



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

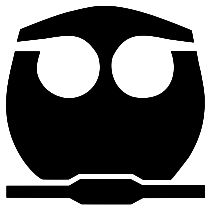
FACULTAD DE QUÍMICA

**REGENERACIÓN DE ACEITE LUBRICANTE
USADO**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO**

PRESENTA

José Carlos Velasco Calderón



**MÉXICO, CIUDAD DE MÉXICO
AÑO 2018**



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 Profesor: JESUS GRACIA FADRIQUE

VOCAL Profesor:JOSE FERNANDO BARRAGAN AROCHE

SECRETARIO Profesor:MILTON THADEU GARCIA MEDEIROS DE OLIVEIRA

1er SUPLENTE Profesor:CARLOS ALVAREZ MACIEL

2do SUPLENTE Profesor: JOSE LUIS LOPEZ CERVANTES

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA

Laboratorio de Superficies , Edificio F Laboratorio 331, Facultad de Química UNAM

ASESOR DEL TEMA:

JESUS GRACIA FADRIQUE

SUPERVISOR TÉCNICO:

ARTURO GARCIA FIGUEROA

SUSTENTANTE:

JOSÉ CARLOS VELASCO CALDERÓN

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la compañía ExxonMobil y al Institute of International Education IIE por el apoyo que recibí mediante el programa Becas ExxonMobil para la Investigación 2018. Agradezco al programa DGAPA-PAPIIT 113918 por el apoyo a este proyecto de investigación.

Índice

1. Introducción	13
2. Antecedentes	15
2.1. Aceite lubricante	15
2.2. Tipos de aceite lubricante	16
2.2.1. Aceite a base del petróleo	16
2.2.2. Aceite de base sintética	16
2.3. Clasificación de Aceites Lubricantes	17
2.3.1. Clasificación ISO	17
2.3.2. Clasificación SAE	18
2.3.3. Clasificación API	19
2.4. Formulación de aceites lubricantes para automóviles	21
2.4.1. Aditivos en el aceite lubricante	22
2.4.2. Dispersantes	22
2.4.3. Detergentes	23
2.4.4. Antioxidantes	23
2.4.5. Agentes Antidesgaste	24
2.4.6. Modificadores de viscosidad	25
2.5. Principales contaminantes del aceite lubricante	26
2.6. Viscosidad	28
2.6.1. Viscosidad como propiedad de desempeño	28
2.6.2. Viscosidad dinámica	28
2.6.3. Viscosidad cinemática	29
2.6.4. Dependencia de la viscosidad con la temperatura	30
2.6.5. Dependencia de la viscosidad con la presión	30
2.6.6. Dependencia de la viscosidad con la velocidad de corte	30
2.6.7. Dependencia de la viscosidad con la presencia de partículas sólidas en el lubricante	32
2.6.8. Efecto del agua en la viscosidad del lubricante	33
2.7. Termodinámica	35
2.7.1. Conceptos básicos de la termodinámica	35
2.7.2. La primera ley de la termodinámica	36
2.7.3. La segunda ley de la termodinámica	37
2.7.4. La tercera ley de la termodinámica	39

2.7.5.	Adición del potencial químico a la ecuación fundamental de la termodinámica	40
2.7.6.	Equilibrio en sistemas cerrados heterogéneos.	40
2.7.7.	Cálculo del potencial químico bajo condiciones de gas ideal	41
2.7.8.	Fugacidad	42
2.7.9.	Actividad	43
2.7.10.	Criterios de segregación de fases de sistemas líquidos	44
2.7.11.	Propiedades de exceso	45
2.7.12.	Teoría de solución regular y deducción del parámetro de solubilidad	46
2.8.	Fuerzas intermoleculares	49
2.8.1.	Clasificación de fuerzas intermoleculares	49
2.8.2.	Interacciones polares	49
2.8.3.	Interacciones no polares	50
2.8.4.	Clasificación de fuerzas intermoleculares	50
2.8.5.	Interacciones polares	51
2.8.6.	Interacciones no polares	51
2.8.7.	Interacciones intramoleculares	52
2.9.	Equilibrio líquido-vapor	54
2.9.1.	Volatilidad relativa	55
2.9.2.	Sistemas multicomponentes	56
2.9.3.	Destilación	57
2.9.4.	Destilación a presión reducida	58
2.10.	Diagramas ternarios	59
2.10.1.	Trayectorias en diagramas ternarios	59
2.11.	Equilibrio líquido-líquido	62
2.11.1.	Extracción Líquido-Líquido	62
2.11.2.	Efecto de la temperatura	63
2.11.3.	Sistemas ternarios , un par de disolventes parcialmente soluble.	65
2.11.4.	Sistemas ternarios , dos pares de disolventes parcialmente soluble.	66
2.11.5.	Criterios para la elección de los disolventes.	67
2.11.6.	Selectividad	67
2.11.7.	Recuperación	68
2.11.8.	Densidad	68
2.11.9.	Tensión interfacial	68
2.11.10.	Reactividad	68
2.11.11.	Propiedades de almacenamiento y seguridad	69

2.11.12.Extracciones de una sola etapa	69
3. Metodologías	73
3.1. Análisis de miscibilidad entre disolventes y aceite lubricante	73
3.2. Deshidratación del aceite lubricante usado	73
3.3. Medición de tensión superficial del destilado	75
3.4. Medición de índice de refracción del destilado	76
3.5. Elaboración de diagramas ternarios	76
3.6. Centrifugación	77
3.7. Destilación para separación de disolventes del aceite regenerado	78
3.8. Determinación de densidad	79
3.9. Determinación de viscosidad	80
3.10. Determinación del punto flash	82
4. Resultados	85
4.1. Parámetro de solubilidad	85
4.2. Miscibilidad entre disolventes y aceite lubricante usado	88
4.3. Espectroscopía de infrarrojo de aceite lubricante de motor nuevo y usado	90
4.4. Destilación del aceite lubricante usado	94
4.4.1. Destilación a presión atmosférica y a presión de vacío	94
4.4.2. Caracterización del destilado	97
4.5. Diagramas ternarios	99
4.5.1. Diagramas ternarios metanol-tolueno-aceite lubricante usado.	100
4.5.2. Diagramas ternarios MIBK-tolueno-aceite lubricante usado.	103
4.6. Centrifugación	106
4.6.1. Diagrama ternario metanol-tolueno-aceite lubricante usado.	106
4.6.2. Diagrama ternario MIBK-tolueno-aceite lubricante usado.	108
4.7. Destilación para retirar disolventes del aceite lubricante	110
4.7.1. Sistema binario MIBK-aceite lubricante usado.	110
4.7.2. Sistema ternario MIBK-tolueno-aceite lubricante usado.	111
4.8. Viscosidad	112
4.8.1. Viscosidad cinemática	112
4.8.2. Viscosidad dinámica	113
4.9. Densidad	116
4.10. Punto flash	117

5. Conclusiones	118
6. Anexos	120
6.1. Pruebas de solubilidad aceite lubricante-disolventes	120
6.2. Constantes de las ecuaciones lineales del cálculo de parámetro de solubilidad para los disolventes	124
6.3. Elaboración de diagramas ternarios	125
6.3.1. Aceite lubricante Deshidratado-Tolueno-MetOH	125
6.3.2. Aceite Lubricante Hidratado-Tolueno-MetOH	128
6.3.3. Aceite Lubricante Deshidratado-Tolueno-MIBK	131
6.3.4. Aceite Lubricante Hidratado-Tolueno-MIBK	134
6.4. Perfil de temperaturas para pruebas de punto flash	137
6.5. Análisis de costos de los dos procesos de regeneración con uso de disolventes . . .	138

Índice de figuras

1.	Gráfica de concentración de productos de combustión respecto a la relación de oxígeno en el sistema $\lambda = \frac{O_2^{real}}{O_2^{estequiometrico}}$. Imagen basada de [6].	27
2.	Sección transversal dentro del motor, representación del árbol de levas, válvulas de inyección y escape en la parte superior de la cámara de combustión. Imagen basada de [7].	27
3.	Representación gráfica del modelo de viscosidad dinámica. Imagen basada de [33] .	29
4.	Gráfica comparativa de perfiles de viscosidad de fluidos Newtonianos y de fluidos no Newtonianos de tipo Pseudoplásticos. Imagen basada de [33]	31
5.	Gráfica representativa del comportamiento de un fluido de tipo tixotrópico. Imagen basada de [33]	32
6.	Gráficas de viscosidades de emulsiones W/O dependiente de la velocidad de corte a 30°C. velocidades de corte (5,10,15,40 s ⁻¹). Datos extraídos de [31]	34
7.	Diagrama T-x energía de Gibbs molar de una mezcla a presión constante: T1 miscibilidad parcial, T2 miscibilidad total. Imagen basada de [20].	44
8.	Ciclo termodinámico para formar una mezcla líquida de los líquidos puros a temperatura constante. Imagen basada de [20]	47
9.	Gráfico de diferencias de electronegatividad.	53
10.	Equilibrio binario líquido-vapor. Imagen basada de [34]	54
11.	Equilibrio líquido-vapor a presión constante. Imagen basada de [34]	55
12.	Constitución en el diagrama ternario. Imagen basada de [19].	59
13.	Diversas trayectorias en el diagrama ternario. Imagen basada de [19].	61
14.	Efecto de la temperatura en un sistema ternario. Imagen basada de [35]	64
15.	Efecto de la temperatura en el equilibrio de un sistema ternario. Imagen basada de [35]	65
16.	Diagrama ternario con dos sistemas binarios parcialmente miscibles. Imagen basada de [34].	66
17.	Diagrama ternario con un sistema binario parcialmente miscible. Imagen basada de [34].	66
18.	Diagrama de bloques de una extracción de una sola etapa.	69
19.	Extracción de una sola etapa. Imagen basada de [34].	70
20.	Coordenadas de una extracción de una etapa. Imagen basada de [34]	71

21.	Sistema de destilación. A Sistema de destilación por vacío con el sistema aislado con fibra de vidrio, B Sistema de destilación sin ser aislado térmicamente. C Vista lateral de la columna del equipo de destilación, se observa cómo se instalaron los termopares para el interior del sistema para medir temperatura de destilado y fondos.	75
22.	Imagen de la centrifuga de cuatro celdas operada a 400 rpm utilizada en el proyecto.	78
23.	Imagen del densímetro de tubo oscilante ANTON PAAR utilizado en el proyecto.	80
24.	Imagen del sistema para determinación de viscosidad, viscosímetro gravitacional Cannon-Fenske 300 con control de temperatura integrado.	81
25.	Imagen de viscosímetro Cannon-Fenske 300, señalando marca inicial y final para medir el tiempo que tarda en fluir de una marca a otra.	82
26.	Imagen del equipo Cleveland Open Cup utilizado en la determinación de punto flash.	83
27.	Resultados de valores de parámetro de solubilidad de Hildebrand en un intervalo de temperatura de 298 a 378 K para diferentes disolventes.	86
28.	Escala de grado de miscibilidad de diferentes disolventes con el aceite lubricante usado con relación al parámetro de solubilidad de Hildebrand a 20 °C.	88
29.	Resultados de espectrometría de infrarrojo de aceite lubricante nuevo y usado. . .	91
30.	Perfiles de temperatura en el fondo del sistema de destilación, en el destilado y en la parte externa superior del sistema para las destilaciones a presión atmosférica y a presión de vacío.	94
31.	Gráfica presión contra tiempo. Ciclos de presión de operación en un intervalo de 25 a 115 mmHg para la destilación por vacío.	95
32.	Resultado de porcentaje de destilación a presión atmosférica y a presión de vacío.	96
33.	Densidad, tensión superficial e índice de refracción del destilado a 25°C.	98
34.	Esquema de las variaciones entre los diferentes diagramas ternarios de fases elaborados	99
35.	Clasificación de regiones de diagrama ternario Metanol-Tolueno-Aceite lubricante deshidratado.El subíndice $_$ indica que una de las fases reportadas es precipitado.	101
36.	Clasificación de regiones de diagrama ternario Metanol-Tolueno-Aceite lubricante hidratado.El subíndice $_$ indica que una de las fases reportadas es precipitado. . .	102
37.	Clasificación de regiones de diagrama ternario MIBK-Tolueno-Aceite lubricante deshidratado.El subíndice $_$ indica que una de las fases reportadas es precipitado. . .	104
38.	Clasificación de regiones de diagrama ternario MIBK-Tolueno-Aceite lubricante hidratado.El subíndice $_$ indica que una de las fases reportadas es precipitado. . . .	105
39.	Diagrama ternario del sistema metanol-tolueno-aceite lubricante usado hidratado, con los sistemas sometidos a centrifugación.El subíndice $_$ indica que una de las fases reportadas es precipitado.	107

40.	Diagrama ternario del sistema MIBK-tolueno-aceite lubricante usado hidratado, con los sistemas fueron sometidos a centrifugación.El subíndice _ indica que una de las fases reportadas es precipitado.	108
41.	Diagrama de bloques para las etapas de centrifugación y destilación correspondiente al sistema binario MIBK-Aceite lubricante usado.	110
42.	Diagrama de bloques para las etapas de centrifugación y destilación correspondiente al sistema ternario tolueno-MIBK-Aceite lubricante usado.	111
43.	Logaritmo natural de los valores de viscosidad cinemática respecto a la temperatura para los aceites lubricantes regenerados, nuevo y usado	112
44.	Logaritmo natural de los valores de viscosidad dinámica respecto a la temperatura para los aceites lubricantes regenerados, nuevo y usado	114
45.	Gráfica de los resultados de la prueba de densidad para los aceites lubricantes regenerados, nuevo y usado	116
46.	Gráfica de los resultados de la prueba de punto flash para los aceites lubricantes regenerados, nuevo y usado	117
47.	Mezcla aceite lubricante nuevo y usado con disolventes al 50 % masa para analisis de miscibilidad respecto al tiempo.	120
48.	Mezcla aceite lubricante nuevo y usado con disolventes al 50 % masa para analisis de miscibilidad respecto al tiempo.	121
49.	Mezcla aceite lubricante nuevo y usado con disolventes al 50 % masa para analisis de miscibilidad respecto al tiempo.	122
50.	Mezcla aceite lubricante nuevo y usado con disolventes al 50 % masa para analisis de miscibilidad respecto al tiempo.	123
51.	Tubos de sistema Metanol-Tolueno-Aceite lubricante deshidratado	125
52.	Tubos de sistema Metanol-Tolueno-Aceite lubricante hidratado	128
53.	Tubos de sistema MIBK-Tolueno-Aceite lubricante deshidratado	131
54.	Tubos de sistema MIBK-Tolueno-Aceite lubricante hidratado	134
55.	Perfil de temperaturas para pruebas de punto flash según la norma ASTM D92.02	137
56.	A. Flama de aceite lubricante usado. B Flama de aceite lubricante nuevo.	137
57.	Análisis de costos de ambos procesos de regeneración de 1 L aceite lubricante usado mediante disolventes. Costo total de proceso desglosado costos de disolventes empleados, gasto eléctrico de la centrífuga, reóstato y parilla eléctrica.	138

Índice de tablas

1.	ISO 6743-99 Clasificación de lubricantes, aceites industriales y productos relacionados. Datos extraídos de [17]	17
2.	SAE grado de viscosidad para aceite de motor. Datos extraídos de [17]	19
3.	API clasificación de aceite lubricante para motores de gasolina y diesel. Datos extraídos de [17]	20
4.	Composición de un lubricante para motor típico. Datos extraídos de [33]	21
5.	Composición típica de un paquete de aditivos en el aceite lubricante. Datos extraídos de [17]	22
6.	Etapas del ciclo de Carnot	37
7.	Q es la carga eléctrica, μ momento dipolar, α polarizabilidad eléctrica, r distancia entre moléculas, k constante de Boltzmann, h constante de Plank, v ionización, ϵ_0 permitividad eléctrica en el vacío. Datos extraídos de [10]	52
8.	Parámetros de viscosímetro tipo Cannon-Fenske Routine 300	81
9.	Análisis de valores de número de onda para la determinación de grupos funcionales en el aceite lubricante nuevo y usado	92
10.	Fracciones para los componentes de los puntos experimentales sometidos a centrifugación.	107
11.	Porcentaje masa de remoción de lodos. $\%R_{lodos}$	109
12.	Valores de la viscosidad cinemática ν en cSt para los aceites lubricantes regenerados, nuevo y usado	113
13.	Valores de la viscosidad dinámica η en cPs para los aceites lubricantes regenerados, nuevo y usado	115
14.	Constantes de ecuaciones lineales de parámetro de solubilidad en función de la temperatura. C es la pendiente, D ordenada al origen y R^2 es el coeficiente de determinación.	124
15.	Puntos experimentales del diagrama ternario MetOH-Tolueno-Aceite lubricante usado deshidratado. Fracción masa de sistemas de 2 gramos.	126
16.	Puntos experimentales del diagrama ternario MetOH-Tolueno-Aceite lubricante usado hidratado. Fracción masa de sistemas de 2 gramos.	129
17.	Puntos experimentales del diagrama ternario MIBK-Tolueno-Aceite lubricante usado Deshidratado. Fracción masa de sistemas de 2 gramos.	132
18.	Puntos experimentales del diagrama ternario MIBK-Tolueno-Aceite lubricante usado hidratado. Fracción masa de sistemas de 2 gramos.	135

19.	Cálculo de Potencia eléctrica de los equipos utilizados. $P_W = (A)(V)$	138
20.	Precio MXN de disolventes en presentación de 1 L. Precio de 1 KWh consumo intermedio de acuerdo a CFE.	138

1. Introducción

El objetivo de diseñar metodologías para regenerar las propiedades del aceite lubricante de motor para su posterior reutilización es disminuir el impacto ambiental negativo que este tiene como desecho. Cuando el aceite lubricante es desechado en el suelo, provoca infertilidad en el área por dos razones principales: el contenido de hidrocarburo que tiene y otros agentes que contaminan el suelo causando que se vuelva inerte y la vegetación en el área muera y debido a que el aceite ocasiona la formación de una película que impide el ingreso de oxígeno volviéndolo infértil.

Existen casos en que el aceite lubricante se utiliza como combustible o se mezcla con combustible sin un tratamiento previo, esto genera la producción de gases tóxicos debido a la presencia de compuestos de plomo cloro y azufre. La forma más común de deshacerse de este desecho es vertiéndolos en ríos o de manera indirecta mediante el alcantarillado. El aceite es capaz de formar una película impermeable evitando el ingreso del oxígeno causando la muerte de seres vivos que habiten dicho medio. El agua se contamina ya que el mismo aceite contiene compuestos solubles en agua causando la muerte de flora y fauna de ríos u otros medios durante el tiempo.

Durante la vida útil del aceite lubricante de motor, entra en contacto con productos de la combustión. Estos productos son agua, ceniza causada por una combustión incompleta debido a falta de aire o una mezcla de reactivos deficiente, NO_x a consecuencia de la disociación y posterior oxidación del N_2 presente en el aire de entrada y SO_x como consecuencia del contenido de azufre en el combustible y partículas metálicas por el desgaste de las superficies metálicas del motor. La mezcla de estos componentes en el aceite lubricante genera lodos los cuáles alteran las propiedades del aceite lubricante como viscosidad, densidad entre otros dañando su capacidad de lubricación. El objetivo de este proyecto fue desarrollar una metodología para la remoción de los lodos y así recuperar las propiedades del aceite lubricante de motor para su futura reutilización. Se tuvo un control sobre el conocimiento del aceite lubricante que se degradó y se trató con el fin de poder obtener el aceite lubricante nuevo y hacer los estudios de propiedades pertinentes para su comparación y conocimiento del grado de degradación que sufrió. Este fue un aceite de tipo sintético Castrol Edge.

Mediante la construcción de diagramas ternarios se determinaron regiones que promovieran la precipitación de lodos utilizando una mezcla de disolventes con el aceite lubricante llevando el sistema a equilibrio entre las fases mediante centrifugación. De acuerdo a la teoría de solución regular de Scatchard-Hildebrand, se utilizó el valor de parámetro de solubilidad calculado para una serie de disolventes y así elegir los pares binarios que se mezclarían con el aceite lubricante. Se construyeron diagramas ternarios de fases para clasificar regiones de acuerdo con el número de fases formadas, así como las características visuales de las fases, con el objetivo de identificar

zonas dentro del diagrama que presentaran formación de sólidos. Se identificaron puntos dentro de esas regiones de precipitación de sólidos para someter a centrifugación y calculando la cantidad de lodos formados determinar las concentraciones óptimas de los disolventes y lubricante en la mezcla para una mayor remoción de lodos. Posteriormente se separaron los lodos de la mezcla líquida por medio de decantación y finalmente se separaron los disolventes del aceite mediante una destilación. Al aceite regenerado se le determinaron propiedades de punto flash, densidad de 20 a 40 °C y viscosidad de 30 a 70 °C con el fin de evaluar los resultados de la metodología y el grado de regeneración que el aceite lubricante obtuvo. De igual manera se determinaron las mismas propiedades para el aceite lubricante nuevo y usado con el fin de comparar los valores con el aceite regenerado. Se llevaron a cabo metodologías como la centrifugación del lubricante usado sin adición de disolventes y aceite lubricante usado sometido a destilación para obtener conclusiones sobre la efectividad de la adición de disolventes al proceso de regeneración del lubricante [30] [5].

2. Antecedentes

2.1. Aceite lubricante

Los lubricantes son formulaciones de una base de fluidos ricos en hidrocarburos y aditivos químicos. Como función principal es la de lubricación, la cual consiste en generar una capa fluida para separar superficies móviles como engranes o pistones. Otras funciones que tienen los aceites lubricantes en los motores de automóviles son:

- **Reducción de desgaste.** Es una necesidad primaria para mantener el motor en buenas condiciones de operación para trabajar de manera más eficiente aumentando su vida útil.
- **Enfriamiento.** El lubricante es un agente de transferencia de calor entre algunas partes de la máquina calentados debido a la combustión y el sistema de disipación de calor.
- **Anticorrosivo.** Debido a la propia degradación del aceite o por consecuencia de contaminantes por la combustión dentro de la máquina el aceite puede volverse ácido y corroer metales causando la oxidación de componentes metálicos.
- **Detergente.** El aceite debe prevenir la formación de sólidos en las partes mecánicas por su propia degradación por contaminantes de la combustión. Los depósitos usualmente se clasifican como: sólidos de carbón, barniz o lodos, éstos pueden interferir en la correcta operación del motor. En casos extremos los pistones pueden atascarse.
- **Humectación** Los lubricantes deben mantenerse en contacto con las superficies sólidas del motor, esta propiedad es resultado de las interacciones intermoleculares cuando dos fases entran en contacto. El grado de humectación es determinado por un balance de fuerzas adhesivas y cohesivas. Para esta aplicación, el caso ideal es que el ángulo de contacto entre el aceite lubricante y la superficie metálica tienda a cero, esto significa en humectación completa.

A parte de cumplir con estas características dentro de su desempeño en el motor, los aceites lubricantes deben mitigar las siguientes características dentro de sus propiedades:

- **Evitar tener muy baja o alta viscosidad.** Si el aceite tiene baja viscosidad entonces el lubricante permitiría el contacto metal con metal y el motor sufriría un desgaste o, por el contrario, al presentar una alta viscosidad puede causar graves dificultades en el encendido de la máquina.

- **Tener muy bajo índice de viscosidad.** Esto significa que el aceite no debe ser muy delgado cuando se encuentre sometido a altas temperaturas o que la película que forme sea muy gruesa en condiciones térmicas bajas.

Muchas propiedades de los lubricantes son mejoradas o creadas por la adición de aditivos químicos a la base del fluido. Algunos de estos aditivos son por ejemplo mitigadores de la oxidación y degradación dentro del motor. La adición de antioxidantes resistentes a presiones extremas, del mismo modo, aditivos con propiedades anti-desgaste son necesarias para la lubricación del engranaje [17].

2.2. Tipos de aceite lubricante

2.2.1. Aceite a base del petróleo

La base de la mayoría de los aceites lubricantes provienen de la refinación del petróleo, la principal razón para su predominancia es el precio y la viabilidad referida a la cantidad de materia prima con la que se cuenta para su producción. El petróleo crudo es una mezcla compleja de sustancias orgánicas desde gases como el metano hasta moléculas pesadas como asfáltenos. Dependiendo la fracción del petróleo destilada serán las propiedades de lubricante creado para un uso en específico. Los tipos de hidrocarburos característicos en la base del aceite lubricante son alcanos alicíclicos y aromáticos que pueden tener pesos moleculares parecidos, pero propiedades físicas y químicas marcadamente diferentes. Estas características son importantes ya que las propiedades físicas de los componentes afectan a la viscosidad del aceite y, por otro lado, las propiedades químicas se ven reflejada, por ejemplo, en la oxidación y la degradación que el aceite pueda llegar a presentar durante su uso [17] [18].

2.2.2. Aceite de base sintética

Los lubricantes sintéticos comenzaron a ser fabricados por medio de una polimerización catalítica de olefinas. La mayoría de los aceites sintéticos tiene una composición a base de polialfaolefinas, aromáticos alquilados, poli butenos, di ésteres alifáticos, poliésteres, polialquileno glicoles y ésteres fosfatados. Las ventajas que presentan estos aceites sobre los aceites de tipo mineral provenientes del petróleo son que tienen un rendimiento mejor en viscosidad en un intervalo mayor de temperatura, un valor menor en temperatura de punto de escurrimiento, buena estabilidad térmica y algunos de ellos se usan para emulsificar sales de sodio, calcio y magnesio [17] [18].

2.3. Clasificación de Aceites Lubricantes

2.3.1. Clasificación ISO

Tabla 1: ISO 6743-99 Clasificación de lubricantes, aceites industriales y productos relacionados.
 Datos extraídos de [17]

Sección de ISO 6743-99	Código de la familia	Título de la familia
ISO6743-0:1981	-	General
ISO6743-1:2002	A	Sistemas de pérdida total
ISO6743-2:1981	F	Rodamientos de husillo, rodamientos y embragues asociados
ISO6743-3:2003	D	Compresores
ISO6743-4:1999	H	Sistemas hidráulicos
ISO6743-5:2006	T	Turbinas
ISO6743-6:1990	C	Engranajes
ISO6743-7:1986	M	Metalworking
ISO6743-8:1987	R	Protección temporal contra la corrosión
ISO6743-9:2003	X	Grasas
ISO6743-10:1989	Y	Miscelanea
ISO6743-11:1990	P	Herramientas neumáticas
ISO6743-12:1989	Q	Fluidos de transferencia de calor
ISO6743-13:2002	G	Guías deslizantes
ISO6743-14:1994	U	Tratamiento de calor
ISO6743-15:2007	E	Aceite para máquinas de combustión interna
	B	Liberación de molde
	Z	Cilindros de máquinas de vapor
IEC 61039	N	Aceites aislantes
ISO 6743-99:200		General

De acuerdo con la clasificación mostrada en la tabla 1, el tipo de aceite que se utilizó en este proyecto es el código E correspondiente al aceite lubricante para máquinas de combustión interna. Existen dos principales criterios de clasificación de aceite lubricante para motor, la clasificación SAE siglas correspondientes a Society of Automotive Engineers, se basa en la propiedad de vis-

cosidad a diferentes temperaturas y la clasificación API son siglas de la American Petroleum Institute referida al uso del lubricante de acuerdo a las características de los motores conforme fueron creados a lo largo del tiempo [17].

2.3.2. Clasificación SAE

La viscosidad cinemática medida a 100 ° C define los grados SAE de 20 a 60 para niveles crecientes de viscosidad. La viscosidad dinámica a bajas temperaturas define los grados SAE W, como letra inicial de "Winter" que quiere decir invierno, de 0 W a 25 W sobre la base de los niveles de viscosidad medidos a temperaturas de -35 ° a -5 ° C. La temperatura representa la temperatura más baja posible a la que se puede arrancar el motor cuando se lubrica con un aceite del grado SAE correspondiente. Por ejemplo, un aceite de 15 W permite arrancar el motor a una temperatura de hasta -20 ° de acuerdo con la tabla 2. La temperatura mínima de bombeo es la temperatura a la que el aceite, además de permitir el arranque, puede fluir libremente y lubricar las partes críticas del motor. En este sistema se usan dos tipos de clasificación, aquellos que contienen la letra W y aquellos que no. Los grados con la letra W están diseñados para usar a temperaturas más bajas y se basan en una viscosidad máxima a baja temperatura y una temperatura límite de bombeo, así como una viscosidad mínima a 100 ° C. Esto proporciona una medida de la capacidad de un aceite para fluir a la entrada de la bomba de aceite del motor y proporcionar la presión de aceite del motor adecuada durante las etapas iniciales de la operación. Los aceites sin la letra W, destinados a ser utilizados a temperaturas más altas, se basan únicamente en la viscosidad a 100 ° C. El aceite de múltiples grados es aquel cuya viscosidad a baja temperatura satisface los requisitos de uno de los grados W y cuya viscosidad a 100 ° C se encuentra dentro del rango estipulado [17]. Las clasificaciones completas se muestran en la tabla 2.

Tabla 2: SAE grado de viscosidad para aceite de motor. Datos extraídos de [17]

SAE Grados de Viscosidad	Temperatura baja °C viscosidad de arranque cSt	Velocidad baja de corte Viscosidad cinemática Min. cSt a 100 °C
0W	6200 a -35	3.8
5W	6600 a -30	3.8
10W	7000 a -25	4.1
15W	7000 a -20	5.6
20W	9500 a -15	5.6
25W	13000 a -10	9.3
8		4.1
12		5.0
16		6.1
20		6.9
30		9.3
40		12.5
40		12.5
50		16.3
60		21.9

2.3.3. Clasificación API

En 1970, junto con SAE y ASTM, establecieron el sistema de clasificación de American Petroleum Institute API para definir el nivel de rendimiento de un aceite dado, no relacionado en general, con la viscosidad del aceite. Los requisitos API **S** para Spark Ignition (gasolina) y **C** para Compression Ignition (Diesel) se pueden describir brevemente de la siguiente manera. Para motores de gasolina automotrices, la última categoría de servicio de aceite de motor incluye las propiedades de rendimiento de cada categoría anterior. Si el manual del propietario de un automóvil requiere aceite API SJ o SL, el aceite API SM brindará protección total. Para los motores Diesel, la última categoría generalmente, pero no siempre, incluye las propiedades de rendimiento de una categoría anterior [17]. Las diferentes clasificaciones se presentan en la tabla 3.

Tabla 3: API clasificación de aceite lubricante para motores de gasolina y diesel. Datos extraídos de [17]

Aceites actuales para motor de gasolina		
Clasificación	Tipo	Descripción
SN	Actual	Introducido en 2010 diseñado para mejorar desempeño a altas temperaturas, protección a los pistones y riguroso control de lodos
SM	Actual	Para todo tipo de máquinas de automóviles en uso. Introducido en 2004, aceites tipo SM son diseñados para aumentar la resistencia a la oxidación, mejor recubrimiento y mejora la protección de depósitos, mejor desempeño a bajas y altas temperaturas sobre la vida del aceite.
SL	Actual	Introducidos en 2004 y máquinas de automóviles anteriores.
SJ	Actual	Introducidos en 2001 y máquinas de automóviles anteriores.
Aceites actuales para motor de diesel		
CJ-4	Actual	Se proporciona una protección óptima para controlar el envenenamiento del catalizador, bloqueo de filtro de partículas, desgaste del motor, depósitos en el pistón, estabilidad a baja y alta temperatura, propiedades de manejo del hollín, espesamiento oxidativo, formación de espuma y pérdida de viscosidad debido al corte.
CI-4	Actual	Los aceites CI-4 están formulados para mantener la durabilidad del motor donde se usa la recirculación de gases de escape, combustibles que varían en contenido de azufre hasta 0.5 % en peso.
CH-4	Actual	Introducido en 1998. Para motores de cuatro tiempos de alta velocidad diseñados para cumplir con las normas de emisión de gases de escape de 1998. Los aceites CH-4 se combinan específicamente para su uso con combustibles a diesel que varían en contenido de azufre de hasta 0.5 % en peso

2.4. Formulación de aceites lubricantes para automóviles

Los motores de combustión interna pueden ser divididos en dos grandes grupos, motores de gasolina y diesel. Actualmente la mayoría de los autos ligeros trabajan con motor de gasolina, sin embargo, los motores Diesel han tenido recientemente un gran incremento principalmente en Europa. A pesar de que existen similitudes en la forma de operar de estos motores existen significativas diferencias entre ellos como son: el tipo de ignición, la temperatura de combustión y los productos resultantes de la combustión que componen los gases de salida del motor. Uno de los productos de la combustión que marca significativamente los requisitos de lubricación entre estos dos tipos de máquinas es la mayor formación de la ceniza u hollín y la protección contra la formación de lodos debido que las máquinas a diesel requieren protección contra los depósitos a alta temperatura en los pistones y la dispersión de las partículas sólidas generadas por el proceso de combustión del diesel.

Existen aceites multigrados que presentan una base de aceite, mineral o sintética, aunque en algunos casos es una mezcla de ambas. Contienen también una base de aditivos como dispersantes, detergentes, antioxidantes, agentes anti-desgaste, antiespumantes etc. Un componente importante en el lubricante son los modificadores de viscosidad adicionando polímeros para reducir el cambio de viscosidad respecto a la temperatura. La concentración de estos componentes tiene una relación con la aplicación del producto, el grado de viscosidad y el desempeño esperado [25]. La composición de una formulación de aceite lubricante de acuerdo a dos regiones geográficas distintas se reportan en la tabla 4 .

Tabla 4: Composición de un lubricante para motor típico. Datos extraídos de [33]

	Lubricante europeo para motor de gasolina y diesel	Lubricante en Norteamérica para motor de gasolina
Componente	Contenido % masa	Contenido % masa
Base de aceite	78	85
Paquete de aditivos	12	8
Modificadores de viscosidad	10	7

2.4.1. Aditivos en el aceite lubricante

Tabla 5: Composición típica de un paquete de aditivos en el aceite lubricante. Datos extraídos de [17]

Componente	Función	Europa motores	EUA motores
		diesel y gasolina % masa	gasolina % masa
Dispersantes y detergentes	Manejo de hollín y lodo	60	48
	Limpieza del pistón, inhibición de la corrosión y control del ácido	25	28
ZDDP	antidesgaste, control de desgaste,	10	14
antioxidantes	control de oxidación	3	7
y otros	antiespumación, inhibición de corrosión y modificadores de fricción	2	3

2.4.2. Dispersantes

Los dispersantes son principalmente tensoactivos, moléculas que en su estructura contienen una parte hidrofílica y otra hidrofóbica, denominados anfifilos. Una de las principales funciones de los dispersantes es mantener los contaminantes dispersados en el aceite lubricante. Específicamente se encargan de suspender ceniza debido a la combustión en el aceite lubricante, prevenir la aglomeración y deposición en las partes más calientes del motor. Mucho jabón, especialmente sulfonatos, también suspenden y solubilizan agua de la combustión reduciendo la formación de lodo. Los dos principales contaminantes de los que se encargan los dispersantes son del lodo y la ceniza. La ceniza es una consecuencia de una combustión incompleta, debido a un exceso de combustible en la mayoría de los casos, el combustible sometido a una alta temperatura empieza a reaccionar entre sí, produciendo moléculas hidrocarbonadas cada vez de un mayor tamaño ocasionando que se formen partículas finas a las que llamamos ceniza. La ceniza se almacena en la cámara de combustión dentro del motor ocasionando problemas de espesamiento al aceite lubricante. Estas partículas tienden a ser abrasivas causando desgaste a los componentes metálicos del motor. El lodo es característico de los motores de gasolina, es el resultado de la oxidación térmica del aceite y de los gases emitidos en la cámara de combustión. Estos subproductos pueden entonces flocular en partes más calientes del motor o en las regiones frías debido al agua. Tanto la ceniza como el lodo producen un aumento perjudicial en la viscosidad del aceite, por lo tanto, los dispersantes se han diseñado para contener este material mediante un grupo de tensoactivos, que la principal característica en su estructura es que tienen una cabeza polar unida a una cola larga de hidrocarburo que proporciona solubilidad en aceite [17].

2.4.3. Detergentes

Los detergentes están compuestos por moléculas con una porción soluble llamada sustrato y otra parte conocida como contra ion. La estructura química de los sustratos normalmente consta de un ácido orgánico añadido a una cadena hidrocarbonada. Algunos sustratos comerciales son: ácidos sulfónicos, alquilfenoles y ácidos carboxílicos y salicílicos. Existen otros sustratos orgánicos como es el caso de alcoholes, mercaptanos y aminas. Una variedad de contraiones metálicos se puede combinar con el tensoactivo para formar los detergentes.

La materia particulada emitida hacia escape es una mezcla compleja de partículas de carbón de hollín, combustible no quemado y lubricantes y quizás productos de pirólisis del combustible, que forman la fracción orgánica soluble (SOF) y sulfatos más agua. Estos productos generados inicialmente en la cámara de combustión son forzados a pasar a través de los anillos del pistón e interactuar con el aceite lubricante. Otros subproductos provenientes de la combustión son los óxidos de nitrógeno, derivados de la combinación de alta temperatura de nitrógeno y oxígeno del aire de admisión. Estos subproductos en los que los óxidos de compuestos nitrogenados pueden reaccionar con el agua, del proceso de combustión, aceite y combustible oxidados, para producir lodo de motor y barniz de pistón. Estos gases de combustión ácidos son perjudiciales para la vida útil del motor y del propio lubricante. El uso de varios detergentes apropiados en un lubricante sirve para tener un control del óxido del motor, especialmente los tensoactivos básicos neutralizan los compuestos ácidos presentes en el motor. Una segunda función de un detergente es retardar la formación de depósitos en las partes del motor, especialmente las partes que funcionan a alta temperatura, como pistones y anillos de pistón. La elección adecuada del tipo y nivel de detergente en un lubricante depende en gran medida de la aplicación específica, y generalmente se necesitan combinaciones de varios tipos para optimizar el rendimiento y el costo [25].

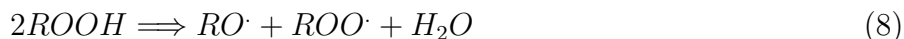
2.4.4. Antioxidantes

Durante el proceso de combustión, radicales libres que forman los cuales pueden degradar el aceite vía oxidación, generalmente observado como un incremento en la viscosidad. Si el aceite se torna muy viscoso, eso puede afectar a la bomba de aceite y provocar una carencia de aceite en la máquina. Los productos de oxidación también incluyen ácidos orgánicos que pueden causar corrosión y depósitos alrededor del motor. Con la presencia de aire, el aceite se puede oxidar a altas temperaturas, convirtiéndose en una sustancia ácida y presentar formación de lodos. Las sustancias fenólicas o aminas pueden inhibir la oxidación de los aceites. Una reacción general de oxidación de aceite lubricante por medio de un producto de una combustión incompleta como lo

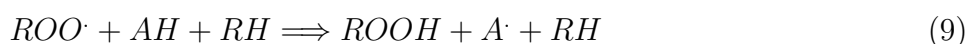
es el NO_2 se genera de la siguiente manera



Vía Alterna



Lo que ocurre en este proceso de oxidación es la deshidrogenación de la cadena hidrocarburo debido a la presencia de oxígeno a altas temperaturas. De acuerdo con la ecuación 5, la formación de ROOH ó una vía alterna es la descomposición de esta molécula en $RO\cdot$ y el grupo hidroxilo $OH\cdot$ de acuerdo a la ecuación 9. La disminución del proceso de oxidación se produce por la inhibición de la reacción 5. Los antioxidantes compuestos fenoles y aminas donan un átomo de hidrógeno al radical peroxi, $ROO\cdot$ entrando en competencia con la reacción 5.



$A\cdot$ el radical antioxidante es estabilizado por resonancia y por lo tanto incapaz de extraer un hidrógeno de RH como se requiere en la ecuación 5 y por lo tanto la reacción en cadena. Normalmente el radical $A\cdot$ reacciona con otro radical $ROO\cdot$ ó $A\cdot$ dando un producto estable. [17] [25].

