUEL CASTAÑO MENESES
2do. SUPLENTE	Prof. AMANDO JOSÉ PADILLA RAMÍREZ

SITO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio de Termofísica.
Departamento de Física y Química Teórica.
División de Ciencias Básicas
Facultad de Química, UNAM

ASESOR:



Dr. Jesús Gracia Fadrique

SUSTENTANTE:



Angeles Marcia Almanza Gollás

A MIS PADRES:

RAFAEL ALMANZA Y MARCIA GOLLÁS, POR SU EJEMPLO, CONSTANCIA, CONSEJOS, APOYO Y CARÍÑO INIGUALABLE. QUE SIN ELLOS NO HUBIERA SIDO POSIBLE MI DESARROLLO PROFESIONAL.

A MI HERMANO:

RAFAEL, CON QUIEN HE COMPARTIDO MOMENTOS INOLVIDABLES DESDE MI INFANCIA.

A MI ASESOR Y AMIGO:

DR. JESÚS GRACIA FADRIQUE, QUE SUPO APOYARME EN TODO MOMENTO Y POR SU INVALUABLE COOPERACIÓN, CONSEJOS Y DEDICACIÓN PARA LA REALIZACIÓN DE ESTE TRABAJO.

A **ROGELIO BAZALDÚA RUSTRIÁN**, QUIEN FUE MI GRAN COMPAÑERO DURANTE LA CARRERA. POR SU AMOR, APOYO, PACIENCIA Y COMPRESIÓN.

A MIS GRANDES AMIGOS "TANDEM":

FERNANDO MORGAN, ERICK REINARTZ, IVÁN MARTÍNEZ Y ALEJANDRO RUIZ. QUIENES ME HAN DEMOSTRADO UNA VERDADERA AMISTAD.

A MIS COMPAÑEROS DE LABORATORIO:

QUIENES HICIERON QUE MI ESTANCIA EN EL LABORATORIO FUERA AGRADABLE Y DIVERTIDA.

A LA **UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO** Y A LA **FACULTAD DE QUÍMICA**. POR SU LABOR DE EDUCACIÓN Y FORMACIÓN.

A TODOS AQUELLOS QUE A TRAVÉS DE LOS AÑOS ME APOYARON EN MI DESARROLLO PROFESIONAL E INTELECTUAL.

AL CENTRO DE INVESTIGACION Y DESARROLLO CONDUMEX (CIDEC), PATROCINADOR Y COORDINADOR DE ESTE PROYECTO, QUE BAJO EL CONVENIO UNAM-CONDUMEX Y APOYO AL PROGRAMA "EMULSIONES LUBRICANTES", FUE POSIBLE LA REALIZACION DEL PRESENTE TRABAJO.

EN ESPECIAL A LOS INGENIEROS ANTONIO SIERRA GUTIÉRREZ Y BELISARIO SÁNCHEZ VÁZQUEZ, POR SU INTERÉS, COOPERACIÓN Y SOPORTE TÉCNICO.

MUCHAS GRACIAS

INDICE

CARACTERIZACIÓN Y REUSO DE EMULSIONES LUBRICANTES RESIDUALES

INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO 1: <u>PROCESO DE ESTRADO DE ALAMBRE DE CORRE</u>	3
CAPÍTULO 2: <u>EMULSIONES LUBRICANTES</u>	14
2.1) Emulsiones	14
2.1.1) Tipos de emulsiones	15
2.1.2) Tensioactivos	16
2.1.2.1) Clasificación	17
2.1.2.2) Constitución química	20
2.1.2.3) Balance Hidrofílico-Lipofílico (HLB).....	22
2.1.2.4) Elección del emulsificante.....	24
2.1.3) Viscosidad de emulsiones	25
2.1.4) Tamaño de Partícula	26
2.1.5) Estabilidad de una emulsión.....	27
2.1.5.1) Rompimiento de emulsiones.....	28
2.2) Fricción, Lubricación y Desgaste	31
2.2.1) Fricción	31
2.2.2) Lubricación	31
2.2.2.1) Mecanismos de lubricación	32
2.2.2.2) Interacciones moleculares	35

2.2.2.3) Usos y aplicaciones de los lubricantes.....	36
2.2.3) Desgaste.....	36
2.2.3.1) Desgaste físico.....	36
2.2.3.2) Desgaste abrasivo.....	37
2.2.3.3) Desgaste químico.....	38
CAPITULO 3: <u>DESARROLLO EXPERIMENTAL</u>.....	39
3.1) Parámetros Físicos.....	40
3.1.1) Tipo de emulsión.....	40
3.1.2) Por ciento de Humedad.....	41
3.1.2.1) Centrifugación.....	41
3.1.2.2) Destilación Azeotrópica.....	42
3.1.3) Viscosidad.....	45
3.1.4) Conductividad Eléctrica.....	45
3.1.5) Punto de Ignición e Inflamación.....	48
3.1.6) Sólidos Suspendidos.....	50
3.2) Parámetros Químicos.....	50
3.2.1) pH.....	51
3.2.2) Número de Saponificación.....	51
3.2.2.1) Método Colorimétrico.....	53
3.2.2.2) Método Potenciométrico.....	55
3.2.3) Por ciento de Insaponificables.....	56
3.2.4) Contenido de Ácidos Grasos.....	57
3.3) Propiedades lubricantes.....	59
3.4) Métodos de Separación.....	60
3.4.1) Separación de Finos de Cobre Suspendidos.....	61
3.4.1.1) Elevación de Temperatura.....	62
3.4.1.2) Filtración.....	63
3.4.1.3) Centrifugación.....	63
3.4.2) Separación del Aceite Mineral.....	63
3.4.2.1) Concentración del Aceite Mineral por Refractometría.....	66
3.4.2.2) Pureza del Aceite Extraído.....	66
3.4.3) Separación del Aceite Vegetal.....	67

CAPÍTULO 4: RESULTADOS	69
4.1) Parámetros Físicos	69
4.1.1) Tipo de Emulsión	69
4.1.2) Porcentaje de Humedad	70
4.1.2.1) Destilación azeotrópica	70
4.1.2.2) Destilación directa	70
4.1.3) Viscosidad	72
4.1.4) Conductividad Eléctrica	73
4.1.5) Punto de Ignición e Inflamación	73
4.1.6) Sólidos Suspendidos	74
4.2) Parámetros Químicos	74
4.2.1) pH	75
4.2.2) Número de Saponificación	75
4.2.2.1) Método Colorimétrico	76
4.2.2.2) Método Potenciométrico	76
4.2.3) Porcentaje de Insaponificables	79
4.2.4) Contenido de Ácidos Grasos	80
4.3) Propiedades Lubricantes	81
4.4) Propiedades de Enfriamiento	87
4.5) Separación de Finos de Cobre	89
4.6) Separación del Aceite Mineral	89
4.7) Separación del Aceite Vegetal	96

CAPÍTULO 5: ANÁLISIS DE RESULTADOS	97
5.1) Purificación	97
5.2) Opciones de Reuso	101
5.2.1) Jabones metálicos	101
5.2.1.1) Fungicidas	103
5.2.1.2) Plásticos	103
5.2.1.3) Catalizadores	103
5.2.1.4) Agentes secantes	104
5.2.1.5) Agentes impermeabilizantes	105
5.2.1.6) Pigmentos	105
5.2.1.7) Recubrimientos marinos contra ensuciamiento	105
5.2.2) Aceite Mineral	106

5.2.3) Ácidos Grasos	107
5.3) Pruebas experimentales	107
5.3.1) Pigmento	107
5.3.2) Impermeabilizante de madera	108
5.3.3) Lubricante a baja carga	108
5.3.4) Jabón desengrasante	108
CONCLUSIONES	110
ANEXOS	112
A: Frecuencias de Absorción IR de grupos funcionales	113
B: Cromatogramas	118
C: Espectros infrarrojo	117
BIBLIOGRAFÍA	120
• OBRAS GENERALES CONSULTADAS	120
• CITAS BIBLIOGRÁFICAS	121

INTRODUCCIÓN

Durante el proceso de estirado de alambre de cobre se emplean emulsiones lubricantes de aceite en agua con la capacidad de dispersar partículas de cobre (finos), lubricar superficies en contacto, reducir la fricción y el desgaste, disipar el calor generado, prevenir la corrosión y preservar la vida de los dados de estirado.

La eficiencia, estabilidad y tiempo de vida media de la emulsión se ven afectadas por una serie de reacciones químicas que ocasionan alteraciones en los parámetros físicos y químicos de la emulsión, debido a ello, tiene que ser renovada constantemente, para evitar tanto el desgaste de los dados de estirado como el maltrato del alambre y la excesiva formación de finos de cobre, lo que genera grandes cantidades de desechos que deben ser aprovechados para evitar su almacenamiento y contaminación del medio ambiente.

Con base en lo anterior, se plantea el problema de cómo aprovechar la emulsión residual, de ahí que el objetivo de este trabajo sea caracterizar el aceite residual, a partir de sus propiedades físicas y químicas, para establecer opciones de reuso que eviten la generación de contaminantes y desechos sin aplicación.

Las técnicas para determinar los parámetros físicos y químicos en aceites lubricantes, se localizaron en diversas normas y estándares, y se escogieron aquellas que fueran las más sencillas, de bajo costo, poca inversión en tiempo y manejo de materiales de bajo riesgo.

El origen de este proyecto surgió por iniciativa del Centro de Investigación y Desarrollo ConduMex (CIDEC), por lo que el muestreo se efectuó en los sistemas de estirado de una de las plantas del grupo CONDUMEX.

El trabajo se encuentra dividido en cinco capítulos. El primero de ellos explica el proceso de estirado de alambre de cobre del cual proviene el aceite residual. El segundo, son los principios y teoría de emulsiones lubricantes. El tercero, contiene las técnicas experimentales realizadas durante todo el estudio del aceite. En el cuarto, se exponen los

resultados de la caracterización y algunas propiedades del aceite residual. El último, describe la técnica de purificación y las posibles opciones de reuso del aceite. Después se concluye el trabajo y se incluyen tres apéndices que complementan la información antes expuesta.

Se puede asegurar que el presente trabajo constituirá una buena guía para las industrias generadoras de aceites residuales y de la importancia trascendental de tratar estos desechos para encontrarles nuevas aplicaciones y así evitar efectos negativos en el ambiente.



CAPÍTULO 1

PROCESO DE ESTIRADO DE ALAMBRE DE COBRE

El *Proceso de Estirado de Alambre de Cobre* consiste en la reducción del diámetro del alambroón a través de una serie de mecanismos de estirado. Esta reducción se produce en diferentes etapas, hasta obtener el calibre deseado, las cuales son: reducción gruesa, intermedia y fina. La reducción gruesa se efectúa desde calibre comercial 1 hasta 12, la intermedia desde 13 hasta 26 y la fina desde 27 en adelante (Tabla 1.1.).

La reducción del área durante este proceso está dada por la relación:

$$Ar = 1 - \frac{D_1}{D_0}$$

donde:

Ar= área reducida

D_0 = diámetro nominal del alambre en la entrada

D_1 = diámetro nominal del alambre en la salida

Para el desarrollo del proceso de estirado existen dos diferentes tipos de diseño de máquinas:

1) *Máquinas Tandem*: este tipo de máquinas tienen varias series de capstans o poleas transportadoras de alambre, antecidos cada uno por un dado de estirado, ordenados de mayor a menor diámetro en una línea horizontal.

2) *Máquinas de Paso Cónico*: estas máquinas tienen capstans múltiples montados sobre un mismo eje, ordenados de mayor a menor diámetro; existe una diferencia de

velocidades que provee la conducción del alambre y es debida a los diferentes diámetros de los dados de estrado.

Tabla 1.1. Diámetros nominales para el alambre de cobre⁽³⁹⁾

Diámetro Nominal (mm)	Diámetro Nominal (mm)	Diámetro Nominal (mm)	Diámetro Nominal (mm)
1	7.55	42.41	0.4065
2	6.54	33.62	0.5128
3	5.83	26.67	0.6465
4	5.19	21.15	0.8152
5	4.62	16.76	1.0284
6	4.11	13.30	1.2965
7	3.66	10.55	1.634
8	3.26	8.37	2.061
9	2.91	6.63	2.599
10	2.59	5.26	3.278
11	2.30	4.17	4.136
12	2.05	3.31	5.212
13	1.83	2.63	6.564
14	1.63	2.08	8.281
15	1.45	1.65	10.436
16	1.29	1.31	13.185
17	1.15	1.04	16.581
18	1.02	0.823	20.950
19	0.912	0.653	26.401
20	0.813	0.519	33.228
21	0.724	0.412	41.890
22	0.643	0.324	53.157
23	0.574	0.259	66.617
24	0.511	0.205	84.220
25	0.455	0.162	106.19
26	0.404	0.128	134.59
27	0.361	0.102	168.74
28	0.320	0.080	214.32
29	0.287	0.065	266.47
30	0.254	0.051	340.25
31	0.226	0.040	429.56
32	0.203	0.032	531.65
33	0.180	0.025	674.98
34	0.160	0.020	857.28
35	0.142	0.016	1085.0
36	0.127	0.013	1361.0
37	0.114	0.010	1680.3
38	0.102	0.0081	2126.6
39	0.0889	0.0062	2777.6
40	0.0787	0.0049	3540.6
41	0.0711	0.0040	4340.0
42	0.0635	0.0032	5444.1
43	0.0559	0.0024	7030.1
44	0.0508	0.0020	8506.4
45	0.0447	0.0016	10984.0

Resistividad del Cobre = 0.017241 Ohm - mm²/m. a 20°C.
 Densidad del Cobre = 8.89 g/cm³ a 20°C

Para realizar la reducción del diámetro del alambre, se utilizan una serie de dados de estirado (Figura 1.1.), instalados dentro de las máquinas mencionadas anteriormente; los dados pueden ser de diamante natural o diamante sintético. Las zonas más importantes del dado son: *zona de ingreso del alambre*, *zona de reducción*, *chumacera* y *salida*. En la zona de ingreso se inicia la reducción sobre el punto de impacto del dado, posteriormente pasa a la zona crítica de estirado en donde el dado está diseñado con cierto ángulo de reducción que permite la disminución del diámetro del alambre, finalmente llega a la chumacera para dar la forma definitiva al alambre recién estirado.

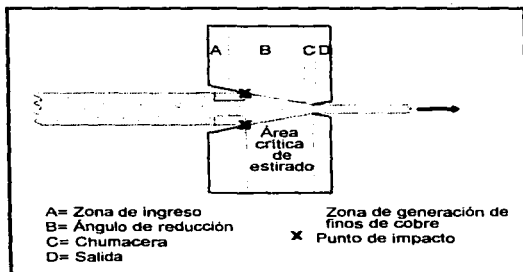


Figura 11. Sección transversal de un dado de diamante

Entre las principales dificultades que pueden existir durante este proceso se encuentran: rompimiento del alambre, generación de superficies irregulares del alambre, desgase de poleas, disminución en el tiempo de vida de los dados y formación de finos de cobre sobre el dado.

Para disminuir estas dificultades y que el proceso se efectúe de manera eficiente, es necesario emplear fluidos lubricantes con los siguientes requisitos⁽¹⁴⁾:

- 1) ser resistentes a la oxidación,
- 2) humectar homogéneamente la superficie de contacto para reducir la fricción y el desgase.

- 3) tener baja o nula toxicidad para el operador.
- 4) ser estables a la temperatura de trabajo.
- 5) tener buena capacidad de refrigeración y lubricación.
- 6) producir cantidades poco apreciables de espuma.
- 7) ser fácilmente eliminables de la superficie metálica.
- 8) tener estabilidad en almacenaje por el tiempo necesario.
- 9) no atacar la superficie del metal.
- 10) dispersar las partículas de cobre (finos).
- 11) preservar la vida de los dados de estirado.
- 12) ser biodegradable.
- 13) tener baja volatilidad.
- 14) no ser inflamable.

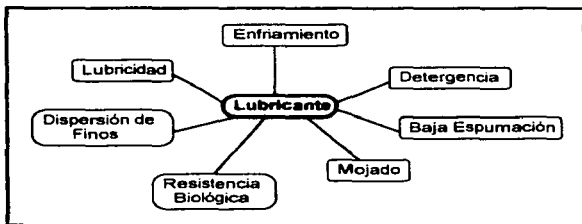


Figura 1.2. Principales requerimientos de un fluido lubricante

Para la elección del lubricante óptimo es muy importante considerar las propiedades de la base oleosa y de los aditivos adicionados (Tabla 1.2.); resultando ser el aceite mineral el más económico y con las mejores características.

La función primordial de un lubricante para estirado, es proporcionar una lubricidad y disipación de calor efectiva; puesto que, para obtener un buen acabado del alambre y aumentar la vida activa de las herramientas, se debe minimizar la fricción; además se genera una gran cantidad de calor, al existir mecanismos en continuo movimiento, provocándose la elevación de la temperatura.

Tabla 1.2. Características de la base oleosa(8)

PROPIEDADES	Tipo de Base Oleosa					
	ACEITE MINERAL	OLEFINA POLIÉRMICA	AROMÁTICA ALQUÍLICA	ÉTER POLIFENÓLICO	ÉSTER ÁCIDO DIBÁSICO	FLUORO CARBONO
INTERVALLO LÍQUIDO	Moderada	Buena	Buena	Pobre	Muy buena	Pobre
VISCOSIDAD-TEMPERATURA	Moderada	Buena	Moderada	Pobre	Excelente	Moderada
FLUJO A BAJA TEMPERATURA	Pobre	Buena	Buena	Pobre	Buena	Buena
ESTABILIDAD A LA OXIDACIÓN	Moderada	Muy buena	Moderada	Muy buena	Muy buena	Excelente
ESTABILIDAD HIDROLÍTICA	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Moderada	Muy buena
ESTABILIDAD TÉRMICA	Moderada	Moderada	Moderada	Excelente	Buena	Muy buena
DISOLUCIÓN EN ACEITE MINERAL	—	Excelente	Excelente	Buena	Buena	Pobre
DISOLUCIÓN EN ADITIVOS	Excelente	Buena	Excelente	—	Muy buena	—
DISOLUCIÓN EN BARNICES Y PINTURAS	Excelente	Excelente	Excelente	Moderada	Buena	Buena
VOLATILIDAD	Moderada	Buena	Buena	Buena	Excelente	Moderada
DETERGENCIA	Excelente	Excelente	Excelente	—	Moderada	—
LUBRICACIÓN A LA FRONTERA	Buena	Buena	Buena	Excelente	Muy buena	Excelente
RESISTENCIA AL FUEGO	Pobre	Pobre	Pobre	Moderada	Moderada	Excelente
COSTO	\$	\$\$	\$\$	\$\$\$	\$\$	\$\$\$\$

Para controlar la fricción se pueden utilizar aceites sobre el área de contacto para lubricar, pero esto no siempre es suficiente ya que al mismo tiempo es necesario enfriar y el calor específico de los lubricantes no pasa de 0.6 y se necesitarían grandes cantidades del mismo para lograr el efecto deseado. El agua es uno de los mejores refrigerantes y su

calor específico es uno, pero posee poderes lubricantes muy pobres en las condiciones requeridas.

La unión de ambos parece ser la solución más adecuada (Figura 1.3.), pero el aceite y el agua son inmiscibles, por lo que es necesario un tercer elemento que los haga compatibles. Este tercer elemento es el agente tensoactivo que reduce la tensión interfacial entre el agua y el lubricante e incorpora a ambos en una misma fase estable, formando una emulsión. Estas emulsiones de aceite lubricante en agua, se conocen en el mercado como *Acetres de Corte* o *Acetres Solubles*.⁽¹⁴⁾

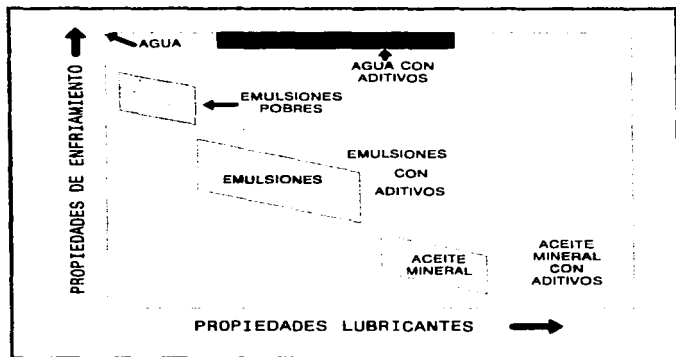


Figura 1.3. Propiedades lubricantes y de enfriamiento de fluidos para corte y maquinado de metales⁽²⁷⁾

Los aceites de corte, se fabrican y venden como aceites concentrados para ser diluidos (2 al 10%) en agua, los cuales son aceites minerales en los que se han incorporado aditivos para obtener propiedades especiales con el objetivo de satisfacer diversas exigencias del proceso. Además deben dispersarse fácilmente en todo tipo de agua y ser químicamente inertes a los contaminantes propios del proceso y ser compatibles con el sistema agua/aceite/metal/tensoactivo.

Los principales tipos de aditivos son: para bajar el punto de deslizamiento, para elevar el índice de viscosidad, antiherrumbres, antiespumantes, antidesgastantes y detergentes (Tabla 1.3.).

Tabla 1.3. Principales compuestos en concentrados de Aceites de Corte⁽⁴²⁾
(X= necesario; Op= opcional; A= ausente)

Tipo de Compuesto	Tipo de Formulación		
	Emulsión	Miscelánea	Sustancia
1. Aceite Mineral	50-70%	5-15%	0
2. Tensioactivos			
- aniónicos	X	X	Op
- no iónicos	Op	Op	Op
3. Co-tensioactivos			
- ROH	X	X	Op
4. Inhibidor de la corrosión	Op	X	X
5. Agente anti-espumante	Op	Op	Op
6. Agente anti-bacterial	X	X	X
7. Aditivo para presiones extremas			
- compuestos S/Cl	Op	Op	A
- compuestos P	Op	Op	Op
8. Agentes lubricantes			
- ROH, RCOOH, poliglicoles	A	A	Op
9. Aceite vegetal	Op	Op	A

Por lo que una emulsión lubricante está constituida principalmente por:

- **ACEITES MINERALES:** productos obtenidos de la destilación del petróleo bruto. En especial, se producen gradaciones de aceites lubricantes diferentes en cuanto a viscosidad, resistencia a la oxidación, etc. El lubricante puede ser un aceite mineral puro, un aceite compuesto, un aceite adicionado o un aceite emulsionable.⁽²⁷⁾
- **TENSOACTIVO:** aditivos que permiten que el aceite "humecte" homogéneamente las superficies y que forme capas con el suficiente grosor para que las asperezas superficiales tengan poco o nulo contacto entre sí.

- **DETERGENTE:** tensoactivos que eliminan la materia grasa o suciedad de las superficies en contacto y evitan que éstas vuelvan a depositarse. La capacidad de detergencia de una emulsión se debe a la mezcla de tensoactivos de la cual forman parte y que son capaces de autoLimpiar el alambre de cobre. Los detergentes son sales metálicas de ácidos orgánicos.
- **INHIBIDOR DE LA CORROSIÓN:** previene la herrumbre y oxidación; también para evitar la corrosión de partes metálicas⁽¹⁴⁾. Entre estos aditivos se encuentran: fenoles, naftoles, aminas aromáticas, sulfuros, fosfuros y combinaciones de estos grupos funcionales en mezclas.
- **AGENTE ANTI-ESPUMANTE:** provoca baja formación de espuma con el fin de evitar derrame de emulsión fuera de los sistemas de estirado. Los derivados de siloxano se emplean mucho para este fin, por su gran eficacia en concentraciones muy pequeñas.
- **AGENTE ANTIBACTERIAL:** controla el desarrollo de algas y bacterias, lo que evita turbidez, malos olores, formación de depósitos que pueden llegar a obstruir tanto a las líneas como al equipo. Altas concentraciones de bacterias, pueden provocar la disminución del pH e inducir la corrosión con coloración negra sobre el alambre de cobre.
- **AGENTE PARA PRESIONES EXTREMAS:** actúa por descomposición térmica, formando productos que reaccionan con la superficie metálica para formar una capa sólida protectora, y así evitar el contacto directo entre las superficies. La mayoría de los agentes para presiones extremas contienen⁽⁸⁾:
 - Compuestos orgánicos que contienen oxígeno (ácidos grasos, ésteres y cetonas).
 - Compuestos orgánicos de azufre (grasas sulfonadas, olefinas saturadas).
 - Compuestos orgánicos clorados (parafina clorada).
 - Compuestos orgánicos de fósforo (trivalentes y pentavalentes).
 - Compuestos orgánicos de plomo.
- **AGENTE LUBRICANTE:** disminuye el coeficiente de fricción entre el dado de estirado y el alambre de cobre, lo que evita el desgaste de los dados y el maltrato del alambre.

- **MODIFICADORES DE LA VISCOSIDAD:** minimizan las variaciones de viscosidad con la temperatura. Entre ellos se encuentran polímeros de cadena larga con peso molecular comprendido entre 3000 y 4000⁽⁶⁾:
 - poliisobutileno y otros hidrocarburos alifáticos poliméricos semejantes,
 - poliestireno o polímeros de alquilestirenos,
 - polímeros de cadena larga de acrilatos de alquilo,
 - poliésteres.

- **ACEITES GRASOS:** compuestos de origen vegetal o animal (Tabla 1.4.) y pertenecen a la clase de los ésteres. Consisten principalmente en mezclas complejas de glicéridos de ácidos grasos, como el ácido esteárico, palmítico, decílico o láurico; cada ácido graso está caracterizado por su naturaleza y la proporción de los diversos glicéridos. Debido a su viscosidad y naturaleza polar tienen una elevada untuosidad (grasiento), excelente propiedad tanto para la lubricación de las máquinas como para trabajos mecánicos. Sin embargo, tienen el defecto de oxidarse, espesándose y dando lugar a la formación de sedimentos en las condiciones de servicio. Estos defectos los hacen inadecuados para la lubricación de las máquinas, por lo que han sido sustituidos por los aceites compuestos.⁽²⁷⁾

Las fuentes de interacción entre los diferentes componentes de los aceites y aditivos son numerosas, por lo que solo por experimentación minuciosa basada en los principios fundamentales de química orgánica y fenómenos de superficie se puede conducir a su combinación óptima y útil.

Los aceites lubricantes para operar a bajas temperaturas casi no utilizan ninguno de estos aditivos.

