

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE QUÍMICA Y FARMACIA

"Contribución a los métodos para calificar arcillas adsorbentes
respecto a la refinación de aceites lubricantes".

Rubén Rebollo

1958

Señor Decano

Señores Consejeros

Señores Profesores.

Cumpliendo disposiciones reglamentarias, elevo a vuestra consideración el presente trabajo de Tesis para optar al grado de Doctor en Química.

Al hacerlo, me resulta un grato deber expresar mi agradecimiento a aquellas personas e instituciones, que directa o indirectamente me prestaron su valiosa colaboración para hacer posible este modesto trabajo.

En primer lugar, al Doctor Dardo B. Zucherino bajo cuya dirección he trabajado, prácticamente me ha llevado de la mano, actuando como padrino de Tesis en toda la extensión del vocablo.

Al Jefe de la División Lubricantes, Tec. Sr. Herberto Damont con cuya colaboración y buena voluntad, conté invariablemente durante la ejecución de este trabajo.

A los Doctores Raul J. Manuele y Raul F. Alonso, por su asesoramiento y ayuda práctica en todo lo referente a Capacidad de Intercambio Iónico y Área Superficial, respectivamente.

A Yacimientos Petrolíferos Fiscales, en cuyos laboratorios de la destilería La Plata, fué realizado este trabajo.

A Electroclor S.A., por su generoso apoyo económico.

La Plata. Noviembre 5 de 1958.

Rubén Rebolledo.

A la memoria de mi padre.-

Padrino de Tesis: Dr. Dardo B. Zucherino.-



puede decirse que no existe industria que no esté vinculada directa o indirectamente con las arcillas. Esta vinculación tiene origen en sus múltiples cualidades: plástica, adsorbente, deshidratante, soporte, gelificante, etc.

En particular, en la industria de la elaboración del petróleo se utilizan las arcillas principalmente como material adsorbente. Así, en la refinación de aceites lubricantes, se las emplea para el tratamiento final de los mismos.

A este aspecto en particular se hará referencia en todas las consideraciones posteriores.

Dicho tratamiento se lleva a cabo, en nuestro caso, por el método de contacto que, a grandes rasgos, consiste en lo siguiente: un determinado stock de aceite se mezcla con una cantidad de arcilla, previamente fijada de acuerdo a su calidad, sometiéndolo luego a la acción del calor. La temperatura y tiempo de contacto dependen de las características del aceite lubricante a tratar.

Esta operación de fundamental importancia en la obtención de aceites lubricantes, y cuyo éxito depende casi exclusivamente de la calidad de la arcilla empleada, podemos considerarla a efectos de fundamentar el porqué de este trabajo, bajo tres aspectos: Tecnológico, Económico y Nacional.

Desde el punto de vista Tecnológico tiene como objeto: 1°) Decolorar el aceite.- 2°) Reducir la acidez a valores muy pequeños. 3°) - Mejorar la estabilidad.- 4°) Conceder al aceite una adecuada estabilidad.- Es de suma importancia que el aceite obtenido tenga una estabilidad suficientemente elevada como para resistir con éxito, dentro de condiciones razonables, los distintos factores de deterioro a que será sometido durante su uso.

Una consecuencia directa de esto último es el hecho de que - en la actualidad se ha restringido grandemente el empleo de las arcillas naturales, eficaces como decolorantes pero de limitada capacidad para estabilizar, no resultando aptas para la elaboración de aceites lubricantes de alta calidad.

Las arcillas activadas en cambio, han alcanzado una extraordinaria difusión, por la necesidad de mantener una constante competencia y la exigencia de los mercados de productos de mayor calidad, ya que día a día, se requieren lubricantes suficientemente adecuados como para superar con éxito condiciones de trabajo cada vez más severas.

Siguiendo este orden de ideas, se propone en este trabajo un método para calificar arcillas adsorbentes fundado en su capacidad para conferir estabilidad a los aceites tratados y no meramente en su poder

//decolorante.-

Económicamente, debido a los grandes volúmenes de aceite tratado por el método de contacto, se requieren a su vez apreciables cantidades de arcillas. Es decir, hay un gran tonelaje de consumo que a su vez gravita notablemente en la economía de la operación -- no solo desde el punto de vista del valor de la arcilla en sí, sino también por las cantidades de aceite retenido por ésta después de la filtración. Este último aspecto adquiere fundamental importancia si se tiene en cuenta que, en general, la capacidad de retención es de ⁽¹³⁾ una unidad de peso de aceite para dos unidades de peso de arcilla.

En consecuencia, resulta poco menos que innecesario hacer resaltar la necesidad de contar con un método adecuado para calificar las arcillas, en su doble cualidad de decolorante y estabilizante, ya que de ella depende en gran parte el porcentaje empleado en el contacto, lo cual incide directamente en los costos de producción.

En el orden Nacional, puede considerarse como naciente la industria de las arcillas activadas de alta calidad. En consecuencia al consumidor (en este caso particular Y.P.F.) se ve en la necesidad lógica de tener que juzgar la eficacia de las arcillas nacionales, estableciendo al mismo tiempo una comparación con las importadas, en general, de muy buena calidad.

Su consecuencia inmediata es la constante superación de nuestra joven industria hacia el logro de un producto de alta eficacia que reemplace al importado, ahorrando al país todos los inconvenientes, especialmente económicos, que trae aparejado la importación de materia prima.

Para asignar a este problema su verdadera magnitud, basta enforcarlo concretamente bajo dos aspectos: a) abastecimientos en tiempos anormales.- b) gasto de una apreciable cantidad de divisas, tan necesarias para nuestro desarrollo económico.

Ratificaremos esta última afirmación con cifras correspondientes a Y.P.F.: el consumo puede estimarse en 3.000 toneladas anuales que, a un precio de aproximadamente \$ 3.000 la tonelada, ^(x) representan 9.000.000 de pesos anuales. Si esta materia prima se importara su costo sería de 70 dólares la tonelada, lo que representaría un gasto en divisas equivalentes a 210.000 dólares anuales.

Este valioso aporte a nuestra economía, ha sido posible gracias a la óptima calidad de las arcillas activadas nacionales, con la que se han obtenido y se obtienen muy buenos resultados.

(x) Datos correspondientes a 1956.

C A P I T U L O I

P A R T E T E O R I C A

I N T R O D U C C I O N

Considerando que el tema está directamente vinculado a la refinación de aceites lubricantes por adsorción, y que en este tratamiento juegan un papel de primordial importancia, el fenómeno de adsorción, las arcillas adsorbentes y la operación de contacto, se ha creído conveniente, a fin de facilitar la comprensión integral del problema, incluir una breve discusión sobre estos tres temas. En especial sobre la operación de contacto por medio de la cual, mediante el empleo de arcillas adsorbentes cuyo efecto se traduce en la adsorción de impurezas, se obtienen los aceites lubricantes refinados cuyas características proporcionan el punto de partida para determinar la calidad de la arcilla empleada.

Por otra parte, el estudio de las diferentes variables que intervienen (temperatura, tiempo, etc.) y su influencia sobre el éxito de la operación, ilustrará por sí solo, acerca de las condiciones bajo las cuales actúa la arcilla adsorbente.-

Finalmente se ratifica una vez más que la inclusión de los temas antedichos tiene como única finalidad, aun sacrificando el aspecto didáctico de esta exposición, facilitar al lector, con criterio estrictamente constructivo, su ubicación en el problema - haciendo resaltar los principales factores en que tiene origen.

ADSORCIÓN

Desde su descubrimiento por Scheele en 1773, la adsorción ha sido objeto de intensos estudios, habiendo aparecido hasta el presente una enorme cantidad de trabajos.

No obstante, el estado actual de los conocimientos sobre el fenómeno es tal que, aún conociéndose sus efectos, no permiten explicar de manera inobjetable sus causas y mecanismo.

Varias teorías se han desarrollado al respecto, pero ninguna de ellas es lo suficientemente válida como para interpretarlo en su totalidad. Cada una encuentra serias objeciones en la práctica y su validez está limitada a aspectos parciales.

Este estado de cosas encuentra su explicación en el hecho de que, además de las dificultades propias de la investigación en este terreno, la gran mayoría de los trabajos versan sobre la aplicación industrial de la adsorción y no sobre el fenómeno en sí. Por otra parte casi todos los trabajos teóricos tendientes a arrojar luz sobre el particular se han hecho sobre la adsorción de gases, mientras que prácticamente las mas grandes cantidades de adsorbentes se emplean en el tratamiento de soluciones.

Como consecuencia de lo antedicho, no puede darse una definición estricta y perfectamente delimitada acerca de la adsorción. Puesto que es un fenómeno universal que ocurre en todas las superficies, puede definirla en términos generales, como la retención o concentración de sustancias en las superficies, debido a la saturación de fuerzas insatisfechas existentes en ellas.

Ya que esta definición no basta por sí sola para formarse a través de ella un criterio suficientemente amplio y claro acerca del fenómeno se tratará de afinar tanto como sea posible el concepto de adsorción. Este proceder se ve doblemente justificado si se tiene en cuenta que, en el caso particular que nos ocupa, es decir la adsorción sobre sólidos muy a menudo se confunde la absorción y la difusión dentro de los poros y capilares ultramicroscópicos del adsorbente, con los verdaderos procesos de adsorción.

Bajo el punto de vista formal, su característica distintiva es la de ser un fenómeno esencialmente superficial. Es decir tiene lugar en la interface ⁽²⁾ por lo que también puede ser considerada como la distribución de una sustancia entre dos fases. Para su estricta delimitación, debe establecerse como concepto de fondo que: ⁽¹⁾ "mientras la sustancia no entre dentro del campo de las fuerzas que existen entre los iones, átomos o moléculas del sólido se la considera adsorbida sobre la superficie del mismo, sun-

///-que esta superficie sea interna".

Adsorción de líquidos

Puesto que en la refinación de aceites lubricantes por el método de contacto, la adsorción tiene lugar en el seno de un líquido, se ha creído de evidente interés reseñar brevemente los principales factores a considerar para obtener una explicación mas o menos satisfactoria acerca de los fundamentos de la adsorción a partir de soluciones líquidas.

El fenómeno (3) involucra muchos factores físicos y químicos, aunque se considera que la manifestación química es, a menudo, secundaria. Las fuerzas puestas en juego son: a) atracción de cargas eléctricas opuestas entre adsorbente y adsorbido. b) una mayor coherencia entre las moléculas del líquido puro, que entre las moléculas de éste y las impurezas. (Para nuestro caso particular, y dicho en sentido un tanto figurado, el líquido "puro" sería el aceite lubricante terminado, que a su vez representa el papel de "solvente" de las impurezas).-

Por otra parte, se acepta que tiene fundamental influencia en la realización del fenómeno (4) la tendencia de un soluto a cambiar su concentración en el film superficial de una solución, cuando se efectúa un cambio en la tensión superficial de la misma. Así, cuando la tensión superficial es disminuida por el aumento de la cantidad del soluto se observa que éste se concentra en la capa superficial de la solución. Inversamente, cuando la tensión superficial superficial es aumentada, el soluto se concentra en el cuerpo de la solución.-

Como este efecto puede tener lugar en la interface líquido-sólido, la introducción dentro de la solución de un sólido que posea una gran superficie, tal como la arcilla adsorbente, dará lugar a extensos cambios superficie-concentración. La película concentrada en la interface se adherirá mas o menos fuertemente a la superficie del sólido de acuerdo al grado de atracción mutua.-

De acuerdo a estas consideraciones, puede explicarse el hecho de que un buen adsorbente deba poseer como característica fundamental una gran superficie, no pudiendo especificarse otras, puesto que dependen del efecto mutuo entre solución y adsorbente: (4) a) la interface en cuestión será tal que la tensión superficial del solvente sea disminuida por la acumulación del soluto en la capa superficial. b) la fuerza de atracción específica del adsorbente para con el soluto, será apreciablemente mayor que para con el solvente.-

De esta manera, si iguales concentraciones de diferentes solutos en un solvente dado, son tratadas con el mismo adsorbente, -- --

///////

///aquel soluto que sea atraído más fuertemente será adsorbido en mas alto grado. O, si un mismo soluto se disuelve en varios solventes para dar soluciones de igual concentración, se adsorberá en mayor grado - aequal correspondiente a la solución que contenga el solvente que es - - menos atraído por el adsorbente.-

Estos hechos permiten explicar además, el porqué de la especificidad de la adsorción. Aunque cada caso particular tiene sus condiciones limitadas, ciertas sustancias, entre ellas las arcillas, se comportan como adsorbentes eficaces para una amplia variedad de solutos en diferentes solventes.-

Finalmente es menester recordar que el adsorbente manifiesta cierta acción química en la adsorción de compuestos orgánicos de un aceite, sea o no que estos compuestos tengan alguna influencia en la -- tensión superficial del aceite.-

Características de la adsorción física y adsorción química o activada.

Los átomos o moléculas adsorbidos sobre la superficie del sólido, pueden haberlo hecho por diferentes caminos: 1°) Por una débil interacción entre adsorbente y adsorbido, similar a una condensación. 2°) Por una fuerte interacción, similar a una reacción química.

La primera es llamada Adsorción Física o de Van der Waals, - puesto que las fuerzas involucradas son similares a aquellas que producen la condensación en líquidos.

La segunda, se denomina Adsorción Química o Activada ya que se considera que requiere una cierta energía de activación. Al respecto, Taylor ⁽⁵⁾ sugirió que como energía de activación es necesario efectuar una combinación covalente de átomos. Esta energía sería lo suficientemente pequeña como para que la adsorción activada se realice rápidamente - aún a bajas temperaturas.

Ambas formas de adsorción presentan diferentes características, que hacen posible dentro de ciertos límites, su individualización.

Así, en la adsorción física, la sustancia adsorbida puede ser fácilmente desplazada sin que sufra ningún cambio. En la adsorción química, la tenacidad con que la sustancia está adsorbida, varía, pero siempre es mayor. La unión entre el sólido y el adsorbido es tan fuerte que éste al ser desplazado sufre modificaciones. (átomos en lugar de moléculas o formando compuestos con el adsorbente).

En cuanto al calor de adsorción, los valores para la adsorción física son marcadamente inferiores a aquellos correspondientes a la adsorción química. Es decir hacer notar que, la magnitud del calor puesto en juego, puede servir como guía para distinguir las dos - - - - -

///Formas de adsorción.

La velocidad con el fenómeno se lleva a cabo, varía notablemente: en algunos casos es prácticamente instantáneo, en otros, lo hace con velocidad medible hasta alcanzar el estado de equilibrio. Generalmente, en la adsorción física, el equilibrio se establece tan rápidamente, que la velocidad no puede medirse. En la adsorción química puede ocurrir lo mismo, o bien alcanzarse el equilibrio con velocidad variable susceptible de ser medida. Taylor ⁽⁵⁾ puntualizó que las grandes variaciones en la velocidad de obtención del equilibrio, pueden atribuirse a la existencia de la energía de activación.

Es digno de mencionar que, aunque el estudio de la adsorción se ha repartido entre velocidad y equilibrio, la mayor parte de los trabajos han sido hechos sobre el equilibrio, ya que los verdaderos procesos de adsorción se llevan a cabo muy rápidamente.

La mayor o menor importancia que pueda asignarse a estos dos factores, velocidad y equilibrio, depende lógicamente de la finalidad para la cual se emplea el adsorbente. Así, en la adsorción de gases tóxicos, la velocidad como también la capacidad de adsorción es de fundamental importancia. En la refinación de aceites lubricantes en cambio, el equilibrio es el factor básico determinante de la elección del adsorbente, puesto que interesan primordialmente las características del aceite terminado; la velocidad, a su vez, también tiene importancia, especialmente en operaciones continuas donde el tiempo de contacto es una variable que debe tenerse muy en cuenta. No obstante, la elección de un adsorbente, está supeditada a la satisfacción de la primer condición, es decir, el equilibrio.

Medida de la adsorción: la isoterma de Freundlich

El primer intento para una formulación cuantitativa de la adsorción fué hecho por Freundlich, quien reconoció que la cantidad de soluto adsorbido por un peso dado de adsorbente, es una función de la concentración de la solución en el equilibrio (o en el caso de un gas, de la presión). Fundándose en tal aseveración, estableció que para una temperatura dada, la distribución del soluto entre el solvente y el adsorbente puede ser expresada por la siguiente ecuación empírica, la cual cuando es llevada a un gráfico, da la llamada "Isoterma de adsorción de Freundlich":

$$\frac{x}{m} = k \cdot C^n \quad (\text{Temperatura = constante})$$

dónde:

x : unidades de soluto adsorbido.

m : cantidad de adsorbente usado.

C_1 : concentración del soluto en la solución, en el equilibrio.

k y n : constantes para una temperatura dada. Sus valores son característicos para cada sistema en particular. No tienen significación física.

Esta relación es perfectamente válida dentro de ciertos límites y para sistemas de muy diferente carácter. Debido a la amplitud de casos en que puede aplicarse con exactitud, la Isoterma de Freundlich ofrece un método útil, para expresar y comparar resultados de adsorción.

En lo referente a la refinación de aceites lubricantes, actualmente se acepta que la eliminación de sus constituyentes indeseables por adsorción, sigue más o menos exactamente la isoterma de adsorción de Freundlich, razón por la cual se hace referencia a ella en particular.

Como medio para dilucidar el mecanismo del fenómeno, no tiene valor alguno, ya que es una ecuación empírica.

Probablemente ⁽²⁾, el hecho más significativo obtenido de las isotermas experimentalmente hechas, es el alto grado de adsorción a presiones o concentraciones muy bajas, lo que posibilita la eliminación de impurezas por medio de adsorbentes, de soluciones diluidas. Esta condición prevalece en la decoloración de aceites del petróleo por medio de arcillas adsorbentes.

Por otra parte, se ha demostrado que la cantidad de material adsorbido, no siempre es una función continua de la presión (para el caso de un gas) sino que, la isoterma de adsorción puede ser discontinua. Tal es el caso de la adsorción de Cl_2 por gel de sílice. ⁽⁶⁾

Respecto a la utilización práctica de la isoterma de Freundlich, se discutirá el tema en el capítulo correspondiente a los métodos para calificar arcillas adsorbentes.

Teorías sobre la adsorción

Con miras a explicar las causas y mecanismo de la adsorción se han elaborado diversas teorías. Sin embargo, como se ha dicho, mediante ninguna de ellas es posible adquirir un conocimiento total y veraz del fenómeno ya que siempre, salvo en aspectos limitados, los cálculos teóricos no concuerdan con lo observado en la práctica.

Su estudio y discusión no caben dentro del plan de este trabajo. Por lo tanto, se remite al lector a algunos de los tantos trabajos que existen al respecto, tales como los de Curwistch ⁽⁷⁾, Meador ⁽⁸⁾, Fogle y Olin ⁽⁹⁾, Haseman ⁽¹⁰⁾, Lederer y Zablín ⁽¹¹⁾, etc.-

ARCILLAS ADSORBENTES

Desde el advenimiento de la industria del petróleo, los adsorbentes se usan extensamente en el tratamiento de sus productos. Entre los materiales empleados, las arcillas adsorbentes ocupan un lugar preponderante.

Dentro de este campo de la industria petrolera, el problema objeto de este trabajo, por su índole misma, abarca un terreno perfectamente delimitado: la refinación de aceites lubricantes mediante arcillas adsorbentes, por el método de contacto.

En consecuencia, todas las consideraciones posteriores se harán con referencia a este aspecto en particular.

Origen

Las arcillas adsorbentes en general, son productos de la degradación por agentes atmosféricos, de rocas ígneas, particularmente cenizas volcánicas.

Kutting (12) cree posible que ciertas arcillas naturalmente inactivas, pero susceptibles de activación, tales como las bentonitas, ocupan un estado de degradación intermedio entre las rocas ígneas originales y las tierras fuller, naturalmente activas. Ambas tienen el mismo origen; pero las tierras fuller habrían sido lavadas en condiciones muy especiales, con agua pura o más probablemente con agua debilmente ácida. Esta acción de lavado habría sido mucho más limitada para con las bentonitas.

Sobre definición, estructura, clasificación, etc., como también sobre propiedades físico-químicas, puede consultarse el trabajo de R.E. Ruhstaller (14) quien ha realizado un interesante estudio sobre algunas arcillas argentinas.

Relación entre las propiedades físicas y químicas y el poder adsorbente.

De acuerdo a la experiencia práctica, puede decirse que no existe relación alguna entre el poder adsorbente de las arcillas y su composición química. No obstante se acepta que la sílica y la alúmina son los componentes activos.

Conclusiones completamente contradictorias se encuentran en la bibliografía acerca del efecto de la presencia de compuestos de Ca, Mg, Fe, Na, K y otros elementos como también respecto al contenido y proporción de sílica y alúmina.

Resultados totalmente dispares se obtienen en la práctica con arcillas de composición química similar e inversamente.

La reacción (13) de las arcillas en su estado natural puede ser ácida, neutra o alcalina. Los valores de la acidez especialmente varían entre límites muy amplios.

//////

Sin embargo, de ninguna de estas características, puede sacarse alguna indicación acerca del poder adsorbente.

El contenido de agua de la arcilla recién extraída, generalmente es muy grande. Su influencia sobre las propiedades adsorbentes varía notablemente.

Actualmente se considera que una buena arcilla adsorbente no sólo debe poseer una gran área de superficie, sino que también desempeña un papel muy importante la estructura de la superficie, como así también el tamaño, forma y distribución de los poros. Es decir, la estructura física de la arcilla, sería el factor básico determinante de su utilidad. Esto está corroborado por el hecho de que aquellas arcillas que desarrollan máxima actividad por deshidratación a altas temperaturas, pueden ser mejoradas por calentamiento a temperaturas próximas al punto de sinter. ⁽¹⁴⁾

Clasificación

Con fines prácticos se las clasifica convencionalmente, de acuerdo a que hayan sufrido o no un tratamiento químico previo, en dos grupos:

- a) Activadas: con capacidad adsorbente aumentada o creada por medio del tratamiento con ácidos
- b) Naturales: con capacidad adsorbente natural (ésta puede haber sido o no aumentada, por medio de la cal-
-cinación)-

Las arcillas naturales son factibles de usar en cualquiera de los métodos existentes para refinar aceites lubricantes (percolación, contacto filtración, etc.), no así las activadas, cuyo empleo estará restringido a la operación de contacto, como consecuencia de su alto grado de molienda.

