

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 607 477**

51 Int. Cl.:

**G01N 33/28** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.12.2009 PCT/IB2009/055778**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.06.2010 WO10070590**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.12.2009 E 09805861 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.09.2016 EP 2373994**

54 Título: **Determinación de la corrosividad de azufre en aceites aislantes con una banda de cobre con calentamiento y agitación**

30 Prioridad:

**16.12.2008 IT TO20080936**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**31.03.2017**

73 Titular/es:

**SEA MARCONI TECHNOLOGIES DI VANDER  
TUMIATTI S.A.S. (100.0%)  
Via Ungheria 20  
10093 Collegno (Torino), IT**

72 Inventor/es:

**TUMIATTI, VANDER;  
KAPILA, SHUBHENDER;  
ROGGERO, CARLO MARIA;  
DI CARLO, STEFANO;  
TUMIATTI, MICHELA;  
MAINA, RICCARDO y  
ANDERSON, KYLE R.**

74 Agente/Representante:

**LINAGE GONZÁLEZ, Rafael**

**ES 2 607 477 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Determinación de la corrosividad de azufre en aceites aislantes con una banda de cobre con calentamiento y agitación

5

**1 Campo de aplicación**

La invención describe los métodos integrados para la determinación de la corrosividad, el envejecimiento, la "huella", como así también el diagnóstico funcional, descontaminación, despolarización y detoxificación de aceites (por ej. minerales aislantes, ésteres naturales y/o sintéticos, lubricantes, fluidos hidráulicos, fluidos diatérmicos, fluidos técnicos en general), los cuales proveen una función vital para el correcto funcionamiento de equipos estratégicos y flotas de equipos (por ej. transformadores eléctricos, reactores, aisladores, interruptores, turbinas, etc.) para la generación, transmisión, distribución y utilización de energía (eléctrica, térmica, mecánica, etc.).

10

**15 2 Estado de la técnica - Hipótesis de funcionamiento**

Los aceites mencionados en el capítulo anterior ("campo de aplicación") deben cumplir con los requisitos legales, normas técnicas y especificaciones de suministro para la aplicación específica que necesita la flota de equipos.

20

Los aceites técnicos cumplen funciones fundamentales para el equipo en sí y, en este campo, se utiliza una metodología de gestión que, de modo metafórico, es similar a la "sangre humana que está en contacto con los órganos internos, a la cual se le aplican terapias de diálisis y pruebas de diagnóstico". La composición y formulación del aceite es muy compleja debido a la naturaleza de las bases que se utilizan, al tipo de refinamiento de las distintas fracciones (nafténico, parafínico, aromático, etc.), a las características físicoquímicas y toxicológicas de las distintas sustancias presentes en la matriz (hasta más de 3.000), y a las interacciones de los paquetes aditivos con los componentes internos del equipo (cobre, aislantes sólidos, etc.). A lo largo de su ciclo de vida útil, los aceites están expuestos al envejecimiento natural, esfuerzos térmicos (oxidación térmica generalizada, puntos calientes < 150 °C, 150-300 °C, 300-700 °C, >700 °C), fatiga eléctrica (efecto corona generalizado, descargas parciales, arcos eléctricos, etc.) que pueden reducir la vida operacional del equipo y/o sus componentes (por ej. aislantes sólidos, papel Kraft, etc.), y causar incidencias cruciales.

25

30

En ciertas circunstancias, un envejecimiento anormal y/o procesos de corrosión acelerada pueden causar fallas en el equipo por:

35

a - daños directos a personas y activos con pérdida de valor económico y funcional (por ej. explosión y/o incendio, reducción de vida operacional, desecho de residuos);

b - daños indirectos debido a pérdida de producción y sanciones (por ej. cortes de electricidad, interrupción de un servicio público bajo concesiones gubernamentales, etc.);

40

c - daños ambientales debido a las acciones de descontaminación, desecho de residuos y reparación (bases: aire, agua, tierra, alimento, áreas/superficies, sistemas, equipos, etc.) causados por derrames y/o emisiones de sustancias persistentes y peligrosas que pueden causar riesgos innecesarios para los trabajadores, la salud pública y el ambiente.

45

Algunos contaminantes no se encuentran presentes en los aceites por naturaleza ni tampoco se forman durante el uso, sino que son aditivos, es decir, sustancias químicas que se agregan al aceite para mejorar ciertas propiedades (IEC- EN 60296 artículo 3.3). Además de los requisitos normales prescritos para los aceites, es necesario proveer respuestas efectivas y puntuales a las necesidades operacionales prioritarias actuales del sector.

50

2.1 El primer requisito operativo son los métodos de determinación cuantitativa del "azufre corrosivo total" en aceites nuevos (para equipos nuevos o para el rellenado de equipos en funcionamiento) y para realizar el inventario periódico de los aceites en funcionamiento en flotas de equipos.

55

En un transformador, por ejemplo, el aceite aislante representa alrededor del 25% del peso del equipo y alrededor del 5-7 % de su valor económico. En el área OCDE (8 países), tan solo para el sector relacionado con la generación de energía eléctrica (sin incluir la transmisión y distribución para uso industrial), se estima que la masa de aceite es de 10 mil millones de kg (año 1990) a un precio promedio de reemplazo de la corriente de 1,5 - 2 Euro/kg, envasado en tambores de 200 l.

60

En el año 2005, Sea Marconi inicialmente identificó el DBDS (dibencil disulfuro) en una base nafténica, aceite no-inhibido, producido por un líder en el mercado, con una "anamnesis" y "signos" típicos que se caracterizan por tener una estrecha correlación entre el tipo de aceite con una concentración de azufre total (<500mg/kg) y una proporción alta de fallos tempranos en transformadores y reactores (en Italia, Brasil y Colombia). EL DBDS resultó ser un contaminante de azufre corrosivo utilizado como aditivo en los aceites debido a sus propiedades antioxidantes específicas. En el año 2006, se encontró DBDS en los principales aceites aislantes nuevos no inhibidos (porcentaje

65

de respuestas positivas hasta 100% en aceites nafténicos no-inhibidos de Europa, América del Norte y del Sur), y también se confirmó en un porcentaje representativo de la población de transformadores y reactores que fueron construidos después de 1990-1992 (porcentaje de respuestas positivas hasta 60-70% en algunas flotas de equipos). Como respuesta ante tal panorama, se desarrolló un programa de “Libre de DBDS y Corrosión” con un enfoque metodológico equivalente al utilizado para la protección ambiental relativa a “Libre de COP y PCB”. Las acciones y contramedidas tienen una alta prioridad debido a su impacto de relevancia mundial (los daños potenciales se estiman en varios miles de millones de Euros). El impacto mundial de este riesgo tecnológico es una prioridad incluso bajo un perfil de seguro, ya que el DBDS y el riesgo del azufre corrosivo no pueden clasificarse como un “defecto accidental del producto” o como una “causa de fuerza mayor” en la cobertura del seguro contra fallos del equipo. Por ejemplo, en un solo caso de fallo en el sur de Italia en un transformador elevador de potencia fabricado en 1998 (192MVA a 400KV), los daños directos e indirectos se estimaron en varias decenas de millones de Euros (que solo se compensaron de forma parcial con la cobertura del seguro). El uso de DBDS en aceites minerales comenzó, probablemente, en el año 1988 con la introducción de un proceso de hidrogenación de aceites con base nafténica, que también elimina los principales componentes de azufre, incluidos los antioxidantes naturales. Este compuesto de azufre es muy corrosivo con el cobre y no debe estar presente en aceites aislantes nuevos (“compuesto de azufre, muy corrosivo en superficies de metal, es decir, en dispositivos de contacto de acero, cobre y plata, y no debería estar presente en el aceite nuevo”- IEC — EN 60296 artículo 6.10).

Los aceites minerales contaminados con DBDS representaron un porcentaje importante de la producción de aceites aislantes a nivel mundial, que se estima en más de un millón de toneladas por año, y se han utilizado en millones de equipos en varios países por un valor de mil millones de Euros. Los procedimientos normales de mantenimiento de los aceites que se utilizan en el equipo (por ej. para llenado, cambio, tratamientos de reacondicionamiento y regeneración del aceite, etc.) pueden propagar el riesgo del “azufre corrosivo” a flotas de equipos enteras mediante contaminación cruzada de DBDS, similar a PCB. Se ha demostrado mediante experimentos que el DBDS en el aceite puede generar una acción corrosiva bajo condiciones operacionales normales del equipo, en concentraciones relativamente bajas (10-15 mg/kg).

Experiencias operacionales con contaminantes como PCB y DBDS muestran cuánto grave es rellenar a nivel con aceites contaminados. Se resaltan los factores de riesgo de rellenar a nivel con aceite contaminado (5-10% de la carga de aceite) o cambiar una sola carga de aceite para obtener (después de 90 días) una concentración crítica (10-15% de la concentración inicial de la carga) bajo el efecto de la liberación progresiva de contaminantes de aceite de impregnación de la parte activa del aislamiento sólido (10-15% en peso; un caso típico es la prueba de fábrica de los transformadores de energía).

Se ha determinado este contaminante corrosivo en el aceite que contiene el equipo en funcionamiento entre los valores típicos de 150 - 250 hasta 500 mg/kg. (Maina R., Scatiggio F., Kapila S., Tumiatti V., Tumiatti M. y Pompili M. “Dibenzyl disulphide (DBDS) as corrosive sulphur contaminant in used and unused mineral insulating oils” publicado en el sitio web CIGRE SC2, 2006 <http://www.cigre-a2.org/>>Publications>Other documents).