Tabla 1.3. Composición y Constantes de Aceites Vegetales

ÁCIDOS GRASOS	NOMBRE COMÚN	MILIEQUIVALENTES			INSATURACION	COCO	MAIZ	SEMILLA DE ALBODOR	OLIVA	PALMA	PISTACHA DE PALMA	CACAHUETE	SOJA	APROCE	LIMAZA	TUNGI	PELNO	SEMILLA DE SERRAVALLE	OTRAS	
		C	H	O																
C ₄	butírico	butírico	88.11	4.5	165.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C ₆	hexanoico	capríico	116.16	-3	205	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C ₈	octanoico	caprílico	144.21	16	239	-	-	7.6	-	-	1.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C ₁₀	decanoico	caprílico	172.26	31	269	-	7.3	-	-	-	2.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C ₁₀	decanoico		170.15			(-2H)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C ₁₂	dodecanoico	laurico	200.31	44	225 ³⁸	-	48.2	-	-	0.1	50.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C ₁₂	cis-9-dodecanoico		198.30			(-2H)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C ₁₄	tetradecanoico	mirístico	228.37	54	251 ³⁸	-	16.6	-	1.0	-	1.2	18.4	-	0.1	-	-	-	-	0.1	-
C ₁₄	cis-9-tetradecanoico		226.35			(-2H)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C ₁₅	pentadecanoico	pentadecico	242.41	53	257 ³⁴	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C ₁₅	cis-9-pentadecanoico					(-2H)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C ₁₆	hexadecanoico	palmitico	256.42	63	269 ³⁸	-	8.0	11.5	25.0	16.9	46.8	8.7	11.0	10.5	17.5	5.5	4.0	1.2	4.0	7.0
C ₁₆	cis-9-hexadecanoico	palmitoleico	254.40	32		(-2H)	1.0	-	0.7	1.8	-	-	-	-	-	-	-	-	0.2	0.1
C ₁₇	heptadecanoico	mirgínico	270.46	62	227 ³⁸	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C ₁₇	heptadecanoico					(-2H)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C ₁₈	octadecanoico	estearico	294.47	70	287 ³⁸	-	3.8	2.2	2.8	2.7	3.8	1.9	2.3	3.2	1.3	3.5	1.0	1.0	1.3	3.3
C ₁₈	cis-9-octadecanoico	oleico	282.46	16	223 ³⁸	(-2H)	5.0	26.6	17.1	61.9	37.6	14.6	51.0	22.3	39.9	19.1	6.0	3.3	17.4	14.3
C ₁₈	cis, cis-9,12-octadecadienoico	linoleico	280.44	-5	230 ³⁸	(-4H)	2.5	58.7	52.7	14.8	10.0	1.2	30.9	54.5	39.1	15.3	4.0	3.6	12.7	75.4
C ₁₈	⁹ cis, cis-9,12,15-octadecatrienoico	oleostéarico	278.42	-11	232 ³⁸	(-6H)	-	0.8	-	0.6	-	-	8.3	0.3	56.6	3.0	0.2	5.3	-	-
C ₁₈	⁹ cis, trans-9,11,13-octadecatrienoico	incoléico	278.42			(-6H)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	80	-
C ₁₈	⁹ 40X-cis, trans-9,11,13-octadecatrienoico		292.40			(-6H)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C ₁₈	¹² 12-hidrox-cis-9-octadecenoico	ricinoleico	298.46			(-2H)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	89.2
C ₁₈	aldrino esteárico						-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	14
C ₂₀	icosanoico		312.52				-	-	-	0.4	0.2	-	0.7	0.2	1.8	-	-	-	0.3	0.9
C ₂₀	cis-11-icosanoico		310.50			(-2H)	-	-	-	0.1	0.3	-	0.9	-	-	-	-	-	-	10.4
C ₂₀	^U cis, cis, cis-5,8,11,14-icosatetraenoico	araquidónico	304.44	-49.5		(-8H)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C ₂₂	docosanoico		340.58				-	-	-	0.2	-	-	2.3	-	-	-	-	-	-	0.7
C ₂₂	cis-13-docosenoico	erúico	338.56			(-2H)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	45.6
C ₂₂	docosanoico		332.50			(-4H)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.1
C ₂₄	tetracosanoico		368.63				-	-	-	-	-	0.8	-	-	-	-	-	-	-	0.2
C ₂₄	tetracosenoico	hevírico				(-2H)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

FUENTE: Ashland Inc. y Handbook of Chemistry and Physics (70^a edición)

El aceite que constituye la emulsión proveniente de CONDUMEX, está elaborado principalmente a base de aceites minerales, mezclados con una pequeña cantidad de ésteres de ácidos grasos, aceites minerales, emulsificantes iónicos, no iónicos y sus mezclas; materiales alcalinos, alcoholes, compuestos etoxilados derivados de alcoholes y ácidos grasos; biocidas, secuestrantes, humectantes, etc. El sistema de lubricación se hace por inmersión del dado en la emulsión lubricante, o por aspersión mediante espreas colocadas en el dado.

El proceso de lubricación en el estirado del alambre de cobre, depende básicamente de la película de lubricante, la que incluye sólo unas cuantas moléculas de ácidos grasos y triglicéridos, ayudando a separar al alambre del dado de estirado.

Durante el proceso se ven afectadas la eficiencia, estabilidad y tiempo de vida media de la emulsión por una serie de reacciones como la hidrólisis de ésteres de ácidos grasos en agua, formación de jabones solubles en agua y de jabones metálicos a partir de ácidos grasos, formación de peróxidos, y rompimiento de dobles ligaduras catalizada por metales (básicamente cobre).

Por tal motivo, la emulsión tienen que ser renovada constantemente y los desechos se mandan a confinamiento, de ahí, que el objetivo del presente trabajo sea caracterizar el aceite residual para establecer opciones de reuso que eviten la generación de desechos sin aplicación.

CAPÍTULO 2

EMULSIONES LUBRICANTES

Dada la importancia que tienen las emulsiones lubricantes en el proceso de estrado de alambre de cobre, en el presente capítulo se analizará su comportamiento y propiedades.

2.1) Emulsiones

Según la IUPAC, una *emulsión* es un sistema heterogéneo constituido por la dispersión coloidal de pequeñas gotas de un líquido inmiscible en otro.⁽²⁴⁾

Una dispersión coloidal se define como: "una suspensión de pequeñas partículas en un medio continuo"; éstas tienen dimensiones comprendidas entre 0.5×10^{-3} y $0.2 \mu\text{m}$. Las fases de un sistema coloidal son: *fase dispersa o interna* (fase en forma de pequeñas gotas o partículas divididas) y *medio dispersante o fase externa* (medio en el que las partículas están suspendidas) (Tabla 2.1.).

Tabla 2.1. Tipos de coloides⁽¹⁸⁾

gas	gas	gas	ninguna	ninguna (todas son disoluciones)
gas	gas	líquido	aerosol	niebla
gas	gas	sólido	aerosol	humo
líquido	líquido	gas	espuma	crema batida
líquido	líquido	líquido	emulsión	leche, mayonesa
líquido	líquido	sólido	sol, suspensión coloidal	pintura, pasta de dientes
sólido	sólido	gas	espuma sólida	malvaviscos, poliestireno expandido
sólido	sólido	líquido	emulsión sólida	mantequilla
sólido	sólido	sólido	sol sólida	vidrio color de rubí

2.1.1) Tipos de emulsiones

Generalmente, en las emulsiones una de las fases es el agua y la otra una sustancia orgánica que se designa con el nombre de "aceite". Cuando el agua es la fase dispersa, se describe la emulsión como *agua en aceite (W/O)*. La emulsión más común se forma al dispersar un volumen pequeño de aceite en un volumen grande de agua y se designa como emulsión *aceite en agua (O/W)*.

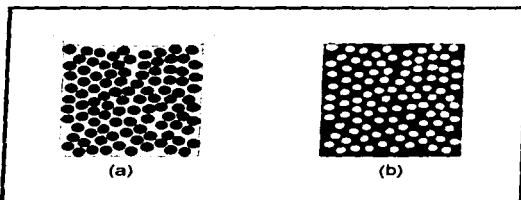


Figura 2.1. Tipos de emulsión: (a) aceite en agua, O/W; (b) agua en aceite, W/O.

Las emulsiones O/W conducen la electricidad, se diluyen con agua, son permeables a las sustancias hidrosolubles, secan (pierden agua) rápidamente, son más corrosivas y se pueden eliminar de la piel humana con un lavado jabonoso.

Las emulsiones W/O conducen pobremente la electricidad, pueden diluirse con aceite o disolventes, son resistentes a secarse, son difíciles de eliminar y son menos corrosivas.

De acuerdo a la diferencia entre el volumen de la fase externa con respecto a la interna se clasifican en:

1. *Fase interna baja*, - en donde la emulsión adquiere las características de la fase externa. Emulsiones muy diluidas son muy difíciles de manejar por el efecto diluyente sobre el tensoactivo.

2. *Fase interna alta.*- en estas emulsiones su viscosidad aparente se eleva conforme se incrementa el volumen de la fase interna hasta formar una pasta gruesa. El incremento en la viscosidad favorece la estabilidad de una emulsión.

2.1.2) Tensoactivos

Las propiedades generales y comportamiento de los agentes tensoactivos se deben al carácter dual de sus moléculas (grupo hidrófilo y grupo lipófilo); es así como el antagonismo entre las dos secciones de la molécula y el equilibrio entre ellas es el que da al compuesto sus propiedades activas de superficie.

El uso de la terminología "*propiedad activa de superficie*", establece que el papel principal de un tensoactivo es *afectar o abatir las tensiones superficial e interfacial en los límites de las fases. La tensión superficial es la atracción cohesiva que aparece sobre las moléculas de la superficie de un líquido como resultado de la acción de las fuerzas intermoleculares, lo que provoca una disminución en la superficie de un líquido.*

El tensoactivo, por reducción de la tensión interfacial, promueve la dispersabilidad de las dos fases inmiscibles; lo que tiende a que una de las fases sea interna y/o externa.

Entre las propiedades deseables de un agente emulsificante están:

1. que tenga actividad superficial y reduzca la tensión superficial abajo de 10 dinas/cm.
2. que sea adsorbido rápidamente alrededor de las gotas dispersas como una película condensada no adherente, la cual impedirá la coalescencia.
3. que imparta a las gotitas un potencial eléctrico adecuado de modo que tenga lugar una repulsión recíproca.
4. que aumente la viscosidad de la emulsión y
5. que sea efectivo a una baja concentración.

El requerimiento más importante de un agente emulsificante potencial, es que forme fácilmente una película, la cual puede ser una monocapa, multicapa o una colección de pequeñas partículas adsorbidas en la interfase, alrededor de cada gotita de material disperso. El propósito principal de esta película es formar una barrera que impida la coalescencia de gotitas que están en contacto directo. Para que la película sea una barrera eficiente, deberá no ser tan delgada para evitar su ruptura cuando quede

encerrada entre dos gotitas; si llegara a romperse, deberá tener la capacidad de reformarse rápidamente.

No todos los agentes emulsificantes poseen estas propiedades en igual manera; de hecho, no todo buen emulsificante posee todas estas propiedades. Además, no existe un emulsificante "ideal" porque las propiedades deseables dependen, en parte, de las propiedades de cada una de las fases.

2.1.2.1) Clasificación

Los tensoactivos, de acuerdo con sus propiedades fisicoquímicas, están clasificados en cuatro grupos:

- ANIÓNICOS
- CATIONICOS
- NO IÓNICOS
- ANFÓTEROS O ANFOLITOS

Agentes tensoactivos aniónicos.- son aquellos que en disolución se ionizan, quedando el grupo hidrófobo cargado negativamente. Estos agentes tensoactivos están caracterizados por la existencia en su molécula de cationes orgánicos e inorgánicos (Na^+ , Mg^{++} , NH_4^+ , $(\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3)^+$, etc.) y una parte hidrofílica que contiene los grupos aniónicos ($-\text{COO}^-$, $-\text{SO}_3^-$, $-\text{OPO}_3^{2-}$, etc.) unido a la fracción orgánica.

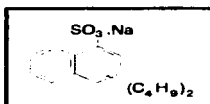


Figura 2.2. Dibutil Naftalensulfonato de Sodio

Dentro de esta clasificación, exceptuando los jabones, los alquilansulfatos y alcoholes sulfatados, son los de mayor importancia por su empleo en la formulación de detergentes de uso doméstico e industrial.

En la actualidad, el detergente sintético aniónico más utilizado es el dodecibenceno lineal, que se obtiene por alquilación de benceno con un dodeceno de cadena lineal, el doble enlace no necesariamente se encuentra en la posición terminal.

Agentes tensoactivos catiónicos.- son aquellos que en disolución forman iones, resultando que el grupo hidrófobo de la molécula queda cargado positivamente; este tipo de tensoactivo es de poca utilidad en cuestión de limpieza, puesto que la mayoría de las superficies tienen una carga negativa y los cationes se adsorben sobre ella en lugar de solubilizar la suciedad adherida.

La mayoría de los agentes catiónicos están constituidos por una cadena larga de sales de amonio cuaternarios o sales de alquilaminas. La cadena larga constituye el grupo hidrofóbico, en tanto que el hidrófilo, pequeño y altamente ionizado, lo constituye el nitrógeno tetravalente en forma de sales de amonio cuaternario.

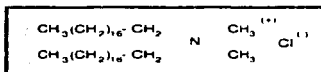


Figura 2.3. Cloruro de Dioctadecil Dimetil Amonio

Los de importancia industrial, son compuestos grasos nitrogenados que al mismo tiempo inhiben el crecimiento de organismos monocelulares como las bacterias, de ahí, que se utilicen como antisépticos, bactericidas, inhibidores de la corrosión, suavizadores textiles, etc.⁽¹⁴⁾

Agentes tensoactivos no-iónicos.- son aquellos que sin ionizarse, se solubilizan mediante un efecto combinado de un cierto número de grupos solubilizantes débiles (hidrófilos), tales como enlaces de tipo éter o grupos hidroxilos en sus moléculas. Entre este tipo de tensoactivos se encuentran principalmente los derivados polioxietilenados y polioxipropilenados, así como los derivados anhídridos del sorbitán.

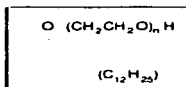


Figura 2.4. Dodecifenol Polioxietilenado

En los agentes no-iónicos el grupo hidrofóbico está formado por una cadena larga que contiene una serie de grupos débilmente solubilizantes, tales como enlaces etéreos o grupos hidroxilos en sus moléculas. La repetición de estas unidades débiles tiene el mismo efecto que un hidrófilo fuerte, salvo que no hay ninguna ionización.

Los tensoactivos no iónicos tienen la ventaja de que son estables frente a la mayoría de los productos químicos en las concentraciones usuales de empleo. Al no ionizarse en agua, no forman sales con los iones metálicos y son igualmente efectivos en aguas blandas y duras. Su naturaleza química los hace compatibles con otros agentes tensoactivos catiónicos, aniónicos y coloides cargados positiva y negativamente, y no precipitan con los iones calcio-magnesio del agua dura.

Por otra parte, las características tensoactivas especiales de cada uno los hace altamente valiosos como materia prima base para la formulación de diversos productos para la industria en general (Tabla 2.2.).

Tabla 2.2. Aplicaciones de los tensoactivos no-iónicos

Tipo de Industria	Aplicaciones
Agricultura	concentrados emulsionales y polvos mojables.
Curtido	desengrase, teñido, engrasado, etc.
Látex	emulsionantes primarios y coemulsionantes
Textiles	blanqueado, teñido, etc.
Procesos de metales	limpiadores alcalinos y ácidos, etc.
Pinturas en emulsión	humectación y dispersión de pigmentos
Petróleo	tratamientos de pozos de gas, agentes desemulsificantes, aditivos para lodos de perforación
Pulpa y Papel	lavado de pulpa, destintado de papel, humectantes y suavizantes
Química	intermediano de síntesis de otros tensoactivos aniónicos y catiónicos
Limpiadores en general	limpiadores de pisos, detergentes de lavandería, etc.

Todos los tensioactivos no iónicos etoxilados de alcoholes lineales son de alta biodegradabilidad y tienen mejores propiedades de detergencia sobre muchos tipos de suciedad y sobre la mayoría de las telas.⁽¹⁴⁾

Agentes tensioactivos anfóteros o anfóteros.- estos materiales presentan en su molécula grupos aniónicos y catiónicos. Su comportamiento iónico será de acuerdo al medio de disolución, según sea éste ácido o alcalino. Son muy estables y funcionan en intervalos grandes de pH.

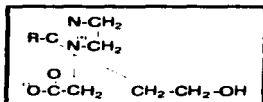


Figura 2.5. Monocarboxilato anfotérico

Son básicos en el área cosmética por su buena tolerancia cutánea, también tienen aplicación en la formulación de limpiadores alcalinos, inhibidores de corrosión, puesto que son compatibles con otros agentes aniónicos y catiónicos.

2.1.2.2) Constitución química

Las propiedades generales y el comportamiento de los agentes tensioactivos se deben al carácter dual de sus moléculas: grupo hidrófilo (afín al agua) y lipófilo (afín a la fase oleosa).

El grupo hidrófilo ejerce un efecto solubilizante y tiende a llevar a la molécula a disolución completa. El grupo hidrófobo o lipófilo, debido a su insolubilidad, tiende a contrarrestar la tendencia del otro. Si se logra el equilibrio adecuado entre los dos grupos, la sustancia no se disuelve por completo, ni quedan restos sin disolver del todo, concentrándose en la interfase líquido-líquido con sus moléculas orientadas de tal forma que los grupos hidrófilos se orientan hacia la fase acuosa, mientras que los hidrófobos hacia la no acuosa (figura 2.6.).

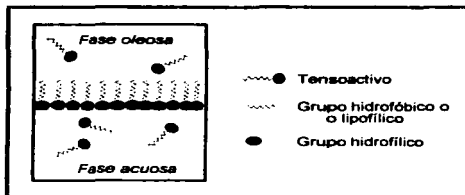


Figura 2.6. Orientación de las moléculas de un tensioactivo

Grupos lipofílicos.- la parte lipofílica de la molécula puede estar constituida por una variedad de estructuras alifáticas o alifático-aromáticas, puesto que las materias primas utilizadas en su preparación son hidrocarburos alifáticos, saturados o insaturados, ramificados o lineales e hidrocarburos aromáticos formados por anillos simples o condensados. Dentro de estos grupos alquílicos, los de mayor uso en la industria de productos de superficie activa, son los de cadena ramificada; pero por cuidado y conservación de los sistemas ecológicos, se han venido sustituyendo por hidrocarburos de cadena lineal.⁽¹⁴⁾

Grupos hidrofílicos.- pueden estar cargados eléctricamente, debido a la presencia de un par de iones de carga opuesta, o presentar cargas residuales, positivas y negativas que ponen de manifiesto la presencia de un dipolar.⁽¹⁴⁾

La solubilidad de un tensioactivo es de gran importancia en la preparación de agregados emulsificables. Aquí, se requiere que el concentrado permanezca homogéneo por un periodo indefinido y para una escala amplia de temperaturas.

El tensioactivo debe permanecer disuelto durante todas las condiciones de conservación. Es posible aumentar la solubilidad de un tensioactivo con un cotensioactivo o por la utilización de varios disolventes en parejas.

La limitada solubilidad de los tensioactivos tiene mucho que ver con la viscosidad de la emulsión resultante. Por lo que resulta importante, tomar en cuenta esta propiedad de insolubilidad, unida a su acción gelificante, al momento de la formulación para todo tipo de tensioactivo.

2.1.2.3) Balance Hidrofílico-Lipofílico (HLB)

El HLB es un parámetro empírico característico de los tensoactivos, el cual permite asignar un número al ingrediente o combinación de ingredientes que se quieren emulsificar y entonces seleccionar un tensoactivo o mezcla de tensoactivos que tengan este mismo número.⁽³⁹⁾

Se basa en la teoría de que todo tensoactivo tiene su parte soluble al agua y su parte soluble al aceite. Esta doble naturaleza de la molécula del tensoactivo tiende a limitar su solubilidad en ambas fases y provoca que se concentre en la interfase. El balance entre sus dos grupos determinará cuando un tensoactivo será soluble en aceite o agua y el tiempo de emulsión en que se estabilizará.⁽²⁵⁾

El HLB es particularmente útil para ciertos tipos de tensoactivos no-iónicos. Sin embargo, tiene sus limitantes puesto que permite seleccionar un tensoactivo o una mezcla de tensoactivos para resolver cierto problema, pero no necesariamente será o serán los más efectivos.⁽²⁵⁾

Puesto que HLB de un emulsificante está relacionado con su solubilidad, un emulsificante con HLB bajo, tenderá a ser oleo-soluble, y uno con alto HLB tenderá a ser acu-soluble (Figura 2.7.). Dos emulsificantes pueden tener el mismo HLB pero mostrar diferentes características de solubilidad.

El método original para determinar el número HLB involucra un largo y laborioso procedimiento experimental. Griffin⁽²⁰⁾ desarrolló ecuaciones que permiten el cálculo de este número para algunos tensoactivos no-iónicos, en particular para las moléculas de polioxietileno derivado de alcoholes grasos y ésteres grasos de alcoholes polidricos.

La fórmula para determinar el número de HLB se basa en datos analíticos o de composición para la mayoría de las moléculas de ésteres de ácidos grasos. Los valores aproximados pueden ser calculados con ayuda de la relación:

$$HLB = 20 \times \left(1 - \frac{S}{A} \right) = 20 \times \left(\frac{PM_{\text{Porción hidrofílica}}}{PM_{\text{Total}}} \right)$$

donde:

S= número de saponificación,

A= número de ácido original,

PM= peso molecular.

Un aceite puede tener dos valores de HLB: un valor alto cuando se le requiere para formar una fase dispersa y un valor bajo cuando el aceite es la fase continua.

SOLUBILIDAD DEL TENSOACTIVO EN AGUA	HLB	APLICACIÓN
<i>No dispersable en agua</i>	0	
	2	<i>Emulsificante W/O</i>
	4	
<i>Dispersabilidad pobre</i>	6	
<i>Dispersión lechosa; inestable</i>	8	<i>Agente humectante</i>
<i>Dispersión lechosa; estable</i>	10	
<i>Solución clara a translúcida</i>	12	
	14	<i>Detergente</i>
	16	<i>Emulsificante O/W</i>
<i>Solución clara</i>	18	<i>Solubilizante</i>
	18	

Figura 2.7. Función de los tensoactivos de acuerdo a la escala de HLB⁽¹⁾

Algunos ejemplos de HLB requeridos son los mostrados en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3. Valores de HLB requeridos⁽²²⁾

Ácido oleico	-	17
Ácido esteárico	-	17
Alcohol cetílico	-	16
Alcohol hexadecílico	-	11-12
Benceno	-	15
Tolueno	-	15
Ciclohexano	-	15
Aceites de semilla de algodón	-	7,5
Aceite de maíz	-	8
Aceite de palma	-	7
Aceite de soya	-	6
Aceite mineral parafínico	6	10
Aceite mineral aromático	-	12
Gasolina	6	-

2.1.2.4) Elección del emulsificante

En la elección del tensoactivo deben tenerse en cuenta los siguientes factores⁽¹⁴⁾:

1) *pH de la emulsión.* Este es fundamental para la estabilidad de la misma. Indica si se debe utilizar un tensoactivo iónico o no iónico, de acuerdo al metal en que se va a utilizar. Por ejemplo, en el maquinado de aluminio, latón, zinc o bronce, no es conveniente un pH alcalino como el que necesita un tensoactivo aniónico ya que atacaría la superficie del metal, aparte del intercambio iónico que se produciría, acortando la vida de la emulsión. En este caso es conveniente utilizar un tensoactivo no iónico.

2) *Solubilidad del sistema.* Normalmente es más económico y efectivo el uso de mezclas de tensoactivos, debido a que se puede contar con múltiples combinaciones para lograr el efecto deseado. Al elegir la proporción adecuada un tensoactivo soluble en aceite con HLB cercano a 10 y otro soluble en agua (HLB de 15) se logra una buena emulsión que reúne las características adecuadas de estabilidad.

3) *Tipo de emulsión.* La emulsión puede ser oleocacuosa (directa) o hidrooleosa (inversa), de acuerdo a las necesidades de uso. En el primer caso la mezcla de tensoactivos debe ser hidrofílica y en el segundo, lipofílica.

4) *Dureza del agua.* En las emulsiones directas, el medio continuo es el agua, por lo tanto es imprescindible tener en cuenta su calidad. En la gran mayoría de los casos, la dureza y las concentraciones de las sales son altas. En este caso la elección del tensoactivo debe ser de tal manera que resistan dichas condiciones o debe considerarse el agregado adicional de un secuestrante, de lo contrario la estabilidad sería pobre o el consumo de tensoactivos muy alto.

Para la mayoría de las formulaciones, un tensoactivo debe tener una baja reactividad química, excepto en aquellos casos en los cuales se desea la subsecuente precipitación de la emulsión.

2.1.3) Viscosidad de emulsiones

La viscosidad de un fluido constituido por moléculas pequeñas depende de las fuerzas de atracción intermoleculares y de la medida del roce de una capa de moléculas sobre las capas adyacentes cuando éstas se mueven paralelamente entre sí. En el régimen de flujo laminar, la viscosidad se define como la fuerza tangencial necesaria para producir la diferencia de velocidad de 1 cm/s entre dos planos paralelos sumergidos en el fluido y distantes entre sí 1 cm.

La viscosidad se relaciona con la facilidad con la cual las moléculas individuales del líquido se mueven en relación con las otras. Esto depende de la fuerza de atracción entre las moléculas y del hecho de que existan características estructurales que provoquen que las moléculas se enreden entre sí. La viscosidad disminuye a medida que aumenta la temperatura, debido a que a altas temperaturas la energía cinética promedio es mayor y hace que las moléculas superen con facilidad las fuerzas de atracción entre ellas.

En el sistema métrico, la unidad de la viscosidad es el poise (dina s/cm²). La viscosidad cinemática es la relación entre la viscosidad y la densidad del fluido, y se mide en stokes (cm²/s). En cambio, la viscosidad relativa es la relación entre la viscosidad del fluido a prueba y la viscosidad de un fluido de referencia.

Las emulsiones pueden ser fluidos gruesos o delgados, pastas o geles que pueden dilatarse.

Se han encontrado seis factores que pueden afectar la viscosidad aparente de una emulsión⁽³⁹⁾:

1. viscosidad de la fase externa, incluyendo aditivos,
2. viscosidad de la fase interna,
3. concentración volumétrica de la fase dispersa,
4. naturaleza y concentración de los tensoactivos,
5. tamaño y distribución del tamaño de partícula,
6. pesos moleculares y grado de polimerización temporal.

La viscosidad de una emulsión se debe esencialmente a la viscosidad de la fase externa, siempre y cuando ésta constituya más de la mitad del volumen total.

La viscosidad de la fase continua puede incrementarse al adicionar agentes engrosantes o gelantes que son compatibles con el tensoactivo.

En toda emulsión, el incremento en la fracción volumétrica de la fase dispersa, provoca un incremento en la viscosidad hasta un valor límite, o valor máximo de empaque; después de este límite la emulsión se invierte.⁽³⁹⁾

2.1.4) Tamaño de Partícula

El tamaño de partícula del líquido de una emulsión está relacionado con: el método con el cual fue preparada, la diferencia de viscosidades entre las fases, el tipo y cantidad de tensoactivo utilizado. Por lo que el tamaño de partícula disminuye al agitar vigorosamente o al disminuir la diferencia de viscosidades entre las dos fases.

En una emulsión, al ser más grande la partícula existe una mayor tendencia a que se lleve a cabo la coalescencia, por lo que partículas pequeñas promueven a que la emulsión sea más estable. La coalescencia se puede retardar al aumentar la viscosidad de la fase continua o al adicionar un tensoactivo que proteja contra la acción coloidal.⁽²²⁾

Tabla 2.4. Apariencia de la emulsión de acuerdo al tamaño de partícula de la fase dispersa⁽²²⁾

Macroglóbulos	se pueden distinguir dos fases
mayor a 1 μm	emulsión blanco-lechosa
1-0.1 μm	emulsión blanco-azulada
0.1-0.05 μm	gris semitransparente
menor a 0.05 μm	transparente

La emulsión lubricante utilizada en el proceso de estirado de alambre de cobre, tiene una apariencia blanco-lechosa, lo que indica que el tamaño de partícula promedio es mayor a 1 μm .