2.4.5. Agentes Antidesgaste

Los aditivos anti-desgaste de presión extrema (EP) mejoran, en general, la capacidad de carga en la mayoría de los rodamientos y engranajes. Con el fin de proteger las superficies de contacto a temperaturas más altas por encima del rango de efectividad de adsorción o agentes de límite, se diseñaron y fabricaron aditivos anti-desgaste. Los aditivos de presión extrema reaccionan con la superficie para formar películas protectoras que evitan el contacto de metal con metal y la consecuente rayadura de las superficies. Aunque los aditivos EP están destinados a mejorar el

rendimiento de una grasa, en algunos casos la temperatura de funcionamiento es demasiado baja para que estos aditivos sean útiles.

Los aditivos más comúnmente utilizados como compuestos anti-desgaste son el disulfuro de grafito y molibdeno. Existen varios tipos diferentes de aditivos anti-desgaste que se utilizan actualmente en las formulaciones de aceites. Por ejemplo, en los aceites de motor, el aditivo anti-desgaste más comúnmente utilizado es el dialquilditiofosfato de zinc (ZnDDP). Estos aditivos reaccionan con las superficies a través del mecanismo de quimisorción. Ejemplos comunes de estos aditivos son dialquilditiofosfato de zinc, fosfato de tricresilo, fosfato de dilaurilo, fosfato de dietilo, fosfato de dibutilo, fosfato de tributilo y fosfato de triparacresilo. Estos aditivos se usan en concentraciones de 1 % a 3 % en peso. El dialquilditiofosfato de zinc (ZnDDP) es un aditivo muy importante comúnmente usado en formulaciones de aceite de motor. Originalmente se desarrolló como un antioxidante y detergente, pero luego se descubrió que este compuesto también actuaba como un aditivo antidesgaste y de presión extrema suave .

Existen dos tipos de desgaste mecánico:

- **desgaste de dos cuerpos** donde una superficie del motor entra en contacto con otro.
- **desgaste entre tres cuerpos** cuando un cuerpo externo, como puede ser específicamente el hollín o algún otro contaminantes sólido desgasta las partes del motor debido que está en la interfase entre las dos piezas mecánicas [17].

2.4.6. Modificadores de viscosidad

Los modificadores de viscosidad son una clase de aditivos que alteran la viscosidad del lubricante por medio de una acción estérica. Son adicionados para el desempeño del lubricante en un intervalo amplio de temperatura. Estos aditivos son moléculas poliméricas que son sensibles a la temperatura. A bajas temperaturas las cadenas se contraen y no impactan a la viscosidad del fluido. A altas temperaturas, las cadenas se relajan y se presenta un incremento en la viscosidad. Existen una clasificación de aceite entre mono grado y multigrado, los aceites mono grado son aquellos que no tienen modificadores de viscosidad y debe cambiarse con mayor frecuencia, usualmente dos veces al año (primavera y otoño) debido al cambio de temperatura, hoy en día el aceite multigrado para motores contiene modificadores de viscosidad debido a los cambios de temperatura. Los modificadores de viscosidad reducen el consumo de combustible, son adicionados en bajas concentraciones, no interactúan con otros componentes y son estables a los esfuerzos de corte [24].

2.5. Principales contaminantes del aceite lubricante

De los contaminantes más comunes en el aceite son los compuestos ácidos que se forman durante su vida útil. La formación de lodos ácidos es consecuencia de la reacción de agua con NO_2 o en presencia de S_2 . El NO_2 , producto de la oxidación del nitrógeno a causa de la disociación del N_2 presente en el aire, ingresa a la cámara de combustión y al reaccionar con el agua forma el HNO_3 . El azufre es una de las propiedades del combustible, que tiene la mayor influencia sobre las partículas. En un proceso de combustión, la mayor parte del azufre (alrededor del 95-98 %) contenido en el aceite diesel se oxida a SO_2 , que junto con los gases de escape es más a menudo la creación de smog y lluvia ácida. Además, algunos óxidos de azufre formados durante el proceso de combustión se combinan con hidrocarburos o metales que forman sulfatos, otro componente de la materia particulada.

El lodo es un depósito blando parecido a la grasa. La formación de lodo negro resulta de las interacciones entre el lubricante, el combustible y los subproductos de la combustión y está muy influenciado por el diseño del motor, el clima, el intervalo de drenaje del aceite y la calidad del combustible local. El lodo negro genera depósitos alrededor del motor y en el orificio de la válvula de inyección de aceite. Si el lodo bloquea la tubería de captación de aceite, entonces la falta de aceite resultante causa un daño catastrófico al motor. La protección de los lodos negros se proporciona principalmente mediante dispersantes y, en menor medida, antioxidantes.

En comparación con el lodo, existen depósitos formados en los pistones del motor, estos son de alta temperatura depósitos formados en los bordes, en la falda del pistón, la tapa y el brazo de la biela, así como en los cojinetes. Los depósitos de pistón, especialmente en las ranuras anulares, provocan que los anillos del pistón se peguen, lo que aumenta el gas de combustión y finalmente conduce al deterioro de la pieza y al fallo de la máquina. Esto es particularmente cierto en el caso de las altas temperaturas de combustión que hacen que se formen depósitos en el pistón. La formación de depósitos de pistones está fuertemente influenciada por el tipo de aceite base utilizado y también por la selección y el contenido del modificador de la viscosidad. La selección de detergente y dispersante también tiene efectos significativos sobre la reducción de la formación de depósitos de pistón. La contaminación del combustible da una variedad de problemas, dependiendo de la naturaleza de la impureza, que van desde la contaminación por agua hasta las fracciones de alquitrán [14] [13] [6] [7]. La concentración de gases contaminantes emitidos por un motor de combustión interna respecto a la cantidad de oxígeno en el sistema se presenta en la Fig 1 mientras que la representación gráfica del proceso de degradación del aceite lubricante dentro del motor se presenta en la Fig 2.

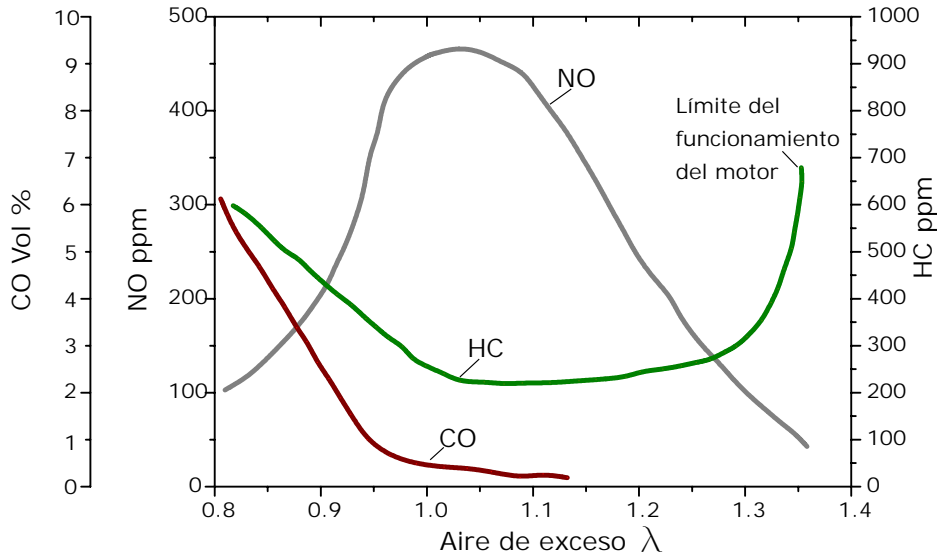


Figura 1: Gráfica de concentración de productos de combustión respecto a la relación de oxígeno en el sistema $\lambda = \frac{O_2^{real}}{O_2^{estequiométrico}}$. Imagen basada de [6].

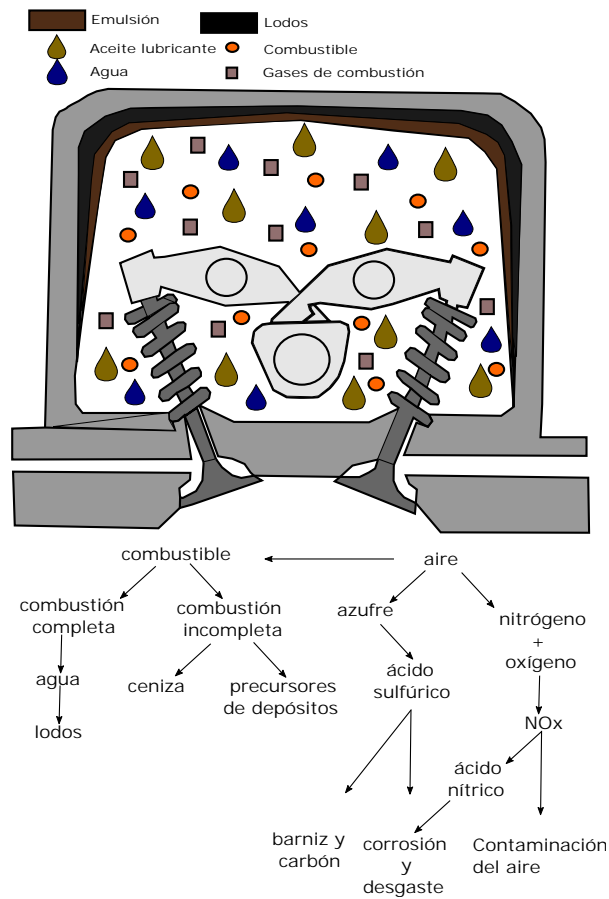


Figura 2: Sección transversal dentro del motor, representación del árbol de levas, válvulas de inyección y escape en la parte superior de la cámara de combustión. Imagen basada de [7].

2.6. Viscosidad

2.6.1. Viscosidad como propiedad de desempeño

Las propiedades de rendimiento de un aceite lubricante son fundamentales en su vida útil. Estas propiedades aseguran que se cumplan los propósitos de lubricación e incluyen, por ejemplo, viscosidad, propiedades térmicas, propiedades de baja y alta temperatura, sensibilidad a contaminantes en el aire y el agua. Las características de temperatura, como la volatilidad, el punto de inflamación y el punto de fluidez, establecen el rango de temperatura de funcionamiento posible. Las determinaciones de las propiedades de rendimiento deben ejecutarse en condiciones lo más cercano posible a las reales. Por lo tanto, la mayoría de los análisis se realizan a temperaturas de aplicación. Las propiedades de rendimiento son todas propiedades físicas, por lo tanto, implica que se pueden medir sin cambiar la identidad química del lubricante.

La propiedad más importante de desempeño del aceite lubricante es la viscosidad ya que determina el grosor de la película y debido a ello, la calidad del contacto con la superficie lubricada. Entre mayor sea la viscosidad más gruesa será la película lubricante. En caso de que la viscosidad sea demasiado baja, las partículas que se encuentren atrapadas en el lubricante entrarían en contacto con las superficies metálicas y ocasionando que la fricción entre las partes mecánicas aumente. Por el contrario, tener una película muy gruesa no es conveniente debido al gasto energético para mover las superficies. Además del gasto energético, tener un aceite con una alta viscosidad puede generar que la bomba de aceite sea incapaz bombear el aceite al motor lo que ocasiona desgaste y en el peor de los casos que el motor se desvíe [33].

2.6.2. Viscosidad dinámica

La viscosidad es definida como la resistencia de un fluido a fluir a consecuencia de la aplicación de un esfuerzo cortante. Por otro lado, puede entenderse como la resistencia interna que tiene el fluido para moverse debido a la fricción que se genera en sus capas internas. Un modelo que describe un fluido es basado en capas que se mueven a diferentes velocidades, donde cerca del cuerpo estacionario la velocidad del lubricante es igual a cero y la capa más lejana a la superficie de contacto la velocidad del lubricante es máxima. El esfuerzo cortante τ , requerido para mover el cuerpo superior en movimiento a una velocidad constante v , se define por la ley de Newton como:

$$\tau = \eta \frac{\delta v}{\delta y} \quad (10)$$

donde v es la velocidad con la que se mueve el sólido superior y y es la distancia entre los dos cuerpos sólidos. El cambio en la velocidad a lo largo de la película del lubricante es el término $\frac{\delta v}{\delta y}$ conocido como velocidad de corte. Muchos fluidos siguen el criterio lineal de Newton, que

son los fluidos newtonianos en los que la viscosidad es independiente de la velocidad de corte. Si la relación entre el esfuerzo cortante y el gradiente de velocidad (velocidad de corte) no es constante, por ejemplo, a bajas temperaturas, el comportamiento se conoce como no newtoniano. La viscosidad dinámica se mide normalmente con un reómetro. La unidad de viscosidad dinámica es Pa s o cP (centipoise), esta última más utilizada, donde $1 \text{ mPa s} = 1 \text{ cP}$. El agua a temperatura ambiente tiene una viscosidad dinámica de aproximadamente 1 mPa s y el aceite del motor tiene aproximadamente un par de cientos de mPa s a condiciones normales [33]. La representación gráfica del modelo de la ecuación 12 se presenta en la Fig 3.

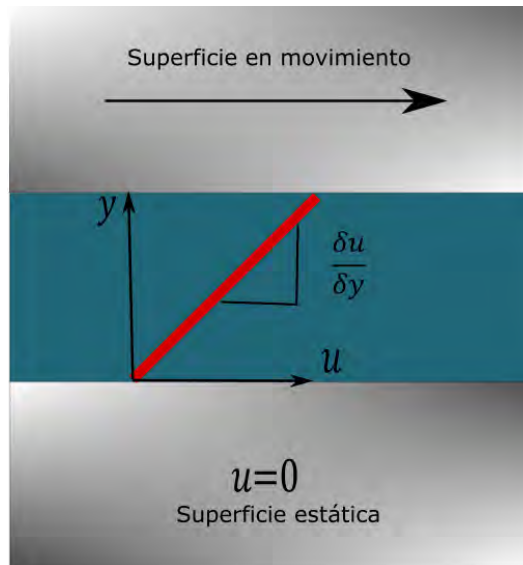


Figura 3: Representación gráfica del modelo de viscosidad dinámica. Imagen basada de [33]

2.6.3. Viscosidad cinemática

La viscosidad cinemática es por definición

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (11)$$

η es la viscosidad dinámica y ρ la densidad. La viscosidad cinemática se mide permitiendo que el lubricante fluya a través de un capilar con un diámetro definido sólo afectado por la gravedad, la variable a considerar es el tiempo para que una cierta cantidad de lubricante fluya a través del capilar. Este tipo de viscosímetros se conocen como viscosímetros de capilar.

La unidad de la viscosidad cinemática (centistokes), donde $1 \frac{\text{mm}^2}{\text{s}} = 1 \text{ cSt}$. El agua a temperatura ambiente tiene una viscosidad cinemática de aproximadamente $1 \frac{\text{mm}^2}{\text{s}}$. Debido que la densidad disminuye al aumentar la temperatura, la viscosidad dinámica y la densidad se deben medir a la misma temperatura para obtener una medición precisa de la viscosidad cinemática. Las densidades de lubricantes comúnmente varían entre 800 y $900 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ [33].

2.6.4. Dependencia de la viscosidad con la temperatura

Existe una relación directa entre la viscosidad y la variación de temperatura, al aumentar la temperatura la viscosidad se ve disminuida por lo que la película que forma el lubricante en la superficie disminuye en grosor. Esta dependencia que tiene la viscosidad con la temperatura se relaciona de la siguiente manera:

$$\eta(T) = \eta_{40} e^{-\beta(T-40)} \quad (12)$$

η_{40} es la viscosidad dinámica a 40 °C y η_T es la viscosidad dinámica a la temperatura seleccionada T °C. Los valores de β es el factor de la viscosidad dependiente de la temperatura. Normalmente el valor que puede adquirir β esta en el intervalo de 0.05-0.07 $\frac{1}{\text{°C}}$ dependiendo del tipo de base hidrocarbonada del aceite. La relación exponencial implica que existe una fuerte relación entre la temperatura y la viscosidad. A condiciones de temperatura altas de servicios se requiere que el lubricante forme una película con cierto grosor, por el contrario, cuando el lubricante es expuesto a bajas temperaturas, no debe formar películas demasiado gruesas para que pueda fluir, este es el caso del encendido de un motor de automóvil, ya que al inicio, el motor no se encuentra a su temperatura normal de operación, pero requiere de la lubricación inmediata por lo que el aceite lubricante debe fluir a temperatura ambiente y en muchos de los casos menor a esta [24].

2.6.5. Dependencia de la viscosidad con la presión

La viscosidad del lubricante aumenta con la presión. En muchos de los casos la compresibilidad del lubricante no es significativa, sin embargo, en otros casos es un factor que adquiere importancia en la operación.

$$\eta(p) = \eta_0 e^{\alpha p} \quad (13)$$

dónde $\eta(p)$ es la viscosidad dinámica a la presión seleccionada p, η_0 es la viscosidad dinámica a la presión atmosférica y α es el factor mostrado que relaciona la dependencia de la viscosidad con la presión. A altas presiones el lubricante tiende a solidificar, sin embargo, esto es muy raro que suceda, debido que las presiones comunes de operación de un lubricante no son lo suficientemente altas. Los valores típicos de α están alrededor de 24 Gpa^{-1} a 40 °C a presión atmosférica [33].

2.6.6. Dependencia de la viscosidad con la velocidad de corte

La viscosidad es independiente de las viscosidad de corte en fluidos conocidos como newtonianos a diferencia de aquellos fluidos que su viscosidad decrece conforme incrementa la velocidad de corte, conocidos como no newtonianos. Aceites con peso molecular relativamente bajo y baja vis-

cosidad presentan un comportamiento newtoniano a diferencia de sistemas como emulsiones que pueden tener un comportamiento no newtoniano debido a la complejidad de su estructura. Dentro de los fluidos no newtonianos existen distintos tipos como plásticos de Bingham, dilatantes y pseudoplásticos independientes del tiempo de corte, éstos últimos son el tipo de comportamiento más común para los lubricantes, donde la viscosidad decrece conforme aumenta la velocidad de corte. El comportamiento pseudoplástico es debido al alineamiento de moléculas de gran tamaño en incrementos de la velocidad de corte y ocurre regularmente en aceites multigrado debido que tienen entre sus componentes un grupo específico de aditivos que mejora el índice de viscosidad discutido anteriormente. Este reordenamiento molecular es reversible, quiere decir que al disminuir la velocidad de corte el fluido obtendrá un valor de viscosidad mayor. Existen fluidos que el valor de viscosidad depende del tiempo a que estén sometidos a un esfuerzo cortante, estos fluidos se clasifican en tixotrópicos y reopéticos. En el caso de los lubricantes, la viscosidad tiende a decrecer en función del tiempo, esto es característico de un fluido de tipo tixotrópico. El fenómeno con mayor detalle se refiere que la reducción de la viscosidad será más drástica cuando se eleve la velocidad de corte [33]. El perfil de viscosidad respecto a la velocidad de corte se representa en la Fig 4 mientras que la comparación del perfil de viscosidad a dos diferentes velocidades de corte se presentan en la Fig 5 .

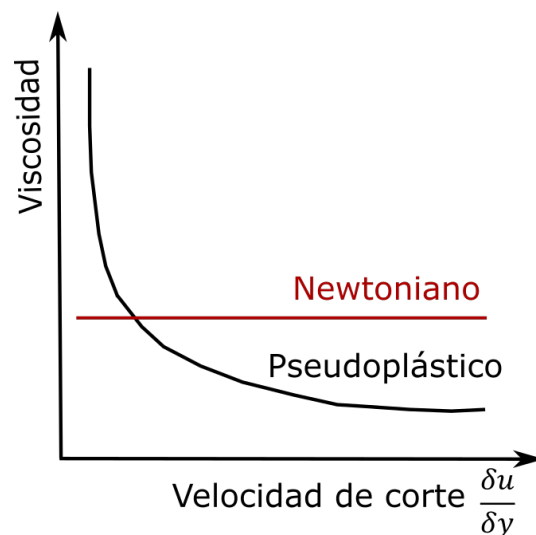


Figura 4: Gráfica comparativa de perfiles de viscosidad de fluidos Newtonianos y de fluidos no Newtonianos de tipo Pseudoplásticos. Imagen basada de [33]

La estabilidad de corte se refiere al grado de decremento de la viscosidad conforme se aumenta la velocidad de corte en función del tiempo y se expresa de la siguiente manera:

$$\delta\tau_{rel} = \frac{\eta_{inicial} - \eta_{final}}{\eta_{inicial}} \quad (14)$$

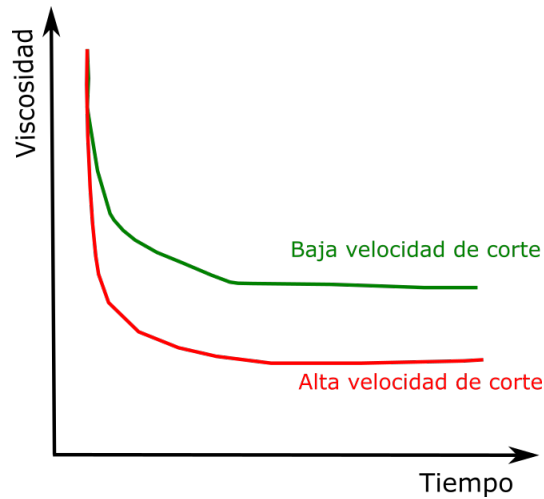


Figura 5: Gráfica representativa del comportamiento de un fluido de tipo tixotrópico. Imagen basada de [33]

2.6.7. Dependencia de la viscosidad con la presencia de partículas sólidas en el lubricante

Experimentalmente se ha determinado que la presencia de partículas sólidas en el aceite lubricante afecta al comportamiento de la viscosidad, las partículas sólidas incrementan la viscosidad del fluido. A pesar de que la presencia de sólidos altera la viscosidad del lubricante, el comportamiento sigue siendo de tipo pseudoplástico, conforme aumenta la cantidad de sólidos en el medio, el comportamiento del fluido no newtoniano de tipo tixotrópico es más notorio, esto quiere decir, que las partículas sólidas en el lubricante generan una mayor diferencia de viscosidad a una cierta temperatura y a una determinada velocidad de corte a un tiempo determinado sometido al esfuerzo cortante. Este efecto en la viscosidad es inhibido por aditivos como dispersantes que mantienen atrapadas las partículas sólidas, reduciendo la fricción que éstas tengan con las superficies mecánicas del motor. Sin embargo, el hecho que estos dispersantes formen estructuras para captar las partículas sólidas vuelve el aceite más viscoso debido a la existencia de estructuras de mayor tamaño como es el caso de estos agregados.

Como se mencionó anteriormente, la viscosidad puede entenderse como la resistencia interna que tiene el fluido a moverse debido a la fricción que se genera en sus capas internas. De acuerdo con este modelo, la existencia de sólidos dentro del fluido aumenta la fricción entre capas aumentando por consecuencia la viscosidad del lubricante al igual que a una cierta concentración de partículas sólidas los dispersantes no logran mantener las partículas en el seno del fluido, provocando fricción entre las partículas y las superficies mecánicas y por consecuencia se presenta un aumento en la viscosidad [18].

2.6.8. Efecto del agua en la viscosidad del lubricante

Existen varios factores que intervienen en el proceso de emulsificación de agua en el aceite lubricante, como la temperatura, la viscosidad del lubricante y la velocidad de corte a la que esté expuesto el sistema. Como primera aproximación existe este cociente que relaciona la viscosidad del sistema disperso con relación a la viscosidad de la fase continua.

$$\mu = \frac{\mu}{\mu_0} \quad (15)$$

La mayoría de los modelos relacionados a estos tipos de sistemas consideran la viscosidad de la emulsión y el agua presente en el sistema. Einstein inicialmente desarrollo un método que predecía la viscosidad de un sistema líquido con partículas sólidas dispersas para posteriormente adaptarla para la descripción de un sistema emulsificador. El modelo se muestra mediante la ecuación:

$$\mu_r = (1 + 2.5f_v) \quad (16)$$

f_v representa la fracción volumétrica de agua dispersada en el sistema y μ_0 es la viscosidad del aceite puro. Conforme la fase dispersa aumenta, el fluido comienza a adquirir un comportamiento de fluido no newtoniano, esta consideración se tomó en cuenta y se desarrollaron modelos que describieran la viscosidad de dichos sistemas a concentraciones altas de fase dispersada. Otra consideración que se debe tener en cuenta para el análisis de estos sistemas dispersos no es sólo la cantidad de material disperso en la fase continua sino las propiedades, específicamente la viscosidad de la fase dispersa, Taylor desarrolló un modelo que relaciona la viscosidad de la fase continua y de la fase dispersa, particularmente hablando del agua, mediante la siguiente expresión:

$$k = \frac{\mu_w}{\mu_0} \quad (17)$$

μ_w es la viscosidad del agua dispersa en el aceite y μ_0 el valor de viscosidad del lubricante. Esta relación se encuentra en el modelo de Taylor mostrado a continuación:

$$\mu_r = 1 + \left[2.5 \left(\frac{k + 0.4}{k + 1} \right) \right] f_w \quad (18)$$

Toda esta teoría fue desarrollada para la aplicación en la industria petrolera, aplicada específicamente a emulsiones W/O o O/W, por ello, se puede aplicar sin ningún inconveniente para el caso de los lubricantes con aproximadamente un 80% masa de base hidrocarbonada en su composición [31]. Se presentan datos experimentales de sistemas Agua-Aceite a diferentes relaciones masa variando la velocidad de corte en la Fig 6 .

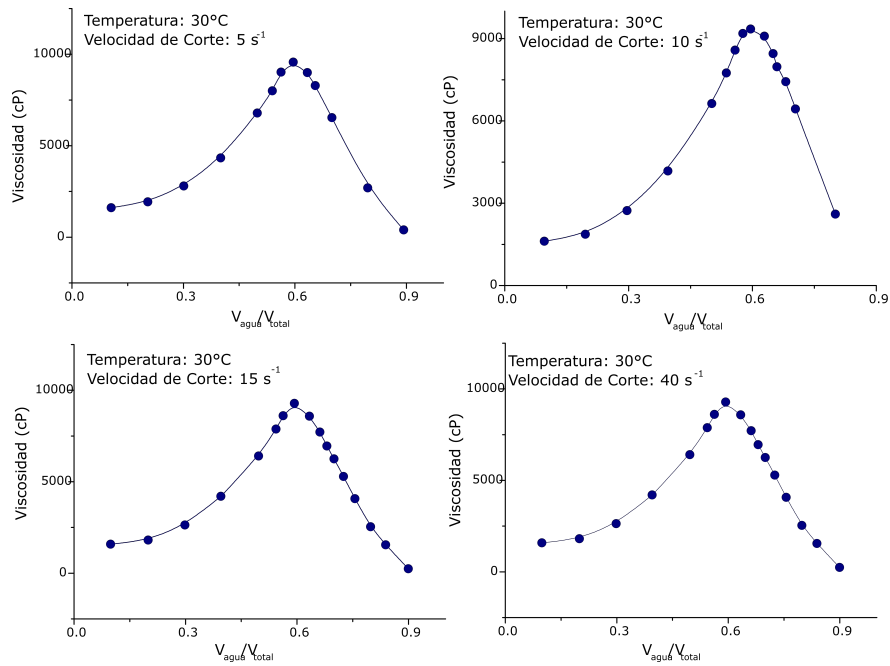


Figura 6: Gráficas de viscosidades de emulsiones W/O dependiente de la velocidad de corte a 30°C. velocidades de corte (5,10,15,40 s⁻¹). Datos extraídos de [31]

Como se muestra en la Fig 6. Existen gráficas elaboradas con datos experimentales determinando la viscosidad dinámica de cada una de las emulsiones W/O y O/W a temperatura de 30 °C variando la velocidad de corte, se observa que el comportamiento del fluido conforme se aumenta la cantidad de agua en el sistema es el mismo. Inicialmente se observa un incremento exponencial en la viscosidad dinámica y conforme aumenta la cantidad de fase dispersa (agua) en el medio oleoso, aproximadamente al 60% masa de agua en el sistema alcanza un máximo de viscosidad, a partir de ese punto, conforme se sigue aumentando la cantidad de agua en el sistema la viscosidad disminuye dramáticamente. Este es un indicador que la propiedad de viscosidad del sistema cambia de comportamiento, este es un punto en la composición en la mezcla dónde el agua se convierte en la fase continua con el aceite dispersado en el medio. Es difícil determinar con precisión la inversión de fases de un sistema, esto quiere decir, que un componente deje de ser el material dispersado y se convierta en el medio continuo.

2.7. Termodinámica

La termodinámica se enfoca en el estudio de las propiedades macroscópicas de la materia. Ejemplo de ello son la densidad ρ , volumen \mathbf{V} , presión \mathbf{P} y temperatura \mathbf{T} . Estas propiedades macroscópicas son reflejo de las interacciones moleculares de la materia. El estudio de fenómenos macroscópicos no utiliza modelos atómicos, a partir de experimentos y determinación de las propiedades anteriormente mencionadas se elaboran los principios de esta ciencia fenomenológica. Los resultados presentados en este proyecto experimental son adecuadamente explicados mediante el conocimiento de la termodinámica [8].

2.7.1. Conceptos básicos de la termodinámica

Cualquier estudio termodinámico siempre debe definir al sistema, la frontera del sistema y los alrededores. Un **sistema** es una parte definida del universo, en el cual se estudian sus propiedades. La **frontera** define el lugar en el espacio que ocupa el sistema separándolo del resto del universo, conocido como **alrededores**. Un sistema típico, es un **sistema aislado**, este sistema existe cuando la frontera del sistema evita las interacciones con los alrededores, y por consecuencia el sistema mismo no produce algún tipo de disturbio en los alrededores. Un **sistema abierto** es aquel en el que existe una transferencia de masa con los alrededores, y un **sistema cerrado** es aquel que existe una transferencia de energía, pero no de masa. Las propiedades del sistema son aquellas propiedades físicas que se percibe por medio de los sentidos o pueden ser perceptibles por medio de ciertos métodos experimentales. Las propiedades se clasifican en dos grupos: no medibles y medibles. Las propiedades no medibles son por ejemplo la composición de un sistema, por medio de las propiedades macroscópicas no se puede determinar la composición de un sistema o las fases que constituye un sistema. Las propiedades medibles como presión y volumen se pueden determinar y asignar un valor por una comparación directa o indirecta con un estándar. El estado de un sistema existe en un estado definido, esto significa que cada una de sus funciones de estado tienen un valor definido. Otra definición está basada en la dependencia de la cantidad de materia en el sistema, aquellas que dependen de la extensión física del sistema son llamadas como **funciones extensivas** y las que no dependen del tamaño del sistema son conocidas **funciones intensivas**. El cambio en un sistema está definido cuando se conoce el estado inicial y final son especificados. La trayectoria del cambio del estado es definida por el estado inicial y una secuencia de estados intermedios hasta el estado final. Mediante la frontera del sistema, el cambio de estado, la trayectoria y los efectos producidos a los alrededores se puede describir un proceso. Un proceso es el método de operación por el cual se efectúa el cambio de estado inicial a final. En un proceso se deben definir las **variables de estado** que tienen un valor definido en el sistema [8].

2.7.2. La primera ley de la termodinámica

El trabajo producido en un ciclo se determina como la suma de los trabajos producidos en cada etapa del ciclo. De manera análoga, el calor retirado de los alrededores en un ciclo es la suma de los calores retirados en cada etapa del ciclo. Las sumas son representadas por la integral de los ciclos de δW y δQ :

$$W_{ciclo} = \oint \delta W \quad (19)$$

$$Q_{ciclo} = \oint \delta Q \quad (20)$$

El valor de W_{ciclo} y Q_{ciclo} dependen de las funciones de trayectoria, a diferencia de la suma de la diferencia de cualquier propiedad de estado del sistema sobre cualquier diferencia total del ciclo, la integral del ciclo debe ser cero. Esto a consecuencia que esta propiedad de estado final del ciclo termine en su estado inicial. La diferencia total de cualquier función de estado será cero. Si se calcula el valor diferencial δy y como:

$$\oint \delta y = 0 \quad (21)$$

entonces δy es el diferencial de cualquier función de estado del sistema.

Usando el desarrollo anterior y la primera ley de la termodinámica, se determina la existencia de una función de estado del sistema, la energía. La primera ley de la termodinámica es una afirmación que constata que, si un sistema es sometido a un ciclo, el trabajo producido en los alrededores es igual al calor retirado de los alrededores. Esta ley se representa de la siguiente manera:

$$\oint \delta W = \oint \delta Q \quad (22)$$

De acuerdo a la expresión anterior, la expresión $\delta W - \delta Q$ debe representar la diferencia de una propiedad de estado del sistema, la energía. La ecuación muestra que cuando pequeñas cantidades de calor y trabajo Q y W surgen en la frontera del sistema, la energía sufre un cambio dU . Para un cambio finito de estado, esta diferencial se integra desde un estado inicial al estado final:

$$\int_i^f dU = \int_i^f \delta Q - \int_i^f \delta W \quad (23)$$

y como resultado se obtiene en su forma integrada:

$$\Delta U = Q - W \quad (24)$$

$\Delta U = U_{final} - U_{inicial}$. Sólo las diferencias de energía ΔU son definidas, en realidad sólo se pueden calcular las diferencias de energía entre el estado inicial y final del sistema, pero no se puede saber la energía absoluta del sistema en ningún punto del ciclo. Para un cambio de estado específico, el aumento de energía ΔU del sistema depende únicamente de los estados inicial y final del sistema y no de la trayectoria que sigue para conectar esos estados. Tanto Q como W dependen de la ruta, pero su diferencia $Q - W = \Delta U$ es independiente de la trayectoria. Esto es equivalente a la afirmación de que δQ y δW son diferenciales inexactos, mientras que dU es un diferencial exacto. Se concluye que la primera ley de la termodinámica se entiende afirmando que **la energía no se crea ni se destruye, sólo se transforma por lo que la energía se conserva** [8].

2.7.3. La segunda ley de la termodinámica

Sadi Carnot, un ingeniero francés a inicios del siglo XIX investigó sobre los principios que gobiernan la transformación de la energía térmica en energía mecánica, en otras palabras, la transformación de calor en trabajo mecánico. El basó su análisis en someter un sistema a un ciclo llamado ciclo de Carnot. Este ciclo reversible consiste en cuatro etapas. Las cuatro etapas fueron: expansión isotérmica, expansión adiabática, compresión isotérmica y por último una compresión adiabática. La masa del sistema presenta masa constante por lo que las variables para describir al sistema son temperatura, presión y volumen. Las variables de cada etapa, así como la primera ley de la termodinámica quedan de acuerdo a la tabla 6:

Tabla 6: Etapas del ciclo de Carnot

Etapas	Estado inicial	Estado final	1ra ley de termodinámica
1	T_1, P_1, V_1	T_1, P_2, V_2	$\Delta U_1 = Q_1 - W_1$
2	T_1, P_2, V_2	T_2, P_3, V_3	$\Delta U_2 = -W_2$
3	T_2, P_3, V_3	T_2, P_4, V_4	$\Delta U_3 = Q_2 - W_3$
4	T_2, P_4, V_4	T_1, P_1, V_1	$\Delta U_4 = -W_4$

La diferencia de la energía interna de cualquier ciclo reversible, $\Delta U = 0 = Q_{ciclo} - W_{ciclo}$. De acuerdo con la variación las propiedades a lo largo del ciclo se considera que la suma de los trabajos en cada etapa es el trabajo total del ciclo, lo mismo aplica para el calor.

$$W_{ciclo} = W_1 + W_2 + W_3 + W_4 \quad (25)$$

$$Q_{cy} = Q_1 + Q_2 \quad (26)$$

Con la ecuación anterior se determina que el trabajo generado está asociado con una diferente temperatura, Q_1 el calor retirado del sistema a T_1 y Q_2 es el calor retirado del sistema a T_2 .

Así como la primera ley condujo a la definición de la energía, así también la segunda ley conduce a una definición de propiedad de estado del sistema, la entropía. A consecuencia del incremento de la temperatura del sistema, aumenta la energía cinética del mismo y así el número de posibles microestados que el sistema pueda adquirir. La entropía nos da una idea sobre la espontaneidad o número de microestados, entendido como desorden y se define como:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (27)$$

Utilizando la primera ley de la termodinámica en su forma diferencial:

$$\delta Q = dU - \delta W \quad (28)$$

Ahora, las funciones de trayectoria Q y W se utiliza un caso límite donde cada proceso del ciclo tiene un número de estados de equilibrio infinitos en tiempos largos, a este tipo de procesos se le conocen como cuasiestáticos. La ventaja de utilizar en nuestro marco de referencia procesos cuasiestáticos, es que todos los estados intermedios son de equilibrio por lo que las funciones de trayectoria se pueden reescribir de la siguiente manera:

$$\delta Q = TdS \quad (29)$$

$$\delta W = -PdV \quad (30)$$

T es la temperatura, P la presión, S la entropía y W y Q el trabajo y el calor respectivamente. Entonces la primera ley de la termodinámica queda expresada para un proceso cuasiestático como:

$$dU = TdS - PdV \quad (31)$$

Para la forma diferencial se utiliza la definición de trabajo para un sistema cuasiestático

$$\delta Q = dU - \delta W = \Delta U + PdV \quad (32)$$

Utilizando la expresión que relaciona el cambio de la energía interna U en función de la temperatura

como la capacidad calorífica a volumen constante C_v de acuerdo a la ecuación 33

$$C_v(T) = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V \quad (33)$$

transforma la ecuación la cuál tiene despejada al calor expresado como una diferencial inexacta

$$\delta Q = C_V(T) dT + PdV \quad (34)$$

y utilizando la ecuación de gas ideal y sustituyendola en el termino dependiente del volumen en la ecuación 34 se llega a una expresión con la cuál se puede calcular esa diferencia de calor en un proceso no cuasiestático ya que es función de propiedades medibles en un experimento [11] [8]

$$\delta Q = C_V(T) dT + \frac{nRT}{V} dV \quad (35)$$

2.7.4. La tercera ley de la termodinámica

La primera ley de la termodinámica para un proceso cuasiestático se puede escribir de la siguiente manera

$$dU = TdS - PdV \quad (36)$$

Ya que las funciones de estado son diferenciales exactas se pueden obtener relaciones entre ellas de acuerdo con su definición. En el siglo XIX James Clerk Maxwell generó un conjunto de relaciones entre las ecuaciones termodinámicas. Estas relaciones se basan en las reglas de derivadas parciales simples utilizando la siguiente relación de Maxwell

$$\left(\frac{\delta S}{\delta T} \right)_P = \frac{C_p(T)}{T} \quad (37)$$

C_p es la capacidad calorífica del sistema a presión constante es el homólogo a C_v a volumen constante. Así, despejando la entropía podemos calcular el cambio de la entropía mediante la siguiente ecuación

$$\Delta S = S_{T_2} - S_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p(T) dT}{T} \quad (38)$$

Fijando el valor de la temperatura inicial a 0 K la expresión queda de la siguiente manera

$$S(T) = S(0K) + \int_0^T \frac{C_p(T) dT}{T} \quad (39)$$

Por lo que la tercera ley afirma que **cada sustancia tiene una entropía positiva que en el 0 kelvin se vuelve cero** $S_{0K} = 0$, y así lo hace en el caso de un sólido cristalino perfecto [8].