La reacción entre DBDS y otros compuestos corrosivos con base de azufre y cobre hace que, en condiciones de funcionamiento normales, se formen sulfuros de cobre (Cu<sub>2</sub>S) (“en condiciones de funcionamiento normales del transformador” CIGRE WG A2-32 Copper sulphide in transformer insulation, Informe final, Borrador. 8 de noviembre de 2008).

La conversión de DBDS en sulfuro de cobre comienza alrededor de los 100°C y lleva a la formación y liberación de partículas conductoras que, al depositarse en el papel aislante, degradan las propiedades aislantes, lo que causa descargas eléctricas y fallos en el equipo (V. Tumiatti, R. Maina, F. Scatiggio, M. Pompili y R. Bartnikas, “Corrosive sulphur in mineral oils: its detection and correlated transformer failures” Proc IEEE Int. Symposium on Electrical Insulation, Toronto, Junio de 2006).

A pesar de los numerosos fallos y del posible impacto de los componentes de azufre corrosivo en la fiabilidad y disponibilidad de las flotas de equipos, los métodos disponibles en la actualidad para su determinación en los aceites son solo de carácter empírico y cualitativo con dudas de medidas considerables, lo cual lleva a tomar decisiones y acciones ineficaces y/o erróneas. Estos métodos están basados en una observación visual y en la percepción del cambio de color de la superficie del cobre y/o del papel que lo envuelve después de interactuar con el aceite (método ASTM 1275B 2006: 250 ml de aceite, tiras de papel de 300 mm<sup>2</sup> 150°C, 48 h, sin aire/oxígeno; Método de ensayo CCD o de deposición de cobre, IEC-EN 62535 2008-10 “Método de ensayo para la detección de azufre potencialmente corrosivo en aceites nuevos y usados”, 15 ml de aceite, tiras de papel de 570 mm<sup>2</sup> cubiertas con papel Kraft, 150 °C, 72 h con aire).

Los métodos actuales pueden arrojar resultados contradictorios. Se ha demostrado que el ensayo CCD puede producir resultados “Falsos positivos” (hasta un 80% “Potencialmente corrosivo”) con aceites usados y/o degradados, y “Falsos negativos” (hasta un 100% de “Potencialmente no corrosivo”), en el caso de aceites con DBDS, pero con aditivos pasivadores que ocultan los efectos visuales durante la prueba de 72 horas (R. Maina, V. Tumiatti, “CCD applied to aged oils”, presentado en CIGRE WG A2-32, octubre de 2007).

El test CCD incluye, en caso de duda en la interpretación de los resultados de la inspección del papel, la composición del precipitado debe analizarse utilizando otros métodos, como por ejemplo SEM-EDX (“En caso de que haya alguna duda en la interpretación de los resultados de la inspección de papel, la composición del precipitado debe analizarse con otros métodos, por ejemplo con SEM-EDX”- IEC-EN 62535 2008-10 artículo 6.4). Es sabido que SEM-EDX es una instrumentación compleja y muy costosa de difícil disponibilidad y que, de todos modos, arroja solo resultados cualitativos.

Para atenuar el problema del azufre corrosivo se han desarrollado distintas técnicas. Una primera respuesta contingente ha sido aditivar el aceite con algunos pasivadores de metal, en especial derivados del benzotriazol (BTA), como por ejemplo Ciba Igamet39® y Ciba Irgamet30 en concentraciones de alrededor de 100 mg/ kg. WO2205/117031)

En teoría, al agregarse al aceite, los pasivadores deberían formar una película protectora sobre la superficie metálica para prevenir el ataque de compuestos corrosivos como el DBDS. Se ha demostrado experimentalmente que esta película no puede ser uniforme, ya que no es capaz de proporcionar una protección firme durante el ciclo de vida útil previsto para transformadores y reactores (alrededor de 168.000 horas con carga nominal, equivalente a 25-40 años). Se ha informado que varios reactores de la misma familia tuvieron fallos luego de unos meses (12-24 meses) después de la pasivación (CIGRE WG A2-32 Copper sulphide in transformer insulation, Informe final, Borrador 8 de noviembre, 2008).

Además, el uso de BTA y sus derivados puede determinar riesgos no razonables para los trabajadores, la salud pública y el ambiente, debido a la naturaleza mutágena y a los riesgos “presuntamente cancerígenos” relacionados (Instituto Nacional del Cáncer, Informe técnico, Serie N° 881978 — Departamento de Salud, Educación y Bienestar, Servicio de Salud Pública, Instituto Nacional de Salud de los EE.UU.). Otro factor crucial es la ineficacia funcional del aditivo, ya que, de todos modos, se degrada en condiciones operacionales normales.

Los métodos que se describen a continuación para el análisis cuantitativo “del azufre corrosivo total” resuelven todo tipo de incertidumbres analíticas y dudas interpretativas con resultados relacionados a la adición de compuestos de azufre corrosivo, incluido el DBDS, con o sin presencia de aditivos (pasivados y no pasivados) en los aceites que se examinan con el protocolo que se menciona anteriormente.

2.2 El segundo requisito operacional son los métodos para el análisis cuantitativo del “Envejecimiento y corrosión sin azufre” de aceites nuevos (para equipos nuevos o para el rellenado de los que están en funcionamiento) y para realizar el inventario y/o control periódico de aceites en funcionamiento en flotas de equipos.

La estabilidad de oxidación de los aceites aislantes actual se determina con métodos ASTM D 2440 o IEC EN 61125. Según estas reglas, el aceite se somete a condiciones oxidativas, en presencia de alambre de cobre, a una temperatura típica de 120°C por un periodo de 164 hasta 500 horas (en caso de que haya inhibidores antioxidantes). Sin embargo, estos métodos solo proporcionan información sobre acidez volátil y la formación de lodo, resultados que no proporcionan la evaluación y cuantificación de los factores de envejecimiento críticos, la estabilidad del aceite y sus aditivos, y la acción corrosiva (distinta del azufre corrosivo) con el cobre. Experiencias operativas en miles de transformadores demuestran un aumento progresivo (hasta más de 250mg/kg para algunos tipos de aceites y equipos) de bronce disuelto y/o suspendido (no relacionado a DBDS, azufre total ni “azufre corrosivo”), síntoma de distintos mecanismos corrosivos (V. Tumiatti -Sea Marconi, E. Serena CIGRE TF 15.01.05-“Statistical evaluation” Turín, noviembre de 1997; V. Tumiatti-Sea Marconi CIGRE 2000 París).

Los métodos que se describen a continuación para la determinación del “Envejecimiento y corrosión sin azufre” se basan en la comparación unívoca de acidez, lodo, concentraciones y la velocidad con que se forman agua, gases disueltos, (AGD con “headspace”: CO, etc.), de componentes oxidados (cetonas, aldehídos, ácidos), del cobre disuelto y/o suspendido en el aceite que se pone a prueba con el protocolo que se menciona anteriormente.

2.3 El tercer requisito operacional son los métodos para el análisis cualitativo y cuantitativo de la marca unívoca de las formulaciones, “Huella digital del aceite”, de aceites nuevos (para equipos nuevos o para el rellenado de los que están en funcionamiento) y para el inventario y/o control periódico de aceites en funcionamiento en flotas de equipos.

Los métodos actuales para la identificación y clasificación de aceites son inespecíficos, ya que están basados principalmente en la caracterización genérica de propiedades funcionales (viscosidad, densidad, punto de fluidez, etc.) conforme a, por ejemplo, la norma IEC EN 60296 2003-11.

Los métodos que se describen a continuación para la determinación de la “Huella digital del aceite” resuelven todo tipo de incertidumbres analíticas y dudas interpretativas con resultados relacionados a una comparación unívoca (cualitativa y cuantitativa) de los perfiles de los “átomos de éter” que están presentes en la formulación de aceites como azufre (S), oxígeno (O), nitrógeno (N), el perfil de carbono (C) con curvas de destilación relacionadas de los aceites que se ponen a prueba con el protocolo que se menciona con anterioridad.

2.4 El cuarto requisito operacional son los métodos para el “Diagnóstico funcional” de los aceites en funcionamiento en equipos nuevos (“Punto cero”, la referencia previa al comienzo de operaciones) o para el inventario y/o control periódico de las condiciones funcionales de los aceites que operan en flotas de equipos.

5 Los métodos actuales son indefinidos, ya que están basados en una caracterización genérica de ciertas propiedades funcionales (color y aspecto, humedad, acidez -TAN, viscosidad, punto de inflamación, densidad, partículas, etc.) conforme a, por ejemplo, la norma IEC EN 60422 2005-10.

10 Los métodos que se describen a continuación para la formulación de un “Diagnóstico funcional” resuelven todo tipo de dudas para la identificación e interpretación precisas de los “Marcadores” principales de la “Imagen diagnóstica” y para el inventario y/o control periódico de las condiciones de los aceites en funcionamiento en flotas de equipos sometidos al diagnóstico con el protocolo que se menciona con anterioridad.

15 2.5 El quinto requisito operacional son los métodos de “Tratamiento integrado de aceites, descontaminación, despolarización y desintoxicación” de fluidos nuevos para equipos nuevos (“Punto Cero”, la referencia previa al comienzo de operaciones) y para el tratamiento periódico de aceites en funcionamiento en flotas de equipos.