Métodos de preparación

Con el objeto de aumentar o crear el poder adsorbente de las arcillas naturales, se las somete a diferentes tratamientos.

Estos, como es notorio, se caracterizan por su empirismo. Hasta el presente ⁽¹⁵⁾ no se ha aclarado en que consiste en realidad la activación y cual es la propiedad o propiedades propicias para hacer activable una arcilla. Mientras algunas responden muy bien al tratamiento, otras en cambio, pierden en gran parte su poder adsorbente, de manera que la elección de una arcilla, a los efectos de activarla, no puede fundarse en consideraciones teóricas sino que está supeditada a los resultados que se obtengan en la práctica.

Los procedimientos usuales son:

- a) Activación por calcinación
- b) Activación por medio de ácidos.

Antes de entrar en consideraciones técnicas sobre el particular, es necesario puntualizar claramente que, en la terminología industrial en general y en la de la industria petrolera en particular, se considera como naturales todas las arcillas que no han sido objeto de tratamiento químico previo (con ácidos), aunque se las haya sometido al proceso de activación por calcinación. A su vez, se denominan activadas, exclusivamente aquellas manufacturadas por medio del tratamiento de activación por ácidos.

Activación por calcinación

Las arcillas empleadas en la industria de petróleo, casi siempre requieren este tratamiento mediante el cual, como resultado de la eliminación total o parcial del agua, se logra aumentar el poder adsorbente, que casi siempre ya poseen en su estado natural.

Sin embargo, en algunos casos ⁽¹³⁾ son simplemente secadas al sol y luego molidas en el grado de finura requerido para su posterior empleo.

La calcinación ⁽⁴⁾ se efectúa generalmente en aparatos continuos, siendo el tiempo de exposición a la acción de altas temperaturas de solamente unos pocos minutos.

La temperatura a la cual se somete el material constituye el factor más importante para el éxito de la operación. Debe ser cuidadosamente predeterminada para cada arcilla en particular. Al respecto, no hay uniformidad de opiniones pero puede decirse que tales temperaturas oscilan entre ⁽¹³⁾ 280°C y 500°C, aunque algunos autores proponen no emplear temperaturas superiores a 200°C.

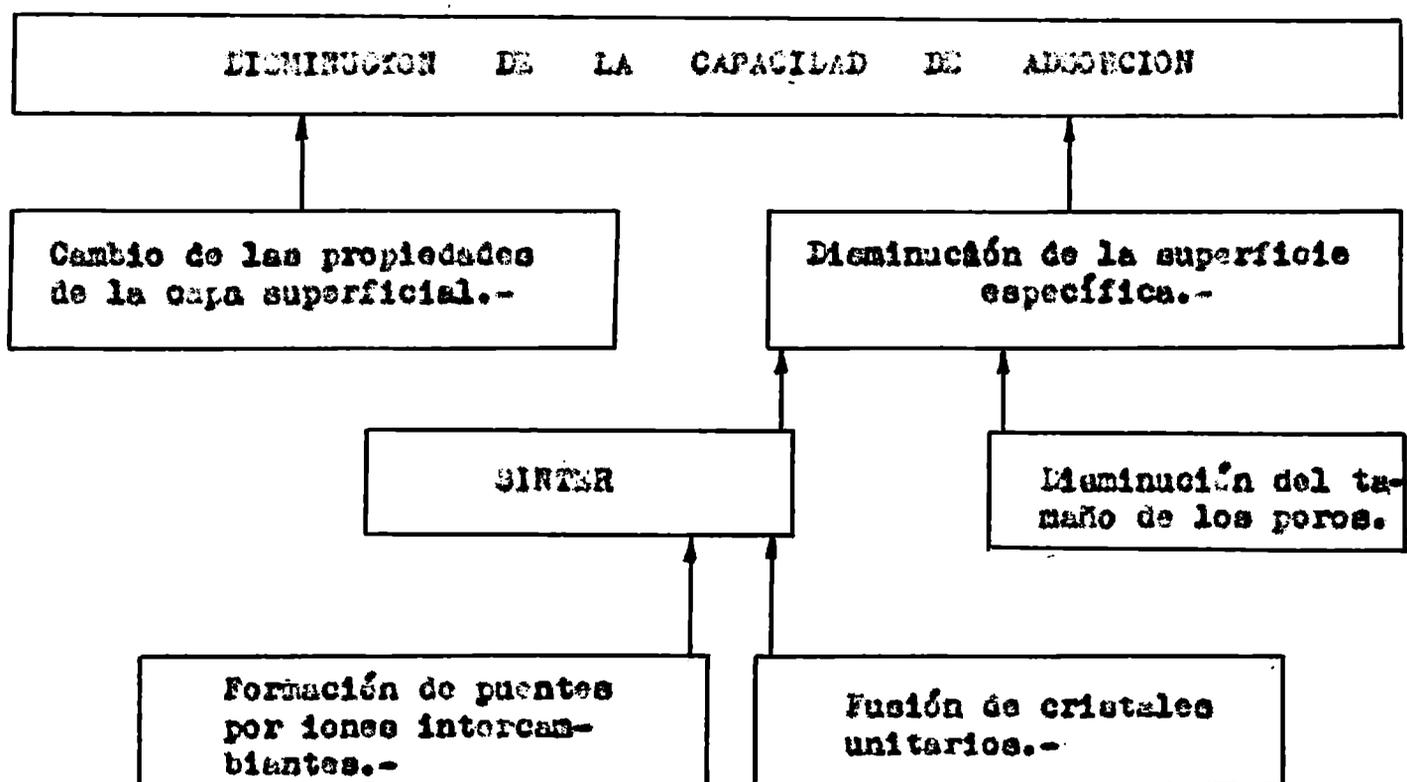
Por otra parte, debe evitarse muy especialmente alcanzar la temperatura a punto de sinter; de lo contrario se produce una notable disminución del poder adsorbente. Este fenómeno debe ser objeto de especial consideración. Entendiéndolo así, se expondrá seguidamente la explicación que sobre el particular dan M. Tschapek y R. Rühstaller, en su trabajo "Activación de las bentonitas" ⁽¹⁵⁾.

"Bajo la influencia de la acción de la temperatura, los minerales sueltos sufren un proceso de sinterización; debido al cual, el sistema pasa a ser un sistema estructurado". "Por consiguiente bajo la acción de elevadas temperaturas, disminuye la superficie".

"Se sabe que los adsorbentes disminuyen su capacidad de adsorción, bajo el efecto de la calcinación". "Este fenómeno puede resultar, tanto de la disminución de la superficie específica como del cambio de propiedades de la capa superficial del adsorbente".

"La disminución de la superficie específica, puede tener lugar como consecuencia de la variación del tamaño de los poros, o - como consecuencia del sinter, según la estructura que tenga el adsorbente". "El sinter a su vez puede ser condicionado por varios factores: fusión de cristales dispersos y aislados y formación de puentes entre los mismos, con participación de iones intercambiables".

El esquema general de estos procesos, según los autores mencionados, es:



Activación por medio de ácidos

Las arcillas activadas altamente eficaces, se obtienen generalmente a partir de bentonitas.

Las bentonitas son rocas arcillosas constituidas esencialmente por minerales del grupo de la montmorillonita.

Su denominación, deriva del lugar donde por primera vez se la encontró y describió: Fort-Benton, Wyoming, U.S.A.

El mineral más importante que constituye las bentonitas, es la montmorillonita cuya fórmula típica es: ⁽¹⁵⁾ $Al_2O_3 \cdot 4 SiO_2 \cdot H_2O$; es decir debe estar constituida solamente por Al_2O_3 ; SiO_2 y agua. Pero prácticamente no se encuentra bajo esa forma en la naturaleza, sino que siempre contiene cantidades variables de óxidos de metales alcalinos y alcalino-térreos. Es decir, las bentonitas están constituidas principalmente por silicatos de aluminio hidratados; no tienen composición química fija y sus propiedades físicas son variables.

Nutting (16)(17)(18)(12) quien ha realizado extensos estudios sobre la activación ácida de arcillas, halló como regla general, que las bentonitas susceptibles de transformarse por tratamiento ácido, en arcillas altamente activas, son aquellas que en su estado natural tienen muy poco o ningún poder adsorbente.

Las naturalmente activas no responden bien al tratamiento.

De esto se desprende que el poder adsorbente de la arcilla en su estado natural, no es una indicación acerca de la eficiencia que tendrá después de tratada.

Los ácidos mas empleados son el ClH y el SO_4H_2 . En ciertos casos también puede usarse el NO_3H . La elección entre el SO_4H_2 y el ClH es muy discutida, estando muchas veces supeditada a consideraciones económicas. En determinadas oportunidades se considera mejor el ClH , debido a su acción solvente sobre el calcio (19).

En nuestro país por razones económicas y dificultades de abastecimiento, corresponde emplear el ClH .

Al respecto y en atención a la importancia que reviste el hecho, se hace constar que durante la realización del presente trabajo, se observó en repetidas oportunidades una intensa corrosión en las instalaciones para la eliminación de los gases y vapor formados durante la operación (parte superior del tanque y manga de tiraje) en plantas de contacto donde se empleaban arcillas nacionales - activadas con ClH ; a tal punto que debieron reemplazarse por otras tratadas con SO_4H_2 , superándose así el inconveniente mencionado. Este fenómeno se produce casi normalmente, aún con arcillas importadas, pero con un grado de intensidad tal que casi dentro de lo que razonablemente puede esperarse de acuerdo a las condiciones de trabajo y el equipo empleado.

Por falta material de tiempo, no se ha encarado el estudio de este serio problema, con la amplitud y profundidad que por su índole misma requiere.-

No obstante, algunos ensayos de orientación realizados indicaron estar en presencia de un fenómeno complejo, cuyas causas están influidas por muy diversos factores. Por estas razones, lo expuesto sobre el particular, es una simple descripción objetiva de los hechos.-

Por el momento, no puede afirmarse directa o terminantemente que el único causante de la corrosión sea el ClH proveniente de la arcilla, o tal vez un exceso de ácido, si lo hay. La incógnita sobre la verdadera causa solo podrá develarse cuando se haya investigado debidamente sobre el terreno.

A su vez, puesto que el problema se ha presentado con arcillas nacionales, debe tenerse en cuenta la posibilidad de incluir un ensayo estandarizado de corrosión, dentro de los métodos para calificar arcillas adsorbentes.

Las cantidades de ácido a emplear varían con la arcilla: algunas requieren 5% mientras que otras deben tratarse con su propio peso de ácido.

Durante el tratamiento, el mineral pierde peso. Esta pérdida puede variar desde el 5% hasta el 50%.

Luego es lavada con agua y secada. La operación de secado es muy importante; si se realiza en condiciones deficientes la arcilla adsorbe gases, impurezas, etc. que le hacen perder parte de su actividad.

El control (19) de la acidez final es de suma importancia. Muchos aceites, inclusive los con tratamiento ácido, resultan inestables si se tratan con arcillas cuya acidez sea demasiado alta. Los mismos aceites acusan gran estabilidad luego del tratamiento con las mismas arcillas, convenientemente lavadas para reducir la acidez. Por otra parte, ciertos aceites neutros, como también aceites usados no responden satisfactoriamente al tratamiento con arcillas activadas de baja acidez, siendo necesario agregar a la arcilla una pequeña cantidad de ácido para obtener el efecto deseado.

Estos hechos demuestran que no puede emplearse un solo tipo de arcilla para todos los fines.

El proceso de activación por ácidos, involucra la reducción del material a un polvo muy fino, de tal modo que su empleo está restringido a operaciones de contacto.

Los procesos mediante los cuales se logra el mejoramiento del poder adsorbente, parecen ser los siguientes (2):

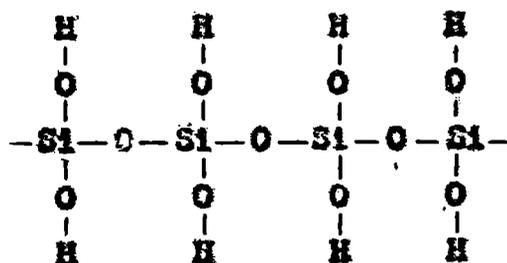
- 1°) Limpieza de la superficie: por eliminación de gases e impurezas superficiales.
- 2°) Extensión del área de la superficie: por oxidación, lo que da como resultado la apertura de nuevos poros.
- 3°) Exposición de "valencias libres" y creación de "centros activos"

Teoría de la adsorción por arcillas

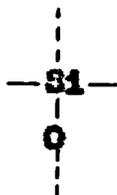
El tratamiento ácido ⁽¹⁵⁾ no sólo produce el intercambio de los iones intercambiables por el H⁺, sino que al emplear altas concentraciones, también se alteran las propiedades físicas y químicas del mineral.

Katting ⁽¹⁶⁾ por su parte, estableció que en la activación ácida de las arcillas, no solamente la porosidad de los granos es aumentada, sino que también los átomos básicos Ca, Mg, Na, K, etc. de la arcilla son desplazados por los átomos de hidrógeno de los ácidos.-

Estos átomos de hidrógeno están unidos indirectamente al Si o Al a través de átomos de oxígeno ⁽³⁾. Esto puede ejemplificarse para mayor claridad, tomando una sección de una cadena de hidrosilicio ("Hydro-silicon chain") que contiene alrededor de 23% de agua de composición ⁽³⁾:



Los dos grupos oxhidrilo ligados al átomo de Si, son inestables; - con suave calentamiento, uno de los grupos se une fácilmente con el hidrógeno del otro produciendo una molécula de agua. El oxígeno del segundo oxhidrilo queda ligado al átomo de Si. Después del calentamiento muchos de los átomos del Si en la cadena, pueden representarse:



Las valencias "libres" (o "abiertas") representadas por las líneas punteadas, están en condiciones de reaccionar con diversas sustancias produciendo su adhesión o bien una acción superficial que produce silicatos insolubles.

El agua asociada a la arcilla, que puede eliminarse por calentamiento a 50°C, está tan debilmente unida que su eliminación no da lugar a la apertura o "creación" de valencias útiles a los efectos de decolorar un aceite.

Pero, el calentamiento a 160°C-200°C es suficiente para desarrollar el poder decolorante.

Butting puntualiza que el calentamiento de la arcilla a alrededor de 200°C, da como resultado la apertura de valencias adicionales, pero también cierra algunas que fueron fácilmente abiertas.

El hecho de que la arcilla pueda ser mas ventajosamente utilizada mezcládola primero con el aceite y calentado luego la mezcla, puede explicarse como debido a una "fijación" de las valencias libres por el material adsorbido, tan pronto como ellas son abiertas por la elevación de temperatura.

(*) Sobre el significado del término sinter, ver "Activación por calcinación".-

LA OPERACION DE CONTACTO-FILTRACION.

La creciente demanda de productos altamente refinados, con características especiales, hace que, de acuerdo a consideraciones de orden técnico y económico, la operación de Contacto-Filtración ocupe un lugar de preferencia entre los métodos empleados para refinar aceites lubricantes por adsorción.

Considerada globalmente, su efecto se traduce en la eliminación de impurezas suspendidas, coloidales o disueltas. Es decir, los aceites que han sido objeto de este tratamiento acusan una sensible mejora en ciertas características, lo cual redundará directamente en la calidad del producto obtenido, haciéndolo más apto a los fines de su ulterior empleo.

En particular, desde el punto de vista práctico, tiene como finalidad: 1°) Decolorar el aceite. 2°) Reducir la acidez a valores muy pequeños. 3°) Mejorar la de-emulsabilidad. 4°) Concederle una adecuada estabilidad.

Respecto a la forma de llevar a cabo la operación, se hará primero una sinopsis general, para luego estudiarla más detalladamente en sus puntos esenciales, sobre todo aquellos que tienen particular influencia sobre el problema objeto de este trabajo.

En líneas generales entonces, comienza con el mezclado del aceite lubricante a tratar con cantidades variables de arcilla finamente dividida, fijadas de acuerdo a su calidad. Luego la mezcla se agita, casi siempre mecánicamente, bajo condiciones controladas de tiempo y temperatura, de acuerdo a las características del aceite, separándose finalmente la arcilla por filtración.

Los aceites a contactar, pueden estar ácidos, neutros, o en casos muy especiales, para facilitar la eliminación de ácidos orgánicos, débilmente alcalinos.

No obstante hay una marcada preferencia a tratar previamente el aceite con ácido sulfúrico para luego, aún ácido, someterlo al contacto con arcillas. Esta preferencia se justifica, teniendo en cuenta que la acidez mejora el poder adsorbente, lo cual hace que las cantidades de arcilla a emplear, se reduzcan grandemente.

Respecto al problema de la acidez, en particular, puede decirse que, muy a menudo, el contacto con arcillas es el único método eficaz para neutralizar los stocks altamente viscosos con tratamiento ácido, por la marcada tendencia de éstos a emulsificarse si se emplean soluciones alcalinas. El fenómeno antedicho, impone asimismo ciertas limitaciones para el uso de arcillas en el contacto de acei-

tes ácidos que aún contienen una parte de los productos de reacción con el ácido sulfúrico: no deberán formar con tales productos, jabones solubles en el aceite, pues solamente trazas de estos hacen que se emulsifique fácilmente.

Bajo otro punto de vista, puesto que solamente se efectúa un solo grado de refinación, es posible dentro de ciertos límites predecir resultados en cuanto a calidad ⁽⁴⁾.— Sin embargo, especialmente en el tratamiento de productos altamente refinados con arcillas activadas, existe el peligro de sobrepasar el límite requerido. Infinitas cantidades de productos resultantes de la polimerización, o posiblemente la eliminación de inhibidores naturales, pueden dar como resultado una baja de-emulsibilidad y poca resistencia a la oxidación.

Esto último, no ha sido constatado en ningún momento, — durante el transcurso del presente trabajo.

Arcillas para contacto

Pueden emplearse ambos tipos de arcilla, naturales y activadas. Su elección, lógicamente, está supeditada a consideraciones de orden técnico, como así también a un cuidadoso balance económico.

No obstante, en la gran mayoría de los casos, el uso de las arcillas activadas, aunque más caras, resulta más ventajoso que el de las naturales. La alta eficiencia de las primeras, compensa — con creces su mayor costo, puesto que las cantidades a emplear son — siempre muy inferiores respecto a las segundas, lo cual incide directamente en la economía de los costos de operación, especialmente en lo referente a pérdidas de aceite.

La cantidad de arcilla a emplear depende de diversos factores, condicionados principalmente por las características del — aceite, el tipo del adsorbente, como así también la cantidad y calidad de las impurezas a eliminar. Es decir, deberá determinarse cuidadosamente para cada sistema en particular.

Es de hacer notar que, al determinar el porcentaje óptimo de arcilla necesaria mediante un ensayo de laboratorio, los valores obtenidos son generalmente más bajos que los correspondientes a la planta.

Esto es fácilmente comprensible si se tiene en cuenta que en el laboratorio, el control de las diferentes variables que influyen sobre la operación, tiempo, temperatura, y muy especialmente agitación, resulta fácil de efectuar con un alto grado de exactitud. Lógicamente esta diferencia, será mayor o menor, de acuerdo a la eficacia del equipo con que se cuenta en planta.

De acuerdo a la experiencia práctica, el porcentaje óp-

timo requerido ⁽¹³⁾ varía desde un 2,5 % hasta un 12 % del peso de aceite. En casos muy especiales, puede llegar hasta un 25 %.

El grado de molienda de las arcillas para contacto, generalmente se lleva hasta un límite tal que el 90-95 % pasa a través del tamiz N° 200 y gran parte es tan fina como 300 mesh.

Este estado de subdivisión es beneficioso, mejorando el comportamiento de la arcilla, sobre todo en lo referente a velocidad de decoloración. Sin embargo, debe tenerse presente que si la arcilla es demasiado fina, puede disminuir marcadamente la velocidad de filtración. Por lo tanto, el grado de molienda de la arcilla, está restringido dentro de los límites compatibles con una buena filtrabilidad.

Esto último, teniendo presente que el agregado de un ayuda filtros, si bien es beneficioso respecto a la filtración en sí, no lo es desde el punto de vista económico ya que aumenta gradamente las cantidades de aceite retenidas por la torta.

El contenido de humedad es muy importante, pero debido a la diversidad de casos que se presentan, no pueden especificarse reglas estrictas sobre el particular. ⁽²¹⁾ --

Ya que los aceites lubricantes se contactan a temperaturas suficientemente elevadas como para expeler completamente el agua, puede establecerse en términos generales, que el contenido de humedad de las arcillas oscila entre el 5 % y el 20 %.

A su vez, es de hacer notar que para los fines antedichos, este porcentaje no puede disminuirse por debajo del 5 % sin perjudicar la eficiencia de la arcilla ⁽¹³⁾, especialmente respecto a su poder decolorante.

También resulta notorio el hecho de que en ciertos casos, si el adsorbente está totalmente seco, pierde casi por completo su poder decolorante para con los aceites vegetales, manteniendo un cierto grado de eficiencia respecto a los aceites minerales.

Un procedimiento que da excelentes resultados, consiste en agregar la arcilla bajo forma de un barro o pasta, con exceso de agua. Además de mantenerse y muchas veces mejorarse la eficiencia, la subsiguiente conversión del agua en vapor, preserva al aceite contra la oxidación por contacto con aire a elevadas temperaturas.

La temperatura óptima de contacto varía de acuerdo a la viscosidad de los aceites; así, para los mas livianos es de 160°C a 250°C y para los mas pesados de 250°C a 330°C.

Pueden emplearse temperaturas relativamente bajas, cuando el aceite se diluye primero con nafta ⁽²¹⁾. La baja viscosidad de la mezcla, facilita el buen contacto.

En casos especiales, como en la preparación de aceites para cilindros a partir de stocks residuales tipo Pennsylvania, el contacto se realiza ligeramente por debajo de la temperatura inicial de cracking de aceite.

El tiempo de contacto es variable. Oscila desde 20 minutos hasta 1 hora. Depende también de la viscosidad del aceite.

Funsten (20) (22), desarrolló una relación empírica entre viscosidad del aceite y tiempo requerido para su máxima decoloración, a temperaturas determinadas.