2.7.5. Adición del potencial químico a la ecuación fundamental de la termodinámica

[9]Existen diferentes formas de escribir la ecuación fundamental de la termodinámica para sistemas cerrados sometida a un proceso cuasiestático. Las diferencias que tienen entre ellas son las variables independientes que tienen. A continuación, se presenta la ecuación fundamental que tienen como variables la temperatura y presión, esta ecuación es conocida como la ecuación de energía libre de Gibbs

$$dG = -SdT + VdP \quad (40)$$

Esta ecuación es muy útil debido que las variables de temperatura y presión son fácilmente obtenibles en la experimentación. Hasta ahora los sistemas que se han desarrollado son sistemas cerrados, esto quiere decir que no existe una variación en su cantidad de masa. Sin embargo, el cambio en la composición del sistema afecta al valor de energía libre de Gibbs. Manteniendo la temperatura, presión y composición constante excepto de uno de los componentes, el cambio en la energía libre de Gibbs expresado en forma de una derivada parcial queda de la siguiente manera:

$$\delta G = \left(\frac{\delta G}{\delta N_1} \right)_{T,P,N_n} \quad (41)$$

y por consecuencia manteniendo temperatura y composición constante, la variación de la energía libre de Gibbs del sistema será regido por la suma de la variación de todos los componentes del sistema

$$\delta G = \sum_c^i \left(\frac{\delta G}{\delta N_i} \right)_{T,P,N_{j \neq i}} \quad (42)$$

A este término relacionado con la composición del sistema del cual depende la energía libre de Gibbs se le conoce como **potencial químico** el cual queda expresado de la siguiente manera:

$$\mu = \left(\frac{\delta G}{\delta N_i} \right)_{T,P,N_{j \neq i}} \quad (43)$$

y así la ecuación fundamental queda expresada con sus respectivas contribuciones de variaciones de temperatura, presión y composición en un sistema abierto sometido a un proceso cuasiestático de la siguiente manera :

$$dG = -SdT + VdP + \sum_c^{i=1} \mu_i dN_i \quad (44)$$

2.7.6. Equilibrio en sistemas cerrados heterogéneos.

Un sistema cerrado heterogéneo se compone de dos o más fases, cada una de estas se considera con un subsistema abierto dentro del sistema total. Se considera que el sistema heterogéneo se encuentra en un estado de equilibrio interno respecto a la transferencia de calor, desplazamiento

de la interfase y transferencia de masa. Para tener un sistema en equilibrio térmico y mecánico es de esperarse que la temperatura y la presión sean constantes en toda el sistema. Puesto que μ es el potencial que está relacionado con la transferencia de masa, se puede esperar que μ tenga un valor uniforme en todo el sistema en equilibrio con respecto a ese proceso. El resultado general, para un sistema heterogéneo compuesto por n fases y m componentes es que el equilibrio conforme a los procesos descritos, se cumplan

$$T^1 = T^2 = \dots = T^n \quad (45)$$

$$P^1 = P^2 = \dots = P^n \quad (46)$$

$$\mu_m^1 = \mu_m^2 = \dots = \mu_m^n \quad (47)$$

donde el superíndice indica la fase y el subíndice se refiere al componente. Estas ecuaciones forman un criterio de equilibrio entre las fases [9] [20] .

2.7.7. Cálculo del potencial químico bajo condiciones de gas ideal

Para el cálculo del potencial químico para una sustancia pura se utiliza una de las relaciones de Maxwell de la cual se despeja la variación del potencial químico como se muestra a continuación

$$\left(\frac{\delta \mu_i}{\delta P} \right)_{T, N_i} = \left(\frac{\delta V}{\delta N_i} \right)_{T, P} \quad (48)$$

Considerando un estado de equilibrio térmico y material para el término de la izquierda

$$\frac{d\mu_i}{dP} = \left(\frac{\delta V}{\delta N_i} \right)_{T, P} \quad (49)$$

considerando condiciones de gas ideal para el término de la derecha la ecuación toma la siguiente forma en función de la presión para el cálculo del potencial químico en condiciones de gas ideal

$$d\mu^\# = \frac{RT}{P} dp \quad (50)$$

Esta ecuación se cumple a temperatura constante, el símbolo $\#$ representa idealidad. Al integrar la ecuación 51 desde P hasta P_0 la ecuación queda de la siguiente forma

$$\int_{P_0}^P \mu^\# = \int_{P_0}^P \frac{RT}{P} dp \quad (51)$$

$$\mu_i^\#(T, P) - \mu_i^\#(T, P_0) = RT \ln \frac{P}{P_0} \quad (52)$$

Ahora bien, para una sustancia en un sistema multicomponente la deducción de la ecuación que presenta la relación del potencial químico en función del logaritmo del cociente de la presión entre a presión de referencia en este caso ideal es el mismo, sin embargo, los potenciales químicos dependerán de la fracción molar del componente en cuestión

$$\mu_i^\#(T, P, x) - \mu_i^\#(T, P_0, x) = RT \ln \frac{P}{P_0} \quad (53)$$

Sin embargo, un componente en la mezcla que se encuentra en un gas ideal se encuentra bajo las mismas condiciones que un componente puro, esto quiere decir entre otras cosas que ocupan el mismo volumen, por lo tanto, la presión del componente de la mezcla se puede representar como a la presión parcial del componente en el sistema, entonces la ecuación anterior queda de la siguiente manera:

$$\mu_i^\#(T, P, x) - \mu_i^\#(T, P_0, x) = RT \ln \frac{x_i P}{P_0} \quad (54)$$

De esta ecuación se deduce que el potencial químico de un componente en una mezcla aumenta conforme aumenta su fracción molar para un gas ideal [20] [9].

2.7.8. Fugacidad

El potencial químico no tiene un equivalente inmediato en el mundo físico, y por ello debe expresarse en relación a una función alterna con la realidad física. La función de **fugacidad** aplica para cualquier tipo de sistema, sin importar su estado de agregación o si es puro o mezcla. G.L. Lewis fué el que propuso el cambio de funciones, aplicando la fugacidad para un componente de una mezcla de acuerdo a la ecuación 56

$$\mu_i^\#(T, P, x) - \mu_i^\#(T, P_0, x) = RT \ln \frac{f_i(T, P, x)}{f_i(T, P_0, x_0)} \quad (55)$$

El estado de referencia debe tener la misma temperatura que el sistema en cuestión, mientras que los valores de la composición y la presión pueden ser arbitrarios. La condición frontera para este modelo en función de las fugacidades es que a presiones extremadamente bajas el sistema tiende a comportarse como ideal por lo que la fugacidad de un componente en una mezcla tiende a ser su presión parcial. Una característica importante de la fugacidad es que cuando el sistema se encuentra en equilibrio, la fugacidad de un determinado componente tiene el mismo valor en las diferentes fases del sistema donde el superíndice n es la fase del sistema y m es el componente [9] [20].

$$f_m^1 = f_m^2 = \dots = f_m^n \quad (56)$$

2.7.9. Actividad

[20] [9] La fugacidad se puede calcular en sistemas alejados de la idealidad como son los sistemas ideales. La **actividad** es una función que determina la lejanía que tiene la fugacidad del sistema real con el ideal. Está definida como el cociente entre la fugacidad de un determinado componente en la mezcla real entre el componente en la mezcla de referencia, comúnmente la referencia es un sistema ideal .

$$a_i(T, P, x) = \frac{f_i(T, P, x)}{f_i(T, P_0, x_0)} \quad (57)$$

La ecuación 58 sirve también para indicar las diferencias entre la fugacidad de un componente en un mezcla y el componente puro. Ahora bien, existe el **coeficiente de actividad** Φ que se calcula cuando la referencia es un gas ideal a la misma temperatura, presión y composición de la forma siguiente:

$$\Phi(T, P, x) = \frac{f_i(T, P, x)}{x_i P} \quad (58)$$

$\Phi=1$ quiere decir que la fugacidad del componente en el sistema es igual a su presión parcial. No siempre el estado de referencia es gas ideal en la cual la fugacidad se calcula como la presión parcial del componente en cuestión. La solución ideal es un sistema donde las fugacidades se calculan con relación a la concentración de la componente expresada en fracción molar.

$$f_i^+ = x_i f_i \quad (59)$$

La solución ideal es representada por el superíndice +. De acuerdo con esta referencia las desviaciones de las fugacidades con respecto a las de la solución ideal se calculan como coeficientes de actividad de la siguiente manera

$$\gamma_i(T, P, x) = \frac{f_i(T, P, x)}{x_i f_i(T, P)} \quad (60)$$

La actividad se calcula de la siguiente manera:

$$a_i = \gamma_i x_i \quad (61)$$

De acuerdo a cada tipo de sistema dependiendo del estado de agregación del sistema de referencia la actividad se calcula de manera diferente. Si la referencia es gas ideal

$$f_i = \Phi_i x_i P \quad (62)$$

Mientras que si la referencia es una sustancia pura

$$f_i = \gamma_i x_i f_i \quad (63)$$

2.7.10. Criterios de segregación de fases de sistemas líquidos

A cierta temperatura y presión, un sistema es estable cuando la energía de Gibbs tiende a un mínimo. Por el contrario, cuando un sistema segrega en dos fases su energía libre de Gibbs tiende a disminuir. De acuerdo con la estabilidad energética del sistema, la mezcla líquida segregará en dos fases líquidas en caso de que la energía libre de Gibbs en esa condición sea menor que la correspondiente en su estado inicial. En la Fig 7 se presenta gráficamente el criterio de $\Delta_{mezclada}g$.

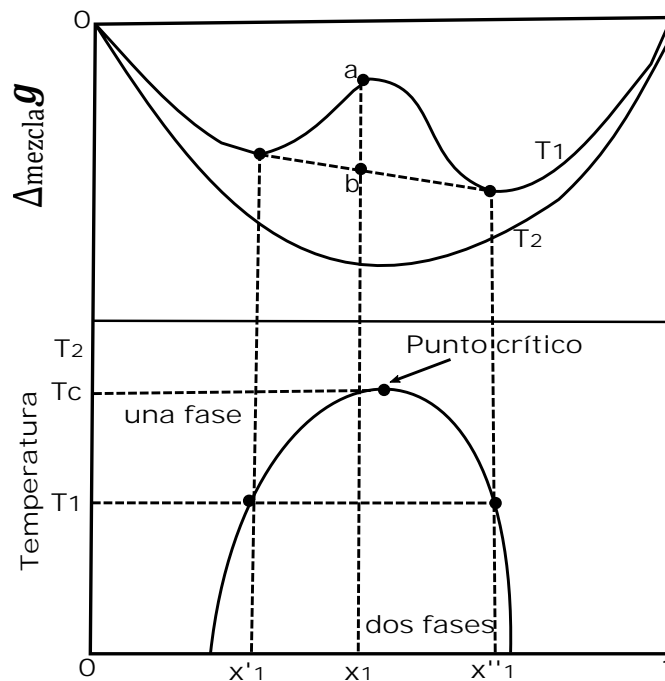


Figura 7: Diagrama T-x energía de Gibbs molar de una mezcla a presión constante: T_1 miscibilidad parcial, T_2 miscibilidad total. Imagen basada de [20].

Siendo a la composición de la mezcla, la energía de Gibbs molar de la mezcla se expresa como

$$g_{mezcla}^a = x_1 g_{puro1} + x_2 g_{puro2} + \Delta g_a \quad (64)$$

Siendo g_{mezcla} la energía de Gibbs expresada como propiedad intensiva, esto quiere decir, independiente de la cantidad de materia en el sistema, ya que es dividido entre el número de moles totales

$$g_{mezcla} = \frac{G_{mezcla}}{N_{total}} \quad (65)$$

En el punto **a** el sistema se encuentra en una sola fase, sin embargo, el sistema presenta inestabilidad ya que como se puede ver en la Fig 7 la composición- $\Delta_{mezcla}g$, sobre la isoterma T1 se encuentra en un máximo del valor de $\Delta_{mezcla}g$, el criterio matemático para demostrar que en ese punto hay un máximo se expresa de la siguiente manera de acuerdo a la ecuación 67

$$\left(\frac{\delta^2 g_{mezcla}}{\delta x_1^2} \right)_{T,P} < 0 \quad (66)$$

$$\left(\frac{\delta^2 \Delta g_{mezcla}}{\delta x_1^2} \right)_{T,P} < 0 \quad (67)$$

Sin embargo, en la Fig 7 Δ_{mezcla} g-composición, sobre la curva T1 a esa misma composición x_1 se encuentra que existen mínimos en el valor de Δ_{mezcla} g correspondientes a dos puntos sobre la envolvente de fases en el diagrama composición-temperatura con concentraciones $\mathbf{x}'1, \mathbf{x}''1$, muestran que el valor de mínimo valor de Δ_{mezcla} g corresponde al sistema en dos fases. En otras palabras, el hecho que el sistema segregue se traduce en que el sistema se encuentra en el estado de mínima energía posible. En el diagrama Δ_{mezcla} g-composición el punto de intersección entre la unión de los dos mínimos a la composición $\mathbf{x}1$ representado por el punto **b** indica el valor mínimo de $\Delta_{mezcla}g$ alcanzado debido a la segregación de fases [20].

La energía de Gibbs para el punto **b** se calcula de la siguiente manera

$$g_{mezcla}^b = x_1 g_{puro1} + x_2 g_{puro2} + \Delta g_b \quad (68)$$

2.7.11. Propiedades de exceso

Las propiedades en exceso describen las desviaciones de las propiedades termodinámicas con relación a las de la solución ideal y a las de las sustancias puras antes de mezclarse. Las funciones en exceso se definen con el superíndice E. El cálculo de las propiedades en exceso para una propiedad extensiva se calcula de la siguiente manera:

$$M^E(T, P, N) = M(T, P, N) - M^+(T, P, N) \quad (69)$$

La misma expresión que la ecuación 72 pero a partir de propiedades intensivas

$$m^E(T, P, x) = m(T, P, x) - m^+(T, P, x) \quad (70)$$

Ahora bien, para determinar experimentalmente las desviaciones que un proceso de mezclado puede tener respecto al comportamiento ideal es por medio del cálculo las propiedades de mezclado por métodos como calorimetría en el caso de la entalpía H^M . Haciendo uso de las propiedades de las sustancias antes de que estas se mezclen para el cálculo de las propiedades de mezclado se pueden estar expresadas en términos de propiedades extensivas o intensivas.

$$M^M(T, P, x) = M(T, P, N) - \sum_{i=1}^c N_i m_i(T, P) \quad (71)$$

o a partir de propiedades intensivas

$$m^M(T, P, x) = m(T, P, N) - \sum_{i=1}^c x_i m_i(T, P) \quad (72)$$

Ésta última ecuación representa la resta de la propiedad intensiva \mathbf{m} de la mezcla dependiente de temperatura, presión y composición menos la suma del producto de la fracción mol de una sustancia \mathbf{i} por la propiedad m_i de esta sustancia dependiente de la temperatura y presión [20].

2.7.12. Teoría de solución regular y deducción del parámetro de solubilidad

Uno de los primeros intentos sistemáticos para describir cuantitativamente las propiedades de mezclas fluidas fue hecha por Van der Waals. Van Laar, uno de sus colaboradores, propuso simplificaciones, incrementando la posibilidad de la descripción de las propiedades de una mezcla líquida a partir de las propiedades de las sustancias puras sin violar gravemente la realidad física. Las dos consideraciones que asumió a temperatura y presión constante fueron

- No hay cambio de volumen $V^E=0$
- La entropía de mezclado corresponde a una solución ideal $S^E = 0$

Utilizando la ecuación de Van der Waals, Van Laar describe el proceso de mezclado de dos sustancias puras y lo divide en un proceso en tres etapas. Las tres etapas se presentan en la siguiente gráfica.

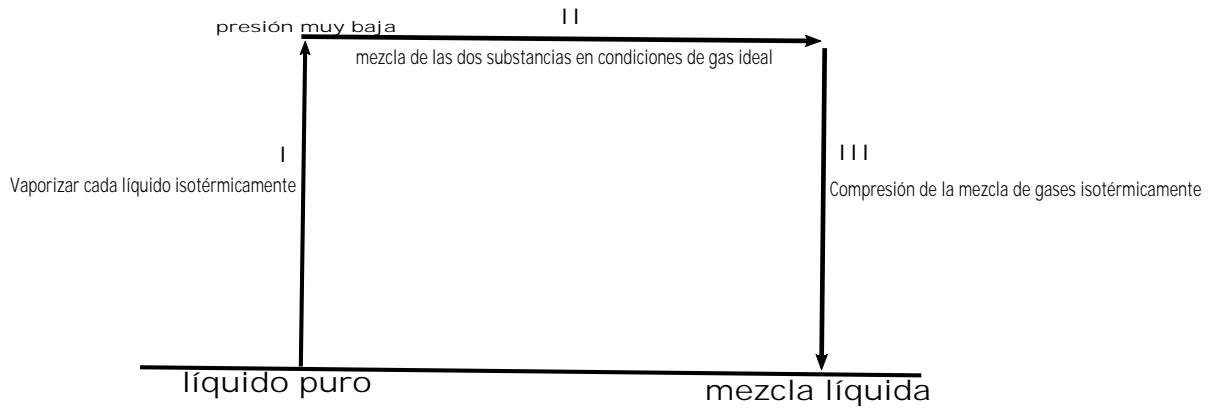


Figura 8: Ciclo termodinámico para formar una mezcla líquida de los líquidos puros a temperatura constante. Imagen basada de [20]

Las propuestas por Van Laar fueron retomadas por Scatchard y Hildebrand. Hildebrand define **solución regular como una mezcla de líquidos con entropía de exceso cero y sin cambios de volumen en el mezclado**. Ambos investigadores definieron el parámetro de **densidad de energía cohesiva** c de la siguiente manera

$$c \equiv \frac{\Delta_{vap}u}{v^L} \quad (73)$$

$\Delta_{vap}U$ es la energía de vaporización, que cambia de acuerdo a la vaporización isotérmica de un líquido saturado en estado de gas ideal, v^L es el volumen molar. La ecuación anterior para una mezcla binaria. Lo que se hizo fue reescribir la ecuación anterior considerando la energía cohesiva entre moléculas iguales de cada uno de los dos líquidos, así como la energía cohesiva entre moléculas de líquidos diferentes, la ecuación queda de la siguiente manera

$$-(u_{liquido} - u_{gasideal})_{mezcla} = \frac{c_{11}v_1^2x_1^2 + 2c_{12}v_1v_2x_1x_2 + c_{22}v_2^2x_2^2}{x_1v_1 + x_2v_2} \quad (74)$$

Para reducir la ecuación, se introducen las fracciones molares Φ_1 y Φ_2 definidas como

$$\Phi_1 = \frac{x_1v_1}{x_1v_1 + x_2v_2} \quad (75)$$

$$\Phi_2 = \frac{x_2v_2}{x_1v_1 + x_2v_2} \quad (76)$$

Así la sustituyendo las expresiones de fracciones molares la expresión general queda de la siguiente manera

$$-(u_{liquido} - u_{gasideal})_{mezcla} = (x_1v_1 + x_2v_2) [c_{11}\Phi_1^2 + 2c_{12}\Phi_1\Phi_2 + c_{22}\Phi_2^2] \quad (77)$$

El cambio en la energía molar de mezclado está definida por

$$\Delta_{mezclado}u = u^E \equiv u_{mezclado} - x_1u_1 - x_2u_2 \quad (78)$$

Arreglando la ecuación expresando el valor de la energía interna de exceso

$$u^E = (c_{11} + c_{22} - 2c_{12}) \Phi_1 \Phi_2 (x_1v_1 + x_2v_2) \quad (79)$$

La teoría de Scatchard y Hildebrand se basa en una propuesta teórica, la cuál asume que las fuerzas intermoleculares de atracción se deben principalmente por fuerzas de dispersión, siendo así la densidad de energía cohesiva entre dos moléculas diferentes se calcula mediante la raíz cuadrada del producto de la energía cohesiva entre moléculas iguales, representado de la siguiente manera

$$\delta_1 = c_{11}^{1/2} = \left(\frac{\Delta_{vap}u}{v} \right)_1^{1/2} \quad (80)$$

y

$$\delta_2 = c_{22}^{1/2} = \left(\frac{\Delta_{vap}u}{v} \right)_2^{1/2} \quad (81)$$

Así se concluye que el valor positivo de la raíz cuadrada de \mathbf{c} da por resultado δ conocido como **parámetro de solubilidad**. Es importante mencionar que a presión y temperatura constante el exceso de entropía s^E de la mezcla se elimina. Esto es consistente a la propuesta de Hildebrand para solución regular debido que se asumió que no hay cambio de volumen en el proceso de mezclado. Con la eliminación de la variación de entropía y volumen a presión constante se obtiene

$$g^E = u^E \quad (82)$$

El valor de parámetro de solubilidad δ sirve como indicador para intuir si dos líquidos son miscibles, esto se puede calcular mediante la diferencia de los valores de parámetros de solubilidad de los líquidos en la mezcla. Cuando la diferencia de valores de los parámetros de solubilidad es baja, entonces los líquidos presentan miscibilidad, cuando la diferencia es alta los líquidos serán insolubles entre sí [20] [15] [12].

2.8. Fuerzas intermoleculares

Está establecido que existen cuatro fuerzas distintas en la naturaleza. Dos de estas cuatro fuerzas son las interacciones fuertes y débiles que actúan entre los neutrones, protones, electrones y otras partículas elementales. Estas dos fuerzas tienen un rango pequeño de acción, del orden de 10^{-5} nm. Las otras dos fuerzas son la electromagnética y las interacciones gravitacionales. Estas fuerzas son efectivas en un rango mayor de distancia, desde partículas subatómicas hasta prácticamente distancias infinitas [22].

2.8.1. Clasificación de fuerzas intermoleculares

Las fuerzas intermoleculares pueden ser clasificadas en tres categorías. Primero son las puramente electrostáticas que se basan en las fuerzas de Coulomb entre la fuerza entre cargas como interacción entre cargas o dipolos permanentes. Otros son las fuerzas de polarización que surgen de momentos dipolares inducidos en átomos y moléculas por campos eléctricos de cargas cercanas y dipolos permanentes, en un medio disolvente las interacciones sin predominantemente efectos de polarización. En tercer lugar, existen fueras como covalentes o enlaces químicos que incluyen interacciones de transferencia de carga y efectos repulsivos estéricos, estas interacciones son del tipo intramoleculares que tienen un efecto directo en las interacciones intermoleculares [22].

2.8.2. Interacciones polares

Las interacciones que son catalogadas las interacciones con mayor energía son las **interacciones iónicas**. La interacción entre dos átomos que presentan una carga eléctrica genera un campo eléctrico. Entonces las interacciones iónicas dependen de la magnitud de las cargas puntuales, de la distancia entre ellas y la permitividad eléctrica ϵ del medio. Este tipo de interacciones y de largo alcance en comparación de otras interacciones intermoleculares, pero se debilitan si la permitividad del medio es grande.

Las **interacciones polares** se presentan cuando átomos que a pesar de tener una intensidad semejante de atraer a los electrones externos modifican la nube electrónica del medio generando polos eléctricos. La medida de este fenómeno de modificación de la nube electrónica en una molécula se conoce como **momento dipolar**.

Las **interacciones ion-dipolo** existen cuando se presentan iones en un disolvente polar y hace que las moléculas del disolvente se acomoden alrededor del ion generando una capa de disolvente a su alrededor. Este fenómeno dónde las moléculas del disolvente generan capaz alrededor del ion se conoce como **solvatación**. Este fenómeno de solvatación se dará siempre que la interacción entre iones y moléculas del disolvente sean mayores a la permitividad eléctrica del mismo disolvente.

El tipo de **interacciones dipolo-dipolo** se generan entre moléculas que tienen un momento dipolar. Este tipo de interacciones forman lo que se conoce como **puentes de hidrógeno** entre moléculas polares que presenten átomos de oxígeno, nitrógeno y azufre [10] [22].

2.8.3. Interacciones no polares

La principal característica de este tipo de interacciones es la poca modificación de la nube electrónica del medio, debido en mucho de los casos por la poca diferencia de electronegatividad de los átomos en cuestión.

Una de las interacciones no polares son las de tipo **ión-no polar**. Este tipo de interacción se genera a partir de un ion que induce una molécula no polar lo suficiente como para polarizarla. Estas interacciones dependen de la carga eléctrica Q , la polarizabilidad eléctrica α , la permisibilidad eléctrica ϵ_0 y la distancia entre ellos.

Otra variante de interacciones donde intervienen moléculas no polares son las **interacciones no polar-polar**. Este tipo de interacciones son de corto alcance debido que la molécula polar debe polarizar una molécula no polar y debido que la capacidad polarizante de una molécula polar es menor a la de un ión, la distancia entre moléculas debe ser menor.

El último tipo de interacción son las **interacciones no polar-no polar** son conocidas también como **fuerzas de dispersión** o **fuerzas de London**. Sus características más sobresalientes son que este tipo de interacciones son de largo alcance, desde distancias átomo-átomo hasta distancias de 10 nm y pueden ser interacciones atractivas o interacciones repulsivas. Estas interacciones se generan a consecuencia del movimiento de electrones en la nube electrónica de una molécula generando un polo eléctrico y un campo eléctrico induciendo a otras moléculas a polarizarse.

Está establecido que existen cuatro fuerzas distintas en la naturaleza. Dos de estas cuatro fuerzas son las interacciones fuertes y débiles que actúan entre los neutrones, protones, electrones y otras partículas elementales. Estas dos fuerzas tienen un rango pequeño de acción, del orden de 10^{-5} nm. Las otras dos fuerzas son la electromagnética y las interacciones gravitacionales. Estas fuerzas son efectivas en un rango mayor de distancia, desde partículas subatómicas hasta prácticamente distancias infinitas [10] [22].

2.8.4. Clasificación de fuerzas intermoleculares

Las fuerzas intermoleculares pueden ser clasificadas en tres categorías. Primero son las puramente electrostáticas que se basan en las fuerzas de Coulomb entre la fuerza entre cargas como interacción entre cargas o dipolos permanentes. Otros son las fuerzas de polarización que surgen de momentos dipolares inducidos en átomos y moléculas por campos eléctricos de cargas cercanas

y dipolos permanentes, en un medio disolvente las interacciones son predominantemente efectos de polarización. En tercer lugar, existen fuerzas como covalentes o enlaces químicos que incluyen interacciones de transferencia de carga y efectos repulsivos estéricos, estas interacciones son del tipo intramoleculares que tienen un efecto directo en las interacciones intermoleculares [10] [22].

2.8.5. Interacciones polares

Las interacciones que son catalogadas las interacciones con mayor energía son las **interacciones iónicas**. La interacción entre dos átomos que presentan una carga eléctrica genera un campo eléctrico. Entonces las interacciones iónicas dependen de la magnitud de las cargas puntuales, de la distancia entre ellas y la permitividad eléctrica ϵ del medio. Este tipo de interacciones y de largo alcance en comparación de otras interacciones intermoleculares, pero se debilitan si la permitividad del medio es grande.

Las **interacciones polares** se presentan cuando átomos que a pesar de tener una intensidad semejante de atraer a los electrones externos modifican la nube electrónica del medio generando polos eléctricos. La medida de este fenómeno de modificación de la nube electrónica en una molécula se conoce como **momento dipolar**.

Las **interacciones ion-dipolo** existen cuando se presentan iones en un disolvente polar y hace que las moléculas del disolvente se acomoden alrededor del ion generando una capa de disolvente a su alrededor. Este fenómeno donde las moléculas del disolvente generan capas alrededor del ion se conoce como **solvatación**. Este fenómeno de solvatación se dará siempre que la interacción entre iones y moléculas del disolvente sean mayores a la permitividad eléctrica del mismo disolvente.

El tipo de **interacciones dipolo-dipolo** se generan entre moléculas que tienen un momento dipolar. Este tipo de interacciones forman lo que se conoce como **puentes de hidrógeno** entre moléculas polares que presenten átomos de oxígeno, nitrógeno y azufre [10] [22].

2.8.6. Interacciones no polares

La principal característica de este tipo de interacciones es la poca modificación de la nube electrónica del medio, debido en muchos de los casos por la poca diferencia de electronegatividad de los átomos en cuestión. Una de las interacciones no polares son las de tipo **ion-no polar**. Este tipo de interacción se genera a partir de un ion que induce una molécula no polar lo suficiente como para polarizarla. Estas interacciones dependen de la carga eléctrica Q , la polarizabilidad eléctrica α , la permisibilidad eléctrica ϵ_0 y la distancia entre ellos.

Otra variante de interacciones donde intervienen moléculas no polares son las **interacciones no polar-polar**. Este tipo de interacciones son de corto alcance debido que la molécula polar debe

polarizar una molécula no polar y debido que la capacidad polarizante de una molécula polar es menor a la de un ion, la distancia entre moléculas debe ser menor.

El último tipo de interacción son las **interacciones no polar-no polar** son conocidas también como **fuerzas de dispersión** o **fuerzas de London**. Sus características más sobresalientes son que este tipo de interacciones son de largo alcance, desde distancias átomo-átomo hasta distancias de 10 nm y pueden ser interacciones atractivas o interacciones repulsivas. Estas interacciones se generan a consecuencia del movimiento de electrones en la nube electrónica de una molécula generando un polo eléctrico y un campo eléctrico induciendo a otras moléculas a polarizarse [10] [22].

Tabla 7: Q es la carga eléctrica, μ momento dipolar, α polarizabilidad eléctrica, r distancia entre moléculas, k constante de Boltzmann, h constante de Plank, v ionización, ϵ_0 permitividad eléctrica en el vacío. Datos extraídos de [10]

Tipo de interacción	Fórmula	Orden de magnitud $\frac{kJ}{mol}$
ión-ión	$\frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 r}$	40-400
ión-dipolo	$\frac{Q\mu\cos\theta}{4\pi\epsilon_0 r^2}$	5-60
punto de hidrógeno	$\alpha - \frac{1}{r^2}$	4-40
dipolo-dipolo	$\frac{\mu_1\mu_2 f(\theta_1, \theta_2, \phi)}{4\pi\epsilon_0 r^3}$	0.5-15
ión-no polar	$\frac{Q^2\alpha}{2(4\pi\epsilon_0)^2 r^4}$	0.4-14
no polar-no polar	$-\frac{3}{4} \frac{h\nu\alpha^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6}$	4-40
dipolo-no polar	$-\frac{\mu^2\alpha}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6}$	0.4-4

2.8.7. Interacciones intramoleculares

La principal característica de este tipo de interacciones es la poca modificación de la nube electrónica del medio, debido en mucho de los casos por la poca diferencia de electronegatividad de los átomos en cuestión.

Una de las interacciones no polares son las de tipo **ion-no polar**. Este tipo de interacción se genera a partir de un ion que induce una molécula no polar lo suficiente como para polarizarla. Estas interacciones dependen de la carga eléctrica **Q**, la polarizabilidad eléctrica α , la permisibilidad eléctrica ϵ_0 y la distancia entre ellos.

Otra variante de interacciones donde intervienen moléculas no polares son las **interacciones no polar-polar**. Este tipo de interacciones son de corto alcance debido que la molécula polar debe polarizar una molécula no polar y debido que la capacidad polarizante de una molécula polar es menor a la de un ion, la distancia entre moléculas debe ser menor.

El último tipo de interacción son las **interacciones no polar-no polar** son conocidas también

como **fuerzas de dispersión** o **fuerzas de London**. Sus características más sobresalientes son que este tipo de interacciones son de largo alcance, desde distancias átomo-átomo hasta distancias de 10 nm y pueden ser interacciones atractivas o interacciones repulsivas. Estas interacciones se generan a consecuencia del movimiento de electrones en la nube electrónica de una molécula generando un polo eléctrico y un campo eléctrico induciendo a otras moléculas a polarizarse [10] [22].

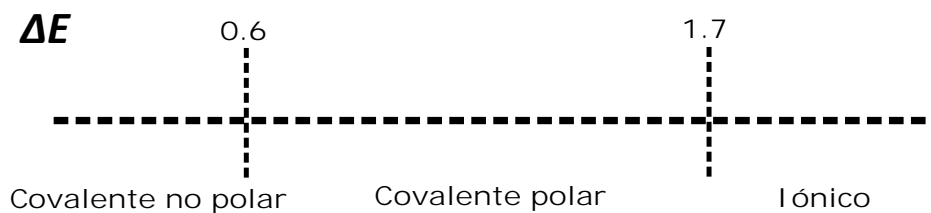


Figura 9: Gráfico de diferencias de electronegatividad.

2.9. Equilibrio líquido-vapor

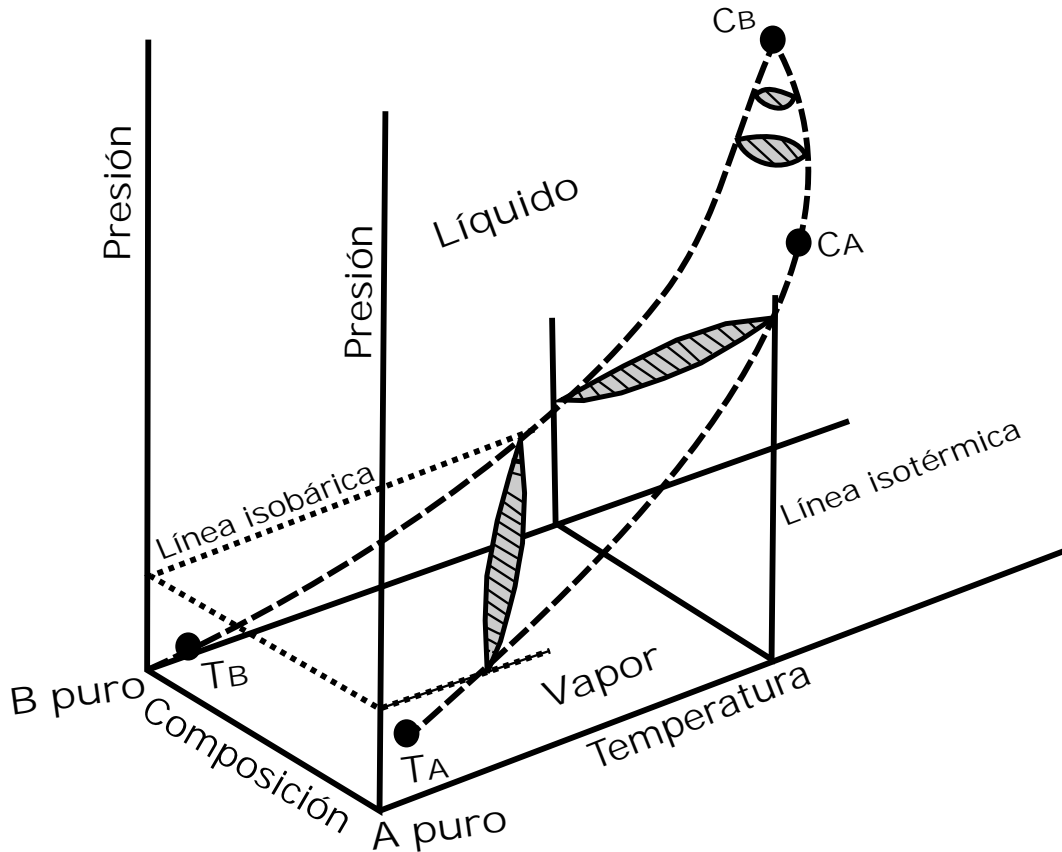


Figura 10: Equilibrio binario líquido-vapor. Imagen basada de [34]

Considerando a un componente A de una mezcla binaria A-B como la más volátil, la presión de vapor de A puro a cualquier temperatura será mayor que la presión de vapor de B. El equilibrio líquido-vapor para cada sustancia pura de la mezcla está dada por la relación temperatura-presión. En un sistema binario o multicomponente la concentración es una variable más que debe ser considerada. La Fig. 10 es una representación tridimensional del equilibrio líquido-vapor con las tres variables de una mezcla binaria, presión, temperatura y composición. Los puntos C_A y C_B representan los puntos críticos de cada una de las sustancias. Las curvas indicadas con líneas subsecuentes son la presión de vapor de los componentes A y B.

La Fig. 11 es la representación de un área a presión constante dentro del diagrama tridimensional en la Fig. 10. La Fig. 11 presenta con más detalle el área que une las dos líneas de presión de vapor a presión constante en el diagrama tridimensional presión-temperatura-composición. En una destilación existe un equilibrio líquido-vapor en el sistema, esos casos se representan con las líneas de unión, un ejemplo de estas líneas de unión es la línea DF. Existen un número infinito de líneas de unión en un sistema como el descrito. El punto F representa un vapor saturado mientras que el punto D es un líquido saturado. La composición de la mezcla completa está representada por la letra E que indica la cantidad de fase vapor y fase líquida en la que se encuentra el sistema.

La operación que se sigue normalmente en una destilación simple es una trayectoria similar a la línea GO. Para explicarlo más a detalle se asignará como ejemplo del componente más volátil a el agua asignándole la letra A y como pseudocomponente B una base hidrocarbonada. El sistema incrementa la temperatura, viajando verticalmente en el diagrama, cruzando la curva de líquido saturado con un punto de burbuja. A pesar de que el sistema continúa incrementando la temperatura, de acuerdo al diagrama siempre se mantiene dentro del área de equilibrio líquido-vapor ya que las fases líquido y vapor coexisten en la operación [34].

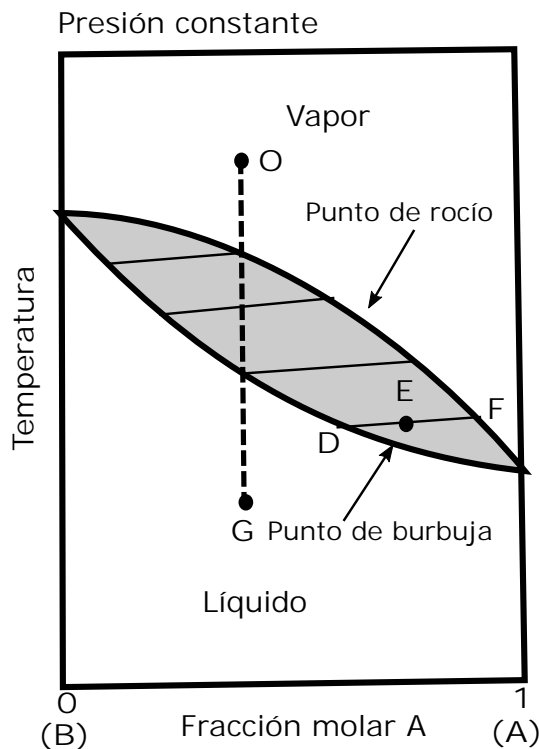


Figura 11: Equilibrio líquido-vapor a presión constante. Imagen basada de [34]

2.9.1. Volatilidad relativa

Existe una medida numérica llamada factor de separación α en el caso particular de la destilación volatilidad relativa. Esta es la relación de la concentración de A y B en una fase con respecto a la otra y es una medida de separación.

$$\alpha = \frac{\frac{y}{(1-y)}}{\frac{x}{(1-x)}} = \frac{y(1-x)}{x(1-y)} \quad (83)$$

La variable y representa la fracción de A o de B en la fase vapor mientras que x representa la fracción en la fase líquida. El valor de α cambia como x varía de 0 a 1.0. Si $y = x$ (excepto a $x=0$ o 1) $\alpha = 1.0$ por lo tanto no es posible la separación. Conforme mayor sea el valor de α sobre la unidad, mayor será el grado de separación [34].

2.9.2. Sistemas multicomponentes

[35] [34] Para sistemas multicomponentes es útil describir los datos de equilibrio mediante el coeficiente de distribución \mathbf{m} . Supongamos un componente J, su coeficiente de distribución entre el líquido y el vapor expresado de la siguiente manera

$$m_J = \frac{y_J}{x_J} \quad (84)$$

Generalmente m_J depende de la temperatura, presión y composición de la mezcla. La volatilidad relativa α del componente I con respecto a J es:

$$\alpha_{IJ} = \frac{\frac{y_I}{x_I}}{\frac{y_J}{x_J}} = \frac{m_I}{m_J} \quad (85)$$

Para disoluciones ideales a una presión moderada, m_J es independiente de la composición y depende sólo de la temperatura y la presión total:

$$m_J = \frac{P_J}{P_t} \quad (86)$$

$$\alpha_{IJ} = \frac{P_I}{P_J} \quad (87)$$

El análisis para el coeficiente de distribución con base al componente J en el punto de burbuja

$$\sum y_i = 1.0 \quad (88)$$

$$m_A x_A + m_B x_B + m_C x_C + \dots = 1.0 \quad (89)$$

Tomando al componente J como referencia,

$$\frac{m_A x_A}{m_J} + \frac{m_B x_B}{m_J} + \frac{m_C x_C}{m_J} + \dots = \frac{1.0}{m_J} \quad (90)$$

o

$$\alpha_{AJ} x_A + \alpha_{BJ} x_B + \alpha_{CJ} x_C + \dots = \sum \alpha_{i,J} x_i = \frac{1}{m_J} \quad (91)$$

Por lo tanto la composición en el punto de burbuja está dado por

$$y_i = \frac{\alpha_{i,J} x_i}{\sum \alpha_{i,J} x_i} \quad (92)$$

El punto de rocío se determina como

$$\sum x_i = 1.0 \quad (93)$$

$$\frac{y_A}{m_A} + \frac{y_B}{m_B} + \frac{y_C}{m_C} + \dots = 1.0 \quad (94)$$

Con el componente J como componente de referencia

$$\frac{m_J x_A}{m_A} + \frac{m_J x_B}{m_B} + \frac{m_J x_C}{m_C} + \dots = m_J \quad (95)$$

El punto de rocío para la composición del líquido está dada por

$$x_i = \frac{\frac{y_i}{\alpha_{i,J}}}{\sum \frac{y_i}{\alpha_{i,J}}} \quad (96)$$

2.9.3. Destilación

La destilación es un método para separar los componentes de una disolución la cual depende de la distribución de las sustancias entre la fase líquida y vapor, aplicado para los casos donde los componentes están presentes en ambas fases. En lugar de introducir una nueva sustancia para generar una segunda fase como se hace en las operaciones de absorción o desorción, la nueva fase es creada de la mezcla original por medio de una vaporización.