2.1.5) Estabilidad de una emulsión

Los mecanismos por los cuales se degrada una emulsión en sus dos fases constitutivas son: coalescencia, rompimiento, floculación (precipitación) y cremado (flotación) (Figura 2.8.).⁽²⁸⁾

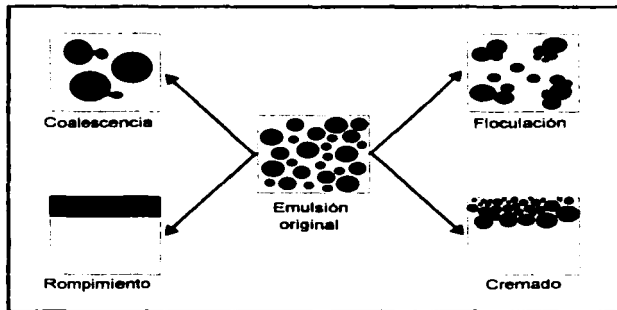


Figura 2.8. Tipos de inestabilidad en una emulsión

Coalescencia.- se refiere a la unión de dos o más gotas para formar una de mayor tamaño, pero con menor área interfacial. Este proceso es energéticamente favorable, puesto que existe una tensión interfacial positiva.⁽²⁸⁾ La coalescencia normalmente se presenta cuando en una emulsión los dos líquidos inmiscibles están en contacto, puesto que no existe una gran barrera energética que pueda prevenir la fusión de las gotas y mantener el volumen original de las fases.

Floculación.- se refiere a una adhesión o acumulación de gotas individuales para formar agregados, en donde cada partícula mantiene su identidad. La floculación puede ser, en muchos casos, un proceso reversible al adicionar la energía necesaria para efectuar una emulsificación.⁽²⁸⁾

Cuando se agrega un agente emulsificante al sistema, la floculación todavía tiene lugar, pero la coalescencia se reduce a un grado mínimo dependiendo de la eficacia del

emulsificante para formar una película interfacial estable. Por lo tanto, es posible preparar una emulsión que presente el proceso de floculación, sin que se presente la coalescencia.

Rompimiento.- proceso en el cual existe una separación o segregación completa de las dos fases. En este proceso se puede apreciar a nivel macroscópico la coalescencia de las gotas y la pérdida de la identidad de cada una de las gotas.⁽²⁸⁾

Cremado.- esta relacionado con la floculación, puesto que tampoco se pierde la identidad de las partículas. El cremado ocurre en emulsiones donde existe una gran diferencia entre las densidades de las dos fases y depende de las características físicas del sistema, especialmente de la viscosidad de la fase continua. Si la fase dispersa es la más densa, entonces al proceso de separación se le conoce como *sedimentación*.⁽²⁸⁾

La temperatura también tiene un efecto sobre los mecanismos de segregación de una emulsión en sus dos fases, puesto que al elevarse la temperatura se favorece el movimiento molecular y aumenta la velocidad de floculación. Además, la viscosidad interfacial es dependiente de la temperatura en una razón proporcional; por lo que a bajas temperaturas la viscosidad de la emulsión aumenta y se favorece la coalescencia.

2.1.5.1) Rompimiento de emulsiones

Con frecuencia es útil proceder a la ruptura de las emulsiones para recuperar la fase dispersa, ya sea por efecto mecánico (p.ej., centrifugación), térmico (coagulación o congelación) o químico (adición de ácidos si el emulsionante es un tensoactivo aniónico).

Este rompimiento se lleva a cabo en dos etapas, que pueden ocurrir separadamente o simultáneamente. Primero, es necesario poner en contacto las gotas de la fase dispersa y encontrar los medios para llevar a cabo la coalescencia de éstas; y finalmente en la segunda etapa separar las dos fases.

Lo anterior se puede llevar a cabo por medio de las siguientes técnicas:

1. Rompimiento por adición de electrolitos

Cuando las superficies de las gotas se encuentran cargadas o cubiertas por una película de agente superficial activo (tensoactivo), es muy difícil que lleguen a coalescense.

La carga de las gotas se puede eliminar al agregar materiales con carga opuesta; éstos materiales neutralizantes pueden ser ácidos o bases inorgánicos o moléculas orgánicas con la carga apropiada. Se debe tener mucho cuidado en agregar la cantidad correcta del material neutralizante, porque si se agrega en exceso puede ocasionar que la partícula adquiera carga opuesta y provocar que que la fase dispersa sea aún más estable.⁽²⁵⁾

2. Rompimiento térmico

Si la interfase de la emulsión se encuentra estabilizada por la película de un tensoactivo, es necesario eliminar este material; esto se logra ya sea por una reacción química con el material o cambiando su solubilidad en uno de los líquidos de las fases.

Generalmente, la mayoría de los materiales son más solubles en caliente que en frío, de ahí que las emulsiones se puedan romper al someterlas a calor, lo que provoca que los materiales en la superficie de la película sean más solubles en la fase continua y tiendan a emigrar fuera de la interfase, permitiendo la coalescencia entre las gotas. Así mismo, el incremento de la temperatura provoca una disminución en la viscosidad que ayuda a la separación de las fases.⁽²⁵⁾

En la emulsión lubricante empleada en el proceso de estirado se generan grandes cantidades de electrolitos por la presencia del cobre, por lo que este factor debe ser considerado para un posible rompimiento con electrolitos.

3. Rompimiento por adición de un codisolvente

La película interfacial también puede ser fracturada por la adición de un codisolvente, puesto que algunos materiales como la acetona o metanol son, generalmente, solubles en ambas fases y al ser agregados a la emulsión tienden a diluir la capa interfacial provocando que el tensoactivo migre hacia la fase continua desestabilizando la emulsión.⁽²⁵⁾

En general, las características de una emulsión son⁽²²⁾:

CARACTERÍSTICAS	RAZONES
<ul style="list-style-type: none"> • APARIENCIA <ul style="list-style-type: none"> <i>claridad</i> claro translúcido opaco <i>color</i> blanco gris colorido 	<p>partículas de tamaño pequeño partículas de tamaño intermedio partículas de tamaño grande</p> <p>partículas de tamaño grande partículas de tamaño pequeño a intermedio color de la fase continua</p>
<ul style="list-style-type: none"> • VISCOSIDAD <ul style="list-style-type: none"> alta (gruesa) baja (delgada) 	<p>alto volumen de la fase interna; partículas de tamaño pequeño, engrosantes en la fase externa bajo volumen de la fase interna sin engrosante</p>
<ul style="list-style-type: none"> • DISPERSABILIDAD <ul style="list-style-type: none"> en agua en aceite 	<p>emulsión aceite en agua (O/W) emulsión agua en aceite (W/O)</p>
<ul style="list-style-type: none"> • FACILIDAD DE PREPARACIÓN <ul style="list-style-type: none"> alta, fácil baja, difícil re-emulsificación 	<p>alta concentración de tensoactivo baja concentración de tensoactivo tipo de tensoactivo</p>
<ul style="list-style-type: none"> • ESTABILIDAD <ul style="list-style-type: none"> alta, buena baja, pobre estable a electrolitos en evaporación (O/W) 	<p>tipo de tensoactivo baja concentración de tensoactivo tipo de tensoactivo tipo y concentración de tensoactivo</p>
<ul style="list-style-type: none"> • MOJADO-PROPAGACIÓN <ul style="list-style-type: none"> alto bajo 	<p>tipo de tensoactivo tipo de tensoactivo</p>
<ul style="list-style-type: none"> • TAMAÑO DE PARTÍCULA <ul style="list-style-type: none"> pequeña grande 	<p>tipo de tensoactivo concentración del tensoactivo</p>

2.2) Fricción, Lubricación y Desgaste

Puesto que dentro del proceso de estirado de alambre de cobre es importante controlar la fricción y el desgaste, por medio de lubricación, se ampliará su estudio en el presente capítulo.

2.2.1) Fricción

Cuando un cuerpo se desliza por una superficie, las rugosidades y asperezas de ésta determinan la aparición de una fuerza que se opone al deslizamiento, denominada fuerza de rozamiento o fricción.⁽²⁸⁾

Siempre que la superficie de un cuerpo se desliza sobre la de otro, cada uno de ellos ejerce una fuerza de fricción, que está dirigida en el sentido opuesto al de su movimiento relativo, por lo que nunca lo favorecen.

Si se examina en forma muy aumentada una superficie cualquiera, aunque esté cuidadosamente pulida, se observa que presenta un perfil muy irregular, con puntas y oquedades pronunciadas del orden de fracciones de micra (figura 2.9. (b)). Al poner en contacto dos superficies en movimiento, las microirregularidades existentes chocan entre sí, se cortan, despedazan, aplastan, curveen o suedan, con lo que se produce un desgaste en las dos superficies, de especial importancia en la más blanda de las dos.

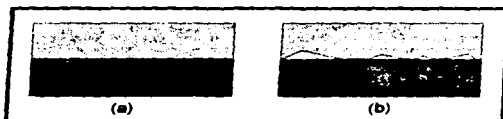


Figura 2.9. Diferencia entre áreas de contacto verdadera y aparente: (a) superficies con pulido ideal, (b) superficies con microirregularidades

2.2.2) Lubricación

La lubricación es la operación que tiene por objeto anular o disminuir la resistencia debida al rozamiento que aparece en el movimiento relativo entre dos superficies en contacto.

La correlación entre rozamiento y lubricación ha dado lugar a diferentes teorías. Inicialmente con la de Coulomb se creía que el rozamiento era consecuencia de las interacciones entre las rugosidades de las superficies en contacto, y que la función del lubricante era la de rellenar las oquedades existentes entre dichas rugosidades, de manera que se facilitara el deslizamiento.

Una teoría más reciente, la de Bowden, sobre la cohesión inclina a creer que el lubricante actúa formando una película que separa las crestas irregulares de las rugosidades y reduce la atracción molecular. La teoría que sostiene que la atracción electrostática (debida a la aparición de cargas eléctricas de signos opuestos por la fricción entre dos superficies en movimiento) juega un papel determinante en el rozamiento, afirma que la película de lubricante reduce la atracción eléctrica entre los puntos de cargas opuestas, al aumentar la distancia entre las superficies de deslizamiento.

2.2.2.1) Mecanismos de lubricación

Los mecanismos para la reducción de fricción entre dos superficies en movimiento se clasifican en cuatro regímenes⁽²⁸⁾:

1. *lubricación hidrodinámica*, en donde una película relativamente gruesa de material, físicamente previene el contacto entre las dos superficies en movimiento, reduciendo la fricción;
2. *lubricación elastohidrodinámica*, para este caso, la película de lubricante es lo suficientemente delgada, con unas cuantas moléculas de grosor, para que las propiedades especiales de bulto del lubricante empiezan a cambiar para reflejar características especiales en el sistema;
3. *lubricación a la frontera*, aquí, la acción lubricante se debe a la existencia de una película monomolecular de material adsorbido, que reduce las fuerzas de adhesión sobre los puntos en contacto;
4. *lubricación química*, en donde el lubricante destruye o debilita las soldaduras en los puntos de contacto por medio de un ataque químico.

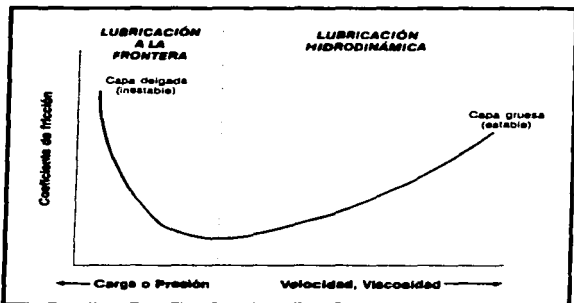


Figura 2.10. Efecto de la viscosidad, velocidad y presión sobre la fricción y regímenes de lubricación

- **Lubricación hidrodinámica**

La lubricación hidrodinámica se aplica para aquellos casos en que las superficies en movimiento se encuentran completamente separadas y el coeficiente de fricción depende de las propiedades hidrodinámicas, principalmente la viscosidad, del aceite.⁽¹⁾

La acción del lubricante tiene un límite, que se alcanza cuando la película del lubricante llega a un grosor suficiente para impedir el contacto entre las dos superficies, incluso en sus puntos más salientes. En tales condiciones, el deslizamiento sólo se produce entre las superficies límites de las dos películas adheridas a las superficies móviles.

- **Lubricación elasto-hidrodinámica**

Con líquidos lubricantes, conforme el grosor de la película lubricante disminuye, se alcanza un punto en el cual sus propiedades ya no son las mismas, sino las de una película especial de unas cuantas moléculas de grosor que puede ser penetrada por gran cantidad de impurezas generadas durante un excesivo desgaste de las superficies. Este

comportamiento no corresponde a la de una lubricación hidrodinámica normal, ni a la de una lubricación a la frontera, por lo que es considerado como un régimen intermedio.⁽²⁸⁾

- *Lubricación a la frontera*

En este tipo de lubricación la naturaleza de las superficies es muy importante, puesto que al incrementarse la carga o presión, la velocidad relativa decrece, provocando que la película entre las dos superficies comience a adelgazarse y el contacto entre las mismas se incrementa. El coeficiente de fricción varía desde valores muy bajos hasta valores que usualmente son inferiores a los correspondientes a superficies sin lubricar.⁽¹⁾

Puesto que en la lubricación a la frontera se requiere la adsorción de películas monomoleculares, la mejor protección la dan los ácidos grasos y jabones que pueden ser adsorbidos fuertemente sobre la superficie metálica al formar una película sólida. Una protección menos durable pero efectiva se puede obtener con grupos polares como alcoholes, tioles o aminas.⁽²⁸⁾

- *Lubricación química*

Cuando se opera bajo condiciones extremas de presión, velocidad, temperatura, etc., los lubricantes convencionales pueden sufrir transformaciones químicas provocando alteraciones en su habilidad de lubricar. Por lo que se deben emplear mecanismos para prevenir completamente cualquier falla o fisuras en la maquinaria. Una forma de prevenir este problema, es por medio de "lubricantes sacrificables", los cuales, bajo condiciones extremas, reaccionan con las nuevas superficies metálicas formadas durante el desgaste, para producir una nueva película química inorgánica que puede ser alisada más fácilmente, previniendo la formación de fisuras.

Este tipo de lubricantes son los que tienen en su estructura grupos de azufre, cloro y fósforo, que reaccionan para producir cloruros, sulfuros o fosfatos del metal, y se adicionan como aditivos que se activan al originarse condiciones extremas en la operación del proceso.⁽²⁸⁾

La química involucrada en este régimen es muy compleja y complicada, principalmente cuando existe la presencia de oxígeno, puesto que se puede producir un complejo con el óxido del metal.

En resumen, para la mayoría de los casos, el mejor efecto de lubricación se obtiene bajo el mecanismo hidrodinámico o elastohidrodinámico al existir una película gruesa de lubricante entre las superficies en movimiento. Si la película se adelgaza o rompe, debido a las condiciones de operación o por un falla mecánica, es necesario proteger, a través de la lubricación a la frontera, con una película adsorbida sobre las superficies. Finalmente, bajo condiciones extremas de operación, una protección contra fisuras y desgaste se puede obtener como resultado de un proceso químico que produce una capa superficial de óxido, fosfato o sulfuro, la cual puede ser sacrificada en lugar de los metales en contacto.

Tabla 2.5. Grosor de la película lubricante en cada régimen de lubricación

Régimen de lubricación	Grosor de la película lubricante
Lubricación a la frontera	2-2,000 nm
Lubricación elastohidrodinámica	0.01-5 μ m
Lubricación hidrodinámica	2-100 μ m

2.2.2.2) Interacciones moleculares

Es necesario que la película lubricante presente una adherencia adecuada respecto a la superficie de apoyo, lo cual se logra añadiendo una sustancia con grupos polares que realicen una efectiva acción de anclaje sobre la superficie (figura 2.11.).

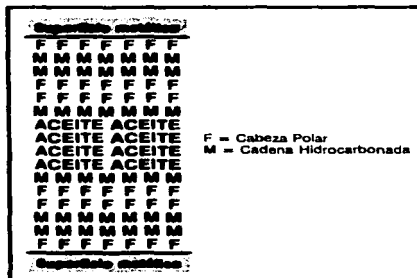


Figura 2.11. Adsorción de modificadores de fricción sobre superficies metálicas

Al penetrar el aceite en las superficies de los metales en contacto, las moléculas del aceite, que usualmente tiene cadenas de hidrocarburos insaturados, contienen átomos de oxígeno activo que fijan a las moléculas sobre la superficie del metal, formando una primera capa muy fina que se adhiere fuertemente a la superficie. A éste fenómeno se le conoce como adsorción. Las otras capas de moléculas se resbalan fácilmente orientándose en una dirección específica de acuerdo a sus propias fuerzas de atracción. La intensidad de éstas fuerzas depende de la naturaleza del aceite⁽¹⁷⁾.

La retención de las moléculas por la superficie del metal se debe a las interacciones entre sus campos eléctricos (metal a líquido), por lo que la adherencia al metal es más fuerte en aceites que contienen insaturaciones (ej., aceites minerales), o grupos carboxílicos COO^- característico de los aceites animales.⁽³⁷⁾

2.2.2.3) Usos y aplicaciones de los lubricantes.

Los lubricantes tienen un gran número de aplicaciones, como⁽³⁷⁾:

- penetrar entre dos superficies para reducir la fricción y el desgaste,
- distribuir las presiones uniformemente a lo largo de las superficies,
- disipar el calor causado por la fricción,
- prevenir contra la corrosión y
- asegurar que sellen completamente las partes de una máquina para evitar la entrada de suciedad.

2.2.3) Desgaste

El desgaste es la pérdida de material o la reducción de espesor que tiene lugar en la superficie de cualquier objeto cuando éste es sometido a una acción contra la superficie de otro cuerpo. El desgaste es función de la dureza de los dos cuerpos, de la presión ejercida y del intervalo de tiempo en el que existe movimiento relativo.

2.2.3.1) Desgaste físico

Se define como la pérdida de material superficial debido a la adhesión (fuerza de atracción entre las moléculas de dos cuerpos diferentes que se encuentran en contacto). Este proceso se puede dividir en tres regímenes: ligero, medio y severo, dependiendo del material transferido y del efecto general sobre la naturaleza de la superficie.

1. *Desgaste físico ligero*: existe cuando se da una transferencia de pequeñas cantidades de material de una superficie a otra o hacia el fluido lubricante, como resultado del contacto entre asperezas. Un desgaste ligero ocurre inevitablemente debido a la naturaleza de los sólidos, que en algunas ocasiones, produce un efecto benéfico en la operación de un aparato.

2. *Desgaste físico medio*: involucra, sobre las superficies en movimiento, la interacción de pequeñas películas de óxido, que al tener menor esfuerzo cortante, su transferencia ocurre más fácilmente. Si el proceso se lleva a cabo bajo la presencia de oxígeno, las superficies se re-oxigenan, regenerándose la superficie de la película de óxido y se reduce la tendencia a que ocurra un desgaste severo.(26)

3. *Desgaste físico severo*: prácticamente es el más importante y se encuentra asociado a las condiciones de adhesión y al contacto directo entre las superficies metálicas. En este caso, al ser tan rápido el movimiento de las superficies, no existe el tiempo suficiente para que se regenere la película de óxido, por lo que se lleva a cabo la colisión entre las asperezas metálicas.(27)

2.2.3.2) Desgaste abrasivo

Una vez que se separaron los fragmentos de las superficies en movimiento, éstos se mueven libremente en la película lubricante y provocan un deterioro adicional sobre las superficies. Para que ocurra la abrasión, las partículas separadas deben poseer una dureza mayor que la de las superficies involucradas. Esto no significa, que partículas menos duras no provocaran desgaste abrasivo, simplemente será menor y de diferente naturaleza.

En algunos materiales, la abrasión puede inducir a cambios físicos en la naturaleza de las superficies en movimiento; por ejemplo, se pueden producir cambios en la estructura y orientación de las capas superficiales, en la cristalización, etc.

La forma más efectiva de prevenir el desgaste abrasivo es fabricar las superficies móviles con materiales muy duros o cubrirlas con plasma mediante un proceso de deposición. Otra opción, es incrementar la elasticidad de la superficie para reducir la tensión, y así disminuir la tendencia a fragmentarse.(28)

2.2.3.3) Desgaste químico

El ataque químico sobre superficies móviles puede ser benéfico cuando sirven como lubricantes para altas presiones. Pero bajo condiciones normales, una reacción química es indeseable como, por ejemplo, la fragmentación de la película de óxido que produce un desgaste abrasivo o la reacción de los aditivos con compuestos de cloro que corroen rápidamente la superficie en contacto.(26)

La corrosión es la rápida alteración de los metales producida por acciones químicas, electroquímicas, físicas o microbiológicas.

Se puede inhibir la corrosión aislando el material del medio externo, mediante revestimientos de materiales no metálicos como, por ejemplo, materiales cerámicos, materias plásticas, esmaltes, pinturas, etc. o bien usando revestimientos metálicos de elementos más nobles (Cr, Ni, Cd, etc.).



CAPÍTULO 3

DESARROLLO EXPERIMENTAL

La eficiencia, estabilidad y tiempo de vida media de las emulsiones lubricantes empleadas en el proceso de estrado de alambre de cobre, se ven afectadas por una serie de reacciones químicas que alteran sus parámetros físicos y químicos. Debido a ello, son renovadas constantemente, para evitar tanto el desgaste de los dados de estrado como el maltrato del alambre y la excesiva formación de finos de cobre, lo que genera grandes cantidades de desechos que deben ser aprovechados para evitar su almacenamiento y contaminación del medio ambiente.

De ahí, que el objetivo de este trabajo sea caracterizar el aceite residual proveniente del proceso de estrado de alambre de cobre, a partir de sus propiedades físicas y químicas, para establecer opciones de reuso que eviten la generación de contaminantes y desechos sin aplicación.

Las técnicas para caracterizar el aceite residual se localizaron en diversas normas y estándares, y se adoptaron aquellas que fueran sencillas, de bajo costo, poca inversión en tiempo y manejo de materiales de bajo riesgo. De ahí que las técnicas empleadas a nivel laboratorio fueran: porcentaje de humedad (ASTM D 460-90), viscosidad, conductividad eléctrica, sólidos suspendidos totales, punto de ignición e inflamación (ASTM D 92-90), número de saponificación (ASTM D 1982-85), porcentaje de insaponificables (ASTM D 460-90), contenido de ácidos grasos y pH.

Para analizar la emulsión lubricante residual, se obtuvieron dos muestras por una de las empresas del grupo CONDUMEX, el aceite roto térmicamente y el roto con electrolitos, y se les evaluaron los siguientes parámetros:

- *Porcentaje de humedad*: mide la cantidad de agua presente en el aceite residual.
- *Viscosidad*: su incremento indica la existencia de una distribución inhomogénea del tamaño de partículas en el aceite lubricante.
- *Conductividad eléctrica*: depende de la cantidad de sales disueltas presentes en el agua de la emulsión residual.
- *Punto de ignición*: indica la temperatura más baja a la cual aparece la primera flama, causada por la aplicación de una flama de prueba al vapor generado por la muestra.
- *Punto de inflamación*: es la temperatura más baja a la cual aparece una flama de mayor tamaño que se propaga instantáneamente sobre la superficie de la muestra y permanece encendida por 5 segundos.
- *Sólidos suspendidos totales*: son partículas que se pueden medir al filtrar una muestra a través de un papel fino.
- *Contenido de ácidos grasos*: indica que tipo de ácidos grasos y en que proporción se encuentran dentro del aceite residual.
- *pH*: mide la intensidad de acidez o alcalinidad de una muestra.
- *Número de saponificación*: mide la cantidad de ésteres y ácidos grasos en el aceite residual, que pueden ser convertidos a jabones metálicos por la reacción de un álcali.
- *Porcentaje de insaponificables*: mide la proporción del aceite residual que no puede ser convertida a jabones metálicos.

3.1) Parámetros Físicos

Las propiedades físicas son en muchos casos relativamente fáciles de medir, algunas de las cuales se pueden observar rápidamente.

3.1.1) Tipo de emulsión

Esta técnica se empleó para identificar el tipo de emulsión y se basa primordialmente en la adsorción que presentan el agua y el aceite sobre papel poroso al moverse a velocidades distintas para formar dos bandas.

La velocidad a la que un compuesto se mueve a lo largo de la superficie del papel adsorbente, depende de su viscosidad y la capilaridad del papel.

La prueba consistió en aplicar una gota de aceite residual sobre papel poroso (p.ej. papel filtro) y se dejó reposar. En caso de que se evidenciara un contorno de mayor perímetro alrededor del contorno interno generado por el aceite, indicaba la presencia de agua en forma de *emulsión aceite en agua* (figura 3.1).

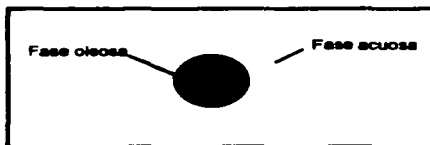


Figura 3.1. Cromatografía en papel

Esta técnica resultó económica, rápida y sencilla, pero dependió de la consistencia (viscosidad) de la muestra a probar.

3.1.2) Porcentaje de Humedad

Para evaluar la cantidad de agua presente en el aceite residual se efectuaron dos técnicas; una cualitativa (centrifugación) y la otra cuantitativa (destilación azeotrópica).

3.1.2.1) Centrifugación

Se buscó separar los componentes de la emulsión de líquidos no miscibles (agua y mezcla de aceites) por medio de la fuerza centrífuga. Bastaba con que tuvieran densidades distintas para que el campo centrífugo, actuando de forma análoga al gravitatorio, provocara una verdadera diferenciación.

El campo centrífugo es la intensidad de la aceleración que la fuerza centrífuga es capaz de producir y puede compararse con la aceleración estándar de la gravedad (9.81 m/s²):

$$G = 1.02 \times 10^{-6} \times r \times w^2 \quad \text{ó} \quad G = 1.12 \times 10^{-5} \times r \times \overline{\text{rpm}}^2$$

donde:

G = aceleración centrífuga relativa,

r = radio máximo de rotación [mm.],

w = velocidad rotacional [rad/s].

rpm = velocidad rotacional [rev/min].

Puesto que todos los fenómenos de desplazamiento como flotación, hundimiento y sedimentación son mucho más rápidos a elevadas velocidades de rotación que los producidos por la gravedad; se empleó una microcentrífuga para muestras de 1.5 mL, para determinar la presencia de agua en el aceite residual, la cual se mantuvo en operación durante 10 minutos a 10,000 rpm. En caso de que se presentara la separación de fases, se procedió a evaluar cuantitativamente la cantidad de agua, por medio de destilación azeotrópica.

3.1.2.2) Destilación Azeotrópica

Se llaman mezclas azeotrópicas aquellas cuya composición en su punto de ebullición es siempre constante e igual, tanto para el vapor como para el líquido. Hay dos clases de mezclas azeotrópicas: *homogéneas*, en las que coexiste una fase líquida en equilibrio con el vapor, y *heterogéneas*, en las que coexisten dos fases líquidas.

Esta destilación implica la adición de otro componente, disolvente o agente de arrastre, para modificar el equilibrio y provocar un abatimiento en la temperatura de ebullición de la mezcla respecto a la temperatura de ebullición de cada uno de los componentes a presión y composición constantes.

La elección del arrastrador es muy importante. La sustancia agregada debe formar de preferencia un azeótropo de bajo punto de ebullición con solo uno de los componentes de la mezcla binaria que se desea separar (se prefiere que lo forme con el componente que se encuentra en menor cantidad, con el fin de reducir los requerimientos caloríficos del proceso). El nuevo azeótropo debe ser lo suficientemente volátil para poder separar con facilidad el componente restante, de forma que aparezcan cantidades mínimas del arrastrador en el producto residual para reducir la cantidad de evaporación necesaria en la destilación. El arrastrador satisfactorio debe ser:

- barato y de fácil obtención,
- químicamente estable e inactivo frente a la disolución que se va a separar,
- no corrosivo frente a los materiales comunes de construcción,
- no tóxico,
- de bajo calor latente de evaporación,

- de bajo punto de congelamiento, para facilitar el almacenamiento y manejo en exteriores, y
- de baja viscosidad para que proporcione eficiencia elevada.