Por su parte Kalichevsky y Ramsay (23), han hecho curvas tiempo-temperatura para varias arcillas y aceites, que pueden considerarse como típicas; han demostrado también que la prolongación del tiempo de contacto, no trae aparejada ventajas apreciables y que la mayor parte de la eliminación del color, tiene lugar durante las primeras etapas del tratamiento, siendo más rápida a temperaturas elevadas.

En general, el tiempo es menos importante que la temperatura para el contacto de un aceite.

EFFECTO SOBRE EL ACEITE

Adsorción de sustancias asfálticas, resinosas, y materia coloreada.

El resultado más evidente de la acción de las arcillas adsorbentes sobre los aceites del petróleo, es una marcada decoloración. Esto, juntamente con la disminución del contenido de oxígeno, sugiere que la acción ha sido la eliminación de constituyentes asfálticos y resinosos, ya que ellos son los compuestos que contienen más oxígeno en los residuos del petróleo. Además, es bien conocida la fuerte reactividad de tales compuestos hacia los adsorbentes, propiedad que se utiliza para mejorar el color de los aceites.

Respecto a la recuperación del material adsorbido, para el caso que nos ocupa, puede hacerse con probabilidades de éxito solamente si se emplean solventes suficientemente eficaces, tales como benceno, éter, o cloroformo. Sobre el particular, se ha demostrado que en muchos casos, si las sustancias adsorbidas y recuperadas de una arcilla usada se agregan nuevamente al aceite filtrado, le confieren un color más oscuro que el que tenía originalmente.

Además, la recuperación de materia coloreada proveniente de un aceite liviano tratado con una arcilla natural, dió como resultado un líquido ligeramente negro (13). En cambio, la misma operación hecha con una arcilla con tratamiento ácido, altamente ac-

tiva, dió como resultado un líquido de naturaleza asfáltica y sustancias semejantes al coque. Estas observaciones, prestan asidero a la idea de que la adsorción de compuestos asfálticos y resinosos, no es reversible, porque sufren simultáneamente con la adsorción una polimerización o cambios similares, los cuales afectan la solubilidad.

En abono de esta afirmación, cabe recordar también la conocida regla práctica en el sentido de que ⁽¹³⁾ "debe evitarse que la mezcla adsorbente-aceite esté en contacto con el aire durante un tiempo prolongado, después de la decoloración, ya que debido a reacciones de polimerización y oxidación catalizadas por el adsorbente, puede producirse una acentuación del color".

La viscosidad de un aceite lubricante parcialmente refinado, no es modificada por el contacto con arcillas adsorbentes, en las operaciones industriales. Sin embargo, tratándose de un stock sin refinar, su tratamiento con una gran cantidad de adsorbente, produce un marcado cambio en la viscosidad, debido principalmente a la eliminación de sustancias asfálticas.

Adsorción de hidrocarburos

Como regla general, la adsorción de hidrocarburos sigue un orden mas o menos estricto.

Los no saturados son los mas facilmente adsorbidos, -siguiendo luego, en orden decreciente, los aromáticos, los nafténicos y por último los parafínicos.

Del estudio de la influencia del peso molecular sobre la facilidad de adsorción, puede concluirse que ésta aumenta con el incremento del peso molecular y complejidad, aunque difiere para las diferentes clases de hidrocarburos. Tal influencia, se originaría en el hecho de que en una serie homóloga ⁽⁴⁾ la disminución de la tensión superficial por la sustancia en solución, puede incrementarse con el aumento del peso molecular. (ver: Adsorción de líquidos).

Todos los hidrocarburos no saturados, tienen marcada tendencia a ser retenidos por el adsorbente, como así también a polimerizarse. Su grado de reactividad, difiere de una serie a otra.

Los hidrocarburos aromáticos, pueden separarse en escala de laboratorio de los parafínicos y nafténicos, filtrando la mezcla a través de una gran cantidad de adsorbente. Esta propiedad de adsorción selectiva para cada tipo de hidrocarburo, puede emplearse con cierto grado de exactitud, con fines analíticos.

En el caso de los hidrocarburos, debe tenerse en cuenta que su adsorción es, en general, facilmente reversible aún en -

pleando solventes relativamente pobres.

Adsorción de compuestos oxigenados

Los ácidos orgánicos en general y los nafténicos en particular, pertenecen a esta clase de compuestos. Los ácidos de alto peso molecular, parecen ser adsorbidos con mayor facilidad que los de bajo peso molecular.

Solamente en pocas oportunidades pueden eliminarse totalmente de los aceites lubricantes, por medio de adsorbentes, ya que casi siempre resulta antieconómico, por las grandes cantidades de éstos que deben usarse.

Las sustancias ácidas fuertes, tales como restos de ácido sulfúrico y ácidos sulfónicos, se adsorben fácilmente como así también los alcoholes y aldehidos.

Adsorción de compuestos de S y compuestos nitrogenados.

Los resultados obtenidos hasta el presente, demuestran que solamente en circunstancias excepcionales, es conveniente eliminar los compuestos del azufre de los subproductos del petróleo en general por medio de adsorbentes, debido a las cantidades económicamente prohibitivas que deben usarse para obtener buenos resultados.

A su vez, los compuestos nitrogenados son adsorbidos dentro de ciertos límites. (sobre todo en destilados livianos). Teniendo en cuenta que a estos compuestos, en su estado original, se les atribuye un peso molecular elevado, el fenómeno de su adsorción sería previsible.

Finalmente, a los efectos de explicar la adsorción de ácidos orgánicos en general, compuestos del N y del S, de resinas oxidadas, puede invocarse la polaridad de sus moléculas. Sobre el particular, debe recordarse que el agregado de un alcohol o un aldehído, - inhibe en gran parte el poder decolorante de las arcillas, ya que por su polaridad se adsorben primero. No ocurre lo mismo cuando se agrega una sustancia no polar.

Sin embargo, resulta problemático aplicar esta teoría a la adsorción de ciertos compuestos hidrocarbonados tales como las parafinas.-

INTRODUCCION A LOS METODOS PARA ENSAYO DE EFICIENCIA DE ARCILLAS ADSORBENTES.

Con el objeto de calificar la eficiencia de las arcillas adsorbentes, se han propuesto diferentes métodos que, de acuerdo a su fundamento, pueden agruparse en dos clases:

1°) Métodos basados exclusivamente en el comportamiento de la arcilla sobre el aceite.

2°) Métodos que no toman como referencia el comportamiento de la arcilla sobre el aceite.

Estos últimos a su vez, pueden subdividirse así:

a) Métodos en los que se mide una propiedad arbitraria de la arcilla (por ejemplo: tendencia a hincharse con el agua; elevación de temperatura que se produce al mezclarla con ciertas sustancias muy reactivas, tales como pineno, acetona, etc.) y se la expresa como función de poder adsorbente.

b) Métodos en los que se mide el poder decolorante sobre soluciones de sustancias puras, tales como Azul de metileno⁽²⁴⁾ o Verde de malaquita⁽²⁵⁾.

De todos ellos, se ha demostrado fehacientemente que los únicos verdaderamente significativos y por ende con interés práctico, son los citados en primer término, es decir, aquellos fundados en el comportamiento de la arcilla sobre el aceite.

Los segundos, en general, no son dignos de confianza puesto que la eficiencia de las arcillas varía para con los diferentes aceites. Las diferencias llegan a ser muy grandes cuando se sustituye el aceite por otras sustancias. Por análogas razones, la medida de una propiedad de la arcilla expresada como función de su poder adsorbente, carece también de significación práctica.

El método más accesible y utilizado, es el que se basa en la Isoterma de Freundlich: consiste en determinar experimentalmente la cantidad de arcilla problema necesaria para conseguir igual color, en el aceite obtenido por contacto con esta arcilla, comparativamente con una patrón. Es decir es una medida del poder decolorante referida a una arcilla patrón.

APLICACION DE LA ISOTERMA DE FREUNDLICH A LA DECOLORACION DE ACEITES LUBRICANTES.

La decoloración de aceites lubricantes por adsorción, sigue dentro de ciertos límites, la isoterma general de adsorción de Freundlich, la cual, matemáticamente puede expresarse:

$$\frac{x}{m} = K.C^n \quad (\text{temperatura=constante})$$

donde:

x : cantidad adsorbida por m gramos de adsorbente.

C : concentración en el equilibrio.

K y n : Constantes características para cada sistema en particular.

Aplicada a la decoloración de un aceite⁽²⁶⁾:

x : unidades de color eliminadas.

m : gramos de adsorbente por 100 gramos de aceite.

C : color en el equilibrio.

K y n : constantes características para cada sistema (dependen de la naturaleza del adsorbente y del aceite).

En forma logarítmica:

$$\log \frac{x}{m} = \log K + n \cdot \log C \quad (\text{Temp. = cte.})$$

Para la aplicación de la Isoterma de Freundlich al tratamiento de aceites por adsorción, se toma como referencia el color. Por lo tanto, éste deberá expresarse en una escala directamente proporcional a la concentración de materia coloreada. Tal procedimiento es posible, usando las tablas de conversión desarrolladas por V.A. Kalichevsky, quién ha referido a una escala única los valores de color correspondientes a varias escalas en uso. Esta escala única, se emplea bajo la denominación de "Color verdadero" (True Color); en ella los valores de color son proporcionales a la concentración de materia coloreada.

Al respecto el propio autor aclara: "Tales conversiones son siempre aproximadas". "Los cálculos se han hecho tomando la ecuación de Freundlich como base y las fórmulas pueden usarse para estimar la eficiencia de arcillas de plantas continuas para contacto".

Para dejar perfectamente establecida la forma en que se utiliza la Isoterma de Freundlich, se transcriben a continuación algunos valores y gráficos dados por T.H. Rogers, F.V. Grimm y H.E. Lenson en su conocido trabajo "Adsorption Studies on the Decolorization of Mineral Oils". (Cuadr. 4).

De acuerdo a los datos expuestos, puede decirse que:

- a) La cantidad de materia coloreada adsorbida por gramo de adsorbente, es inversamente proporcional a la cantidad de adsorbente usado. Por lo tanto, la adición fraccionada del adsorbente sería la forma más ventajosa de utilizarlo.
- b) La parcial eliminación de impurezas de un aceite, lo haría más resistente a un tratamiento posterior.
- c) Si deben decolorarse y mezclarse dos aceites de diferente color, es preferible tratarlos separadamente y luego mezclarlos y no mezclarlos primero y tratarlos después.
- d) El tratamiento de aceites diluidos con un aceite incoloro inerte, no será comparable, con el tratamiento de aceites no diluidos.

METODO PARA CALIFICAR ARCILLAS ADSORBENTES FUNDADO EN LA MEDIDA DEL PODER DECOLORANTE MEDIANTE LA ISOTERMA DE FREUNDLICH⁽¹³⁾.

Los valores que se obtienen son relativos ya que siempre se toma como referencia una arcilla patrón. Además, las eficiencias de las arcillas se comparan investigando sus efectos sobre un mismo aceite.

Procedimiento

a) El aceite elegido se contacta con diferentes porcentajes de arcilla patrón, determinándose C (color en el equilibrio) y $\frac{x}{m}$ (unidades de color adsorbidas por gramo de adsorbente). Luego se construye el gráfico y de él se calculan los coeficientes K y n, obteniéndose una ecuación:

$$\frac{x}{m_s} = K_s \cdot C^{n_s} \quad (1)$$

b) El mismo aceite se trata con las cantidades de arcilla problema necesarias para obtener los mismos valores de C y x. Mediante el gráfico correspondiente se obtiene otra ecuación:

$$\frac{x}{m_d} = K_d \cdot C^{n_d} \quad (2)$$

c) La primer ecuación (1) se divide por la segunda (2):

$$\frac{m_d}{m_s} = \text{Eficiencia} = \frac{K_s}{K_d} \cdot C^{(n_s - n_d)} = K_0 \cdot C^{n_0}$$

Esta nueva ecuación, que puede llevarse a un gráfico, da la eficiencia relativa de la arcilla problema, respecto al aceite empleado.

(13) (Cabe mencionar que el desarrollo de estas ecuaciones se ha hecho teniendo en cuenta solamente las impurezas del aceite original y no aquellas introducidas por la acción química del adsorbente sobre el aceite).

En la práctica, generalmente se sigue un procedimiento más sencillo aunque el fundamento es el mismo:

a) Se trata el aceite elegido con las cantidades de arcilla patrón necesarias para obtener en el aceite contactado, un color que se considere óptimo de acuerdo a las necesidades. (Puesto que se conocen de antemano la eficiencia de la arcilla estándar y el aceite es un corte elegido especialmente del cual se mantiene un stock, casi siempre, dos o tres determinaciones son suficientes).

b) Se determina el porcentaje de arcilla necesaria para obtener igual color en el aceite contactado, que con la arcilla patrón.

c) Se calcula la eficiencia relativa de la arcilla en cuestión.

CAPITULO II
PARTE EXPERIMENTAL

METODO PROPUESTO PARA CALIFICAR ARCILLAS ADSORBENTES.

Para el desarrollo del presente trabajo, se ha tomado como punto de partida, la técnica propuesta por el Dr. Dardo B. Zucherrino⁽²⁸⁾. La misma ha sido objeto de un estudio confirmativo, analítico y crítico.

a) Fundamento general.

Se ha comprobado experimentalmente que, si un mismo aceite se lo somete al contacto con diversas arcillas (naturales y activadas), es posible obtener aceites que se comporten en forma similar, cuando son analizados practicando las determinaciones clásicas, en el aceite virgen, recién contactado. Esto se consigue variando el porcentaje de las diferentes arcillas, de acuerdo a su mayor o menor eficiencia. Por ejemplo: arcilla natural 6 %; arcilla activada 4 %).

Pero estos aceites que resultan de características similares cuando son analizados en la forma corriente, se comportan de manera distinta cuando se los somete a ensayos de envejecimiento acelerado, ya que acusan diferente estabilidad en lo que se refiere a Color, Acidez y Le-emulsibilidad, parámetros que se toman como referencia para medirla (Cuadro N° 1).

Al respecto puede decirse que, en general, los aceites provenientes del contacto con arcillas activadas, acusan mayor estabilidad que los contactados con arcillas naturales.

Estos resultados demuestran experimentalmente que, además de la propiedad de decolorar, disminuir la acidez y mejorar la de-emulsibilidad, la arcilla posee cierta capacidad para conferir por medio del contacto una mayor o menor estabilidad en dichas características, lo cual se demuestra mediante ensayos de envejecimiento acelerado.

Es decir que el clásico método para calificar arcillas adsorbentes, fundado solamente en la medida del poder decolorante mediante la Isoterma de Freundlich, sólo refleja una parte del proceso y no capta la más interesante para la aplicación del adsorbente en la refinación de aceites lubricantes.

Por lo tanto, los métodos para calificar arcillas adsorbentes, deben fundarse no sólo en el poder decolorante, sino también en la referida capacidad de la arcilla para estabilizar el aceite.

El hecho de calificar las arcillas de acuerdo a este criterio, adquiere singular importancia si se tiene en cuenta que actualmente y como consecuencia de las condiciones de trabajo cada vez

más severas, se asigna a la estabilidad del aceite frente a los distintos factores de deterioro, un valor predominante.

Enfocado el problema en su aspecto integral, dichos métodos deberán tener por objetivo la determinación de las siguientes características:

- a) Porcentaje de arcilla necesaria para obtener aceites de una determinada estabilidad.
- b) Granulometría de mayor eficacia y rendimiento.
- c) Porcentaje de aceite retenido por la arcilla después del contacto.
- d) Filtrabilidad.

Cada una de estas características tiene en la calificación de arcillas, un valor propio. Así, por ejemplo, el resultado obtenido para alcanzar una determinada estabilidad del aceite es decisivo, mientras que las restantes determinaciones son complementarias, ya que sólo podrán ser aplicadas a las arcillas que hayan cumplido el primer requisito.

b) Fundamento de la técnica propuesta.

En el aspecto formal, teniendo en cuenta que no se conocen con la amplitud y profundidad necesarias, las causas y mecanismo que rigen la refinación de aceites lubricantes por adsorción, se ha estimado que el método debe ser comparativo. Es decir, no provee valores absolutos sino que solamente permite ubicar la arcilla problema en una escala de arcillas de referencia (superior o inferior) previamente fijada.

Sus resultados, lógicamente, deberán referirse siempre, en particular, al aceite empleado para calificar las arcillas, no pudiendo generalizarse. Además deberán concordar dentro de límites estrechos, con los obtenidos en las plantas de refinación de aceites por contacto. Por consiguiente el método está basado en el análisis de los aceites obtenidos por contacto con las arcillas en cuestión.

La adopción de una o varias arcillas como patrones de referencia, involucra un serio problema, cuya solución requiere plantearlo con la mayor amplitud posible, tomando en consideración diferentes aspectos del mismo.

Desde el punto de vista nacional, si el patrón se adopta con carácter oficial, es decir, un patrón único para todos los usuarios, surgen de inmediato dos inconvenientes fundamentales que hacen impracticable tal proceder.

En primer lugar el patrón establecido puede revelar una alta eficiencia para con un determinado aceite y comportarse po-

brezante con otro. En este último caso, el patrón no sería tal.

En segundo lugar existe el inconveniente que significa la dependencia absoluta de un único producto (que quizá deba ser importado) con la consiguiente necesidad de asegurarse de la constancia de sus propiedades.

Desde el punto de vista del consumidor, en particular, la elección de una arcilla patrón, tendría sólo el inconveniente ante dicho de la dependencia de un producto, ya que lógicamente adoptaría una arcilla de alta eficiencia para con el aceite que elabora.

De acuerdo a lo expuesto se llega a la conclusión de que lo más lógico y razonable, es que la arcilla de referencia patrón sea establecida por acuerdo mutuo entre las partes interesadas.

Respecto al aceite base, su elección queda a criterio del consumidor, de acuerdo al aceite que elabora.

No obstante estas restricciones, consecuencia directa de la falta de una ley general que rija los complejos fenómenos que involucra el problema, el método propuesto tiene un valor eminentemente práctico: facilitar, tanto al consumidor como al fabricante de arcillas, los medios necesarios para obtener elementos de juicio suficientemente válidos a los efectos de discriminar sobre la calidad de las arcillas.

c) Estudio sobre el método propuesto.

Primeramente se hará una descripción global de la técnica; luego se la describirá y discutirá en base a los resultados prácticos obtenidos.

Objeto:

Tiene por fin calificar las arcillas adsorbentes de acuerdo con la mayor o menor estabilidad que confieran a los aceites refinados por el método de contacto. La diferente estabilidad se establece mediante un ensayo de envejecimiento acelerado.

Técnica a seguir:

Como ya se dijo, el método es comparativo permitiendo ubicar la arcilla problema, en una escala preestablecida.

Acetite base empleado:

Segundo corte de la planta de destilación de aceites lubricantes, a partir de petróleo proveniente de Comodoro Rivadavia.

En adelante se denominará, Corte 2.E.D.C.

Dicho corte ha sido sometido al siguiente tratamiento: de refinación: tratamiento con dióxido de azufre (Planta Edelmann);

desparafinación; tratamiento con ácido sulfúrico; contacto-filtración con arcilla.

Sus características son:

Densidad a 15° C (A.S.T.M. D-287-39)	0,8965
Viscosidad cinemática a 37,8° C (A.S.T.M. D-445-53 T)....	59,8 c.s.
Viscosidad S.S.U./37,8° C (A.S.T.M. D-88-44).....	276,5
Viscosidad cinemática a 98,9° C (A.S.T.M. D-445-53 T) ...	6,69 c.s.
Viscosidad S.S.U./98,9° C (A.S.T.M. D-88-44)	48,0
Índice de viscosidad (A.S.T.M. D-567-53)	57,7
Color N.P.A. (A.S.T.M. D-155-45 T)	2½
Punto de inflamación (vaso abierto) (A.S.T.M. D-92-46)....	204°C
Punto de enturbiamiento (A.S.T.M. D-97-39)	inf. -5°C
Punto de escurrimiento (A.S.T.M. D-97-39)	inf. -12°C
Carbón residual Conradson (A.S.T.M. D-189-41).....	0,027 g
Cenizas (A.S.T.M. D-482-46).....	n/c
Número de neutralización (A.S.T.M. D-663-44 T)	0,059

Arcillas:

Se emplearon dos patrones de referencia:

Arcilla de referencia N° 1 (patrón superior): arcilla activada (importada) que en los ensayos previos ha demostrado poseer máxima eficacia.

Arcilla de referencia N° 2 (patrón inferior): arcilla natural (nacional) eficaz como decolorante pero de limitada capacidad para conferir estabilidad.

Mediante ensayos previos, contactando el aceite descrito con diferentes porcentajes de arcilla, se ha establecido que para las arcillas activadas, la cantidad óptima a emplear es de 4 % (porcentaje de mayor eficiencia). Las naturales en cambio, es necesario emplearlas al 6 % para alcanzar igual eficiencia (color similar en el aceite contactado).

Ejecución

1°) Porciones separadas y en cantidad suficiente del aceite base, se refinan por contacto, empleando cantidades de arcilla tales que los aceites obtenidos posean características similares al obtenido por contacto con la arcilla patrón N° 1. (se toma como referencia el color). Ejemplo: para el corte 2.E.D.C. se emplearon los siguientes porcentajes: arcilla N° 1: 4% ; arcilla N° 2: 6% ; arcilla problema: el porcentaje debe determinarse experimentalmente (en general: si es activa: 4 % ; si es natural: 6 %).

2°) A cada una de las muestras de aceite así obtenidas,

se les practica las siguientes determinaciones:

Acidez

Color

De-emulsibilidad

3°) Las muestras antedichas, se someten al ensayo de envejecimiento acelerado (48 h- 110°C - lámina de cobre).

4°) Finalizado el ensayo de envejecimiento, se les determina nuevamente:

Color

Acidez

De-emulsibilidad

5°) De acuerdo a los datos obtenidos (comparando los valores de acidez, color y de-emulsibilidad de los aceites envejecidos) queda ubicada en la escala la arcilla problema.

A los efectos de su estudio y discusión en detalle, la técnica descripta, puede dividirse en dos etapas que serán estudiadas independientemente una de otra:

a) Obtención del aceite contactado.

b) Envejecimiento acelerado del aceite obtenido y su análisis posterior.

Primera etapa: Obtención del aceite contactado.

a) Aparato: Cuadro B, Figuras N° 1 y N° 2.

