

**NORMA
VENEZOLANA**

**COVENIN
2583 - 89**

**ACEITES LUBRICANTES
Y ADITIVOS.
DETERMINACIÓN DE
CENIZAS SULFATADAS**



PDVSA



COVENIN

TRAMITE

COMITE TECNICO CT4: PETROLEO, GAS Y SUS DERIVADOS

PRESIDENTE: JESUS GONZALEZ ESCOBAR
VICEPRESIDENTE: GILBERTO ARAUJO
SECRETARIA: MARIELA VILORIA

SUBCOMITE: CT4/SC6 "METODOS DE ENSAYO"

COORDINADORES: RUBEN AULAR
MARIELA VILORIA

PARTICIPANTES

ENTIDAD

REPRESENTANTE

CORPOVEN, S.A.

VICTOR MORENO
JULIO SERRA
MARGIE DELL'ORA
BETTY RUDAS
JOSE LUIS GARCIA

INTEVEP, S.A.

MARIA DE GUERRERO
JUANITA PEREZ
YASMINA MUJICA
OSWALD PLATTEAU

LAGOVEN, S.A.

ALEJANDRO GUERRA
BELKIS LOPEZ
J. ZAMBRANO

MARAVEN, S.A.

SANDOR FELKAI
FRANCISCO PEÑA
G. MORALES
ESTELA FERNANDEZ
IRAMA DE SALDIVIA

MENEVEN, S.A.

BERNARDO BEYER
J. PEREZ
JULIAN MATA

MINISTERIO DE ENERGIA Y MINAS

JESUS GONZALEZ E.

DISCUSION PUBLICA

Fecha de envío: 02-06-88

Duración: 45 días

FECHA DE APROBACION POR EL COMITE: 09-02-89

FECHA DE APROBACION POR LA COVENIN: 02-08-89

NORMA VENEZOLANA
ACEITES LUBRICANTES Y ADITIVOS
DETERMINACION DE CENIZAS SULFATADAS

COVENIN
2583-89

1 NORMAS COVENIN A CONSULTAR

COVENIN 880-82 Productos Derivados del Petróleo. Método de ensayo para determinar el contenido de cenizas.

COVENIN 254-77 Cedazos de Ensayo.

2 OBJETO Y CAMPO DE APLICACION

2.1 Esta Norma Venezolana establece el método para la determinación de cenizas sulfatadas en aceites lubricantes no usados que contienen aditivos o en aditivos usados en formulación. Estos aditivos generalmente contienen uno o más de los siguientes metales: bario, calcio, magnesio, zinc, potasio, sodio y estaño. Los elementos azufre, fósforo y cloro también pueden estar presentes en forma combinada.

2.2 Esta norma no es aplicable para aceites de motor usados o aceites que contengan plomo. Tampoco se recomienda para el análisis de aceites lubricantes sin aditivos, para los cuales se debe usar la Norma Venezolana COVENIN 880.

2.3 La aplicación de este método a niveles de cenizas sulfatadas inferiores a 0,02% está restringida a aceites que contengan aditivos sin cenizas. El límite inferior del método es 0,005% de ceniza sulfatada.

2.4 Las cenizas sulfatadas se pueden utilizar en aceites nuevos para indicar la concentración de aditivos conocidos que contienen metales. Cuando hay ausencia de fósforo, el bario, calcio, magnesio, sodio y potasio se convierten en sus sulfatos y el estaño y el zinc en sus óxidos (ver NOTA 4). El azufre y el cloro no interfieren, pero cuando el fósforo está presente con metales, permanece total o parcialmente en la ceniza sulfatada como fosfato metálico.

NOTA 1: Hay evidencias de que en esta prueba el magnesio no reacciona igual que otros metales alcalinos. Si hay presencia de aditivos de magnesio, los datos se deben interpretar con precaución.

NOTA 2: Se ha encontrado que las muestras que contienen molibdeno pueden dar resultados bajos porque los compuestos que lo contienen no se pueden recuperar totalmente a la temperatura de incineración.

NOTA 3: Debido a que el sulfato de zinc se descompone lentamente a la temperatura de incineración especificada en el método para dar el óxido correspondiente, las muestras que contengan zinc pueden producir resultados variables, a menos que el sulfato sea totalmente convertido en óxido.

3 DEFINICION

CENIZA SULFATADA. Es el residuo que queda después que la muestra se ha carbonizado, tratado con ácido sulfúrico y calentado hasta obtener un peso constante.