Existen distintos tipos de procesos de separación, una distinción particular entre procesos donde se aplica energía en forma de calor al sistema para la separación de ciertos componentes de una disolución inicial por ejemplo entre una vaporización y una destilación, es que en una destilación todos los componentes del sistema tienen cierto grado de volatilidad, es decir, que alcanzando cierta temperatura en el sistema se puede vaporizar un componente i de la mezcla, mientras que en una vaporización no necesariamente todos los componentes se pueden vaporizar. En una destilación la nueva fase difiere de la original por su composición y contenido calorífico, este calor es rápidamente removido para que la fase vapor condense al final de la operación. Existen ciertas limitaciones en una destilación, una de ellas es que al aplicar calor al sistema la nueva fase en estado vapor inevitablemente está constituida sólo por componentes que constituyen la fase líquida, y puede que el cambio de composición resultante del reparto de los componentes entre las dos fases no sea significativo, esto resulta en que el cambio de composición entre las fases sea muy pequeño y convierte el proceso impráctico, existen casos en que no existe siquiera una diferencia de composición entre las fases [34].

2.9.4. Destilación a presión reducida

La destilación a presión reducida es útil cuando no se puede separar una mezcla a presión atmosférica, por lo que, al disminuir la presión del sistema, es posible llevar a cabo la separación de los componentes. En el caso particular de la destilación por vacío de crudo o productos hidrocarbonados la destilación por presión de vacío es una opción viable para retirar contaminantes volátiles. Debido que a una temperatura mayor a 250 °C ciertos productos derivados del petróleo sufren cierta degradación. Para evitar la degradación del producto, se requiere disminuir la presión el sistema para que se requiera una menor temperatura para separar los componentes de la mezcla. De acuerdo con el diagrama tridimensional de equilibrio líquido-vapor, al disminuir la presión y mantenerla constante, el proceso se encuentra en una isobara con un valor de presión menor a la presión atmosférica. Gráficamente se observa que la temperatura requerida para cruzar la línea de coexistencia de fases líquido-vapor es menor [28].

2.10. Diagramas ternarios

Un diagrama ternario, como se muestra en la Fig 12, es la representación gráfica del comportamiento de un sistema de tres o más componentes a presión y temperatura constante. Por medio de la representación del triángulo equilátero, cada vértice A, B y C es un componente puro o en algunos casos representa un **pseudocomponente**, o sea, una relación constante entre dos componentes fungiendo como un sólo componente. La escala que representa las aristas del triángulo equilátero son la fracción porcentual entre los componentes del sistema binario de los componentes representados en los extremos de la arista. Los vértices A, B y C representan el 100% de cada componente. La trayectoria A-B indica que la proporción del componente A disminuye conforme aumenta la de B y así con todas las demás trayectorias sobre las aristas. Cualquier punto al interior del diagrama ternario, donde la suma de las siguientes fracciones de los componentes está acotada por la siguiente ecuación [19]:

$$x_A + x_B + x_C = 1 \quad (97)$$

en donde las fracciones porcentuales pueden ser expresadas en moles, masa o volumen.

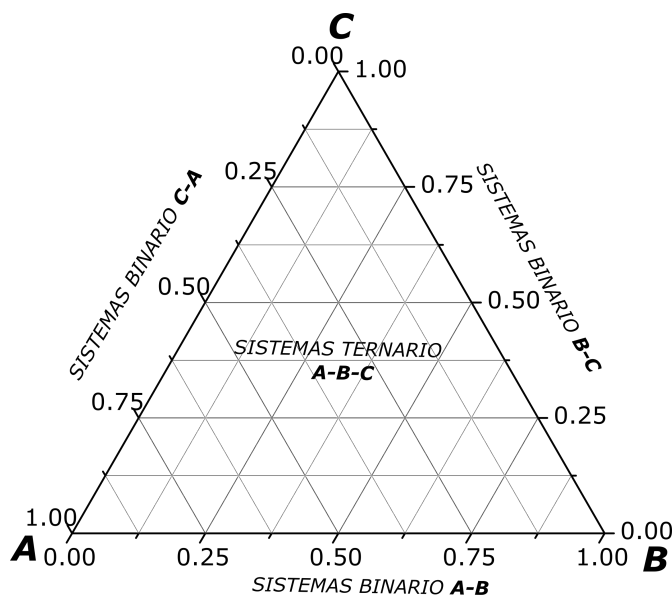


Figura 12: Constitución en el diagrama ternario. Imagen basada de [19].

2.10.1. Trayectorias en diagramas ternarios

Para el análisis de sistemas multicomponentes, comúnmente se utilizan trayectorias en los diagramas ternarios, esto quiere decir, que es posible seleccionar trayectorias lineales donde se analizan propiedades como viscosidad, el estado de agregación u otras propiedades que cambian para un mismo sistema en función de la proporción de cada componente. El diseño de la trayectoria a seguir debe ser elegida de acuerdo con la variación deseada en de la composición de cada sustancia

dentro del diagrama ternario. En la Fig 13 se muestran las diferentes trayectorias que se pueden seguir en un diagrama ternario.

Existen **trayectorias paralelas** dirigidas hacia cualquier de los lados del diagrama ternario indica una proporción constante del componente opuesto a la base. Suponiendo una trayectoria paralela al sistema binaria A-B la composición de C no varía a lo largo de esa isoterma. Siendo así, representando a x_C como α quedando la suma de las fracciones de la siguiente manera :

$$x_A + x_B + \alpha = 1 \quad (98)$$

Existen otro tipo de trayectorias conocidas como **trayectorias diagonales** que parten de cualquier punto del diagrama ternario, usualmente el punto de partida es una base del diagrama ternario hacia el vértice opuesto a la base. En estos casos la relación en las fracciones de los dos componentes de la base del diagrama se mantiene constantes, expresada la relación de la siguiente manera.

$$\frac{x_A}{x_B} = \gamma \quad (99)$$

dónde γ es una constante.

Sustituyendo γ en la suma de las fracciones queda de la siguiente manera:

$$\gamma x_B + x_B + x_C = 1 \quad (100)$$

El otro tipo de trayectorias lineales dentro del diagrama ternario son las **trayectorias perpendiculares** a un sistema binario, la fracción de los componentes A y B disminuye conforme se adiciona más cantidad del componente C en el sistema. Cualquier punto donde se sitúe el sistema antes de agregar más del componente C, la diferencia entre los componentes A y B es constante

$$x_A - x_B = \delta \quad (101)$$

Los componentes que forman el binario perpendicular a la trayectoria mantienen la siguiente relación cuando el sistema es mayoritariamente A respecto a B

$$x_A = \delta + x_B \quad (102)$$

entonces la ecuación de la suma de las fracciones de cada componente del sistema queda de la siguiente manera

$$\delta + 2x_B + x_C = 1 \quad (103)$$

El uso de las trayectorias en los diagramas ternarios permite el estudio de la variación de la proporción de los componentes a lo largo de la trayectoria ayudando a determinar regiones donde los sistemas coinciden en algunas propiedades de estudio mostrando de igual manera composiciones de equilibrio entre las fases [19].

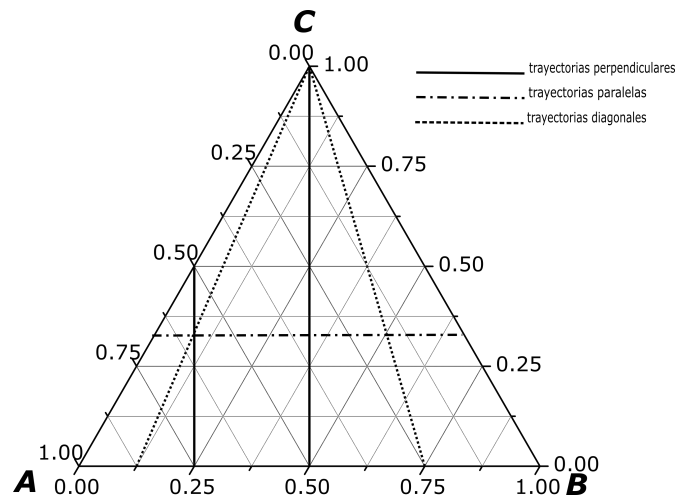


Figura 13: Diversas trayectorias en el diagrama ternario. Imagen basada de [19].

2.11. Equilibrio líquido-líquido

Algunos líquidos presentan miscibilidad limitada. Debido que en la idealidad las interacciones intermoleculares son omitidas, causa de la atracción o repulsión entre dos sustancias diferentes, el fenómeno de miscibilidad es una manifestación de la no idealidad, entonces el equilibrio entre las fases líquidas está determinado por las condiciones termodinámicas de un equilibrio entre fases líquido-vapor debido que ambos casos en el equilibrio tienen la condición de un valor mínimo en la energía de Gibbs.

Existen ciertas distinciones entre ambos tipos de equilibrios. El efecto de la temperatura en el equilibrio líquido-líquido es más significativo. Los límites de miscibilidad son encontrados mediante la adición gradual de una sustancia a una disolución de composición conocida hasta que se presente turbidez o se determinó la saturación de la disolución mediante alguna otra técnica, por ejemplo, la determinación de la tensión interfacial. Las composiciones al equilibrio son determinadas mediante el conocimiento de la concentración de los componentes de una mezcla, posteriormente determinando la concentración de cada uno de los componentes en cada una de las fases [34].

2.11.1. Extracción Líquido-Líquido

Un proceso de extracción líquido-líquido o extracción por disolventes se basa en la separación de componentes de una disolución líquida por entrar en contacto con otro líquido normalmente que presente insolubilidad. Si el componente que se desea extraer de la solución original tiene un grado de reparto en las dos fases líquidas posterior al proceso de mezclado y separación de las fases, se dice que ha resultado un cierto grado de separación. En todas las operaciones de este tipo la solución a la cual se va a extraer el componente deseado se denomina **alimentación** y el líquido el cuál va a extraer al componente de la disolución original se le denomina **disolvente**. La fase final rica en el componente a extraer se conoce como **extracto** mientras que la fase correspondiente a la alimentación, la cual se le extrajo el componente deseado se denomina **refinado**. Existen procesos más complejos que pueden ocupar dos disolventes para separar y modificar la composición de la alimentación, a estas extracciones se les conoce como **extracción por doble-disolvente** o **extracción fraccionada**.

Existe una inminente importancia en el costo de la operación. La extracción líquida produce nuevas fases líquidas las cuáles deben ser separadas, normalmente por destilación o evaporación a diferencia de procesos de separación directos como destilación o evaporación los cuáles generan al final productos como sustancias puras sin necesidad de un proceso posterior. Sin embargo, la posible ventaja económica de una extracción líquida es que en muchos de los casos no se debe

introducir una fuente de energía externa al sistema, ya que para que el sistema llegue a equilibrio se genera la segregación de dos o más fases en el sistema, a diferencia de procesos de separación como los anteriormente mencionados los cuáles necesitan de un calentamiento a lo largo de la operación traducido a un gasto energético en el proceso.

Entre mayor sea la diferencias entre las propiedades de ambas fases de un sistema, más fácil será su separación, así pues, en una destilación frecuentemente el vapor generado, debido a la adición de energía al proceso en forma de calor, la composición del líquido y la del vapor pueden ser similares, debido que la separación depende de la presión de vapor de las sustancias, la operación puede ser en algunos casos difícil. Por otro lado, en la extracción líquida, la mayoría de los componentes de ambas fases son significativamente diferentes, esto facilita la extracción y la segregación de fases es en estos casos espontánea [28].

2.11.2. Efecto de la temperatura

Para representar el efecto que tiene la temperatura en un diagrama ternario es necesario hacer uso de un diagrama tridimensional, dónde la temperatura se representa con el eje que se encuentra en posición vertical, y cada isoterma cruza transversalmente el prisma. En cada isoterma se encuentra un diagrama de fases a la temperatura que representa la isoterma en cuestión. Para la mayoría de los sistemas conforme aumenta la temperatura aumenta la solubilidad entre los componentes, existe un punto determinado a cierta temperatura que se le conoce como temperatura crítica de la solución en la cual los disolventes presentan una sola fase.

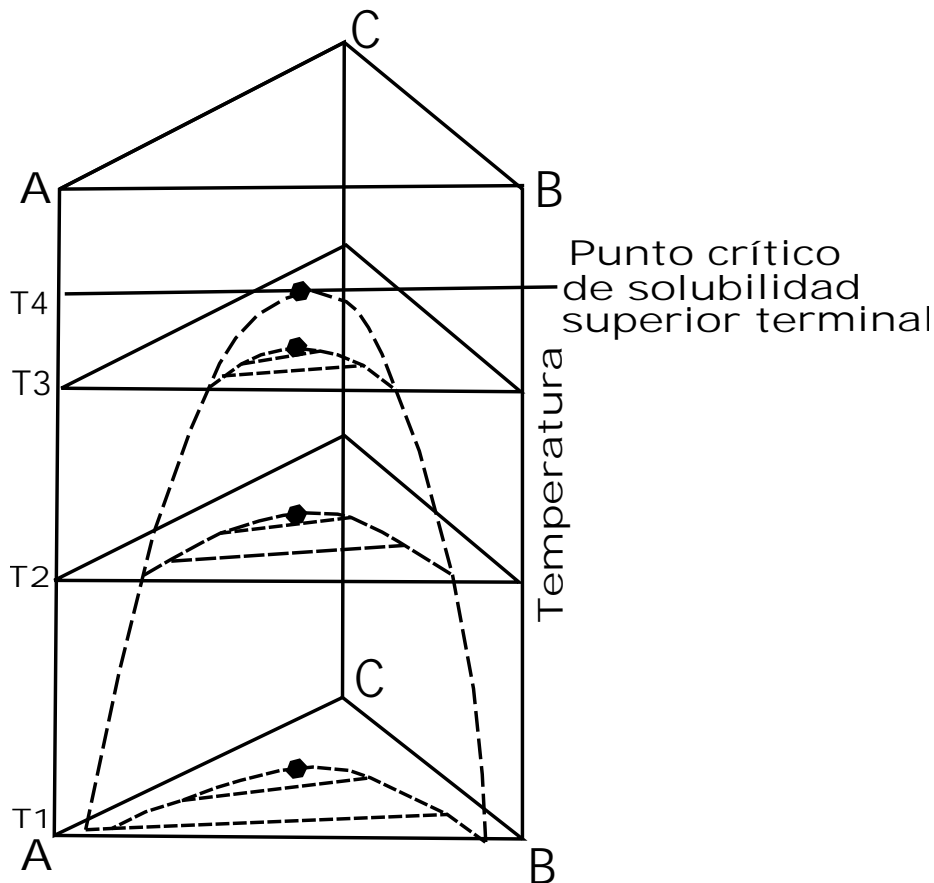


Figura 14: Efecto de la temperatura en un sistema ternario. Imagen basada de [35]

Las operaciones de extracciones líquidas dependen en gran medida de la formación de fases líquidas insolubles entre si, por lo que deben llevarse a cabo este tipo de operaciones por debajo de la temperatura crítica de la disolución señalada en el diagrama en la isoterma T4. La Fig 14 muestra como se ve afectada la región de dos fases en un diagrama ternario conforme aumenta la temperatura, entre mayor sea la temperatura, para ciertos casos de mezclas líquidas la miscibilidad entre si es mayor. Cuando la temperatura supera la correspondiente al punto crítico de solubilidad superior, entonces la extracción líquido-líquido no es posible debido que a partir de ese punto la región de dos fases es inexistente. La influencia de la temperatura afecta considerablemente el equilibrio de los diagramas ternarios ya que la solubilidad aumenta conforme incrementa la temperatura. La zona heterogénea presente en el diagrama ternario disminuye en área conforme aumenta la temperatura, las líneas de unión cambian en su pendiente de igual forma como se muestra en la Fig 15.

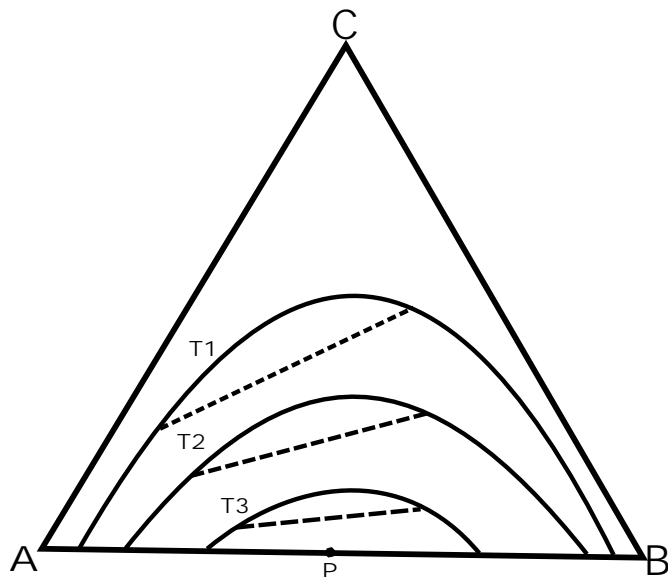


Figura 15: Efecto de la temperatura en el equilibrio de un sistema ternario. Imagen basada de [35]

2.11.3. Sistemas ternarios , un par de disolventes parcialmente soluble.

En la mayoría de los sistemas de extracción, los sistemas más comunes son mezclas ternarias que contienen un par de disolventes parcialmente miscibles como se muestra en la Fig 16. En un diagrama ternario las aristas del triángulo representan una isoterma de la Fig 14.. En este tipo de sistemas existe una zona de dos fases donde se encuentran los tres componentes en equilibrio, el componente **C**, tanto en la fase rica en el componente **A** como en la fase rica en el componente **B**. Existen líneas de unión dentro de esta región como se muestra en la Fig 16 la línea compuesto por los puntos **I,J**, estos puntos representan las fases formadas posterior a la segregación del sistema **S**. Las líneas de unión dentro de una región de dos fases convergen en un punto conocido como punto de pliegue **P**, este punto es característico por presentar un valor de tensión interfacial ultra baja, es el punto sobre el domo que presenta el valor mínimo de tensión interfacial [34].

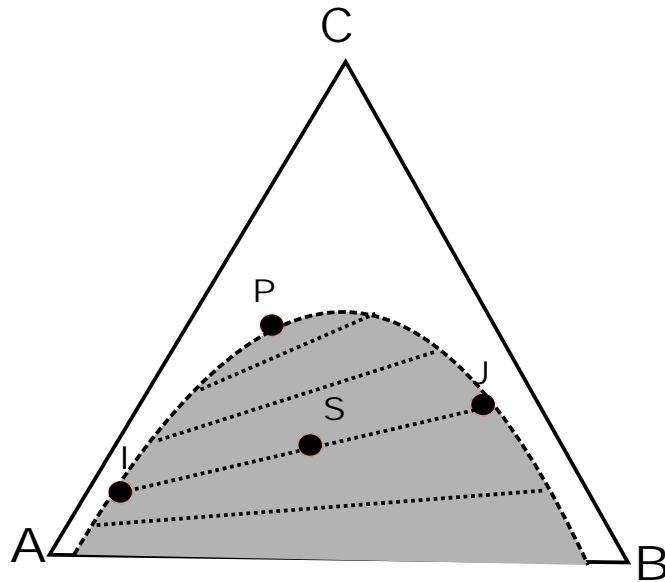


Figura 16: Diagrama ternario con dos sistemas binarios parcialmente miscibles. Imagen basada de [34].

2.11.4. Sistemas ternarios , dos pares de disolventes parcialmente soluble.

Para el caso presentado en la Fig 17, los componentes **A** y **C** presentan miscibilidad total mientras que los pares de disolventes **A-B** y **B-C** tienen miscibilidad limitada. El sistema binario **A-B** que está sobre la isoterma, los puntos **K** y **J** presentan solubilidad mutua de A y B. Mientras que los puntos **H** y **L** presentan solubilidad mutua en el binario **C-B**. En la región heterogénea un punto cualquiera **S** el sistema tendrá un reparto en el equilibrio de los componentes en ambas fases generando las líneas de unión correspondientes [34].

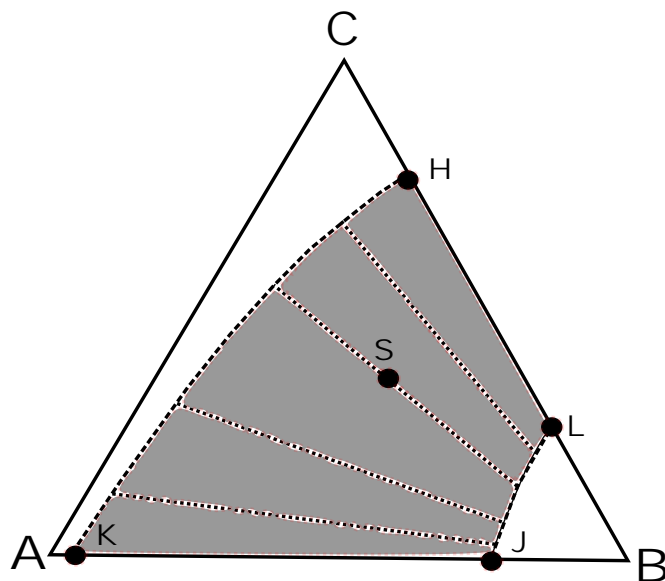


Figura 17: Diagrama ternario con un sistema binario parcialmente miscible. Imagen basada de [34].

2.11.5. Criterios para la elección de los disolventes.

Existen una gran variedad de disolventes que son utilizados para las operaciones de extracción. Se deben conocer las propiedades particulares de los líquidos para una extracción exitosa. Existen ciertos parámetros y propiedades de los disolventes o de la mezcla de disolventes que se consideran comúnmente para elegir la mezcla de disolventes más apropiada.

2.11.6. Selectividad

La selectividad de un solvente capaz de separar un componente de una disolución se determina mediante la comparación de cocientes del componente a extraer y del medio donde se encuentra inicialmente en el refinado y el extracto. A esta relación se le conoce como selectividad β y es análoga a la volatilidad relativa de la destilación, si el refinado y el extracto se encuentran en equilibrio se puede expresar la selectividad de la siguiente manera:

$$\beta = \frac{\frac{x^C_E}{x^A_E}}{\frac{x^C_R}{x^A_R}} \quad (104)$$

entonces

$$y_E = \frac{X^C}{E}; x_R = \frac{X^C}{R} \quad (105)$$

la expresión final quedaría como

$$\beta = \frac{y_E \left[\frac{x^A}{R} \right]}{x_R \left[\frac{x^A}{E} \right]} \quad (106)$$

donde C es el componente que extraer, A es el medio en el que se encuentra C inicialmente, E es la fase del extracto y R la fase del refinado.

Para cualquier tipo de extracción β debe exceder la unidad, entre más grande sea su valor mejor será la extracción ya que significa que el componente C está migrando en mayor medida a la fase del extracto. Usualmente el valor de la selectividad β varía considerablemente con la concentración del soluto, y en sistemas ternarios con un par de disolventes parcialmente miscibles en el punto de pliegue vale la unidad. Cuando β presenta valores menores a 1 la extracción no se llevará a cabo debido que la solución se volvió en un sistema azeotrópico.

Una forma más sencilla de calcular la eficiencia de la extracción es por medio del coeficiente de distribución calculado de la siguiente manera:

$$\beta = \frac{y}{x} \quad (107)$$

considerando que lo único que se debe tomar en cuenta es la concentración de C en el refinado y el extracto [34].

2.11.7. Recuperación

Es importante la recuperación del disolvente utilizado para su rehúso mediante alguna otra operación de transferencia de masa frecuentemente utilizada, la destilación. En caso de usar una destilación, se debe tener especial atención que los disolventes no formen azeótropos y la mezcla presente una alta volatilidad relativa para un costo bajo de recuperación. La substancia en el extracto ya sea el solvente o el soluto, que presente la menor cantidad en el sistema a tratar debe presentar la volatilidad más alta con el fin de reducir costos a consecuencia del calentamiento. Otro factor que considerar es el calor latente del disolvente debe ser pequeño [34].

2.11.8. Densidad

Es preferible una diferencia de densidad de ambas fases líquidas saturadas, entre mayor a la diferencia de densidades mejor se llevará el proceso de extracción. En sistemas ternarios con un par de disolventes solubles la diferencia de densidades para el equilibrio de fases disminuirá conforme la concentración de C incrementa y como condición de frontera el valor de $\Delta\rho$ es cero en el punto de pliegue [35].

2.11.9. Tensión interfacial

Conforme más grande sea la tensión interfacial en el sistema, más notable será el efecto de coalescencia de emulsiones pero más difícil será la dispersión de un líquido con el otro, el efecto de coalescencia en emulsiones es la unión de las gotas de diferentes tamaños hasta formar una segunda fase líquida en el sistema, entre más homogéneo sea el tamaño de las gotas en el sistema más estable será la emulsión, el efecto de coalescencia no es negativo en un proceso de extracción debido que es necesario la segregación del sistema en dos fases, pero se debe de buscar condiciones adecuadas para la máxima remoción de un componente de una fase a otra [35].

2.11.10. Reactividad

El disolvente debe ser químicamente estable e inerte con los componentes del sistema, debido que la única función que debe tener el disolvente es la extracción de un componente específico de una fase líquida sin alterar la composición química de este, si esto sucediera, la operación de extracción líquida tendría efectos negativos descomponiendo el producto [34].

2.11.11. Propiedades de almacenamiento y seguridad

Para su fácil almacenamiento y uso es preferible que tenga una baja viscosidad, una presión de vapor baja. De la misma manera se requiere que tenga baja o nula toxicidad, no sea inflamable y tenga un bajo costo para que el proceso tenga una alta viabilidad a mayor escala [34].

2.11.12. Extracciones de una sola etapa

Las extracciones de una sola etapa pueden ser por lotes o una operación continua. El proceso de extracción se puede representar mediante un diagrama de bloque. **F** representa la alimentación

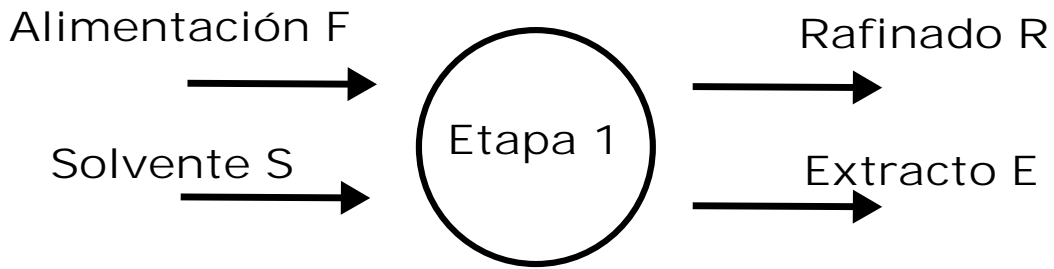


Figura 18: Diagrama de bloques de una extracción de una sola etapa.

al sistema en unidades de masa si es una operación a lotes o $\frac{\text{masa}}{\text{tiempo}}$ si es un proceso continuo, esta alimentación contiene a las sustancias A y C a x_C como fracción masa de C en el sistema. Esta corriente de alimentación entra en contacto con la corriente de un solvente **S**, esta corriente contiene principalmente al disolvente B, sin embargo, en algunas extracciones, para aumentar la eficiencia del proceso, es posible que el disolvente que generará la extracción contenga a baja concentración el componente C. Al final del proceso las fases que quedan en equilibrio son el extracto **E** que es la fase rica en solvente que contiene cierta concentración del componente C y puede contener, en menor medida algo de la fase F y el refinado **R** principalmente compuesto por F, cada uno medido como masa o $\frac{\text{masa}}{\text{tiempo}}$. En la Fig 19 se muestran los puntos correspondientes a la alimentación **F**, disolvente **S**, refinado **R** y extracto **E**. Los puntos **D** y **K** forman una línea de unión correspondiente a la segregación en dos fases del sistema a una concentración inicial M_1 .

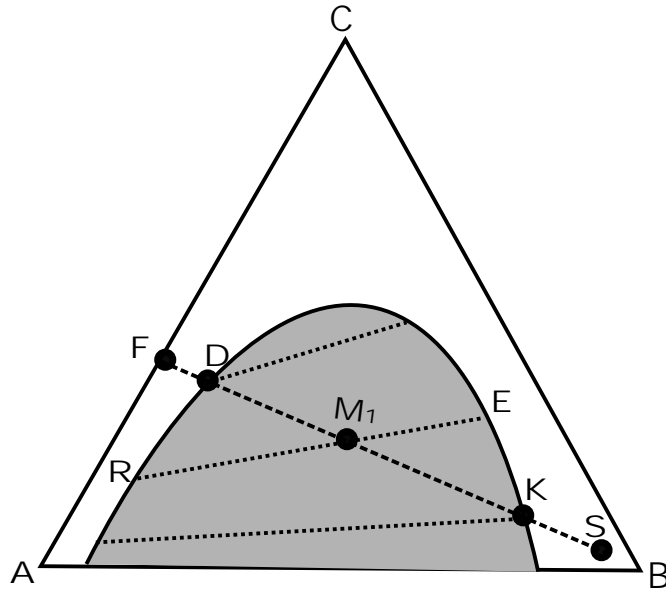


Figura 19: Extracción de una sola etapa. Imagen basada de [34].

El balance total de materia queda de la siguiente manera:

$$F + S = M = E + R \quad (108)$$

donde el punto M puede ser localizado en la línea **FS** por la regla de mezclado. Considerando que en F existen los componentes A y C mientras que en S existe sólo el disolvente B. Se puede calcular la concentración de C por medio de un balance como sigue:

$$FX_C^F + SX_C^S = MX_C^M \quad (109)$$

por lo que M puede ser calculado. De manera alterna, la cantidad de disolvente para obtener el punto sobre la línea FS en dónde se encuentra M y ser calculado de la siguiente manera:

$$\frac{S}{F} = \frac{X_F - X_M}{X_M - X_S} \quad (110)$$

La cantidad de extracto y refinado pueden ser calculados por la regla de mezclado o por medio del balance para el componente C.

$$Ex_C^E + RX_C^R = MX_C^M \quad (111)$$

$$E = \frac{M(x_C^M - X_C^R)}{X_C^E - X_C^R} \quad (112)$$

y así R puede ser calculado a partir de la ecuación general de balance de materia.

El requisito de sistemas utilizados para procesos de extracciones líquidos es la segregación del

sistema en dos fases, cuando las fases llegan al equilibrio se reconoce el sistema como un sistema heterogéneo. Mediante la información de la Fig 20, el punto M se encuentra sobre alguna línea de unión, por supuesto, en el área heterogéneo del diagrama ternario. La cantidad mínima de disolvente es determinada localizando M en la línea de unión. Los cálculos para los sistemas con dos pares líquidos insolubles o con un soluto sólido distribuido entre las fases se hacen de la misma manera, mediante la ecuación de balance general de la materia. Todos los cálculos se pueden hacer también sobre una base de disolvente libre, como se presenta en el siguiente diagrama. Si el solvente **S** fuera completamente el componente B de la Fig 19, la línea de unión **D-K** sería vertical. Las fases producidas E_C y R_C se encuentran a lo largo de la línea de unión que cruza por el punto M representando la mezcla completa en el sistema de extracción.

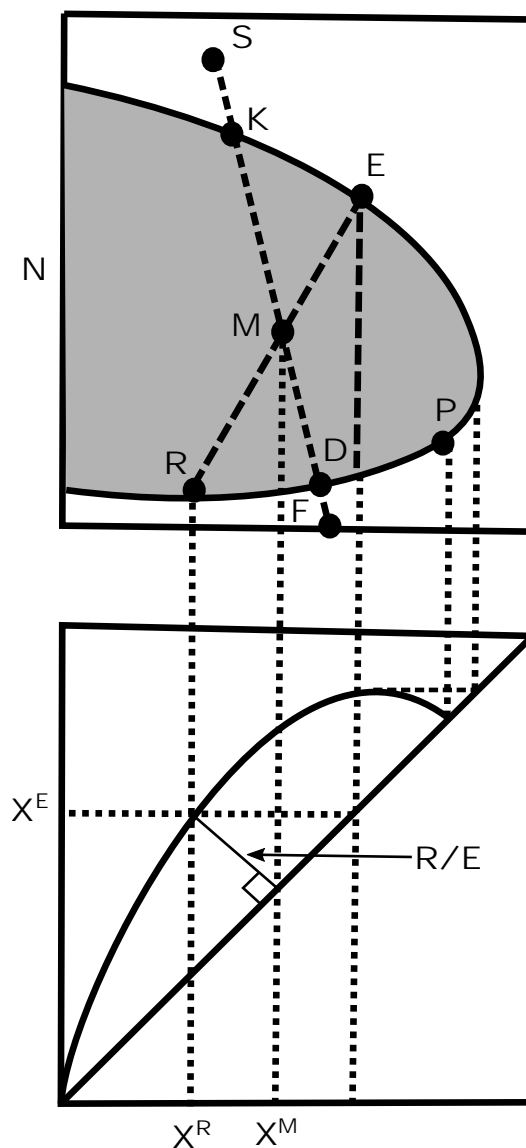


Figura 20: Coordenadas de una extracción de una etapa. Imagen basada de [34]

Los balances de materia para usos de este tipo de diagramas se deben hacer sobre la fase B libre, esto quiere decir que no exista concentración de B en el balance, normalmente la alimentación

F no tiene a B en su composición, entonces:

$$F' + S' = M' = E' + R' \quad (113)$$

dónde los ' indica la masa de B libre, B como se dijo anteriormente es el componente que representa el disolvente de entrada para generar la extracción de C en A.

Un balance de materia para el componente C de acuerdo a la fracción masa de C en cada una de las corrientes se presenta como:

$$F' X_C^F + S' X_C^S = M'_C X_C^M = E' X_C^E + R' X_C^R \quad (114)$$

y para B

$$F' X_B^F + S' X_B^S = M'_B X_B^M = E' X_B^E + R' X_B^R \quad (115)$$

En la mayoría de los casos X_B^F no contiene B por lo que ese término tiene valor de cero. Las coordenadas de M' pueden ser calculadas localizándolas en la línea FS, entonces la masa de B libre, E' y R' se calculan de la siguiente manera:

$$E' = \frac{M' (X_M - X_{R'})}{X_{E'} - X_{R'}} \quad (116)$$

y entonces R' es obtenido del balance de materia general, así las masas totales del extracto saturado y el refinado son entonces [28]:

$$E = E' (1 + X_B^E) \quad (117)$$

$$R = R' (1 + X_B^R) \quad (118)$$

3. Metodologías

3.1. Análisis de miscibilidad entre disolventes y aceite lubricante

El objetivo de esta prueba de miscibilidad entre disolventes y el aceite lubricante fue determinar experimentalmente la interacción que existía entre ellos debido que se eligieron algunos de estos disolventes para remover las partículas sólidas contaminantes del aceite.

La decisión de hacer esta prueba con el aceite lubricante nuevo y con el usado fue para tener un blanco experimental, a su respuesta con el aceite nuevo contra el aceite usado, analizando que el material removido en el aceite usado era algún tipo de contaminante o también ocurría con el aceite nuevo, ya que en este último caso significaría que el disolvente no necesariamente estaría retirando contaminantes sino alterando la composición inicial del aceite y siendo este el caso, no sería benéfico para el tratamiento.

Inicialmente se propusieron disolventes de tipo: amidas, sulfóxidos, pirrolidona, cetonas, alcoholes e hidrocarburos aromáticos para analizar sus propiedades para elegir los disolventes puros y mezclas que se ocuparon en el tratamiento de extracción.

Se eligió elaborar sistemas 50 % masa aceite y disolvente. Posteriormente las muestras fueron agitadas durante una hora a una frecuencia de 210 min^{-1} durante una hora con el equipo de agitación IKA HS 260 a temperatura ambiente. Al final las muestras se dejaron reposar a distintos intervalos de tiempo y se observaban efectos como formación de precipitado, segregación de sistemas en dos o más fases.

El objetivo de variar el tiempo de reposo de los sistemas fue para observar la estabilidad de las muestras con el tiempo. Los intervalos de tiempo elegidos para esta metodología fueron: inmediatamente después de la agitación, tres días y cinco días después de la agitación.

Los disolventes utilizados para esta prueba de miscibilidad fueron: metanol, etanol, n-propanol, 1 butanol, 2 butanol, pentanol, 2 butoxietanol, acetona, etil metil cetona, isobutil metil cetona, NN dimetilformamida, dimetil sulfóxido, 2 metil 1 pirrolidona, ciclohexano, tolueno y xileno. Las imágenes de las muestras de los 16 disolventes con aceite nuevo y usado a lo largo del tiempo se presentan en el apartado de Anexos [3] [27].

3.2. Deshidratación del aceite lubricante usado

Se hizo un estudio comparando el proceso de una destilación simple a presión atmosférica a una temperatura no mayor a 210°C y una destilación a presión de vacío con el mismo perfil de temperatura utilizando una bomba de vacío alcanzando los 25 mmHg dentro del sistema. El objetivo de este proceso fue retirar agua y trazas de gasolina que el aceite pudiera contener ya

que degradan el aceite alterando sus propiedades de lubricación.

La cantidad de aceite tratado en una operación a lotes fué de 50 mL de aceite usado por cada lote. El aceite usado sometido a un proceso de destilación durante 85 minutos a presión por debajo de la atmosférica, en un intervalo de 25 y 120 mmHg y a temperatura por encima de 220 °C, el sistema se encontró completamente recubierto para evitar pérdidas de calor mientras que el destilado se recuperó en la parte final del proceso.

Utilizando una parrilla con agitación magnética se mantuvo el sistema en continua agitación, la temperatura fue incrementando hasta llegar cerca de los 200 °C aproximadamente a los 25 minutos de haber arrancado el sistema. A partir de alcanzar dicha temperatura el sistema se mantuvo oscilando en esa temperatura objetivo. Para homogeneizar el calentamiento a lo largo del sistema antes del condensador se utilizó una banda de calentamiento alimentada por un reóstato y colocada alrededor de la extensión que se colocó con el fin de evitar arrastre de aceite. El matraz, la extensión y el codo que conectaba con el condensador se recubrió con fibra de vidrio como aislante térmico, haciendo el proceso más eficiente disminuyendo las pérdidas de calor.