Se empleó un aparato totalmente metálico como el indicado en las figuras, puesto que la parte más importante del mismo, es el recipiente contactor (fig. N° 1), se harán algunas sugerencias prácticas sobre el mismo.

Material: Debe ser metálico (hierro fundido o acero).

El vidrio presenta el inconveniente de su bajo coeficiente de transmisión del calor, lo que origina sobrecalentamiento locales (especialmente si se calienta con mechero). Este inconveniente no tiene gran importancia respecto a una operación aislada; pero cuando se trata de comparar resultados de dos o más operaciones, tiene gran influencia sobre la comparabilidad de los datos.

Tamaño: Variable de acuerdo a las necesidades. No obstante, la práctica enseña que la cantidad de aceite a contactar y por lo tanto, la capacidad del recipiente, no deben ser demasiado pequeñas, puesto que en tal caso, las leves diferencias que se producen en el control de la operación (temperatura, agitación, etc.) entre un contacto y otro (arcilla patrón y arcilla problema) influyen notoriamente, pudiendo llegar a tal punto que los resultados no sean comparables.

Por otra parte, el aceite debe ocupar menos de la mitad del volumen del contactor; de lo contrario y como consecuencia de condensaciones que pueden producirse al comenzar a inyectar vapor, el aparato expulsa al exterior ("sopla") gran cantidad de la mezcla aceite arcilla, invalidando la operación. Este inconveniente ocurre con relativa frecuencia, sobre todo cuando no se ha tenido la precaución de calentar perfectamente todo el aparato, incluyendo especialmente las cámaras de entrada y salida de vapor; éstas, en consecuencia, deben ser también metálicas para facilitar su rápido calentamiento sin peligro de roturas, etc.

Como la operación se realiza en atmósfera de gas inerte (dióxido de carbono) y vapor, el recipiente es totalmente cerrado, salvo la entrada y salida de gases y vapor.

La probeta graduada colectora de condensados, tiene como objeto graduar el pasaje de vapor y verificar si se producen la destilación del aceite.

Como dato práctico ilustrativo, se da el tamaño de dos recipientes empleados:

Recipiente N° 1

Volumen total (excluyendo el agitador, cámara para termómetro y cámaras para vapor)..... 1.500 cm³
 Volumen de aceite.....aprox. 350 cm³

Recipiente N° 2

Volumen total (excluyendo el agitador, cámara para termómetro y cámaras para vapor)..... 4.500 cm³
 Volumen de aceite.....aprox. 1.200 cm³

Con ambos aparatos se obtuvieron resultados prácticamente iguales, en lo que se refiere a las características del aceite contactado.

b) Técnica:

Los valores correspondientes a la cantidad de aceite a contactar, porcentaje de arcilla, temperatura de contacto, etc. son los empleados para contactar el aceite base 2.E.D.C. Estos valores pueden variar, según sea el aceite, las arcillas empleadas y en general, por acuerdo previo entre las partes interesadas.

Ejecución:

Se colocan en el recipiente contactor 300 g de aceite; se agregan dos gotas de ácido sulfúrico concentrado por cada 100 g de aceite, agitándose con varilla durante un minuto. (X)

Luego se agrega la cantidad necesaria de arcilla; el porcentaje de ésta se mide en peso respecto al aceite (4% activadas; 6% no

turales).

Se ajusta bien la tapa del recipiente, efectuándose las conexiones con el refrigerante y la línea de inyección de dióxido de carbono y vapor.

Se inicia la agitación (250-350 r.p.m.) y el pasaje de dióxido de carbono para desalojar el aire. En este momento se comienza a calentar a razón de 15°C por minuto. Cuando se ha llegado a 150°C, se reemplaza la corriente de dióxido de carbono por vapor recalentado; éste debe inyectarse en cantidad tal que el agua total de condensación del mismo, represente entre el 15 y el 20% del volumen total de aceite.

Se continúa el calentamiento hasta la temperatura óptima de contacto⁽⁺⁺⁾ (220°C), manteniéndose esta temperatura durante 20 minutos.

Se suspende el calentamiento; cuando la temperatura ha descendido a 150°C se reemplaza la inyección de vapor por dióxido de carbono. Al llegar la temperatura a 110°C se suspende la corriente de dióxido de carbono y la agitación.

Se desarma el contactor, procediéndose a filtrar, en caliente, por Buchner con filtro de papel Whatman N° 40, ayudando con vacío.

(+) El agregado de ácido mejora el comportamiento de las arcillas en general (aunque esta regla no siempre se cumple). Además el aceite debe tratarse en las mismas condiciones que en la planta.

(++) La temperatura de contacto se establece haciendo previamente una curva de eficiencia para distintas temperaturas, eligiendo luego la que se considere óptima de acuerdo a las necesidades.

En esta primera etapa se han constatado los siguientes hechos experimentales:

a) El porcentaje de arcilla a emplear, para obtener en el aceite contactado características similares al obtenido por contacto con la arcilla de referencia N°1 (patrón superior), varía notablemente según sean las características del aceite tomado como base. Para el corte 2 E.D.C. se obtuvo similar eficiencia empleando las arcillas activadas (inclusive el patrón N°1) al 4% y las naturales al 6%.

Cabe destacar que la arcilla de referencia N° 1 mantiene una alta eficiencia, aún con aceites de muy diferentes orígenes.

b) Aunque teóricamente se considere que las características de los aceites lubricantes, al estar convenientemente envasados

son prácticamente inalterables a través del tiempo, se hizo el siguiente ensayo para verificar el envejecimiento natural que sufre el aceite bajo determinadas condiciones:

Das muestras del aceite base 2.E.D.C. contactado con las arcillas de referencia N°1 y N°2, se envasaron en botellas de vidrio incoloro, con tapa esmerilada (el aceite ocupa 3/4 del volumen de las botellas). En estas condiciones se dejaron durante dos años, en presencia de luz.

Se practicaron determinaciones de color, aceites y de emulsibilidad, inmediatamente después del contacto y al final del período de envejecimiento.

Fecha de contacto: Agosto de 1955.

Fecha de análisis: Agosto de 1957.

Datos experimentales: Cuadro N° 2.

Es evidente que el aceite proveniente del contacto con la arcilla N° 1 tiene más estabilidad que el contactado con la arcilla N° 2.

El resultado obtenido indica que, bajo determinadas condiciones, varían las características del aceite como consecuencia del envejecimiento natural que sufre.

Por lo tanto, cuando se trata de comparar arcillas, debe tenerse muy en cuenta este hecho y efectuar los contactos del aceite base con las diferentes arcillas dentro de un período de tiempo lo más corto posible.

c) Es digno de mencionar que, si la operación de contacto se hace en un ambiente obtenido exclusivamente por inyección de dióxido de carbono, los aceites son de una estabilidad levemente superior a los obtenidos cuando el contacto se efectúa con inyección de dióxido de carbono al principio y vapor de agua después.

Datos experimentales: Cuadro N° 3.

d) La cantidad de vapor de agua inyectado durante el contacto, prácticamente no tiene influencia sobre las características de los aceites contactados, dentro de límites bastante amplios.

Segunda etapa: Envejecimiento acelerado de los aceites obtenidos por contacto. Su análisis.

a) Introducción:

El estudio del complejo fenómeno que involucra el envejecimiento o deterioro de los aceites lubricantes, ha sido tema para la realización de gran cantidad de trabajos.

Debido a los innumerables casos que pueden presentarse, las opiniones son muy variadas y a veces contradictorias. No obstante,

hay algunos hechos concretos que pueden tomarse como referencia para explicar ciertos resultados, a primera vista contradictorios.

Generalmente se acepta ⁽¹³⁾ que los cambios químicos producidos durante el envejecimiento de los aceites lubricantes, son debidos al oxígeno; solamente trazas de él, producen extensas reacciones. Estos cambios son notablemente afectados por la naturaleza de los materiales con los cuales está en contacto el aceite ⁽³²⁾.

Bajo condiciones oxidantes, se forman alcoholes, aldehidos y sustancias cetónicas, las que posteriormente pueden ser oxidadas a ácidos (ácidos asfálticos) probablemente del tipo hidroxí-carboxílico.

Estos ácidos atacan los metales, formando jabones metálicos. También pueden verificarse condensaciones o polimerizaciones dando lugar a la formación de sustancias coloreadas, gomosas, semi sólidas, con diferente grado de solubilidad en el aceite. El material insoluble se conoce como "sludge" de aceite lubricante, (diferente al "sludge" ácido o alcalino que se separa durante las operaciones de refinación.

Ciertos autores afirman que la formación de "sludge" generalmente va acompañada por un decrecimiento de la acidez, como consecuencia de la condensación de ácidos ⁽³³⁾.

Determinaciones hechas sobre muestras de aceites ⁽¹³⁾ sacados periódicamente de un stock sometido a envejecimiento en laboratorio y en motores, revelaron que la acidez del aceite aumentaba por etapas y no en forma continua, y que la formación de "sludge" es más grande, cuando la acidez del aceite sobrepasa cierto límite y no durante el período en el cual la acidez va en aumento. Este comportamiento indicaría, que por lo menos una parte del "sludge" proviene de las sustancias ácidas formadas durante las primeras etapas de las reacciones de oxidación.

Por otra parte los "sludges" pueden formarse en ciertos casos, por diversas reacciones en las cuales no están involucrados los ácidos orgánicos. De manera que el "número de ácidos" por sí sólo no debe aceptarse como un verdadero criterio de la oxidabilidad del aceite, o del grado de oxidación.

Finalmente, desde un punto de vista general, puede decirse que cuando el deterioro de los aceites ha sido muy avanzado, los valores correspondientes a ciertas características, de diferentes aceites, tienden a igualarse. Es decir, habría una tendencia general hacia un límite común.

Esta afirmación, ha sido constatada en parte durante la

ejecución de este trabajo: muestras provenientes de un mismo stock, pero contactadas con diferentes arcillas (natural y activada) envejecidos durante 72 horas (110°C-lámina de cobre) acusaron valores de color, acidez y de-emulsibilidad muy similares. Esto no ocurrió con 48 horas de envejecimiento, donde se encontraron marcadas diferencias (cuadro N° 5).

Sobre los métodos propuestos para medir la estabilidad de los aceites, existe una amplia bibliografía. (13) (29) (30) (31)

La interpretación (34) de sus resultados se ve grandemente dificultada, ya que no siempre responden a los mismos fines y no están basados en la acción de los mismos factores.

"La posibilidad (34) de establecer comparación entre los resultados obtenidos por distintos métodos es muy restringida, pues solamente serán comparables cuando provengan de métodos en que intervienen factores de deterioro análogos, con diferencias en el grado de la acción ejercida, pero con conocimiento por experiencia previa del alcance del deterioro sufrido en cada caso".

Los test de laboratorio (13) generalmente no son una reproducción fiel de las condiciones prácticas de aplicación del aceite. De ahí que tengan el defecto común de que sus resultados no puedan correlacionarse con suficiente exactitud, con los obtenidos en servicio.

Las reacciones que tienen lugar durante el envejecimiento acelerado, no son idénticas a las que se verifican durante el uso en la práctica.

Deben considerárseles solamente como una indicación relativa y no absoluta de la estabilidad.

b) Método empleado: De acuerdo al criterio seguido en este trabajo, la elección del método de envejecimiento acelerado se ha hecho teniendo presente que debe reunir dos requisitos fundamentales: a) Contribuir eficientemente a la formación de un criterio satisfactorio sobre la diferente estabilidad de los aceites y b) Ser rápido y accesible.

En el método intervienen los siguientes factores:

Temperatura.....	110°C
Tiempo:.....	48 horas
Volumen de aceite:...	100 cm ³
Catalizador:.....	Cobre (lámina metálica)
Atmósfera:.....	Aire

c) Técnica: En un vaso de precipitación de 100 cm³ se colocan 100 cm³ de aceite, los que se calientan a 110°C. Se les sumerge una lámina de cobre pulida. Se colocan en la estufa (con plataforma

giratorio) previamente regulada a 110° C donde permanecen 48 horas.

Finalizado dicho período, se secan los vasos de la estufa y se quitan las láminas de cobre.

Una vez alcanzada la temperatura ambiente, se efectúa la medida del deterioro, mediante las siguientes determinaciones:

Color

Acidez

De-emulsibilidad

De acuerdo a los datos obtenidos, queda ubicada en la escala de referencia preestablecida, la arcilla problema.

Observaciones:

a) Los valores dados para temperatura, tiempo, etc. son los obtenidos mediante los ensayos que se describirán más adelante.

b) La superficie de la lámina metálica empleada como catalizador, se preparó de acuerdo a las especificaciones del método A.S.T.M. D-130-50 F, para ensayo de corrosión.

c) La estufa está provista de plataforma giratoria, para que la atmósfera (aire) con la cual están en contacto las muestras sea lo más uniforme posible.

Debe estar perfectamente limpia ya que solamente trazas de polvo o pequeñas impurezas, son suficientes para producir extensas reacciones secundarias que invalidan los resultados.

d) Puesto que el deterioro del aceite está directamente vinculado con el oxígeno, la extensión de la superficie de diferentes muestras en contacto con la atmósfera debe ser igual. Por lo tanto deben seleccionarse los vasos, para cumplir con este importante requisito. De lo contrario los resultados no serán comparables.

e) En los ensayos de envejecimiento en general, es prácticamente imposible obtener valores absolutos que sean totalmente concordantes dentro de límites muy estrechos. Este inconveniente se agrava en el caso de calificación de arcillas, especialmente activadas, donde las diferencias a verificar son pequeñas. Por consiguiente, para obtener datos verdaderamente representativos y comparables, deben extremarse todas las precauciones.

Medida del deterioro:

Mediante el análisis de numerosas muestras de aceites sometidos a ensayos de envejecimiento, se ha constatado que existe un definido paralelismo entre las variaciones de acidez, color y de-emulsibilidad. Este hecho ha decidido su adopción como medida del deterioro.

Por otra parte la acidez, el color y la de-emulsibili-

dad, por si solos, no deben aceptarse como un índice único y definitivo de la medida de la estabilidad, máxime cuando se trabaja con distintos aceites.

Se emplearon los siguientes métodos:

Acidez: A.S.T.M. D-663-44 T

De-emulsibilidad: F.S. 320-32

Color: H.P.A. (A.S.T.M. D-155-39 T) y True Color

Observaciones sobre la determinación del color:

Ante la necesidad de contar con un método suficientemente sensible como para determinar con precisión pequeñas diferencias de color y teniendo en cuenta que el clásico método de rutina H.P.A. no satisface estas condiciones, se consultó la bibliografía: Densidad óptica de color (O.D.C.)⁽³⁵⁾;

Farris y Mc. Ilvain desarrollaron un método para determinar con precisión una magnitud proporcional a la intensidad del color de los aceites, que llamaron "Densidad óptica de color" (Optical Density Color).

A grandes rasgos consiste en lo siguiente:

Un filtro neutro patrón (de acuerdo al color del aceite en examen) de densidad óptica conocida se coloca en una cubeta de un colorímetro Duboscq, especialmente preparada al efecto. En la otra cubeta, el aceite en examen (diluido o no según la intensidad del color), variándose la altura del buzo hasta alcanzar la igualdad de colores. Este valor se lleva a la fórmula:

$$O.D.C. = \frac{(O.D.)_p \left(\frac{m}{n}\right)^N \cdot 10^3}{R}$$

donde:

O.D.C.: Densidad óptica de color del aceite.

(O.D.)_p: Densidad óptica del filtro patrón.

$\left(\frac{m}{n}\right)$: Relación de dilución; m: volumen total de la solución benceno-aceite; n: volumen de aceite empleado para hacerla.

N: Número de diluciones en el rango de 1 en 10.

R: Espesor en mm. de la columna de aceite.

10^3 : Factor introducido por los autores a los efectos de hacer más amplia o clara la escala de densidad óptica.

Todo el aparato debe montarse especialmente al efecto.

Lamentablemente, pese a todas las gestiones realizadas, fué materialmente imposible conseguir los elementos necesarios (especialmente los filtros patrones) para llevar a la práctica este método

cuyas bondades han sido y son reconocidas por renombrados autores e investigadores.

No obstante y en vista de que había antecedentes respecto al empleo de este método introduciendo ciertas modificaciones⁽³⁶⁾ se trató, ante la imposibilidad de reproducir fielmente la técnica original, de establecer fehacientemente mediante la práctica, hasta que punto el método modificado podría ser de interés.

Sin entrar a discutir el acierto de las modificaciones introducidas, se deja expresa constancia que los datos experimentales obtenidos siguiendo la técnica modificada, caen fuera de toda lógica.

Al respecto es digno de mencionar que los trabajos originales donde aparece la modificación del método, no hay ningún dato experimental.

Tampoco pudo conseguirse un aparato Lovibond, con el cual tal vez el problema se hubiera superado desde el punto de vista práctico.

En vista de estos inconvenientes se trató de encontrar una solución en la forma más adecuada posible de acuerdo a los elementos con que se contaba par tal fin.

En concreto el problema es siguiente: en muchos casos, sobretodo tratándose de aceites envejecidos provenientes del contacto con arcillas activadas, las diferencias de color no pueden apreciarse con el aparato N.P.A.:

Ejemplo: Aceite A: Color N.P.A.= superior a 2.

Aceite B: Color N.P.A.= superior a 2.

Pero a simple vista se aprecia, sin ninguna duda, que un color es más intenso que otro.

La estricta diferenciación de ambos colores adquiere gran importancia ya que es un elemento de juicio valioso a los efectos de discriminar sobre la estabilidad de los aceites.

El procedimiento seguido (de ninguna manera puede llamarse "método") se elaboró de acuerdo a las necesidades para cumplir con los siguientes objetivos:

a) Obtener valores tales, que den una idea concreta acerca del mayor o menor color de las diferentes muestras de aceite comparativamente una con otras.

b) Establecer un punto de diferencia, para tener una idea clara acerca del color en sí, de los aceites. Para ello se toma como referencia la escala de colores N.P.A.

En la parte correspondiente a la aplicación de la isoterma de Freundlich, se hizo mención a la escala única de colores (True color)⁽¹³⁾ a la cual están referidas varias escalas en uso. La correspondencia entre las escalas N.P.A. y "True color" es la siguiente:

<u>N.P.A.</u>	<u>"True Color"</u>
$\frac{1}{2}$	0,195
$\frac{1}{4}$	0,256
$\frac{3}{4}$	0,341
1	0,431
$1\frac{1}{2}$	1,5
2	5,5
$2\frac{1}{2}$	10
3	14
$3\frac{1}{2}$	20
4	32
$4\frac{1}{2}$	42
5	56
6	102
7	168
8	285
A	270
D	540
E	2.700

Se preparó, empleando el aceite base 2.E.D.C. con distintos grados de envejecimiento, una serie de muestras cuyos colores coinciden con los de la escala N.P.A., desde el 1 hasta el 6.

Mediante el empleo de un colorímetro Duboscq, con igual iluminación que el N.P.A. (la "lámpara luz de día") se obtuvieron valores numéricos, según la escala "True Color" para aquellos casos en que el color no correspondía exactamente con un color N.P.A., según el siguiente detalle:

Ejemplo:

Acetate contactado con arcilla N° 1 y envejecido $2\frac{1}{2}$ h-
 110°C - Cu : 2cm^2 (Cuadro N° 7): Color N.P.A.: Sup.2.

a) En la cubeta izquierda se coloca el aceite de la escala preparada, correspondiente al color 2. N.P.A., situándose el buzo en la división 50. (en todos los casos el buzo se coloca en la división 50; es decir se compara contra un espesor constante de aceite).

En la cubeta derecha, el aceite en examen. Luego se igualan los colores:

Izquierda (2.N.P.A.)Derecha (sup. 2.N.P.A.)

División 50

División 36 (promedio de 10 lecturas)

Diferencia: 14 divisiones (Sup. a 2.N.P.A.)

b) Cubeta izquierda: aceite de la escala con color N.P.A.

2½. Buzo en división 50.

Izquierda (2½ N.P.A.)Derecha (inf. 2½ N.P.A.)

División 50

División 54 (promedio de 10 lecturas)

Diferencia: 4 divisiones (inferior a 2½ N.P.A.)

c) El aceite en examen sería, de acuerdo al procedimiento, "Superior a 2 N.P.A. en 14 divisiones" e "inferior a 2½ N.P.A., en 4 divisiones".

La diferencia total es: $14 + 4 = 18$ divisiones.

d) De acuerdo a la tabla descripta:

2 N.P.A. = 5,5 "True Color"

2½ N.P.A. = 10 "True Color"

Diferencia entre 2 y 2½ N.P.A. = 4,5 "True Color".

e) Dividiendo la diferencia en "True Color" (4,5) por la diferencia en divisiones del Duboscq (18) se obtiene unidades de "True Color" por división del Duboscq, para el ejemplo que nos ocupa (Para cada caso en particular se repite todo el procedimiento).

 $4,5 \div 18 = \text{aprox. } 0,2$ unidades "True Color" por división

f) Cálculo en "True Color".

2 N.P.A. _____ 5,5 "True Color"

El color del aceite es "sup. a 2 N.P.A. en 14 divisiones" por lo tanto $14 \times 0,2 = 2,8$ "True Color".

Finalmente tenemos:

Color superior a 2 N.P.A. = $5,5 + 2,8 = 8,3$ "True Color"

En todos los casos se optó por sumar la diferencia y no restarla.

No escapa, el hecho de que el procedimiento descrito es susceptible de críticas, si se lo somete a un severo análisis.

No obstante, se le adoptó teniendo en cuenta que en numerosos ensayos previos demostró ser útil a los fines propuestos: expresar mediante valores numéricos (para tener una idea clara acerca de la mayor o menor estabilidad) las diferencias de color existente entre varios aceites, comparativamente uno con otros.

Tales diferencias, es posible constatarlas a simple vista.-

Aquellos casos en que el color coincide con valores N.P.A. sirven como referencia concreta ya que los correspondientes "True Color" están dados en la escala y por lo tanto son correctos.

Estudio sobre el método para el envejecimiento acelerado de aceites

Objeto: Determinar las condiciones óptimas de envejecimiento, a los efectos de discriminar sobre la estabilidad de los aceites contactados con diferentes arcillas.

Acite: Aceite patrón (corte base 2 E.D.C.)

Los resultados obtenidos previamente con el han demostrado ser suficientemente válidos respecto a la reproducción en planta. Es decir, cumple con la condición primordial que debe satisfacer el aceite base: reflejar el comportamiento de las arcillas en escala industrial.