20 Los métodos actuales son inespecíficos y/o limitados a la inspección y tratamiento de los aceites, ya que son tratamientos genéricos de tipo físico- “Reacondicionamiento”, eliminación al vacío de humedad, partículas y gases disueltos y de adsorción, recuperación con tierras Fuller, que no son adecuados para la eliminación efectiva de contaminantes fundamentales (como por ej. compuestos de azufre corrosivo como el DBDS, COP -PCB, cetonas, aldehídos, etc.) conforme a, por ejemplo, la norma IEC EN 60422 2005-10. Estas prácticas operacionales, en muchos casos, crean las condiciones necesarias para la propagación de criticidades a la flota de equipos completa, a raíz de la “Contaminación cruzada”. El escenario decisivo tradicional con frecuencia se caracteriza por las  
25 confusiones e incertidumbres, por lo cual se implementan tratamientos ineficientes o se cambia el aceite en funcionamiento sin motivos. Las consecuencias de dichas acciones son costes administrativos, financieros y ambientales, en lo que refiere tanto a la eliminación de desechos peligrosos como a las emisiones equivalentes de CO<sub>2</sub>. De hecho, es sabido que el aceite es un recurso no renovable y que a través del ACV (Análisis del Ciclo de Vida) se determina que por cada tonelada de aceite que se gasta y que se elimina mediante incineración, hemos  
30 producido cinco toneladas de CO<sub>2</sub> (Ministerio del Medio Ambiente y la Defensa del Territorio y del Mar — Italia D.M. 29/01/2007 Diario Oficial N° 133 del 07/06/2007 “Emisión de la guía para la identificación y utilización de las Mejores Técnicas Disponibles (MTD) sobre el tema de administración de desechos”, página 52).

35 Los métodos que se describen a continuación para el tratamiento integrado de aceites, descontaminación, despolarización y detoxificación” resuelven todo tipo de dudas mediante “Pruebas de Tratamientos” para la factibilidad técnica y financiera y para mejorar la formulación más efectiva de los reactivos que se utilizarán en los tratamientos a los que se apunta. Estos tratamientos se realizan mediante equipos móviles (DMU) en un modo continuo o discontinuo, en circuitos cerrados y también con carga. Estos métodos de tratamiento utilizan la guía de  
40 MTD, relacionadas a la mejor protección de activos bajo un perfil funcional y ambiental, para la conservación de recursos y autosuficiencia.

45 Para concluir, los requisitos del sector y los cinco factores críticos que se señalan aquí son puntos de tensión mundial que ofrecen la oportunidad para que se desarrollen y utilicen nuevos métodos integrados de administración, los cuales se describen en esta invención.

50 Estos métodos pueden proporcionar una respuesta efectiva con pruebas cuantitativas, relativas a las propiedades principales y a factores cruciales del aceite relacionados, mediante la reducción de los periodos y la resolución de las limitaciones y dudas de los métodos actuales (clasificados como empíricos, cualitativos y/o inespecíficos) Estos métodos también se aplican a la formulación de reactivos, ensayos de simulación, control de calidad y trazabilidad, para la optimización de tratamientos determinados para la descontaminación, la despolarización selectiva y la detoxificación de aceites que contengan:

55 a - compuestos corrosivos (los cuales incluyen derivados que contienen azufre como el DBDS-dibencil disulfuro y otros compuestos orgánicos);

b - compuestos potencialmente peligrosos (como benzotriazol -BTA- y sus derivados);

c - contaminantes orgánicos persistentes (COP como PCB, etc.);

60 d - contaminantes y subproductos polares que ya están presentes en la formulación y/o que se generan por la degradación y/o oxidación de los aceites (cetonas, aldehídos, etc.) en el equipo en funcionamiento.

65 Estos métodos satisfacen los requisitos de las “Mejores Técnicas Disponibles- MTD/BAT” en cumplimiento de la Directiva Europea 96/61/CE para la Administración del Ciclo de Vida del Aceite - (ACVA), conforme a normas técnicas (IEC- EN 60296 2003-11 “Aceites minerales aislantes nuevos para transformadores y aparata de conexión” y IEC-EN 60422 2005-10 “Aceites minerales aislantes en equipos eléctricos - Líneas directrices para su

supervisión y mantenimiento”, etc.) y/o para proporcionar la prevención específica y/o atenuación de protección de daños para flotas de equipos en funcionamiento (“Gestión de activos en su vida útil”)

### 3 Descripción de la invención

5 Esta invención consta de métodos integrados capaces de reducir drásticamente las pruebas de reacción para corrosión (normalmente de 72 a 12 horas, en aceites pasivados y de 500 a menos de 24 horas para las pruebas de envejecimiento en aceites inhibidos) así como también de reducir los volúmenes de aceite utilizado (normalmente de 250 ml a 15-30 ml para las pruebas a bandas de cobre) con una rápida evaluación cuantitativa de las propiedades del aceite que se examina, y del equipo que está en contacto con el aceite, como por ejemplo, el papel aislante de los transformadores. Los métodos también incluyen ensayos adecuados para determinar y desarrollar formulaciones óptimas para los tratamientos de descontaminación, despolarización y detoxificación de aceites.

15 La invención se encuentra anexa en la reivindicación 1, que sigue a continuación. Mejores materializaciones de la invención se encuentran anexas en las reivindicaciones dependientes.

20 La invención incluye el uso de materiales, aparatos y reactivos específicos, capaces de llevar a cabo las pruebas y los tratamientos necesarios. En las pruebas de corrosión, el cobre está en contacto con el aceite a temperaturas específicas en condiciones de agitación; luego, por oxidación o reducción, la conversión del sulfuro de cobre que se forma (indisoluble) se realiza en especies solubles y fácilmente identificables. Por ejemplo, los sulfuros se pueden oxigenar para convertirlos en sulfatos, cuantificables por cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC, por sus siglas en inglés), cromatografía iónica o turbidez.

25 La invención también incluye el desarrollo de un método de envejecimiento acelerado del aceite en condiciones específicas; este método requiere que se use parte del mismo equipo utilizado para la cuantificación de azufre corrosivo. El aceite que se examina se somete a una atmósfera oxidativa. Las especies que se forman durante el tratamiento pueden determinarse y cuantificarse (GC, GC-MS, AED, ICP, etc.). Además, el TAN (número total de acidez), la formación de residuos (lodo), moléculas oxidadas (valoración, métodos gravimétricos y espectroscopía IR-TF) y el cobre disuelto o suspendido en el aceite para la corrosión sin correlación con el azufre.

30 La invención también incluye pruebas y la formulación específica de reactivos, relativos a tratamientos que apuntan a la eliminación y/o descomposición de compuestos corrosivos y oxidizados, de contaminantes y/o subproductos derivados de la degradación funcional y del envejecimiento de los aceites, así como también compuestos peligrosos como los aditivos BTA y COP-PCB.

### 4 Descripción detallada de la invención

40 El objetivo de esta invención es proporcionar un método integrado que pueda aplicarse a los diferentes aceites descritos en el campo de aplicación (ir al punto 1).

#### 4.1 Descripción de los aparatos

Los aparatos y materiales que se utilizan con estos métodos se describen a continuación:

45 A - Viales de cristal de borosilicato de 10 a 100 ml de capacidad, sellados con tapas especiales (PTFE y caucho butilo) donde se pueden preparar las muestras, que resisten a las condiciones de las pruebas, y que garantizan el sellado para análisis de especies líquidas, sólidas y gaseosas, las cuales se generan durante el proceso.

50 B - “Revolving Table” instrumento de Sea Marconi que se usa para preparar muestras y que puede alojar de 1 a 100 viales (normalmente 20). Se satura a cada vial con un gas, se crimpa con un instrumento específico bajo condiciones atmosféricas controladas bajo presión o con sobrepresión con respecto al ambiente y se llena con aceite con una jeringa que perfora la membrana de sellado. De acuerdo con la prueba de aplicación, cada vial puede contener materiales específicos y reactivos como cobre en polvo y un agitador magnético para pruebas de envejecimiento acelerado, de corrosividad y de tratamiento.

55 C - Aparatos de calentamiento y agitación con control de tiempo que sirven para remover (de 0 a 1500 rpm) y para mantener la temperatura de las muestras de los viales con extrema precisión, de 0°C a 350°C (por lo general, 120-150°C). Las tapas de los viales se encuentran fuera de los espacios de acero para reducir la presión térmica en la zona de sellado. Si se necesita, los aparatos pueden operar de forma ininterrumpida por varias horas, más de 1.000 (por lo general, de 1 a 24 horas).

#### 4.2 Determinación de “azufre corrosivo”

65 Una parte fundamental de los métodos consiste en la cuantificación de compuestos corrosivos y subproductos derivados de su degradación térmica o de la reacción con algunos metales como el cobre. La mayoría de los compuestos corrosivos más frecuentes contienen azufre.

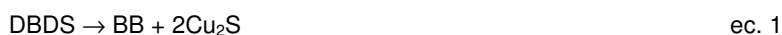
El DBDS ha sido elegido como molécula modelo. Se ha descubierto que el DBDS reacciona de inmediato con el cobre a temperaturas que superan los 100°C, lo que genera sulfuro cuproso, sulfuro cúprico y una serie de productos, entre ellos sulfuro de dibencilo, tolueno, bencilmercaptano, estilbenos y bibencilos (BB).

Los análisis (HRGC-MS y HRGC-AED) de los productos obtenidos mediante la reacción del DBDS con polvo de cobre en dodecano a 150°C con agitación magnética han demostrado que el subproducto principal es BB. Este compuesto por lo general no se encuentra en fluidos dieléctricos, por lo tanto puede utilizarse como "marcador" para la cuantificación de corrosión del cobre, causada por el DBDS dentro de un transformador (ver 4.2.1.).

El descubrimiento y cuantificación de compuestos orgánicos corrosivos volátiles o semivolátiles puede realizarse con técnicas cromatográficas de gases, mientras que la cuantificación de sales inorgánicas, como el sulfuro de cobre, se pueden realizar fácilmente según el método que se describe a continuación (4.4.2).