En la destilación por medio de vacío se anexó al sistema, posterior al matraz receptor del destilado. Al matraz recolector, específicamente para esta operación, se le conectó una válvula para mantener cierto nivel de vacío en el sistema, posterior a esta válvula se anexaron dos trampas, un matraz para condensados y un dedo frío que conectaba a la bomba de vacío. El objetivo del dedo frío fué proteger la bomba de los disolventes que pudiesen ingresar a ella. Se compararon ambos procesos por medio del porcentaje masa retirado de la muestra inicial. Para estudiar las propiedades del destilado se llevaron a cabo algunas pruebas como: índice de refracción, densidad y tensión superficial. Estas pruebas ayudaron a darnos una idea de la naturaleza del destilado y saber si se retiró agua en el proceso [21]. Para calcular el porcentaje de rendimiento de las destilaciones se hizo el cálculo de la siguiente manera

$$\%R_{destilado} = \left(\frac{m_{destilado}}{m_{aceitelubricanteusado}^i} \right) 100 \quad (119)$$

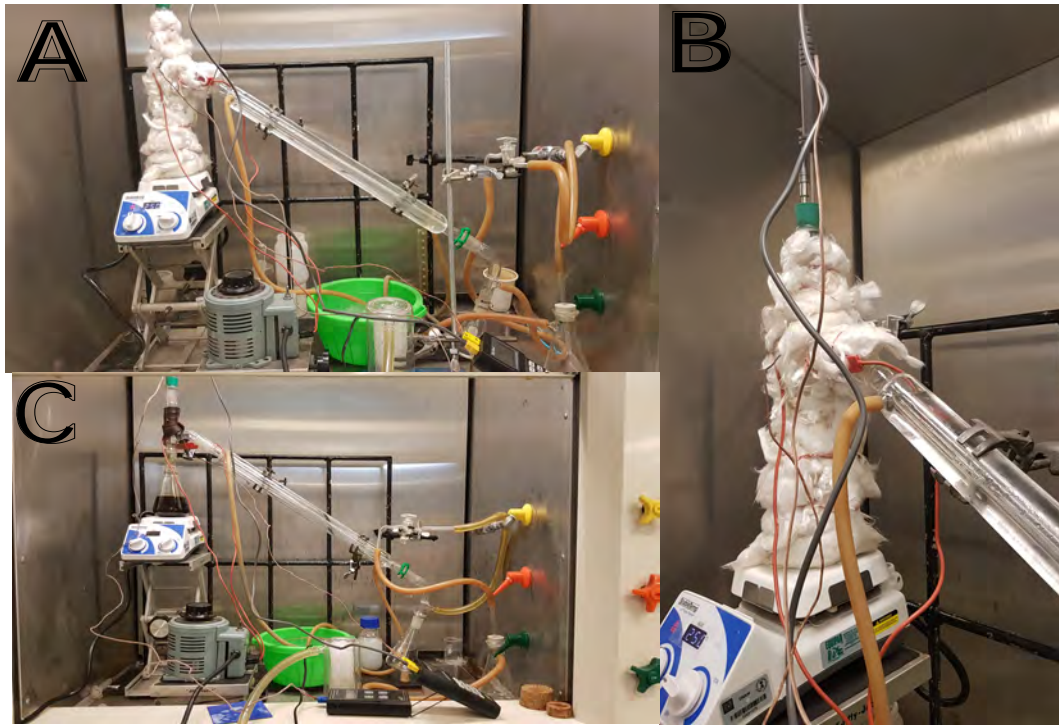


Figura 21: Sistema de destilación. **A** Sistema de destilación por vacío con el sistema aislado con fibra de vidrio, **B** Sistema de destilación sin ser aislado térmicamente. **C** Vista lateral de la columna del equipo de destilación, se observa cómo se instalaron los termopares para el interior del sistema para medir temperatura de destilado y fondos.

3.3. Medición de tensión superficial del destilado

La tensión superficial se determinó por el método del anillo que permite determinar la tensión superficial de un líquido a través de la fuerza requerida para deformar la superficie justo antes de que colapse. El anillo se sumerge en el líquido y luego se hace ascender lentamente. A medida que el anillo sube, se forma un menisco de líquido y la fuerza ejercida alcanza un máximo desprendiéndose del líquido el anillo y volviendo a su posición original, el cálculo de la tensión superficial se basa en medir esa fuerza máxima [16].

La ecuación 124 calcula el valor de la tensión superficial por el método del anillo, el cálculo de esta propiedad requiere un factor de corrección f

$$\sigma = \left(\frac{m \cdot g}{4\pi R} \right) f \quad (120)$$

m es la masa máxima reportada en el experimento, g es la gravedad, R es el radio del anillo utilizado y f es el factor de corrección. El valor del factor de corrección es determinado mediante

la ecuación 125 correspondiente a la ecuación de Zuidema-Waters

$$f = a + \sqrt{\frac{4b}{\pi^2} \frac{1}{R^2} \frac{mg}{4\pi R} \frac{1}{\Delta\rho}} + c \quad (121)$$

donde a y b son constantes con unidades de $[\frac{s^2}{cm}]$ y

$$c = 0.04534 - 1.679 \left(\frac{r}{R} \right) \quad (122)$$

la relación de $\frac{R}{r}$ se obtiene de tablas.

3.4. Medición de índice de refracción del destilado

Para el cálculo del índice de refracción se utilizó un refractómetro Abbe Carl Zeiss. Se midió el índice de refracción del destilado y de agua destilada con el fin de comparar ambos valores y determinar que tan alejado se encuentra el valor del destilado respecto a la referencia, en este caso, el valor del agua destilada. El procedimiento empezó con la limpieza del lente del refractómetro con acetona, etanol y finalmente agua destilada. Después de secarlo con algodón se procedió a medir el índice de refracción de agua hasta que el valor fuera constante. Posteriormente se generaron las medición del destilado. Este procedimiento se repitió por triplicado.

3.5. Elaboración de diagramas ternarios

El objetivo de realizar los diagramas ternarios compuesto por los disolventes y el aceite lubricante usado fue para caracterizar las regiones del diagrama clasificándolas de acuerdo con el tipo de fases que forman los sistemas. Los diagramas elaborados estuvieron compuestos por metanol-tolueno-aceite lubricante usado e isobutil metil cetona-tolueno-aceite lubricante. El aceite lubricante usado se utilizó deshidratado y sin una deshidratación previa con el objetivo de comparar si la presencia de agua alteraba considerablemente las regiones en el diagrama de fases. Cada uno de los cuatro diagramas ternarios se caracterizaron con alrededor de cincuenta puntos, el número de sistemas varió debido que en ciertas regiones de los diagramas de fase requerían un número mayor de tubos para terminar por definir las regiones características.

El procedimiento iniciaba con la adición de los disolventes y el aceite lubricante usado en tubos de ensayo de 5 mL. La adición de los componentes mantuvo el siguiente orden: tolueno, aceite lubricante usado y finalmente el metanol o isobutil metil cetona MIBK.

Los sistemas se sometieron a agitación continua con el equipo de agitación IKA HS 260 a una frecuencia de 210 min^{-1} durante una hora. Posteriormente se dejaron reposar durante seis horas para posteriormente analizar cada uno de los sistemas observando principalmente presencia de

precipitado, así como características visuales de las fases formadas.

De acuerdo con las características de las fases formadas en cada uno de los sistemas se clasificaban las regiones dentro del diagrama ternario indicando el número de fases formadas, así como presencia de precipitado en los casos que hubiera [11] [3].

3.6. Centrifugación

La centrifugación es un método por el cual se pueden separar sólidos de líquidos de diferente densidad por medio de una fuerza. Inicialmente se eligieron cinco diferentes sistemas en cada uno de los dos ternarios con aceite lubricante sin haber sido destilado previamente. Estos sistemas se encontraron dentro de las regiones que presentaron precipitado durante la elaboración de los diagramas de fases. En el caso del diagrama ternario metanol-tolueno-aceite lubricante usado se determinó una trayectoria diagonal donde la cantidad de metanol se mantuvo prácticamente constante. La ventaja de esta trayectoria fue el análisis de sistemas provenientes de dos regiones diferentes para comparar el rendimiento que presentaban los diferentes sistemas centrifugados. En el caso del sistema MIBK-tolueno-aceite lubricante usado se determinaron dos trayectorias perpendiculares dentro de la única región que presentó precipitado, se a analizar un sistema situado en el sistema binario MIBK-aceite lubricante usado.

Para todas las muestras se calculó su masa para que pesaran lo mismo, se colocaban en lugares opuestos dentro de la centrifuga para mantener la estabilidad dentro del equipo y evitar que esto dañara el equipo. Las condiciones de la centrifugación fueron a 400 rpm durante 30 minutos, se mantuvieron constantes estas condiciones para todos los sistemas. Posterior a la centrifugación por medio de decantación se separó la fase superior de la fase inferior. Para los sistemas que presentaron un precipitado de tipo sólido se determinó la masa mediante una diferencia de masas de la siguiente manera:

$$m_{precipitado} = m_{celda}^f - m_{celda}^i \quad (123)$$

donde m_{celda}^i corresponde la masa de la cápsula de centrifugación antes de introducir los disolventes y el aceite usado y m_{celda}^f la cápsula con el precipitado ya que se retiraron los disolventes posterior a la centrifugación.

El porcentaje de rendimiento se calculó de la siguiente manera

$$\%R_{lodos} = \left(\frac{m_{precipitado}}{m_{aceitelubricanteenelsistema}} \right) 100 \quad (124)$$

A partir de los valores de % R se determinaron los sistemas que se centrifugarían a las mismas condiciones para obtener un volumen mayor de fase líquida y por consecuencia mayor cantidad de aceite recuperado retirando los disolventes por medio de una destilación. Para los dos puntos en el diagrama ternario MIBK-tolueno-aceite lubricante usado se centrifugaron 18 y 24 sistemas de aproximadamente 20 g de mezcla para obtener posteriormente la cantidad de aceite regenerado necesaria para llevar a cabo las cuatro pruebas de calidad propuestas para estudiar las propiedades regeneradas del aceite [29].



Figura 22: Imagen de la centrifuga de cuatro celdas operada a 400 rpm utilizada en el proyecto.

3.7. Destilación para separación de disolventes del aceite regenerado

A diferencia de la destilación para remover el agua y componentes ligeros del aceite, en esta ocasión para la separación de disolventes se utilizó en lugar de un matraz de borosilicato de 250 mL se usó un matraz de 1000 mL debido al volumen total a tratar. Mediante una destilación a presión atmosférica se llevó a cabo la operación hasta que terminara la obtención de disolventes en el destilado por un intervalo de tiempo de 20 min. El tiempo total de operación fue entre 240 y 270 minutos. Para mantener una temperatura homogénea en todo el sistema antes del refrigerante se cubrió con fibra de vidrio como aislante térmico, se utilizó también una cinta calentadora alimentada por un reóstato y se mantuvo a la misma temperatura que la operación de deshidratación del aceite lubricante usado por medio de una destilación al vacío. Posterior al tiempo de operación se permitió que el sistema redujera su temperatura a temperatura ambiente

para desmontar el equipo y obtener el aceite lubricante como producto final del proceso. Al igual que las demás operaciones se calculó un indicador de rendimiento de la siguiente manera

$$\%R_{aceite} = \left(\frac{m_{rafinado}}{m_{aceite}^i} \right) 100 \quad (125)$$

donde m_{aceite}^i la suma de las masas de aceite agregado en cada una de las celdas de centrifugación, $m_{rafinado}$ masa de aceite final en el refinado.

$$\%R_{disolventes} = \left(\frac{m_{destilado}}{m_{disolventes}^i} \right) 100 \quad (126)$$

donde $m_{disolvente}^i$ la suma de las masas de disolvente agregado en cada una de las celdas de centrifugación, $m_{destilado}$ masa de destilado obtenido.

3.8. Determinación de densidad

Se determinó la densidad del aceite usado, nuevo, deshidratado, dos aceites tratados por disolventes y aceite solamente centrifugado. Inicialmente se determinó la densidad de agua para asegurar que el equipo estaba calibrado. Posterior al secado completo del equipo se inyectó 2.5 mL de muestra al densímetro ANTON PAAR de tubo oscilante. Las determinaciones de densidad fueron a 20, 30 y 40 °C. Al finalizar la determinación de viscosidad se procedió a limpiar el capilar del densímetro mediante lavados de tolueno, acetona y finalmente agua en exceso. En la etapa final de la operación se volvió a determinar la densidad de agua destilada para asegurar que el equipo estaba en buenas condiciones. La densidad está definida como el cociente entre la masa y el volumen

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (127)$$

La gravedad específica es la relación entre la densidad de la muestra entre la densidad de una sustancia de referencia como es el caso del agua

$$GE = \frac{\rho_{muestra}}{\rho_{agua}} \quad (128)$$

La densidad es altamente dependiente de la temperatura. La técnica del tubo oscilante consta de excitar un tubo de vorosilicato mediante vibraciones a una frecuencia característica. La frecuencia característica cambia dependiendo de la densidad de la muestra. La densidad es calculada del cociente del periodo de oscilaciones del tubo de U y un oscilador de referencia. Mediante el siguiente

modelo matemático se calcula la densidad mediante este equipo

$$\rho = (KA) (Q^2) (f_1) - (KB) (f_2) \quad (129)$$

KA,KB son constantes del aparato, Q el cociente del periodo de oscilaciones del tubo U dividido por el periodo de oscilaciones del oscilador de referencia mientras que f_1 y f_2 son términos de corrección para la temperatura, viscosidad y no linealidad.



Figura 23: Imagen del densímetro de tubo oscilante ANTON PAAR utilizado en el proyecto.

3.9. Determinación de viscosidad

Un volumen controlado de aceite lubricante fluyó a través de un viscosímetro capilar Canon Fenske 300 bajo condiciones de temperatura controlada. La determinación de viscosidad cinemática fue calculada de los valores de tiempo de flujo y la constante de calibración del viscosímetro.

$$v, cSt = Ct \quad (130)$$

donde:

C=constante de calibración del viscosímetro, cSt/s

t=tiempo de flujo,s

Mientras que la viscosidad dinámica se calcula como sigue:

$$\eta, cP = \rho v \quad (131)$$

ρ densidad, $\frac{g}{cm^3}$ a la misma temperatura que viscosidad cinemática, y
 v = viscosidad cinemática, cSt.

Tabla 8: Parámetros de viscosímetro tipo Cannon-Fenske Routine 300

Temperatura °C	Constante mm^2/s^2 (cSt/s)	Incerteza expandida porcentaje %	Intervalo de viscosidad cinemática mm^2/s (cSt/s)
40	0.2447	0.29	50-250
100	0.2435		

La temperatura del medio del baño no varió más de 0.01 °C de acuerdo con la norma ASTM D445. El viscosímetro se encontraba en posición vertical con el uso de una porta viscosímetro. Se añadió una cantidad determinada de aceite por el capilar de menor diámetro para formar una película del líquido en la superficie. Usando una pipeta llenadora S1 de ThermoScientific se elevaba el líquido a través del capilar de menor diámetro por encima de la marca superior del viscosímetro. Se determinó el tiempo que tarda el líquido en cruzar de la marca superior a la marca inferior usando un cronómetro con una resolución de 0.001 segundo [2].



Figura 24: Imagen del sistema para determinación de viscosidad, viscosímetro gravitacional Cannon-Fenske 300 con control de temperatura integrado.

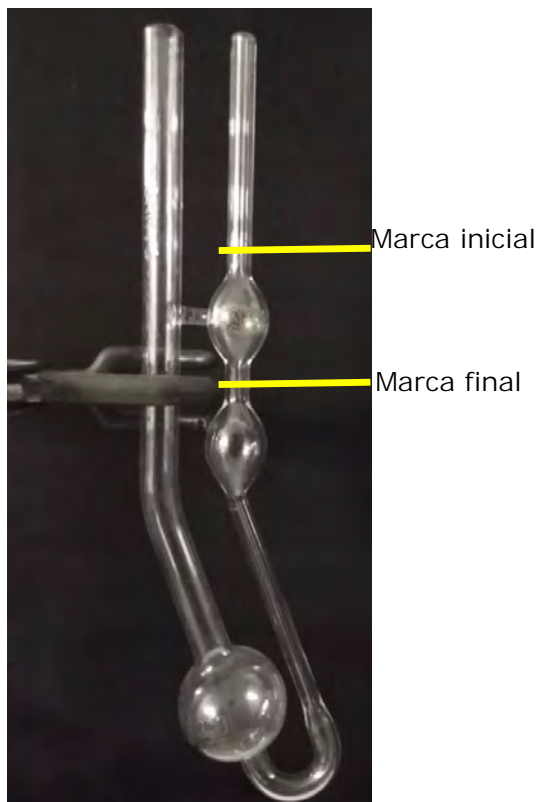


Figura 25: Imagen de viscosímetro Cannon-Fenske 300, señalando marca inicial y final para medir el tiempo que tarda en fluir de una marca a otra.

3.10. Determinación del punto flash

El punto flash para productos del petróleo es la temperatura más baja corregida a presión barométrica de 101.3 kPa (760 mmHg), en la cual mediante la aplicación de una fuente de ignición causa los vapores del resto del espécimen de la muestra para hacer ignición bajo condiciones de la prueba. El método del flash point de acuerdo a la norma ASTM D 92-02b es una prueba de la tendencia de la muestra para formar una flama bajo condiciones controladas de laboratorio. El método de puede indicar la posible presencia de materiales volátiles y flamables dentro de una muestra relativamente no volátil o no flamable.

Al menos 70 mL de aceite fue requerido para cada prueba. El termopar se encontró de forma vertical a 6.4 ± 0.1 mm por arriba del fondo del recipiente y a la mitad de la distancia entre el centro de la copa y la pared de ésta. Cuando se perdía aceite se agregaba más si la temperatura se encuentra 56 °C debajo del flash point esperado. La temperatura del aceite y de la copa no excedía los 56 °C por debajo de la temperatura del posible Flash Point.

Fué necesario destruir cualquier burbuja o espuma que se formó en la superficie con una cuchilla o algún material pertinente. Se aplicó la flama cuando la temperatura estaba 50 °C por debajo del Flash Point esperado. La flama se movía no más de 2 mm por encima del límite de la copa y sólo hacia una dirección pasando por el centro de la circunferencia de la copa. Durante los últimos 28 °C

antes del flash point, se tenía especial cuidado de evitar disturbios por vapores con movimientos rápidos para alejarlos de la superficie. Cuando la espuma persistió en la superficie del espécimen durante los últimos 28 °C se finalizaba el procedimiento y discriminaban los resultados.

Nunca se repitió la determinación del punto flash con el mismo aceite, se debía agregar nuevo aceite que no había sido sometida a esta prueba. El equipo se enfriaba a menos de 60 °C para remover la copa después de la determinación del Flash Point. Cuando la presión es diferente a 760 mmHg se puede hacer una corrección a la determinación del Flash Point con la siguiente fórmula [1]:

$$PF = C + 0.25[101.3 - K] \quad (132)$$

donde:

- PF= punto flash corregido
- C= Flash point observado, °C
- K= Presión barométrica ambiente, kPa



Figura 26: Imagen del equipo Cleveland Open Cup utilizado en la determinación de punto flash.

El perfil del incremento de temperatura de acuerdo a la norma ASTM D 92-02b para todos los aceites tratados se encuentran en el apartado de Anexos .

Referencias consultadas para comparar y estructurar el orden experimental: [32], [30], [4], [26], [21].

4. Resultados

4.1. Parámetro de solubilidad

Se utilizó la ecuación que propuso Hildebrand para determinar el valor del parámetro de solubilidad δ de los disolventes estudiados. El valor límite de parámetro de solubilidad para los disolventes fué aquel calculado para temperaturas menores a la de su punto de ebullición, debido que para el caso de algunos disolventes su punto de ebullición era menor que el valor máximo de temperatura en el intervalo establecido.

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta H_v - RT}{V_m}} \quad (133)$$

donde:

- ΔH_v Entalpía de vaporización, $\frac{J}{m}$
- R Constante de gas, $8.315 \frac{J}{molK}$
- T temperatura, K
- V_m Volumen molar, $\frac{cm^3}{mol}$

Para calcular el volumen molar V_m se utilizó la densidad y la masa molecular **Mo** de cada disolvente mediante la siguiente ecuación:

$$V_m = \frac{Mo}{\rho} \quad (134)$$

Como se hizo un análisis de la temperatura en función del parámetro de solubilidad se utilizó la ecuación 135 de Rackett para hacer la corrección de la densidad en función de la temperatura

$$\rho = AB^{-\left(1-\frac{T}{T_c}\right)^n} \quad (135)$$

- ρ densidad del líquido saturado, $\frac{g}{mL}$
- A,B, y n coeficientes de regresión para componentes químicos
- T temperatura, K
- T_c temperatura crítica, K

Los valores de parámetro de solubilidad de los diferentes disolventes no variaron significativamente conforme varió la temperatura debido que el impacto de la variación de la temperatura en

el exponente de la ecuación 135 correspondiente a la ecuación de Rackett es mínimo y el impacto que tiene el valor de la temperatura en el numerador de la ecuación de Hildebrand es pequeño en comparación con el valor del ΔH_v . Este análisis de variar la temperatura se desarrolló para comprobar si esta variable tenía un impacto significativo para la etapa de extracción por medio de disolventes, debido que los resultados experimentales de análisis de solubilidad presentados en la sección 4.2 podrían verse afectados ocasionando que los disolventes tuvieran una miscibilidad diferente con el aceite lubricante al mostrado en dicha experimentación afectando a la eficiencia del proceso. Se concluye que, al no variar significativamente el valor de parámetro de solubilidad de los disolventes con respecto a la temperatura, la miscibilidad que estos tengan con el aceite sería prácticamente la misma en un intervalo de 298 a 378 K.

De acuerdo a estas pruebas de solubilidad y sin conocer con precisión la composición del aceite lubricante, se puede determinar de manera cualitativa un valor de parámetro de solubilidad de Hildebrand para el aceite lubricante de motor de acuerdo a la miscibilidad que presentó con los diferentes disolventes, debido que, dos disolventes que presentan miscibilidad total con el aceite lubricante tienen valores de parámetro de solubilidad parecidos, conforme la diferencia entre dos líquidos sea más grande los disolventes son inmiscibles entre sí. Basados en la afirmación anterior el valor de parámetro de solubilidad del aceite lubricante se encuentra en un intervalo de 15 a $20 \frac{J}{mL}$. Debido que la temperatura no tiene un efecto significativo entre la miscibilidad del aceite lubricante usado y los disolventes se determinó llevar a cabo las extracciones a temperatura ambiente para evitar un gasto energético mayor en el proceso.

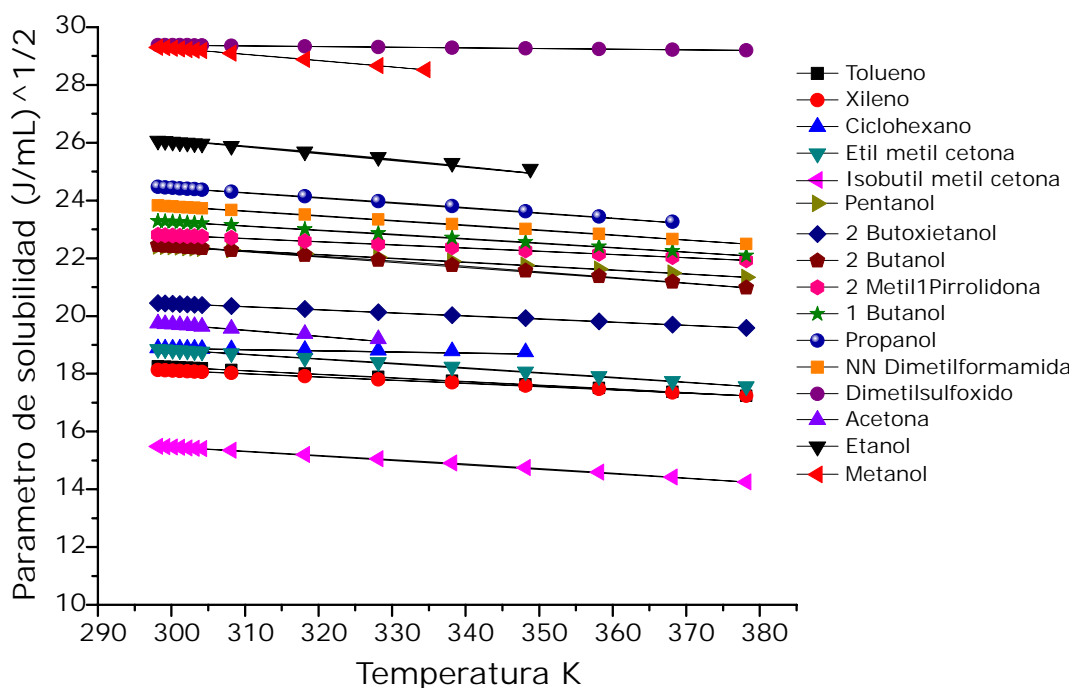


Figura 27: Resultados de valores de parámetro de solubilidad de Hildebrand en un intervalo de temperatura de 298 a 378 K para diferentes disolventes.

Se calculó la función lineal de cada conjunto de valores de parámetro de solubilidad de los disolventes en función de la temperatura. Para todos los disolventes la pendiente de la ecuación lineal se encontró entre $-0.023 \leq m \leq -0.011$ con un coeficiente de correlación $R \simeq 0.999$ [36].

4.2. Miscibilidad entre disolventes y aceite lubricante usado

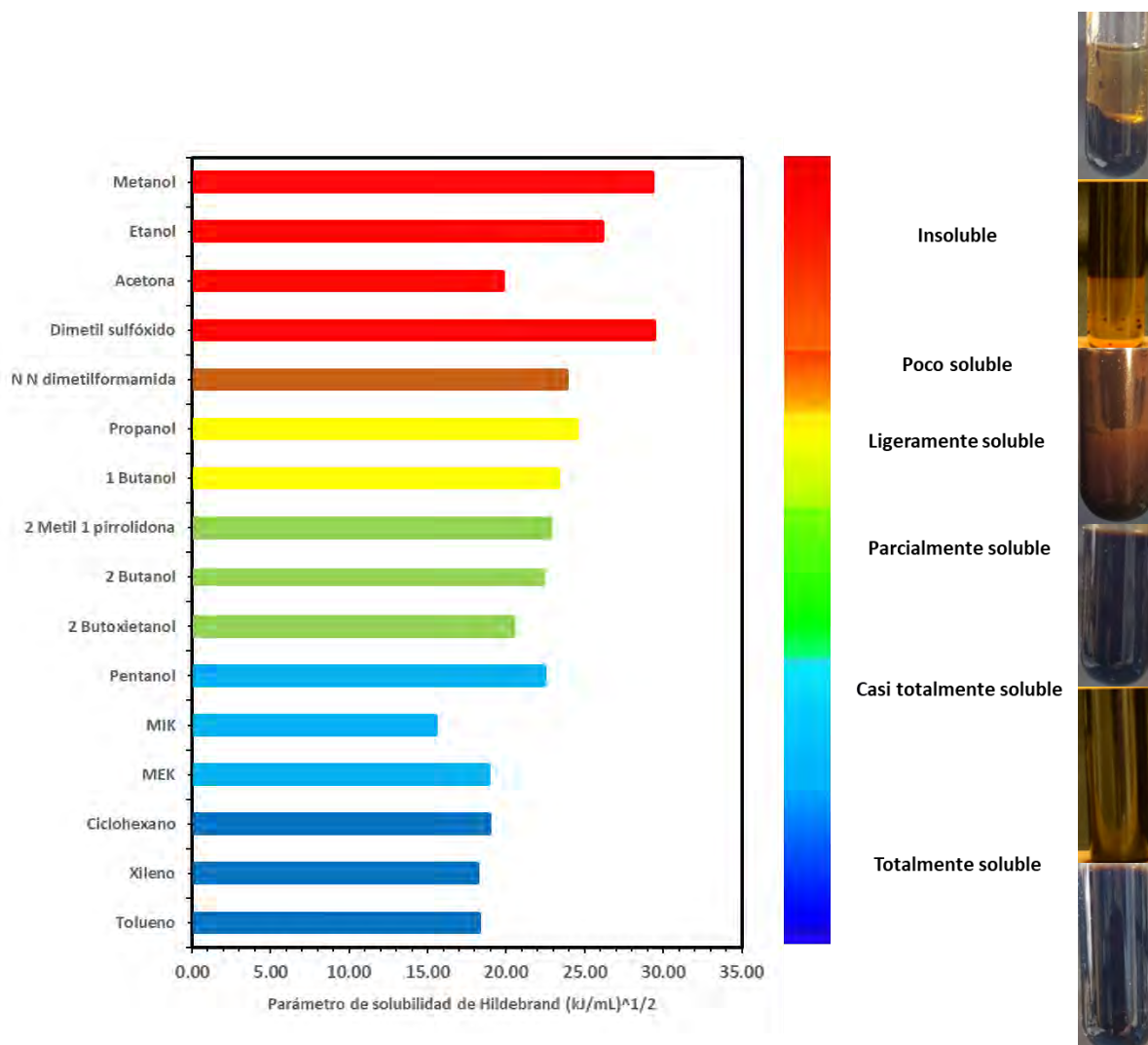


Figura 28: Escala de grado de miscibilidad de diferentes disolventes con el aceite lubricante usado con relación al parámetro de solubilidad de Hildebrand a 20 °C.

Este análisis experimental fue útil para analizar la miscibilidad que existe entre disolventes de distinta estructura química con relación al aceite lubricante, se observó que los sistemas no variaron en gran medida en relación con el tiempo de reposo. No hubo casos en que algún sistema que se encontrara en una sola fase segregara conforme pasaba el tiempo de reposo, lo que se logró percibir es que las fases se hacían más nítidas respecto al tiempo de reposo. De acuerdo con las observaciones que se hicieron con el aceite lubricante nuevo y usado se detectó una diferencia significativa entre ellos. Los sistemas compuestos por aceite usado presentaban en algunos casos precipitado en cantidades pequeñas lo cual no era fácil de percibir, utilizando una luz proyectada a la parte inferior del tubo e inclinando el tubo se observó el precipitado.

Para presentar la información de una manera concisa se propuso un intervalo de miscibilidad al cual se le designó cinco niveles de miscibilidad que van desde insoluble hasta totalmente soluble.

Para cada sistema se observaba las fases que presentaba, así como el aspecto de ellas para determinar qué tan miscible era el aceite lubricante con el disolvente.

En el caso de la categoría de insoluble se les asignó a sistemas que segregaban en dos fases, una fase inferior rica en aceite y una fase superior rica en disolvente. Se observó un ligero arrastre de material del aceite lubricante usado a la fase superior. El segundo nivel en la escala es poco soluble, donde la única diferencia con el nivel anterior es la intensidad en el cambio de color de la fase superior. Los disolventes clasificados como ligeramente soluble presentaban una fase superior opaca, debido que el arrastre de material de la fase oleosa fue aún mayor. Para el caso de parcialmente soluble era difícil determinar el límite entre una fase y otra debido a la intensidad de color de la fase superior, sin embargo, utilizando contraste de luz para mejorar el análisis del sistema se detectó que una fase se encontraba dispersa en otra formando pequeñas gotas. En el caso de los disolventes casi totalmente solubles se observó una sola fase líquida en presencia de un precipitado. Finalmente, para el caso de los disolventes totalmente solubles, los sistemas presentaban solo una fase líquida sin algún tipo de precipitado.

Haciendo un análisis de patrones observados en la gráfica de espectro de miscibilidad aceite lubricante-disolventes se encontró una relación entre el valor del parámetro de solubilidad y el grado de miscibilidad. Se observa de manera general que, conforme disminuye el valor del parámetro de solubilidad del disolvente, la afinidad que este tiene con el aceite lubricante aumenta. Casos como la acetona y el metil isobutil cetona se excluyen de dicha aserveción, pero de manera general es una tendencia que cabe señalar en el análisis.

Finalmente, con el análisis de parámetro de solubilidad de Hildebrand y el análisis de miscibilidad, se determinó que los sistemas de extracción estarían conformados por mezclas ternarias, considerando al aceite lubricante usado como un sólo componente en el sistema. En el primero de las dos mezclas ternarias, los disolventes fueron metanol y tolueno mientras que en el segundo se trabajó con isobutil metil cetona y tolueno. En ambos sistemas se mantuvo constante el componente afín al aceite lubricante, variando entonces el segundo disolvente del sistema. El efecto del tolueno fue el de reducir la viscosidad lo cual hizo más sencilla la remoción de contaminantes atrapados en el aceite lubricante, el efecto del segundo disolvente era actuar como detergente extrayendo los contaminantes generando la precipitación de lodos y hollín. Para este fin, se estudiaría el disolvente que cumpliera mejor los objetivos, ambos disolventes con diferencias notables en la miscibilidad que presentaron con el aceite lubricante, así como la diferencia en sus respectivos valores de parámetro de solubilidad.

4.3. Espectroscopía de infrarrojo de aceite lubricante de motor nuevo y usado

La espectroscopía de infrarrojo brindó información sobre los grupos funcionales de las moléculas que se encontraban en el aceite lubricante. Al medir una frecuencia específica a lo largo del tiempo, se pueden medir cambios en los enlaces entre las moléculas. Las gráficas siguientes dan información sobre la transmitancia T y la absorbancia A_λ . Esta última se explica cuando un haz de luz incide sobre un cuerpo, una parte de esta luz es absorbida por el cuerpo y el haz de luz restante atraviesa dicho cuerpo. A mayor cantidad de luz absorbida, mayor será la absorbancia del cuerpo y menor la luz emitida por el dicho cuerpo. La transmitancia es justamente lo contrario a la absorbancia, ambas magnitudes se refieren al mismo fenómeno. El número de onda que aparece en la parte inferior de la gráfica en cm^{-1} indica el número de veces que vibra una onda en una unidad de distancia, esto quiere decir que es el inverso de la longitud de onda. Analizando el valor del número de onda correspondientes a los picos del resultado de la espectrometría de infrarrojo se puede saber los tipos de enlaces que existen en las moléculas que componen el aceite lubricante y así determinar el tipo de grupos funcionales que conforman dichas moléculas.

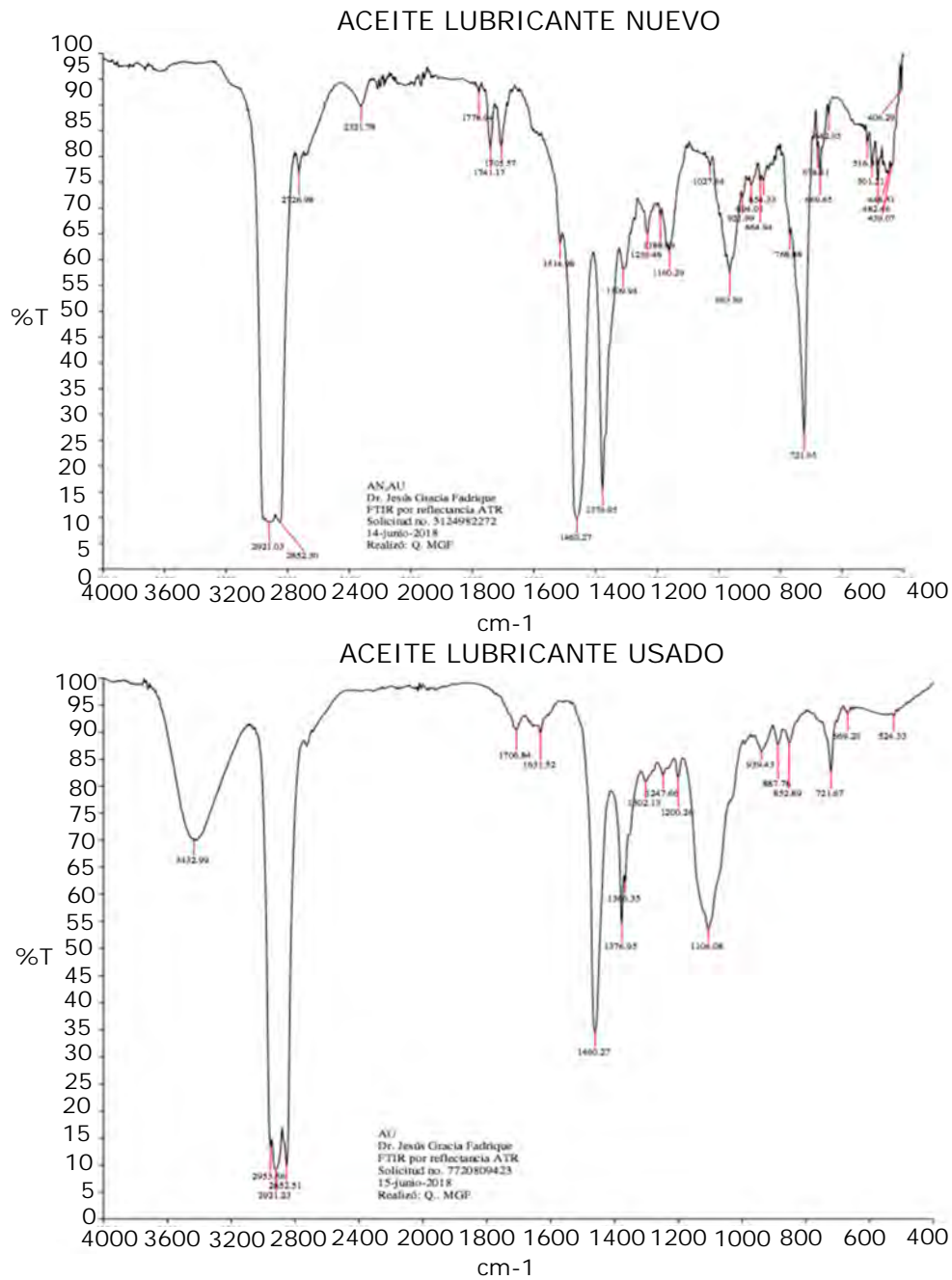


Figura 29: Resultados de espectrometría de infrarrojo de aceite lubricante nuevo y usado.

De acuerdo a los valores de número de onda reportados en los diagramas anteriores se presentan las siguientes tablas que desglosan el tipo de enlace correspondiente a los valores determinados.

Tabla 9: Análisis de valores de número de onda para la determinación de grupos funcionales en el aceite lubricante nuevo y usado

Aceite lubricante nuevo			
Enlace	Tipo de molécula	Longitud de onda principal	Longitud de onda complemento
C-H	Alcanos	2921.03	1640.27
C-H	Alcanos	2852.3	1376.95
C=O	Aldehídos, cetonas,	1741.17	
	ácidos carboxílicos	1705.57	
C-C	Anillos aromáticos	1514.98	
N-H	Aminas	1309.94	
C-N	Alcoholes,	1230.46	
	éteres	1188.89	
	ácidos	1160.29	
	carboxílicos		
Aceite lubricante usado			
Enlace	Tipo de molécula	Longitud de onda principal	Longitud de onda complemento
O-H	Alcoholes/Agua	3432.9	
C-H	Alcanos	2953.56	1460.27
		2852.51	1376.95
		2921.23	1366.35
C-N	Aminas	1302.13	
N-H	Aminas	1247.66	
C-O	alcoholes	1200.26	
	ésteres	1106.08	

La mayor diferencia que presentan ambos espectros es sin lugar a duda el pico con un número de onda de 3432.9 cm^{-1} correspondiente a enlaces sencillos entre O-H que revela la presencia ya sea de grupos alcoholes o de agua. De acuerdo con la información que se presentó referente a los principales contaminantes del aceite lubricante de motor, la probabilidad que se trate de agua es alta, recordando que, como producto de la reacción de combustión dentro de la cámara del pistón, el aceite lubricante entra en contacto con el agua producto de la combustión. Conforme pasa el tiempo causa cierto grado de afectación en las propiedades del aceite lubricante debido a la formación de ácidos por la reacción del agua con otros productos presentes en la combustión formando posteriormente lodos debido a la presencia de ceniza, producto también de una combustión incompleta. La base hidrocarbonada parece mantenerse, debido a la presencia de grupos de

alcanos, sin embargo, se observa que grupos como aminas, alcoholes y ésteres, grupos funcionales presentes en los aditivos del aceite lubricante, sufren cierto nivel de degradación ya que las bandas presentes varían entre los dos espectros [23].

4.4. Destilación del aceite lubricante usado

La presencia de agua como contaminante en el aceite lubricante usado de motor es inminente. Para el tratamiento con disolventes se propuso comparar las dos diferentes mezclas de disolventes con el lubricante para construir sus respectivos diagramas ternarios. Una de las comparaciones fué analizar las diferentes regiones que se formaban en el sistema usando aceite lubricante usado sometido a un pretratamiento para la remoción de agua y aceite lubricante usado sin ser sometido a un tratamiento previo. Por lo tanto, se sometió el aceite lubricante a un proceso de destilación.