4 RESUMEN DEL METODO

La muestra se quema y se incinera hasta que sólo quedan cenizas y carbón. Una vez enfriado el residuo se trata con ácido sulfúrico y se calienta a 775°C hasta que se complete la oxidación del carbón. Luego se enfrían las cenizas, se tratan de nuevo con ácido sulfúrico y se calientan a 775°C hasta obtener un peso constante.

5 EQUIPOS Y REACTIVOS

5.1 EQUIPOS

5.1.1 Cápsula de Porcelana o Platino. Con capacidad de 50 mL a 100 mL. En el caso de muestras que den resultados menores de 0,02% de cenizas sulfatadas, se requiere una cápsula de platino o un crisol de 120 mL a 150 mL de capacidad, excepto en el caso de muestras que contengan elementos que puedan afectar al platino.

NOTA 4: No se debe usar un recipiente de platino si la muestra pudiera contener elementos como el fósforo que bajo las condiciones de la prueba ataca al platino.

5.1.2 Recipiente para enfriar la muestra. Con llave de descarga para vacío, a temperatura ambiente.

5.1.3 Mufla. El horno debe tener capacidad para mantener una temperatura de $775 \pm 25^\circ\text{C}$ y preferiblemente tener aberturas en el frente y en la parte posterior para permitir el paso lento y natural de una corriente de aire a través del horno.

5.2 REACTIVOS Y MATERIALES. En todas las pruebas se deben usar reactivos de grado analítico.

5.2.1 Aceite mineral de bajo contenido de cenizas. Aceite mineral blanco con un contenido de cenizas inferior al límite que puede ser determinado por este método.

NOTA 5: El contenido de cenizas sulfatadas de este aceite se determina con el procedimiento dado en 6.1.1 a 6.1.11, utilizando 100 g de aceite blanco pesado con aproximación a 0,5 g en una cápsula de platino de 120 mL a 150 mL. El blanco de ácido sulfúrico se determina como se describe en 6.1.11.

5.2.2 Acido Sulfúrico, (H_2SO_4) concentrado (g.e. 1,84).
(Precaución venenoso, corrosivo, oxidante fuerte. Ver Anexo 1).

5.2.3 Acido Sulfúrico (1+1). Se prepara agregando lentamente 1 volumen de ácido sulfúrico concentrado a 1 volumen de agua.

6 PROCEDIMIENTO

6.1 TECNICA DE ENSAYO

6.1.1 Se recomienda filtrar la muestra a través de un cedazo N° 100 a N° 200 (149 micras a 74 micras)

6.1.2 Se determina el tamaño de la cápsula de evaporación o del crisol de

acuerdo a la cantidad de muestra necesaria (Ver 6.1.3).

6.1.3 Se calienta la cápsula o el crisol a 775 °C durante 10 minutos. Se enfría a temperatura ambiente en un recipiente adecuado y se pesa con aproximación a 0,1 mg.

NOTA 6: El recipiente en el cual se enfría la cápsula no debe contener agente desecante.

6.1.4 Se pesa en el plato una cantidad de muestra dada de la manera siguiente:

$$W = 10/a$$

donde:

W = gramos de muestra

a = porcentaje esperado de ceniza sulfatada

Se recomienda utilizar una cantidad de muestra de 5 g a 10 g para aceites que contengan aditivos y de 10 g a 15 g para aceites minerales. Sin embargo, no se debe tomar una cantidad mayor de 80 g. En el caso de aditivos de aceite lubricante que den un contenido de ceniza sulfatada de 2% o más, se diluye en la cápsula la muestra con aproximadamente 10 veces su peso de aceite mineral de bajo contenido de cenizas.

NOTA 7: Si en la cantidad encontrada de cenizas sulfatadas difiere de la cantidad esperada en más de un factor de dos, se repite el análisis con un peso diferente de muestra calculado a partir del primer análisis.

6.1.5 Se calientan la cápsula y la muestra con cuidado hasta que el contenido se pueda incinerar con una llama. Se mantiene a una temperatura tal que la muestra continúe ardiendo de manera uniforme y moderada. Cuando deja de arder se continúa calentando suavemente hasta que no se desprendan más humos ni emanaciones.