En la tabla 3.1. se puede observar que el tolueno es un arrastrador que presenta condiciones adecuadas para efectuar la separación del agua de la emulsión residual.

Tabla 3.1. Algunos disolventes que forman azeótropos con el agua

MEZCLA DE AGUA CON:	PUNTO DE EBULLICIÓN DEL DISOLVENTE (°C)	% PESO DE LA FASE ORGÁNICA EN EL AZEÓTROPO	PUNTO DE EBULLICIÓN DEL AZEÓTROPO (°C)	SOLUBILIDAD EN AGUA (en 100 partes)
n-pentano	36.1	98.6	34.6	0.036 ¹⁸
cloroformo	61	97.2	56.1	0.82 ²⁰
etanol	78.32	96	78.17	∞
CCl ₄	76.75	95.9	66	∞
ciclohexano	80.8	91.6	69.5	insoluble
benceno	80.1	91.17	69.25	0.07 ²²
isopropanol	82.3	87.4	80.3	∞
n-heptano	98.4	87.1	79.2	0.005 ¹⁵
tolueno	110.7	86.5	84.1	0.05 ¹⁶
n-octano	125.7	75.5	89.6	0.002 ¹⁸
propanol	97.3	71.7	87	∞
butanol	117.4	57.5	92.7	9 ¹⁵

FUENTE: Handbook of Chemistry and Physics (70ª edición)

El parámetro del contenido de agua por destilación azeotrópica se determinó de acuerdo con la norma ASTM D 460-90 (35).

La técnica establece que el aparato de destilación debe ser de vidrio con uniones de vidrio esmerilado (figura 3.2.) y debe constar de un matraz de cuello corto y fondo redondo, de 250 mL; un condensador enfriado por agua, una trampa o colector, un

agitador y un foco de calor, ya sea un baño maría o un calentador eléctrico, provisto de medios de control apropiados.

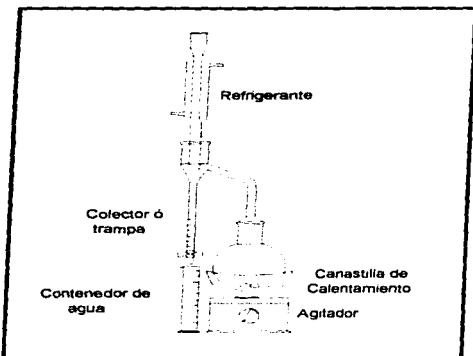


figura 3.2. Aparato para la determinación del contenido de agua por destilación azeotrópica

La cantidad de muestra a emplear es de acuerdo al contenido de humedad presente en la misma; por ejemplo, 200 mL para un contenido menor que 1%, 100 mL si el contenido de humedad está comprendido entre 1 y 5% y muestras más pequeñas si dicho contenido es superior al 5%.

Después de seleccionar la cantidad de muestra, ponerla en el matraz de destilación junto con 30 mL de arrastrador (tolueno); montar el aparato, calentar el matraz y destilar lentamente, manteniendo la disolución en agitación durante todo el proceso y un nivel constante de la fase acuosa en el contenedor (~5 mL). Retirar el exceso de la fase acuosa y continuar la operación hasta que su nivel en el contenedor permanezca inalterado. Finalmente, evaporar el exceso de tolueno a temperatura ambiente hasta que el aceite permanezca como único componente.

El porcentaje de humedad en la mezcla, se calcula como:

$$\% \text{ humedad} = \left[\frac{(V \times 0.998)}{W} \right] \times 100$$

donde:

V = volumen de agua obtenido en mililitros.

W = peso de la muestra en gramos.

La destilación azeotrópica fue un método de extracción eficiente, que permitió separar el agua del aceite residual sin afectar la estructura y composición química de la fase oleosa.

3.1.3) Viscosidad

La resistencia de un líquido a fluir se conoce con el nombre de *viscosidad*. Entre mayor sea ésta, el líquido fluye más lentamente.

La viscosidad de las emulsiones, es una de las propiedades más importantes desde el punto de vista teórico y práctico. En la práctica, las emulsiones se deben elaborar a una viscosidad específica para evitar su inestabilidad. Y desde el punto de vista teórico, la medida de la viscosidad junto con la teoría hidrodinámica dan información sobre la estructura de la emulsión y su estabilidad. Además, las emulsiones presentan una resistencia a fluir mucho mayor que los gases y que la mayoría de los líquidos ordinarios, por tanto presentan coeficientes de viscosidad mayores.⁽³⁹⁾

El viscosímetro de Ostwald (figura 3.3.) es un instrumento sencillo y de fácil manejo, que se utiliza para determinar la viscosidad cinemática de un líquido; en éste se introduce un volumen fijo de líquido inmerso en un termostato y se hace subir por la rama derecha hasta sobrepasar la marca A. Después, se deja fluir el líquido hasta el bulbo inferior y se mide el tiempo necesario para que el líquido descienda a través del capilar desde la marca A hasta la B bajo la influencia de la fuerza de gravedad.⁽¹¹⁾ Se limpia el viscosímetro, se agrega el líquido de referencia (agua) y se repite la operación. De esta manera, se obtiene t_1 (referencia) y t_2 (prueba) y se calcula la viscosidad del líquido sustituyendo los resultados en la siguiente ecuación:

$$\eta_1 = \eta_2 \frac{t_1}{t_2}$$

donde:

η_1 = viscosidad de la muestra en cSt (10^{-6} m²/s),

η_2 = viscosidad del líquido de referencia (agua) en cSt (10^{-6} m²/s),

t_1 = tiempo para que la muestra descienda desde A hasta B en segundos,
 t_2 = tiempo para que el líquido de referencia (agua) descienda desde A hasta B en segundos.

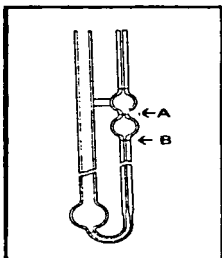


figura 3.3. Viscosímetro de Ostwald

Para este trabajo se ocupó un viscosímetro de Ostwald marca Cannon-Fenske tamaño 150, para un intervalo de medida de 7 a 28 cSt.

3.1.4) Conductividad Eléctrica

La estabilidad de una emulsión se ve afectada por la presencia de electrolitos que ionizan la parte hidrofílica de la molécula de los tensoactivos en la interfase líquido-líquido y como consecuencia provocan la coalescencia de la emulsión. (39)

Los electrolitos presentes en el aceite residual son básicamente iones de cobre que se generan en grandes cantidades durante el proceso de estirado y algunos otros como sodio y potasio; los cuales favorecen la inestabilidad y segregación de la emulsión en sus dos fases originales.

La degradación de la emulsión es provocada por el cobre que reacciona con el aceite, por lo tanto es importante medir la cantidad de electrolitos presentes. Para ello se midió su capacidad para conducir la corriente eléctrica o conductividad, puesto que ésta aumenta al incrementarse la cantidad de electrolitos.

Debido a que los valores de conductividad son afectados por la geometría de la celda se empleó la conductividad específica y se calcula multiplicando el inverso de la resistencia por la constante de la celda (k):

$$C = \frac{k}{R}$$

donde:

C= conductividad específica en mho/cm,

R= resistencia en ohm,

k= constante de la celda en cm^{-1} .

La constante de la celda se determina como L/A , donde L es la longitud de la columna del líquido entre los electrodos y A es el área de los electrodos. Sin embargo, experimentalmente esto resultaría muy complicado, por lo que se evalúa mediante la medición de la resistencia que presentan disoluciones estándar de cloruro de potasio a diferentes concentraciones y se calcula como:

$$k = R_m R_e$$

donde:

k= constante de la celda en cm^{-1} ,

R_m= resistencia medida experimentalmente en ohm,

R_e= resistencia específica de la disolución estándar de KCl en ohm cm y

se calcula como: $Re = \frac{1}{\text{Conductividad específica (Tabla 3.2.)}}$

Tabla 3.2. Conductividad específica de disoluciones estándar de KCl (mho/cm)

Temperatura °C	7.485 gramos KCl/litro H ₂ O	7.485 gramos KCl/litro H ₂ O	6.745 gramos KCl/litro H ₂ O
15	0.09252	0.01048	0.001147
20	0.10207	0.01167	0.001278
21	0.10400	0.01191	0.001305
22	0.10594	0.01215	0.001332
23	0.10789	0.01239	0.001359
24	0.10984	0.01264	0.001386
25	0.11180	0.01288	0.001413

Una vez que se conoce la constante de la celda, se selecciona la frecuencia adecuada (tabla 3.3.), con respecto a la hipótesis del comportamiento de la muestra (39), y

se mide su resistencia por medio de un puente de conductividad (PHILIPS PW 9504/00) con una celda de filamento de oro embobinado, limpiada escrupulosamente y calibrada contra disoluciones estándar de cloruro de potasio y se calcula su conductividad específica posteriormente.

Tabla 3.3. Frecuencia de medición a elegir en el conductímetro

< 1 k Ω	2000 Hz
1 k Ω - 5 k Ω	200 Hz
> 5 k Ω	80 Hz

3.1.5) Punto de Ignición e Inflamación

Es muy importante conocer el punto de ignición e inflamación de materiales y productos que se encuentren bajo el efecto de una flama controlada en el laboratorio, a fin de asegurar que no se corran riesgos en el momento de estar trabajando con ellos.

El punto de ignición se define como la temperatura más baja a la cual aparece la primera flama, causada por la aplicación de una flama de prueba al vapor generado por la muestra. Esto indica la tendencia que tiene la muestra para formar mezclas inflamables con el aire bajo condiciones controladas.

El punto de inflamación es la temperatura mas baja a la cual aparece una flama de mayor tamaño que se propaga instantáneamente sobre la superficie de la muestra, permaneciendo encendida durante 5 segundos; ésto permite observar las características de la muestra al ser sometida a combustión.

En la norma ASTM D 92-90⁽³²⁾ se establece el método para determinar el punto de ignición e inflamación. Esta técnica se emplea para aquellas muestras líquidas con puntos de ignición e inflamación entre los 79°C y 400°C. Establece que el aparato debe constar de una taza de prueba, un sistema de calentamiento provisto de su medio de control, un aplicador de flama y un termómetro (figura 3.4.).

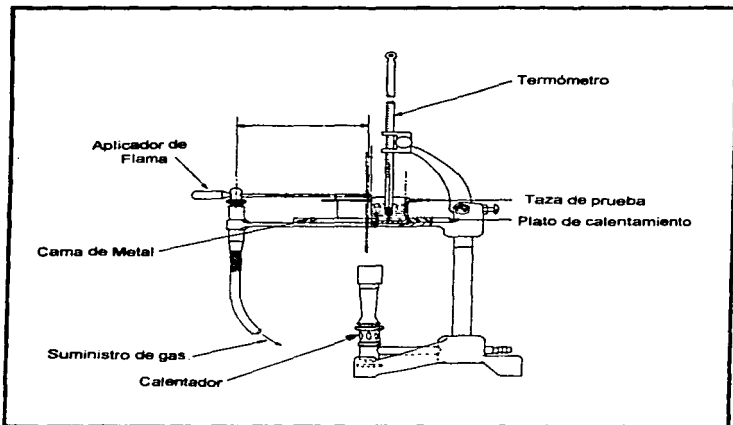


figura 3.4. Aparato para medir punto de ignición e inflamación

La taza de prueba se llena con la muestra seca hasta el nivel marcado y se empieza a calentar rápidamente (14°C a 17°C por minuto) hasta alcanzar -56°C y después lentamente (5°C a 6°C por minuto) hasta obtener el punto de ignición e inflamación. Durante pequeños intervalos de tiempo se pasa horizontalmente la flama sobre la superficie de los vapores generados. La temperatura más baja a la cual la flama de prueba provoca la ignición de los vapores sobre la superficie del líquido se considera como el punto de ignición y para determinar el punto de inflamación, se continúa la prueba hasta que se provoca la ignición del aceite y permanezca la flama encendida por lo menos 5 segundos.

Esta técnica debe realizarse bajo medidas de seguridad apropiadas, puesto que existen muestras que provocan la aparición de una flama súbita muy fuerte y grande.

3.1.6) Sólidos Suspendedos

Durante el proceso de estrado de alambre de cobre se generan una gran cantidad de partículas de cobre, que son dispersados por la emulsión lubricante y posteriormente eliminadas por una filtración rápida o sedimentación. Sin embargo, quedan suspendidas aquellas partículas muy pequeñas ($\sim 0.45 \mu\text{m}$) o *ultrafinos*, que son abrasivas y difíciles de eliminar.

Para evaluar la cantidad de partículas en suspensión en el aceite residual, se efectuó una filtración al vacío, con ayuda de un equipo "Millipore" (figura 3.5.), de un volumen conocido de aceite residual con una membrana de teflón previamente pesada con tamaño de poro de $0.45 \mu\text{m}$. Los sólidos suspendidos estuvieron dados por el incremento en el peso después de secada la membrana.

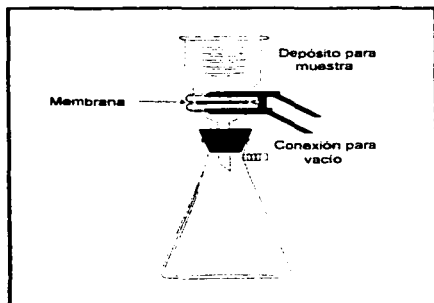


figura 3.5. Equipo de filtración con membrana Millipore

3.2) Parámetros Químicos

Las características químicas tienden a ser más específicas en su naturaleza que algunos de los parámetros físicos y por eso son más útiles para evaluar las propiedades de una muestra.

3.2.1) pH

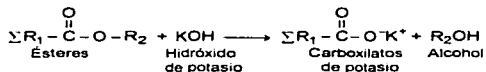
La intensidad de acidez o alcalinidad de una muestra se mide en la escala de pH, que en realidad mide la concentración de iones de hidrógeno presentes. La noción de pH es útil como medida de la actividad del ion hidrógeno en disolución y, en consecuencia, de la fuerza de un ácido o de una base.

La medición del pH puede realizarse, con precisión limitada, por medio de indicadores, cuyo color cambia según la acidez del medio. Una mayor exactitud se logra con las mediciones potenciométricas, utilizando electrodos indicadores, como el versátil electrodo de vidrio, el electrodo de quinhidrona o el electrodo de hidrógeno; un potenciómetro común permite apreciar centésimas de unidad de pH.

El pH del aceite residual se midió con un Analizador de disoluciones digital marca Cole-Parmer con un electrodo con cubierta epóxica con celda de referencia de Ag/AgCl; el equipo se calibró con disoluciones buffer de pH 4 y 10.

3.2.2) Número de Saponificación

El término saponificación significa la hidrólisis de un éster para dar el correspondiente alcohol y ácido o sal. Aplicado a las grasas, denota la reacción entre álcali y grasa, dando como resultado la formación de jabón (sal alcalina de ácidos grasos) y glicerina (4). Por tanto, la reacción de saponificación es aquella que se lleva a cabo entre los ésteres y el hidróxido de potasio a temperaturas elevadas y reflujo, para producir alcohol y la sal de potasio del ácido:



El *Índice o número de saponificación*, según la norma ASTM D 1962-85, se define como la cantidad en miligramos de álcali (hidróxido de potasio o sodio) necesarios para saponificar un gramo de grasa o muestra.

La determinación del índice de saponificación es relativamente sencilla en su ejecución y no implica reacciones o manipulaciones complicadas. No obstante, con cierta frecuencia se encuentran dificultades en obtener resultados seguros y precisos.

Probablemente, la mayor parte de los errores que se obtienen obedecen a uno o más de las causas siguientes (4):

1) *Saponificación incompleta*

Es importante tomar todas las precauciones necesarias para tener la seguridad de que la reacción de saponificación ha sido completa. Esto suele ocurrir particularmente cuando se analizan muestras sin tener un conocimiento previo del índice de saponificación de las mismas. Puesto que no hay un camino conocido por el que pueda juzgarse con certeza que la reacción ha sido total, es esencial que las condiciones sean las suficientes para asegurar la totalidad de la reacción, tales como, una completa claridad y homogeneidad de la disolución, las cuales sirven además como indicadores parciales de una saponificación completa; no obstante, no hay un criterio totalmente satisfactorio.

En caso de duda, es conveniente realizar varios ensayos de prueba empleando distintos periodos de reacción, tales como 1, 2, 3 y 4 horas. Se juzga que la reacción ha sido completa cuando no hay aumento en los índices de saponificación entre dos porciones sucesivas.

La presencia de cantidades muy grandes de material insaponificable, tales como aceite mineral o ceras, retarda la reacción.

2) *Falta de precisión y exactitud en todas las mediciones*

3) *Falta de empleo de material de vidrio resistente a los álcalis y no contaminador*

4) *Pérdida de ésteres de bajo punto de ebullición por los condensadores durante el calentamiento*

La posibilidad de formación de ésteres volátiles, como acetato de etilo, debe evitarse de modo que no exista la transposición de ésteres y la pérdida de vapores durante la ebullición. Los disolventes de alto punto de ebullición tienden a reducir este peligro.

5) *Presencia de sustancias perjudiciales*

Cualquier sustancia que reaccione con el hidróxido potásico alcohólico puede obstaculizar la reacción de saponificación. Entre tales sustancias se incluyen los ácidos, anhídridos y productos de oxidación, tales como aldehídos y otros compuestos de carbonilo. Otros posibles obstáculos son las reacciones no controladas del enlace doble de grasas no saturadas y la influencia del oxígeno (atmosférico) disuelto.

6) Disolvente del álcali y medio de reacción

El disolvente en el que se disuelve el álcali sirve de medio de reacción, por lo que tiene una gran influencia sobre la determinación del número de saponificación, puesto que de él dependen la solubilidad de la muestra, temperatura y velocidad de reacción.

El alcohol etílico, en la mayor parte de los métodos, está especificado como el disolvente del álcali y su empleo es satisfactorio para las grasas que no son anormalmente difíciles de saponificar. La mayor parte de las grasas corrientes reaccionan rápida y fácilmente con el hidróxido potásico disuelto en alcohol etílico, mientras que los ácidos grasos reaccionan aún más rápidamente que los glicéridos.

La sustitución del alcohol etílico por disolventes, tales como el isopropanol, buranol, etanodiol y alcoholes amilicos, conduce a una saponificación más rápida debido a una temperatura de ebullición más alta y una mejora en la solubilidad de la grasa.

También se aumenta la velocidad de reacción al añadir a la misma mezcla disolventes tales como tolueno o piridina, aunque esta última, a menos que sea muy pura puede producir dificultades en el punto final.

Un inconveniente en el empleo de alcohol butílico es la cualidad confusa del punto final de la fenoftaleína. Por lo que es necesario añadir una pequeña cantidad de agua (5%) al alcohol; de otra forma, los resultados son bajos. No se conoce el motivo de la influencia del agua, pero se ha visto que, añadida en pequeñas cantidades, aumenta la velocidad de reacción.

3.2.2.1) Método Colorimétrico

El número de saponificación se determina de acuerdo con la norma ASTM D 1962-85 (33); la cual establece que para llevar a cabo la reacción de saponificación, se deben colocar de 2.95 a 3.05 gramos de la muestra en un matraz de bola de 250 mL de

boca esmerilada junto con 25 mL de una disolución de KOH en metanol (0.5 N) y conectar el matraz al condensador. Calentar con una canastilla de calentamiento a ebullición bajo reflujo por 1 hora y agitación constante.

Posteriormente se retira el matraz de la canastilla de calentamiento, se enfría la disolución y se agregan 5 gotas del indicador (fenofaleína) y se titula el KOH residual con H_2SO_4 o HCl (0.5 N) hasta que desaparezca la coloración rosada del indicador. Por otro lado, se lleva a cabo la titulación del "blanco" utilizando 25 mL de la disolución alcohólica de KOH siguiendo el mismo procedimiento que el de la muestra.

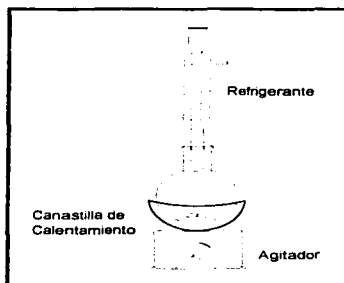


figura 3.6. Equipo para efectuar la reacción de saponificación.

El número de saponificación se calcula, en términos de concentración, como:

$$\text{Número de saponificación} = \frac{(B - A) \times N \times M}{C}$$

donde:

B = volumen en mililitros del ácido gastado en la titulación del blanco,

A = volumen en mililitros del ácido gastado en la titulación de la muestra,

N = normalidad del ácido,

C = peso de la muestra en gramos.

M = peso molecular del álcali adicionado (KOH ó NaOH).

3.2.2.2) Método Potenciométrico

Se prefiere la valoración potenciométrica del exceso de álcali, cuando se analizan muestras coloreadas y oscuras que impiden la percepción del punto final.

La técnica consiste en saponificar la muestra como la técnica descrita en el método colorimétrico. Después de la saponificación, pasar el contenido del matraz a un vaso de 250 mL y enfriar a temperatura ambiente. Introducir un agitador y ajustar la velocidad de forma que la agitación sea vigorosa pero sin salpicaduras. Colocar en la disolución los electrodos del medidor de pH, de tal manera que queden cubiertos hasta la mitad por la disolución. Esperar el tiempo suficiente para que el sistema de electrodos alcance el equilibrio.

Añadir porciones de 4 mL de ácido hasta que el pH de la disolución llegue a 12 o 12.5. Añadir entonces porciones de 1 mL hasta que el cambio de pH por cada mL añadido sea de 0.3 unidades de pH. En este punto, reducir las adiciones de ácido a porciones de 0.2 mL hasta que se haya pasado el punto final (punto de inflexión). Continuar la valoración con porciones de 1 mL hasta que esté bien definido el punto final.

Realizar la determinación del blanco utilizando 25 mL de una disolución alcohólica de KOH siguiendo el mismo procedimiento que el de la muestra.

El punto de inflexión para ambas determinaciones, se obtiene mediante el método de las tangentes paralelas al realizar la representación gráfica de las lecturas de pH contra los mililitros de ácido empleados.

El número de saponificación se calcula como:

$$\text{Número de saponificación} = \frac{(B' - A') \times N \times M}{C}$$

donde:

B' = volumen en mililitros del ácido requerido para llegar al punto de inflexión en la titulación del blanco.

A' = volumen en mililitros del ácido requerido para llegar al punto de inflexión en la titulación de la muestra.

N = normalidad del ácido,

C = peso de la muestra en gramos,

M = peso molecular del álcali adicionado (KOH ó NaOH).

3.2.3) Por ciento de insaponificables

La técnica para determinar el por ciento de insaponificables está dada por las normas ASTM D 460-90 ⁽³⁵⁾ y ASTM D 1965-87 ⁽³⁴⁾, en donde se define a los insaponificables como: las sustancias que se encuentran disueltas en los ácidos grasos que no pueden ser saponificadas por hidróxido de sodio o hidróxido de potasio. Entre éstos se encuentran los alcoholes alifáticos de alto peso molecular e hidrocarburos.

Para determinar el por ciento de insaponificables, se deben colocar 5 gramos de muestra bien homogeneizada junto con 30 mL de alcohol (etanol o metanol) y 5 mL de disolución acuosa de hidróxido de sodio (50% en peso). Esto se realiza en un matraz de bola de 250 mL que se calienta a ebullición bajo reflujo y agitación constante durante 1 hora o hasta que se haya completado la reacción de saponificación. Es esencial una saponificación total.

Pasar la mezcla saponificada a un cilindro de extracción y lavar el matraz de saponificación con 40 mL de alcohol. Completar el lavado primero con agua caliente y después con fría hasta tener un volumen total de 80 mL. Enfriar el cilindro a temperatura ambiente (de 20 a 25°C) y añadir 50 mL de éter de petróleo.

Tapar el cilindro de extracción, agitarlo vigorosamente durante 1 minuto por lo menos y dejarlo reposar hasta que se vean claramente las dos fases. Separar la fase superior tanto como sea posible, teniendo cuidado de no arrastrar ni la más mínima cantidad de la capa inferior. Las fracciones de éter de petróleo, se acumulan junto con 5 mL de una disolución 1:9 alcohol en agua dentro de un embudo de extracción de 500 mL. La extracción se repite por lo menos 6 veces más empleando porciones de 50 mL de éter de petróleo cada vez.

Cuando se considera que la extracción ha sido completa, lavar los extractos reunidos en el embudo separador tres veces. Utilizar porciones de 25 mL de alcohol en agua destilada (1:9), agitar vigorosamente y retirar la capa de alcohol después de cada lavado sin eliminar nada de la capa de éter de petróleo. Pasar el extracto lavado a un vaso de precipitados, previamente secado y pesado con precisión, y dejarlo en

evaporación atmosférica durante 25 horas o someterlo a vacío hasta sequedad total. Enfríar y pesar.

Finalmente, agregarle al residuo 50 mL de alcohol y unas gotas de fenofaleína. Valorar con NaOH 0.02 N hasta eliminar la coloración del indicador.

El porcentaje de material insaponificable, se calcula como:

$$A = V \times N \times 0.282$$

$$\% \text{ material insaponificable} = \left(\frac{R-A}{S} \right) \times 100$$

donde:

A = gramos de ácidos grasos en el extracto,

V = volumen gastado de la disolución de NaOH en la titulación de los ácidos grasos en mililitros,

N = normalidad de la disolución de NaOH,

R = peso del residuo extraído en gramos,

S = peso de la muestra en gramos.

3.2.4) Contenido de Ácidos Grasos

Para analizar el tipo de ácidos grasos y su proporción dentro de la emulsión residual, se realizó una Cromatografía de Gases.

El principio del método cromatográfico consiste en la posibilidad de resolver en sus componentes mezclas complejas de sustancias presentes en una disolución, utilizando su migración diferencial cuando se mueven en un medio poroso adsorbente. La migración está determinada por el deslizamiento de disolventes adecuados, y la separación por el hecho de que las diversas sustancias que componen la mezcla se mueven en el medio poroso a velocidades diferentes, que son funciones de sus propiedades fisicoquímicas, de las propiedades fisicoquímicas del medio poroso y del disolvente, de la temperatura, de las diferentes interacciones y, en última instancia, de todos los parámetros químicos y físicos del sistema.

En la cromatografía en fase gaseosa, la fase móvil está constituida por un gas. Las mezclas de sustancias a separar, gaseosas o llevadas al estado gaseoso, son transportadas por un gas permanente (gas vector) y las sustancias se separan según su

volatilidad, es decir, las diversas sustancias son más o menos retenidas por la columna según el valor de sus presiones parciales de vapor, en las condiciones experimentales elegidas. El gas vector transporta las sustancias fuera de la columna y, al ser lo suficientemente larga con la fase líquida y la temperatura adecuadas, las sustancias salen muy diferenciadas con la corriente del gas llegando al revelador, provisto éste de un registrador automático.

Existen diferentes tipos de reveladores: los que determinan la masa total del material que sale por la columna y los que miden la concentración del material en el gas vector en el instante en que sale por la columna. En el primer caso, las gráficas se presentan como una serie de gradientes; en el segundo, como una serie de picos o máximos. La cromatografía gas-líquido es prácticamente aplicable a todas las sustancias gaseosas o volatilizables hasta aproximadamente 350°C.

La técnica consistió en mezclar 100 mg de aceite residual con 2 mL de una disolución alcohólica de hidróxido de potasio al 20% en peso. Posteriormente, se calentó a ebullición durante 20 minutos, con el propósito de llevar a cabo la reacción de saponificación con los triglicéridos y ácidos grasos presentes en la muestra.