#### 4.2.1 Cuantificación

Los compuestos corrosivos reaccionan con los metales, lo que genera sales y subproductos orgánicos. Sorpresivamente, es posible evaluar directamente en el cobre los efectos de todos los compuestos corrosivos que contienen azufre (no solo DBDS) mediante una determinación cuantitativa de las sales de cobre. Mediante una cromatografía de gases, es posible realizar una determinación cuantitativa de los marcadores de los subproductos para evaluar la entidad de la corrosión de las partes de metal del transformador. Teniendo en cuenta el DBDS, se puede comparar su concentración con la concentración de unos de sus subproductos, el bibencil (BB), para calcular la cantidad de azufre orgánico que se convierte en sales orgánicas. Experimentos de laboratorio han demostrado que el DBDS, disuelto en una base de hidrocarburo en una concentración de 300 mg/kg y en contacto con el cobre por varias horas a 150°C, se convierte por completo en las especies que se indican en la Figura 1. Se ha descubierto que el BB es el responsable de al menos un 80% en peso de la fracción del subproducto orgánico total. La estequiometría de la reacción puede expresarse como se muestra en la ec. 1.



Así, un mol de DBDS generará un mol de dibencil y dos moles de sulfuro cuproso.

Si se asume que la conversión de DBDS a BB es el 80%, entonces la expresión toma la forma que se da en la ec. 2.

$$g_{\text{S}_{\text{in}}} = (m_{\text{BB}} / 0,8) \times 32,07 \times 2 \quad \text{ec. 2}$$

donde

$g_{\text{S}_{\text{in}}}$  son los gramos de azufre inorgánico que se formaron (azufre corrosivo)

$m_{\text{BB}}$  es el mol de bibencil BB.

0,8 es el factor de corrección para la conversión incompleta de DBDS a BB.

32,07 es el peso atómico promedio del azufre.

2 es el coeficiente estequiométrico de la reacción del DBDS con el azufre.

Esta fórmula pertenece al DBDS en aceites dieléctricos, pero se puede extender a otros compuestos corrosivos en otros fluidos técnicos, luego de los arreglos necesarios (compuestos distintos y por lo tanto, pesos moleculares y coeficientes distintos).

#### 4.2.2 Conversión de compuestos corrosivos y cuantificación de sales de cobre que resultan de la corrosión

##### 4.2.2.1 Primera etapa - interacción aceite/cobre

La primera etapa es la reacción de una cantidad medida (5 - 50 g) de líquido (por ej. aceite aislante), con una cantidad medida (0,5 a 10 g) de polvo o gránulos de cobre decapado (1 mm - 5 mm) a una temperatura que supera los 100°C (100 - 200, normalmente 150°C) en un vial de cristal de borosilicato, estanco al gas, desechable (volumen 5 a 100 ml) sellado en la mesa giratoria con la tapa adecuada de PTFE/caucho butilo resistente a la presión. Esta reacción sucede bajo agitación magnética durante un período de 0,5 a 600 horas, normalmente 2 -12 horas). A continuación, la secuencia de preparación de la muestra:

1) El vial se carga con la cantidad de cobre decapado calculada y una barra magnética.

2) El aceite se agrega dentro del vial mientras funciona en un ambiente libre de oxígeno (argón o nitrógeno) utilizando la “mesa giratoria” (ver apartado 4.1).

3) El vial se sella con las tapas que se describen en el apartado 4. 1.

5 Una vez que la muestra está lista, comienza el tratamiento térmico. Para realizar dicho tratamiento, se ha desarrollado un aparato de calentamiento de precisión y agitación magnética (ver apartado 4.1.) que puede procesar varios viales de modo simultáneo. Al final de la reacción, comienza la segunda etapa.

10 4.2.2.1 Segunda etapa – Procesamiento del cobre

15 Se decanta el cobre del aceite sobre el cual, más adelante, se pueden realizar más análisis. El cobre se enjuaga varias veces con un solvente de hidrocarburo como el pentano, el n-hexano, el heptano o el isoctano. Luego, se retira el líquido y se enjuaga el polvo con una corriente suave de gas (aire, nitrógeno, argón) y/o con calor suave (30-60°C).

Luego se somete el cobre a distintos tratamientos con el propósito común de convertir el sulfuro de cobre insoluble en agua en especies solubles como el sulfato cúprico o el sulfuro de hidrógeno.

20 Estos tratamientos incluyen el uso de los siguientes materiales y reactivos:

a)  $O_2 + MOH + calor$ , donde M es un metal alcalino, como el sodio o el potasio,

25 b)  $NH_4OH/H_2O_2$  (peróxido de hidrógeno amoniacal).

c) Agua regia.

d)  $MBH_4$ , donde M es un metal alcalino.

30 Los reactivos de a) a la c) tienen propiedades oxidantes y transforman el sulfuro de cobre en sulfato cúprico. El reactivo d) es un agente reductor y convierte el sulfuro de cobre en sulfuro de hidrógeno.

35 En el método a), al vial que contiene el cobre enjuagado y seco se le agrega una cantidad medida de hidróxido alcalino (desde 0,01 hasta 1 g); el vial se sella y se calienta a temperaturas que varían entre los 250°C y los 500°C, con una llama o con un elemento resistente al calor. Durante esta etapa de calentamiento, se hace que fluya oxígeno puro a través del vial con dos agujas: una para la entrada y otra para la salida. La oxidación toma varios minutos (de 5 a 60). Luego de dejar enfriar las muestras a temperatura ambiente, se agregan unos gramos de agua (5-10) al vial. La solución se hierve por unos minutos (5-10) bajo una corriente suave de oxígeno. Luego, se filtra y se analiza la suspensión de sulfato de cobre resultante.

40 La transformación del sulfuro de cobre a sulfato de cobre se muestra en las ecuaciones 3-5.



45 En el método b), se le agregan algunos ml (1-10) de solución amoniacal (25-30%) al vial que contiene el cobre enjuagado y seco, y luego se lo deja bajo agitación magnética para que el sulfuro de azufre se disuelva (1-4 horas). La solución resultante se traslada dentro de un contenedor de vidrio adecuado, se reduce a un menor volumen (1-5 ml) con calor suave y luego se oxida con peróxido de hidrógeno

50 (25-30%). El proceso de extracción-reacción se puede repetir varias veces (2-3), para lograr una conversión completa de sulfuro a sulfato. Una vez completa la oxidación, se evapora el peróxido de hidrógeno residual, lo que deja la solución lista para su análisis.

55 En el método c), se agregan algunos ml de agua regia (5-10) al vial que contiene el cobre enjuagado y seco. Debido a las propiedades oxidativas y complejantes del agua regia, el cobre se convierte en nitrato cúprico y el sulfuro, en sulfato. Por lo tanto la solución se neutraliza con una base alcalina o alcalinotérrica, se filtra y se analiza.

60 El producto final de los enfoques que se describen en los métodos a), b) y c) es un ion sulfato que puede analizarse con distintas técnicas. Las técnicas más comunes son la de turbidez, la cromatografía iónica y la HPLC. Las técnicas de turbidez son más baratas, son muy fáciles de manejar, no solo para los químicos, y son útiles en el laboratorio y campos de aplicación.



En el método d), se trata el cobre enjuagado y seco directamente en el vial con un agente reductor como el hidruro metálico de boro, como por ej. tetrahidruro de sodio o un hidruro metálico en presencia de una pequeña cantidad de agua (1-5 ml). El sulfuro de hidrógeno puede cuantificarse con un analizador de gases portátil o mediante GC-FID, TCD, FPD o AED.

#### 5 4.2.3 Determinación y cuantificación de compuestos corrosivos de azufre en papel, deposición de cobre cobertura - Mejora del test CCD

10 Los métodos que se describen en 4.2.2.2 a), inesperadamente, también pueden aplicarse en otras partes del equipo que están en contacto con el fluido. Los mismos son particularmente apropiados para el análisis cuantitativo de Cu<sub>2</sub>S en papel aislante Kraft en transformadores eléctricos y equipos. Por lo tanto, esto representa una mejora muy importante para la evaluación de la corrosión de aceites minerales en pruebas empíricas cualitativas como el test CCD. Para el análisis cuantitativo al final del test CCD, el papel aislante y la banda de cobre se retiran del vial, se enjuagan con un solvente de hidrocarburo (pentano, n-hexano, heptano, isooctano), se secan y se trasladan a un  
15 segundo vial de cristal de borosilicato, al cual se le agrega una pequeña cantidad de hidróxido alcalino (de 0,01 a 1 g). El vial se sella y se calienta (250°C - 650°C, generalmente a 500°C) con ayuda de una llama o resistencia eléctrica. Durante la etapa de calentamiento, se hace fluir oxígeno puro a través del vial con dos agujas que se insertan en la tapa de sellado. La oxidación lleva varios minutos (de 5 a 60, por lo general 20), luego se dejan enfriar los contenidos del vial a temperatura ambiente, se agregan unos gramos de agua desionizada (5-20, por lo  
20 general 10) al vial y se hierve la solución por varios minutos (5-20, normalmente 10) con una corriente de oxígeno suave.

La solución de sulfato se filtra con un filtro de nylon (0,45 µm) y se analiza con distintas técnicas, en particular con las de turbidez, cromatografía iónica y HPLC.

25 El mismo procedimiento que se describe para el papel puede aplicarse a la banda de cobre del test CCD.

Se puede aplicar el proceso a la cuantificación de depósitos inorgánicos que resultan de la corrosión de otros compuestos en equipos eléctricos mediante oxidación o reducción.