Arcillas: Patrones superior e inferior

Arcilla de referencia N° 1 (4%)

Arcilla de referencia N° 2 (6%)

ENSAYO DE ENVEJECIMIENTO: El descrito anteriormente. Se toman como punto de partida, por experiencia previa, los siguientes valores:

Temperatura: 110°C.

Tiempo..... 48 h.

Sup. de catalizador: lámina metálica 12 cm²

Estos valores serán confirmados o rectificadas de acuerdo a los resultados que se obtengan.

1°) Determinación del poder catalítico de diferentes metales en el Envejecimiento acelerado de aceites.

Objeto: Determinar cual es el catalizador mediante el cual se obtengan mayores diferencias en las características de los aceites envejecidos (Color-acidez De-emulsibilidad) previamente contactados con diferentes arcillas.

Catalizadores: Hierro, cobre - estaño - plomo, en forma de láminas - de 12 cm² de superficie.

Su elección se funda, de acuerdo a la bibliografía consultada en un hecho evidentemente práctico: Son los metales que más comúnmente se encuentran en contacto directo con los aceites durante su uso en motores en general. Se incluye el cobre por su conocido efecto catalítico.

Procedimiento: El aceite base E D.C. se contacta con 4% de arcilla N° 1 y 6% de arcilla N°2.

Los aceites contactados se someten al ensayo de envejecimiento acelerado: 110°C - 48 h - lámina metálica, determinándose luego, color - ácidos y de emulsibilidad.-

Datos experimentales: Cuadro N° 4.-

Conclusiones:

a) En las condiciones de ensayo se observa una neta diferencia entre el efecto catalítico del cobre por un lado y el hierro, estaño y plomo por otro.

b) Mediante el empleo de hierro, plomo y estaño no pueden establecerse diferencias respecto a la estabilidad de los aceites.

c) Esto último es posible empleando cobre, como catalizador, puesto que hay evidente diferencia entre los aceites envejecidos, previamente contactados con las arcillas de referencia N° 1 y N° 2. Por lo tanto se adopta el cobre como catalizador, para el ensayo de envejecimiento acelerado.

2a) Determinación de la superficie de catalizador y tiempo óptimo para el envejecimiento acelerado de aceites.

Objeto: Determinar cual es la superficie de catalizador y tiempo de envejecimiento más adecuados para obtener en los aceites envejecidos valores de color, ácidos y de emulsibilidad tales, que permitan establecer diferencias respecto a la estabilidad de los aceites.

Ensayos previos de orientación:

Muestras de aceite base 2 E.D.C. contactado con 4% de arcilla N° 1 y 6% de arcilla N° 2, se someten al ensayo de envejecimiento en las condiciones descriptas para cada caso.

Primer ensayo: Tiempo óptimo de envejecimiento: La superficie de catalizador (cobre) se mantiene constante, variándose el tiempo de envejecimiento: 24 h - 48 h - 60 h - 72 h.

Datos experimentales: Cuadro N° 5.-

Conclusiones:

a) Con tiempos de envejecimiento mayores de 48 h. los valores tienden a igualarse. Es decir se produce una degradación demasiado avanzada en los aceites, lo cual, de acuerdo a la teoría del envejecimiento, hace que los valores de color, ácidos y de emulsibilidad tiendan hacia un límite común.-

b) Las mayores diferencias se observan en los aceites envejecidos 48 h.

c) De acuerdo con esta experiencia, para el ensayo definitivo se tomarán tiempos de envejecimiento inferiores a 48 h, incluyendo éste último.

Segundo ensayo: Superficie óptima de catalizador: El tiempo de envejecimiento se mantiene constante (48 h) variándose la medida de la superficie de catalizador: $2 \text{ cm}^2 - 12 \text{ cm}^2 - 36 \text{ cm}^2 - 60 \text{ cm}^2$

Datos experimentales: Cuadro N° 6

Conclusiones:

a) Los valores correspondientes a las muestras envejecidas con 36 cm^2 y 60 cm^2 de superficie de catalizador son muy similares. Puede decirse entonces que el efecto catalítico del cobre tiene, en este caso particular, un cierto límite, traspuesto el cual, un gran aumento en la superficie no trae aparejado un efecto proporcional en el grado de degradación que sufre el aceite. Por otra parte, se confirma una vez más lo expuesto en la conclusión a) del ensayo anterior.

b) Las muestras envejecidas con 2 cm^2 de superficie tienen menor o igual acidez que los aceites originales (sin envejecer). Esto se explica, teniendo en cuenta que, en muchos casos, los primeros productos de oxidación formados ⁽¹³⁾ sufren transformaciones por polimerización, condensación, etc. dando sustancias coloreadas, gomosas, jabonosas, etc., lo cual hace que disminuya la acidez no obstante que el aceite haya sufrido un cierto grado de deterioro.

c) Para el ensayo definitivo se tomaron valores de superficie de catalizador de 12 cm^2 y menores, manteniendo 36 cm^2 como referencia.

Ensayo definitivo:

De acuerdo a las datos experimentales aportados por los ensayos previos de orientación, se tomaron los siguientes valores:

Tiempos de envejecimiento: 18 h - 24 h - 48 h.

Superficie de catalizador: $2 \text{ cm}^2 - 6 \text{ cm}^2 - 12 \text{ cm}^2 - 36 \text{ cm}^2$.

Queda eliminado el valor 60 cm^2 por las razones ya expuestas, introduciéndose un valor intermedio, 6 cm^2 , con miras a obtener mayores diferencias especialmente en color y de-emulsibilidad.

Datos experimentales:

1°) Color N.P.A. y "True Color": Cuadro N° 7

(Los valores de "true Color" figuran al lado de los N.P.A.).

Conclusiones:

Las mayores diferencias se observan en las muestras envejecidas 48 h con 2 cm^2 y 12 cm^2 .

2°) Acidez: (g. SO_4H_2 %): Cuadro N° 8.

Conclusiones:

a) Las muestras envejecidas con 2 cm² de superficie tienen menos acidez que el aceite original sin envejecer. Ver conclusión b) del 2° ensayo previo orientación.-

b) Las mayores diferencias se encuentran en las muestras envejecidas 48 h con 12 cm² y 36 cm² de superficie de catalizador.

3°) De-emulsibilidad: Cuadro N° 9

Se omiten los valores correspondientes a 16 h, ya que el aceite no se emulsiona lo suficiente como para efectuar la lectura con la exactitud requerida.

En los demás casos (24 h y 48 h) la lectura se efectuó dentro de un amplio margen de seguridad.

Conclusiones:

Valores óptimos:

Tiempo: 24 h.

Sup. de catalizador: 6 cm².

En definitiva, de acuerdo a los datos experimentales aportados por los ensayos descritos, pueden tomarse los siguientes valores óptimos para el envejecimiento acelerado de aceites:

a) 24 h - 110°C - Cobre (6 cm²)

b) 48 h - 110°C - Cobre (12 cm²)

Aplicación práctica del método propuesto.**Ensayo para calificar cuatro arcillas:****Arcillas empleadas:**

Arcillas patrones:

N° 1 (Activada - Importada)

N° 2 (Natural - Nacional)

Arcillas a calificar:

A (Nacional - Activada)

B (Nacional - Activada)

C (Nacional - Activada)

D (Nacional - Natural)

Aceite:

Corte base 2.E.D.C.

Procedimiento:

a) Porciones separadas y en cantidad suficiente del aceite patrón 2.E.D.C. se refinan por contacto con cada una de las arcillas (N° 1, N° 2, A, B, C, y D) de acuerdo a técnica descrita anterior-

mente, la cantidad de arcilla a emplear debe ser la mínima necesaria para obtener para obtener igual color en los aceites contactados con las diferentes arcillas (El color a obtener será aquel que se considere más conveniente para cada caso en particular).

En el presente caso (empleando como aceite patrón el corte Z.E.D.C.) la igualdad de colores se logró utilizando las arcillas activadas al 4% y las naturales al 6%.

b) A cada una de las muestras se les practica las siguientes determinaciones:

Color

Acidos

De-emulsibilidad

(Cuadros N° 10 y 11: "originales sin envejecer")

c) Seguidamente se las somete al ensayo de envejecimiento acelerado, según la técnica descripta.

Notas: Con el fin de ofrecer una doble comprobación práctica acerca de la validez del fundamento del método propuesto, se hacen dos ensayos de envejecimiento acelerado (ambos sobre la misma muestra contactada) para constatar fehacientemente la diferente estabilidad que confieren distintas arcillas a los aceites con ellas contactados.

I) 24 h - 110°C - Cobre (lámina de 6 cm²)

II) 48 h - 110°C - Cobre (lámina de 12 cm²)

d) Finalizado el ensayo de envejecimiento, a cada una de las muestras se les practica nuevamente:

Color

Acidos

De-emulsibilidad

e) De acuerdo a los datos obtenidos, se califican las arcillas comparativamente, respecto a las arcillas tomadas como referencia.

Datos experimentales:

I) 24 h - 110°C - Cobre (6 cm²): Cuadro N° 10

II) 48 h - 110°C - Cobre (12 cm²): Cuadro N° 11

Interpretación:

Arcilla B: excelente (supera al patrón N° 1)

Arcilla A: muy buena (valores muy cercanos al patrón N° 1)

Arcilla D: buena (arcilla natural - valores intermedios)

Arcilla C: mala (arcilla activada ó valores cercanos al patrón N° 2).

Del examen del método propuesto, el que ha permitido calificar las cuatro arcillas en orden decreciente de calidad, surge un hecho sumamente ilustrativo:

De acuerdo a la técnica seguida (primera etapa: "Obtención del aceite contactado") es necesario obtener igual color en los aceites obtenidos por contacto con las arcillas patrones y las arcillas problema. Esto equivale a calificar las arcillas mediante el clásico método fundado solamente en la medida del poder decolorante (Isoterma de Freundlich). Es decir, si las arcillas A - (muy buena) B (exiente) y C (mala) hubieran sido calificadas de acuerdo a su poder decolorante solamente, resultarían con igual eficiencia ya que empleando las tres arcillas al 4% se obtuvo igual color en el aceite contactado que el obtenido con el patrón de referencia superior, también al 4%.-

DETERMINACIONES COMPLEMENTARIAS.

De acuerdo al orden de ideas bajo las cuales ha sido desarrollado este trabajo, se ha determinado en primer lugar, como condición decisiva, la capacidad de las arcillas en examen para conferir al aceite una adecuada estabilidad.

Cumplido este requisito básico, se efectuaron determinaciones complementarias, tales como Granulometría y Pérdida por calentamiento, contribuyendo así a formar un criterio integral sobre la calidad o la conveniencia particular de emplear tal o cual arcilla.

A su vez, se determinó la Capacidad de Intercambio Iónico y el Área Superficial, a los efectos de estudiar la posibilidad de correlacionarlas con la eficiencia de las arcillas determinada según el método propuesto.

Granulometría

Como se dijo anteriormente, el grado de molienda de las arcillas para contacto, está restringido dentro de los límites compatibles con una buena filtrabilidad.

Un alto grado de molienda mejora el comportamiento de la arcilla, sobre todo en cuanto a velocidad de decoloración; pero a su vez puede disminuir marcadamente la velocidad de filtración. Si bien este inconveniente es susceptible de subsanarse con el agregado de ayuda-filtro: debe tenerse en cuenta que este proceder influye sobre la economía de la operación, puesto que aumenta las cantidades de aceite retenidas por la torta. Estas consideraciones están supeditadas, en mayor o menor grado, al equipo con que se cuente para efectuar la operación.

La granulometría por sí sola, no permite juzgar sobre la calidad de una arcilla, pero es un dato complementario que ayuda a formar criterio sobre ella.

a) Técnica:

Método A.S.T.M. C-92-46

Se emplearon tamices A.S.T.M. N°: 200 - 230 - 270 - 325.

b) Datos experimentales:

Cuadro N° 12

c) Conclusiones acerca de la forma de efectuar el ensayo de tamizado:

1°) Como consecuencia del poder adsorbente de las arcillas

sobre todo las activadas, no es posible efectuar el ensayo con la arcilla previamente secada, puesto que, como es previsible, se hidrata rápidamente al estar en contacto con la atmósfera, obteniéndose resultados totalmente inaceptables.

Ejemplo: ensayo practicado con la arcilla de referencia N° 1 previamente secada en estufa (3 horas - 110°C) en cristalizador con tapa, enfriándola luego en desecador.

Peso de la arcilla seca, antes de tamizar.....50 g.

Peso total de la arcilla, después de tamizar.....54,2 g.

Luego de tamizada se la colocó nuevamente en la estufa (3 horas - 110°C):

Peso de la arcilla después de tamizar y secar en la estufa..49,4 g .

En vista de estos resultados, se adoptó el siguiente criterio; practicar los ensayos de tamizado sobre las muestras en equilibrio en cuanto al contenido de agua, con el aire ambiente.

Para ello se procedió de la siguiente manera: La arcilla a tamizar, se secó en una estufa (3 h - 110°C). Luego, convenientemente extendida en capa fina sobre papel satinado, se dejó 4 horas en contacto con la atmósfera. (Lógicamente, debe elegirse un lugar razonablemente adecuado, donde no hayan corrientes de aire, escapes de vapor, etc.) Sobre las muestras así preparadas, se practicó el ensayo de tamizado.

2°) Debido al alto grado de molienda (aproximadamente el 65% pasa el tamis N° 325) algunas arcillas taponan o "enpastan" en diferente grado los tamices, impidiendo el libre pasaje de las partículas de acuerdo a su tamaño a través de las mallas. En estas condiciones, naturalmente, se obtienen resultados completamente erróneos.

Para salvar este inconveniente, se empleó un pincel de pelo fino, al sólo efecto de limpiar cuidadosamente el tamis por la parte inferior, cada vez que se taponaba. El taponamiento se nota porque la malla del tamis aparece cubierta por una película muy fina, dando el aspecto de una superficie continua, mas o menos lisa.

Ya que este inconveniente se produce sólo en algunas arcillas y diferente grado, se dan algunas referencias acerca de lo observado sobre el particular:

Arcilla N° 1 no taponan los tamices (muy poco el N° 325)

Arcilla A no taponan los tamices.

Arcilla B no taponan los tamices.

Arcilla C taponan los tamices. (marcadamente el N° 325)

Arcilla D : absorbe marcadamente todos los taninos.

Arcilla N° 2 : absorbe marcadamente todos los taninos.

Pérdida por calentamientos

Los valores límites para el contenido de agua de una arcilla para contacto de aceites lubricantes, deben fijarse de acuerdo a consideraciones técnicas y económicas.

Bajo el aspecto técnico y con referencia exclusiva al poder adsorbente, como se dijo en el capítulo correspondiente a la operación de Contacto-Filtración, prácticamente no hay límites para el máximo de humedad. No ocurre lo mismo para el mínimo de humedad: éste no puede disminuirse por debajo del 5%, sin perjudicar la eficiencia de la arcilla, especialmente respecto a su poder decolorante.

Es digno de mencionar que, para la decoloración de aceites vegetales, el exceso de humedad es sumamente perjudicial, ya que puede producir una reversión de la acción decolorante y ocasionar serias dificultades mecánicas por la formación de espuma.

Desde el punto de vista económico, los límites a fijar - para el máximo de humedad serán tales que contemplen por mutuo acuerdo la conveniencia del comprador y vendedor.

Si bien las arcillas pueden elaborarse con cualquier porcentaje de humedad preestablecido, resulta muy problemático mantener un valor fijo, ya que debido a la forma de envasallas (bolsas de papel) adsorben rápidamente la humedad ambiente. Esto se puede subsanar envasándola en tambores metálicos herméticamente cerrados; pero debe tenerse muy en cuenta que, en nuestro país, este proceder encarecería notablemente el producto.

a) Técnica: Pesar 10 g de arcilla con precisión del centígramo en cristallizador de vidrio, con tapa, previamente tarado. Calentar en estufa durante tres horas a $110^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$. Dejar enfriar en desecador y pesar con igual precisión. Repetir el calentamiento hasta constancia de peso (0,02 g).

b) Datos experimentales:

Arcilla N° 1.....	16,4 %
Arcilla A.....	13,0 %
Arcilla B.....	13,3 %
Arcilla C.....	13,9 %
Arcilla D.....	12,9 %
Arcilla N° 2.....	10,2 %



Aunque la arcilla puede adsorber o absorber, además de la humedad, diferentes sustancias susceptibles de eliminarse por calentamiento a 110°C , se interpretan los valores obtenidos, como contenido de humedad, a la temperatura que se realizó el ensayo (110°C).

Capacidad de Intercambio iónico.

a) Objetos:

1º) Establecer prácticamente si existe o no alguna relación entre la Capacidad de Intercambio Iónico y la eficiencia decolorante y estabilizante de las arcillas, constatada mediante el método propuesto.

2º) Estudiar la influencia de la granulometría sobre la Capacidad de Intercambio Iónico, con miras a obtener alguna relación entre estos valores y la eficiencia de las arcillas.

A tal efecto se determinó la Capacidad de Intercambio Iónico sobre dos series de muestras: serie A, muestras de las arcillas N° 1, A, B, C, D y N° 2, en su estado original. Serie B, muestras de las arcillas A, B, C, D, y N° 2, con igual granulometría que la N° 1. Es decir, tomando como referencia el retenido de la arcilla N° 1 por 1 los tamices N° 200 - 230 - 270 - 325 y fondo, se recompusieron las demás arcillas en base a estos valores.

b) Definición:⁽³⁸⁾

"El intercambio iónico es la propiedad que manifiestan las arcillas y otros sistemas de alta dispersión, de separar de las soluciones ciertos iones por un fenómeno de cambio con iones que existen en las arcillas; éstos no son elementos de la estructura de las arcillas sino que existen para satisfacer la electroneutralidad de las estructuras".

"El fenómeno tiene por asiento la superficie externa e interna de las arcillas; esta última, especialmente en las arcillas montmorilloníticas, es de difícil acceso a los iones en solución".

"Es costumbre designar a la capacidad de intercambio iónico de los suelos, con la expresión Valor T. Se entiende por valor T la cantidad total de iones, expresada en miliequivalentes que pueden ser reemplazados de 100g de una sustancia dada, bajo determinadas condiciones".

c) Técnicas:

Las medidas de "Valor T" fueron efectuadas mediante la técnica de Schollenberger, con algunas modificaciones, según el si-

guiente detalle: 10g de la muestra (arcilla) se tratan con 100 ml de acetato de amonio N a pH 8. Se deja en contacto durante una hora, agitando. Se filtra por embudo Buchner, ayudando con vacío, efectuándose seis lavados con porciones de la misma solución de acetato de amonio. Luego se lava con porciones de alcohol neutro, hasta eliminar el exceso de sales de amonio que impregnan la muestra. El papel filtro con la arcilla se coloca en el frasco original; se tratan con 60 ml de cloruro de sodio N dejándose en contacto durante tres horas (*). Se filtra por buchman y se lava con seis porciones de cloruro de sodio N, y luego con agua, hasta reacción negativa de NH_4^+ en el líquido que filtra - (Nessler). Se transfiere el líquido filtrado a un matraz de Kjeldahl y se arma un aparato de destilación común. Se agrega solución concentrada de hidróxido de sodio (30%), desde el tubo de bromo en exceso a la necesaria para neutralizar y se destila. El destilado se recoge sobre solución valorada de ácido sulfúrico 0,1 N. La destilación se da por terminada cuando los vapores que entran al refrigerante no acusan alcalinidad (ensayo con papel de tornasol).

El exceso de ácido se titula con hidróxido de sodio 0,1 N usando heliantina como indicador.

La diferencia entre el total de ácido sulfúrico 0,1 N empleado y el neutralizado con hidróxido de sodio, da directamente el "Valor T" de la muestra en miliequivalentes por ciento (m.e.%).

(*) El tratamiento con cloruro de sodio se hizo porque si se colocaba directamente la arcilla en el Kjeldahl se producían inevitablemente, durante la ebullición, sobresaltos tan violentos que llegaban a dañar el aparato.

d) Datos experimentales: Cuadro N° 13

e) Conclusiones: Con referencia particular a las arcillas en estudio y de acuerdo a los métodos empleados, puede decirse que:

1°) No hay relación alguna entre el Valor T y la eficiencia decolorante y estabilizante: las arcillas A y C, calificadas como "muy buena" y "mala" respectivamente acusan un Valor T prácticamente igual, 82,4 m.e. % y 82,6 m.e. %.- La arcilla N° 1 (patrón de referencia superior) da como Valor T 69,8 m.e. %; mientras que la arcilla D, calificada como "buena" da un Valor T de 83,6 m.e. %.-

Influencia de la granulometría sobre el "Valor T".

a) Datos experimentales: Cuadro N° 14.

b) Conclusiones:

La diferente granulometría, si bien influye en cierto grado sobre el "Valor T", lo hace en forma contradictoria ya que de acuerdo a los datos obtenidos, puede observarse que;

Arcillas N° 2 y C: Si se compara el grado de división de las muestras "originales" y "recompuestas" (igual al patrón N° 1) se observa que el de estas últimas, es menor. Es decir, las muestras "recompuestas" son más gruesas que las "originales" (ver gráfico granulométrico).

El "Valor T", en este caso, disminuyó al disminuir el grado de división de las arcillas.

Arcillas A y B: Se observan resultados inversos a los anteriores; el "Valor T" disminuyó al aumentar el grado de división (muestras recompuestas).

Arcilla D: Pese a existir marcada diferencia entre la granulometría de la muestra "original" y "recompuesta", el "Valor T" - correspondiente a ambas, es prácticamente igual.

Respecto a los valores obtenidos y a las conclusiones extraídas de ellos, es menester puntualizar que deben tenerse muy en cuenta los métodos empleados, para asignarles el verdadero alcance - que tienen.

Así, la determinación de la influencia de la granulometría sobre el "Valor T", sin duda debe ser objeto de un estudio más profundo. Pese a tener conciencia de ello, no se ha hecho durante el presente trabajo, por una razón fundamental: La demostración previa de que no hay concordancia entre la eficiencia decolorante y estabilizante y el "Valor T" de las arcillas en su estado original, es decir tal cual se las emplea en las plantas industriales para contacto. Este hecho, adquiere particular significación ya que demuestra, una vez más, que no puede tomarse una propiedad arbitraria de la arcilla y expresarla en función de su poder adsorbente para con los muy distintos aceites minerales.

