

ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL

Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas

Aplicación de un proceso combinado ácido-arcilla para el acabado de color y olor de bases lubricantes obtenidas a partir de la re-refinación de aceites de motor usados

PROYECTO INTEGRADOR

Previo la obtención del Título de:

Ingeniero Químico

Presentado por:

Bueno García Paula Mercedes

González Díaz Elizabeth Marilyn

GUAYAQUIL - ECUADOR

Año: 2021

DEDICATORIA

Este proyecto va dedicado a ti papá, que te me fuiste meses antes de poder culminar mis estudios, pero sé que siempre estuviste orgulloso de mí y estarías muy feliz al ver que finalmente lo logré. También le dedico esto a mi mamá y a mi familia, gracias por su apoyo incondicional.

- *Paula Bueno García* -

Para todos aquellos que están en mi corazón.

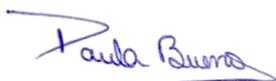
- *Elizabeth González Díaz* -

AGRADECIMIENTOS

Nuestro más sincero agradecimiento a la Ing. Irina León, por haber confiado en nosotras y habernos dado su apoyo y guía durante el desarrollo de este proyecto.

DECLARACIÓN EXPRESA

“Los derechos de titularidad y explotación, nos corresponde conforme al reglamento de propiedad intelectual de la institución; Bueno García Paula Mercedes y González Díaz Elizabeth Marilyn y damos nuestro consentimiento para que la ESPOL realice la comunicación pública de la obra por cualquier medio con el fin de promover la consulta, difusión y uso público de la producción intelectual”



Bueno García

Paula Mercedes



González Díaz

Elizabeth Marilyn

EVALUADORES

.....
Mgr. Flores Manrique Nadia Magaly

PROFESOR DE LA MATERIA

.....
Mgr. León González Irina Beatriz

PROFESOR TUTOR

RESUMEN

Se desarrolló un proceso a nivel de laboratorio para el acabado de bases lubricantes mediante el uso de un tratamiento ácido-arcilla, el cual consiste de cinco etapas fundamentales: Pre-tratamiento con ácido sulfúrico, cuando se mezcla con ácido sulfúrico concentrado generándose un sobrenadante y lodos ácidos, separados en la segunda etapa de primera sedimentación/decantación, misma que dura 24 horas. Una tercera etapa de adsorción con arcillas, por lixiviación a 110°C de los compuestos promotores del color y el olor de la base. Finalmente, una cuarta etapa de sedimentación/decantación donde se obtiene un sobrenadante que corresponde a la base tratada y una arcilla saturada y la quinta etapa de almacenamiento de desechos (lodos ácidos y arcillas saturadas). Las variables manipuladas fueron la concentración másica de ácido sulfúrico (1 y 3 % p/p) y de tres arcillas utilizadas: atapulgita, sílica 40-120 y 80-120 mesh (5 y 10 % p/p). Los mejores resultados se alcanzaron con una concentración másica de ácido del 3 % y 10 % para la sílica 80-120 mesh, con un porcentaje de adsorción de 91,10 %, y un porcentaje de rendimiento de 73,67 %, y una reducción del color de la base lubricante madre de 7,0 a 1,0 en la Escala ASTM D1500 y en el olor de un nivel inicial 5 (intolerablemente rancio) a un nivel 2 (ligeramente rancio).

Palabras Clave: base lubricante, ácido, arcillas, color, olor.

ABSTRACT

A laboratory-level process was developed for the improvement of lubricant bases using an acid-clay treatment, which consists of five fundamental stages: Pre-treatment with sulfuric acid, when it is mixed with concentrated sulfuric acid, generating a supernatant and acidic sludge, separated in the second one, the first sedimentation/decantation stage, which lasts 24 hours. A third stage of adsorption/improvement with clays, by leaching at 110 ° C of the compounds that promote the color and odor of the base. Finally, a fourth stage of the second sedimentation/decantation where a supernatant is obtained that corresponds to the treated base and a saturated clay and the fifth stage of waste storage (acidic sludge and saturated clay). The manipulated variables were the mass concentration of sulfuric acid (1 and 3% w/w) and of three clays used: attapulgite, silica 40-120 and 80-120 mesh (5 and 10% w / w). The best results were achieved with an acid mass concentration of 3% and 10% for silica 80-120 mesh, with an adsorption percentage of 91,10%, and a yield percentage of 73,67%, and a reduction from 7,0 to 1,0 on the ASTM D1500 Scale and odor from a starting level 5 (intolerably rancid) to a level 2 (slightly rancid).

Keywords: lubricant base, clays, adsorption, color, odor.

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN.....	I
ABSTRACT.....	II
ÍNDICE GENERAL	III
ABREVIATURAS.....	VI
SIMBOLOGÍA	VII
ÍNDICE DE FIGURAS	VIII
ÍNDICE DE GRÁFICAS.....	IX
ÍNDICE DE TABLAS.....	X
CAPÍTULO 1.....	1
1. Introducción.....	1
1.1 Descripción del problema	1
1.2 Justificación del problema	2
1.3 Objetivos	4
1.3.1 Objetivo General	4
1.3.2 Objetivos Específicos.....	4
1.4 Marco teórico	4
1.4.1 Conceptos básicos y generalidades de las bases lubricantes	4
1.4.2 Re-refinación de bases lubricantes usadas y sus propiedades físicas más destacadas	5
1.4.3 Tipos de tratamientos para el acabado del aceite lubricante re-refinado	6
1.4.4 Acabado de color y olor de las bases lubricantes re-refinadas mediante un sistema ácido-arcilla	8
CAPÍTULO 2.....	11
2. Metodología.....	11
2.1 Recolección de información	11

2.2	Diseño de experimento.....	11
2.2.1	Determinación del número de ensayos.....	11
2.2.2	Descripción del diseño de experimento	12
2.3	Experimentación	15
2.3.1	Requerimientos del experimento.....	15
2.3.2	Codificaciones de muestras y ensayos	15
2.4	Mediciones y estimaciones de masa de sobrenadante y volumen de ácido sulfúrico para las muestras.....	17
2.5	Mediciones y estimaciones de masa empleada de sobrenadante, masa pretendida de arcilla, masa de medida de arcilla, masa de base lubricante acabada, masa de arcilla saturada y masa de sólidos no volátiles extraídos para los ensayos	19
2.6	Interpretación de resultados	20
2.7	Análisis de costos	21
CAPÍTULO 3.....		22
3.	Resultados.....	22
3.1	Análisis de la Muestra Madre (base lubricante alimentada).....	22
3.2	Análisis de las Muestras 1 y 3 (Original y Réplica con concentración másica de 3 % de ácido sulfúrico)	23
3.2.1	Acabado de color y olor	23
3.2.2	Porcentajes de adsorción y rendimiento del proceso	28
3.2.3	Verificación de parámetros adicionales de calidad.....	31
3.3	Análisis de las Muestras 2 y 4 (Original y Réplica con concentración másica de 1 % de ácido sulfúrico)	32
3.3.1	Acabado de color y olor	32
3.3.2	Porcentajes de adsorción y rendimiento del proceso	37
3.3.3	Verificación de parámetros adicionales de calidad.....	39