#### 30 4.2.4 Cálculos de conversión

El DBDS u otros compuestos de azufre corrosivo reaccionan con el cobre, formando sulfuro de cobre, que para ser cuantificado se convierte en sulfato de cobre o sulfuro de hidrógeno. De esta forma, este enfoque permite una  
35 determinación cuantitativa del azufre.

Para determinar la cantidad de azufre corrosivo que reacciona con el cobre, se realizaron algunos cálculos; a través de las siguientes expresiones algebraicas se obtiene la cantidad de azufre corrosivo (S<sub>corr</sub>) expresado en mg de azufre (corrosivo) por kg de fluido.

40 En caso de que el sulfuro de cobre se convierta en sulfato cúprico:

$$S_{\text{corr}} = [(C_{\text{sulf}} \times V_{\text{sol}} / 96,06) \times 32,07] / \text{Kg}_{\text{aceite}} \quad \text{ec. 6}$$

45 donde

C<sub>sulf</sub> es la concentración de iones sulfato (en mg/L) en la solución al final de la prueba (que se describe en 4.2.2.2)

96,06 es el peso molecular del sulfato

50 V<sub>sol</sub> es el volumen en litros de la solución sulfatada

Kg<sub>aceite</sub> es la cantidad de aceite utilizado en la prueba.

En caso de que el sulfuro de cobre se convierta en sulfuro de hidrógeno:

$$55 \quad S_{\text{corr}} = [(C_{\text{HS}} \times V_{\text{sol}} / 33,07) \times 32,07] / \text{Kg}_{\text{aceite}} \quad \text{ec. 7}$$

donde

60 CHS es la concentración de sulfuro de hidrógeno (en mg/L) al final de la prueba (que se describe en 4.2.2.2)

33,07 es el peso molecular del sulfuro de hidrógeno

V<sub>sol</sub> es el volumen (en L) del vial que contiene el sulfuro de hidrógeno

$Kg_{aceite}$  es la cantidad de aceite utilizado en la prueba. ‘

- 5 Sin embargo, esta expresión no permite que se distinga el aceite sin aditivos del aceite que contiene aditivos. Se puede distinguir entre estos aceites con la expresión que aparece en la ec. 8. Esta expresión permite la clasificación de aceites en relación a la cantidad de compuestos corrosivos y la presencia de aditivos (por ej. pasivadores). Dichas X de coeficiente (coeficiente de azufre corrosivo) pueden calcularse así:

$$X_s = \log [(S_{corrFin} X S_{corrXmin}/k) + 1] \quad \text{ec. 8}$$

- 10  $S_{corrXmin}$  y  $S_{corrFin}$  son la cantidad de azufre corrosivo que se calcula conforme a la formula anterior, luego de los tratamientos que se describen en 4.2.2.  $S_{corrXmin}$  es el valor del azufre corrosivo luego de un periodo de contacto limitado entre aceite y cobre (por ej. 120'), mientras que  $S_{corrFin}$  es el valor obtenido luego de una interacción prolongada (por ej. 720') En el caso de un aceite no corrosivo, el valor de H será 0.
- 15 K es un coeficiente que permite un resultado entre 0 y 1, por ejemplo 1886. Este valor se obtiene considerando 500 mg/kg de DBDS como la cantidad máxima de azufre corrosivo equivalente disponible en un fluido (como sucede en la gran mayoría de casos prácticos de contaminación, según estadísticas). Esta concentración se convierte en  $S_{corrFin}$ . Si el aceite no se pasiviza,  $S_{corrXmin}$  ( $X_{min} = 120$ ) y  $S_{corrFin}$  coinciden. Así, si se multiplica  $S_{corrXmin}$  por  $S_{corrFin}$  y se divide el resultado en 9, el resultado es 1886.2391 (próximo a 1886). En el caso de aceite que contiene 500 mg/kg de DBDS,  $X_s$  es 1. De hecho:  $X_s = \log (9+1)$ . Por lo tanto, todos los resultados están comprendidos entre 0 y 1.

Además, podría ser útil saber la cantidad de azufre corrosivo “oculto” en los aditivos pasivantes, es decir, el componente de azufre corrosivo capaz de atacar el metal (cobre) que no se evalúa en el test CCD. Esto puede expresarse en porcentaje así:

$$25 \quad H_s = [(S_{corrFin} - S_{corrXmin}) / S_{corrFin}] \times 100$$

donde

- 30  $S_{corrXmin}$  y  $S_{corrFin}$  son aquellos que se describen en la fórmula anterior, y  $H_s$  es el coeficiente de azufre corrosivo oculto. Se relaciona con la corrosión que no se manifiesta mediante pruebas cualitativas y subjetivas como el test CCD.

- 35 La cantidad de sulfuro de cobre depositada ( $S_{corr}$ ) sobre la banda o papel que lo envuelve (ver 4.2.3.) se calcula conforme a:

$$S_{corr} = [(C_{sulf} \times V_{sol} / 96,06) \times 32,07] / Kg_{papel}(mm_{cobre}^2)$$

donde

- 40  $C_{sulf}$  es la concentración de ion sulfato (en mg/L) en solución al final de la prueba (que se describe en 4.2.2.2)

96,06 es el peso molecular del sulfato

- 45  $V_{sol}$  es el volumen (en L) de la solución sulfatada

$Kg_{papel}$  es el peso del papel

$mm^2_{cobre}$  es la superficie de la banda de cobre

## 50 **5 Ejemplos**

Los ejemplos a continuación se describen con referencia a los dibujos adjuntos, en los cuales:

- 55 la Figura 1 es un gráfico que muestra, conforme al paso del tiempo, la cantidad de azufre corrosivo que resulta de la reacción del DBDS con cobre,

la Figura 2 es un gráfico que muestra, conforme al paso del tiempo, la cantidad de azufre corrosivo que resulta de la reacción del DBDS con cobre, en el aceite que contiene un pasivador,

- 60 la Figura 3 es un diagrama que muestra los coeficientes de azufre corrosivo (X) para distintas muestras,

la Figura 4 es un diagrama que muestra los coeficientes de corrosión oculta ( $H_s$ ) para distintas muestras,

Ejemplo 1 - Pruebas de "azufre corrosivo" en aceite no pasivado

Las pruebas se llevaron a cabo conforme a lo establecido en los apartados 4.1.1.1 y 4.1.1.2 a) en aceite Shell Diala D contaminado con diversas cantidades de DBDS (50, 100, 180 y 300 mg/kg); se utilizó aceite libre de azufre para crear blancos. Se utilizaron 3 gramos de polvo de cobre (tamaño de las partículas: 40 µm).

Luego de la fase de preparación, se colocaron las muestras en un sistema de calentamiento y agitación (ver apartado 4.1.) y se calentaron a 150°C por periodos variados de 1 a 12 horas (1, 2, 4, 6, 9, 12 horas). Al final de la primera fase de periodos de reacción, se dejaron enfriar los viales a temperatura ambiente antes de quitar la tapa; se separaron las alícuotas de aceite y se colocaron en otros recipientes para realizar otros análisis más. Se enjuagó cada alícuota de cobre 3 veces con 15 ml de isoctano, una vez con 15 ml de pentano, y luego se secaron con una corriente de aire suave.

Luego, se añadió 0,15 g de hidróxido de sodio a cada muestra. Los viales se sellaron y se calentaron a una temperatura de entre 250°C y 500°C con un mechero de Bunsen. Durante este transcurso, se purgó el oxígeno a través de dos agujas (una de entrada y otra de salida). La oxidación continuó por 20 minutos, luego se dejaron enfriar las muestras a temperatura ambiente, se agregaron 10 ml de agua desionizada y se hirvió la suspensión por 10 minutos bajo un flujo suave de oxígeno. La suspensión resultante, con sulfuro de cobre, se filtró, se diluyó hasta 20ml con el agua desionizada y se analizó mediante con la prueba de turbidez para lo que se le agregó 0,15 ml de ácido clorhídrico concentrado y 90 mg de cloruro de bario. El resultado del blanco fue de 6 mg/kg de sulfatos, valor que se sustrajo para los resultados de experimentos que se indican en la figura 1, donde se mencionan las concentraciones de azufre corrosivo que derivan de la presencia de DBDS en aceite mineral. Los resultados muestran cómo, luego de una reacción de una hora, más del 90% del DBDS que se había agregado al aceite se convierte en sulfuro de cobre, determinado cuantitativamente como sulfato.

Ejemplo 2 - Pruebas de corrosión en aceite pasivado

Las pruebas que se describen en el Ejemplo 1 se repitieron en aceite pasivado con Ciba Irgamet® 39 en una concentración de 50 o 100 mg/kg. Los resultados obtenidos por turbidez se mencionan en la Figura 2, la cual muestra las concentraciones de azufre corrosivo derivado de la presencia de DBDS en el aceite mineral que contiene los pasivantes. Los resultados muestran que, también en presencia de Ciba Irgamet® 39, el 90% del DBDS que se agrega al aceite se convierte en sulfuro de cobre en un periodo de 4 horas, lo que ilustra con claridad que la acción protectora de los pasivadores es solo temporaria. Esto, a su vez, recalca el hecho de que el método que se describe en este documento puede utilizarse para distinguir un aceite pasivado de uno no pasivado.

El coeficiente de azufre corrosivo (X) y los coeficientes de corrosión oculta pueden calcularse (ec. 7) y utilizarse para clasificar aceites. Esta aplicación se muestra en la Tabla 1 y en las Figuras 3 y 4. La corrosión es mayor (valores mayores de  $X_s$ ) cuando la concentración de DBDS y/o el ratio entre DBDS y la concentración Ciba Irgamet® 39 es más alta.

Ejemplo 3 - Determinación de sulfuro de cobre en banda de cobre y en papel aislante

Los test CCD se aplicaron a una muestra de aceite de un transformador eléctrico contaminado con DBDS.