Es este, el real valor que tienen los datos obtenidos.

Como queda expresado, y aparte de los fines propuestos en este trabajo, es tópico que nos ocupa debe ser objeto de un con-

ciensudo estudio. Creyéndolo un deber ineludible, se tratará de fundamentar tal aseveración, dando al mismo tiempo, en líneas muy generales, algunos puntos de partida para lo que podría ser un trabajo posterior.

La determinación del "Valor T", posiblemente aportaría datos mas reales, si se someten a las diferentes arcillas a un tratamiento previo para llevarlas a un punto de partida común, en el sentido de que el coeficiente de cambio sea siempre el mismo, para todas. Una manera de lograr esto sería, por ejemplo, tratarlas con una solución alcalina.

En cuanto a la influencia de la granulometría sólo pueden obtenerse datos significativos mediante el estudio de las diferentes fracciones separadas en tamizado, para constatar si son fracciones correspondientes a la parte verdaderamente activa de la arcilla o no. Es decir, determinar hasta que punto influyen los agregados que siempre lleva la arcilla. Para ello podría hacerse el tamizado por vía húmeda. También aportaría datos ilustrativos, el someter las fracciones separadas a una rigurosa molienda y tratamiento posterior.

En posesión de los datos que aportaría un trabajo como el esbozado, no sería extraño que los valores obtenidos, calificados como contradictorios se transformen en valores perfectamente lógicos y razonables.

Area Superficiala) Objeto

1°) Establecer experimentalmente, que relación existe entre el área superficial y la eficiencia de las arcillas determinada según el método propuesto.

2°) Con la misma finalidad, estudiar la influencia de la granulometría sobre el área superficial.

El estudio se hizo sobre las mismas muestras empleadas para la determinación del "valor T"; es decir dos series de muestras: una con granulometría original, y otra con granulometría "recompuesta" igual a la de la arcilla patrón N° 1.

b) Método empleado:

Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T.) (39)(40)(41)(42)(43)(44)

Relación entre el área superficial y la eficiencia según el método propuesto.

a) Datos experimentales: Cuadro N° 15.

b) Conclusiones:

De acuerdo a la técnica seguida y con referencia particular a las arcillas en estudio, puede decirse que:

1°) Existe una cierta relación, entre los valores de área superficial y la eficiencia de las arcillas. No obstante, algunos valores, - considerados objetivamente, se invierten. Ejemplo: la Arcilla A, calificada como "excelente" ya que supera en eficiencia al patrón N° 1, tiene un área superficial de $328 \text{ m}^2/\text{g}$, mientras que el patrón N° 1 acusa un valor de $368 \text{ m}^2/\text{g}$.

Estos hechos, se explican perfectamente teniendo en cuenta - que en la actualidad, se considera que una buena arcilla adsorbente no sólo debe poseer una gran área de superficie, sino que también desempeña un papel muy importante la estructura de la superficie, como así también el tamaño, forma y distribución de los poros.

Influencia de la granulometría sobre el área superficial.

a) Datos experimentales: Cuadro N° 16

b) Conclusiones:

La diferente granulometría, si bien influye sobre el área superficial, lo hace en forma irregular.

De acuerdo a los valores obtenidos, puede observarse que:

Arcillas N° 2 y C : las correspondientes muestras "recompuestas", son mas gruesas que las muestras originales (ver gráfico granulométrico). No obstante esta variación de la granulometría, los valores del área superficial, de cada una de las arcillas, son prácticamente iguales.

Arcillas A y B : Las correspondientes muestras "recompuestas", son mas finas que las muestras originales. El área superficial disminuye marcadamente al aumentar el grado de subdivisión.

Arcilla D : se observan resultados inversos a los anteriores; el área superficial aumenta al aumentar el grado de subdivisión.

Caben también para el presente caso, las consideraciones expuestas anteriormente respecto a la "Influencia de la granulometría sobre el Valor F", en cuanto a la necesidad de profundizar debidamente el estudio, para dilucidar el porque de la no concordancia entre granulometría y área superficial.

Este estudio no se ha realizado, por considerarlo al margen de los fines específicos perseguidos en el presente trabajo.

CONCLUSIONES

a) Se ha demostrado experimentalmente que las arcillas, además de la propiedad de decolorar, disminuir la acidez y mejorar la de-emulsibilidad, poseen cierta capacidad para conferir, por medio del contacto, una mayor o menor estabilidad en dichas características.

b) Bajo este orden de ideas, se han estudiado diversos aspectos de la técnica de los ensayos para calificación de arcillas. En base al estudio mencionado, se ha desarrollado un método para calificar arcillas adsorbentes respecto a la refinación de aceites lubricantes, fundado no solo en la medida del poder decolorante sino también en la capacidad para dar estabilidad a los aceites obtenidos por contacto.

c) Se han determinado la Capacidad de Intercambio Iónico y el Area Superficial, con el objeto de establecer que relación existe entre ellas y la eficiencia de las arcillas, establecida según el método propuesto.

Este estudio ha corroborado una vez mas, un concepto básico respecto a los métodos para calificar arcillas: no puede tomarse una propiedad arbitraria de éstas y expresarla como función de su eficiencia decolorante y estabilizante.



BIBLIOGRAFIA

- (1) Kantell L. C. "Adsorption" 2^a Ed.-New York -1951.
- (2) King Alexander -"Science of Petroleum"-Oxford University Press -1938
Vol. III - p.1671
- (3) Stagner B.A. - "Science of Petroleum" -Oxford University Press -1938
Vol III - p.1699.
- (4) Gruse W.A.-Stevens D.R. "The Chemical Technology of Petroleum". 2^aEd.
New York and London-1942- p.319.
- (5) Taylor.-J.Am.Chem.Soc.-53-578-(1931)
- (6) Allan y Durraje - J.Phys.Chem.-35-1692-(1931).
- (7) Curwitsch. "Scientific Principles of Petroleum Technology"
English Ed.-London-1926.
- (8) Reader. Refiner -7 (9)-61 -1928.
- (9) Fogle y Olin. Ind.Eng.Chem. 25-1.069-1933.
- (10) Haseman. J.Phys.Chem. 33-1514-1929.
- (11) Lederer y Zublin. Nat.Pet.News. 24-(35)-27-1932.
- (12) Nutting P.G. Oil Gas J. 32-(26)-17-1933.
- (13) Kalichovsky V.A.-Stagner B.A. "Chemical Refining of Petroleum". Rev.Ed.
New York-1942 -p.244.
- (14) Ruhstaller R.E. Revista del Inst.Nac.de Investigaciones de las Ciencias
Naturales y Museo Argentino de Ciencias Naturales "B.
Rivadavia".-Ciencias Geológicas-Tom III-N^o25-301-1954.
- (15) Tschapek H.T.-Ruhstaller R.E. -Idem.Tomo III-N^o26 -363-1955.
- (16) Nutting P.G. Oil Gas J. 27 (6)-138-1928.
- (17) Nutting P.G. Refiner 12(3)-1933.
- (18) Nutting P.G. Oil Gas J. 31(36)-1933.
- (19) Lederer E.R.-Zublin E.W. "Science of Petroleum" Oxford University Press
1938-Vol.III -p.1679.-
- (20) Funsten Ref.Nat.Coch.Nfr. 16-N^o26 -837-1937.
- (21) Nelson W.L. "Petroleum Refinery Engineering" 2^a Ed. -1941.
- (22) Funsten. Oil Gas J. 36-843 -57 -1937-.
- (23) Kalichovsky y Ramsay. Ind.Eng. Chem. 25-941-1933.
- (24) Hill J.B.-Nichols L.W.-Crowles H.C. Ind. Eng.Chem. 17-818-1925.
- (25) Barb.C.F. Oil Gas J. 27-N^o42-116-1929.
- (26) Rogers T.H.-Grim F.V.-Larmond R.E. Ind.Eng.Chem. Vol.18-164-1926.

- (27) Story D.W.-Kalichevsky V.A. Ind.Eng. Chem.(Anal.Ed.) 5-214-1933.
- (28) Zucherino Dardo B. "Método para la calificación de arcillas adsorbentes
(sin publicar)
- (29) Frenske H.R.-Stevenson C.E.-Lawson H.D.-Cannon M.R. y Koch E.F.-Her-
bolzheimer G. Ind.Eng.Chem.(Ind.Ed.) 33-516-1941.
- (30) Frenske H.R.-Stevenson C.E.-Lawson H.D.-Cannon M.R. y Koch E.F.
Ind. Eng. Chem.(Anal.Ed.) 13-51-1941.
- (31) Rogers T.H.-Miller C.E. Ind.Eng.Chem.(Ind.Ed.) 19-308-1927.
- (32) Larsen y Amfield. Ind. Eng. Chem.(Ind.Ed.) 35-425-580.
- (33) Fuchs y Diamond. Ind.Eng. Chem.(Ind.Ed.) 34-42 8-927.
- (34) Zucherino Dardo B. "Introducción al estudio experimental de los ensa-
yos de envejecimiento acelerado de aceites lubricantes"
(sin publicar) Congreso Sudamericano del Petróleo-Lima 1944
- (35) Ferris S.W.-McIlvain J.H. Ind.Eng.Chem. (Anal.Ed.) Vol.6-421-1934.
- (36) Ghiglione. Boletín de Informaciones Petroleras.Nº161 -99-1938.
- (37) Vigo V. Revista de la Facultad de Ciencias Químicas.Vol.13-151-1938.
- (38) Emanuele R. y Rozados E. Publicación del L.E.M.I.P. (M.O.P.-Es.As.)
Serie II -Nº57-1954.
- (39) Brunauer S.-Emmett P.H.-Teller E. J.Am.Chem.Soc. 60-309-1938.
- (40) Brunauer S.- Emmett P.H. J.Am.Chem.Soc. 59-2682-1937.
- (41) Emmett P.H. J.Am. Chem.Soc. 68-1784-1946.
- (42) Emmett P.H. - Brunauer S. J.Am. Chem. Soc. 56-35-1934.
- (43) Harkins W.D.-Jura G. J.Am. Chem. Soc. 66-1366-1944.
- (44) Jura G. - Harkins W.D. J.Am. Chem. Soc. 66-1356-1944.

cuadro N^o : 1

ESTABILIDAD DE LOS ACEITES OBTENIDOS POR
CONTACTO CON DIFERENTES ARCILLAS.-

Aceite base contactado con	Color N.P.A.		Acidez ($\frac{g}{SO_4 H_2\%}$)		De emulsibilidad cm ³ /h - 54.4°C	
	(1) original	(2) Envejec.	Original	Enjecec.	Original	Envejec.
4% arcilla activada N ^o 1	1	4	0.002	0.004	1.620	50
4% arcilla activada N ^o 2	1	sup.4	0.002	0.004	1.620	42
6% arcilla natural A	sup.1	5	0.002	0.006	1.620	32
6% arcilla natural B	1	sup.5	0.002	0.007	1.620	21

(1) Resultados de los análisis practicados sobre los aceites después de contactados.-

(2) Resultados de los análisis practicados sobre los mismos aceites después de sometidos al ensayo de envejecimiento acelerado (48 h.- 110°C- lámina de cobre).-

cuadro N^o. A

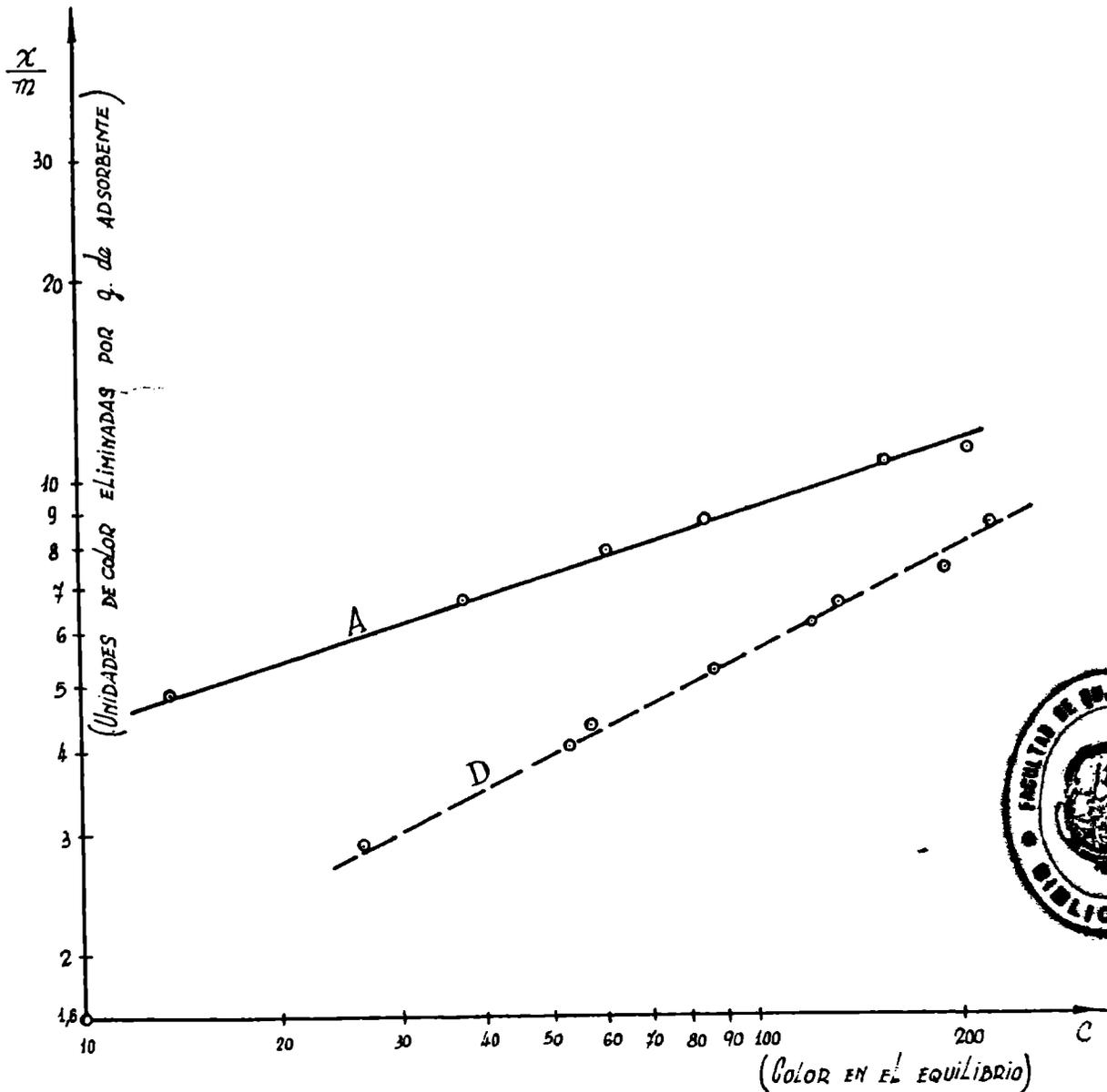
Tabla 1.- DECOLORACION DE SOLUCIONES DE UN STOCK PARA CILINDROS CON ARCILLA.[†]

a) ADSORBENTE A CON SOLUCION DE COLOR 260.-

Gramos de adsorbente por 100 g. de solución (m)	Color en el equilibrio (C)	$\frac{x}{m}$
5.0	204.	11.2
10.0	154.	10.6
20.0	84.	8.8
25.0	60.	8.0
33.3	37.	6.7
50.0	13.6	4.93

b) ADSORBENTE D CON SOLUCION DE COLOR 263.-

Gramos de adsorbente por 100 g. de solución (m)	Color en el equilibrio (C)	$\frac{x}{m}$
5.0	219.	8.7
10.0	189.	7.4
20.0	131.	6.6
22.8	120.	6.26
33.3	86.5	5.3
40.8	56.5	4.4
50.0	53.3	4.19
80.0	26.2	2.96



ESQUEMA DEL APARATO EMPLEADO PARA CONTACTAR
ACEITE.-

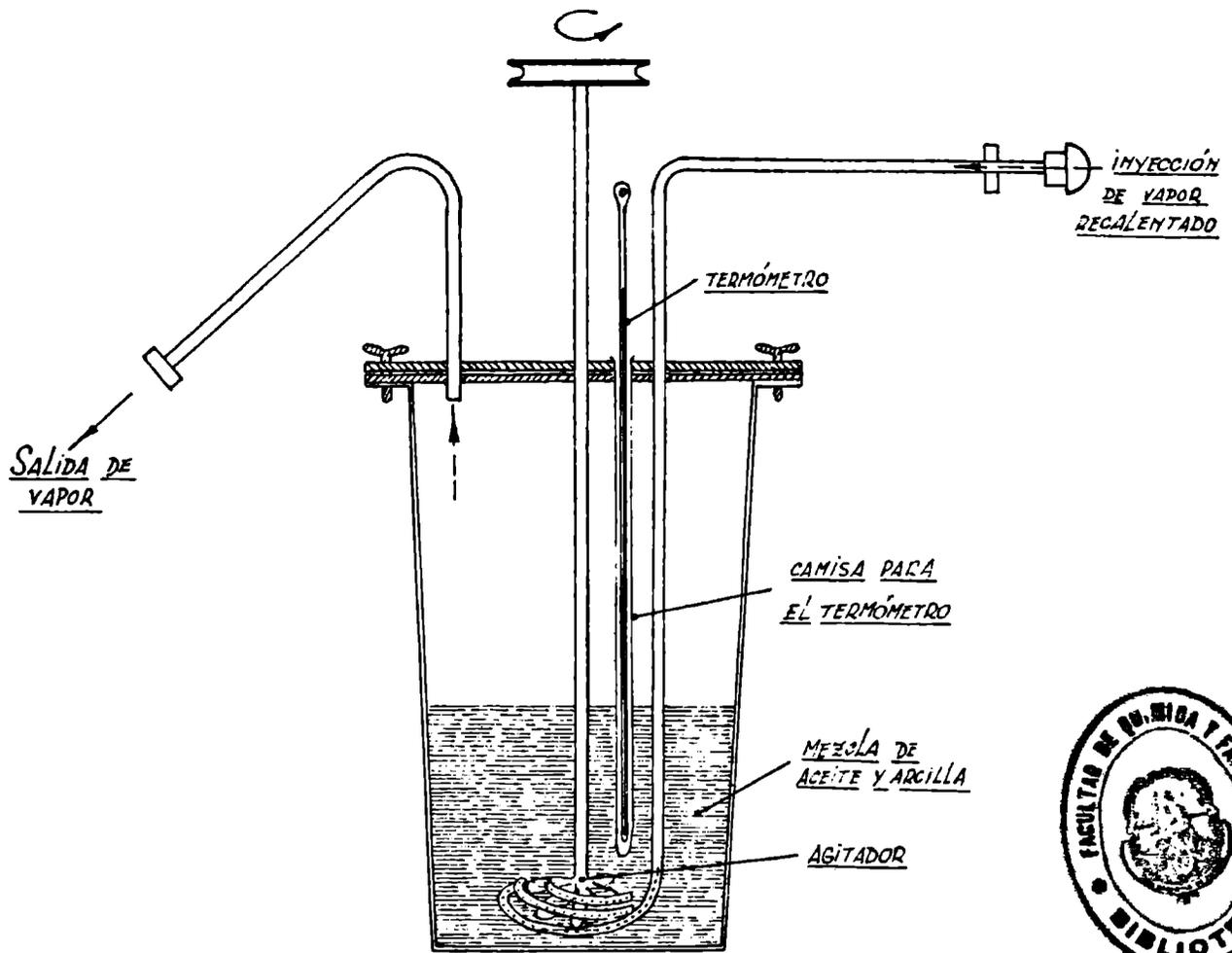


Fig. N°: 1

ESCALA 1:25

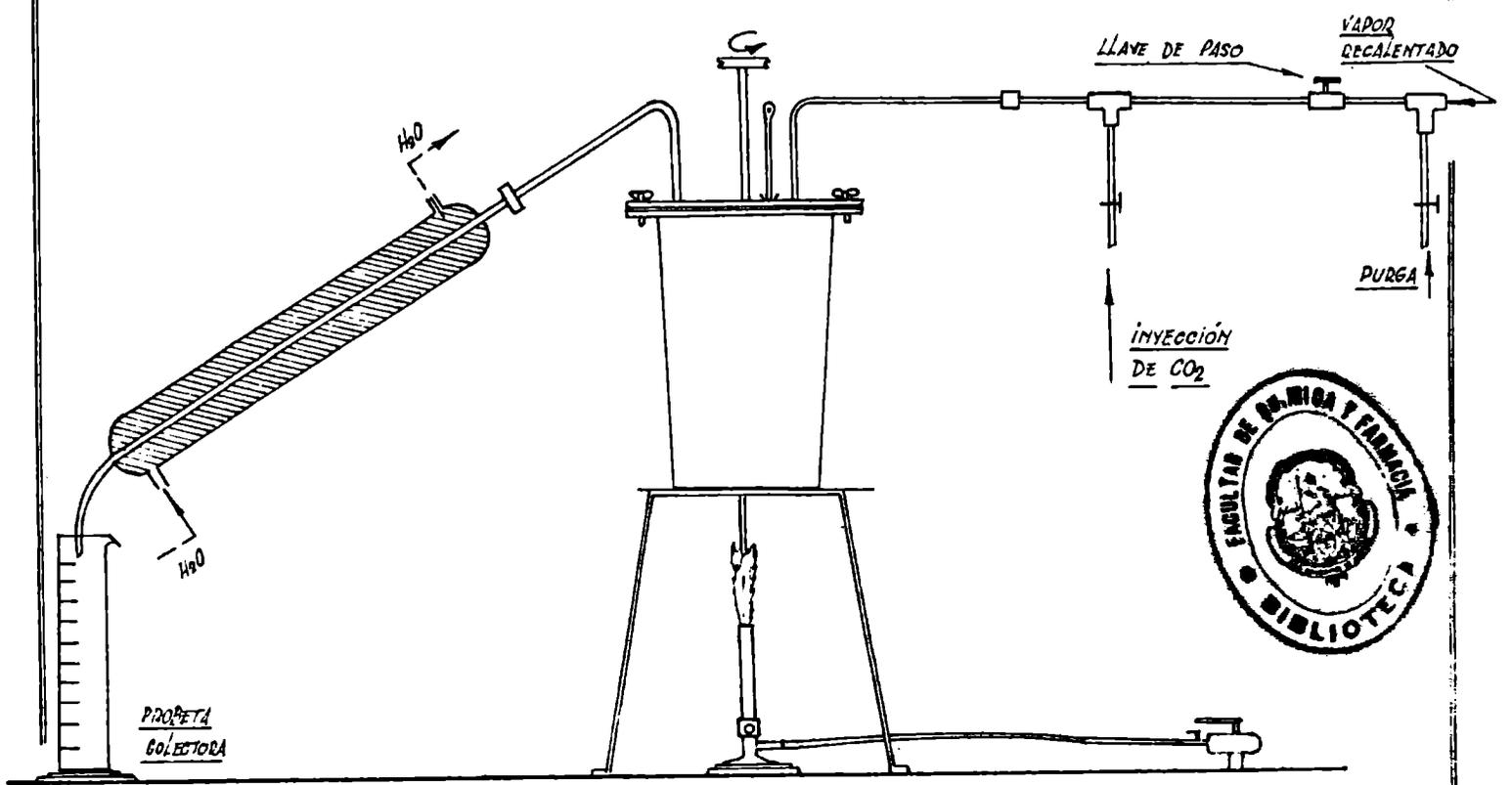


Fig. 2



cuadro N°: 2

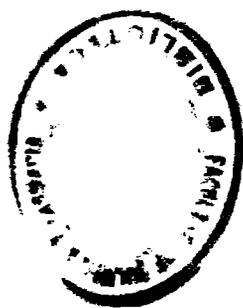
ENSAYO PARA CONSTATAR LA DIFERENTE ESTABILIDAD QUE
CONFIEREN DISTINTAS ARCILLAS, MEDIANTE EL ENVEJECI-
MIENTO NATURAL.-