A la mezcla saponificada, se le agregaron unas gotas de agua junto con 1 mL de hexano, se agitó vigorosamente y se dejó reposar hasta la separación total de la fase acuosa y orgánica. La fase acuosa se acidificó con HCl hasta un pH de 1, donde se generó una fase superior, constituida por ácidos carboxílicos, que se inyectó al cromatógrafo con las siguientes condiciones de operación:

Temperatura inicial:	41°C
Temperatura final:	281°C
Tiempo:	1 min
Δ Temperatura:	11°C/min
Temperatura del inyector:	260°C
Temperatura del detector:	280°C
Tipo de columna:	columna capilar PEG/ATM
Dimensiones de la columna:	5 m \times 0.25 mm \times 0.2 mm
Técnica:	split

Finalmente, se inyectaron los estándares y se comparó la gráfica de la muestra con la de los estándares para obtener la proporción de los ácidos grasos presente con base en los corrimientos presentados.

3.3) Propiedades lubricantes

Debido a que las pruebas para evaluar y determinar las características de fricción entre dos metales son muy extensas y costosas, como las presentadas en las normas ASTM B 461-67, D 2714-88, D 2981-88 y D 3704-90, se desarrolló una técnica sencilla, rápida y confiable para evaluar y comparar el desgaste entre metales en contacto al utilizar diferentes aceites lubricantes.

La prueba consistió en hacer girar un anillo de acero (F-S25-B) inmerso en la emulsión lubricante contra un cilindro de acero (F-15500) o cobre al cual se le aplicó un torque predeterminado y se calculó el área de desgaste que sufrió el cilindro.

El equipo utilizado está compuesto por un motor ($\frac{1}{4}$ de HP y 1725 r.p.m.) conectado a una flecha, mediante una banda y una polea, que mueve el soporte del anillo de prueba (F-S25-B). El anillo gira contra un cilindro de acero fijo (F-15500), al cual se le aplica un torque por medio de dos palancas y 4 pesas de 887 gramos cada una. La muestra problema se coloca en una canastilla de metal desmontable que permite mantener al aceite en contacto con la superficie del anillo (figura 3.7.).

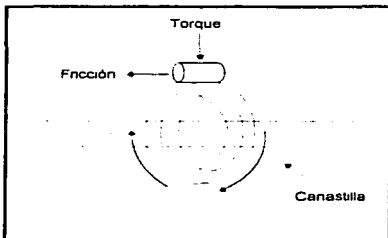


figura 3.7. Rotación del anillo con respecto al cilindro de acero

Para medir el área de desgaste sobre el cilindro de metal se utilizó un microscopio rotatorio, el cual consta de 2 ejes perpendiculares graduados (uno de 20 cm. y otro de 10 cm.) con una precisión de 0.001 cm. El lente de aumento se mueve sobre los ejes antes mencionados mediante un sistema mecánico y tiene un eje coordinado dibujado de forma que se pueda fijar un punto de referencia sobre el objeto a medir.

Antes de cada prueba, se lijó el anillo (lija de carburo de silicio A-99 280) manteniéndolo en movimiento y la canastilla con agua con el objeto de no tener que mojar la lija continuamente.

Para lograr una mejor uniformidad en la superficie del anillo, se envolvió la lija en una lámina gruesa (espátula) para mantenerla fija durante la operación de lijado y se apoyó sobre la superficie del anillo, procurando mantener una fuerza de apoyo constante para lograr el acabado deseado.

Con una llave "Allen" se aflojó el tornillo que mantiene fijos la tapa y el anillo sobre el soporte. Se quitaron éstos dos últimos así como la canastilla y se limpiaron con solvente (hexano) para evitar que quedaran residuos que pudieran influir en pruebas posteriores.

Para arrancar el equipo, se colocaron 7 mL de emulsión en la canastilla y se encendió el motor durante 1 minuto para adherir la emulsión sobre toda la superficie del soporte del anillo. Se apagó por 20 segundos para evitar el calentamiento del motor, se volvió a encender por otro minuto con el disco montado. Posteriormente se dejaron caer las palancas con el cilindro de acero y la carga predeterminada al anillo en movimiento, dejándolo así por 30 segundos. Se desmontó el cilindro y se midieron las dimensiones de la zona desgastada con el microscopio rotatorio. Las pruebas se realizaron con emulsiones al 1, 5 y 10 % en peso del aceite en agua y con diferentes cargas aplicadas sobre el cilindro, así como con cilindros de acero y cobre.

3.4) Métodos de Separación

No existe ninguna regla o ruta que indique la secuencia de separación a utilizar. Sin embargo, existen algunas recomendaciones para tener una separación óptima con respecto al tiempo y dinero que se quiera invertir.

El primer paso en la selección de un proceso, es definir el problema con respecto a los productos a separar, su pureza y las especificaciones de recuperación. Después se debe determinar el método de separación, que depende de las propiedades de la mezcla y de los compuestos a separar.

Entre los métodos más utilizados se encuentran⁽³¹⁾:

MÉTODO DE SEPARACIÓN:	PROPIEDADES BÁSICAS EN LA SEPARACIÓN:
Destilación	Presión de vapor y equilibrio líquido-vapor
Extracción	Distribución de inmiscibilidad entre las fases líquidas
Cristalización	Punto de fusión o solubilidad
Adsorción	Superficie del adsorbente
Ósmosis Inversa	Difusividad y solubilidad
Ultra filtración	Tamaño molecular
Intercambio iónico	Equilibrio químico de reacción
Diálisis	Difusividad
Electrodiálisis	Carga eléctrica
Membranas líquidas	Difusividad y equilibrio de reacción
Electroforesis	Carga eléctrica
Separaciones cromatográficas	Tipo de fase estacionaria
Filtración con gel	Tamaño y forma molecular

Por medio de la aplicación de procesos de separación, se buscó eliminar impurezas y recuperar algunos de los componentes principales del aceite residual para ser reutilizados y evitar la generación de desechos.

3.4.1) Separación de Finos de Cobre Suspendidos

Durante el proceso de estirado de alambre de cobre, se generan partículas que son retiradas por la emulsión, lo que evita su incrustación en los dados de estirado.

Al dejar reposar la emulsión, su velocidad disminuye y permite que los finos de cobre de mayor tamaño sedimenten, lo que genera una mezcla con gran contenido de líquido, que se conoce en planta como "lodos". Sin embargo, la separación no es completa y quedan suspendidas partículas muy pequeñas.

En la teoría básica de la sedimentación, al existir una partícula en un líquido de menor densidad, ésta se acelera hasta alcanzar una velocidad terminal limitante en el momento en que la fuerza gravitacional iguala a la fuerza de arrastre debida a la fricción, las cuales se definen como:

$$\text{fuerza gravitacional} = (\rho_s - \rho_w) \times g \times V$$

donde:

ρ_s = densidad de la partícula

ρ_w = densidad del fluido,

g = fuerza de gravedad

V = Volumen de la partícula

$$\text{fuerza de arrastre debida a la fricción} = C_D \times A_C \times \rho_w \times \frac{v_s^2}{2}$$

donde:

C_D = coeficiente de arrastre de Newton y varía con el número de Reynolds

A_C = área transversal de la partícula

v_s = velocidad de sedimentación de la partícula

Al igualar la fuerza gravitacional y de fricción en condiciones de equilibrio y para partículas esféricas, se obtiene la ley de Stokes:

$$v_s = \frac{d^2 \times (\rho_s - \rho_w) \times g}{18\mu}$$

donde:

d = diámetro de la partícula

μ = viscosidad cinemática del fluido

3.4.1.1) Elevación de Temperatura

De acuerdo con la ley de Stokes, la velocidad de sedimentación aumenta al incrementarse la temperatura pues provoca la disminución de la viscosidad.

En el caso del aceite residual, la temperatura tuvo que elevarse hasta $\sim 170^\circ\text{C}$ para que sedimentaran los finos de cobre; esto provocó la posible descomposición del aceite y formación de cenizas. Debido a ello, se buscaron otras técnicas para su eliminación, como filtración y centrifugación.

3.4.1.2) Filtración

Esta operación para separar sólidos en el aceite, se realizó con ayuda de un equipo "Milipore" y una pared separadora o membrana con tamaño de poro de $0.22 \mu\text{m}$ y $0.45 \mu\text{m}$, además de un sistema de vacío para acelerar la filtración.

Sin embargo, esta técnica también resultó inadecuada, puesto que le llevó mucho tiempo al aceite pasar a través de los poros tan pequeños de la membrana. Aunque, para minimizar este problema, se agregó hexano como diluyente; pero el eliminarlo consumió energía y tiempo.

3.4.1.3) Centrifugación

Para aumentar la velocidad de sedimentación, la fuerza de gravedad que actuaba sobre la partícula se sustituyó por una fuerza centrífuga mucho más intensa. Lo cual se logró al colocar muestras de 40 mL durante 10 minutos.

Este método de separación fue el más eficiente, puesto que no alteró las condiciones de la fase oleosa y resultó muy rápido.

3.4.2) Separación del Aceite Mineral

Se llevó a cabo una extracción líquido-líquido para separar y evaluar la cantidad de aceite mineral presente en el aceite residual.

La extracción líquido-líquido, es la separación de un componente de una mezcla o disolución por medio de un disolvente. El proceso consiste en agitar una disolución o suspensión acuosa con un disolvente orgánico inmiscible y dejar reposar hasta que los dos líquidos se separen. Los distintos solutos presentes se distribuyen en la capa orgánica o en la acuosa de acuerdo con sus solubilidades relativas. Esta técnica es muy utilizada para separar compuestos orgánicos de disoluciones o suspensiones acuosas⁽⁹⁾.

En la selección de un buen disolvente para una proceso de extracción, se deben considerar las siguientes características:⁽²⁾

- 1) *Alta selectividad*, para evitar componentes indeseables.

- 2) *Alta capacidad*, para tener baja relación disolvente/aceite.
- 3) *Alta temperatura de extracción*, para una buena transferencia de masa.
- 4) *Fácil recuperación*, para utilizar una destilación "flash".
- 5) *Baja presión de vapor*, para evitar el uso de equipo a presión.
- 6) *Alta densidad*, para la separación rápida de las fases de aceite y disolvente.
- 7) *No emulsionable*, para la separación rápida de las fases de aceite y disolvente.
- 8) *Estabilidad*, para evitar la degradación térmica.
- 9) *Adaptabilidad* a un amplio intervalo de relaciones de disolvente/carga.
- 10) *Disponibilidad*, obtención a un costo razonable.
- 11) *No corrosivo*, para los metales convencionales de construcción.
- 12) *No tóxico*, para seguridad del ambiente y evitar la contaminación.

Para la elección del disolvente adecuado, se realizaron pruebas con algunos disolventes comunes en el mercado, poco tóxicos y de bajo costo. En las cuales, los disolventes se agregaron directamente al aceite residual y al aceite saponificado previamente, se mantuvieron en agitación por un lapso de 15 minutos y se dejaron reposar hasta la separación completa de ambas fases.

En las tablas 3.4., 3.5. y 3.6. se muestra la solubilidad relativa que presentaron algunos disolventes orgánicos con el aceite a temperatura ambiente.

Tabla 3.4. Pruebas de Extracción del aceite residual

Disolvente	Soluble	Insoluble	Otro
Acetato de Etilo	X		
Alcohol Isopropílico	X		
Heptano	parcialmente		
Tolueno			Emulsificación
Metanol		X	
H ₂ O ₂	X		Reacción
Amoniaco			Reacción
DMF			Emulsificación
DMF/heptano		X	

Tabla 3.5. Pruebas de Extracción del Aceite Residual roto con Electrolitos previamente saponificado

Heptano	parcialmente		
Etolol	X		
Etolol/Heptano			Formación de una pasta
Etolol/Heptano/DMF			Formación de precipitado

Tabla 3.6. Pruebas de Extracción del Aceite Residual roto Térmicamente previamente saponificado

Heptano	parcialmente		
Etolol	X		
Etolol/Heptano		X	
Etolol/Heptano/DMF			Formación de precipitado

El disolvente óptimo resultó ser el heptano agregado al aceite residual previamente saponificado en etanol, puesto que no reaccionó con los componentes del aceite y su grado de extracción con respecto al aceite mineral resultó ser alto; además de que presentaba bajo riesgo en su manejo.

El procedimiento consistió en agitar durante 15 minutos el aceite residual, previamente saponificado en etanol, con un disolvente inmiscible con la fase acuosa (heptano) y posteriormente se aceleró la separación de la fase por medio de la fuerza centrífuga se rompió la emulsión formada durante las primeras etapas de extracción. De este modo, los ácidos carboxílicos saponificados y los tensoactivos permanecieron en la fase acuosa, mientras que el aceite mineral o parafínico, insoluble en agua, se encontró en la fase orgánica.

Se realizaron diferente número de etapas de extracción con un volumen distinto de disolvente; posteriormente se calculó el factor de extracción para cada etapa y se observó que se extraía mayor cantidad de aceite mineral, para un mismo volumen total del disolvente extractor, al hacerlo en un número mayor de etapas independientes. La concentración de aceite extraído por el heptano entre cada etapa se evaluó por refractometría.

3.4.2.1) Concentración del Aceite Mineral por Refractometría

La refractometría es un método, frecuentemente aplicado al control de grado de pureza de disoluciones y disolventes orgánicos⁽³⁹⁾, que se basa en la desviación de un haz de luz incidente sobre la disolución colocada en el prisma del instrumento.

La evaluación de la concentración del aceite mineral o parafínico extraído en el disolvente (n-heptano) se realizó mediante un refractómetro de Abbé.

Para determinar la relación entre el índice de refracción y la concentración del aceite parafínico, se realizaron disoluciones a diferentes concentraciones del aceite extraído, libre de disolvente, en n-heptano puro y se midió el índice de refracción a temperatura constante (25°C). A partir de estos resultados se realizó una curva estándar, en donde se observó que a medida que se incrementaba la concentración del aceite parafínico en el disolvente, el índice de refracción aumentaba en razón proporcional.

Con base en lo anterior, se realizaron determinaciones del índice de refracción en cada etapa de extracción para evaluar la cantidad de aceite extraído.

3.4.2.2) Pureza del Aceite Extraído

Para evaluar la pureza del extracto, se mandó sacar su espectro infrarrojo y se comparó con el del aceite residual antes de la extracción y con el del aceite mineral comercial reportado en literatura.

Los compuestos orgánicos absorben energía electromagnética en la región infrarroja. La radiación infrarroja no tiene suficiente energía para provocar la excitación de los electrones, pero sí hace que los átomos y los grupos de los compuestos orgánicos vibren alrededor de los enlaces covalentes que los unen. Las vibraciones están *cuantizadas* y cuando se presentan, los compuestos absorben energía infrarroja en regiones específicas del espectro.

Como los espectros infrarrojos contienen demasiados picos, la posibilidad de que dos compuestos diferentes tengan el mismo espectro es extraordinariamente pequeña. En este sentido, se puede comparar al espectro infrarrojo con la "HUELLA DIGITAL" de una molécula. Así pues, en compuestos orgánicos, si dos muestras puras producen

distintos espectros infrarrojos, puede tenerse la certeza de que se trata de compuestos distintos. Si producen el mismo espectro infrarrojo se tratará del mismo compuesto.

Los picos de absorción en el infrarrojo generalmente se miden en *números de onda* (cm^{-1}) o en micrones (μ). Los números de onda son unidades de frecuencia que corresponden al número de ciclos de la onda en cada centímetro. Los micrones son medidas de longitud de onda ($1\mu=10^{-4}cm$). En el anexo A de este trabajo, se proporcionan las posiciones de los picos infrarrojos de algunos grupos funcionales importantes.

Debido a que se buscó extraer el aceite parafínico, todos los hidrocarburos producen picos de absorción en la región de 2800-3300 cm^{-1} que están asociados con las vibraciones de elongación carbono-hidrógeno. Los hidrocarburos parafínicos (alcanos) presentan bandas de elongación en la región de 2800-3000 cm^{-1} .

Los hidrocarburos también producen picos de absorción a causa de elongaciones en los enlaces carbono-carbono. Los enlaces sencillos carbono-carbono normalmente forman picos muy débiles que son de poca utilidad en la asignación de estructuras.

El análisis cualitativo por medio del espectro infrarrojo ofrece las siguientes ventajas:

- gran especificidad, puesto que no existen dos compuestos que tengan idéntico espectro,
- utilización de muy pequeñas cantidades de sustancia para producir el espectro, y
- ausencia de alteración en las muestras, por lo que son recuperables, pudiendo repetirse indefinidamente el análisis sin que exista deterioro sensible del problema.

3.4.3) Separación del Aceite Vegetal

Una vez extraído el aceite mineral, se eliminó el alcohol por destilación de la fase acuosa-alcohólica para evitar la solubilización de los ácidos carboxílicos en éste (tabla 3.7.). Posteriormente se acidificó la mezcla restante con HCl acuoso 1 N hasta llegar a un pH aproximadamente de 1.5, en donde se formó una fase superior sobrenadante de los ácidos carboxílicos insolubles en la fase acuosa (tabla 3.8.).

La reacción de acidificación de los carboxilatos de sodio es:



Tabla 3.7. Solubilidad de Ácidos Carboxílicos en Etanol

Hexadecanoico o Palmítico	10	28 g/L
	20	92 g/L
	40	319 g/L
Octadecanoico o Estearico	9	10 g/L
	20	20 g/L
	45	30 g/L
	138	40 g/L
9,10-Octadecenoico u Oleico	0	70.1% peso
	10	93.6 % peso
	20	completamente miscibles

Tabla 3.8. Solubilidad de Ácidos Carboxílicos en Agua

Mirístico	0.002
Palmítico	0.0007
Estearico	0.0003
Oleico	insoluble



CAPÍTULO 4

RESULTADOS

Para determinar las posibles opciones en que puede reutilizarse el aceite residual, es necesario evaluar sus propiedades físicas y químicas, y conocer algunas técnicas de separación de sus componentes más importantes.

4.1) Parámetros Físicos

Las propiedades físicas que se pueden observar rápidamente son:

- **Color:** debido a la formación de finos de cobre durante el proceso de estirado de alambre de cobre, se provoca la generación de complejos que le dan al aceite residual una coloración *verde oscura*.
- **Olor:** por la gran cantidad y complejidad de compuestos que se encuentran presentes en el aceite, resulta muy difícil relacionar su olor con algún compuesto específico, por lo que se considera una propiedad subjetiva difícil de evaluar.
- **Temperatura:** durante su estudio el aceite residual se mantuvo almacenado a temperatura ambiente y así evitar una posible alteración en sus propiedades como: aceleración de reacciones químicas, solubilización de gases, intensificación de olores y colores.

4.1.1) Tipo de Emulsión

Al aplicar algunas gotas de emulsión residual, tanto la proveniente del rompimiento térmico como la rota con electrolitos (NaCl), sobre papel poroso se evidenció un contorno

de mayor perímetro proveniente del medio acuoso, comparado con un contorno interno generado por el aceite. Por lo que se concluyó que la emulsión "no había sido rota", solo concentrada, y se trataba de emulsiones aceite en agua.

Se conoce hoy en día, tanto por cálculo como por resultados experimentales, que una emulsión aceite en agua (O/W) puede lograr una concentración máxima del 70% en volumen de la fase dispersa y al tocar este límite la emulsión se invierte para formar una emulsión agua en aceite (W/O); por lo que ambos concentrados de aceite aún contenían una cantidad significativa de agua.

4.1.2) Porcentaje de Humedad

Para determinar la cantidad de agua y secar el aceite se recurrió a la destilación normal y azeotrópica.

4.1.2.1) Destilación azeotrópica

La destilación azeotrópica fue el método de separación de la fase acuosa más eficiente, debido a que no alteró las condiciones de la fase oleosa, sin embargo este método presentó varios inconvenientes, como el tiempo empleado en el proceso de destilación, la constante revisión del sistema para retirar el agua extraída del colector y la evaporación del tolueno residual.

Tabla 4.1. Contenido de agua en las muestras por destilación azeotrópica

Acete residual roto con electrolitos	32.82
Acete residual roto térmicamente	31.7

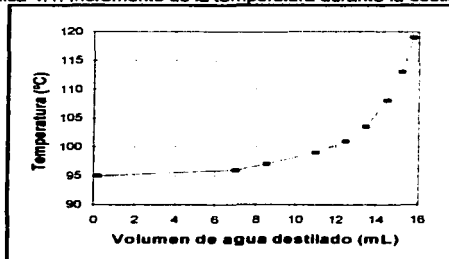
4.1.2.2) Destilación directa

La emulsión residual sin ningún tratamiento, fue sometida a destilación directa. El equipo utilizado fue muy parecido al de destilación azeotrópica, con la única diferencia que se utilizó un matraz de bola de 2 cuellos para poder introducir un termómetro con el propósito de controlar y medir la temperatura de ebullición de la muestra.

Una muestra de 50 mL se sometió a destilación y se obtuvo un volumen de destilado de agua de 15.8 mL, resultando por este método un contenido de agua del 31.6 %.

El inicio de la ebullición se presentó a los 94°C y la última gota de condensado ocurrió a los 118°C (Gráfica 4.1.).

Gráfica 4.1. Incremento de la temperatura durante la destilación



El incremento en la temperatura de ebullición se produjo por la presencia de materiales no volátiles disueltos en el agua. De manera, que al aumentar su concentración en la disolución por eliminación parcial del agua, provocó que bajara la presión de vapor y como consecuencia, se necesitara una temperatura más alta para hacer que la disolución ebulliciera.

De acuerdo a las condiciones de equilibrio, el punto de ebullición T de la disolución se expresa en función del calor de vaporización y del punto de ebullición del disolvente puro, ΔH_{vap} y T_0 , y la fracción mol X del disolvente en la disolución⁽¹¹⁾:

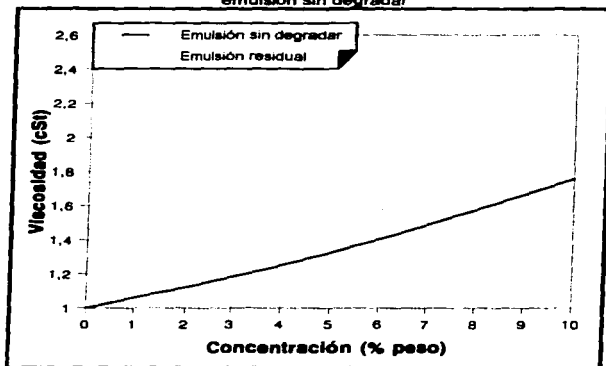
$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_0} + \frac{R \ln X}{\Delta H_{vap}}$$

Las destilaciones anteriores, se emplearon para concentrar y secar el aceite, lo cual no debe hacerse a llama directa, en la que se corre el riesgo de proyecciones, pérdidas por volatilización o descomposición del producto seco

4.1.3) Viscosidad

La viscosidad es la propiedad más importante de un lubricante y para su análisis la muestra se homogeneizó perfectamente y se evaluó a diferentes concentraciones (Gráfica 4.2.).

Gráfica 4.2. Comparación entre el cambio de viscosidad de la emulsión residual y la emulsión sin degradar



El incremento en este parámetro afecta directamente el rendimiento de la emulsión lubricante, lo que se debe a la inhomogeneidad en la distribución del tamaño de partícula. Si el tamaño de las partículas no es uniforme se produce aglomeración y el sistema disperso tiende a coalescer con el incremento en la concentración volumétrica de la fase dispersa y como consecuencia su viscosidad aumenta.

4.1.4) Conductividad Eléctrica

La importancia de evaluar este parámetro es para cuantificar la presencia de iones metálicos en el seno de la emulsión, principalmente Cu^{2+} , así como los electrolitos presentes en la disolución acuosa.

En un principio, cuando la emulsión es nueva (sin degradar), la conductividad es baja: $286 \mu\text{mho/cm}$, lo que se debe esencialmente a la disociación de los tensoactivos iónicos en el agua, a la presencia de ácidos grasos libres y de algunos iones metálicos que son parte de la formulación del aceite.⁽³⁹⁾

Al incrementarse la conductividad, llega a un punto en el cual se provoca la inestabilidad de la emulsión con la separación total de las fases o coalescencia.

La conductividad de la muestra proveniente del rompimiento térmico fue de $3090 \mu\text{mho/cm}$; bajo las mismas condiciones se midió la conductividad de la muestra proveniente del rompimiento con electrolitos (NaCl) y fue de $4826 \mu\text{mho/cm}$.

La elevada conductividad de la muestra problema, es una evidencia adicional del tipo de emulsión, debido a que una emulsión agua en aceite (W/O) no puede mostrar, aún con electrolitos, conductividades altas. Por tanto, el metal del tambor contenedor, "se encuentra en un medio acuoso de alta salinidad".

4.1.5) Punto de Ignición e Inflamación

Para evitar riesgos durante el trabajo con las muestras, se determinó su punto de ignición e inflamación (Tabla 4.2.); puesto que en diferentes pruebas efectuadas se les sometió a flamas controladas.

Tabla 4.2. Puntos de ignición e inflamación de las muestras bajo estudio

Muestra	Punto de Ignición °C	Punto de Inflamación °C
Aceite concentrado sin degradar	182	189
Aceite residual roto con electrolitos	184	192
Aceite residual roto térmicamente	182	191

Esta técnica no resulta ser lo suficientemente precisa, sólo da una idea sobre el intervalo en donde podría encontrarse el punto real, puesto que no se cuentan con los medios de control y medición para determinar el punto exacto.

La técnica se realizó bajo medidas de seguridad apropiadas para evitar la aparición de una flama súbita, fuerte y grande.

4.1.6) Sólidos Suspendidos

La disminución en las propiedades lubricantes, la deficiencia en la calidad superficial del cobre y el cambio de las condiciones del dado de estirado, provocan la formación de una gran cantidad de finos de cobre que pueden incrustarse en los dados.

Las reacciones de oxidación provocadas por la presencia de oxígeno, agua y catalizadores metálicos (partículas de cobre) provocan incrementos en la viscosidad, corrosividad y aglomeración de las partículas.⁽⁶⁾ Debido a ello, la emulsión tiene la propiedad de dispersar las partículas de cobre que posteriormente son eliminadas por medio de una filtración rápida y así poder recircular la emulsión al proceso de estirado, sin embargo, quedan suspendidas aquellas partículas muy pequeñas ($\sim 0.45 \mu\text{m}$) o ultrafinos que son abrasivas y difíciles de eliminar.

Como consecuencia de lo anterior, es necesario cuantificar la cantidad de ultrafinos y en caso necesario eliminarlos.

Tabla 4.3. Sólidos suspendidos o ultrafinos presentes en las muestras

Acetate residual roto térmicamente	9.32
Acetate residual roto con electrofitos	3.85

Esta diferencia puede ser consecuencia de las variaciones intrínsecas del proceso como: cantidad de emulsión inyectada, fuerza con la que se estira el alambre de cobre, calibre al que se reduce, tipo de máquina donde se realizó el estirado, tiempo y forma de almacenamiento previo del desecho.

4.2) Parámetros Químicos

Las propiedades químicas son aquellas que nos indican la forma como una sustancia puede convertirse en otra (es decir, su reactividad).

4.2.1) pH

Una de las características más importantes de las sustancias es aquella que se expresa en términos de sus propiedades ácidas o básicas (pH).

La determinación del pH es útil como medida del ion hidrógeno en disolución y, en consecuencia, de la fuerza del aceite residual como ácido o base.

La medición del pH puede realizarse, con precisión limitada, por medio de indicadores, cuyo color cambia según la acidez del medio. Por lo que se realizó con un potenciómetro (pH metro) para tener una mayor exactitud.