Al final de las pruebas CCD, las bandas de cobres envueltas en papel se sacaron de los viales, se enjuagaron con isoctano y ciclohexano, y se dejaron secar al aire. Una vez secas, las bandas de cobre se cortaron en 2 partes y se pasaron a viales de 20 ml; se agregaron dos gramos de polvo de cobre y luego 0,150 g de sodio a cada muestra. Los viales se sellaron y se calentaron a una temperatura de entre 250°C y 500°C con un mechero de Bunsen. Durante este transcurso, se purgó el oxígeno a través de dos agujas (una de entrada y otra de salida). La oxidación continuó por 20 minutos, luego las muestras se dejaron enfriar a temperatura ambiente, se añadieron 10 g de agua desionizada y se hirvió la suspensión durante 10 minutos bajo un flujo de oxígeno suave. La suspensión resultante, con sulfuro de cobre, se filtró, se diluyó hasta 20ml con el agua desionizada y se analizó con la prueba de turbidez para lo que se le agregó 0,15 ml de ácido clorhídrico concentrado y 90 mg de cloruro de bario.

Las bandas de papel que derivan de las pruebas CCD se pasaron a viales de 20 ml y se les agregó 0,200 g de hidróxido de sodio a cada uno de ellos. Los viales se sellaron y se calentaron a una temperatura de entre 250°C y 500°C con un mechero de Bunsen. Durante este transcurso, se purgó el oxígeno a través de dos agujas (una de entrada y otra de salida). La oxidación continuó por 20 minutos, luego las muestras se dejaron enfriar a temperatura ambiente, se añadieron 10 g de agua desionizada y se hirvió la suspensión durante 10 minutos bajo un flujo de oxígeno suave. La suspensión resultante, con sulfuro de cobre, se filtró, se diluyó hasta 20 ml con el agua desionizada y se analizó con la prueba de turbidez para lo que se le agregó 0,15 ml de ácido clorhídrico concentrado y 90 mg de cloruro de bario. Los resultados se mencionan en la Tabla II.

Ejemplo 4: Comparación con resultados de pruebas CCD, resolución de casos de difícil clasificación ("Falso negativo" - Potencialmente no corrosivo; "Falso positivo" - Potencialmente corrosivo)

Se ha observado que el test CCD puede proporcionar resultados “falso positivos” o “falso negativos” con ciertas muestras de aceite. La presencia de ciertos pasivadores como el Ciba Irgamet® 39 u otros aditivos pueden afectar la reacción entre el cobre y los compuestos corrosivos y llevar a datos confusos o incorrectos.

- 5 Por lo tanto, el test CCD se realizó tanto en aceites usados como nuevos; los mismos aceites fueron evaluados con métodos que se describen en este documento. Los resultados obtenidos se mencionan en la Tabla III.

10 En el caso A, fue evidente cómo Ciba Irgamet® 39 pudo enmascarar la presencia de DBDS durante la prueba CCD y cómo, de todas formas, su acción es solo temporaria. También en algunos casos, el test CCD arroja resultados “Potencialmente no corrosivos”, incluso para aceites que contienen compuestos de azufre corrosivo (“Falso negativo”). En el caso B, el test CCD dio un resultado incierto y dudoso. Los métodos 4.2.2.2 y 4.2.3, por otro lado, no están influenciados por la presencia de Ciba Irgamet® 39 y proporcionan resultados cuantitativos, lo que resuelve todas las dudas posibles sobre la corrosión del aceite.

15 Ejemplo 5: Oxidación de sulfuro de cobre con NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

20 Se colocó 1 gramo de gránulos de cobre (dimensión de las partículas: 40 µm) o una banda de cobre (30 x 8 mm) Con una aguja magnética dentro de unos viales de cristal de borosilicato de 20 ml; luego, se purgaron los viales con argón en un instrumento apropiado, se sellaron con tapas de rosca de caucho butilo/PTFE apropiadas y se llenaron con 15 gramos de aceite Shell Diala D cada uno. Cada muestra se preparó con aceite Shell Diala D contaminado con distintas cantidades de DBDS de entre 50 y 500 mg/kg; para crear el blanco se utilizó aceite libre de azufre.

25 Luego de la fase de preparación, se ubicaron las muestras dentro de un sistema de calentamiento y agitación (ver párrafo 4.1) y se calentaron a temperaturas que variaban entre los 80 °C y los 150 °C por periodos de entre 0,5 y 144 horas. Al final de los periodos de reacción, los viales se dejaron enfriar, luego se abrieron, se separaron las alícuotas de aceite del cobre y se colocaron en otros recipientes para realizar otros análisis más. Se enjuagó cada alícuota de cobre 3 veces con 15 mil de hexano.

30 El cobre (banda o gránulos) enjuagado con hexano se dejó secar al aire a temperatura ambiente y luego se trasladó a matraces de cuello largo para digestión limpios, se agregaron 10 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 35% a los matraces; el contenido de los matraces se dejó equilibrar a temperatura ambiente por una hora. Luego de esa hora, se mezclaron los contenidos de los matraces con 15 gotas de NH<sub>4</sub>OH al 30% suavemente por 20 minutos. Debido a que la interacción entre las bandas recubiertas de Cu<sub>2</sub>S y los reactivos es exotérmica y bastante energética, es necesario tener cuidado durante la operación.

35 Al final del periodo preestablecido, se agregaron 4ml de NH<sub>4</sub>OH al 30% a cada muestra mientras se las calentaba y removía suavemente hasta que los geles azules se disolvieron por completo, lo cual resultó en una solución clara. Esta solución se decantó con cuidado a través de un papel de filtro en un matraz graduado para separar el residuo negro. Luego, se agregaron 10 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 35% al residuo negro en el matraz y se dejaron reposaron los contenidos por 30 minutos. Se agregaron aproximadamente 20 gotas de NH<sub>4</sub>OH al 30% a los matraces, los cuales se movieron suavemente hasta que la reacción cesó. Las muestras se calentaron en almohadillas calientes y se removieron hasta que el gel azul desapareció y se obtuvieron soluciones claras. Las soluciones de las segundas digestiones se filtraron y trasladaron a matraces aforados que contenían soluciones de la primera digestión, lo que llevó el volumen en los matraces a la marca de agua desionizada. Luego, se añadió una cantidad determinada de cloruro como patrón interno y la solución se analizó mediante cromatografía iónica, calculando la concentración de iones sulfatados. Los resultados de los experimentos se muestran en la Tabla IV. Los resultados muestran que el DBDS reacciona de forma cuantitativa con el cobre, formando SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y luego puede determinarse como iones SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

Tabla I

50 Cuantificación de azufre corrosivo después de una reacción de 2 y 12 horas en aceites contaminados con DBDS y DBS y coeficientes de corrosión de azufre oculto.

	300 DBDS	300 DBDS 50 IRG	300 DBDS 100 IRG	100 DBDS	100 DBDS 100 IRG	50 DBDS	50 DBDS 100 Irgamet	335 DBS	0 DBDS
Scrr2h	72	64	22,5	26,5	16,7	14,5	14,5	6,4	0
ScorrFin	72	65	72	27,5	26,8	14,5	15,3	9,3	0
Xs	0,57	0,51	0,27	0,14	0,09	0,05	0,05	0,01	0,00
Hs	0,00	1,54	68,75	3,64	37,69	0,00	5,23	31,18	0,00

Tabla II

Cuantificación de Cu<sub>2</sub>S en banda de cobre y papel aislante

Aceite	Concentración inicial de DBDS (mg/kg)	Concentración final de DBDS (mg/kg)	Resultado de test CCD	Equivalente de DBDS en banda de cobre (mg/kg)	Equivalente de DBDS en papel (mg/kg)	Cantidad de equivalentes a DBDS recuperados
Mobilect 35	179	123	Potencialmente corrosivo	31	13	~80%

Tabla III  
Resultados “Falso positivos” y “Falso negativos”

	Aceite	DBDS inicial mg/kg	Ciba Irgamet 39 inicial mg/kg	DBDS final mg/kg	Ciba Irgamet 39 final mg/kg	Resultados de test CCD	S corrosivo de prueba de corrosividad en polvo de cobre (mg/kg)	S corrosivo de prueba de corrosividad en banda de cobre y papel aislante de test CCD (mg/kg)
A	Mobilect 35 – sin uso	179,0	100,0	146,0	< 10	Cobre: limpio Papel: sin depósitos “Potencialmente no corrosivo”	45 corresponde a 174 mg/kg DBDS 97,2% de coincidencia	< 2 mg/kg
B	Envejecido	< 10	< 10	< 10	< 10	Cobre: de marrón claro a oscuro Papel: oscuro, sin depósitos Límite: “Potencialmente no corrosivo” o “Potencialmente corrosivo”	12 S corrosivo corresponde a 46 mg/kg DBDS	5 mg/kg en cobre 2 mg/kg en papel

5 Tabla IV  
Cuantificación de Cu<sub>2</sub>S que se formó en bandas de cobre

Conc. DBDS (mg/kg)	DBDS (mg)	DBDS consumido (mg)	Moles de DBDS consumidos	Moles de SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> esperados	Conc. pronosticada de SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> mg/kg	Conc. detectada de SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> mg/kg	Porcentaje de la conversión
300	4,5	3,04	1,24x10 <sup>-5</sup>	2,48x10 <sup>-5</sup>	23,8	22,1	92,8
300	4,5	3,04	1,24x10 <sup>-5</sup>	2,48x10 <sup>-5</sup>	23,8	22,8	95,8
300	4,5	3,04	1,24x10 <sup>-5</sup>	2,48x10 <sup>-5</sup>	23,8	22,6	94,9
150	2,25	2,2	8,94x10 <sup>-6</sup>	1,78x10 <sup>-5</sup>	17,1	16,6	97,1
150	2,25	2,1	8,53x10 <sup>-6</sup>	1,71x10 <sup>-5</sup>	16,4	15,9	96,9
150	2,25	2,2	8,94x10 <sup>-6</sup>	1,78x10 <sup>-5</sup>	17,1	16,5	96,4