DETALLE	aceite base 2 E.D.C. con- tactado con:	ORIGINAL (sin envejecer)	ENVEJECIDO
COLOR N.P.A.	4% arcilla N°1	1	sup.1
	6% arcilla N°2	1	1½
ACIDEZ g. SO ₄ H ₂ %	4% arcilla N°1	0.0021	0.0026
	6% arcilla N°2	0.0021	0.0032
De emulsibilidad	4% arcilla N°1	1.620	276
	6% arcilla N°2	1.620	260

cuadro N°: 3

INFLUENCIA DE LA ATMOSFERA DE CONTACTO.-

Atmósfera de contacto	COLOR N.P.A.		ACIDEZ (g. SO ₄ H ₂ %)		DE EMULSIBILIDAD	
	original	envejecido	original	envejecido	origin.	envej
CO ₂	1	inf. 4½	0.0026	0.0040	1.620	38
CO ₂ y vapor de agua	1	4½	0.0026	0.0040	1.620	35



cuadro N^o : 4

PODER CATALITICO.-

Determinaciones	Aceite base 2 E.D.C. con- tactado con:	Original (sin en- vejecer)	Envejecidos con:			
			Cu	Fe	Sn	Pb
Color N.P.A.	4% arcilla N ^o 1	1	5	sup.1	sup.1	sup.1
	6% arcilla N ^o 2	1	6	sup.1	sup.1	sup.1
Acidez (SO ₄ H ₂ %)	4% arcilla N ^o 1	0.002	0.005	0.002	0.003	0.002
	6% arcilla N ^o 2	0.002	0.007	0.002	0.003	0.002
De-emulsibili- dad (cm ³ / h)	4% arcilla N ^o 1	1.620	55	630	300	300
	6% arcilla N ^o 2	1.620	47	630	300	270

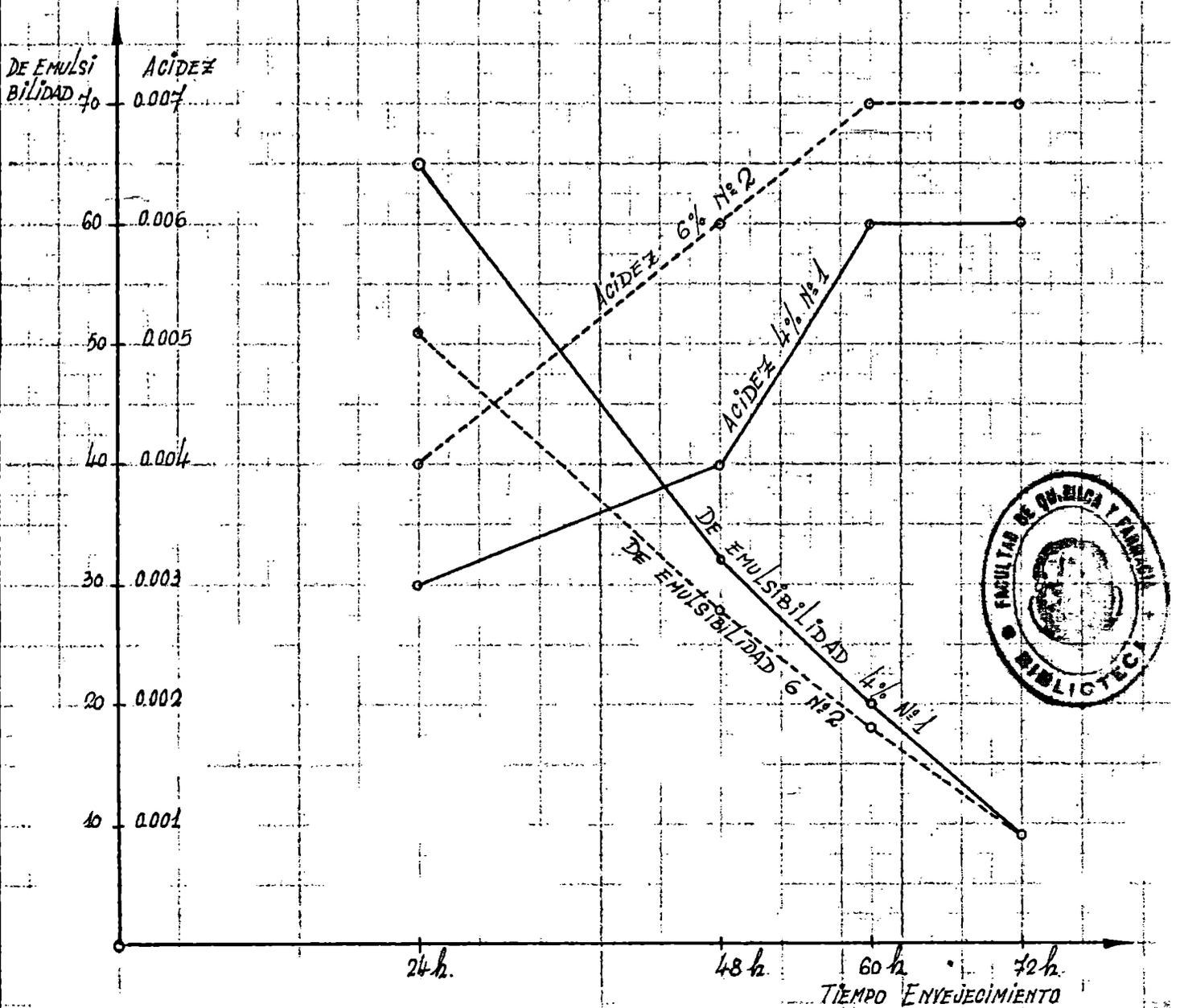


CUADRO N° : 5

ENSAYO PREVIO DE ORIENTACION

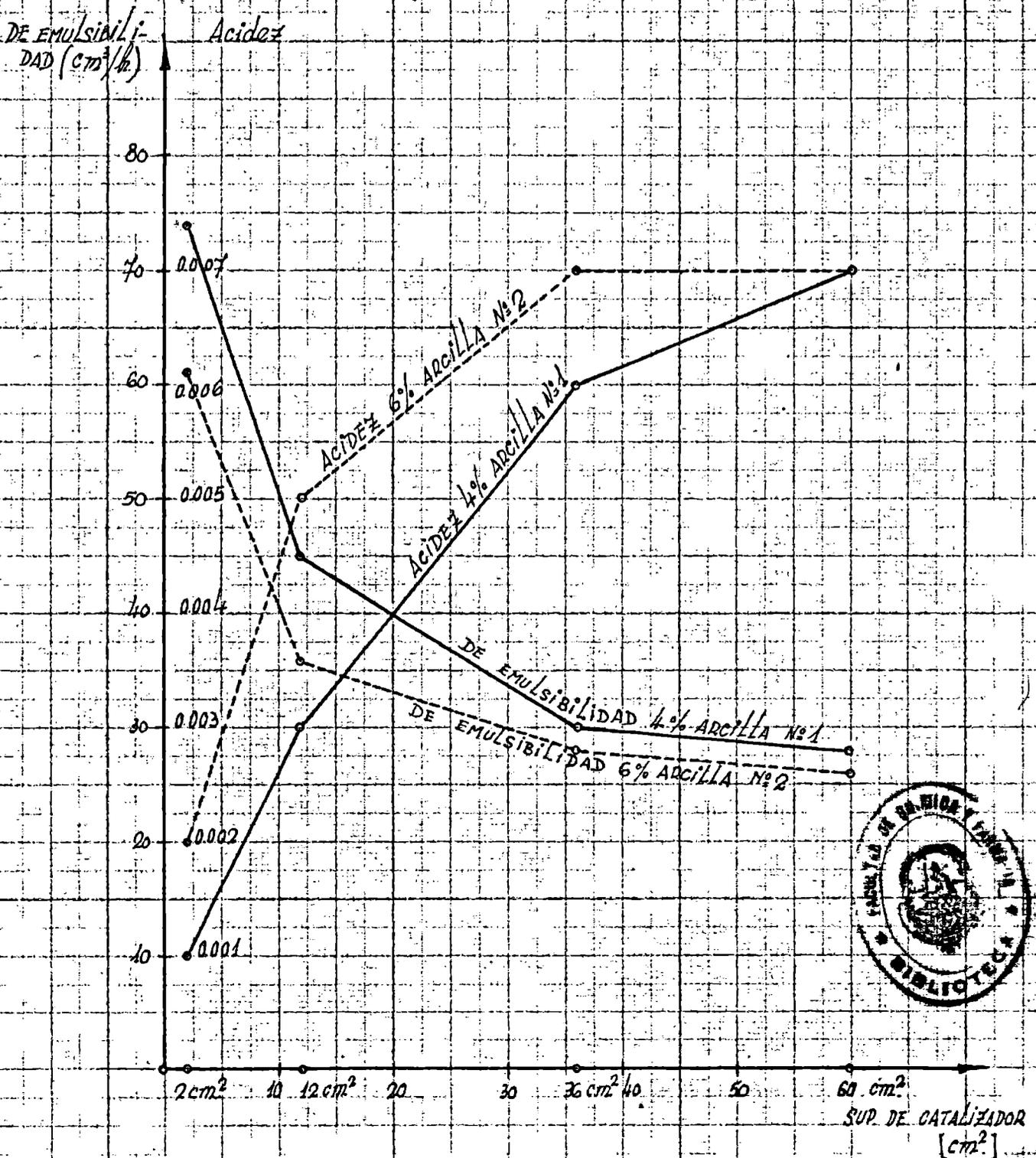
TIEMPO OPTIMO DE ENVEJECIMIENTO.

DETERMINACIONES	ACEITE BASE 2.E.D.C. CONTACTADO CON	ORIGINAL (SIN ENVEJECER)	TIEMPO DE ENVEJECIMIENTO			
			24 h.	48 h.	60 h.	72 h.
COLOR N.P.A.	4% ARCILLA N°1	1	3 1/2	4 1/2	sup. 5	sup. 6
	6% ARCILLA N°2	1	sup 3 1/2	5	6	sup. 6
ACIDEZ (SO ₄ H ₂ %)	4% ARCILLA N°1	0.002	0.003	0.004	0.006	0.006
	6% ARCILLA N°2	0.002	0.004	0.006	0.007	0.007
DE-EMULSIBILIDAD (CM ³ /h)	4% ARCILLA N°1	1620	65	32	20	9
	6% ARCILLA N°2	1620	51	28	18	9



ENSAYO PREVIO DE ORIENTACION
SUPERFICIE OPTIMA DE CATALIZADOR

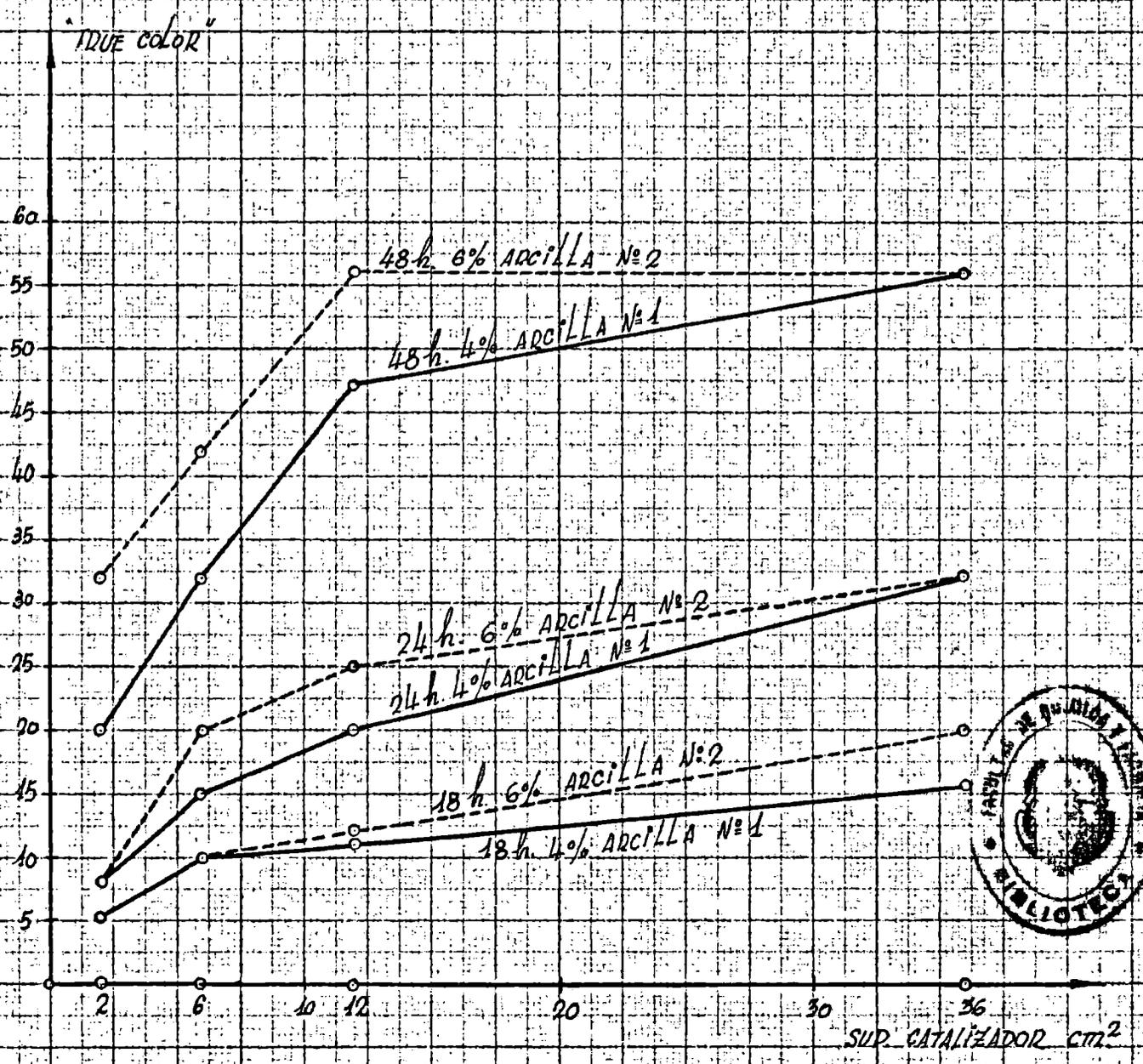
DETERMINACIONES	ACEITE BASE 2 F.D.C. CONTACTADO CON:	ORIGINAL (SIN EMULSION)	SUPERFICIE DE CATALIZADOR			
			2 cm ²	12 cm ²	36 cm ²	60 cm ²
COLOR N.P.A.	4% Arcilla N°1	1	sup. 3 1/2	4 1/2	5	sup. 5
	6% Arcilla N°2	1	sup. 4	sup. 5	sup. 5	sup. 5
ACIDEZ (SO ₄ H ₂ %)	4% Arcilla N°1	0.002	0.001	0.003	0.006	0.007
	6% Arcilla N°2	0.002	0.002	0.005	0.007	0.007
DE-EMULSION LIDAD (cm ³ /h.)	4% Arcilla N°1	1.620	74	45	30	28
	6% Arcilla N°2	1.620	61	36	28	26



CUADRO N°: 7

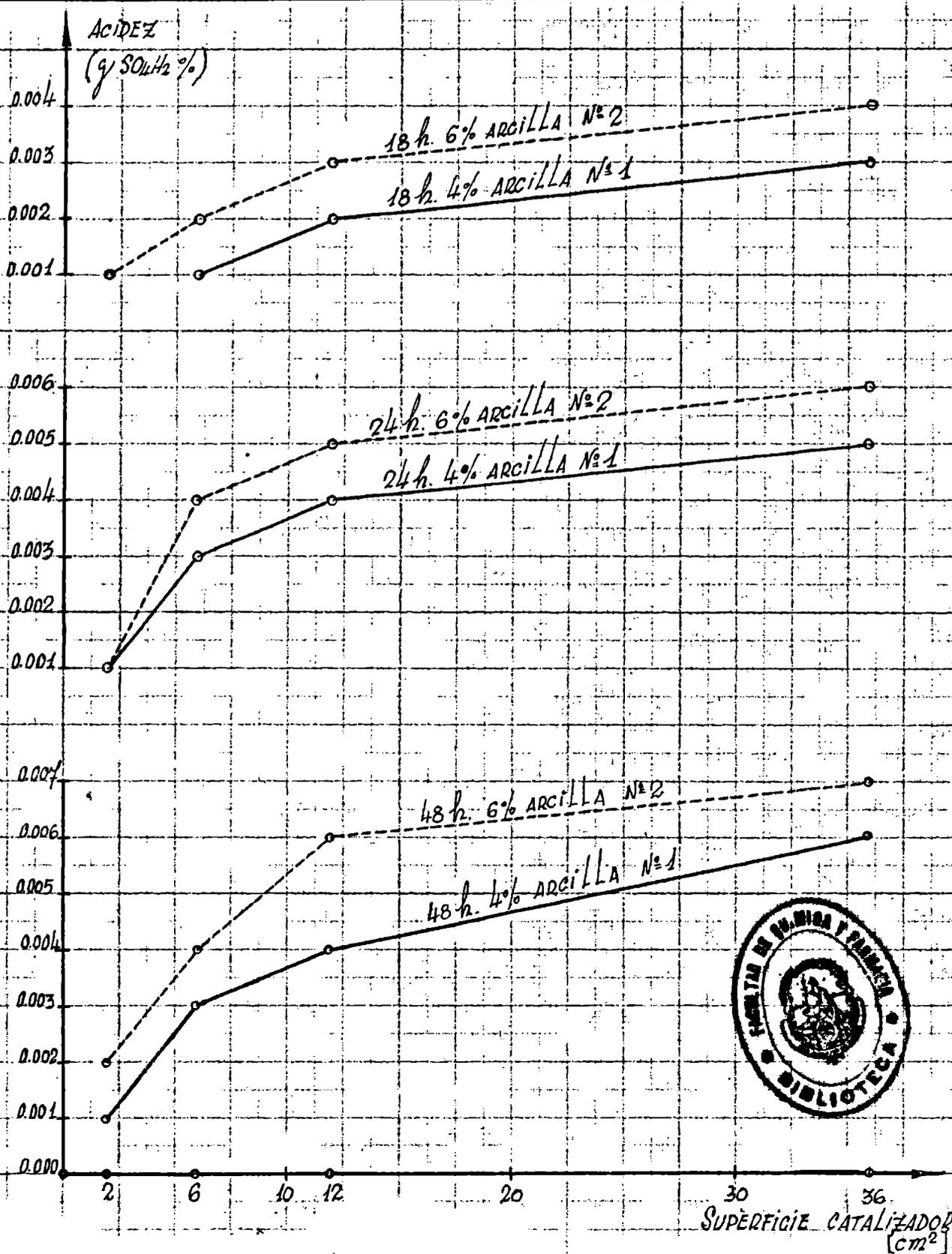
DETERMINACIÓN DE LA SUPERFICIE DE CATALIZADOR Y TIEMPO
OPTIMOS PARA EL ENVEJECIMIENTO RAPIDO DE ACEITES.
ENSAYO DEFINITIVO COLOR N.P.A Y "TRUE COLOR"

TIEMPO ENVEJECIMIENTO	ACEITE BASE 2 E.D.C. CONTACTADO CON:	ORIGINAL (SIN ENVEJECER)	SUPERFICIE DE CATALIZADOR			
			2 cm ²	6 cm ²	12 cm ²	36 cm ²
18 h.	4% Arcilla N°1	1 = 0,431	2 = 5,5	2 1/2 = 10	sup 2 1/2 = 11	sup. 3 = 15,8
	6% Arcilla N°2	1 = 0,431	2 = 5,5	2 1/2 = 10	sup. 2 1/2 = 12	3 1/2 = 20
24 h.	4% Arcilla N°1	1 = 0,431	sup 2 = 8,3	sup 3 = 15,2	3 1/2 = 20	4 = 32
	6% Arcilla N°2	1 = 0,431	sup. 2 = 8,3	3 1/2 = 20	sup. 3 1/2 = 25	4 = 32
48 h.	4% Arcilla N°1	1 = 0,431	3 1/2 = 20	4 = 32	sup 4 1/2 = 47,2	5 = 56
	6% Arcilla N°2	1 = 0,431	4 = 32	4 1/2 = 42	5 = 56	5 = 56