4.4.1. Destilación a presión atmosférica y a presión de vacío

Se llevaron a cabo dos diferentes tipos de destilaciones, a presión atmosférica y a presión de vacío. Se compararon los resultados de ambos tipos de destilaciones mediante la cantidad de destilado obtenido. En la Fig 30 presentan los perfiles de temperatura que se obtuvieron en la destilación atmosférica y presión de vacío. Las tres temperaturas que se monitorearon fueron la del aceite lubricante usado en el fondo del matraz en contacto con la parrilla calentadora, la del destilado y la externa superior antes de ingresar al refrigerante. Se controlaron las variables para que el sistema alcanzara una temperatura constante alrededor de los 220 °C debido que a temperaturas mayores a 250 °C el aceite lubricante empieza a degradarse a consecuencia de altas temperaturas. En la destilación tanto a presión atmosférica como a presión de vacío se obtuvo destilado entre los 20 y 25 minutos de operación correspondiente alrededor de los 180 °C.

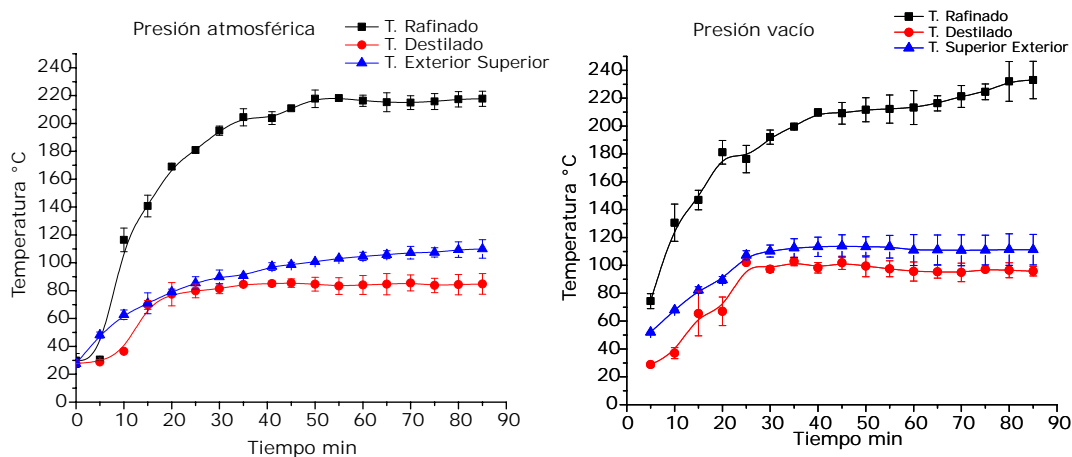


Figura 30: Perfiles de temperatura en el fondo del sistema de destilación, en el destilado y en la parte externa superior del sistema para las destilaciones a presión atmosférica y a presión de vacío.

En la Fig 31 se reporta el intervalo de presión en el que se destiló. De acuerdo a las condiciones experimentales, no fué posible mantener el sistema a una sola presión durante toda la operación ya que no se pudo mantener la bomba de vacío encendida durante toda la destilación. Debido a esto, como se indicó en la sección de metodologías 3.2 se instaló una válvula que mantuviera

cierto el mayor nivel de vacío posible mientras la bomba estaba apagada. La destilación se llevó a cabo durante ciclos de presión. Los primeros dos minutos el sistema oscilaba alrededor de los 25 mmHg, durante los siguientes 8 minutos la presión aumentaba hasta 115 mmHg y el ciclo se repetía hasta que se cumplieran los 85 minutos de operación.

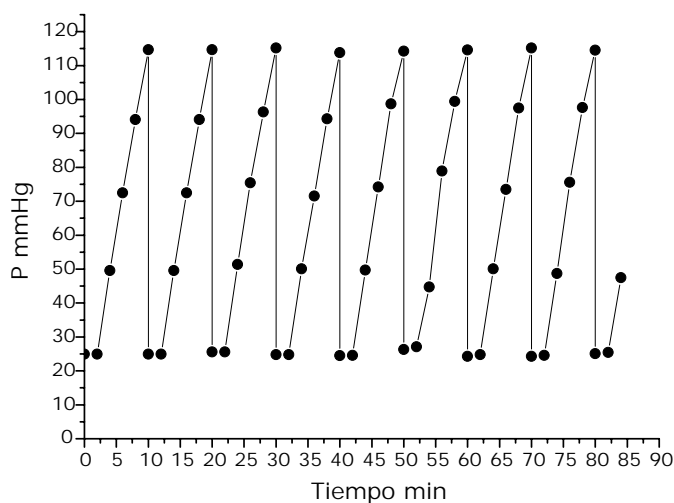


Figura 31: Gráfica presión contra tiempo. Ciclos de presión de operación en un intervalo de 25 a 115 mmHg para la destilación por vacío.

En la Fig 32 se presentan los resultados de la cantidad de destilado calculado como el porcentaje del cociente $\left(\frac{m_{destilado}}{m_i}\right)$, siendo m_i la cantidad de aceite lubricante usado agregado en un inicio. Todas las pruebas se hicieron por triplicado, dando como resultado un 3.1 % para la destilación a presión atmosférica mientras que para la presión de vacío se obtuvo 15.7 % respectivamente. La obtención de destilado, compuesto principalmente por agua y otras sustancias como gasolina, aumentó considerablemente con la aplicación de vacío en el sistema. El aspecto del destilado obtenido en todos los casos, sin importar si la operación fué a presión de vacío o no, tuvo una coloración amarillenta y con viscosidad menor a la del aceite lubricante. De acuerdo a las dos fases presentes en el destilado, es posible que esté compuesto mayoritariamente de agua así como contaminantes volátiles como puede ser el caso de gasolina a consecuencia de una combustión incompleta. El destilado se obtuvo en dos fases. Se hicieron pruebas de densidad, tensión superficial e índice de refracción para conocer más sobre su composición.

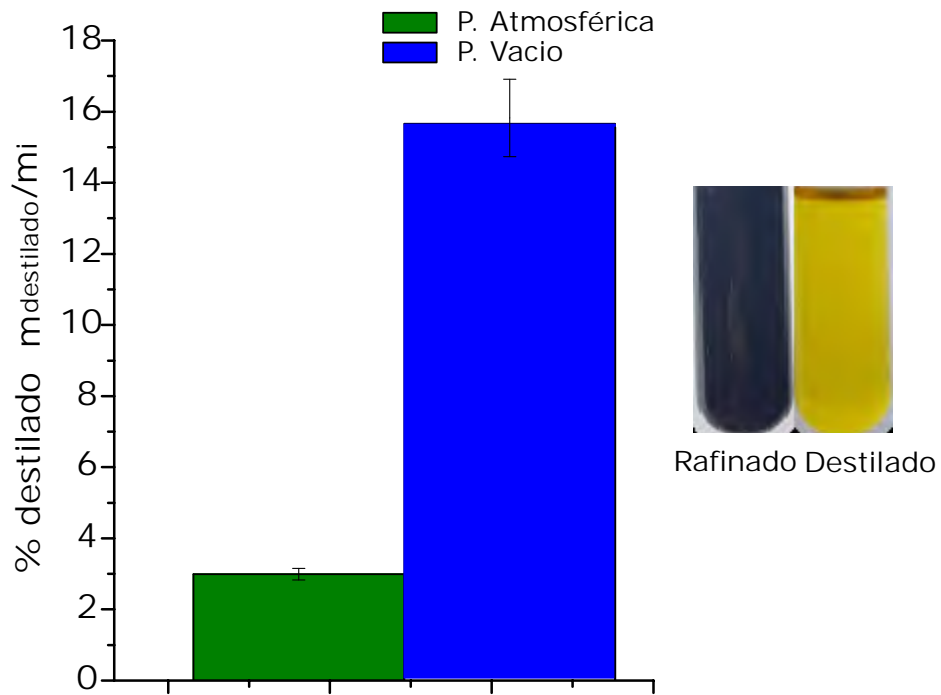


Figura 32: Resultado de porcentaje de destilación a presión atmosférica y a presión de vacío.

4.4.2. Caracterización del destilado

Se realizaron pruebas de densidad, tensión superficial e índice de refracción. En Fig 33 se muestran las gráficas de las pruebas mencionadas. Las pruebas de tensión superficial e índice de refracción presentan diferencias entre los valores del destilado y agua destilada como blanco de referencia. En el caso de tensión superficial, sustancias orgánicas como ácidos carboxílicos, cetonas y alcoholes removidos del aceite lubricante existentes en el destilado disminuyen la tensión superficial del mismo debido a su naturaleza anfífila. Para el caso de los resultados del índice de refracción, presenta diferencias entre el blanco de referencia y la muestra de destilado. El índice de refracción es una medida para saber cuánto se reduce la velocidad de la luz dentro del medio, sustancias anfífilas forman agregados los cuáles modifican el valor de índice de refracción. Tomando en cuenta valores de sustancias como benceno de 1.501 o metanol de 1.329, se supone que sustancias orgánicas de este tipo existentes en el aceite lubricante incrementan el valor de índice de refracción en la muestra. Finalmente, la densidad presentó resultados interesantes debido que el destilado presenta una densidad de $1.05 \frac{g}{mL}$ a $25^{\circ}C$, valor similar a la densidad del agua destilada con un valor de $1 \frac{g}{mL}$ comparado con $0.9 \frac{g}{mL}$ del aceite lubricante usado. Analizando las tres pruebas elaboradas, tensión superficial e índice de refracción se ven afectadas con pequeñas cantidades de una sustancia ajena al medio, esto quiere decir, que sustancias orgánicas alteran considerablemente el valor de dichas propiedades, sin embargo, la densidad no es una propiedad que se vea afectada considerablemente por la baja concentración de alguna sustancia ajena a la muestra inicial, por ello la densidad del destilado es muy similar a la del agua destilada y tenga una diferencia considerable con el aceite lubricante. Estos resultados permite pensar que por medio de la destilación se extrajo contaminantes en su mayoría agua así como sustancias ligeras como gasolina.

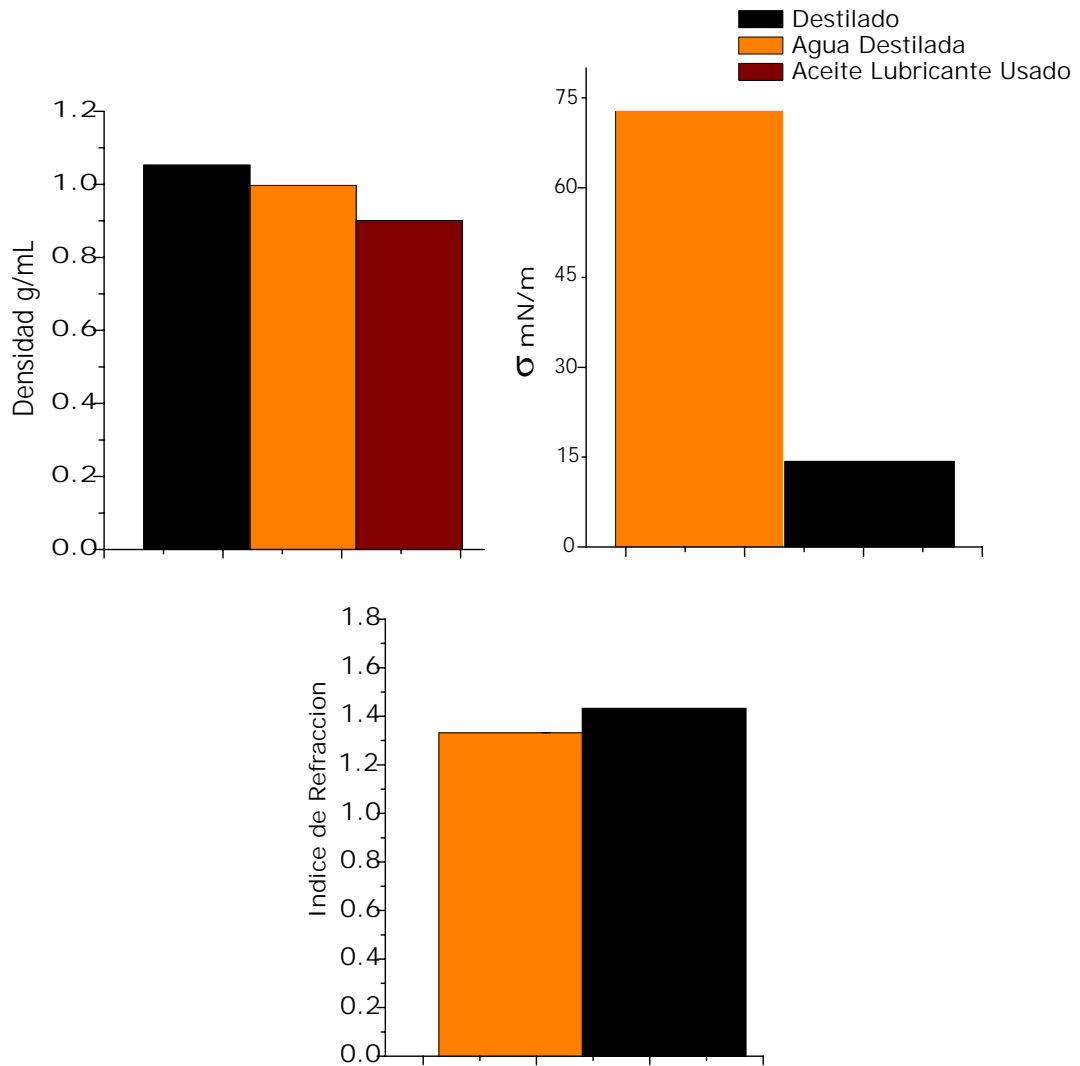


Figura 33: Densidad, tensión superficial e índice de refracción del destilado a 25°C.

4.5. Diagramas ternarios

El objetivo de construir diagramas ternarios fue analizar cómo se comportaban los sistemas a diferentes concentraciones de cada uno de sus componentes determinando zonas dentro del diagrama que presentaran características particulares como presencia de precipitado que fueran promisorias para la remoción de contaminantes.

Se construyeron los diagramas ternarios de fase compuestos por el aceite lubricante usado, un componente con una parte polar como alcoholes o cetonas y un componente miscible en todas las proporciones con el aceite lubricante como un hidrocarburo aromático con el fin de remover los principales contaminantes del aceite como los lodos formados durante su vida útil.

A partir de los parámetros discutidos anteriormente se decidió variar el componente con una parte polar dentro de su estructura química como son la metil isobutil cetona MIBK y el metanol, el componente no polar es el tolueno que se mantuvo constante en todos los ternarios.

La segunda variación que se realizó fue utilizar el aceite lubricante deshidratado e hidratado. El principal objetivo de utilizar ambos tipos de lubricantes era observar el efecto que tenía la presencia de agua en la formación de fases en cada una de las zonas del diagrama ternario. Los siguientes diagramas de fase muestran las regiones de cada uno de los sistemas elaborados identificando las zonas con presencia de precipitado. La importancia de esta sección experimental fue determinar las concentraciones de cada uno de los componentes del sistema para llevar a cabo la remoción más favorable de contaminantes. El fin de esta comparación fue analizar como afectaba la presencia de agua y demás sustancias removidas en la destilación con relación a la formación de las regiones características para un mismo par de disolventes. Los valores de fracción masa de cada uno de los sistemas elaborados para la caracterización de cada diagrama ternario, así como las imágenes de la mayoría de los tubos están reportados en el apartado 6.3 de Anexos .

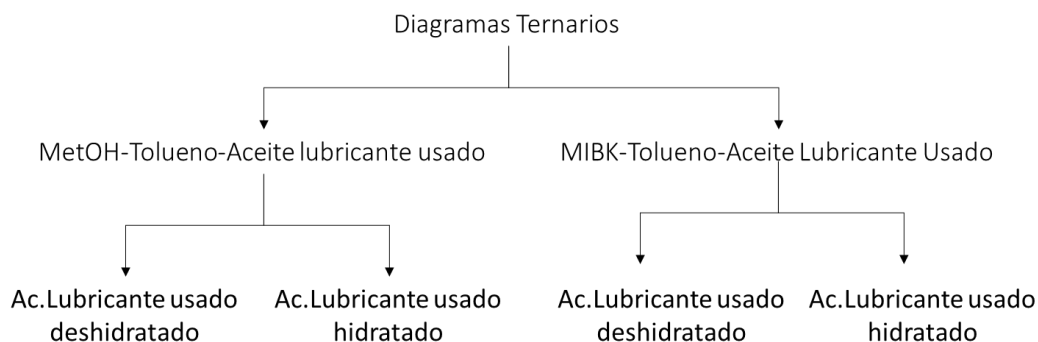


Figura 34: Esquema de las variaciones entre los diferentes diagramas ternarios de fases elaborados

4.5.1. Diagramas ternarios metanol-tolueno-aceite lubricante usado.

Este sistema presentado en la Fig 35, estuvo compuesto por tolueno, un hidrocarburo aromático y un alcohol de bajo peso molecular como es el caso del metanol. Se utilizó tolueno para reducir la viscosidad del medio y favorecer la remoción de contaminantes como hollín, óxidos y promover la precipitación de lodos. En el caso del metanol como componente polar era ingresar al medio y remover todas aquellas partículas hidrofílicas como óxidos y metales atrapados en el aceite lubricante por consecuencia de la combustión del motor así como el desgaste del mismo motor. Otro enfoque que se le dió al metanol fué el de una posible competencia de solubilidad entre las partículas sólidas contaminantes contra el mismo alcohol, ya que existen aditivos como detergentes, dispersantes entre otros, que mantienen dichas partículas en la mezcla lubricante, entonces al adicionar metanol, este podría desplazar a los óxidos y metales haciéndolos precipitar.

Para este primer diagrama ternario con aceite lubricante deshidratado se determinaron un total de siete diferentes regiones. En el caso de los sistemas binarios, el par metanol-tolueno presentó miscibilidad total en todas proporciones, lo mismo sucedió para el caso del par tolueno-aceite lubricante usado, sin embargo, para el binario metanol-aceite lubricante usado predomina la zona de dos fases donde la fase superior rica en metanol presenta un color que denota migración de material de la fase oleosa hacia el alcohol. Las regiones a destacar es tanto la región de color rojo con formación de una líquidas y presencia de un precipitado así como una pequeña región en la parte baja del diagrama ternario de color verde donde los sistemas segregaron en dos fases líquidas y existió formación de precipitado. Las demás regiones del diagrama ternario presentan sólo fases líquidas sin alguna señal de formación de sólidos como precipitado. La región azul, rica en metanol, presenta una fase superior translúcida y una fase inferior opaca, debido que la densidad del metanol es menor respecto al aceite lubricante y el tolueno, la fase superior es mayoritariamente alcohol. Existe una zona en la parte inferior del diagrama que presenta tres fases líquidas, conforme se avance hacia el vértice del aceite lubricante cambia a una región de sólo dos fases líquidas de color morado hasta convertirse en una sola fase líquida, un sistema compuesto mayoritariamente por aceite lubricante en las cercanías del vértice de aceite lubricante usado.

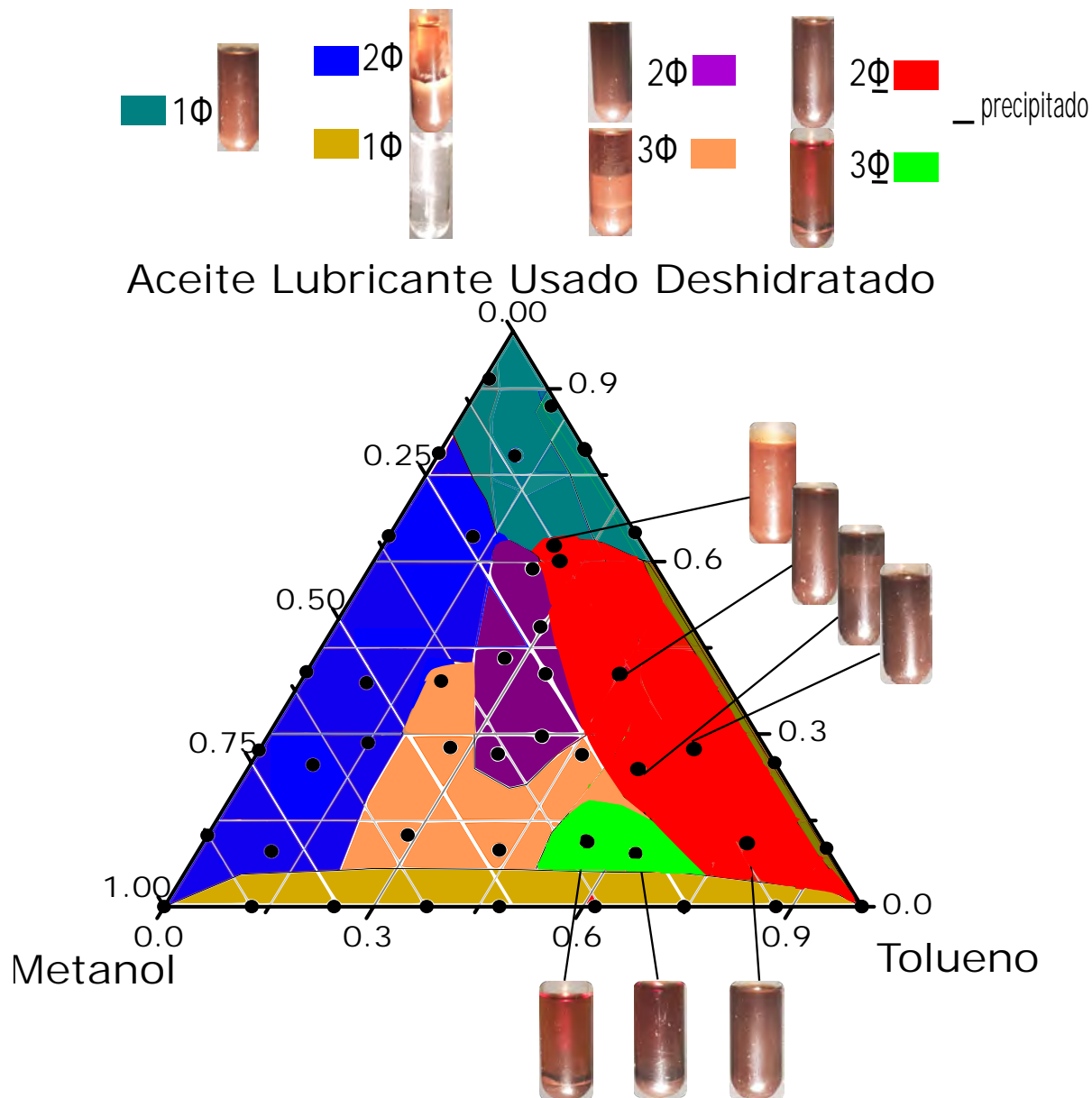


Figura 35: Clasificación de regiones de diagrama ternario Metanol-Tolueno-Aceite lubricante deshidratado. El subíndice _{precipitado} indica que una de las fases reportadas es precipitado.

Para el caso del diagrama de fases con aceite lubricante hidratado, o sea que no fué tratado previamente por medio de una destilación, el diagrama quedó conformado por el mismo número de regiones que el sistema con aceite deshidratado como se muestra en la Fig 36. Se considera que debido a la presencia de metanol en la mezcla multicomponente, el efecto del agua en el aceite se vuelve menos significativo. Enfocándonos en las regiones con presencia de precipitado, se presenta una región que presenta dos fases líquidas y un precipitado, una región de color naranja con una fase líquida en presencia de precipitado prácticamente en la misma zona que en el ternario anterior, cabe destacar que la región roja que representa dos fase líquidas en presencia de un precipitado y se encuentra más cerca del vértice del aceite lubricante usado, es decir, existen sistemas dentro de este diagrama que presentan precipitado con cantidades mayores de

aceite lubricante con relación a su homólogo con aceite lubricante usado deshidratado por lo que permiten en principio, una adición de mayor de la cantidad de aceite en la mezcla. Es oportuno comentar que, al estar presente el metanol en los sistemas, el número de regiones diferentes dentro del diagrama aumenta ya que tiene característica polar, un valor de parámetro de solubilidad considerablemente diferente a comparación de las otras sustancias en el sistema así que la adición de metanol vuelve la mezcla inestable en una sola fase y tiende a segregar en dos fases. Debido a la complejidad del sistema se encuentran diferentes regiones, algunas presentando tres fases líquidas como es el caso de la zona verde entre las dos zonas con presencia de sólidos como precipitado. Se observaron regiones más opacas que otras, esto es debido que son sistemas emulsificados, o bien, son fases que contienen sólidos en suspensión.

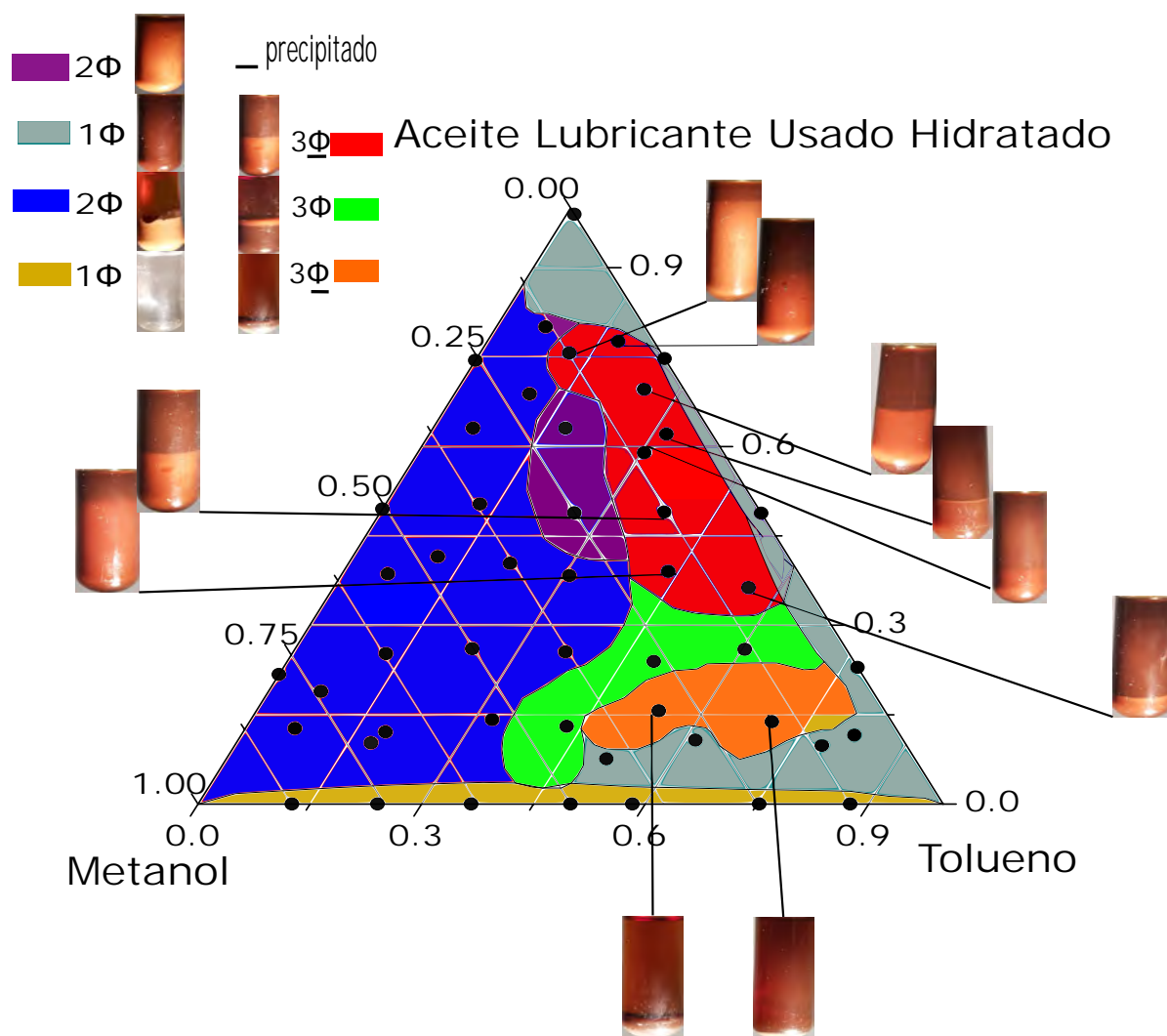


Figura 36: Clasificación de regiones de diagrama ternario Metanol-Tolueno-Aceite lubricante hidratado. El subíndice $_$ indica que una de las fases reportadas es precipitado.

4.5.2. Diagramas ternarios MIBK-tolueno-aceite lubricante usado.

En este otro sistema propuesto mostrado en la Fig 37, en lugar de metanol se usó isobutil metil cetona MIBK. Inicialmente se utilizó aceite lubricante usado dehidratado . El MIBK contiene una parte polar en su estructura química en el oxígeno con un doble enlace a uno de los carbonos de la molécula. La metil isobutil cetona fue de los compuestos que presentó un valor de parámetro de solubilidad más bajos, y casi totalmente soluble con el aceite lubricante de acuerdo con los resultados presentados en el subcapítulo de resultados de miscibilidad entre disolventes y aceite lubricante usado. En principio el MIBK adoptaría el papel de ser el compuesto polar que removería los contaminantes, sin embargo, al ser miscible con el tolueno y con el aceite lubricante no se esperaba que los sistemas segregaran en dos fases, más bien, observar la formación de precipitados tanto en los binarios tolueno-aceite lubricante usado y MIBK- aceite lubricante usado y en todos los sistemas MIBK-tolueno-aceite lubricante usado analizando si la mezcla de disolventes favorecía o no a la formación de lodos en los sistemas.

En este diagrama ternario se observan tres diferentes zonas. La primera como en todos los sistemas es la base del ternario compuesta por MIBK y el tolueno, un par de disolventes miscible en todas proporciones. La zona de color rojo es donde se observó precipitado en cada uno de los sistemas que conforman esa región, por esa razón esta clasificada como una zona de 2 fases donde una de esas fases es el precipitado. La zona verde se caracteriza por presentar una sola fase y no ver algún tipo de precipitado en las muestras. Este comportamiento en el diagrama de fases era esperado debido que ambos disolventes tienen una alta miscibilidad entre el aceite y entre ellos mismos por lo que la formación de más de una fase líquida era poco factible. Por otro lado se determinó la región de precipitados tendiendo hacia el vértice del MIBK por lo que se supone que este componente favorece a la remoción de partículas sólidas.

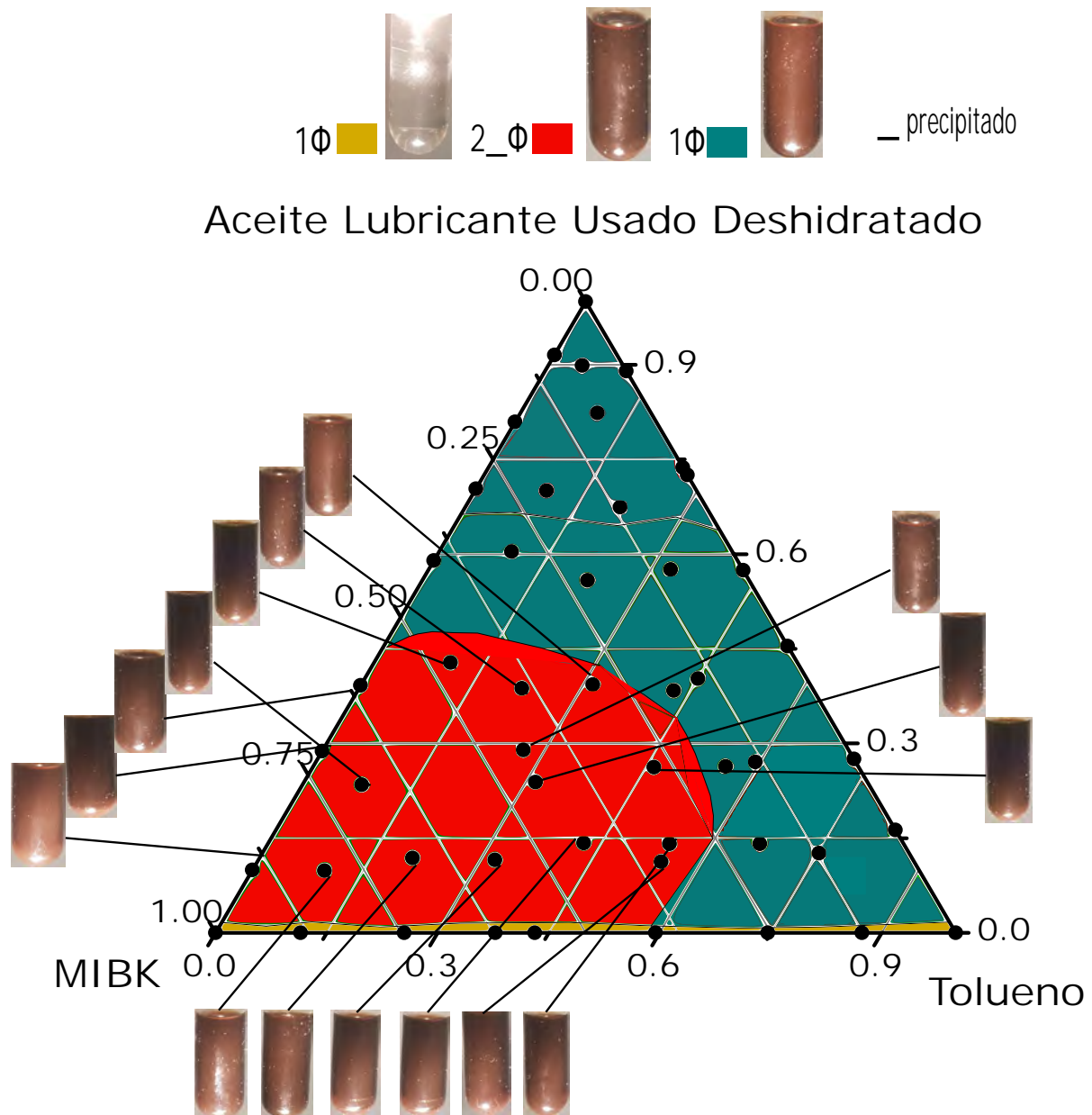


Figura 37: Clasificación de regiones de diagrama ternario MIBK-Tolueno-Aceite lubricante deshidratado. El subíndice $_$ indica que una de las fases reportadas es precipitado.

El diagrama ternario de la Fig 38 a diferencia de su homólogo con aceite deshidratado presenta cinco regiones. Esto es debido a la presencia de componentes ligeros y principalmente agua, que en el caso del aceite deshidratado se retiraron antes de construir los diagramas ternarios. Comparando la zona roja de este diagrama que es la que representa las muestras con presencia de precipitado con la zona roja de su homólogo con aceite deshidratado, se observa que la región se encuentra prácticamente en el mismo lugar. Debajo de esa zona se encuentra la zona azul donde las muestras tienen dos fases líquidas con la fase superior sin opacidad a diferencia de las demás. Arriba de la región roja se encuentra una región de dos fases líquidas opacas a diferencia del ternario de aceite deshidratado con MIBK donde esa región es su mayoría una sola fase. La conclusión de la comparación de un sistema con aceite pretratado por medio de una destilación es que la región

que presenta precipitados se encuentra localizada practicamente en el mismo sector del ternario ya que la presencia de agua no influye en gran medida a la formación de la región que presume generar los mejores resultados para la remoción de material sólido del lubricante.

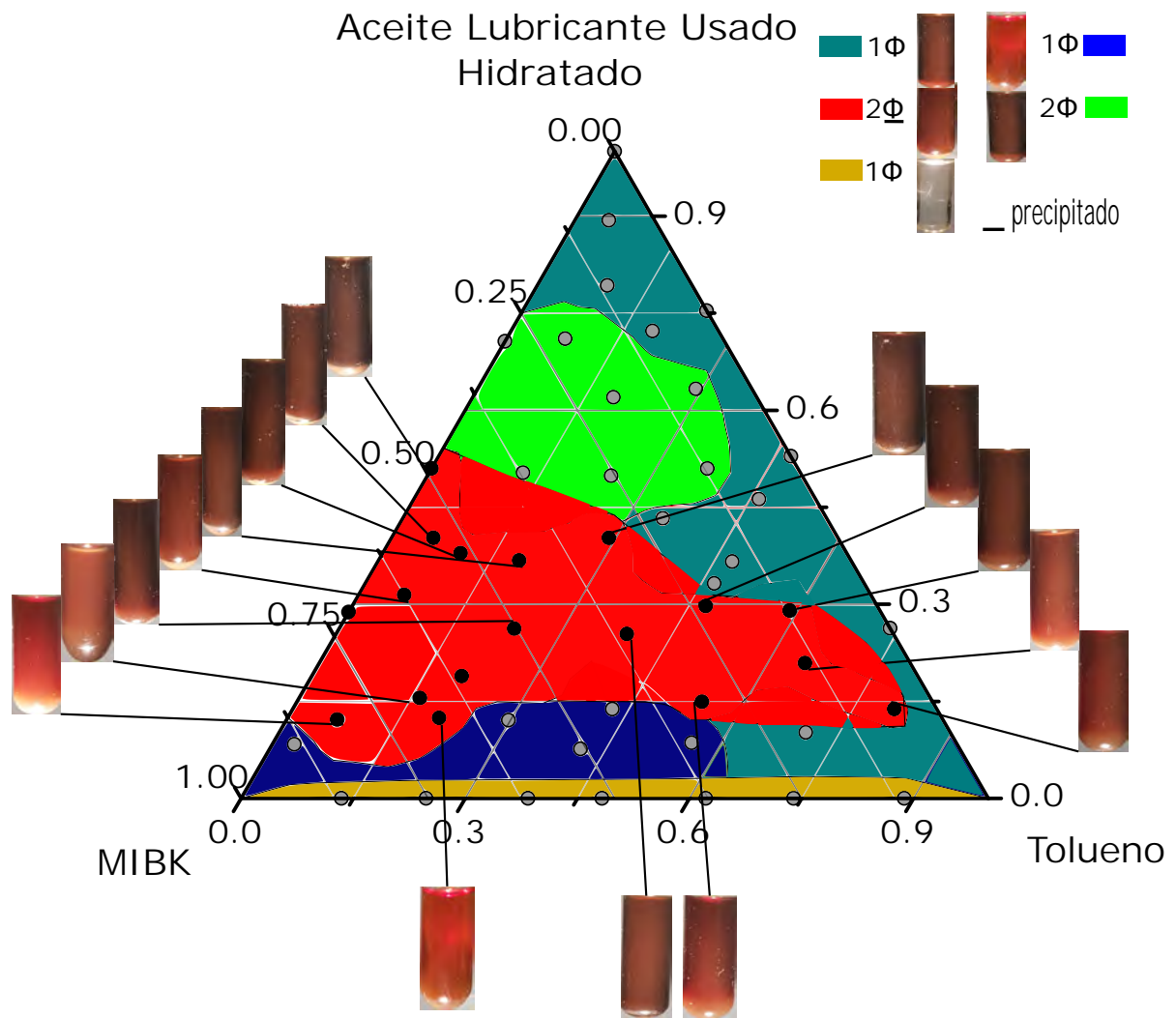


Figura 38: Clasificación de regiones de diagrama ternario MIBK-Tolueno-Aceite lubricante hidratado. El subíndice Φ indica que una de las fases reportadas es precipitado.

4.6. Centrifugación

El objetivo de centrifugar las muestras fue acelerar el proceso de segregar para que los sistemas alcanzaran el equilibrio de fases más rápidamente y promover una mayor generación de precipitado. A consecuencia que la fase en las que existe precipitado en los diagramas ternarios estaba prácticamente en las mismas regiones de los diagramas ternarios se determinó utilizar el aceite lubricante sin ser sometido a una destilación por vacío previa con el objetivo de reducir el gasto energético y el número de operaciones en la metodología propuesta.

Se diseñaron rutas dentro del diagrama ternario en las zonas donde existió precipitación con el fin de analizar cuáles son las concentraciones óptimas de los disolventes para utilizar en la remoción de contaminantes evaluando el valor de $\%R_{lodos}$ explicado en la sección 3.6 de metodologías.