NOTA 8: Si la muestra contiene suficiente humedad como para producir espuma y pérdida de materiales, se desecha la muestra, y a una muestra nueva se le agregan 1 mL a 2 mL de alcohol isopropílico al 99% (Advertencia. Inflamable. ver Anexo 1 antes de calentar). De no resultar satisfactorio el procedimiento, se agregan 10 mL de volúmenes iguales de tolueno (Advertencia. Inflamable. Vapores nocivos. Ver Anexo 1) y alcohol isopropílico y se mezcla bien. Se colocan en la muestra varias tiras de papel de filtro sin cenizas y se calienta; cuando el papel comienza a arder, se habrá eliminado la mayor parte del agua.

6.1.6 Se deja enfriar la cápsula a temperatura ambiente, luego se humedece completamente el residuo añadiendo gota a gota ácido sulfúrico (Peso específico 1,84). Se calienta con cuidado la cápsula a una temperatura baja en plancha de calentamiento o mechero de gas, evitando salpicaduras, y luego se continúa calentando hasta que no se observe desprendimiento de vapores.

6.1.7 Se coloca la cápsula en la mufla a $775 \pm 25^{\circ}\text{C}$ y se continúa

calentando hasta que se completa total o casi totalmente la oxidación del carbón.

6.1.8 Se deja enfriar la cápsula a temperatura ambiente. Se agregan 3 gotas de agua y 10 gotas de ácido sulfúrico (1+1), se humedece todo el residuo. Se vuelve a calentar como se indica en el punto 6.1.6.

6.1.9 Una vez más se coloca la cápsula en la mufla a $775 \pm 25^{\circ}\text{C}$ y se mantiene a esa temperatura durante 30 minutos. Se enfría a temperatura ambiente en un recipiente (ver NOTA 7).

NOTA 9: Los dialquilos o alcarilditiofosfato de zinc y las mezclas que contengan estos aditivos pueden dar un residuo parcialmente negro en esta etapa. En este caso se repite 6.1.7 y 6.1.8 hasta obtener un residuo blanco.

6.1.10 Se pesan la cápsula y el residuo con aproximación al 0,1 mg.

6.1.11 Se repiten los puntos 6.1.9 y 6.1.10 hasta que dos pesadas sucesivas no difieran en más de 1,0 mg.

NOTA 10: Normalmente es suficiente una repetición, a no ser que haya una alta proporción de zinc presente, en cuyo caso se necesitarán tres o cuatro períodos de calentamiento.

6.1.12 En el caso de muestras que se espere contengan 0,02% o menos de cenizas sulfatadas, se determina un blanco de ácido sulfúrico agregando 1 mL de ácido sulfúrico concentrado a una cápsula o crisol de platino o porcelana previamente pesado, calentando hasta que no se desprendan gases y luego calentando en la mufla a $775 \pm 25^{\circ}\text{C}$ durante 30 minutos. Se enfría a temperatura ambiente en el desecador (ver NOTA 5) y se pesa con aproximación al 0,1 mg. Si se encuentran cenizas en el ácido sulfúrico, se corrige el peso de cenizas sulfatadas obtenidos restando el peso aportado por el ácido sulfúrico y el peso encontrado para el blanco de 1 mL de los gramos totales de cenizas sulfatadas para la muestra. Este peso corregido, w, se utiliza para calcular el porcentaje de cenizas sulfatadas.

7 EXPRESION DE LOS RESULTADOS

Las cenizas sulfatadas se calculan como porcentaje de la muestra original de la manera siguiente:

$$\% \text{ de cenizas sulfatadas} = (w/W) \times 100$$

donde:

w = gramos de cenizas sulfatadas

W = gramos de muestra

8 INFORME

El resultado se reporta como cenizas sulfatadas con aproximación a 0,001% en las muestras inferiores a 0,02% y con aproximación a 0,01% en niveles superiores. El informe deberá contener como mínimo la siguiente información:

- 8.1 Fecha de realización del ensayo
- 8.2 Nombre del analista
- 8.3 Realizado de acuerdo a la Norma Venezolana COVENIN 2583
- 8.4 Identificación de la muestra
- 8.5 Resultados parciales y/o finales

9 PRECISION

La precisión del método determinada por el examen estadístico de los resultados de varios laboratorios es la siguiente:

9.1 En el caso de niveles de cenizas sulfatadas entre 0,005 y 0,10%.

9.1.1 Repetibilidad. La diferencia entre dos resultados obtenidos por el mismo operador con el mismo equipo bajo condiciones constantes de operación con materiales idénticos, sólo en un caso de cada veinte, excede los siguientes valores:

$$r = 0,047 X^{0,85}$$

donde x = promedio de ambos resultados.