## REIVINDICACIONES

1. Métodos integrados para la determinación del envejecimiento, corrosividad, huella y/o contaminantes así como el diagnóstico funcional, la descontaminación, la despolarización y la detoxificación de aceites y fluidos técnicos como aceites minerales aislantes, ésteres naturales y/o sintéticos, lubricantes, fluidos hidráulicos, diatérmicos y técnicos en general, utilizados en transformadores eléctricos, reactores, aisladores, interruptores y turbinas, para la generación, transmisión, distribución y uso de electricidad, dichos métodos se basan en una o más de las siguientes opciones:
- I - prueba de corrosividad acelerada para el aceite, preferiblemente a 150 °C por 12 horas, en la presencia de cobre con calor específico y aparato de agitación, y
- II - envejecimiento acelerado del aceite, preferiblemente a 120 °C por 24 horas, en la presencia de cobre con calor específico y aparato de agitación,
- dichos métodos se caracterizan por componerse de los pasos para preparar viales con volumen desde 10 hasta 100ml en una mesa giratoria especializada que tiene espacio para 1 a 100 viales. Se purgan gases en sobrepresión con respecto al ambiente para la saturación de los viales, donde estos gases son argón y nitrógeno, se introduce el aceite en los viales y se sellan los viales con tapas para mantener una atmósfera controlada.
2. Métodos de acuerdo con la reivindicación 1 para las pruebas de corrosividad y envejecimiento, hechas en viales de vidrio de borosilicato, sellados con tapas en caucho butílico/PTFE.
3. Métodos para pruebas de corrosividad y envejecimiento de acuerdo con la reivindicación 2, mediante un aparato equipado con temporizador que puede calentar y agitar, preferiblemente por agitación magnética de 0 a 1500rpm, y manteniendo la temperatura de las muestras en los viales entre 0 °C y 350 °C, las tapas de los viales se ubican fuera de donde están los viales para reducir el estrés termal en la zona de sellado.
4. Métodos para las pruebas de corrosividad de acuerdo con una o más de las reivindicaciones anteriores para la determinación de azufre corrosivo, hechas en viales de 10 a 100 ml, preparados en una mesa giratoria, en argón o nitrógeno, con 5 a 30 gramos de aceite preferiblemente, en presencia de una barra magnética y cobre en polvo, con una granulometría de preferiblemente 0.01 a 2 mm o en forma de banda con un área de preferiblemente 300 a 570 mm<sup>2</sup>, cubierta o no por papel de embalaje, a una temperatura preferiblemente de 100 °C y 200 °C en condiciones de agitación por un tiempo de 1 a 500 horas, dependiendo del tipo de aceite y aditivo. Los viales, reactivos y preparaciones pueden ser provistos en kits predosificados de un solo uso.
5. Métodos para pruebas de corrosividad de acuerdo con una o más de las reivindicaciones anteriores, que conciernen a la separación de aceite del cobre en polvo o banda, la limpieza constante del cobre con solventes de hidrocarburo ligeros como pentano, n-hexano, heptano e isoctano, el secado del cobre por un flujo de gas inerte como argón o nitrógeno, y el calentamiento a temperatura de preferiblemente entre 30 °C y 60 °C. La separación del papel es posible, el tratamiento con reactivos como a) O<sub>2</sub> (oxígeno) + MOH + calor donde M es un metal alcalino como sodio o potasio; b) NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Peróxido de hidrógeno amónico); c) Agua regia; d) MBH<sub>4</sub>, donde M es un metal alcalino.
6. Métodos para pruebas de corrosividad de acuerdo con una o más de las reivindicaciones anteriores, que concierne al tratamiento del cobre en banda o polvo o el papel de embalaje. Se envuelve la banda a una temperatura preferiblemente entre 300 y 700 °C en un ambiente básico por hidróxido alcalino saturado por oxígeno, se somete al cobre a una fase de limpieza y se pone en un vial de vidrio, preferiblemente de borosilicato y de un volumen entre 10 y 50 ml, junto con una cantidad de polvo de un hidróxido alcalino preferiblemente entre 50 y 300 mg, se sella el vial, se purga el oxígeno continuamente a través de dos aberturas en el tabique de sellado del vial y se calienta preferiblemente entre 300 y 700 °C de 5 a 60 minutos; se enfría añadiendo agua destilada o desionizada preferiblemente en un volumen entre 5 y 15 ml, haciéndola hervir preferiblemente de 5 a 20 minutos en un flujo de oxígeno, después de filtrar y analizar la solución resultante.
7. Métodos para pruebas de corrosividad de acuerdo con una o más de las reivindicaciones anteriores, en la que, preferiblemente antes de separar el aceite del cobre en polvo o tira, se trata el cobre con una mezcla de peróxido de hidrógeno y amoníaco, el vial que contiene el cobre purificado se agrega con agua de amoníaco preferiblemente al 25-30% y en una cantidad de 1-10ml, se deja en agitador magnético preferiblemente de 60 a 240 minutos, se transfiere la solución amoniacal resultante de sulfuro de cobre a un segundo vial y se reduce a un volumen pequeño, preferiblemente entre 1-5 ml, mediante calentamiento moderado, se agrega el peróxido de hidrógeno preferiblemente a 25-30% en una cantidad de 5 a 20ml, el proceso de extracción y reacción se repite de 1 a 4 veces y, cuando la oxidación esté completa, se evacua el peróxido de hidrógeno por calentamiento y se filtra y analiza la solución resultante.
8. Métodos para pruebas de corrosividad de acuerdo con una o más de las reivindicaciones anteriores, que incluyen una fase de limpieza del cobre que consiste en el tratamiento del cobre en polvo o tira con agua regia, se trata el

cobre enjuagado y secado se trata con agua regia, preferiblemente en una cantidad de 5-10ml, la solución que se obtiene luego se neutraliza mediante una base alcalina o alcalinotérrea, se filtra y se analiza.

5 9. Métodos para pruebas de corrosividad de acuerdo con una o más de las reivindicaciones anteriores, que consisten en la reducción del cobre con un hidruro metálico, el cobre enjuagado y secado se trata con un agente reductor como base alcalina o alcalinotérrea e hidruro de litio y aluminio, preferiblemente en una cantidad de entre 0.01 y 1g, en la presencia de agua, preferiblemente entre 1 y 5ml, y se analiza el gas liberado.

10 10. Métodos de acuerdo una de las reivindicaciones anteriores desde la 6 hasta la 9 en las que se analizan las soluciones resultantes con técnicas como turbidez, cromatografía iónica, cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC) y cromatografía capilar y de gases comprimidos, sumado a detectores TCD, FID, FDP o AED.

15 11. Métodos para pruebas de corrosividad de acuerdo con una o más de las reivindicaciones anteriores, que se llevan a cabo para asignar un valor de corrosividad al fluido examinado de acuerdo con la ecuación  $X_s = \log[(S_{\text{corrFin}} \times S_{\text{corrXmin}}/k) + 1]$  o corrosividad oculta  $H_s = [(S_{\text{corrFin}} - S_{\text{corrXmin}})/ S_{\text{corrFin}}] \times 100$ . Se definen los símbolos de dichas ecuaciones en el párrafo 4.2.4 de la descripción.

20 12. Métodos para pruebas de corrosividad, de acuerdo con una o más de las reivindicaciones anteriores, llevados a cabo para obtener diagnósticos y evaluaciones cuantitativas del nivel de corrosividad de los componentes metálicos del equipo en contacto con el fluido mediante el control de la concentración de compuestos de organoazufre corrosivos como DBDS y la degradación relevante de derivados como bibencilo, estilbenceno, tolueno y sulfuro de dibencilo, como también su velocidad de formación. Se obtiene la cuantificación mediante técnicas de separación cromatográficas y técnicas de detección como ECD, AED, MS.

25 13. Métodos para las pruebas de envejecimiento y corrosión de azufre no corrosivo de acuerdo con una o más de las reivindicaciones anteriores de la 1 a la 3, hechas en viales preferiblemente de 10 a 1000ml, preparados en una mesa giratoria en una atmósfera oxidante, por ejemplo aire u oxígeno, en aceite preferiblemente en una cantidad de entre 5 y 30g en presencia de una barra magnética y cobre en polvo en una granulometría preferiblemente de entre 0.01 a 2mm y a una temperatura de entre 100 y 200 °C en condiciones de agitación por un tiempo de 1 a 500 horas, dichos viales sellados preferiblemente por un tabique de caucho butílico/PTFE o que se comuniquen con un segundo vial que contenga una solución de hidróxido alcalino, preferiblemente 0.01 – 1M y en una cantidad de 10 a 30ml, en el último caso, se pasa el aire u oxígeno en forma de burbujas por los dos viales conectados en serie. Los viales, reactivos y preparaciones pueden ser provistos en kits predosificados de un solo uso.