3.4 Disposición final de los subproductos obtenidos del proceso de acabado de la base lubricante.....	40
3.5 Análisis de costos	41
CAPÍTULO 4.....	44
4. Conclusiones y recomendaciones.....	44
4.1 Conclusiones.....	44
4.2 Recomendaciones	45
BIBLIOGRAFÍA.....	47
APÉNDICES.....	50

ABREVIATURAS

APEL	Asociación de Productores y Exportadores de Lubricantes
NTE	Normativa Técnica Ecuatoriana
INEN	Instituto Ecuatoriano de Normalización
ESPOL	Escuela Superior Politécnica del Litoral
ASTM	America Society for Testing Materials
BERC	Bartlesville Energy Research Center
PROP	Phillips Re-refined Oil Process
IFP	Institut Français du Pétrole
IVA	Impuesto al Valor Agregado

SIMBOLOGÍA

g	Gramo
mL	Mililitro
L	Litro
pH	Potencial de Hidrógeno
s	Segundo
cSt	Centistokes
rpm	Revoluciones por minuto
°C	Celsius
p/p	peso/peso

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Escala Demostrativa de Colores para Bases Lubricantes [American Society for Testing and Materials ASTM D1500].....	14
---	----

ÍNDICE DE GRÁFICAS

Gráfica 3.1 Contraste de porcentajes de adsorción en los ensayos de las Muestras 1 y 3 (original y réplica con concentración másica de 3 % de ácido sulfúrico)	29
Gráfica 3.2 Contraste de porcentajes de rendimiento del proceso de acabado en los ensayos de las Muestras 1 y 3 (original y réplica con concentración másica de 3 % de ácido sulfúrico).....	30
Gráfica 3.3 Contraste de porcentajes de adsorción en los ensayos de las Muestras 2 y 4 (original y réplica con concentración másica de 1 % de ácido sulfúrico)	37
Gráfica 3.4 Contraste de porcentajes de rendimiento del proceso de acabado en los ensayos de las Muestras 2 y 4 (original y réplica con concentración másica de 1 % de ácido sulfúrico).....	38

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 Codificaciones de muestras y ensayos	16
Tabla 3.1 Caracterización de la Muestra madre	22
Tabla 3.2 Parámetros de acabado para ensayos de la Muestra 1	23
Tabla 3.3 Parámetros de acabado para ensayos de la Muestra 3.....	26
Tabla 3.4 Parámetros de verificación para ensayos de las Muestras 1 y 3.....	31
Tabla 3.5 Parámetros de acabado para ensayos de la Muestra 2.....	32
Tabla 3.6 Parámetros de acabado para ensayos de la Muestra 4.....	35
Tabla 3.7 Parámetros de verificación para ensayos de las Muestras 2 y 4.....	39
Tabla 3.8 Costos activos de equipos de laboratorio	41
Tabla 3.9 Costos activos de reactivos de laboratorio	41
Tabla 3.10 Costos activos de materiales de laboratorio	42
Tabla 3.11 Costo de reactivos para el proceso de mayor eficacia para 1 kg de base tratada.....	42

CAPÍTULO 1

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Descripción del problema

La manufactura de los lubricantes siempre ha tenido un importante papel dentro de la industria en todo el globo, debido a que no existe un sector mercantil y/o de producción que no dependa de sus productos para mantener en condiciones óptimas de movimiento a las maquinarias, los vehículos de transportación, entre otros. La APEL, manifiesta que en Ecuador la situación anterior descrita no ha sido un hecho aislado y que la industria de lubricantes genera en promedio 1392 nuevas plazas de empleo anuales, aproximadamente 20 millones de galones de bases lubricantes en el mismo lapso, lo cual representa el 64 % del total de este nicho de mercado (APEL, Nosotros, 2017).

Anteriormente, se buscaba que una base lubricante sea capaz de dotar la máxima eficiencia en lo que respecta a la limpieza de los motores y salvaguardo de demás piezas internas en un automotor, sin embargo, en Ecuador, a partir del año 2015 el objetivo principal de las industrias de lubricantes miembros de APEL se expandió para unificar los términos de eficiencia y minimización de desgaste con nuevas capacidades: compatibilidad de las bases lubricantes con biocombustibles y un enfoque orientado al cuidado del medio ambiente (El Comercio, 2015).

Es precisamente la evolución del objetivo de APEL el cual ha colocado a la industria lubricante ecuatoriana en posición de búsqueda de tecnología económicamente accesible, precursora de resultados de calidad en lo que respecta a color, olor y otras propiedades físicas de las bases lubricantes, así como el manejo de desechos peligrosos. Años posteriores, en el 2019, con la firma del Acuerdo Ministerial N° 042, las empresas pertenecientes a la vasta industria lubricante tienen por responsabilidad ambiental, legal y comercial reciclar el 100 % de los aceites de motor usados, garantizando que los mismos pasen por su respectivo proceso de re-refinación y acabado (Ministerio del Ambiente, 2019).

Un ejemplo de la re-refinación de los aceites lubricantes usados es la empresa Grasas y Aceites Ojeda Múltiples S. A., dedicada al re-refinamiento, distribución y comercialización de lubricantes para automotores. Los lubricantes usados reciben un

tratamiento de destilación al vacío para promover la eliminación de agua y demás sustancias químicas que comprometen su porcentaje de pureza y propiedades físicas como densidad, viscosidad, color, olor, entre otras.

El proceso de destilación al vacío es la única operación de re-refinación con la que cuenta la organización, no obstante, con esta destilación no se alcanzan las necesidades de acabado pretendidas tanto por la organización como por su nicho de mercado. Por ende, se requiere instaurar un procedimiento piloto sistematizado de acabado de aquella base lubricante re-refinada a nivel de laboratorio, con bajo costo, alta efectividad y aplicación de técnicas ingenieriles, que permita mejorar la calidad de los parámetros de color y olor bajo lo estandarizado por el Servicio Ecuatoriano de Normalización, con la NTE INEN 2029, vigente para las bases lubricantes, misma que requiere que se cumplan los parámetros de color y olor según lo estipulado por la Sociedad Americana para Pruebas y Materiales, ASTM por sus siglas en inglés. La normativa exige por definición que las características físicas de acabado de las bases lubricantes obtenidas tras un proceso de re-refinación deben mostrarse iguales o muy aproximadas a la base lubricante virgen (Servicio Ecuatoriano de Normalización, 2018).

1.2 Justificación del problema

Con esta investigación se busca mejorar el acabado correspondiente a las propiedades físicas de color y el olor de las bases obtenidas mediante el proceso de re-refinación de aceites de motor usados. Para ello, debemos situarnos en un pequeño contexto histórico ecuatoriano.

Bajo el hilo del año 2019, las estadísticas expuestas por el ex ministro de Ambiente, Marcelo Mata, reflejaban que en Ecuador aproximadamente un 63 % del aceite lubricante era desechado, y esta situación conllevaría a consecuencias catastróficas para el medio ambiente del país, ya que un galón del aceite lubricante es capaz de contaminar mil litros de agua (El Universo, 2019). Según la Asociación de Productores y Exportadores de Lubricantes, durante el 2019 se produjeron 19'768.438 galones de aceites lubricantes (APEL, Boletín del Sector Lubricantes 2020 Enero - Diciembre, 2020), lo cual representaría que aproximadamente 12,5 millones de galones habrían sido desechados después de su uso, comprometiendo 12,5 millones de litros de agua.