El pH metro es un instrumento muy sencillo para la determinación rápida y segura del pH. Este instrumento consiste en un par de electrodos que se colocan en la disolución que se va a medir (aceite residual), y tiene una sensibilidad para medir voltajes pequeños del orden de los milivoltios. Cuando los electrodos se colocan en la disolución se forma una celda electroquímica (parecida a una batería), que tiene un voltaje. El voltaje de la celda es dependiente de la concentración de iones H^+ ; en esta forma, midiendo el voltaje se puede obtener la cantidad de iones H^+ presentes en la muestra.⁽¹⁰⁾

El pH de ambas muestras residuales se encontró cercano a 7, lo cual se encuentra dentro del intervalo (6-9) establecido por la norma oficial (NOM-CCA-018-ECOL/1993) para desechos industriales provenientes del proceso de estirado de cobre.

4.2.2) Número de Saponificación

La presencia de ésteres de ácidos grasos ($R-COOR$) en la emulsión lubricante favorece el proceso de lubricación. Con el número de saponificación se mide la cantidad de ésteres que aún permanecen en la emulsión y no han sido afectados por la acción catalítica del cobre. El cobre es un metal muy reactivo con los ésteres de ácidos grasos, bajo condiciones de operación, y provoca formación de ácidos grasos libres que, además de ser compuestos con menor capacidad de lubricación, son saponificados por el mismo

metal; el resultado se traduce en la pérdida de capacidad lubricante y degradación del aceite original.

4.2.2.1) Método Colorimétrico

El método colorimétrico resultó poco conveniente para evaluar este parámetro, puesto que el aceite residual presentaba una coloración oscura que impidió la percepción exacta del punto final en el momento que ocurrió el cambio de coloración del indicador (fenofaleína).

La fenofaleína ($C_{20}H_{10}O_4$) es el indicador ácido-base más común utilizado para determinar el punto de equivalencia (esto es, el punto en el cual se alcanzan cantidades estequiométricas equivalentes de ácido o base) en una titulación, cuyo viraje se encuentra entre pH 8.2 y 9.8, pasando de un color rojo púrpura (en disolución alcalina) a incoloro (en disolución ácida).

Por este método se tituló el exceso de base (NaOH) con ácido (HCl) y se obtuvo un valor aproximado del número de saponificación de ambas muestras (Tabla 4.4.).

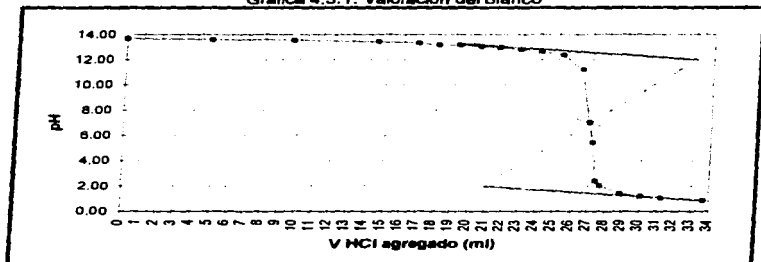
Tabla 4.4. Número de saponificación por el método colorimétrico

Muestra	Nº. de saponificación (mg NaOH/g grasa)
Aceite residual roto con electrolitos	65.586
Aceite residual roto térmicamente	67.828

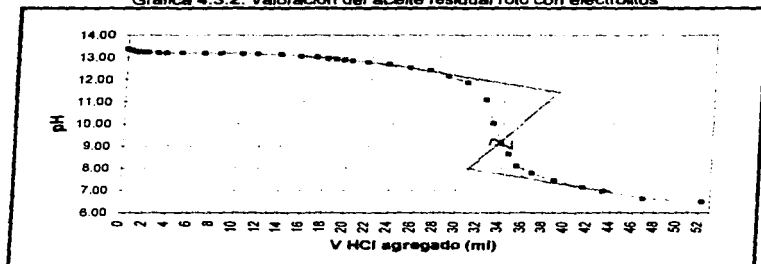
4.2.2.2) Método Potenciométrico

Para establecer el punto de equivalencia de la titulación ácido-base, se prefirió la valoración potenciométrica puesto que es más exacto, pero más tardado. En donde al graficar las lecturas de pH contra el volumen de ácido empleado (gráficas 4.3.1., 4.3.2., 4.3.3. y 4.3.4.), el punto de inflexión indicó el punto final de la reacción.

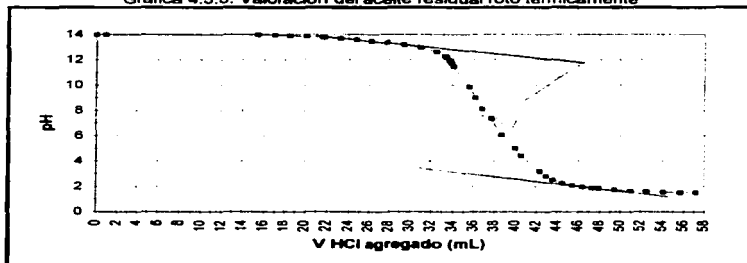
Gráfica 4.3.1. Valoración del Blanco



Gráfica 4.3.2. Valoración del aceite residual roto con electrolitos



Gráfica 4.3.3. Valoración del aceite residual roto térmicamente



Gráfica 4.3.4. Valoración del aceite residual saponificado en frío

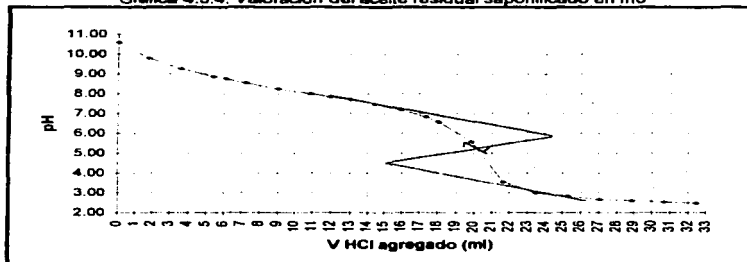


Tabla 4.5. Punto de equivalencia en las valoraciones potenciométricas para la obtención del número de saponificación

MUESTRA	PUNTO DE EQUIVALENCIA
Valoración del Blanco	27
Valoración del aceite residual roto con electrolitos	33.8
Valoración del aceite residual roto térmicamente	37.8
Valoración del aceite residual saponificado en frío	20.15

En la Tabla 4.6. se presentan los resultados experimentales obtenidos en la determinación del número de saponificación por medio del método potenciométrico y se observa un decremento con respecto al número de saponificación del aceite concentrado sin degradar: 114.8 mg NaOH/g grasa; lo cual se debe al rompimiento de los ésteres de ácidos grasos y a la oxidación de hidrocarburos por la acción catalítica del cobre.

Tabla 4.6. Número de saponificación por medio del método potenciométrico

MUESTRA	N.º SAPONIFICACIÓN
Aceite residual roto con electrolitos	65.59
Aceite residual roto térmicamente	67.83
Aceite residual saponificado en frío	10.07

Se realizó la saponificación del aceite residual a temperatura ambiente, y al calcular el número de saponificación salió muy por debajo del valor real, por lo que solo había reaccionado el 15% de todo el material saponificable, de ahí que sea indispensable calentar la muestra a temperatura de ebullición durante todo el proceso de saponificación.

4.2.3) Porcentaje de insaponificables

En el aceite lubricante existen algunos materiales que no pueden ser saponificados como los alcoholes, aceites minerales, hidrocarburos, compuestos etoxilados, etc.

En principio, el método de determinación comprendió la saponificación del aceite y la eliminación del material insaponificable mediante la extracción con éter de petróleo, cuidando que se llevara a cabo una saponificación incompleta, ya que la parte insaponificada de triglicéridos es soluble en éter de petróleo.

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

Debido al tiempo requerido para realizar la técnica, se desarrolló exclusivamente para el aceite lubricante proveniente del rompimiento con electrolitos.

El valor obtenido de material insaponificable para el aceite residual fue de 28.95%, el cual es mayor al reportado⁽³⁹⁾ para el aceite sin degradar: 3.47%. Este incremento se debe a la acción catalítica del cobre sobre los ácidos grasos libres, los ésteres, la formación de peróxidos y sus derivados.

4.2.4) Contenido de Ácidos Grasos

La cromatografía ofreció varios convenientes para separar, identificar y evaluar los ácidos grasos presentes en el aceite residual, como:

1. sencillez y ahorro de tiempo.
2. utilización de poca cantidad de muestra, y
3. obtención de un registro permanente del análisis (ver cromatogramas en el anexo B).

La evaluación cuantitativa se basó en que el área del pico es proporcional a la concentración.

Tabla 4.7. Contenido de ácidos grasos en la emulsión residual rota con electrolitos

C ₆	Caproico	1-1.5%
C ₁₀	Cáprico	1-1.5%
C ₁₂	Laúrico	1-2%
C ₁₄	Mirístico	1-2%
C ₁₆	Palmitico	29-34%
C ₁₆ [*]	Palmitoleico	4-7%
C ₁₈	Esteárico	7-9%
C ₁₈ [*]	Oleico	45-46%
C ₁₈ [#]	Linoleico	1-2%

En resumen, los resultados de la caracterización de los aceites son:

Tipo de emulsión	-----	O/W	O/W
% humedad	-----	32.82	31.7
Viscosidad cinemática [cSt]	1.059 (1%)	1.075 (1%)	-----
	1.325 (5%)	1.539 (5%)	-----
	1.759 (10%)	2.538 (10%)	-----
Conductividad eléctrica [$\mu\text{mho/cm}$]	286 ⁽³⁹⁾	4826	3090
Punto de ignición [°C]	182	184	182
Punto de inflamación [°C]	189	192	191
Sólidos suspendidos totales [g/L]	-----	3.85	9.32
pH	-----	6.85	6.92
No. de saponificación [mg NaOH/g grasa]			
- Método colorimétrico	114.8 ⁽³⁹⁾	52.059	54.012
- Método potenciométrico	-----	65.586	67.828
% insaponificables	3.47 ⁽³⁹⁾	28.95	-----

4.3) Propiedades Lubricantes

Las propiedades lubricantes del aceite residual se evaluaron a partir del desgaste generado por el anillo en movimiento inmerso en la emulsión y el cilindro fijo. Durante el deslizamiento, se incrementó la presión ejercida sobre estas superficies metálicas y se observó su efecto.

El torque aplicado sobre el anillo de prueba se calculó como:

$$N = r \times F = \sqrt{x^2 + y^2} \times m \times g$$

donde:

N= torque, N m.

- x= distancia de la palanca 1, 0.1 m,
 y= distancia de la palanca 2, 0.3 m,
 m= masa total de las pesas aplicadas (0.887 kg./pesa), kg.
 g= gravedad de donde se efectuó el experimento, (m/s²).

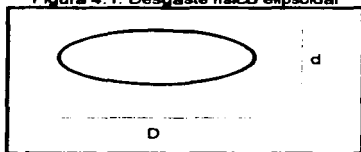
Se consideró que el desgaste físico que sufrió el cilindro tenía una forma geométrica elipsoidal con profundidad despreciable y solo se daba por pérdida de material. Por lo que se midieron los diámetros utilizando un *microscopio rotatorio* con una precisión de 0.001 cm. y se calculó el área de desgaste:

$$A = \frac{\pi \times D \times d}{4}$$

donde:

- A= área de desgaste, cm.²,
 D= diámetro longitudinal del elipse, cm.
 d= diámetro transversal del elipse, cm.

Figura 4.1. Desgaste físico elipsoidal



El anillo de acero también sufrió desgaste físico, ocasionado por la adhesión de las partículas desprendidas por el cilindro, por lo que tuvo que ser lijado antes de iniciar cada prueba.

Las pruebas se realizaron por triplicado para cada torque aplicado y para cada concentración del aceite, calculándose una media para cada caso y se obtuvieron desviaciones estándar del orden de 1×10^{-3} en las mediciones de los diámetros, por lo que la técnica resultó representativa.

Tabla 4.8. Prueba acero-acero

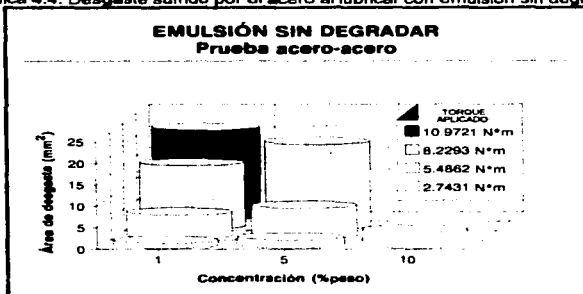
Concentración de aceite (%)	Tiempo de prueba (min)	Área de desgaste (mm ²)	
		Emulsión de aceite	Emulsión concentrada
0.5%	2.7431	2.9276	—
1%	2.7431	1.1182	2.6750
	5.4862	5.5859	12.4294
	8.2293	14.9740	—
	10.9724	20.8470	—
5%	2.7431	1.8865	4.0498
	5.4862	7.1176	—
	8.2293	19.8119	—
	10.9724	—	—
10%	2.7431	3.6637	6.5678
	5.4862	—	—
	8.2293	—	—
	10.9724	—	—

Al lubricar con emulsión sin degradar (gráfica 4.4.) se observaron diferentes regimenes de lubricación:

1. *Lubricación a la frontera:* al incrementar la carga o presión, la velocidad relativa del anillo decreció y se provocó el adelgazamiento de la película de lubricante entre las dos superficies, lo que incrementó el área de contacto entre las mismas y como consecuencia el desgaste.
2. *Lubricación hidrodinámica:* al aumentar la concentración del aceite en la emulsión, su viscosidad se incrementó (gráfica 4.2) lo que ocasionó que se formara una capa de lubricante cada vez mas gruesa, estable y difícil de regenerarse, por lo que disminuyeron sus propiedades lubricantes, aumentando el coeficiente de fricción entre las superficies.

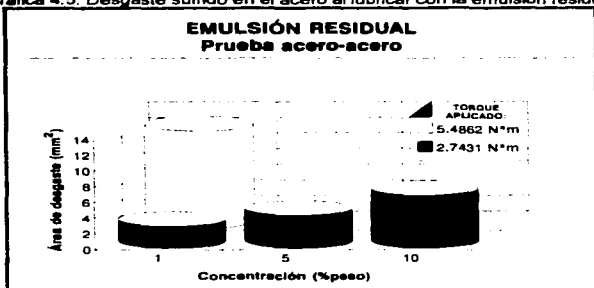
Al aumentar la concentración del aceite concentrado en la emulsión, así como la presión sobre las superficies, disminuyó la velocidad rotacional del anillo hasta que éste se mantuvo fijo, por lo que las propiedades lubricantes dadas por el aceite habían llegado a su límite.

Gráfica 4.4. Desgaste sufrido por el acero al lubricar con emulsión sin degradar



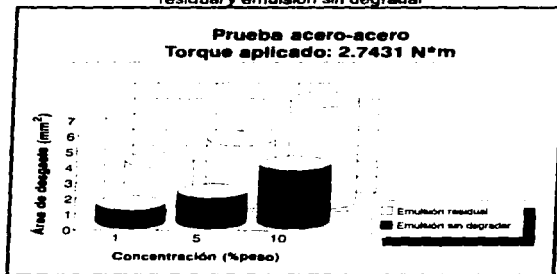
Las propiedades lubricantes del aceite residual sólo se presentaron al aplicar poca carga (presión) sobre las superficies, por lo que se alcanzaron únicamente las condiciones de lubricación hidrodinámica (Gráfica 4.5.), por consiguiente el aceite residual se puede reutilizar como *lubricante a baja carga*.

Gráfica 4.5. Desgaste sufrido en el acero al lubricar con la emulsión residual



Para el caso de la emulsión residual, sus propiedades lubricantes fueron menores con respecto a la original (Gráfica 4.6.), lo cual se debe a que el aceite, tanto vegetal como mineral, había sido degradado principalmente por reacciones químicas de oxigenación y de rompimiento de dobles ligaduras durante el proceso de estirado de alambre de cobre.

Gráfica 4.6. Comparación del desgaste sufrido en el acero al lubricar con emulsión residual y emulsión sin degradar



Las propiedades lubricantes de los aceites también se evaluaron para el contacto de una superficie de cobre contra una de acero.

Para eliminar la capa de óxido formada sobre los cilindros de cobre, se sometieron a un tratamiento preliminar con ácido nítrico diluido (HNO_3).

Tabla 4.9. Prueba cobre-acero con torque aplicado de 2.7431 N*m

Concentración (%peao)	Área de desgaste (mm²)	
	Emulsión sin degradar	Emulsión res. con electrolitos
1%	5.1076	5.6425
5%	5.5315	6.0616
10%	6.4859	6.9804

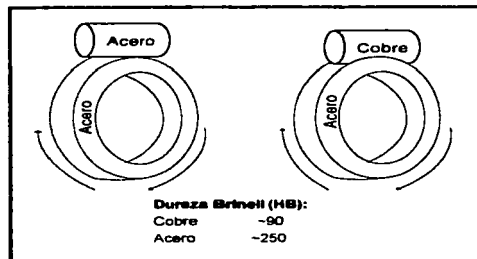
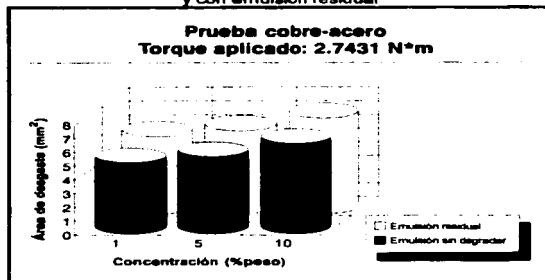


Figura 4.2. Contacto entre las superficies metálicas

Al ser el cobre un metal más blando que el acero, existe mayor área de contacto entre las superficies (Figura 4.2.) y el factor de fricción aumenta por lo que el desgaste es mayor (Tabla 4.9. y Gráfica 4.7.).

Como consecuencia de lo anterior, es más fácil que la capa de lubricante sea expulsada, disminuyendo la velocidad rotacional del anillo hasta permanecer fijo, de ahí que soporte poca carga.

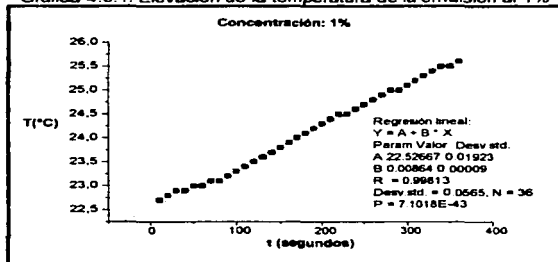
Gráfica 4.7. Desgaste sufrido por el cobre al lubricar con emulsión sin degradar y con emulsión residual



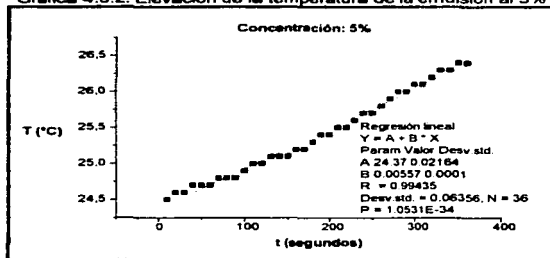
4.4) Propiedades de Enfriamiento

Las propiedades de enfriamiento se evaluaron con el mismo equipo utilizado en lubricación, en donde se mantuvo el anillo en movimiento y se midió el incremento de temperatura de la emulsión a diferentes concentraciones en intervalos de tiempo constantes. (Gráficas 4.8.1., 4.8.2. y 4.8.3.)

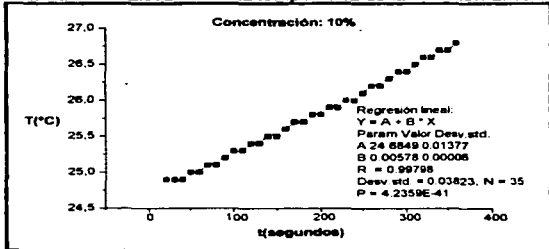
Gráfica 4.8.1. Elevación de la temperatura de la emulsión al 1%



Gráfica 4.8.2. Elevación de la temperatura de la emulsión al 5%



Gráfica 4.8.3. Elevación de la temperatura de la emulsión al 10%



El incremento en la temperatura de la emulsión lubricante implica que existió flujo de energía en el sistema y que el trabajo del entorno se destruyó, es decir, el trabajo se convirtió en energía térmica.

La conexión entre trabajo y calor afirma que estos son formas de energía y que debe existir una relación definida entre ellas, llamada *equivalente mecánico de calor*, el cual se define como el número de unidades mecánicas de trabajo necesario para producir una unidad de cantidad de calor⁽¹¹⁾:

$$J = \frac{\text{trabajo mecánico transformado en calor (unidades mecánicas)}}{\text{calor producido por este trabajo (unidades térmicas)}}$$

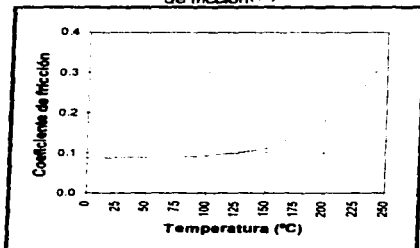
Las cantidades de trabajo y calor no son características del estado del sistema, sino del proceso termodinámico mediante el cual el sistema pasa de un estado de equilibrio a otro, en virtud de la interacción con su medio ambiente.

Como consecuencia del incremento en la temperatura, la viscosidad es un parámetro que se puede ver afectado y provocar que las capas de fluido sean expulsadas y, consiguientemente, las superficies se vean expuestas a un contacto directo, llegando la lubricación a un límite en donde se rompe la película lubricante. Pero en este caso el aumento en la temperatura no es significativo con respecto al tiempo de operación del equipo, por lo que no se ve afectada la viscosidad de la emulsión.

El pequeño incremento en la temperatura nos indica que las propiedades de enfriamiento de la emulsión son satisfactorias.

En la Gráfica 4.9, se muestra el comportamiento típico (exponencial) de casi todos los lubricantes al permanecer en contacto con superficies de cobre.

Gráfica 4.9. Efecto de la temperatura sobre el coeficiente de fricción⁽¹⁵⁾



4.5) Separación de Finos de Cobre

La centrifugación constituyó el procedimiento más rápido, cómodo y limpio de separar los finos de cobre. Se empleó una centrifuga eléctrica para seis tubos. Los tubos fueron cónicos que permitieron apreciar mejor los depósitos de cobre.

Se tuvo que tener la precaución de colocar un tubo gemelo con la misma cantidad de aceite en la parte opuesta a la que soportaba el tubo a centrifugar para que la centrifuga estuviera bien nivelada.

El líquido libre de finos de cobre se separó del centrifugado mediante una pipeta.

4.6) Separación del Aceite Mineral

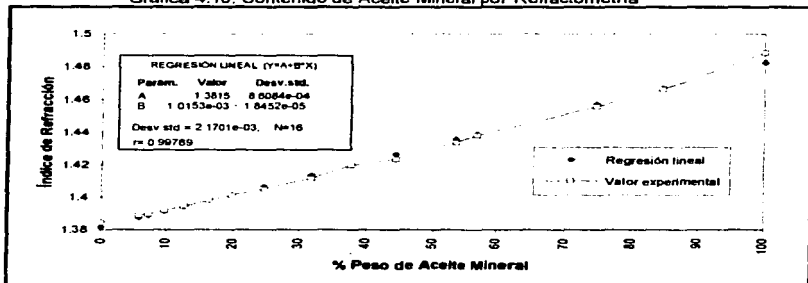
En la separación del el aceite mineral se recurrió a operaciones de extracción líquido-líquido y centrifugación. Para ello se emplearon varios disolventes en donde el n-

heptano resultó ser el más adecuado, con menor riesgo en su manejo y común en el mercado nacional.

La selectividad del n-heptano por el aceite mineral se comprobó al realizar el espectro infrarrojo del extracto libre de disolvente y se comparó con el patrón reportado en bibliografía (ver Anexo C). Al coincidir la multitud de bandas espectrales características de los dos espectros, permitió confirmar que se había llevado a cabo solo la separación del aceite mineral o parafínico.

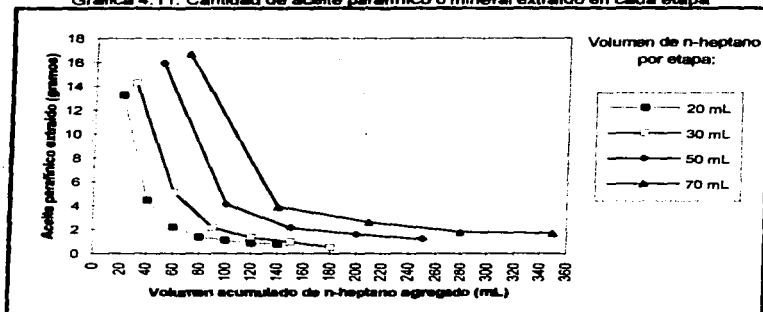
Para evaluar la cantidad de aceite mineral extraído en cada etapa, primero se determinó, a partir de la curva estándar (Gráfica 4.10.), la relación que existía entre el Índice de refracción y la concentración del aceite mineral en el disolvente (n-heptano) para evitar la evaporación del disolvente en cada etapa de extracción y ahorrar tiempo.

Gráfica 4.10. Contenido de Aceite Mineral por Refractometría

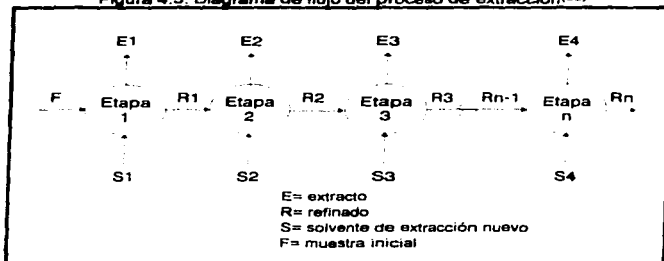


La extracción efectuada fue de un sistema de multicomponentes, por lo que la realización de un diagrama de equilibrio resultó muy compleja y como consecuencia no se pudieron determinar el número de etapas ideales y se optó por efectuar extracciones empíricas empleando un volumen de disolvente constante durante varias etapas, hasta que la extracción fuera casi nula (Gráfica 4.11.)

Gráfica 4.11. Cantidad de aceite parafínico o mineral extraído en cada etapa

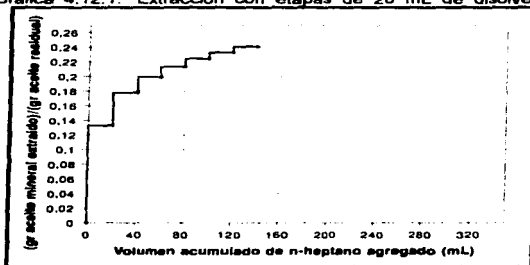


El tipo de extracción que se efectuó para separar el aceite mineral fue por *Contacto múltiple por lote con centrifugación intermedia* (Figura 4.3.), en donde el refinado se convirtió en la alimentación de la etapa siguiente y se puso en contacto con disolvente de extracción nuevo, con lo cual se redujo progresivamente la concentración del aceite mineral en el refinado.

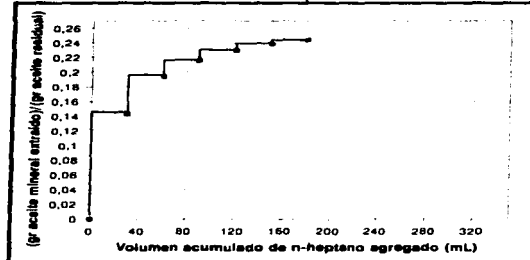
Figura 4.3. Diagrama de flujo del proceso de extracción⁽³⁸⁾

En los procesos realizados experimentalmente a nivel laboratorio, la transferencia del aceite mineral entre los líquidos al mantenerlos en agitación, se llevó a cabo en diferente números de etapas dependiendo de la cantidad de disolvente nuevo adicionado por etapa (Gráfica 4.12.1., 4.12.2., 4.12.3. y 4.12.4.). Posteriormente, los líquidos se separaron mecánicamente por centrifugación con la ventaja de bajos tiempos de separación.