Se centrifugó de igual manera aceite lubricante usado sin la adición de disolventes con el objetivo de evaluar la mejora en el rendimiento de la remoción de lodos. El lubricante sometido a centrifugación sin disolventes tuvo un valor de porcentaje masa de lodos removidos $\%R_{lodos}$ de 2.1 %.

4.6.1. Diagrama ternario metanol-tolueno-aceite lubricante usado.

Para el ternario con metanol presentado en la Fig 39, ambas zonas con presencia de precipitado se encontraron cerca del sistema binario tolueno-aceite lubricante usado, de esta manera se diseñó una trayectoria de tipo diagonal que pasara por puntos experimentales del diagrama ternario. La trayectoria indicada en la Fig 39 permite evaluar sistemas que se encuentran en dos diferentes regiones del diagrama que presentaron precipitado. Fueron cinco diferentes puntos experimentales los que conformaron la trayectoria, los cuáles fueron sometidos a centrifugación a las condiciones descritas en la sección correspondiente en el capítulo de metodologías. En la tabla 39 se presentan las fracciones en masa de los componentes en cada punto experimental. De acuerdo a las condiciones de centrifugación, se observó que estos segregaban en dos fases líquidas. La fase superior rica en metanol y la fase inferior con mayor viscosidad rica en aceite lubricante. Se retiró la fase superior para estudiar a mayor detalle la fase inferior mediante la técnica de microscopía. Se observó que existía una fase dispersa en otra, que las condiciones establecidas para centrifugar el sistema no alcanzó a segregar completamente. Posterior a la separación de fases por medio de decantación se observó que la fase inferior seguía inestable debido al fenómeno de coalescencia que explica que la unión de las gotas dispersadas en el medio con diferentes tamaños hasta formar una segunda fase. Es cierto que conforme aumenta la cantidad de aceite lubricante el tamaño de gotas se homogeniza haciendo que la fase inferior sea más estable, sin embargo, de acuerdo al objetivo de promover precipitado mediante la centrifugación el hecho que la fase inferior forme un sistema

con una fase dispersa en otra con mayor estabilidad no es favorable.

El único punto experimental que presentó precipitado fué el que se encontró en la segunda región de precipitación cercana a la base del diagrama ternario, sin embargo el material precipitado fué mínimo debido en parte, a la baja cantidad de aceite lubricante existente en la muestra inicial.

De acuerdo a los resultados obtenidos, este sistema se descartó para el tratamiento de aceite lubricante usado de remoción de lodos por medio de centrifugación ya que no existe la formación de sólidos precipitados.

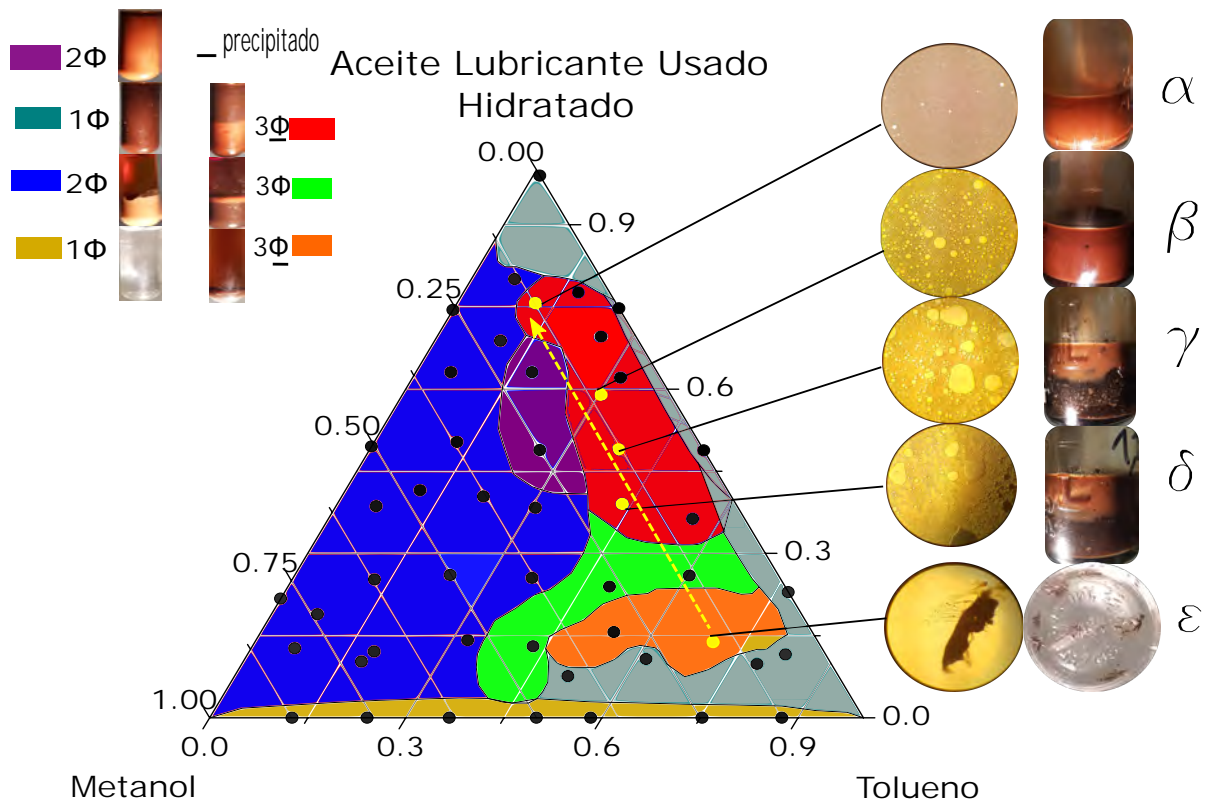


Figura 39: Diagrama ternario del sistema metanol-tolueno-aceite lubricante usado hidratado, con los sistemas sometidos a centrifugación. El subíndice $\bar{}$ indica que una de las fases reportadas es precipitado.

Tabla 10: Fracciones para los componentes de los puntos experimentales sometidos a centrifugación.

Símbolo	Tolueno	Aceite lubricante usado	Metanol
α	0.12	0.76	0.12
β	0.30	0.59	0.11
γ	0.38	0.49	0.13
δ	0.44	0.39	0.17
ϵ	0.70	0.14	0.16

4.6.2. Diagrama ternario MIBK-tolueno-aceite lubricante usado.

Para el diagrama ternario MIBK-tolueno y aceite lubricante usado mostrado en la Fig 40, se propusieron dos trayectorias de tipo perpendicular, sin embargo, debido a la posición de los puntos experimentales fueron ligeramente inclinadas para que pasaran por los puntos experimentales. Uno de los puntos experimentales elegidos fue el sistema binario 50% masa MIBK-aceite lubricante usado, siendo favorable para poder comparar el efecto de utilizar sólo MIBK o una mezcla de disolventes MIBK-tolueno para tratar el aceite lubricante usado. Se presenta en la tabla 11 las fracciones masa de cada uno de los puntos sometidos a centrifugación. En este sistema a diferencia del sistema con metanol, se encontró favorable la formación de lodos debido a que los sistemas después de centrifugados presentaron una fase líquida conformada por la mezcla de ambos disolventes y aceite lubricante usado estable y un precipitado de lodo.

Calculando el valor de $\%R_{centrifugado}$ para cada uno de los cinco puntos estudiados y presentados en la tabla 11, se determinó que los puntos que presentaron mayor remoción de lodos de acuerdo con la cantidad de aceite lubricante en el sistema fueron el sistema ϕ y el sistema ι , que corresponden a los dos puntos más cercanos al vértice del aceite lubricante usado. Ambos puntos fueron los elegidos para trabajar a una mayor escala para remover lodos y posteriormente hacer un análisis de propiedades para determinar la eficiencia de la metodología.

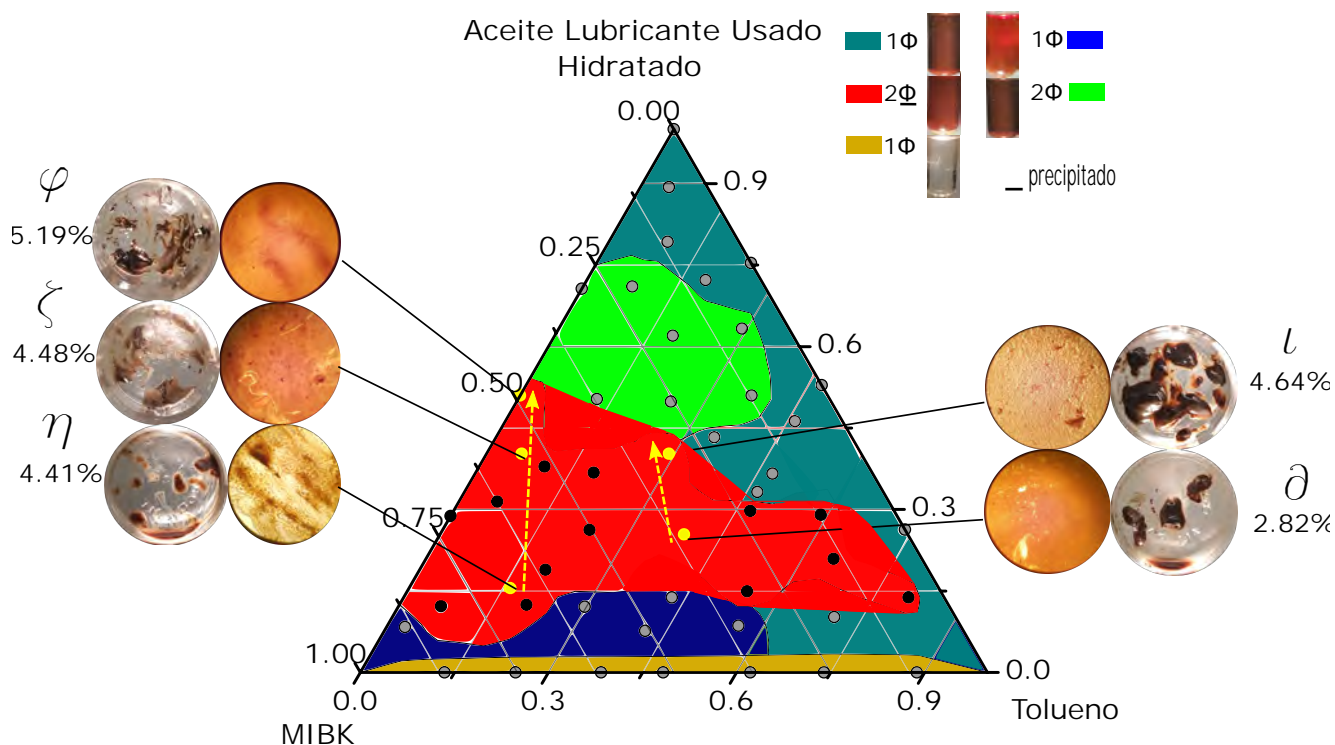


Figura 40: Diagrama ternario del sistema MIBK-tolueno-aceite lubricante usado hidratado, con los sistemas fueron sometidos a centrifugación. El subíndice $_$ indica que una de las fases reportadas es precipitado.

Tabla 11: Porcentaje masa de remoción de lodos. $\%R_{lodos}$

Símbolo	Tolueno	Aceite lubricante usado	MIBK	$\%R_{lodos}$
ϕ	0.00	0.50	0.50	5.19%
η	0.05	0.40	0.54	4.41%
ϑ	0.20	0.26	0.67	2.82%
ι	0.29	0.40	0.30	4.64%
ς	0.39	0.25	0.35	4.48%

4.7. Destilación para retirar disolventes del aceite lubricante

El objetivo de esta última operación de la metodología fue retirar los disolventes del aceite regenerado para analizar las propiedades del lubricante. Se elaboró un balance de materia para los dos tratamientos mediante una base de disolventes. El objetivo de estos balances de materia fue evaluar el porcentaje en masa de recuperación del aceite lubricante usado y el respectivo valor de porcentaje de recuperación para los disolventes utilizados. Los porcentajes se calcularon de acuerdo con las cantidades de aceite lubricante usado y MIBK aproximadamente 50 % masa en las 18 celdas totales utilizadas para la centrifugación. La masa de lodos formados se midió y se consideró que era mayoritariamente material proveniente del aceite lubricante. Otros dos valores que se midieron fueron la masa de la mezcla disolventes-lubricante posterior a la separación de lodos por decantación, así como las masas de destilado obtenido y refinado al finalizar la separación de la mezcla por remdio de la destilación.

4.7.1. Sistema binario MIBK-aceite lubricante usado.

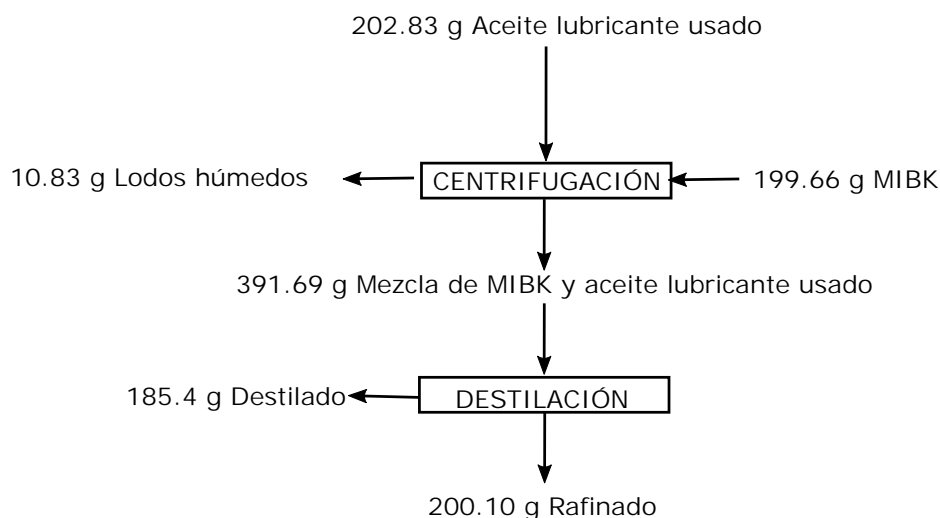


Figura 41: Diagrama de bloques para las etapas de centrifugación y destilación correspondiente al sistema binario MIBK-Aceite lubricante usado.

La diferencia de masas del aceite usado que ingresó al tratamiento respecto a la determinada en el refinado de la destilación fue de 2.73 g dando como resultado un 98.65 % de recuperación. El porcentaje del MIBK es de 92.65 % correspondiente a una diferencia de 14.26 g de los 199.66 g iniciales. Debido que la masa de lodos húmedos fue de 10.83 g se deduce que parte del MIBK se quedó en el refinado a pesar de que durante 20 min ya no se había extraído más destilado. Este resultado puede deberse a la formación de una mezcla azeotrópica a una determinada concentración de lubricante-MIBK durante la destilación, una mezcla azeotrópica se conoce como una mezcla con un punto de ebullición constante. Para ser un azeótropo, el material tiene que ser una mezcla

o combinación de dos componentes. Este fenómeno generó que no fuera posible la extracción total del disolvente. Otros puntos de pérdida de MIBK fue la formación de lodos ya que causó arrastre de disolvente en el precipitado, así como el material y en menor grado el material que quedó en el equipo de destilación.

4.7.2. Sistema ternario MIBK-tolueno-aceite lubricante usado.

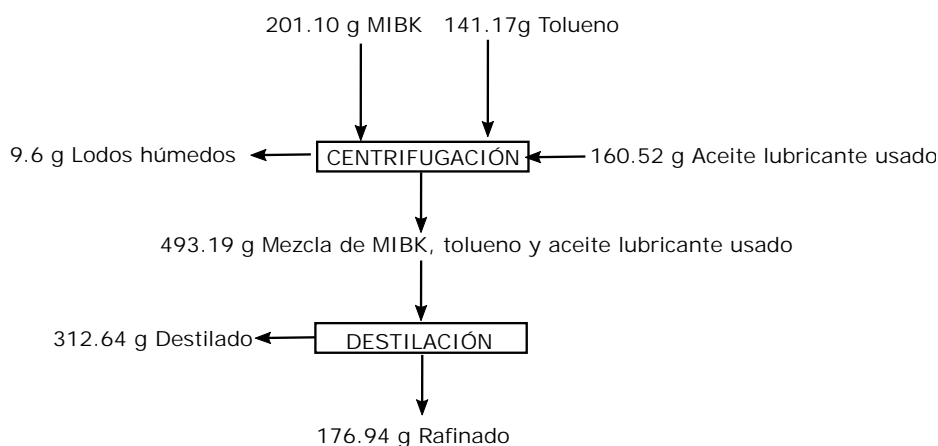


Figura 42: Diagrama de bloques para las etapas de centrifugación y destilación correspondiente al sistema ternario tolueno-MIBK-Aceite lubricante usado.

Para el sistema ternario tolueno-aceite lubricante usado-MIBK la diferencia entre masas iniciales y finales es más grande debido que la incursión de tolueno en el sistema aumentó el efecto azeotrópico en la mezcla. Esto debido que el tolueno como se observó en experimentos previos presentó una mayor afinidad con el aceite lubricante. Para este caso, el refinado presentó una diferencia positiva de 16.94 g respecto a los 160.52 g de aceite inicial teniendo un porcentaje de recuperación de 110.2% mientras que para el caso de los disolventes existe una diferencia de 29.63 g respecto a los 342.27 g agregados inicialmente con un porcentaje de recuperación de 91.34%. Para este sistema se utilizaron 24 celdas para centrifugación y en total una mayor cantidad de disolvente debido al punto ubicado en el diagrama ternario al que corresponde se permite un menor ingreso de aceite lubricante a la mezcla en comparación con el sistema binario con MIBK. Para los disolventes y el aceite lubricante la variación de masas iniciales y finales no varía más del 10% para todos los casos. La necesidad de utilizar 18 y 24 celdas de 25 mL de volumen para los sistemas MIBK-aceite lubricante usado y tolueno-MIBK-aceite lubricante usado respectivamente, fue para obtener la cantidad de aceite regenerado suficiente para llevar a cabo las determinaciones de sus propiedades y evaluar los resultados de la metodología.

4.8. Viscosidad

4.8.1. Viscosidad cinemática

En la Fig 43 se presentan los resultados experimentales de los valores del logaritmo natural de la viscosidad cinemática ν variando la temperatura mientras que en la tabla 12 se reportan los datos experimentales de cada uno de los aceites lubricantes. Las condiciones a las que fueron sometidos fueron presión constante variando la temperatura. De acuerdo con la dependencia que tiene la viscosidad con la temperatura, la viscosidad disminuye conforme aumenta la temperatura teniendo un comportamiento exponencial como se explica anteriormente en la sección teórica de viscosidad. Siendo así, la viscosidad cinemática ν de cada aceite depende de su viscosidad dinámica η , densidad ρ y la temperatura. Los valores de densidad ρ de todos los aceites sometidos a un tratamiento de regeneración presentan valores de densidad similares, por lo que el factor que determina las diferencias entre sus valores de viscosidad cinemática ν es el valor de viscosidad dinámica η de cada uno de ellos depende de la temperatura. Los dos aceites lubricantes en los que su valor de densidad afecta en mayor medida entre las diferencias de viscosidad cinemática es el del aceite lubricante nuevo y usado, debido que su densidad es significativamente diferente entre ellas que con los otros aceites lubricantes.

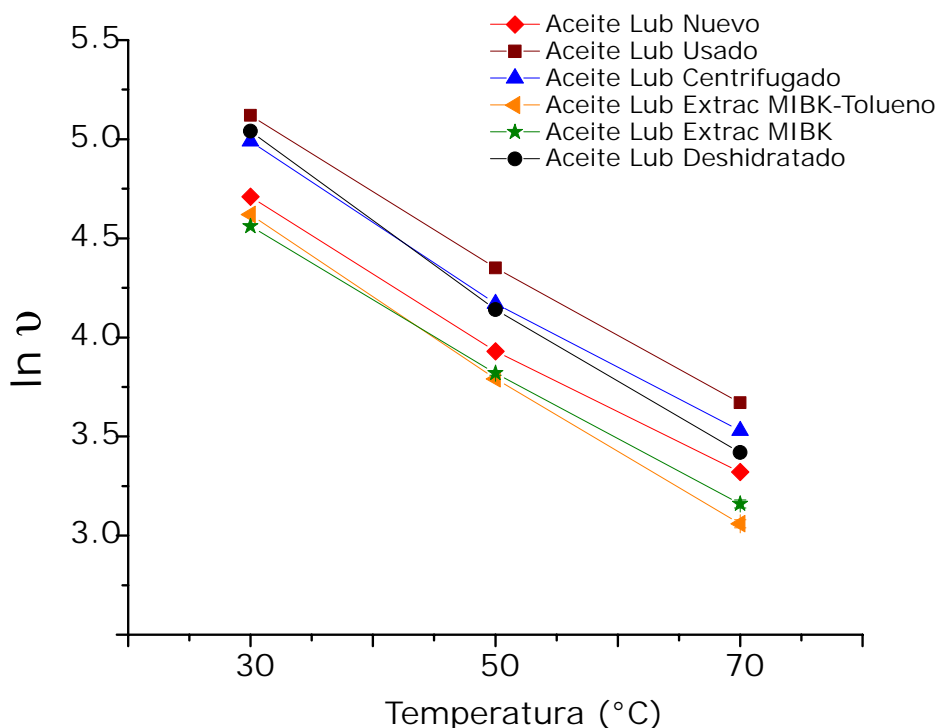


Figura 43: Logaritmo natural de los valores de viscosidad cinemática respecto a la temperatura para los aceites lubricantes regenerados, nuevo y usado

Tabla 12: Valores de la viscosidad cinemática ν en cSt para los aceites lubricantes regenerados, nuevo y usado

Tipo de Aceite	30°C	50°C	70°C
Lubricante Nuevo	110.71	50.75	27.62
Lubricante Usado	166.68	77.23	39.27
Lubricante Centrifugado	146.40	64.68	33.97
Lub Extrac MIBK	95.48	45.70	23.54
Lub Deshidratado	154.13	62.73	30.71
Lub Extrac MIBK-Tolueno	101.59	44.07	21.34

4.8.2. Viscosidad dinámica

En la Fig 44 se presentan los resultados experimentales de los valores del logaritmo natural de la viscosidad dinámica η variando la temperatura mientras que en la tabla 13 se reportan los datos experimentales de los aceites regenerados, del aceite nuevo y usado. Utilizando los valores de densidad ρ se calcula la viscosidad dinámica ν a partir de la viscosidad cinemática η .

La aseveración más importante de acuerdo con los resultados experimentales presentados es que los tratamientos en los que se extrayeron lodos usando disolventes presentaron mejores resultados respecto los demás tratamientos. Esto se refiere que los perfiles de viscosidad de ambos tratamientos con disolventes se asemejan significativamente con el perfil de viscosidad del aceite lubricante nuevo. El efecto que tuvieron los disolventes en el proceso es en primer lugar, reducir la viscosidad del medio logrando que mediante la centrifugación se removiera una mayor cantidad de lodos a comparación de una centrifugación del aceite lubricante usado sin la presencia de disolventes. La remoción de disolventes del lubricante regenerado fué incompleta, en el caso particular de MIBK existente en el aceite pudo haber mejorado las condiciones de viscosidad, ya que a pesar que no se removieran los lodos en su totalidad, el MIBK de acuerdo con su estructura molecular pudo actuar como dispersante en el aceite. El objetivo de un dispersante en el aceite lubricante es mantener las partículas sólidas normalmente de condiciones hidrofílicas en el seno del fluido lubricante para que no generen fricción entre el aceite y la superficie metálica, además de la remoción de sólidos por medio del uso de disolventes, el MIBK mejoró el perfil de viscosidad fungiendo como dispersante. El valor más alto de viscosidad lo tuvo el aceite usado, como era de esperarse a consecuencia de la presencia de partículas sólidas y lodos presentes que incrementaron el valor de viscosidad del lubricante. Las partículas sólidas promueven una resistencia al movimiento del fluido, entendiéndose como un aumento de la fricción entre capas del fluido de acuerdo con el modelo para comprender el fluido en movimiento como capaz deslizándose por encima de otra. Un fenómeno interesante

es el del aceite deshidratado debido que fue sometido a una destilación por vacío para de esa forma retirar componentes ligeros como agua. En principio al retirar componentes con una menor viscosidad que la mezcla aceite en general, la viscosidad final debería ser en principio mayor que la del mismo aceite usado, sin embargo, de acuerdo con la teoría de Taylor para explicar el efecto que tiene una fase dispersa en la viscosidad del medio, los resultados son congruentes. Esta teoría del análisis de la viscosidad dependiente de una fase dispersa en el medio afirma que de acuerdo con la concentración que tenga la fase dispersa en el sistema afectará la viscosidad, haciendo que esta incremente de valor. Por ello es por lo que el aceite usado presenta una viscosidad mayor al deshidratado, el efecto de tener una fase dispersa en el aceite causa un aumento en el perfil de viscosidad. Para el caso del aceite centrifugado, existió una disminución de viscosidad respecto al aceite usado, sin embargo, la remoción de lodos no fue la óptima para alcanzar niveles de regeneración como si lo tuvieron los sistemas tratados con disolventes.

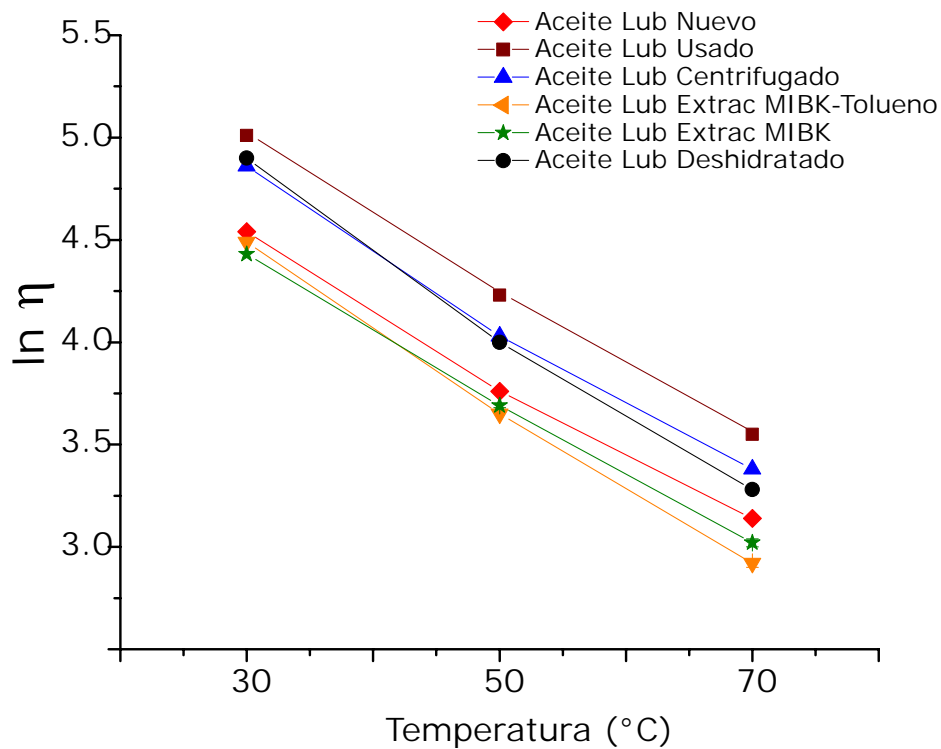


Figura 44: Logaritmo natural de los valores de viscosidad dinámica respecto a la temperatura para los aceites lubricantes regenerados, nuevo y usado

Tabla 13: Valores de la viscosidad dinámica η en cPs para los aceites lubricantes regenerados, nuevo y usado

Tipo de Aceite	30°C	50°C	70°C
Lubricante Nuevo	94.05	42.80	23.12
Lubricante Usado	150.11	69.03	34.83
Lubricante Centrifugado	128.75	56.46	29.43
Lub Extrac MIBK	84.22	40.10	20.57
Lub Deshidratado	134.77	54.58	26.61
Lub Extrac MIBK-Tolueno	89.43	38.49	18.49

4.9. Densidad

Para el caso de los valores de densidad todos los aceites lubricantes regenerados por medio de diferentes metodologías quedaron dentro del intervalo determinado por los valores de aceite nuevo y aceite regenerado de acuerdo a los datos reportados en la Fig 45. Todos los perfiles de densidad disminuyen conforme aumenta la temperatura. El efecto que tiene el cambio de composición en el aceite lubricante para cada una de las metodologías es similar a pesar de que el cambio de composición no es el mismo en todos ellos. Para el caso del aceite deshidratado disminuye la densidad debido a la remoción de lo que posiblemente sea agua, un componente que tiene una mayor densidad que en general los componentes del aceite lubricante. Para el aceite centrifugado, es importante señalar que el cambio en composición en este caso fue a consecuencia de la remoción de lodos, el efecto que tuvo la remoción de sólidos del aceite lubricante en la cantidad en la que se dio centrifugado tuvo un impacto similar para densidad global de la muestra del aceite. Para los dos casos de aceite tratado por disolventes, hubo una remoción de sólidos mayor que en el caso de centrifugación sola, sin embargo, existió cierta cantidad de disolvente incorporado al aceite lubricante, por ello el efecto de disminución de densidad se vio inhibido.

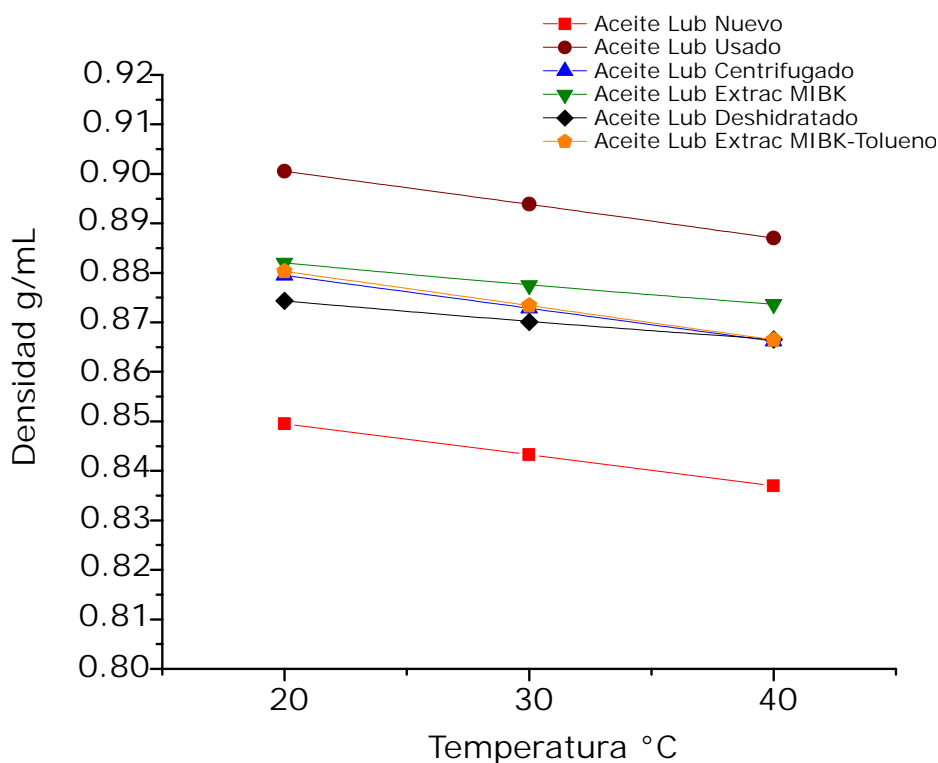


Figura 45: Gráfica de los resultados de la prueba de densidad para los aceites lubricantes regenerados, nuevo y usado

4.10. Punto flash

Para el caso del punto flash, todos los tratamientos quedaron por debajo del valor del aceite nuevo y la mayoría de ellos con un valor de punto flash superior al del aceite usado excepto por el caso del aceite tratado con la mezcla MIBK-tolueno que tuvo un valor de punto flash por debajo del aceite usado como se observa en la Fig 46. El aceite lubricante mediante extracción de la mezcla tolueno-MIBK tuvo un valor de punto flash de 122.25 °C , 18 °C por debajo del aceite usado. Este resultado puede ser debido a consecuencia de la presencia de tolueno en el sistema, ya que que no fue posible la separación total del componente orgánico. Para los casos del aceite tratado por MIBK y el aceite centrifugado sin la adición de disolventes presentaron valores de 149.7 y 140.5 °C respectivamente. En el caso del MIBK presentó una ligera mejora de aproximadamente 9 °C posiblemente debido que al momento de separar el MIBK del aceite lubricante pudo haber separado algún compuesto volátil del lubricante. Para el aceite centrifugado se mantuvo prácticamente igual debido que el efecto que tuvo la centrifugación fue remoción de sólidos solamente. La metodología que presentó mayor regeneración para esta propiedad corresponde a la deshidratación del aceite lubricante usado. El aceite lubricante usado sometido a una destilación por vacío retiró lo que se supone fue agua de acuerdo con las pruebas realizadas de caracterización, sin embargo, los resultados de índice de refracción y tensión superficial indica que hubo un arrastre de otro tipo de componentes, posiblemente componentes orgánicos que modificaron los valores de estas propiedades utilizadas para caracterizar el destilado. Al remover estos compuestos volátiles el valor de punto flash del aceite regenerado aumentó a 170.2 °C.

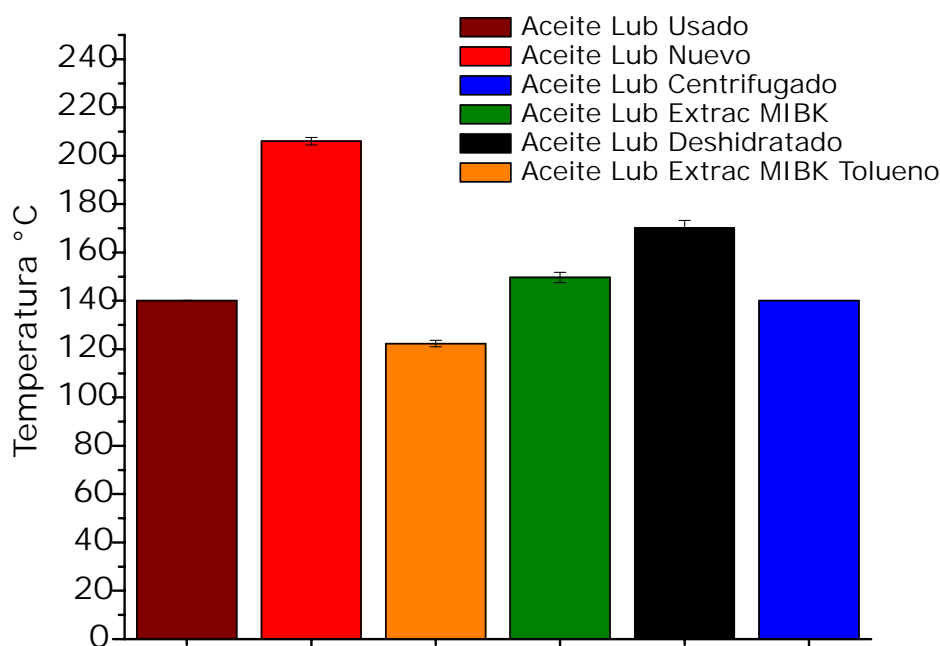


Figura 46: Gráfica de los resultados de la prueba de punto flash para los aceites lubricantes regenerados, nuevo y usado

5. Conclusiones

El estudio de la termodinámica de equilibrio de fases líquidas permitió tener una perspectiva más amplia sobre el efecto que los disolventes tuvieron en la mezcla ternaria con el objetivo de promover la formación de lodos mediante los valores de parámetro de solubilidad de Hildebrand de cada uno de los disolventes utilizados. De acuerdo con los resultados experimentales, un par de disolventes con una diferencia de parámetro de solubilidad baja como el caso del sistema binario MIBK-tolueno tiene mayor éxito en la precipitación de lodos que un par de disolventes con una diferencia de valores de parámetro de solubilidad mayor como fue la mezcla metoh-tolueno. Un par de disolventes que tiende a ser estable en una sola fase líquida es una mejor opción para la remoción de lodos en el lubricante usado que un sistema que tiende a segregarse en dos fases líquidas. Este tipo de sistemas en presencia de aceite lubricante impide la precipitación de lodos al formar un sistema emulsificado en su fase inferior menos en mezclas con una concentración de aceite lubricante mínima. Por ello, se concluye que el diagrama ternario MIBK-tolueno-lubricante permite una mayor remoción de lodos, ya que todos los puntos llevados a centrifugación presentaron precipitación de lodos.

La destilación por medio de vacío es más efectiva que una destilación a presión atmosférica para la extracción de agua y otros contaminantes volátiles presentes en el aceite lubricante, ya que de acuerdo con el equilibrio líquido-vapor, al reducir la presión del sistema, se requiere una menor temperatura para lograr un cambio de fase de dichos componentes y así no tener que llegar a temperaturas que descompongan el aceite lubricante. Sin embargo, por medio del estudio de diagramas ternarios, se concluye que la presencia de dichos componentes removidos en la destilación a vacío no altera en gran medida las regiones que tienen presencia de sólidos precipitados. Entonces, para evitar un gasto energético, no es necesario someter el aceite lubricante a dicho pretratamiento.

La adición de disolventes para la remoción de lodos en el aceite lubricante a pesar de que existen problemas para removerlos por completo del aceite regenerado presentó significativas ventajas sobre los demás tratamientos. De acuerdo con los diferentes tratamientos como fueron: remoción de lodos por medio de la adición de disolventes, destilación por vacío y el lubricante sometido sólo a centrifugación a pesar de tener un cambio de composición diferente como fue la remoción de sólidos o agua, de acuerdo con los resultados de densidad, cada cambio de composición tuvo un efecto similar en el decremento de esta propiedad. La propiedad de punto flash tiene un mayor grado de mejora cuando el aceite lubricante es sometido a destilación por vacío debido a la remoción de contaminantes volátiles, sin embargo, existe un grado de regeneración en el aceite tratado con disolventes a consecuencia de la destilación para la separación de disolventes del lubricante provocando un arrastre de contaminantes volátiles.

De acuerdo con los resultados de viscosidad, se concluye que los mejores resultados se obtienen con la adición de disolventes en la metodología de regeneración ya que ambos perfiles de viscosidad correspondientes a los aceites regenerados tratados con mezcla de disolventes obtienen prácticamente el mismo perfil de viscosidad entre 30 a 70 °C. El uso de disolventes como promotor de una mejora sustancial para regenerar la propiedad de viscosidad mediante la remoción de lodos se hace más sólida al comparar los resultados del aceite centrifugado, ya que no alcanza el mismo nivel de regeneración. Es importante señalar que, de acuerdo con los datos experimentales soportados con la teoría de Taylor, un sistema con un medio disperso aumenta de viscosidad con relación a la concentración del medio disperso, al remover los componentes dispersados, como fue el caso del agua, la viscosidad del aceite disminuyó.

Existe un campo amplio que estudiar en este tópico enfocado en la regeneración de aceite lubricante usado de motor, tanto del punto de vista económico como técnico, sin embargo, de acuerdo con los objetivos planteados para este proyecto de investigación, los resultados obtenidos son promisorios para obtener conclusiones importantes que nos permitan trazar líneas subsecuentes de investigación en esta área.