El reciclaje, re-refinación y acabado de los lubricantes automotrices en Ecuador, aunque tuvo un origen de concientización ambiental, ahora se encuentra salvaguardado bajo decreto ejecutivo. En el mismo año 2019, el Ministerio del Ambiente promulgó el Acuerdo Ministerial N° 042: Instructivo para la aplicación de responsabilidad extendida en la gestión integral de aceites lubricantes usados y envases vacíos. La conformidad indica en términos generales lo siguiente:

- Los productores son responsables de diseñar, presentar, ejecutar y actualizar un Plan de Gestión Integral de Lubricantes.
- Los distribuidores y comercializadores tienen por papel de recolectar, almacenar y entregar las bases lubricantes usadas al gestor ambiental competente, o en su defecto al propio productor del aceite lubricante, para que posteriormente ellos puedan disponer y/o re-refinar el mismo bajo el procedimiento escrito en el Acuerdo Ministerial.
- Los gestores ambientales deben poseer el permiso de funcionamiento y ejecutar su Plan de Gestión Integral para la disposición de los lubricantes.
- El usuario final del aceite lubricante debe manejar el producto sujetándose estrictamente a la ficha técnica correspondiente.

El Acuerdo Ministerial N° 042 estipula que cualquier violación de las responsabilidades de los productores, distribuidores y comerciantes, gestores ambientales y usuarios, está penalizado con multas y una pena privativa de libertad de entre 1 a 3 años (Ministerio del Ambiente, 2019). Por lo tanto, la importancia de la presente investigación se encuentra ligada directamente con que la implementación del plan piloto de re-refinación del sistema ácido-arcilla cumpla el Marco Legal Ecuatoriano.

La reutilización de los lubricantes resulta crucial para evitar aquel colosal daño medioambiental y ecosistémico, pero a su vez la iniciativa que se instaura en el 2019 posee otros matices como procuración de ahorro nacional, generación de inversión extranjera y ofrecimientos de nuevas plazas de empleo, debido a que un galón de lubricante importado cuesta alrededor de 7,5 dólares americanos mientras que un galón de lubricante de producción nacional cuesta 3,5 dólares americanos (El Telégrafo, 2019).

Por otra parte, los compradores de las bases lubricantes re-refinadas en nuestro país, al momento de adquirir este producto, no pueden evitar sentir cierto recelo debido al hecho de que las bases lubricantes “tienen colores y olores extraños”. Naturalmente, una base lubricante que posea una coloración prácticamente negra, aunque haya sido re-refinada, no presenta el acabado adecuado y esto compromete la calidad de la base, pues afecta los estándares e incluso la confianza del nicho de mercado en el proveedor de base lubricante. El color y olor de las bases tras el proceso de re-refinación puede ser causada por la no eliminación de sólidos no volátiles suspendidos en la misma.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo General

Desarrollar un proceso a nivel de laboratorio para mejorar el color y olor en bases lubricantes obtenidas de la re-refinación de aceites usados, mediante el tratamiento con ácido y arcilla.

1.3.2 Objetivos Específicos

1. Realizar pruebas de laboratorio en base al diseño de experimento considerando los parámetros porcentaje de ácido, tipo y tamaño de arcilla para el mejoramiento del color y olor de las bases lubricantes.
2. Establecer los costos asociados con los tratamientos ácido-arcilla desarrollados a nivel de laboratorio para la determinación del tratamiento más adecuado en cuanto a eficacia - precio.
3. Evaluar posibles tratamientos para la disposición final de los residuos obtenidos del proceso de acabado con ácido-arcilla mediante el seguimiento de las normas rigentes en el país a fin de reducir su impacto ambiental.

1.4 Marco teórico

1.4.1 Conceptos básicos y generalidades de las bases lubricantes

Los lubricantes son productos derivados del petróleo y/o hidrocarburos sintéticos que se fabrican para reducir el desgaste de los rodamientos u otras superficies metálicas que experimentan fricción durante su funcionamiento. Los mismos se utilizan para mejorar el rendimiento y extender la vida operativa de los

motores de combustión interna, cajas de engranajes, compresores, motores, cabrestantes y una amplia variedad de otras maquinarias en embarcaciones oceánicas. Los lubricantes se fabrican para cumplir con cualidades particulares que incluyen puntos de ebullición altos, puntos de congelación bajos, índices de viscosidad determinados, estabilidad térmica e hidráulica, resistencia a la corrosión, oxidación entre otras cualidades físicas y químicas (Uhler, Stout, Douglas, & Healey, 2016).

Un lubricante comercial consta de un 70 – 100 % de lubricantes base y hasta un 30 % de compuestos químicos conocidos como aditivos, que están completamente mezclados. Aunque lo pareciera, durante la vida útil del aceite lubricante de motor, éste no se desgasta, simplemente se ensucia. A medida que se usa, los aditivos del aceite se descomponen y se introduce suciedad del motor, lo que hace que sea necesario reemplazarlo (Kajdas, 2000).

1.4.2 Re-refinación de bases lubricantes usadas y sus propiedades físicas más destacadas

Por definición, el aceite re-refinado es aceite de motor usado que se somete a un extenso proceso de refinación para eliminar los contaminantes y producir un aceite base como nuevo. Este aceite base luego se vende a licuadoras que agregan paquetes de aditivos para producir lubricantes como aceite de motor, líquido de transmisión y grasa. La principal diferencia entre los productos de aceite re-refinado y virgen es que re-refinado representa la elección responsable con el medio ambiente (Brinkman, 1991).

El lubricante residual, debido a la contaminación sufrida durante el uso, se ha vuelto inadecuado para la lubricación debido a la presencia de impurezas y otros productos, por ejemplo, otros lubricantes de base mineral y/o sintética, agua, combustible, productos asfálticos, entre otros, o debido a la pérdida de sus propiedades originales, por lo que se han adaptado tecnologías como el re-refinado que separa el agua, el aceite y los productos asfálticos y por destilación al vacío restaura el aceite lubricante destilado como en el proceso de refinado. Este proceso de destilado al vacío resulta el más adecuado para librar de sustancias volátiles como las señaladas anteriormente a las bases lubricantes (Betton, 2010). Mientras tanto, uno de los responsables del fuerte olor de las bases lubricantes usadas corresponde

a los hidrocarburos aromáticos policíclicos y a los compuestos oxigenados, responsables de aportar un olor rancio a los lubricantes (Kamal, Naqvi, Kazimi, & Khan, 2015).

Aunque con antelación se ha hecho referencia a lo que constituye una base lubricante, pero más bien en un estado virgen, es decir, aquella base que es obtenida mediante un primer proceso de refinación estrictamente directa de derivados del petróleo. El proceso de re-refinado busca limpiar y acabar una base lubricante que ya posee una vida útil cumplida, con el objetivo de asemejar las propiedades físicas de la base lubricante re-refinada a las de una base lubricante virgen (Servicio Ecuatoriano de Normalización, 2018).