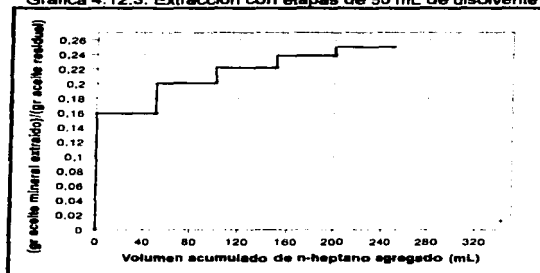
Gráfica 4.12.1. Extracción con etapas de 20 mL de disolvente



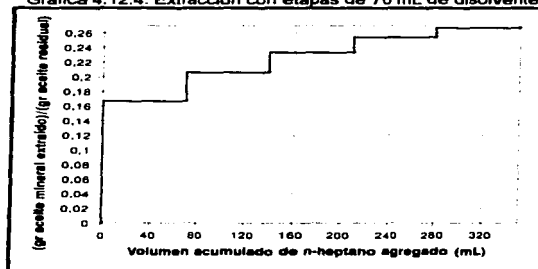
Gráfica 4.12.2. Extracción con etapas de 30 mL de disolvente



Gráfica 4.12.3. Extracción con etapas de 50 mL de disolvente



Gráfica 4.12.4. Extracción con etapas de 70 mL de disolvente



En la teoría de extracción, la distribución del componente i en las dos fases, se representa por el valor ϵ , conocido como *factor de extracción de este componente*.⁽³⁾

$$\text{Factor de extracción } (\epsilon) = \frac{\text{cantidad del componente } i \text{ en el extracto}}{\text{cantidad del componente } i \text{ en el refinado}}$$

El factor de extracción (ϵ) también se define como la razón entre la pendiente de la línea de equilibrio y la pendiente de la línea de operación.⁽³⁸⁾

Tabla 4.10. Factor de extracción con respecto al aceite mineral

No. de etapas	Factor de extracción (ϵ)			
	Disolvente de 20 ml.	Disolvente de 30 ml.	Disolvente de 40 ml.	Disolvente de 50 ml.
1	0.8470	0.9740	1.2243	1.3658
2	0.3979	0.5362	0.4669	0.4700
3	0.2442	0.2924	0.3172	0.4597
4	0.1825	0.2238	0.3146	0.4596
5	0.1691	0.1856	0.3092	0.3657
6	0.1509	0.1117	—	—
7	0.1495	—	—	—
total	2.1411	2.3238	2.6323	3.1208

El factor de extracción (ϵ) igual a uno indica que la mitad del compuesto bajo consideración (aceite mineral) se encuentra en el extracto y la otra mitad en el refinado. Cuando ϵ es menor a la unidad, significa que se necesita mayor cantidad de disolvente para separar mayor cantidad de aceite mineral. En cambio, cuando ϵ es mayor que la unidad, la selectividad del disolvente por el soluto se ha incrementado, por lo que para casos de solutos valiosos, se deseará mantener ϵ mayor que la unidad, para poder obtener porcentajes grandes de extracción del soluto.⁽³⁸⁾

Por lo anterior, para obtener mayor cantidad de aceite mineral, fue necesario agregar mayor cantidad de disolvente en cada etapa de extracción y así aumentar la selectividad del n-heptano hacia el aceite mineral.

Si se hubiera obtenido un valor de ϵ igual a cero, nos indicaría que el compuesto bajo consideración no se había extraído en el disolvente elegido, y si fuera

completamente extraído por el disolvente, el factor de extracción hubiera sido muy grande ($E \rightarrow \infty$),⁽³⁾

Tabla 4.11. Factor de extracción para una cantidad total de disolvente distribuido en diferente número de etapas

	140 ml. de n-heptano total disolvente		140 ml. de n-heptano total disolvente	
	Etapas de 20 ml.	Etapas de 70 ml.	Etapas de 20 ml.	Etapas de 60 ml.
No. de etapas	7	2	5	3
Factor de extracción acumulado	2.1411	1.8358	2.2120	2.0085

De la Tabla 4.11. se concluye que para una cantidad total de disolvente, entre mayor sea el número de etapas entre las cuales se distribuye, tanto mayor será la cantidad total de soluto extraído. Y entre mayor cantidad de disolvente se emplee, también aumenta la cantidad de aceite mineral extraído.

El problema de cómo dividir una cantidad dada de disolvente entre un número de etapas, a fin de usar la mínima cantidad de disolvente para un determinado grado de extracción, es un problema importante que involucra criterios económicos.

La subdivisión del disolvente por igual entre las etapas es la más económica cuando hay que considerar el costo de su suministro, sin embargo, para llegar a las condiciones óptimas de funcionamiento de una planta deben considerarse el costo de las etapas, la interdependencia del costo de recuperación de disolvente y el valor del soluto extraído.⁽³⁸⁾

Para la recuperación del disolvente, se reunieron todos los extractos de todas las etapas y se sometió la mezcla a una destilación simple separándose el n-heptano (temperatura de ebullición normal: 98.5°C).

Entre los inconvenientes que presentó esta técnica de separación, fue el poco conocimiento teórico sobre el comportamiento del sistema, siendo empírico todo lo realizado experimentalmente.

4.7) Separación del Aceite Vegetal

Los aceites vegetales constan principalmente de triglicéridos, que son ésteres triglicéricos de ácidos grasos. Su fórmula general es $H_2C(OOR')-HC(OOR'')-H_2C(OOR''')$ donde R' , R'' y R''' representan radicales de cadena con número par de átomos de carbono, los cuales son saturados o insaturados, y pueden ser todos diferentes en una molécula de glicérido dada. Cada aceite contiene muchos ácidos grasos y éstos, con algunas excepciones, están distribuidos de manera relativamente uniforme entre las moléculas de glicéridos, en especial en los aceites de semillas.⁽³⁸⁾

Una vez eliminados los finos de cobre y el aceite mineral del aceite residual, se procedió a separar el aceite vegetal. Para ello, se recurrió al desdoblamiento del aceite ocasionado por la reacción de saponificación realizada previamente durante la extracción del aceite mineral.

Inicialmente, mientras el agua estaba en contacto con el aceite saponificado, ambos eran bastante solubles entre sí, a medida que se acidificaba la disolución, con HCl, se liberaban ácidos grasos y la solubilidad del agua en la disolución de ácidos disminuía.

A partir de un pH de 8.4 comenzó la agregación de los ácidos formados, lo cual se manifestó por la presencia de turbidez en la disolución. Conforme disminuía el pH de la disolución se favoreció la agregación de los ácidos hasta llegar a un pH de 1.5 en donde éstos tendieron a flotar sobre la disolución acuosa, separándolos por decantación.



CAPÍTULO 5

PURIFICACIÓN Y OPCIONES DE REUSO DEL ACEITE RESIDUAL

Una vez que la emulsión ha perdido sus propiedades lubricantes necesarias para el proceso de estirado de alambre de cobre, se concentra el aceite y se manda a confinamiento en donde queda como material sin reuso. De ahí, que la fase más importante del presente trabajo fuera separar y encontrar aplicaciones a los diferentes productos presentes en el aceite residual, así como su comprobación según la factibilidad del producto.

5.1) Purificación

Por medio de procesos físicos y químicos se separaron las moléculas (ácidos grasos, aceite mineral, agua, disolventes, partículas de cobre, etc.), conduciendo a la obtención de diferentes productos finales.

En general, las etapas de purificación de la emulsión residual fueron (Figura 5.1.):

- 1) **ROMPIMIENTO DE LA EMULSIÓN RESIDUAL:** para desestabilizar la emulsión, se favoreció la coalescencia de las partículas de aceite por medio de la adición de electrolitos (NaCl) o calor (Thermal Breaker), con el fin de promover el contacto entre las gotas de aceite y así formar cada vez gotas más grandes hasta separar el aceite del agua.

- 2) **ELIMINACIÓN DEL AGUA:** se empleó un tratamiento térmico para eliminar el agua del concentrado de aceite, lo cual se logró mediante una destilación azeotrópica para no afectar la composición y estructura de la fase oleosa.
- 3) **ELIMINACIÓN DE FINOS DE COBRE:** se efectuó por medio de tratamientos mecánicos: filtración, centrifugación y sedimentación a -170°C .
- 4) **EXTRACCIÓN DEL ACEITE MINERAL:** se hidrolizaron los triglicéridos y se neutralizaron los ácidos grasos con una disolución de sosa cáustica; para posteriormente, recuperar el aceite mineral por medio extracciones líquido-líquido y centrifugación.
- 5) **SEPARACIÓN DE LOS ÁCIDOS GRASOS:** se acidificó la mezcla saponificada libre de aceite mineral con HCl hasta un pH de 1 a 2 en donde los ácidos carboxílicos fueron liberados, quedando sobrenadantes sobre la mezcla acuosa, los cuales se eliminaron por decantación.

La etapa de eliminación de aceites y grasas de los desechos industriales que van al drenaje es muy importante, puesto que estos materiales se pueden acumular en áreas indeseables del sistema de tratamiento de aguas residuales, ensuciar instrumentos y equipos e interferir con otros procesos (particularmente, sedimentación por gravedad). Además, los aceites y grasas son muy dañinos para el ambiente, que por su baja volatilidad y intervalo de ebullición, causan graves problemas de contaminación en agua y suelo.

~~La penetración de los aceites lubricantes y minerales al subsuelo se realiza~~
principalmente por efecto de la gravedad y depende del tipo y estructura del subsuelo, condiciones hidrológicas y de las propiedades del aceite (densidad, viscosidad, poder humectante, contenido y tipo de aditivos, etc.). Cuando el aceite entra en contacto con el agua de los mantos acuíferos, se contamina puesto que éstos puede disolverse o emigrar con el agua.⁽¹³⁾

De ahí, que deba tenerse cuidado en el manejo de estos desechos para evitar derrames, daños en los tanques de almacenamiento, accidentes durante su transporte, condiciones impropias de confinamiento y falta de consciencia al mandar estos desechos industriales al drenaje.

condiciones impropias de confinamiento y falta de consciencia al mandar estos desechos industriales al drenaje.

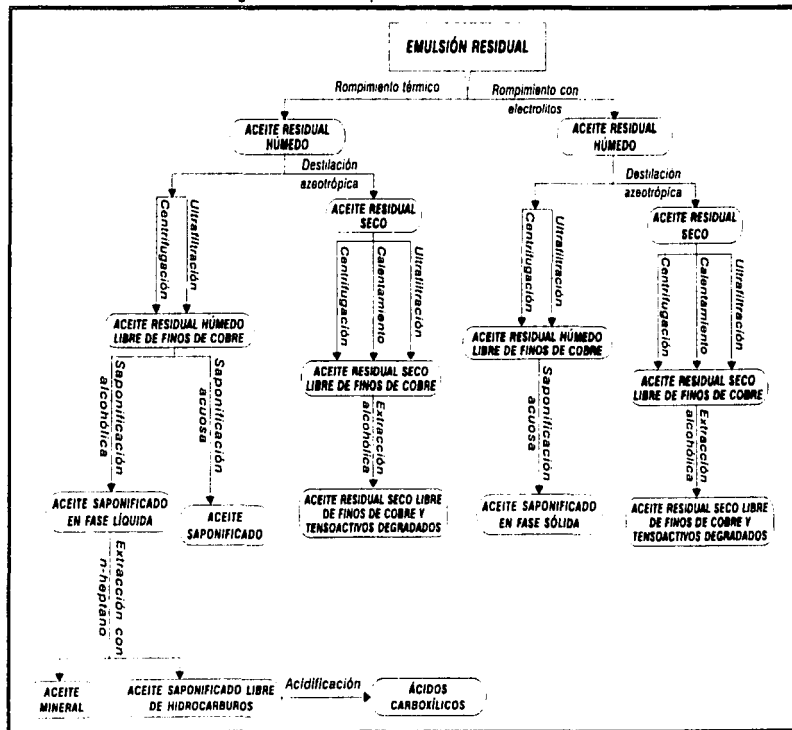
En la norma oficial NOM-CCA-018-ECOL/1993⁽²⁹⁾, se establecen los límites máximos permisibles que deben tener las descargas de aguas residuales provenientes de la industria de laminación, extrusión y estirado de cobre (Tabla 5.1.).

Tabla 5.1. Límites máximos permisibles y valores experimentales obtenidos del aceite residual

PARÁMETROS	LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES ⁽²⁹⁾		CONCENTRADO DEL ACEITE RESIDUAL
	PROMEDIO DIARIO	INSTANTÁNEO	
pH (unidades de pH)	6-9	6-9	~7
Sólidos suspendidos totales (mg/L)	50	60	—
Cobre (mg/L)	1.0	1.2	3850-9320
Cromo total (mg/L)	1.0	1.2	—
Zinc (mg/L)	1.0	1.2	—
Cadmio (mg/L)	0.1	0.2	—
Plomo (mg/L)	0.6	0.7	—
Grasas y aceites (mg/L)	20	30	ALTA
Arsénico (mg/L)	0.1	0.2	—
Níquel (mg/L)	2.0	2.5	—

Con base en los valores experimentales de los parámetros físicos y químicos, es importante tratar y separar los diferentes compuestos del aceite para evitar efectos adversos en el ecosistema.

Figura 5.1. Técnica de purificación del aceite residual



5.2) Opciones de Reuso

De acuerdo, a los principales productos presentes en la muestra (jabones metálicos, aceite mineral y ácidos grasos), se buscaron en la bibliografía varias aplicaciones y se comprobaron aquellas fáciles de evaluar a nivel laboratorio.

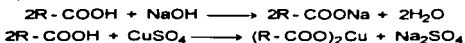
5.2.1) Jabones metálicos

Los jabones metálicos se definen como los productos de la reacción de los metales de transición con ácidos carboxílicos monobásicos de cadenas de 6 a 30 carbonos. Industrialmente son importantes los jabones de litio, magnesio, calcio, bario, circonio, manganeso, hierro, cobalto, níquel, *cobrx*, zinc, cadmio, aluminio y plomo.

La fórmula general de un jabón metálico es $(RCOO)_xM$. Para el caso de jabones neutros, x es igual a la valencia del metal M, mientras que los jabones ácidos contienen ácidos grasos libres (número de ácido positivo): $(RCOO)_xM-R-COOH$. Las propiedades de estos jabones dependen de la naturaleza del ácido carboxílico, el tipo de metal y su concentración, la presencia de disolventes y aditivos, y del método de preparación. Altos puntos de fusión son característicos de jabones con alto peso molecular, cadenas lineales y ácidos grasos saturados.

Para la formación de jabones de cobre existen tres tipos de reacciones⁽⁴⁰⁾:

- (1) *Doble descomposición (precipitación)*: el ácido orgánico es saponificado con álcali y posteriormente precipitado por la adición de una disolución acuosa de la sal metálica (sulfato cúprico):



- (2) *Reacción directa con óxidos metálicos, hidróxidos metálicos o sales metálicas de ácidos volátiles*: los óxidos, hidróxidos o sales metálicas como carbonatos, acetatos o formatos son adicionados a los ácidos orgánicos, manteniendo el sistema en agitación y a temperaturas elevadas durante todo el proceso. Como iniciadores de la reacción se pueden adicionar pequeñas cantidades de agua o ácido acético.
- (3) *Reacción directa con metales*: los ácidos orgánicos son tratados directamente con gránulos o polvos del metal a elevadas temperaturas, empleando un disolvente como medio de reacción.

Entre los principales jabones metálicos que se encuentran presentes en el aceite residual están las sales de cobre del: laurato, miristato, palmitato, palmítoleato, estearato, oleato y linoleato; cuyos principales usos se presentan en la tabla 5.2.

Tabla 5.2. Principales Jabones Metálicos presentes en el aceite residual

COMPUESTO	FÓRMULA MOLECULAR	CAS (número de registro)	PRINCIPALES USOS (22), (21), (7), (16), (36)
<i>Laurato de cobre (II)</i> [sal de cobre (2+) del ácido dodecanoico]	$Cu(C_{12}H_{23}O_2)_2$	[19179-44-3]	<ul style="list-style-type: none"> • antioxidante en aceites lubricantes, • en compuestos a prueba de agua, • en pinturas y barnices
<i>Miristato de cobre (II)</i> [sal de cobre (2+) del ácido tetradecanoico]	$Cu(C_{14}H_{27}O_2)_2$	[15648-71-2]	<ul style="list-style-type: none"> • pigmento
<i>Palmitato de cobre (II)</i> [sal de cobre (2+) del ácido hexadecanoico]	$Cu(C_{16}H_{31}O_2)_2$	[22992-96-7]	<ul style="list-style-type: none"> • pigmento • en repelentes, • en plásticos
<i>Estearato de cobre (II)</i> [sal de cobre (2+) del ácido octadecanoico]	$Cu(C_{18}H_{35}O_2)_2$	[680-60-6]	<ul style="list-style-type: none"> • preservador de maderas y textiles, • catalizador, • en recubrimientos para platos xerográficos, • en recubrimientos sensibles al calor para fotoduplicación, • como estabilizador de color en pinturas metálicas, • en pinturas antiincrustantes,
<i>Oleato de cobre (II)</i> [sal de cobre (2+) del ácido 9-octadecanoico]	$Cu(C_{18}H_{33}O_2)_2$	[1120-44-1]	<ul style="list-style-type: none"> • mejorador de la combustión, • agente emulsificante, • dispersante y emulsificante, • antioxidante en aceites lubricantes, • estabilizador para polímeros de amidas, • fungicida textil, • insecticida, • en pinturas antiincrustantes, • en recubrimientos marinos contra ensuciamiento, • preservador de redes y líneas marinas, • para flotación de minerales, • en composiciones contra ensuciamiento o incrustamiento,
<i>Linoleato de cobre (II)</i> [sal de cobre (2+) del ácido 9,12-octadecadienoico]	$Cu(C_{18}H_{31}O_2)_2$	[7721-15-5]	<ul style="list-style-type: none"> • en recubrimientos marinos contra ensuciamiento

Los jabones de cobre se utilizan principalmente en grasas lubricantes y estabilizadores de calor en plásticos así como secantes y pigmentos de pinturas vinílicas, barnices, y tintas, auxiliares en el proceso de hule, combustible y aditivos lubricantes, catalizadores, emulsificantes, repelentes de agua y fungicidas.

5.2.1.1) Fungicidas

Los fungicidas, comprenden agentes contra hongos y conservadores de madera. Son activos contra hongos, plantas parásitas que comprenden mohos, roya, enfermedades de raíces y tallos, tizones, setas y microorganismos capaces de destruir semillas, plantas en crecimientos, materiales vegetales y en condiciones adecuadas, productos terminados, como adhesivos, piel, pinturas y telas, privando así a seres humanos de alimentos y materiales valiosos. Sin embargo, algunos fungicidas para plantas actúan por contacto directo y con frecuencia dañan las plantas así como el hongo.⁽⁵⁾

Los jabones metálicos de cobre, zinc y mercurio, extienden la vida de la madera y fibras celulósicas. Generalmente se mezclan con disolventes de petróleo o con complejos amoniacales de nftenatos de cobre en disolución acuosa.⁽²²⁾

5.2.1.2) Plásticos

Los jabones metálicos son utilizados por la industria de plástico como lubricantes y agentes de libre moldeo, así como por la industria de hule. También son utilizados como térmicos y estabilizadores ultravioleta en polivinilos y poliolefinas. La eficiencia de los estabilizadores de vinilo dependen de la cantidad utilizada de jabones metálicos y la naturaleza del anion.⁽²²⁾

5.2.1.3) Catalizadores

Un ejemplo de la acción catalítica de los jabones metálicos es en el secado de pintura. Los jabones metálicos de cobre, cobalto, fierro y manganeso catalizan la oxidación del cumeno, tetralin y del 1,3,5-trimetilciclohexano.⁽²²⁾

5.2.1.4) Agentes secantes

Los agentes secantes son empleados para acelerar las reacciones de oxidación y polimerización. Normalmente se emplean mezclas de jabones de metales pesados para controlar tanto la superficie como el proceso de secado.⁽⁴¹⁾

Los secantes son jabones metálicos de ciertos ácidos orgánicos. Los metales son elementos secantes activos, mientras que los ácidos orgánicos los hacen solubles en los recubrimientos orgánicos.⁽³⁰⁾

No todos los metales secantes se comportan de un modo similar en sus efectos sobre los aceites secantes. Así, por ejemplo, el cobalto, manganeso y hierro tienden a favorecer un secado rápido en la superficie de la película, mientras que el plomo, cerio, calcio, cobre y zinc favorecen un secado «a fondo»⁽¹²⁾

Durante el proceso de secado de una pintura se llevan a cabo varias etapas⁽³⁰⁾:

- 1) *Periodo de inducción*: tiempo durante el cual al extender el aceite secante en una película delgada y expuesto al aire, la película permanece húmeda y con poca viscosidad.
- 2) *Periodo de absorción de oxígeno*: periodo durante el cual el oxígeno procedente del aire atraviesa la película húmeda para formar peróxidos e hidroperóxidos de dobles enlaces y en los grupos $-CH_2-$, lo cual se favorece por la atracción que ejercen los aceites no saturados sobre el oxígeno.
- 3) *Periodo de formación de peróxido e hidroperóxido*: tiempo en el que se eliminan o desplazan los dobles enlaces no conjugados a posiciones conjugadas, favoreciendo el secado.
- 4) *Periodo de descomposición de peróxidos*: periodo en el que el contenido de peróxido e hidroperóxido alcanza un máximo y comienza a decrecer aunque el contenido total de oxígeno de las películas continúa aumentando debido a otras reacciones de absorción de oxígeno.
- 5) *Polimerización*: tiempo en el que se lleva a cabo la polimerización, ocasionando un incremento en la viscosidad de los aceites hasta formar películas continuas relativamente secas. El endurecimiento de la película comienza en la superficie y progresa hacia el interior a medida que el oxígeno penetra. La polimerización se lleva a cabo al mismo tiempo que el periodo de descomposición de peróxidos.

Cuando las películas de pintura están secas y duras, la mayoría de los dobles enlaces han sido eliminados y la velocidad de absorción de oxígeno y polimerización oxidativa son más lentas.

Los secantes acortan el periodo de inducción y aceleran la velocidad de formación del peróxido y su descomposición, así como la polimerización de los aceites en las condiciones de secado.⁽³⁰⁾

5.2.1.5) Agentes impermeabilizantes

Para este objetivo se eligen los jabones de los ácidos saturados como los ácidos palmítico y esteárico. Los jabones impermeabilizantes más comunes son el estearato y palmitato de aluminio. Otros jabones usados para impermeabilizar son las sales de titanio, zirconio, torio y *cobre*. La acción de los pigmentos sobre los ácidos grasos libres de un vehículo de pintura puede dar como resultado la formación de jabones que den una mayor resistencia al agua.

Los jabones metálicos se incorporan a muchas composiciones celulósicas y sintéticas que proporcionan barnices de última mano, resistentes al agua, para toda clase de superficies. (12)

5.2.1.6) Pigmentos

Los pigmentos son sustancias de color insolubles que pueden ser orgánicas o inorgánicas y son ampliamente utilizadas para el recubrimiento de superficies, pero también se han empleado en las industrias de la tinta, plásticos, hule, cerámica, papel y linóleo para impartir color. Una gran cantidad de colorantes y pigmentos se consumen porque ciertos productos requieren una elección particular de materiales que den una máxima cobertura, economía, opacidad, color, durabilidad y capacidad de reflejo deseado.⁽⁵⁾

5.2.1.7) Recubrimientos marinos contra ensuciamiento

Los jabones metálicos, especialmente los de *cobre*, mercurio y arsénico, se emplean en pinturas submarinas para fondos de buques y evitar el ensuciamiento de las

superficies expuestas al medio ambiente marino. Son muy poco solubles en agua por lo que se deben aplicar constantemente capas frescas de biocidas.⁽¹²⁾

5.2.2) Aceite Mineral

Los aceites minerales son productos obtenidos de la destilación del petróleo, entre los hidrocarburos que se encuentran presentes son:

- n-parafinas
- isoparafinas
- cicloparafinas
- hidrocarburos aromáticos
- mezclas de anillos aromáticos.

Tabla 5.3. Propiedades típicas de aceites minerales⁽⁸⁾

	Parafínico	Nafénico	Mazota	Majorado	Poliarrafénicos
Densidad [g/cm ³]	0.881	0.894	0.884	0.831	0.853
Viscosidad a 40°C [mm ² /s]	95	70	80	33	32
Índice de viscosidad	100	65	99	242	135
Punto de inflamación [°C]	210	180	218	127	227
Punto de fusión [°C]	-7	-18	-12	-40	-54
Volatilidad*	—	—	—	—	4
Resistencia a la oxidación*	—	—	—	—	4
Lubricidad*	—	—	—	—	5
Estabilidad térmica	—	—	—	—	4
Aplicación	Componentes base para lubricación estándar				

* El valor=5 caracteriza al aceite mineral altamente refinado. Valores mayores a 5 indican características superiores, mientras que valores menores a 5 indican características inferiores a las del aceite mineral.

5.2.3) Ácidos Grasos

El aceite vegetal consiste principalmente de mezclas complejas de ésteres de ácidos grasos, como el ácido esteárico, palmítico, decílico o láurico. Estos ácidos grasos poseen una cadena hidrocarbonada larga con un grupo carboxilo terminal. La cadena hidrocarbonada puede ser saturada, como en el ácido palmítico, o puede tener uno o más dobles enlaces, como ocurre en el ácido oleico; existen unos cuantos ácidos grasos con enlaces triples. Los ácidos grasos difieren entre sí, en primer lugar, por la longitud de su cadena, y también por el número y posición de sus dobles enlaces.

Los ésteres de los ácidos grasos y del alcohol de la glicerina se llaman glicéridos. Cuando los tres grupos hidroxilo de la glicerina se hallan esterificados con ácidos grasos, la estructura se llama triacilglicérido. Todos los triacilglicéridos son relativamente insolubles en el agua, y no tienden, por sí mismos, a formar micelas muy dispersas.

La hidrólisis de los triacilglicéridos con los álcalis, llamada *saponificación*, proporciona una mezcla de jabones y glicerina.⁽²⁶⁾

La fabricación de los jabones se puede hacer por medio de dos técnicas: se hierven las grasas en calderas con sosa cáustica hasta que, terminada la saponificación y con la adición de sal común (sangrado), se consigue una neta separación entre el jabón y la lejía, que es vaciada y purificada, mientras el jabón se licúa con adición de agua; o bien se tratan los ácidos grasos, previamente obtenidos de las grasas por saponificación catalítica, con carbonato sódico, y cuando la neutralización es completa se procede como en el primer método. El jabón se enfria después en prensas.⁽¹⁹⁾

La solubilidad de casi todos los jabones en agua, disminuye rápidamente hasta separarse completamente cuando se agregan sustancias solubles que no descompongan el jabón; por ejemplo: cloruro de sodio, cloruro de potasio, sulfato de sodio, carbonato de sodio.