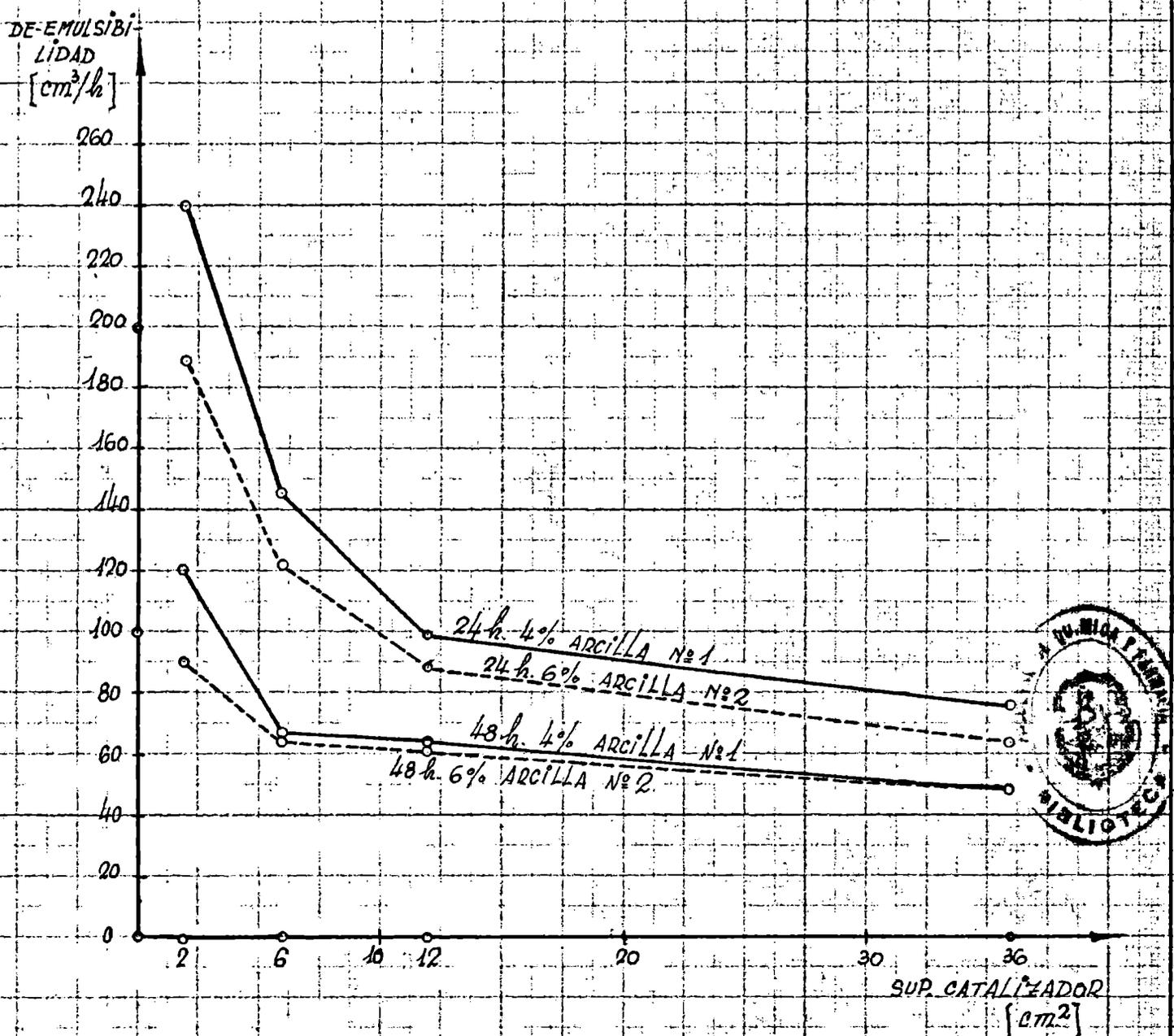
DETERMINACIÓN DE LA SUPERFICIE DE CATALIZADOR Y TIEMPO ÓPTIMO PARA EL ENVEJECIMIENTO ACELERADO DE ACEITES.
 ENSAYO DEFINITIVO: ACIDEZ (g SO₄H₂ %).

TIEMPO DE ENVEJECIMIENTO	ACEITE BASE 2.E.D.G. CONTACTADO CON:	ORIGINAL (SIN ENVEJECER)	SUPERFICIE DE CATALIZADOR			
			2 cm ²	6 cm ²	12 cm ²	36 cm ²
18 h.	4% ARCILLA N.º 1	0.002	<0.001	0.001	0.002	0.003
	6% ARCILLA N.º 2	0.002	0.001	0.002	0.003	0.004
24 h.	4% ARCILLA N.º 1	0.002	0.001	0.002	0.003	0.004
	6% ARCILLA N.º 2	0.002	0.001	0.003	0.004	0.005
48 h.	4% ARCILLA N.º 1	0.002	0.001	0.003	0.004	0.006
	6% ARCILLA N.º 2	0.002	0.002	0.004	0.006	0.007



DETERMINACIÓN DE LA SUPERFICIE DE CATALIZADOR Y TIEMPO OPTIMO PARA EL ENVEJECIMIENTO ACCELERADO DE ACEITES. - ENSAYO DEFINITIVO: DE-EMULSIBILIDAD [cm³/h] - 54.4°C.

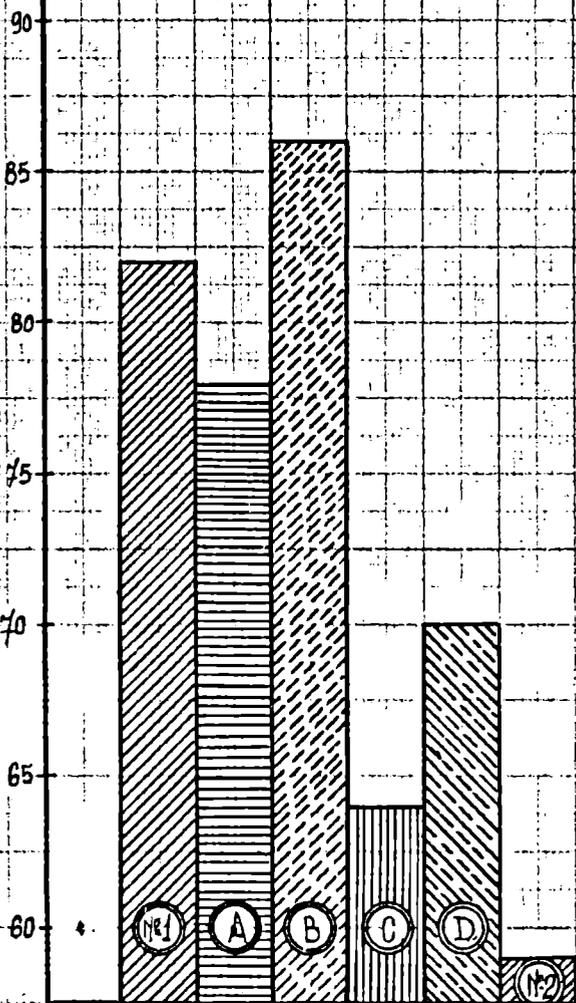
TIEMPO DE ENVEJECIMIENTO)	ACEITE BASE 2 E.D.C. CONTACTADO CON:	ORIGINAL (SIN ENVEJECER)	SUPERFICIE DE CATALIZADOR			
			2 cm ²	6 cm ²	12 cm ²	36 cm ²
24 h.	4% ARCILLA Nº 1	1.620	240	145	97	76
	6% ARCILLA Nº 2	1.620	187	122	87	64
48 h.	4% ARCILLA Nº 1	1.620	120	67	64	48
	6% ARCILLA Nº 2	1.620	90	64	61	48



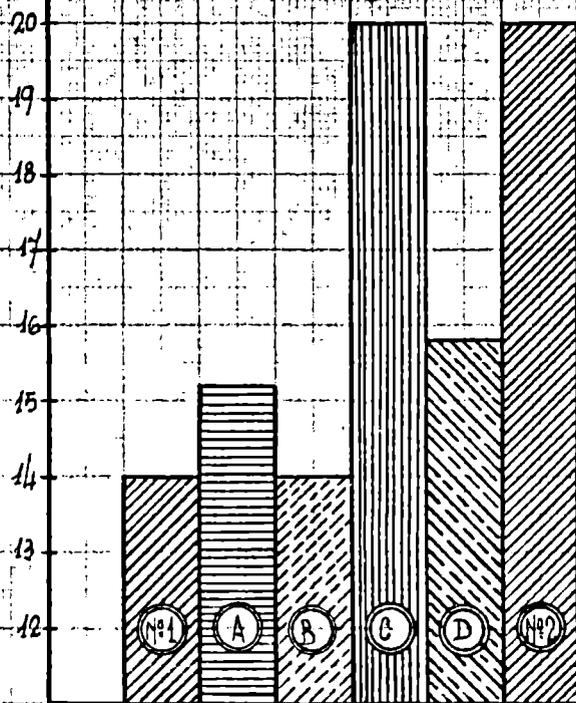
I) 24 h. - 110°C. Cu (6 cm²)...

DETERMINACIONES	ORIGINALES (SIN ENVEJECER)	ACEITE BASE 2 I.D.C. CONTACTADO CON:					
		4% N°1	4% A	4% B	4% C	6% D	6% N°2
Color N.P.A.	1	3	sup. 3	3	3 1/2	sup. 3	3 1/2
"TRUE color"	0,431	14	15,2	14	20	15,8	20
ACIDEZ	0,002	0,003	0,003	0,002	0,004	0,003	0,004
DE-EMULSIBILIDAD	1.620	82	78	86	64	70	59

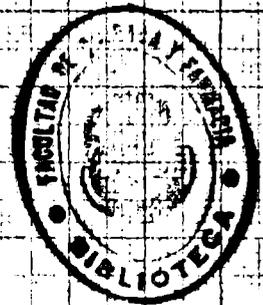
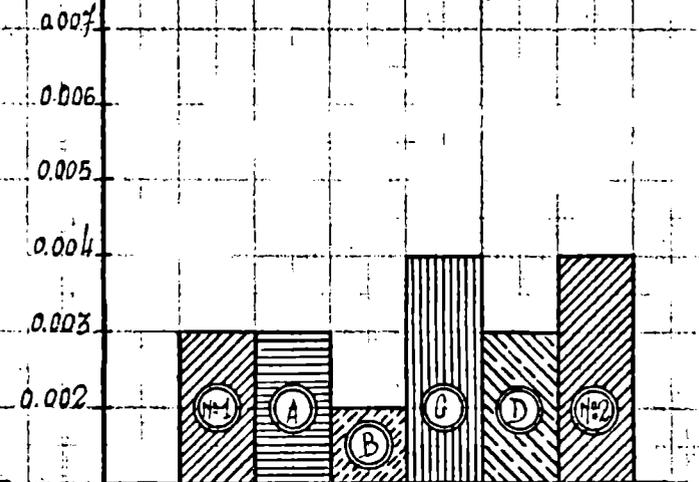
De-emulsibilidad



"True color"



Acidez



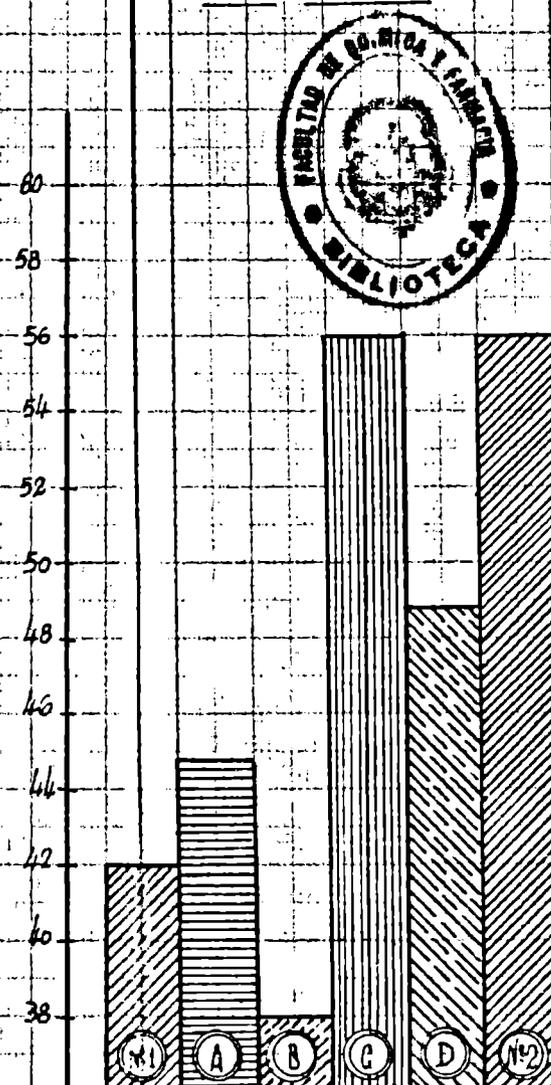
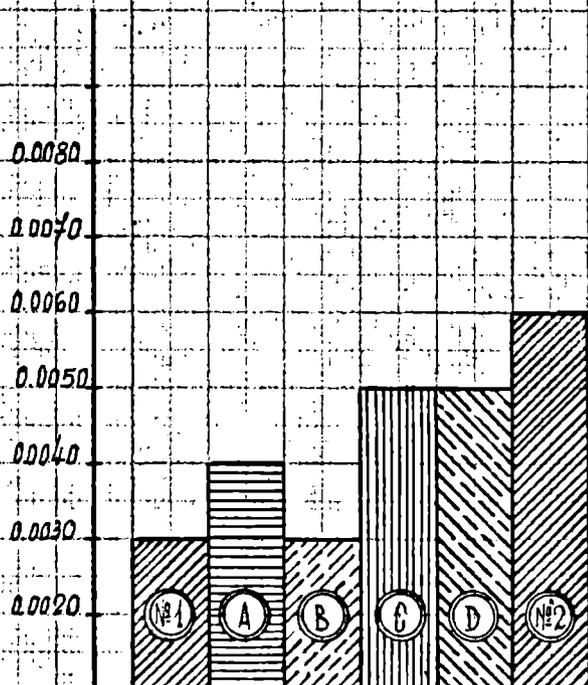
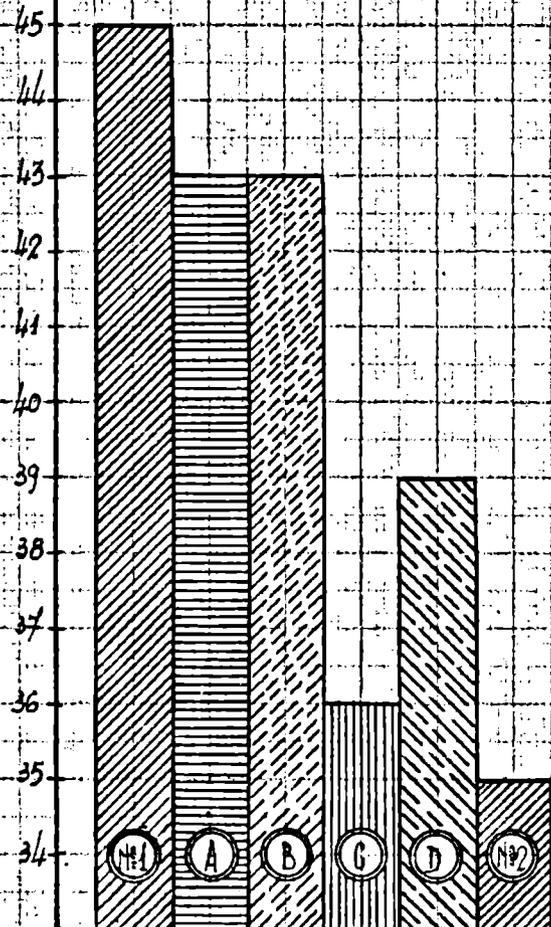
II) 48 h. - 110°C - C10 (12 cm.²)...

DETERMINACIONES	ORIGINALES (SIN ENVEJECER)	ACEITE BASE 2 E.D.C. CONTACTADO ON:					
		4% Nº1	4% A	4% B	4% C	6% D	6% Nº2
Color N.P.A	1	4 1/2	sup. 4 1/2	inf. 4 1/2	5	inf. 5	5
"TRUE COLOR"	0.431	42	44,8	38	56	48,6	56
Acidez	0.002	0.003	0.004	0.003	0.005	0.005	0.006
DE-EMULSIBILIDAD	1620	45	43	43	36	39	35

De-emulsibilidad

Acidez

"True color"

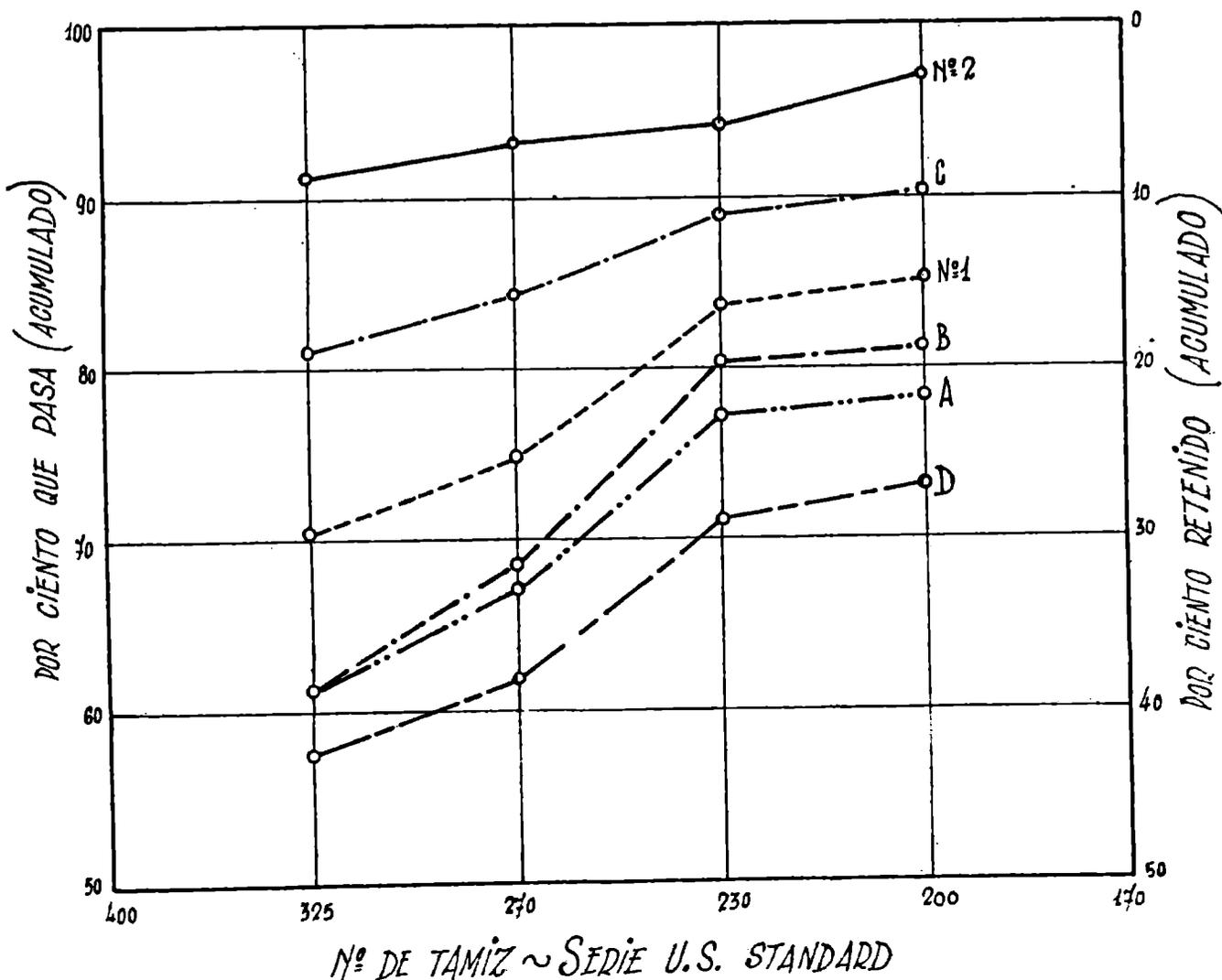


GRANULOMETRIA.-

POB CIENTO RETENIDO (ACUMULADO).-

N° de tamiz Serie U.S. Standard	A R C I L L A					
	N°1	A	B	C	D	N° 2
200	14,7	21,8	18,8	9,8	27,0	2,8
230	16,0	23,0	19,8	11,0	28,4	3,2
270	25,3	32,6	31,8	15,6	38,0	7,0
325	29,3	38,6	38,6	18,6	42,2	8,4
FONDO	100	100	100	100	100	100

GRÁFICO GRANULOMÉTRICO



cuadro N°: 13

RELACION ENTRE "VALOR T" Y EFICIENCIA SEGUN EL METODO PROPUESTO.-

Arcilla	"valor T" (m.e. %)	Calificación según método propuesto
N° 1	69.8	Patrón de referencia superior.
A	82.4	Muy buena.
B	86.4	Excelente.
C	82.6	Mala.
D	83.6	Buena.
N° 2	58.2	Patrón de referencia inferior.-

cuadro N°:14

INFLUENCIA DE LA GRANULOMETRIA SOBRE EL "VALOR T"

Arcilla	Granulometría	"Valor T" (m.e. %)
N° 1	original	69.8
	recompuesta=N° 1	80.0
B	original	86.4
	recompuesta=N°1	79.6
C	original	82.6
	recompuesta=N°1	80.2
D	original	83.6
	recompuesta=N°1	83.0
2	original	58.2
	recompuesta=N°1	50.8

cuadro N°: 15

RELACION ENTRE EL AREA SUPERFICIAL Y EFICIENCIA
SEGUN EL METODO PROPUESTO.-

Arcilla	Area superficial m ² / g.	Calificación según el método propuesto.-
Nº 1	368	Patrón de referencia superior.-
A	205	Muy buena.-
B	328	Excelente.
C	84	Mala.
D	127	Buena.
Nº 2	143	Patrón de referencia inferior.-

cuadro N°:16

INFLUENCIA DE LA GRANULOMETRIA SOBRE EL AREA
SUPERFICIAL.-

Arcilla	Granulometría	Area superficial (m ² / g.)
Nº 1	original	368
A	original	205
	recompuesta= Nº 1	160
B	original	328
	recompuesta = Nº 1	201
C	original	84
	recompuesta = Nº 1	80
D	original	127
	recompuesta = Nº 1	162
Nº 2	original	143
	recompuesta = Nº 1	138