Según la Norma Técnica Ecuatoriana sobre “Derivados del Petróleo. Bases lubricantes para uso automotor. Requisitos” (2018), indica que según el tipo de bases lubricantes refinadas y re-refinadas, la viscosidad cinemática a 100 °C (cuyas unidades de medidas serán los mm²/s según lo estipulado por la normativa internacional ASTM D445), el parámetro de color (que debe respetar los estándares de color de la ASTM D1500) y el olor típico y fuerte a azufre, para la estandarización de la calidad de las mismas los valores de los parámetros deben ser o en su defecto pertenecer a los siguientes intervalos:

Tipo I. *Liviana*: *Viscosidad cinemática:* 2 - 6.1; *Color ASTM:* 2

Tipo II. *Media*: *Viscosidad cinemática:* 6.1 – 21.1; *Color ASTM:* 3.5

Tipo III. *Pesada*: *Viscosidad cinemática:* 21.1 – 40.1; *Color ASTM:* 6.5

1.4.3 Tipos de tratamientos para el acabado del aceite lubricante re-refinado

1.4.3.1 Proceso BERC

Los aceites lubricantes usados y re-refinados, terminan con un color y olor bastante fuerte, por lo que se han determinado diferentes metodologías con el fin de reducir estas propiedades. Una de estas metodologías es el proceso BERC, el cual fue creado por el Centro de Investigación Energética de Bartlesville, en Estados Unidos, actualmente conocido como Instituto Nacional de Investigaciones de Petróleo y Energía; en este proceso se aplica inicialmente una destilación atmosférica y destilación al vacío (una deshidratación con el fin de eliminar el agua y los hidrocarburos livianos). Luego, se aplica el pre-tratamiento con disolventes donde se busca separar una fase de lodos que puede contaminar el producto obtenido.

Posteriormente, se recuperan dichos solventes a través de ciertos procesos, tales como sedimentación y/o centrifugación, esto con el objetivo de separar el aceite lubricante usado con disolvente de los compuestos contaminantes como metales pesados, aditivos, etc. El disolvente recuperado se reutiliza después, (Freire, Ramos, Bravo, & Padilla, 2020).

Uno de los últimos pasos de este proceso es la destilación fraccionada para conseguir diferentes fracciones de aceites de base. Y, finalmente, se realiza un tratamiento de hidrogenación o tratamiento con arcillas para poder eliminar ciertas impurezas, procurando mejorar la apariencia, color y olor del producto obtenido. El principal problema de este proceso es su alto costo energético al momento de realizar la extracción con disolventes.

1.4.3.2 Proceso PROP

Este proceso fue desarrollado por la empresa Philips Petroleum, en donde el primer paso es aplicar una desmetalización, buscando así reducir metales pesados presentes en el aceite lubricante usado; esto se logra por medio de una mezcla del aceite con una disolución de fosfato diamónico, dando origen a fosfatos metálicos. El siguiente paso busca separar dichos fosfatos formados en el paso anterior, por medio de una filtración. Luego, se da una destilación al vacío, eliminando así los hidrocarburos livianos y el agua presente en la mezcla. Siguiendo el siguiente paso es el tratamiento con arcillas y un catalizador de níquel y molibdeno, donde se mezcla el aceite lubricante con hidrógeno y luego se procede a pasar la mezcla a través de un lecho con el catalizador. Finalmente, se lleva a cabo una hidrogenación, logrando así la eliminación de compuestos sulfurados, ciertos compuestos oxigenados responsables de dar olor rancio al aceite, compuestos clorados y compuestos nitrogenados, logrando así un acabado mejor del producto final, (Hernandez & Maldonado, 2020). El problema principal de este tratamiento es que se requiere de un alto costo de inversión; actualmente, sólo existe una planta con esta tecnología PROP, ubicada en México.

1.4.3.3 Proceso Safety Kleen

Este proceso es inicialmente similar al Proceso BERC, ya que se basa en una destilación atmosférica donde se elimina agua y los disolventes livianos, para luego aplicar una destilación al vacío, con la diferencia de que se hará con evaporadores de

película fina, buscando la separación de los disolventes pesados del aceite. Luego se lleva a cabo una hidrogenación por medio del catalizador de Níquel/Molibdeno, aquí se aporta una estabilidad térmica, de color y olor, logrando así disminuir la presencia de los compuestos aromáticos que aportan el olor rancio al aceite lubricante. Posteriormente, se realiza una separación de queroseno y finalmente, se obtiene el aceite base a través del secado del mismo. Todos los residuos obtenidos durante este proceso, son utilizados o reutilizados, por ejemplo: en la destilación atmosférica se obtiene como residuo ciertos hidrocarburos los cuales luego de un tratamiento, estos son utilizados como combustibles en la planta, junto con los demás componentes ligeros obtenidos durante el proceso. El catalizador se regenera y las aguas obtenidas son tratadas apropiadamente, dejando así un proceso libre de subproductos colaterales, (Gomez, y otros, 2007).

1.4.3.4 Proceso IFP

Este proceso también es conocido como Selectopropane Process, y se basa en la destilación atmosférica, seguido de una destilación al vacío donde se realiza una extracción usando propano que se encuentra en un rango de temperatura de 75-95 °C, durante esta parte del proceso se da la recuperación de aceites de bases ligeros y medios, donde la base ligera se somete a una desmetalización por medio de un catalizador, seguido de una hidrogenación, donde se busca separar el propano de la mezcla del paso anterior, aunque también ocurre la separación de otros componentes, como asfálticos, compuestos oxigenados y sólidos en suspensión. De la hidrogenación se obtiene lo que se conoce como “bright stock”, (Freire, Ramos, Bravo, & Padilla, 2020).

1.4.4 Acabado de color y olor de las bases lubricantes re-refinadas mediante un sistema ácido-arcilla

En el Apartado 1.4.2 se ha explicado que, con seguridad, un proceso de destilación al vacío elimina las sustancias volátiles que han contaminado la base lubricante, esta operación unitaria no es suficiente para pulir las propiedades físicas de color y olor de las bases lubricantes, mismas que generan disconformidades para su respectivo nicho de mercado. Los sólidos no volátiles permanecen en la mezcla lubricante, por lo que es necesario extraerlas.

Para ello, las tecnologías empleadas para el acabado del aceite de motor usado después de un proceso de re-refinación son varias, pero el fundamento de la extracción de impurezas de las bases lubricantes es el mismo en estos mecanismos: tratamiento de activación de la superficie adsorbente con ácidos (orgánico, inorgánico e incluso una mezcla de ambos), alcoholes, cetonas, éteres y alcanos, y una posterior filtración con material activado. Entre los sistemas que podemos citar para el acabado del lubricante tenemos al sistema entre la arcilla natural con acetona, éter de petróleo y hexano, en los cuales las eficiencias de los tratamientos son de aproximadamente el 65, 51 y 27 % de manera respectiva (Al-Zahrani & Daous, 2000); por otra parte, el sistema de metiletilcetona y arcilla, en donde una proporción de 9,53 mililitros de solvente por cada gramo de arcilla logra un porcentaje de re-refinación del 88,60 % (Hatami, Sabour, & Amari, 2018).

Sin embargo, se pueden alcanzar mejores resultados empleando ácidos inorgánicos, y esta mejora se muestra específicamente en el porcentaje de eficiencia del proceso de acabado que ronda el 95 %, al aplicarse el acabado bajo el dictamen de un sistema entre el ácido sulfúrico concentrado y las arcillas naturales como la bentonita, sílica gel, atapulgita, entre otras (Luján & Noriega, 1987). Según la investigación bibliográfica, el método más adecuado para la extracción de este tipo de sólidos no volátiles en una matriz líquida lubricante se logra con la adsorción de los mismos en un material poroso activado, en donde primero la base lubricante sufre una separación por decantación con un ácido inorgánico de la mayoría de las sustancias no volátiles (Abu-Ellella, Ossman, Farouq, & Abd-Elfatah, 2015).