6. Anexos

6.1. Pruebas de solubilidad aceite lubricante-disolventes

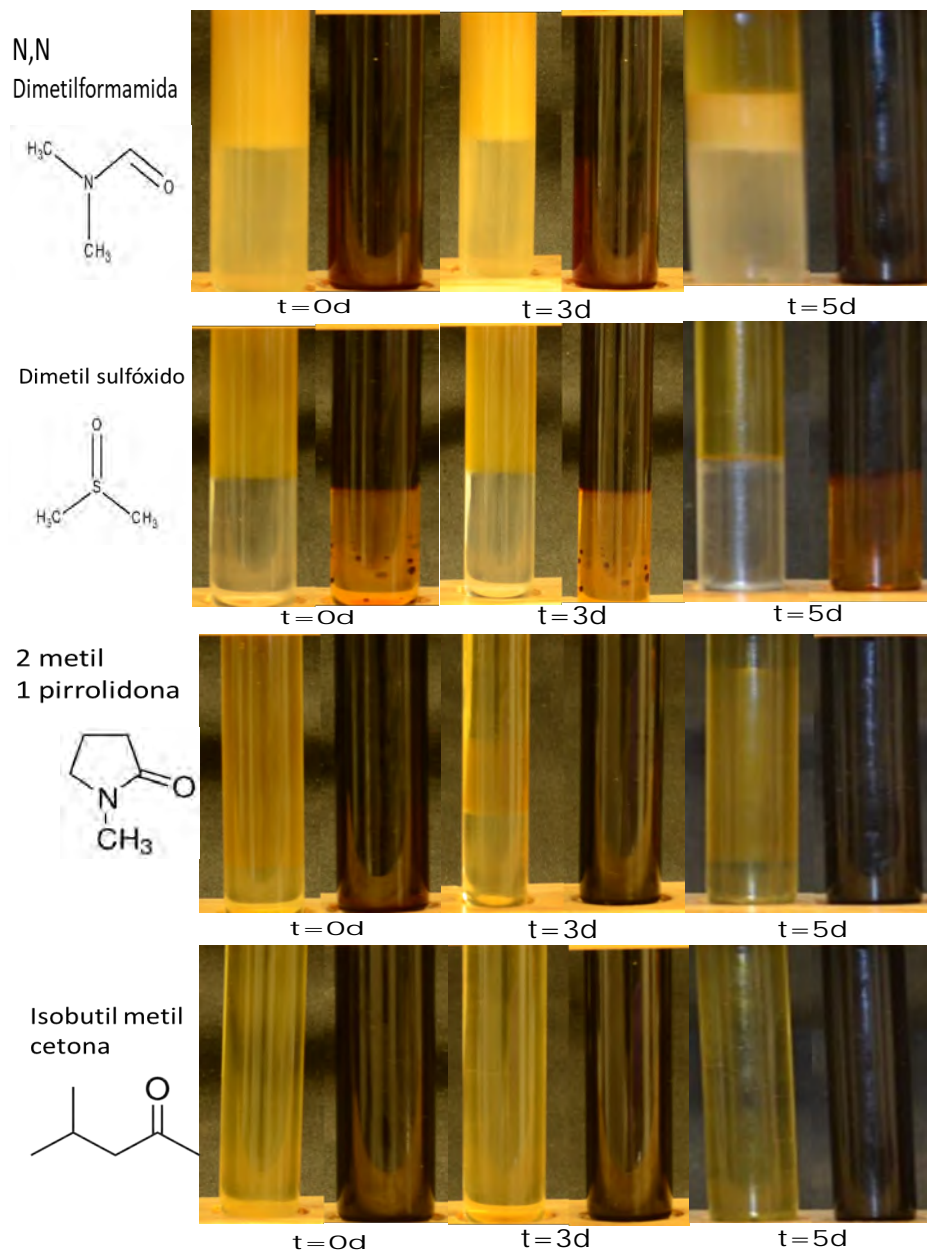


Figura 47: Mezcla aceite lubricante nuevo y usado con disolventes al 50% masa para analisis de miscibilidad respecto al tiempo.

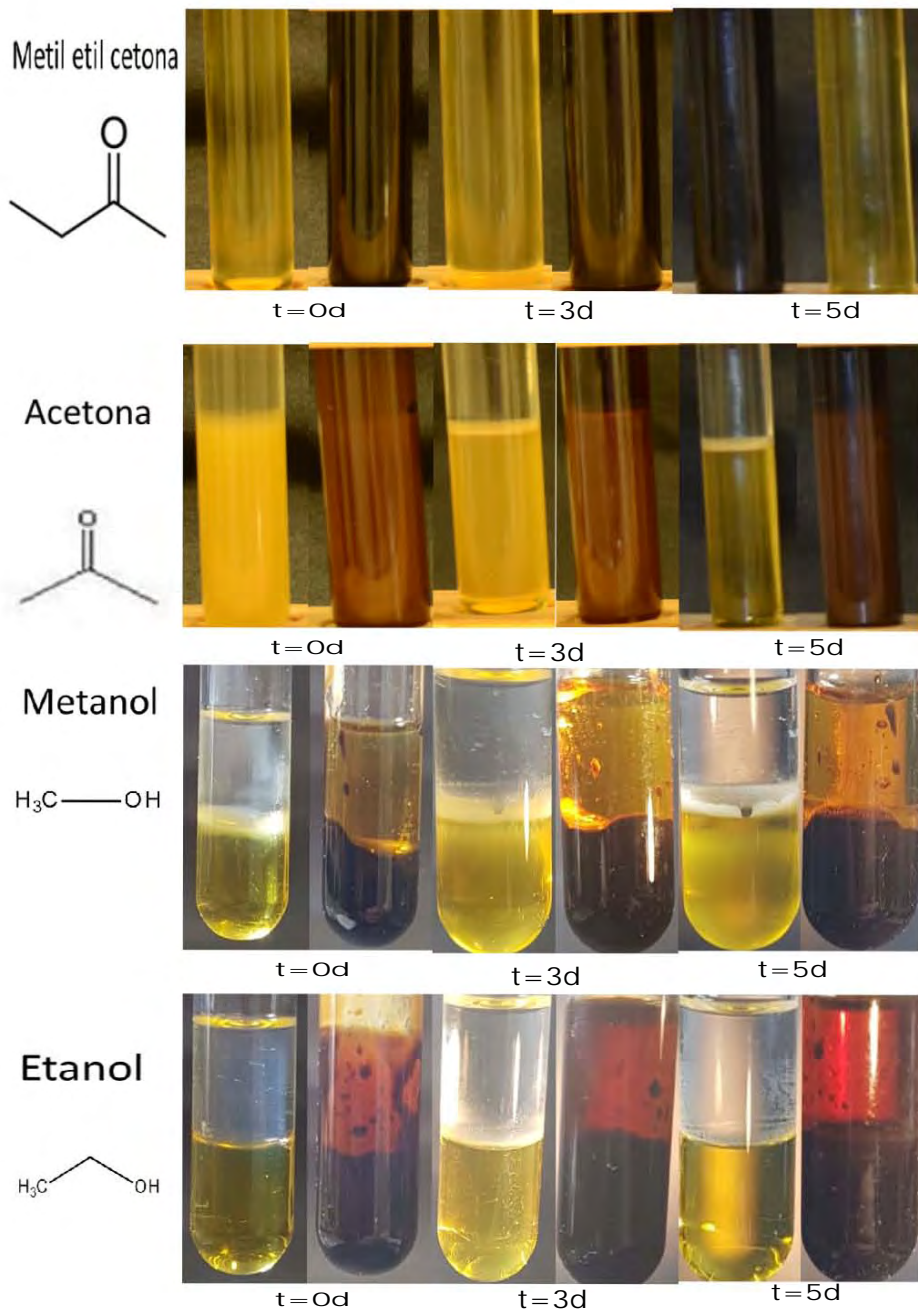


Figura 48: Mezcla aceite lubricante nuevo y usado con disolventes al 50% masa para analisis de miscibilidad respecto al tiempo.

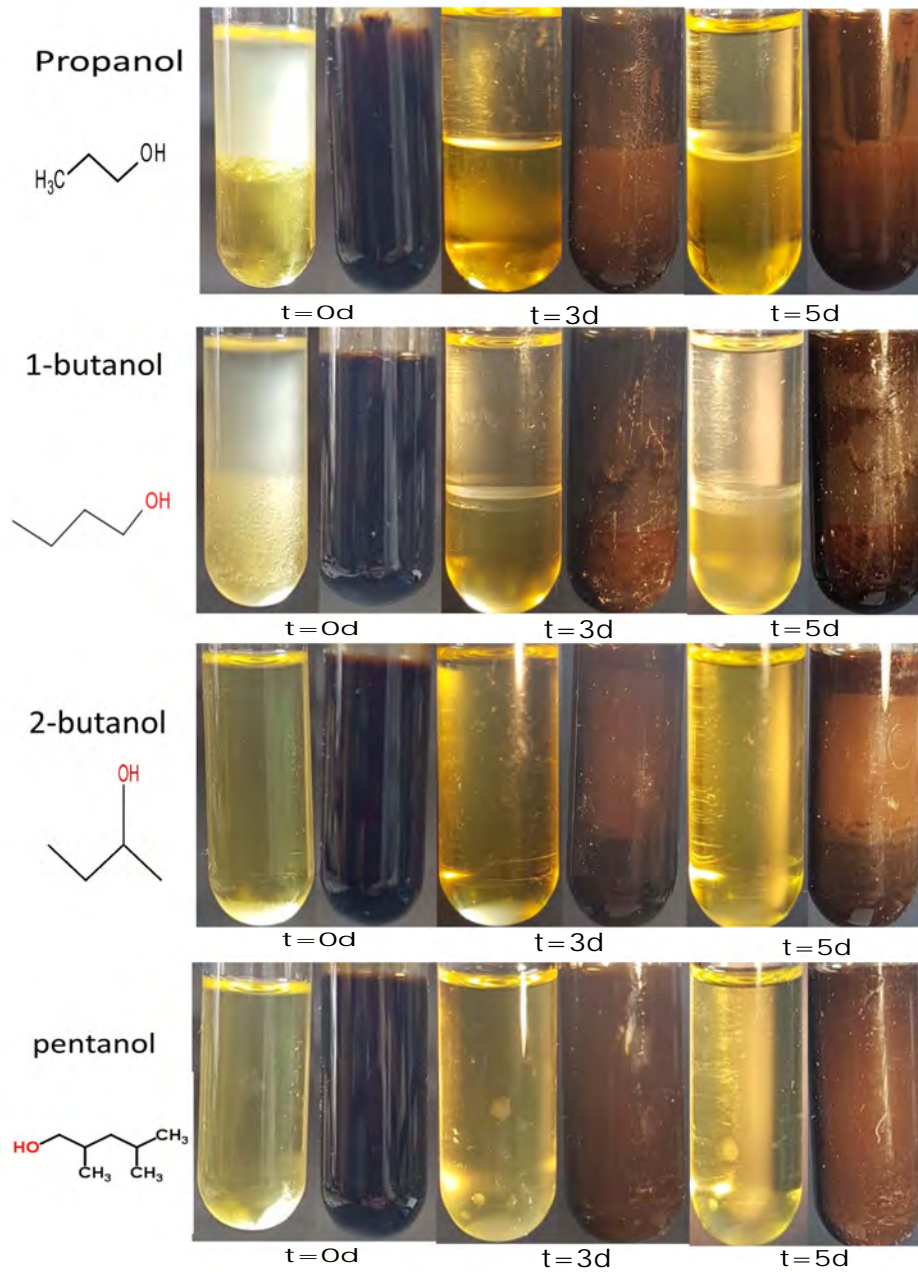


Figura 49: Mezcla aceite lubricante nuevo y usado con disolventes al 50% masa para analisis de miscibilidad respecto al tiempo.

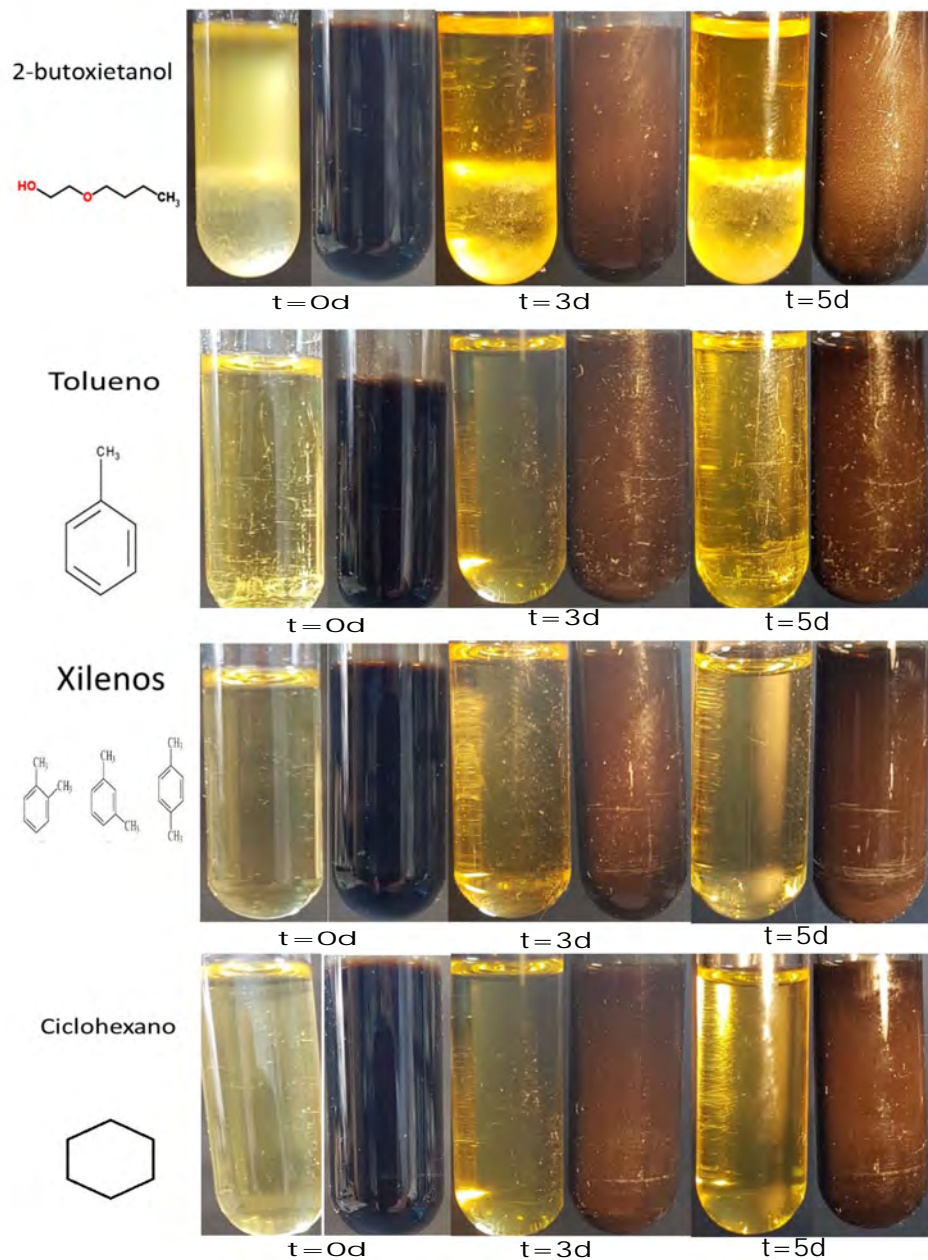


Figura 50: Mezcla aceite lubricante nuevo y usado con disolventes al 50% masa para analisis de miscibilidad respecto al tiempo.

6.2. Constantes de las ecuaciones lineales del cálculo de parámetro de solubilidad para los disolventes

Las constantes de la función para cada disolvente están reportadas en la siguiente tabla.

Tabla 14: Constantes de ecuaciones lineales de parámetro de solubilidad en función de la temperatura. **C** es la pendiente, **D** ordenada al origen y R^2 es el coeficiente de determinación.

Disolvente	C	D	R^2
Dimetil Sulfóxido	-0.002	30.062	1
Metanol	-0.023	36.034	0.999
Etanol	-0.020	32.086	0.999
Propanol	-0.017	29.624	0.999
NN Dimetilformamida	-0.16	28.753	0.999
1 Butanol	-0.015	27.74	0.999
2Metil 1Pirrolidona	-0.011	26.085	0.999
Pentanol	-0.013	26.381	0.999
2 Butanol	-0.018	27.875	0.999
2 Butoxietanol	-0.011	23.621	0.999
Acetona			
Ciclohexano	-0.003	19.634	1.000
Etil metil cetona	-0.016	23.613	0.999
Tolueno	-0.013	22.028	0.999
Xileno	-0.011	21.449	0.999
Isobutil metil cetona	-0.015	20.043	0.999

Las constantes de la función lineal de cualquier disolvente dan información importante acerca del efecto que tiene la temperatura en el parámetro de solubilidad. En el caso de la constante **C**, si el signo es negativo indica que el parámetro de solubilidad disminuye conforme aumenta la temperatura. La magnitud del valor indica que tanto afecta la variación de la temperatura en el valor de esta propiedad. En otras palabras, conforme más alejado se encuentre el valor de la constante **C** del cero mayor será el impacto de la variación de la temperatura en el valor del parámetro de solubilidad del disolvente en cuestión. La constante **D** es el valor del parámetro de solubilidad a temperatura de 298 K debido al cálculo de la regresión lineal, presenta cierta desviación respecto al parámetro de solubilidad calculado por la ecuación de Hildebrand.

6.3. Elaboración de diagramas ternarios

6.3.1. Aceite lubricante Deshidratado-Tolueno-MetOH

Aceite Lubricante Usado Deshidratado



Metanol

Tolueno

Figura 51: Tubos de sistema Metanol-Tolueno-Aceite lubricante deshidratado

Tabla 15: Puntos experimentales del diagrama ternario
 MetOH-Tolueno-Aceite lubricante usado deshidratado.
 Fracción masa de sistemas de 2 gramos.

Tolueno	Lubricante Usado	MetOH	No fases ϕ	Precipitado
0.00	0.00	1.00	1	
0.13	0.00	0.87	1	
0.24	0.00	0.76	1	
0.38	0.00	0.62	1	
0.48	0.00	0.52	1	
0.62	0.00	0.38	1	
0.75	0.00	0.26	1	
0.88	0.00	0.12	1	
1.00	0.00	0.00	1	
0.00	0.12	0.88	2	
0.11	0.10	0.80	2	
0.29	0.12	0.59	3	
0.43	0.10	0.47	3	
0.55	0.11	0.34	3	✓
0.55	0.11	0.34	3	✓
0.63	0.09	0.28	3	✓
0.78	0.11	0.11	2	✓
0.90	0.10	0.00	1	
0.00	0.27	0.73	2	
0.09	0.25	0.66	2	
0.15	0.29	0.57	2	
0.27	0.28	0.45	3	
0.35	0.27	0.39	2	
0.47	0.26	0.27	3	
0.56	0.24	0.20	2	✓
0.62	0.28	0.10	2	✓
0.75	0.25	0.00	1	
0.00	0.41	0.59	2	
0.10	0.39	0.52	2	
0.20	0.39	0.41	3	

Tolueno	Lubricante Usado	MetOH	No fases ϕ	Precipitado
0.27	0.43	0.30	2	
0.45	0.40	0.15	2	√
0.34	0.40	0.25	2	
0.39	0.30	0.31	2	
0.00	0.64	0.36	2	
0.12	0.64	0.24	2	
0.25	0.63	0.13	2	√
0.35	0.65	0.00	1	
0.30	0.49	0.22	1	
0.00	0.79	0.21	1	
0.11	0.78	0.11	1	
0.20	0.80	0.00	1	
0.23	0.59	0.18	1	
0.00	0.90	0.10	1	
0.11	0.89	0.00	1	
0.21	0.79	0.00	1	

6.3.2. Aceite Lubricante Hidratado-Tolueno-MetOH

Aceite Lubricante Usado Hidratado



Figura 52: Tubos de sistema Metanol-Tolueno-Aceite lubricante hidratado

Tabla 16: Puntos experimentales del diagrama ternario MetOH-Tolueno-Aceite lubricante usado hidratado. Fracción masa de sistemas de 2 gramos.

Metanol	Tolueno	Lubricante Usado	No fases ϕ	Precipitado
0.87	0.13	0.00	1	
0.81	0.07	0.13	2	
0.74	0.07	0.19	2	
0.76	0.24	0.00	1	
0.69	0.19	0.12	2	
0.62	0.13	0.25	2	
0.55	0.06	0.39	2	
0.50	0.00	0.50	2	
0.63	0.37	0.00	1	
0.53	0.32	0.14	2	
0.50	0.24	0.26	2	
0.47	0.11	0.41	2	
0.37	0.13	0.50	2	
0.32	0.05	0.63	2	
0.26	0.00	0.74	2	
0.50	0.50	0.00	1	
0.44	0.43	0.13	3	
0.38	0.37	0.26	2	
0.31	0.31	0.38	2	
0.25	0.26	0.49	2	
0.19	0.18	0.63	2	
0.12	0.12	0.76	3	✓
0.05	0.18	0.78	3	✓
0.00	0.01	0.99	1	
0.42	0.58	0.00	1	
0.30	0.54	0.16	3	✓
0.27	0.49	0.24	3	
0.17	0.44	0.39	3	✓
0.13	0.38	0.49	3	✓
0.06	0.32	0.62	3	✓

Metanol	Tolueno	Lubricante Usado	No fases ϕ	Precipitado
0.00	0.25	0.75	1	
0.25	0.75	0.00	1	
0.16	0.70	0.14	3	√
0.14	0.60	0.26	3	
0.00	0.51	0.49	1	
0.12	0.88	0.00	1	
0.06	0.82	0.12	1	
0.00	0.77	0.23	1	
0.06	0.80	0.13	2	
0.00	0.21	0.78	2	
0.21	0.44	0.37	2	
0.18	0.10	0.71	2	
0.30	0.58	0.10	3	√
0.51	0.07	0.41	1	
0.61	0.10	0.27	1	
0.78	0.09	0.11	1	
0.10	0.68	0.21	2	

6.3.3. Aceite Lubricante Deshidratado-Tolueno-MIBK

Aceite Lubricante Usado Deshidratado



MIBK

Tolueno

Figura 53: Tubos de sistema MIBK-Tolueno-Aceite lubricante deshidratado

Tabla 17: Puntos experimentales del diagrama ternario MIBK-Tolueno-Aceite lubricante usado Deshidratado. Fracción masa de sistemas de 2 gramos.

Tolueno	Lubricante Usado	MIBK	No fases ϕ	Precipitado
0.00	0.00	1.00	1	
0.12	0.00	0.89	1	
0.25	0.00	0.75	1	
0.38	0.00	0.62	1	
0.43	0.00	0.57	1	
0.59	0.00	0.41	1	
0.75	0.00	0.25	1	
0.87	0.00	0.13	1	
1.00	0.00	0.00	1	
0.00	0.10	0.90	2	✓
0.10	0.10	0.80	2	✓
0.32	0.12	0.56	2	✓
0.43	0.14	0.43	2	✓
0.55	0.11	0.34	2	✓
0.54	0.14	0.32	2	✓
0.67	0.14	0.19	2	✓
0.75	0.13	0.12	2	✓
0.84	0.16	0.00	2	✓
0.00	0.29	0.71	2	✓
0.08	0.23	0.69	2	✓
0.21	0.12	0.67	2	✓
0.27	0.29	0.44	2	✓
0.31	0.24	0.45	2	✓
0.46	0.26	0.28	2	✓
0.56	0.26	0.18	2	✓
0.59	0.27	0.14	2	✓
0.72	0.28	0.00	2	✓
0.00	0.39	0.61	2	✓
0.10	0.43	0.47	2	✓
0.22	0.39	0.39	2	✓

Tolueno	Lubricante Usado	MIBK	No fases ϕ	Precipitado
0.31	0.39	0.29	2	✓
0.45	0.40	0.15	1	
0.43	0.38	0.19	1	
0.55	0.45	0.00	1	
0.00	0.59	0.41	2	✓
0.10	0.60	0.30	1	
0.22	0.56	0.22	1	
0.33	0.58	0.10	1	
0.43	0.57	0.00	1	
0.00	0.70	0.30	1	
0.10	0.70	0.20	1	
0.21	0.67	0.12	1	
0.27	0.73	0.00	1	
0.00	0.81	0.19	1	
0.10	0.82	0.07	1	
0.26	0.74	0.00	1	
0.11	0.89	0.00	1	
0.05	0.90	0.06	1	
0.00	0.92	0.08	1	
0.00	1.00	0.00	1	

6.3.4. Aceite Lubricante Hidratado-Tolueno-MIBK

Aceite Lubricante Usado Hidratado



Figura 54: Tubos de sistema MIBK-Tolueno-Aceite lubricante hidratado

Tabla 18: Puntos experimentales del diagrama ternario MIBK-Tolueno-Aceite lubricante usado hidratado. Fracción masa de sistemas de 2 gramos.

MIBK	Tolueno	Lubricante Usado	No fases ϕ	Precipitado
0.87	0.13	0.00	1	
0.81	0.07	0.12	1	
0.71	0.00	0.29	1	
0.75	0.25	0.00	1	
0.61	0.20	0.19	2	✓
0.52	0.10	0.38	2	✓
0.54	0.06	0.40	2	✓
0.49	0.00	0.51	2	✓
0.62	0.38	0.00	1	
0.58	0.30	0.12	1	
0.50	0.23	0.26	2	✓
0.44	0.19	0.37	2	✓
0.37	0.13	0.50	2	
0.68	0.16	0.15	2	✓
0.29	0.00	0.71	2	
0.52	0.48	0.00	1	
0.43	0.43	0.14	1	
0.36	0.39	0.25	2	✓
0.31	0.29	0.40	2	✓
0.26	0.25	0.50	2	
0.19	0.19	0.62	2	
0.11	0.09	0.79	2	
0.06	0.05	0.89	1	
0.00	0.00	1.00	1	
0.38	0.62	0.00	1	
0.31	0.54	0.15	2	✓
0.23	0.47	0.30	2	✓
0.16	0.47	0.37	1	
0.12	0.37	0.51	2	
0.07	0.29	0.63	2	

MIBK	Tolueno	Lubricante Usado	No fases ϕ	Precipitado
0.00	0.25	0.75	1	
0.26	0.74	0.00	1	
0.19	0.71	0.10	1	
0.12	0.59	0.29	2	✓
0.20	0.47	0.33	2	
0.00	0.47	0.53	1	
0.11	0.89	0.00	1	
0.06	0.81	0.14	2	✓
0.00	0.74	0.26	1	
0.03	0.08	0.89	1	
0.20	0.12	0.67	2	
0.42	0.08	0.51	2	
0.56	0.09	0.35	2	✓
0.65	0.21	0.14		✓
0.06	0.31	0.62	2	
0.46	0.46	0.08	2	
0.35	0.43	0.22	2	✓
0.08	0.71	0.21	2	✓
0.19	0.72	0.09	1	

6.4. Perfil de temperaturas para pruebas de punto flash

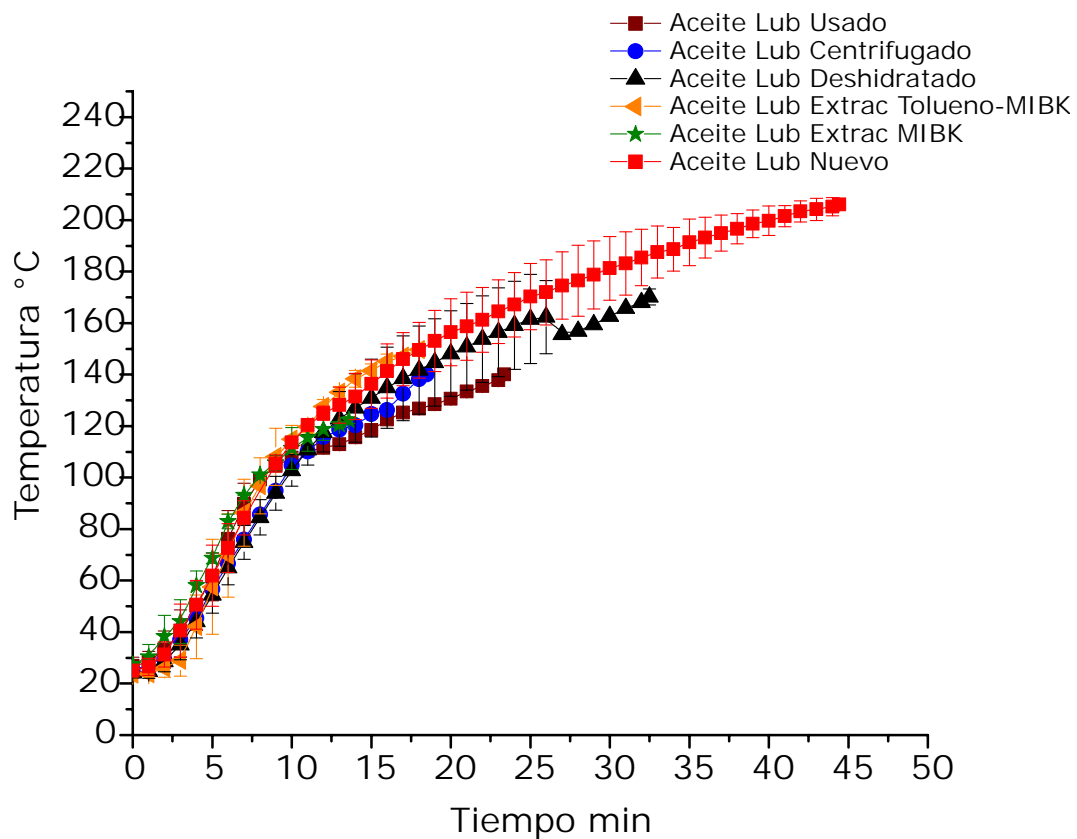


Figura 55: Perfil de temperaturas para pruebas de punto flash según la norma ASTM D92.02

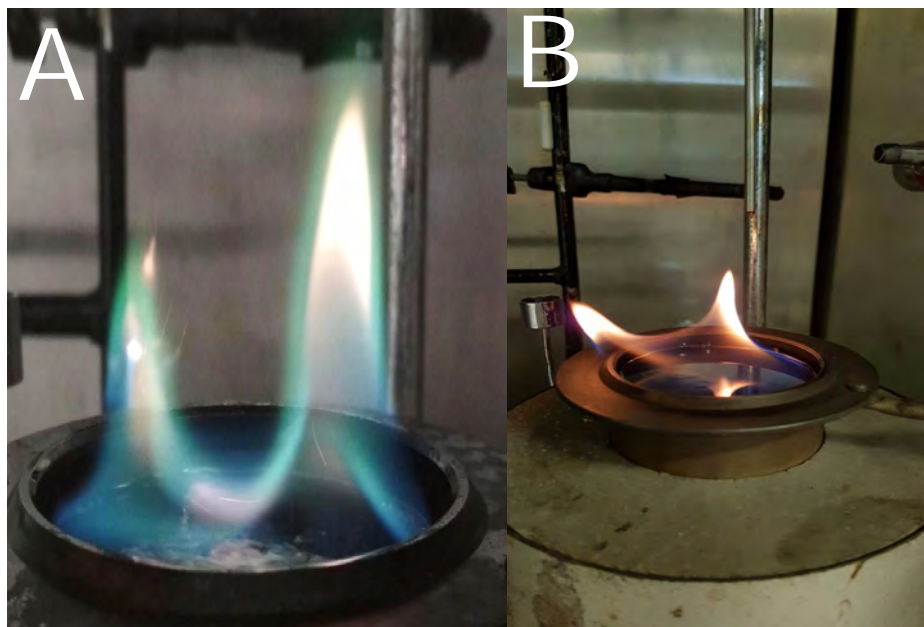


Figura 56: A. Flama de aceite lubricante usado. B Flama de aceite lubricante nuevo.

6.5. Análisis de costos de los dos procesos de regeneración con uso de disolventes

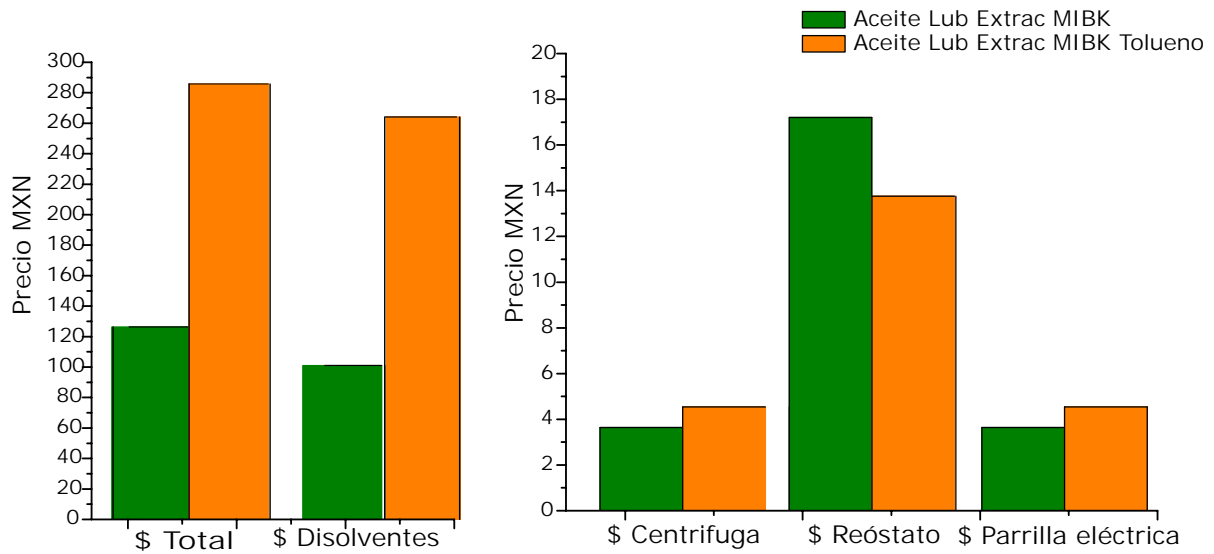


Figura 57: Análisis de costos de ambos procesos de regeneración de 1 L aceite lubricante usado mediante disolventes. Costo total de proceso desglosado costos de disolventes empleados, gasto eléctrico de la centrífuga, reóstato y parilla eléctrica.

Tabla 19: Cálculo de Potencia eléctrica de los equipos utilizados. $P_W = (A)(V)$

	Amperaje A	Voltaje V	Potencia W
Reóstato	10	120	1200
Parrilla	4.75	120	570
Centrífuga	2.6	117	304.2

Tabla 20: Precio MXN de disolventes en presentación de 1 L. Precio de 1 KWh consumo intermedio de acuerdo a CFE.

	\$ MXN
MIBK	80.0
Tolueno	250.0
KWh	0.956

Referencias

- [1] *ASTM D 92-02b Standard Test Method for Flash and Fire Points by Cleveland Open Cup Tester.*
- [2] *ASTM D445-65 Standard Method of Test for VISCOSITY OF TRANSPARENT AND OPAQUE LIQUIDS (KINEMATIC AND DYNAMIC VISCOSITIES).*
- [3] Rashid Abro, Xiaochun Chen, Khanji Harijan, Zulifqar A. Dhakan, and Muhammad Ammar. A comparative study of recycling of used engine oil using extraction by composite solvent, single solvent, and acid treatment methods, 2013.
- [4] Saeed M. Al-Zahrani and Meilana Dharma Putra. Used lubricating oil regeneration by various solvent extraction techniques. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19(2):536–539, 2013.
- [5] Wilfried J Bartz. Lubricants and the environment. *Tribology International*, 31(1):35 – 47, 1998.
- [6] Gunter Baumbach. *Air Quality Control.* Springer, 1990.
- [7] J.A. Caton. *An Introduction to Thermodynamic Cycle Simulations for Internal Combustion Engines.* Wiley, 2015.
- [8] John P. Chesick. Physical chemistry (castellan, gilbert w.). *J. Chem. Educ.*, 41(10):577, 1964.
- [9] Milton Thadeu Garcia Medeiros de Oliveira. *Equilibrio de Fases y Quimico.* Universidad Nacional Autonoma de Mexico, Ciudad Universitaria Delegacion Coyoacan 04510, 2017.
- [10] Husnu Yildirim Erbil. *Surface Chemistry of Solid and Liquid Interfaces.* Wiley-Blackwell, 2006.
- [11] Arturo Garcia Figueroa. Diagramas pseudo-ternarios hidrocarburo, agua, alcohol y tensoactivo. Master’s thesis, Universidad Nacional Autonoma de Mexico, 2015.
- [12] Taylor & Francis. Solubility parameter. *Bulletin of the American Group International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works*, 8(2):24, 1968.
- [13] T. Gilles. *Automotive Engines: Diagnosis, Repair, and Rebuilding.* Cengage Learning, 2018.
- [14] M.I. GmbH. *Pistons and engine testing.* ATZ/MTZ-Fachbuch. Springer Fachmedien Wiesbaden, 2016.

- [15] Charles M. Hansen. 50 years with solubility parameters past and future. *Progress in Organic Coatings*, 51(1):77–84, 2004.
- [16] William D Harkins and Huvert F Jordan. A method for the determination of surface and interfacial tension from the maximum pull on a ring, 1930.
- [17] R. Haycock, A.J. Caines, R.F. Haycock, and J.E. Hillier. *Automotive Lubricants Reference Book*. R: Society of Automotive Engineers. Professional Engineering Pub, 2004.
- [18] Ian Hutchings and Philip Shipway. 4 - lubricants and lubrication. In Ian Hutchings and Philip Shipway, editors, *Tribology (Second Edition)*, pages 79–105. Butterworth-Heinemann, 2017.
- [19] A. Miriam Novelo Torres Jesus Gracia Fadrique. Trayectoria en diagramas ternarios. *Educacion Quimica*, 2010.
- [20] Edmundo Gomes de Azevedo John M. Prausnitz, Rudiger N. Lichtenthaler. *Termodinamica Molecular de los equilibrios de fases*. Prentice Hall, 3 edition, 2000.
- [21] Udonne Joseph. A comparative study of recycling of used lubrication oils using distillation acid and activated charcoal with clay methods. *Journal of Petroleum and Gas Engineering*, 2:12–19, 2011.
- [22] John D. Simon Donald A. McQuarrie. *Physical Chemistry A molecular Approach*. University of Science Books, 1997.
- [23] MORRISON/BOYD. *Quimica Organica*. Fondo Educativo Interamericano.
- [24] Society of Automotive Engineers. Fuels and Lubricants Activity Committee. *The role of engine oil viscosity in low temperature cranking and starting*. Progress in technology. Society of Automotive Engineers; distribution: Pergamon Press, 1966.
- [25] R. M. Mortier M. F. Fox S.T. Orszulik. *Chemistry and technology of lubricants*. Springer, 3 edition, 2010.
- [26] Doaa I. Osman, Sayed K. Attia, and Afaf R. Taman. Recycling of used engine oil by different solvent. *Egyptian Journal of Petroleum*, 27(2):221–225, 2018.
- [27] Rincon Jesusa Canizares Pablo and Garcia Maria Teresa. Regeneration of used lubricant oil by polar solvent extraction. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44(12):4379, 2005.
- [28] R. Perry and D. Green. *Perrys Chemical Engineers Handbook, Eighth Edition*. Number v. 8, parte 2008 in McGraw Hill professional. McGraw-Hill Education, 2008.

- [29] L.L. Regel and W.R. Wilcox. *Processing by Centrifugation*. Springer US, 2011.
- [30] O Ogbeide S. An investigation to the recycling of spent engine oil. *Journal of Engineering Science and Technology Review*, 3, 2010.
- [31] Shuqiang Shi, Yongqing Wang, Yonghui Liu, and Lei Wang. A new method for calculating the viscosity of w/o and o/w emulsion. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 171:928–937, 2018.
- [32] Ancaelena-Eliza Sterpu, Anca Iuliana Dumitru, and Mihai-Florinel Popa. Regeneration of used engine lubricating oil by solvent extraction. *Ovidius University Annals of Chemistry*, 23(2):149–154, 2012.
- [33] M. Torbacke, Å.K. Rudolphi, and E. Kassfeldt. *Lubricants: Introduction to Properties and Performance*. Wiley, 2014.
- [34] R.E. Treybal. *Mass-transfer operations*. McGraw-Hill chemical engineering series. McGraw-Hill, 1967.
- [35] S.M. Walas. *Phase Equilibria in Chemical Engineering*. Elsevier Science, 2013.
- [36] Carl L. Yaws. *Chemical properties handbook : physical, thermodynamic, environmental, transport, safety, and health related properties for organic and inorganic chemicals*. New York : McGraw-Hill, [1999] ©1999, 1990.