35 14. Métodos para las pruebas de envejecimiento y corrosión de azufre no corrosivo de acuerdo con la reivindicación 13, que consisten en, al final de las pruebas de calentamiento de aceite en atmósfera oxidante, el análisis y cuantificación de por lo menos un parámetro elegido de entre:

40 gases evolucionados mediante la técnica "headspace" por técnicas cromatográficas de gases junto con detectores FID, TCD, AED, MS.

acidez total en el aceite,

45 acidez de la solución burbujeante,

contenido de metal en el aceite,

espectro infrarrojo y determinación de la banda de carbonilo,

50 perfil cromatográfico de gases AED de los heteroátomos (S, N, O) y de carbono,

contenido de agua en el aceite y

factor de disipación del aceite,

55 y, preferiblemente, todos los parámetros mencionados.

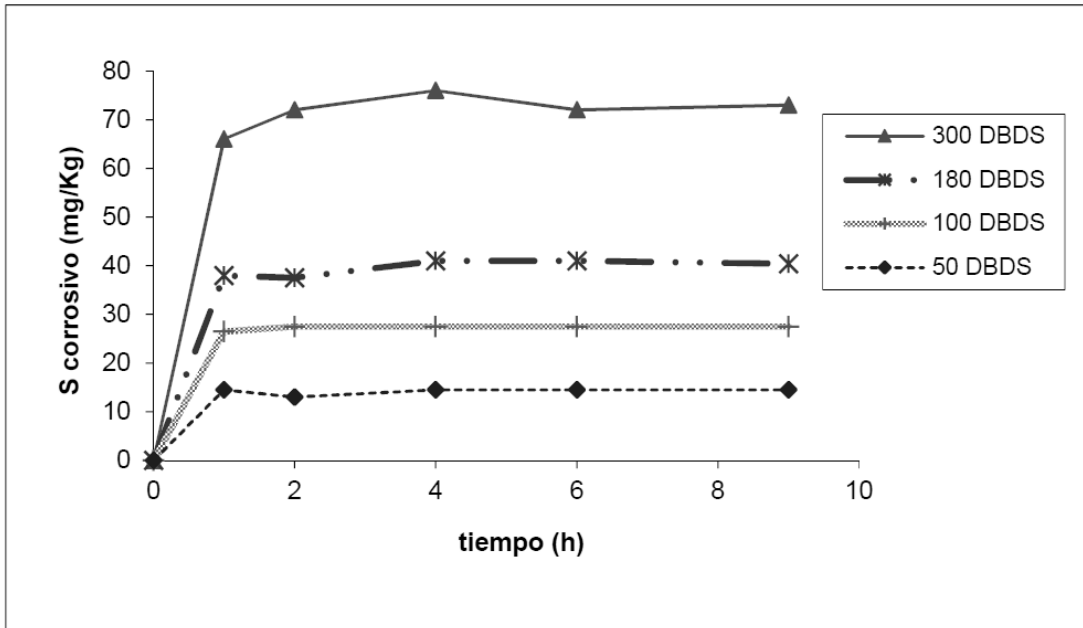


FIG 1

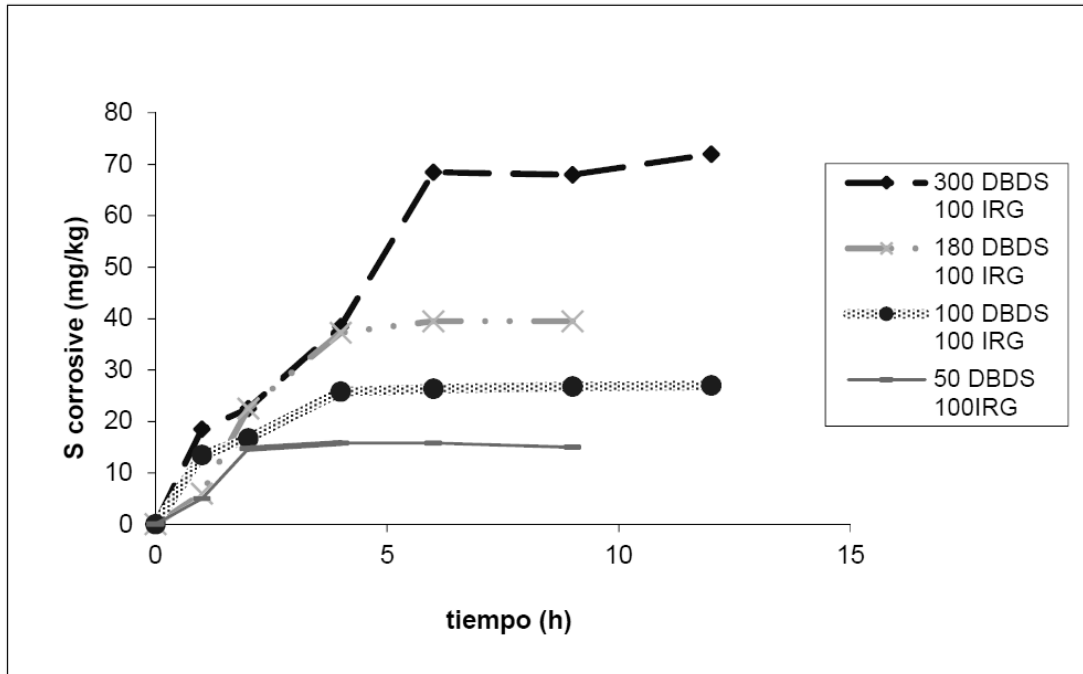


FIG 2



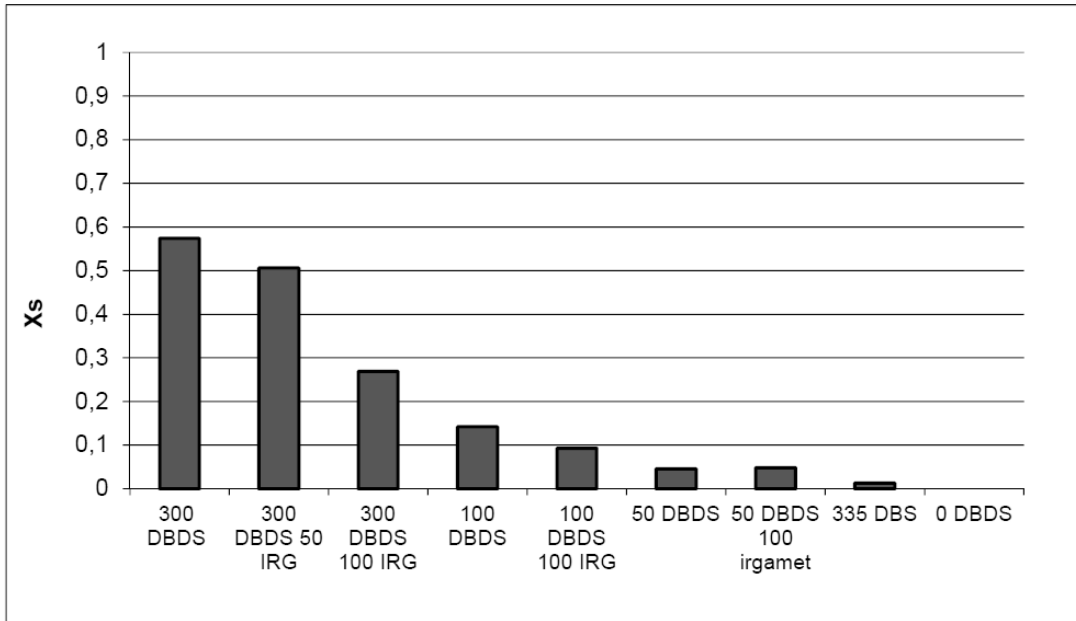


FIG 3

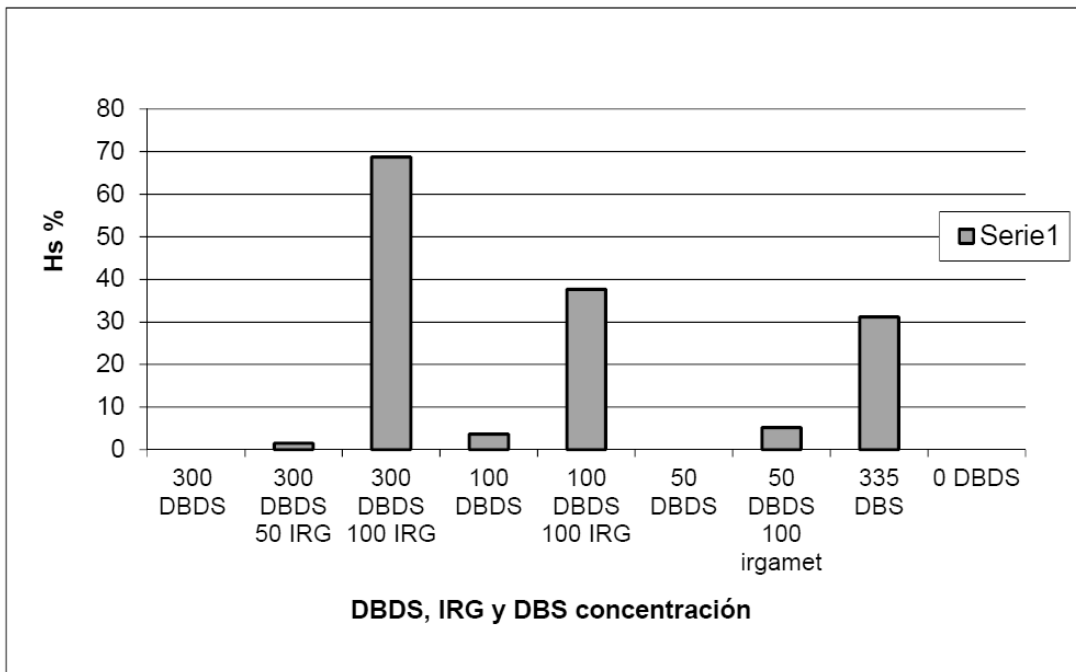


FIG 4