Para comprender el mecanismo de acción del proceso, es necesario describirlo. El motivo por el cual se puede adaptar un sistema de acabado de bases lubricantes con este tipo de materiales radica en la capacidad de adsorción de las arcillas empleadas, por ejemplo, la arcilla bentonita y las sílices se encuentran dotadas de aluminosilicatos en su composición, que al ser activados por mezclado y agitación o en su defecto reflujo mediante la técnica de reflujo Soxhlet o incluso solo por la adición del ácido inorgánico en la base lubricante a acabar, se agrandan hasta un tamaño de partícula igual a 247 micrómetros, capaz de adsorber los sólidos suspendidos no volátiles, responsables de la coloración negruzca y olor impropio de

las bases lubricantes y que no se eliminan con la destilación al vacío durante la re-refinación (Meesuk & Vorasith, 2006).

La activación de las arcillas como las sílices con ácido sulfúrico al 98 % de concentración en peso se lleva a cabo tras el ataque químico del ácido sobre los iones de calcio presentes en la arcilla, los cuales son reemplazados por los iones de hidrógeno, adaptando la estructura reticular de la sílice y la alúmina para convertir a la arcilla en un material altamente adsorbente de agentes de color presentes en los aceites usados (Pizarro & Romero, 1998).

La atapulgita, por otra parte, es un silicato de morfología fibrosa, conocida también como paligorskita o tierra de batán. Existen múltiples aplicaciones en la industria de dicho mineral, los cuales son determinados mediante su composición mineralógica y química, parámetros físicos y fisicoquímicos. Dependiendo del uso, se puede alterar ciertas propiedades o mejorarlas, a través de ciertos tratamientos químicos, mecánicos, agentes tensoactivos, entre otros. (Galan, 1996). Entre las propiedades de este silicato se puede destacar su superficie específica, su capacidad medida de intercambio catiónico y su gran capacidad de adsorción, razón por la cual es un buen adsorbente de metales pesados, sólidos no volátiles sulfurados y demás sustancias químicas que comprometen el color y olor de las bases lubricantes (Chen, H., Wang, A.Q., 2007).

CAPÍTULO 2

2. METODOLOGÍA

2.1 Recolección de información

Se realizó una investigación del contexto nacional y situación de las industrias de lubricantes, con el fin de comprender mejor la problemática existente. La ejecución de una exhaustiva revisión bibliográfica, misma se encontró dirigida en hallar precedentes que evidencien la evaluación objetiva y asertiva ejecución de un sistema de ácido-arcilla para el acabado de bases lubricantes, fue clave para contrastar entre diferentes fuentes bibliográficas, con la finalidad de ampliar los caminos para el diseño del experimento de acabado de las bases lubricantes con el sistema ácido-arcilla.

Entre los procesos estudiados para el acabado de la base se encontraron el Proceso BERC (con alto costo energético en la extracción con solventes), Proceso PROP (con alto costo de inversión, existente sólo una planta de tratamiento ubicada en México), Proceso Safety Kleen (se requiere evaporador de película fina), Proceso IFP, entre otros procesos. Sin embargo, el Proceso de ácido-arcilla fue el seleccionado para llevar a cabo el experimento ya que con este proceso se obtuvo un porcentaje de rendimiento superior a 85% y un porcentaje de adsorción 90-95%, además para el desarrollo de este proceso se requirió de equipos que se encontraban fácilmente en cualquier laboratorio de química equipado y, además, de su bajo costo de ejecución.

2.2 Diseño de experimento

2.2.1 Determinación del número de ensayos

El número de ensayos para el diseño de experimento es un paso crucial, puesto que la posterior experimentación se encuentra limitada por la disponibilidad de base lubricante alimentado al proceso. El número de ensayos debe prever el agotamiento de la muestra madre y simultáneamente ser suficiente para garantizar resultados coherentes en la experimentación y la reproducibilidad de estos resultados.

La siguiente relación matemática explica el cálculo del número de ensayos:

$$N^{\circ} \text{ ensayos} = N^F * VE \quad (2.2.1)$$

En donde F a los factores de la experimentación, N corresponde a los niveles a estudiar para cada factor y VE son las variables de entrada.

Para el diseño de experimento del proceso de acabado con sistema ácido-arcilla a nivel de laboratorio, los factores "F" son 2 y corresponden a las concentraciones másicas del ácido sulfúrico en las muestras, ya que la elección de estas concentraciones han sido 1 y 3 %. Los niveles "N" son dos en total y esta cantidad está dada por las concentraciones másicas de arcilla, que son de 5 y 10 %. Las variables de entrada representan las tres diferentes arcillas con las que se va a ejecutar el experimento: atapulgita, sílice 40-120 y sílice 80-120, de tal manera que al aplicar la fórmula 2.2.1, el número de ensayos para la primera experimentación es igual a 12 y considerando la reproducibilidad del experimento, este número se duplica a 24, por lo que en total se efectúa este número final de ensayos.

2.2.2 Descripción del diseño de experimento

2.2.2.1 Pre-tratamiento con el ácido sulfúrico

Se recomienda iniciar el tratamiento ácido de la base lubricante a temperatura ambiente y con agitación magnética con ayuda de una plancha de calentamiento con agitador magnético. Las agitaciones corresponden a 300 rpm. Para la primera concentración de ácido sulfúrico, correspondiente a 3 % p, a la muestra de 350 g previamente pesados de base lubricante, se le añadieron los 5,70 mL referenciales de ácido sulfúrico y mediante agitación se mezclaron estas especies químicas durante 30 minutos. De igual manera, para la segunda concentración de ácido, correspondiente a 1% p, el procedimiento fue exactamente el mismo, con la única diferencia de que se añadieron a los 350 g de base lubricante 1,90 mL referenciales de ácido sulfúrico.

2.2.2.2 Primera sedimentación y decantación

Finalizado el tratamiento con el ácido, en el mismo vaso de precipitación se dejó reposar durante 24 horas la mezcla del paso anterior y se separó el sobrenadante del lodo ácido; la recomendación óptima es ejecutar el trasvase del sobrenadante manualmente para evitar pérdidas de materia. El sobrenadante, que es la base

lubricante acidificada, fue ingresado en un vaso de precipitación previamente lavado, secado y pesado, para conocer la masa del sobrenadante resultante.

2.2.2.3 Acabado

En esta etapa, el sobrenadante debe ser dividido en seis alícuotas. Estas alícuotas que corresponden a los ensayos del experimento. Se pesó el recipiente con la alícuota respectiva de sobrenadante ya decantada puesto que se tenían los pesos iniciales de los vasos de precipitación con los agitadores, por diferencia de pesos. Después, se calentó previamente cada alícuota de sobrenadante hasta alcanzar una temperatura de 110 °C.