9.1.2 Reproducibilidad. La diferencia entre dos resultados aislados e independientes obtenidos por distintos operadores trabajando en diferentes laboratorios con materiales idénticos, sólo en un caso de cada veinte, excede los siguientes valores:

$$R = 0,189 X^{0,85}$$

donde X = promedio de ambos resultados

9.1.3 Los niveles de precisión se muestran en la Tabla 1.

9.2 En el caso de niveles de cenizas sulfatadas entre 0,10 y 25%.

9.2.1 Repetibilidad. La diferencia entre dos resultados obtenidos por el mismo operador con el mismo equipo bajo condiciones constantes de operación con materiales idénticos, solo en un caso de cada veinte excede los siguientes valores:

$$r = 0,060 X^{0,75}$$

donde X = promedio de ambos resultados

9.2.2 Reproducibilidad. La diferencia entre dos resultados aislados e independientes obtenidos por distintos operadores trabajando en diferentes laboratorios con materiales idénticos, sólo en un caso de cada veinte excede los siguientes valores:

$$R = 0,142 X^{0,75}$$

donde X = promedio de ambos resultados

9.2.3. Los niveles de precisión se muestran en la Tabla 2.

TABLA 1. Niveles de precisión inferiores a 0,10%

<u>% DE CENIZAS SULFATADAS</u>	<u>REPETIBILIDAD</u>	<u>REPRODUCIBILIDAD</u>
0,005	0,0005	0,002
0,01	0,0009	0,004
0,05	0,0037	0,015
0,10	0,006	0,027

TABLA 2. Niveles de precisión por encima de 0,10%

<u>% DE CENIZAS SULFATADAS</u>	<u>REPETIBILIDAD</u>	<u>REPRODUCIBILIDAD</u>
0,5	0,035	0,085
1,0	0,060	0,14
5,0	0,20	0,80
10,0	0,35	0,80
20,0	0,56	1,25
25,0	0,60	1,60

10 TIEMPO DE ANALISIS

10.1 El tiempo requerido para la realización de un análisis es 1,5 horas.

10.2 Las horas-hombre requeridas para la realización de un análisis es 1.

BIBLIOGRAFIA

ASTM D-874-82 Standard Test Method for Sulfated Ash from Lubricating Oils and Additives. Annual Book of ASTM Standards. Vol. 05.01. 1988

ANEXO 1PRECAUCIONES

A1. ACIDO SULFURICO (Concentrado)

Peligroso. Venenoso. Corrosivo. Oxidante fuerte. El contacto con materia orgánica puede causar fuego. Letal si se ingiere. Sus líquidos y vapores producen quemaduras graves. Nocivo si se inhala. El contacto con el agua desprende grandes cantidades de calor. Se debe evitar el contacto con ojos, piel o ropas. Se debe diluir con adición de ácido a agua. Se debe mantener en recipientes herméticamente cerrados y en gabinetes aprobados para el almacenamiento de ácidos. Se debe mantener frío. Se debe usar con ventilación adecuada. Se debe evitar que entre agua en el recipiente para que no se produzca una reacción violenta. Se debe usar ropas y máscaras de protección cuando se trabaje con el ácido. Lavarse bien después de usarlo.

A2. ALCOHOL ISOPROPILICO

Inflamable. Se debe mantener alejado de calor, chispas o llama abierta. Se debe mantener el recipiente cerrado. Se debe usar con ventilación adecuada. Se debe evitar la inhalación de vapores o rocíos. Se debe evitar contactos con ojos o piel. No se debe ingerir.

A3. TOLUENO

Inflamable. Vapores nocivos. Se debe mantener alejado de calor, chispas o llama abierta. Se debe mantener el recipiente cerrado. Se debe usar con ventilación adecuada. Se debe evitar la inhalación prolongada de vapores o rocíos. Se debe evitar contacto con ojos o piel.

COVENIN
2583 - 89

CATEGORÍA
B

COMISION VENEZOLANA DE NORMAS INDUSTRIALES
MINISTERIO DE FOMENTO
Av. Andrés Bello Edif. Torre Fondo Común piso 11 y 12
Telf. 575.41.11 Fax: 574.13.12
CARACAS

publicación de:



ISBN: 980-06-0397-2

CDU: 621.892.168.2:549.79

RESERVADOS TODOS LOS DERECHOS
Prohibida la reproducción total o parcial, por cualquier medio.