5.3) Pruebas experimentales

5.3.1) Pigmento

Por la acción secante y pigmentación de los jabones metálicos, presentes en el aceite residual, se preparó una muestra al 5% de aceite en pintura vinilica y se observó que no se alteraban las propiedades de la pintura, es decir, no existió:(5)

- ⇒ *desyesamiento*: pulverización progresiva de la película de la pintura en la superficie causada por la oxidación continua y destructiva del aceite después del secado original de la pintura.
- ⇒ *hojuelación o despellejamiento*: unión pobre de la pintura a la superficie cubierta y esto se atribuye normalmente al polvo o a la grasa de la superficie o al agua que se introduce por detrás de la pintura.
- ⇒ *escamación*: forma de despellejamiento en la cual la porción central de la sección que se comienza a despellejar permanece unida a la superficie.
- ⇒ *agrietamiento*: tipo muy fino de rompimiento de la superficie.

El recubrimiento aplicado, adquirió una tonalidad *crema o café verdoso*.

5.3.2) Impermeabilizante de madera

Al aplicar el aceite residual seco sobre la madera, éste se absorbió de manera que la superficie de la madera se convirtió repelente al agua, es decir, se modificaron las propiedades de la superficie de tal modo que se redujo su adherencia respecto al agua.

Por la presencia de compuestos de cobre, el aceite actúa además como fungicida preservando la madera.

5.3.3) Lubricante a baja carga

Por las pruebas de lubricación realizadas experimentalmente (ver capítulo 4, gráfica 4.5), se encontró que el aceite residual libre de finos de cobre todavía conservaba propiedades lubricantes a régimen hidrodinámico, es decir, las propiedades lubricantes del aceite residual sólo se presentaron al aplicar poca carga (presión) sobre las superficies; por consiguiente se puede reutilizar como *lubricante a baja carga*.

5.3.4) Jabón desengrasante

Este jabón se preparó en caliente, en donde al aceite residual se le agregó una disolución de sosa cáustica y se mantuvo a ebullición hasta terminar la reacción de saponificación. Posteriormente al dejar enfriar, el jabón proveniente del rompimiento con electrolitos solidificó, en cambio, el proveniente del rompimiento térmico quedó en fase líquida.

Por la presencia de hidrocarburos y la cadena hidrocarbonada del jabón, permite que se disuelvan los hidrocarburos o aceites minerales y las partículas de suciedad, por lo que *actúa como jabón desengrasante industrial*.

Figura 5.2. Principales opciones de reuso del aceite residual



CONCLUSIONES

Los aceites residuales provenientes de la industria metal-mecánica pueden ser reprocesados, empleados como combustible o enviados a confinamiento; no obstante, resulta más adecuado su reuso para evitar efectos nocivos en el ambiente. Por lo anterior, se planteó el objetivo de caracterizar el aceite residual para establecer opciones de reuso que evitaran su confinamiento y generación de contaminantes.

Para determinar las posibles aplicaciones del aceite residual, proveniente del proceso de estirado de alambre de cobre, fue necesario identificar y separar, por medio de técnicas mecánicas, químicas o térmicas, sus diferentes componentes genéricos: *agua, ultrafinos de cobre, aceite mineral, ésteres de ácidos grasos, tensoactivos y jabones metálicos*. Se analizaron dos muestras provenientes de una de las empresas del grupo CONDUMEX: el aceite roto térmicamente y el roto con electrolitos.

Ambas muestras presentaron un gran contenido de agua presente en forma de emulsión aceite en agua y partículas de cobre suspendidas muy pequeñas ($\approx 0.45 \mu\text{m}$) o ultrafinos, que son abrasivas y difíciles de eliminar. La cantidad de estas partículas se incrementa al ir aumentando el tiempo de vida de la emulsión dentro del proceso, lo que favorece la inestabilidad de la emulsión con la separación parcial o total de las fases. También se evidenció la existencia de partículas de fierro provenientes del equipo y maquinaria empleado en el proceso, lo que perjudica la obtención de una alta pureza (99.9%) en los finos de cobre limpios para su posible reutilización.

La alternativa de rompimiento y "secado" del aceite, basada en la evaporación de la fase acuosa, presenta la desventaja de la existencia de electrolitos disueltos, puesto que su concentración se incrementa al eliminar el agua en forma de vapor y provocan un aumento en la temperatura de ebullición hasta llegar a la del aceite sin haber eliminado el agua en su totalidad, provocando una posible descomposición del aceite. Sin embargo, la alta elevación de temperatura, favoreció la sedimentación de ultrafinos provocado por la disminución de la viscosidad del aceite.

De ahí la conveniencia de emplear otros métodos físicos o químicos (centrifugación, adición de electrolitos, adición de un codisolvente o aplicación de corriente eléctrica) para disminuir su cantidad y evitar que pasen a formar parte de la fase oleosa en el momento de inversión de la emulsión.

No obstante el empleo de un rompimiento por adición del electrolitos, no favoreció la separación del *aceite mineral*, puesto que al realizar la saponificación del aceite residual se formó, por efecto salino, un jabón sólido difícil de disolver en el disolvente de extracción. Por lo que resultó más adecuada su separación con la muestra proveniente del rompimiento térmico, pues se obtuvo un jabón líquido muy fácil de manejar. La separación del aceite mineral es una de las etapas más importantes, debido a que los hidrocarburos presentan baja biodegradabilidad en comparación con los aceites vegetales y por el tipo de disolución que forman con el agua. Debido a ello, se tiene que tomar conciencia de la forma en como se desechan todos los residuos.

En resumen, para efectuar el tratamiento de purificación de los diferentes productos finales, primero fue necesario romper la emulsión residual por medio de la adición de electrolitos o calor, con el fin de promover la coalescencia de las partículas de aceite. El agua remanente se eliminó por destilación azeotrópica para evitar la alteración en la estructura de la fase oleosa. Los contaminantes insolubles como partículas en suspensión o ultrafinos se eliminaron por sedimentación a -170°C , filtración o centrifugación. Por medio de procesos de extracción, se separó el aceite mineral de la muestra saponificada previamente. Finalmente, para eliminar los ácidos grasos se acidificó con HCl el aceite saponificado libre de hidrocarburos.

Las propiedades lubricantes del aceite residual a diferentes concentraciones y libre de finos de cobres, se evaluaron empleando una técnica desarrollada en el laboratorio por la suscrita, y se encontró que eran menores comparadas con las de la emulsión sin degradar y sólo las conservaba a bajas cargas, por lo que únicamente se alcanzaron las condiciones de lubricación hidrodinámica. Esto se debió a que el aceite, tanto vegetal como mineral, había sido degradado principalmente por reacciones químicas de oxigenación y de rompimiento de dobles ligaduras durante el proceso de estirado de alambre de cobre.

La evaluación de los parámetros físicos y químicos y la separación de los diferentes productos del aceite residual, fueron útiles para encontrar las posibles opciones en que puede reutilizarse, resultando ser los más factibles: *jabón industrial desengrasante, pigmento y agente secante para pinturas vínicas y metálicas base disolvente, impermeabilizante, preservador de maderas y lubricantes a baja carga*, sin embargo para tomar la decisión final es necesario realizar una evaluación económica.

Con este tipo de trabajos se evita la contaminación del agua y el suelo, por lo que es importante tratar otros desechos industriales que contengan aceites e hidrocarburos de baja volatilidad.

ANEXOS

ANEXOS

ANEXOS

ANEXO A

ABSORCIONES EN EL INFRARROJO CARACTERÍSTICAS DE ALGUNOS GRUPOS FUNCIONALES

Grupo de Compuestos	Grupo de enlaces	Ámbito de absorción
Alcano	$\begin{array}{c} \\ -C-H \\ \end{array}$	2850-2970 (<i>f</i>) 1340-1480 (<i>f</i>)
Alcano	$\begin{array}{c} \quad \\ -C-C- \\ \quad \end{array}$	1100-1300 (<i>d</i>)
Alcano	$\begin{array}{c} \\ -C-D \\ \end{array}$	~2200 (<i>f</i>)
Alqueno	$\begin{array}{c} \\ =C-H \\ \end{array}$	3010-3095 (<i>m</i>) 675-995 (<i>f</i>)
Alqueno	$\begin{array}{c} \quad \\ C=C \\ \quad \end{array}$	1610-1680 (<i>v</i>)
Alquino	$\begin{array}{c} \equiv C-H \\ \end{array}$	3200-3300 (<i>f</i>)
Alquino	$-C \equiv C-$	2100-2260 (<i>v</i>)
Aromático	Ar-H	3010-3100 (<i>m</i>) 690-900 (<i>f</i>)
Anillo aromático	C=C	500-1600 (<i>v</i>)
Alcohol monomérico, fenol	-O-H	3590-3650 (<i>m</i>)
Alcohol con puente de hidrógeno, fenol	-O-H	3200-3600 (<i>m</i>)
Ácido carboxílico (monómero)	-O-H	3500-3650 (<i>m</i>)

Ácido carboxílico con puente de hidrógeno	-O-H	2500-3000 (v)
Amina, amida	-N-H	3300-3500 (m)
Amina, amida	$\begin{array}{c} \quad \\ -\text{C}-\text{N} \\ \quad \end{array}$	1180-1360 (f)
Nitrilo	-C≡N	2210-2280 (f)
Alcohol, éster, ácido carboxílico	$\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{O}- \\ \end{array}$	1050-1300 (f)
Aldehído, cetona, ácido carboxílico, éster	$\begin{array}{c} \\ -\text{C}=\text{O}- \\ \end{array}$	1690-1760 (f)
Compuesto nitró	-NO ₂	1500-1570 (f) 1300-1370 (f)

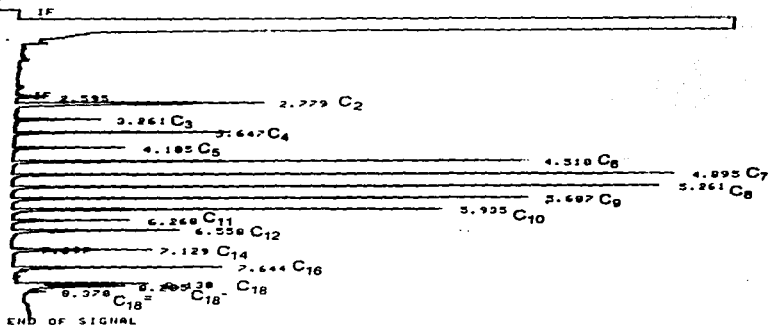
* Intensidad: f=fuerte, m=moderado, d=débil, v=variable

ANEXO B

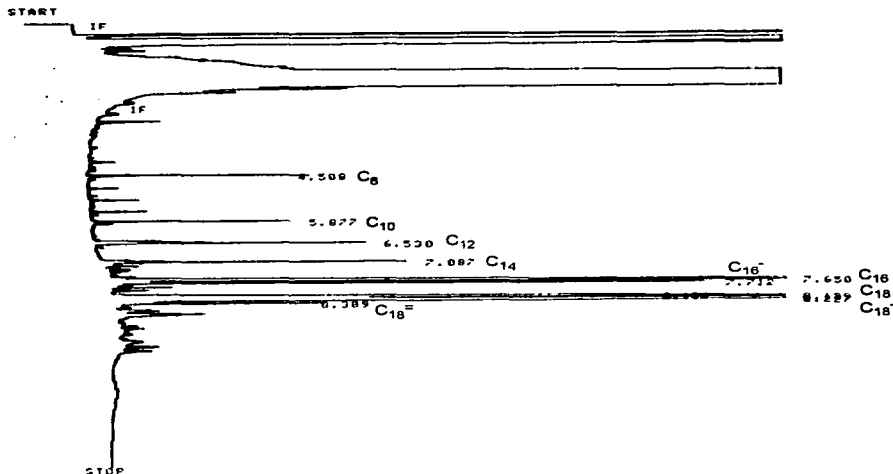
CROMATOGRAMAS

ESTÁNDARES DE ÁCIDOS GRASOS

START



	Ácido	Fórmula estructural	RT	% Área
C ₂	ácido acético	CH ₃ COOH	2.779	12.06822
C ₃	ácido propiónico	CH ₃ CH ₂ COOH	3.261	2.30766
C ₄	ácido butírico	CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	3.647	4.75117
C ₅	ácido valérico	CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH	4.105	2.28059
C ₆	ácido caproico	CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	4.510	8.82762
C ₇	ácido heptanoico	CH ₃ (CH ₂) ₅ COOH	4.895	10.69475
C ₈	ácido caprílico	CH ₃ (CH ₂) ₆ COOH	5.261	10.10604
C ₉	ácido nonanoico	CH ₃ (CH ₂) ₇ COOH	5.607	9.65784
C ₁₀	ácido cáprico	CH ₃ (CH ₂) ₈ COOH	5.935	9.31059
C ₁₁	ácido undecanoico	CH ₃ (CH ₂) ₉ COOH	6.260	2.74353
C ₁₂	ácido laúrico	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOH	6.558	5.91262
C ₁₄	ácido mirístico	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH	7.129	4.06110
C ₁₆	ácido palmítico	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	7.644	5.97614
C ₁₆	ácido palmítico	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	7.712	0.15530
C ₁₈	ácido esteárico	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	8.130	3.75886
C ₁₈	ácido oleico	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	8.205	5.72001
C ₁₈	ácido linoleico	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	8.370	0.74212

ACEITE RESIDUAL

	Ácido	Fórmula condensada	RT	% Área
C ₈	ácido caproico	CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	4.508	1.10885
C ₁₀	ácido cáprico	CH ₃ (CH ₂) ₈ COOH	5.877	1.05733
C ₁₂	ácido laúrico	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOH	6.530	1.76420
C ₁₄	ácido mirístico	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH	7.087	2.00381
C ₁₆	ácido palmítico	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	7.650	29.63202
C ₁₆	ácido palmítico	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	7.712	4.11314
C ₁₈	ácido esteárico	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	8.139	7.26086
C ₁₈	ácido oleico	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	8.227	46.20757
C ₁₈	ácido linoleico	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	8.309	1.45783

ESPECTROS INFRARROJO

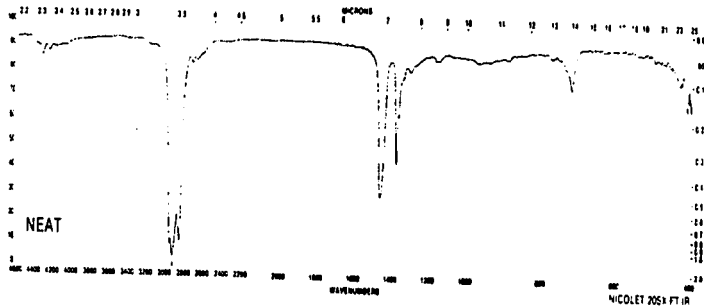
ANEXO C

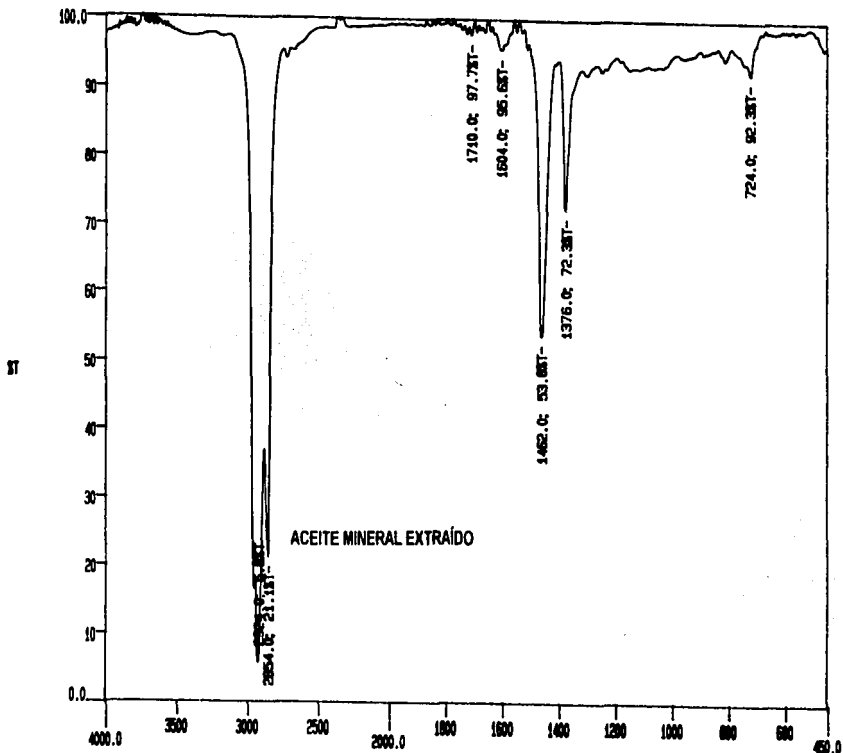
16140-3 CAS [8020-83-5]
ACEITE MINERAL

d 0.838
n_D 1.4673

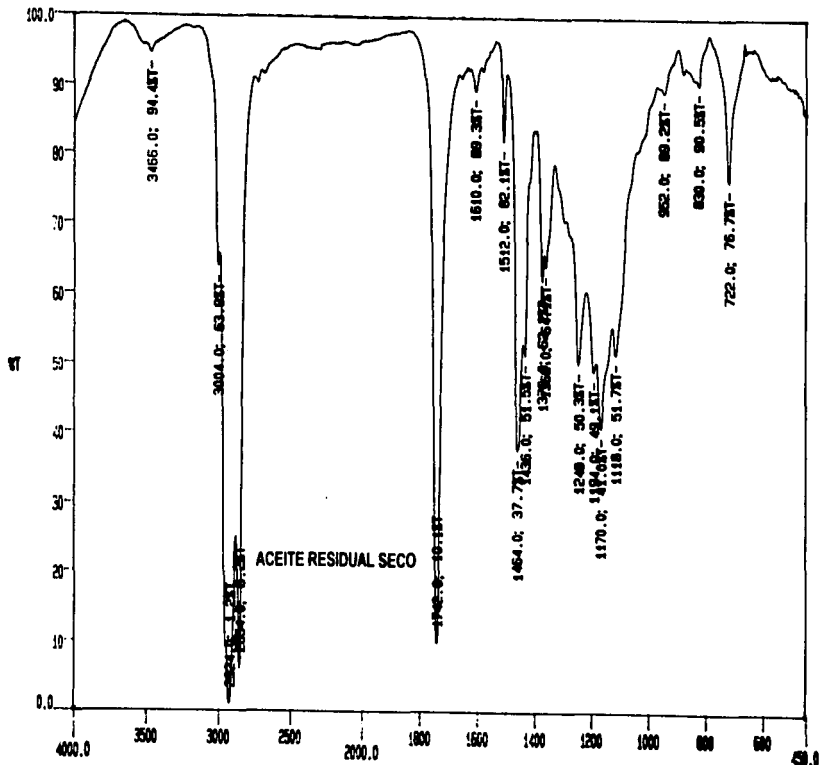
NMR IL 1,13D
Merck 10,7048

2923.9 721.5
1461.8
1377.2





OH-1



BIBLIOGRAFÍA

• Obras Generales Consultadas

- Adamson. *Physical Chemistry of Surfaces*. (3ª edición). Interscience Publishers Inc. Nueva York. 1976.
- Brown Theodore L. y Lemay H. Eugene. *Química. La Ciencia Central*. (3ª edición). Prentice-Hall Hispanoamericana, S.A. México. 1987. 893 pp.
- Burniel Martí F., *Química Analítica Cualitativa*, (13ª edición), Paraninfo, Madrid, 1989, 1050 pp.
- Castellan Gilbert W. *Fisicoquímica*. (2ª edición). Addison-Wesley Iberoamericana. Estados Unidos. 1987. 1057 pp.
- Glossop Keith. *Optimization of copper wiredrawing lubricant with a view to enhancing production efficiency*. *Wire Journal International*, Mayo 1990, p. 42-56.
- *Handbook of Chemistry and Physics*, Lide David R. Editor in Chief, 72ª edición, 1991-1992, CRC Press, inc., Estados Unidos.
- Holman Jack P. *Métodos Experimentales para Ingenieros*. (4ª edición y 2ª edición en español). McGraw-Hill. México. 1986. 551 pp.
- *Hombre, Ciencia y Tecnología*. Enciclopedia Británica de México. dir. por Carlos Gispert. México. Ed. Océano. 1988.
- McCabe Warren L. *Operaciones básicas de Ingeniería Química*. McGraw-Hill. España. 1991. 1112 pp.

- Osipow Lloyd I., *Surface Chemistry, Theory and Industrial Applications*. Litton Educational Pub. inc. Nueva York. 1972.
- Perry Robert H., *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, (6ª edición), McGraw-Hill, Nueva York, 1984.
- Rodríguez López Javier. *Recuperación de Finos de Cobre*. México. 1995. Tesis, UNAM, Facultad de Química.
- Stephen H. *Solubilities of Inorganic and Organic Compounds*. Vol. 1. Binary Systems. Part 2. Pergamon Press. Estados Unidos. 1979.

• Citas Bibliográficas

- 1) Adamson Arthur W. *Physical Chemistry of Surfaces*. (5ª edición). John Wiley & sons inc. Nueva York. 1990.
- 2) Aldan Gaytán Efrén, Misael Flores, Josefina Becerri y Rafael Espinosa. *Selección de disolventes de extracción para aceites lubricantes*. Tecnología, Ciencia y Educación. Suplemento de la revista del IMIQ. Vol. 1. Núm. 2. Mayo-Agosto 1986. pp. 21-30.
- 3) Alders. L., *Liquid-Liquid Extraction. Theory and laboratory practice*. Elsevier Publishing Company, Holanda, 1959, 203 pp.
- 4) *Análisis de grasas y aceites*. *Enciclopedia de la Química Industrial*. Tomo 6. (1ª edición en español), Ediciones Urmo S.A. España. 1979.
- 5) Austin George. *Manual de Procesos Químicos en la Industria*. (5ª edición, 1ª en español). McGraw-Hill. México. 1989. 962 pp.
- 6) Becher. *Emulsions Theory and Practice*. (2ª edición). American Chemical Society. Monograph Series. Reinhold Publishing Corporation. Nueva York. 1957.
- 7) Bennett H. *Concise Chemical and Technical Dictionary*. (3ª edición). Chemical Publishing Co. inc., Nueva York, 1974.

- 8) **Blaui Peter J.**, *ASM Handbook. Vol. 18. Friction, Lubrication and Wear Technology.* ASM International. The Materials Information Society, Estados Unidos. 1992. 942 pp.
- 9) **Brewster Ray Q.** *Curso de Química Orgánica Experimental.* Ed. Alhambra. España. 1978.
- 10) **Brown Tehodore L. y Lemay H. Eugene.** *Química. La Ciencia Central.* (3ª edición). Prentice-Hall Hispanoamericana, S.A. México. 1987, 893 pp.
- 11) **Castellan Gilbert W.** *Fisicoquímica.* (2ª edición). Addison-Wesley Iberoamericana. Estados Unidos. 1987. 1057 pp.
- 12) **Chatfield H.** *Los Barnices y sus constituyentes.* Reverté S.A. Barcelona. 1979. 506 pp.
- 13) **Corbitt Robert A.** *Standard Handbook of Environmental Engineering.* McGraw-Hill. Nueva York. 1990.
- 14) **Garfias Ayala Javier, Joaquín Barzola Rendon.** *Tensoactivos y su Aplicación en la Industria.* Sociedad Química de México. México. 1978. 254 pp.
- 15) **Glossop Keith.** *Optimization of copper wiredrawing lubricant with a view to enhancing production efficiency.* Wire Journal International. Mayo 1990, p. 42-56.
- 16) **Hawleys.** *Condensed Chemical Dictionary.* (12ª edición). Van Nostrand Reinhold Company. Nueva York. 1983.
- 17) **Hersey Dyer.** *Theory and Research in Lubrication.* John Wiley & sons inc., Estados Unidos. 1966.
- 18) **Hiemenz, P.C..** *Principles of Colloid and Surface Chemistry.* H. Dekker, inc. Nueva York. 1986.
- 19) **Hombre.** *Ciencia y Tecnología.* Enciclopedia Británica de México. dir. por Carlos Gispert. México. Ed. Océano. 1988.
- 20) **ICI American inc.** *El sistema HLB. Una guía que ahorra tiempo en la selección de emulsificantes.* México. 1980. 19 pp.

- 21) Kirk-Othmer. *Encyclopedia of Chemical Technology*. (3ª edición). Vol. 7. Copper Alloys to distillation. John Wiley & sons. Estados Unidos. 1979. p. 106-107.
- 22) Kirk-Othmer. *Encyclopedia of Chemical Technology*. (3ª edición), Vol. 8. Diuretics to emulsions. John Wiley & sons. Estados Unidos. 1979. p. 46
- 23) Kirk-Othmer. *Encyclopedia of Chemical Technology*. (4ª edición), Vol. 8. Deuterium and Tritium to estomers polyethers. John Wiley & sons. Estados Unidos. 1993. p. 432-445.
- 24) Kozo Shinoda, Stig Friberg. *Emulsiones and Solubilization*. John Wiley & sons inc. Nueva York, 1986. 174 pp.
- 25) Lissant, Kenneth. *Emulsion and Emulsion Technology*. Parte I. Vol. 6. Marcel Dekker. Nueva York. 1974.
- 26) Morrison R. y Boyd R. *Química Orgánica*. (2ª edición en español). Addison-Wesley Iberoamericana. México. 1987. 1375 pp.
- 27) Mortier R.M. *Chemistry and Technology of Lubricants*. VCH Publishers inc. Estados Unidos. 1992. 302 pp.
- 28) Myers Drew. *Surfaces, Interfaces and Colloids. Principles and Applications*. VCH Publishers inc. Nueva York. 1991. 433 pp.
- 29) Norma Oficial Mexicana NOM-CCA-018-ECOL/1993. *Límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a cuerpos receptores provenientes de la industria de laminación, extrusión y estiraje de cobre y sus aleaciones*. Diano Oficial. (2ª Sección). 18 de octubre 1993.
- 30) Parker Dean H. *Tecnología de los recubrimientos superficiales*. Enciclopedia de la Química Industrial. Tomo 7. Ediciones Urmo. España. 1978. 822 pp.
- 31) Rousseau, Ronald W. *Handbook of Separation Process Technology*. John Wiley & Sons. Nueva York. 1987. pp. 982-995.

- 32) *Standard Test Method for Flash and Fire Points by Cleveland Open Cup*. ASTM D 92-90.
- 33) *Standard Test Method for Saponification Value of Drying Oils, Fatty Acids, and Polymerized Fatty Acids*. ASTM D 1962-85.
- 34) *Standard Test Method for Unsaponifiable Matter in Drying Oils, Fatty Acids, and Polymerized Fatty Acids*. ASTM D 1965-87.
- 35) *Standard Test Methods for Sampling and Chemical Analysis of Soaps and Soap Products*. ASTM D 460-90.
- 36) *The Merck Index*. (9ª edición). Merck & Co. inc. Estados Unidos. 1976.
- 37) Tipei Nicolae. *Theory of Lubrication*. Stanford University Press. EUA. 1962. p. 12-14.
- 38) Treybal Robert, *Liquid Extraction*. McGraw-Hill, Nueva York, 1968, 729 pp.
- 39) Trujillo Palacios José Enrique, *Tiempo de Vida Media de Emulsiones Lubricantes*. México. 1994. 121 pp. Tesis, UNAM, Facultad de Química.
- 40) *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. (5ª edición). Vol. A16: *Magnetic Materials to Mutagenic Agents*. VCH Verlagsgesellschaft. Alemania. 1990.
- 41) Woodbridge R. *Principles of Paint Formulation*. Chapman and Hall inc.. Nueva York. 1991. 265 pp.
- 42) Zhu Shucai, Changzhu Yang, Yves Aurelle, Jean Paul Canselier y Jacques Cotteret. *Cutting Oils: Disposal Procedures and Search for Less-Polluting Formulations*.