Para cada uno de los tres tipos de arcillas (atapulgita, sílica 40-120 y sílica 80-120), tanto para la primera concentración de ácido sulfúrico al 3 % en peso como para la segunda concentración del ácido al 1 % en peso, la masa total de la base lubricante acidificada se dividió en 6 alícuotas, cuyas masas y volúmenes debían ser iguales, como se explicó con anterioridad. De estas divisiones, tres alícuotas correspondían a los ensayos con un porcentaje en peso de las arcillas del 5 % y las tres restantes se destinaron a los ensayos con un porcentaje en peso de las arcillas del 10 %. Se estimó que la masa de cada alícuota de base podía tener 50 gramos aproximadamente, por lo que y a manera de ejemplo, la masa de arcilla que debió ser añadida a la alícuota de base lubricante para los ensayos con el 5 % de porcentaje en peso era de 2,5 gramos y para aquellos con el porcentaje en peso de 10 % de 5 gramos. Este proceso de acabado es sugerible que se lo realice con agitación durante 25 minutos a 300 rpm, y es muy importante mantener la temperatura de 110 °C constante al ser el proceso de acabado un ensayo propio de adsorción.

2.2.2.4 Segunda sedimentación y decantación

Finalmente, se dejó en reposo la mezcla de sobrenadante en proceso de acabado y arcilla para que la arcilla que ha captado los sólidos no volátiles que les dan color y olor a las bases lubricantes se sedimenten junto con la arcilla. Por una segunda ocasión se separó el nuevo sobrenadante, que corresponde a la base lubricante acabada, y esta fue pesada en un recipiente de plástico previamente limpio, seco y con masa conocida para que posteriormente y mediante diferencia pesos se pueda conocer la masa de la base lubricante acabada, que es el producto final.

Para una mejor visualización del proceso de acabado de bases lubricantes con el sistema ácido-arcilla a nivel de laboratorio, dirigirse al Apéndice A.

2.2.2.5 Caracterización del producto

Se determinó el peso del producto final y se realizaron las siguientes caracterizaciones:

Color: Se tomó evidencias fotográficas antes y después de la experimentación, y según el método ASTM D1500, como lo especifica la NTE INEN 2029-2018, se realizó una comparación de tonalidades en las bases tratadas. Debido a la limitación de un colorímetro en el Laboratorio de Hidrocarburos de ESPOL, se ejecutó la comparativa del color inicial de la base lubricante alimentada al proceso y de los colores finales de la base lubricante acabada con ayuda de la Escala Demostrativa de Colores para Bases Lubricantes según ASTM D1500, que se muestra a continuación:

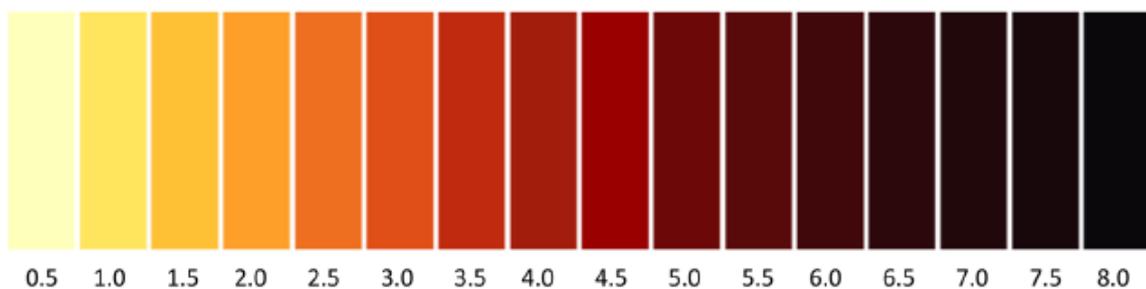


Figura 2.1 Escala Demostrativa de Colores para Bases Lubricantes [American Society for Testing and Materials ASTM D1500]

Olor: Nuevamente, por limitación de un sensor de intensidad de olores en el Laboratorio de Hidrocarburos de ESPOL, se procedió a realizar la caracterización de la intensidad del olor mediante la aplicación de un panel de olor.

Este panel de olor estuvo dirigido a 15 personas, las cuales de acuerdo con la siguiente escala de tolerancia clasificaron las muestras según su percepción sensorial:

- 1: Olor escasamente rancio.
- 2: Olor bajamente / ligeramente rancio.
- 3: Olor moderadamente rancio.
- 4: Olor tolerablemente rancio.

5: Olor intolerable / altamente rancio.

Viscosidad cinemática: Con la ayuda de un Viscosímetro para ensayo Koehler según la normativa NTE INEN 2029-2018 que cita al régimen de ASTM D445, se procedió a medir este parámetro en cada muestra, donde se colocó dicha muestra en un capilar de numeración 400, donde en sus extremos se aplicó una variación de presión que se llevó a cabo en un baño de glicerina, se midió el tiempo en segundos que tardó en fluir la base y con la ayuda de la fórmula se obtuvo la viscosidad cinemática:

$$v_{40^{\circ}C} = 1,1532 \frac{cSt}{s} * tiempo \quad (2.2.2)$$

2.3 Experimentación

2.3.1 Requerimientos del experimento

Percepción y recolección de evidencias del color y olor de la base lubricante antes y después del acabado: El proceso de acabado tiene como objetivo extraer aquellos sólidos no volátiles que otorgan un color y olor no adecuado a las bases lubricantes, afectando así su calidad; por ello, la verificación del cambio inicial hasta el final de estas dos propiedades físicas debió ejecutarse para posteriormente evaluar el rendimiento del proceso propuesto.

Revisión de viscosidad cinemática: Se determinó la viscosidad inicial de la base lubricante antes del acabado y después del acabado. Esto fue necesario ya que se debía verificar que el tratamiento no haya afectado en gran medida el parámetro de viscosidad, y con ello también se califica si las proporciones másicas con las que se ejecuta cada ensayo son las precisas.

Medición de pH: Se midió pH antes y después del acabado. La medición del pH al final del acabado fue crucial puesto que con este paso se determinó si era necesario o no ejecutar una neutralización de la base lubricante para su caracterización final y garantizar su calidad.

2.3.2 Codificaciones de muestras y ensayos

Con el objetivo de exponer con claridad la distribución de las muestras y ensayos realizados durante la etapa de experimentación del presente trabajo en

función de las variables manipuladas en la misma, las cuales han sido las concentraciones másicas de ácido sulfúrico para las muestras y las concentraciones másicas de arcillas para los ensayos, se presentan las siguientes codificaciones.

2.3.2.1 Codificaciones de las muestras

Muestra madre: Esta corresponde a la base lubricante original, es decir, aquella base lubricante que se ha obtenido del proceso de destilación al vacío y que necesita atravesar por el proceso de acabado de color y olor, pues posee los sólidos no volátiles que se requieren eliminar.

Muestra 1: Esta ha sido la denominación que se le ha otorgado a la masa de base lubricante a la cual se le ha añadido la concentración másica de 3 % de ácido sulfúrico. Esta muestra corresponde entonces a los ensayos propios del experimento.

Muestra 2: A esta muestra de base lubricante le ha relacionado con la concentración másica de ácido sulfúrico del 1 % y también pertenece a los ensayos propios de la etapa de experimentación.

Muestra 3: Nuevamente tenemos una masa de base lubricante a la que se le ha asignado una concentración del 3 % en masa de ácido sulfúrico, no obstante, la muestra corresponde a los ensayos de la etapa de reproducibilidad de la experimentación.

Muestra 4: Destinada a verificar la reproducibilidad del experimento al igual que la Muestra 3, esta muestra posee la concentración másica del 1 % de ácido sulfúrico.

2.3.2.2 Codificación de los ensayos

A continuación, se presentan todas las codificaciones usadas en la etapa de experimentación para el acabado de bases lubricantes con el sistema ácido-arcilla:

Tabla 2.1 Codificaciones de muestras y ensayos

Nombre de la muestra	Código	Descripción
Muestra madre	-	-
Muestra 1 (Ácido sulfúrico al 3% p)	A ₁	Base tratada con atapulgita al 5 % (p/p)
	A ₂	Base tratada con atapulgita al 10 % (p/p)
	B ₁	Base tratada con sílica 40-120 al 5 % (p/p)
	B ₂	Base tratada con sílica 40-120 al 10 % (p/p)
	C ₁	Base tratada con sílica 80-120 al 5 % (p/p)
	C ₂	Base tratada con sílica 80-120 al 10 % (p/p)

Muestra 2 (Ácido sulfúrico al 1%)	D ₁	Base tratada con atapulgita al 5 % (p/p)
	D ₂	Base tratada con atapulgita al 10 % (p/p)
	E ₁	Base tratada con sílica 40-120 al 5 % (p/p)
	E ₂	Base tratada con sílica 40-120 al 10 % (p/p)
	F ₁	Base tratada con sílica 80-120 al 5 % (p/p)
	F ₂	Base tratada con sílica 80-120 al 10 % (p/p)
Muestra 3 (Réplica de la Muestra 1)	G ₁	Base tratada con atapulgita al 5 % (p/p)
	G ₂	Base tratada con atapulgita al 10 % (p/p)
	H ₁	Base tratada con sílica 40-120 al 5 % (p/p)
	H ₂	Base tratada con sílica 40-120 al 10 % (p/p)
	I ₁	Base tratada con sílica 80-120 al 5 % (p/p)
	I ₂	Base tratada con sílica 80-120 al 10 % (p/p)
Muestra 4 (Réplica de la Muestra 2)	J ₁	Base tratada con atapulgita al 5 % (p/p)
	J ₂	Base tratada con atapulgita al 10 % (p/p)
	K ₁	Base tratada con sílica 40-120 al 5 % (p/p)
	K ₂	Base tratada con sílica 40-120 al 10 % (p/p)
	L ₁	Base tratada con sílica 80-120 al 5 % (p/p)
	L ₂	Base tratada con sílica 80-120 al 10 % (p/p)

2.4 Mediciones y estimaciones de masa de sobrenadante y volumen de ácido sulfúrico para las muestras

Se presenta ahora la siguiente terminología, con la finalidad de subsecuentemente indicar las mediciones y estimaciones de masa de sobrenadante y ácido sulfúrico para las muestras:

Masa pretendida de base lubricante: Es un valor de masa teórico elegido gracias a la investigación bibliográfica, metodología y consejería de expertos en la materia. Para todas las muestras, esta masa pretendida de base lubricante es igual a 350 gramos.

Masa medida de base lubricante: Es una cantidad de masa que se registra en la balanza analítica empleada para todas las mediciones. Este valor es propio para cada muestra y siempre debe ser muy próximo a la masa pretendida de base lubricante.

Masa requerida de ácido sulfúrico al 98 %: Esta masa depende directamente de la concentración másica de ácido sulfúrico que se necesite en cada muestra (de 3

% para las Muestras 1 y 3 y de 1 % para las Muestras 2 y 4), teniendo entonces las siguientes ecuaciones:

Para la concentración de 3 % (p/p):

Masa requerida de ácido sulfúrico

$$= \frac{3 \text{ g}}{100 \text{ g}}$$

$$* \text{Masa medida de base lubricante} \quad (2.4.1)$$

Para la concentración de 1 % (p/p):

Masa requerida de ácido sulfúrico

$$= \frac{1 \text{ g}}{100 \text{ g}}$$

$$* \text{Masa medida de base lubricante} \quad (2.4.2)$$

Volumen requerido de ácido sulfúrico al 98 %: Esta cantidad es igual a la masa requerida de ácido sulfúrico entre la densidad del ácido, misma que es de 1,84 g/mL. Esta relación se denota a continuación:

Volumen requerido de ácido sulfúrico al 98 %

$$= \frac{\text{Masa requerida de ácido sulfúrico al 98 \%}}{\text{Densidad del ácido sulfúrico al 98 \%}} \quad (2.4.3)$$

Masa medida del sobrenadante: El sobrenadante corresponde a la base lubricante separada de los lodos ácidos, tras la adición del volumen requerido de ácido sulfúrico en las muestras. Las masas de los sobrenadantes se obtienen tras las mediciones realizadas en la balanza analítica.

Masa de lodo ácido: Este valor de masa se obtiene tras la sustracción entre la masa medida de base lubricante y la masa medida de sobrenadante, tal como se muestra en la siguiente ecuación:

Masa de lodo ácido

$$= \text{Masa medida de base lubricante}$$

$$- \text{Masa medida de sobrenadante} \quad (2.4.4)$$

Masa pretendida de sobrenadante: Este valor hace referencia a una estimación para cada ensayo de la muestra, es decir, la masa pretendida para cada ensayo proviene de la relación de la masa medida de sobrenadante entre los seis

ensayos totales, por lo explicado en el Apartado 2.2.2.3, como se muestra en esta expresión matemática:

$$\text{Masa pretendida de sobrenadante} = \frac{\text{Masa medida de sobrenadante}}{6} \quad (2.4.5)$$

2.5 Mediciones y estimaciones de masa empleada de sobrenadante, masa pretendida de arcilla, masa de medida de arcilla, masa de base lubricante acabada, masa de arcilla saturada y masa de sólidos no volátiles extraídos para los ensayos

Al igual que en la Sección 2.4, para comprender cómo se ha procedido a obtener los respectivos balances de materia por cada ensayo de las muestras objeto de acabado, se presentan las definiciones básicas de las diferentes medidas y estimaciones:

Masa empleada de sobrenadante: En este punto debemos recordar que en el Apartado 2.4 se conceptualiza a la masa pretendida de sobrenadante, siendo este un valor referencial para cada ensayo de acabado. La masa empleada de sobrenadante es aquella masa que se pesa en la balanza analítica y que debe aproximarse lo más posible a la masa pretendida de sobrenadante, por ende, cada ensayo posee un valor único en este punto.

Masa pretendida de arcilla: Esta cantidad se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Masa pretendida de arcilla} = f * \text{Masa empleada de sobrenadante} \quad (2.5.1)$$

En donde el factor al cual se le ha denominado “f” corresponde al porcentaje másico de arcilla que debe emplearse expresado en fracción. Es decir, para los ensayos con subíndice 1, mismos que se ejecutan con un 5 % de concentración másica de la arcilla, el factor f es igual a 0,05, y para los ensayos con subíndice 2 el factor f es 0,10 ya que estos ensayos se encuentran sometidos a la concentración másica del 10 % de arcilla. Evidentemente, la masa pretendida de arcilla es un valor referencial.

Masa medida de arcilla: Esta es la cantidad real que se añade a la masa empleada de sobrenadante en el ensayo. Este valor es medido en la balanza analítica y es próximo al valor referencial de masa pretendida de arcilla.

Masa de base lubricante acabada: Después de la segunda sedimentación, al separar la base lubricante limpia, esta se mide en la balanza analítica y corresponde al producto final del proceso.

Masa de sólidos no volátiles extraídos: Esta masa es la que ha sido adsorbida por la presencia de arcillas. En primera instancia y gracias al balance de materia, esta masa se calcula como indica la siguiente relación matemática:

$$\begin{aligned} & \textit{Masa de sólidos no volátiles extraídos} \\ & = \textit{Masa empleada de sobrenadante} \\ & - \textit{Masa de base lubricante acabada} \end{aligned} \quad (2.5.2)$$

Masa de arcilla saturada: Esta masa representa a la sumatoria de la masa medida de arcilla y los sólidos no volátiles adsorbidos por la misma, como se muestra a continuación:

$$\begin{aligned} & \textit{Masa de arcilla saturada} \\ & = \textit{Masa medida de arcilla} \\ & + \textit{Masa de sólidos no volátiles extraídos} \end{aligned} \quad (2.5.3)$$

Porcentaje de adsorción: Se calcula mediante la fórmula:

$$\begin{aligned} \% \textit{ Adsorción} &= \frac{\textit{Concentración másica de sólidos no volátiles extraídos}}{\textit{Concentración másica de sólidos no volátiles inicial}} * 100 \% \\ &= \frac{\frac{\textit{Masa de sólidos no volátiles extraídos}}{\textit{Masa de base lubricante acabada}}}{\frac{\textit{Masa de lodo ácido}}{\textit{Masa empleada de sobrenadante}}} \\ & * 100 \% \end{aligned} \quad (2.5.4)$$

Porcentaje de rendimiento del proceso de acabado: Siendo este un porcentaje único para cada codificación de muestra y ensayo, se calcula con la siguiente expresión:

$$\% \textit{ Rendimiento} = \frac{\textit{Masa de base lubricante acabada}}{\textit{Masa empleada de sobrenadante}} * 100 \% \quad (2.5.5)$$

2.6 Interpretación de resultados

Una vez obtenidos los datos de la experimentación, se tabularon dichos datos y con el fin de poder realizar el balance de materia respectivo y para un correcto análisis de resultados se utilizaron gráficas que reflejaron el porcentaje de adsorción

correspondiente a cada arcilla utilizada para cada ensayo y también el porcentaje de rendimiento de acabado del proceso, estudiando la tendencia de dichas gráficas.

El cambio de coloración de los productos finales se compara con la Escala ASTM D1500 y la toma de decisión para el olor se determina con la ejecución de media aritmética de las respuestas de los panelistas entrevistados. Además, se tuvieron en cuenta otros parámetros como la viscosidad y pH, para evidenciar qué cambios hubo en dichos parámetros o si estos fueron significativos o no en las diferentes muestras que se trataron durante la realización del experimento.

2.7 Análisis de costos

Se realizó un análisis de costo a nivel de laboratorio, tomando en cuenta los costos activos que embarcan todos los equipos de laboratorio, reactivos y materiales requeridos para poder llevar a cabo la ejecución del experimento. Esto se realizó con la ayuda de Excel, donde se tabularon los costos y se comparó con cuál de las arcillas se obtuvo un menor gasto de inversión, y con la ayuda de las gráficas, se determinó la mejor opción en cuanto a eficacia – precio.

CAPÍTULO 3

3. RESULTADOS

Para proceder con el análisis de resultados del proceso de acabado con el sistema ácido-arcilla, es decir, para poder contrastar el cambio de color y olor, así como también examinar el porcentaje de adsorción de las arcillas empleadas en cada ensayo de las respectivas muestras (con su determinado porcentaje másico de ácido sulfúrico y arcilla), el porcentaje de rendimiento del proceso de acabado y la verificación de los demás parámetros de calidad como la viscosidad cinemática y el pH del producto final, primero ha sido necesario caracterizar las condiciones iniciales de la base lubricante sujeta al mencionado proceso.

3.1 Análisis de la Muestra Madre (base lubricante alimentada)

Tabla 3.1 Caracterización de la Muestra madre

Imagen	Color	Olor	Viscosidad a 40 °C (cSt)	Viscosidad a 100 °C (cSt)	pH
	7,0	5	30,76	5,59	5

La Tabla 3.1 muestra en el campo de imagen la percepción gráfica del color original de la Muestra Madre, misma que corresponde a un 7,0 en la Escala Demostrativa de Colores para las Bases Lubricantes según la ASTM D1500, presentada en la Figura 2.1. La coloración intensa para esta base lubricante se encuentra estrictamente ligada a su resultado de olor, mismo que ha sido de 5 según

los resultados del panel sensorial, lo que significa que el olor de la misma fue intolerablemente rancio.

De acuerdo con el parámetro de viscosidad a 100 °C que se clasifica la base lubricante alimentada al proceso como Tipo Liviana, pues como se ha especificado en el Punto 1.4.2, la viscosidad cinemática en cSt para este tipo de bases debe comprenderse entre 2 y 6,1 y la coloración debe ser de máximo 2,0 en la Escala ASTM D1500, por lo que claramente la base lubricante alimentada no cumple los parámetros de calidad de NTE INEN 2029-2018.

Simultáneamente, y aunque no forme parte de los objetivos del presente proyecto integrador, el aseguramiento de la calidad del producto final también se verificó con el parámetro de viscosidad cinemática y el pH, cuyos resultados se muestran en las Tablas 3.4 y 3.7, y que debieron permanecer prácticamente constantes para que la base lubricante terminada sí pueda tener una segunda vida útil. La medición del pH sirvió a su vez para constatar que el proceso de acabado con el sistema ácido-arcilla fue diseñado con las proporciones correctas de sus componentes y para evitar un paso de neutralización o incluso la adición de una solución amortiguadora que genere más costos en el proceso.

3.2 Análisis de las Muestras 1 y 3 (Original y Réplica con concentración másica de 3 % de ácido sulfúrico)

3.2.1 Acabado de color y olor

Tabla 3.2 Parámetros de acabado para ensayos de la Muestra 1

Codificación	Imagen	Color	Olor
A ₁ (Atapulgita al 5 %)		4,0	3,0

<p>A₂ (Atapulgita al 10 %)</p>		<p>1,5</p>	<p>3,0</p>
<p>B₁ (Sílica 40- 120 al 5 %)</p>		<p>1,0</p>	<p>3,0</p>
<p>B₂ (Sílica 40- 120 al 10 %)</p>		<p>1,0</p>	<p>2,0</p>

<p>C₁ (Sílica 80-120 al 5 %)</p>		<p>1,0</p>	<p>2,0</p>
<p>C₂ (Sílica 80-120 al 10 %)</p>		<p>1,0</p>	<p>2,0</p>

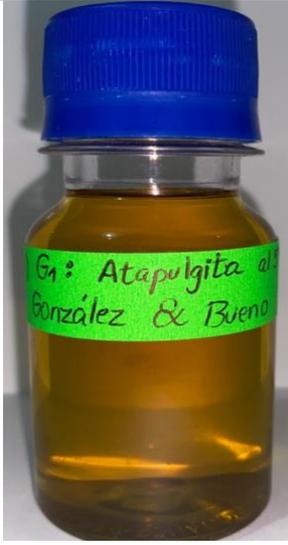
En la Tabla 3.2 resulta notorio el cambio de coloración de los productos finales de la Muestra 1 tras el atravesar el proceso de acabado. La Tabla en cuestión muestra que solamente el ensayo A₁ (atapulgita al 5 %) no cumplió con el estándar de color de la Escala ASTM D1500, pues su resultado fue de 4,0 mientras que los demás ensayos sí alcanzaron el color deseado y en donde el ensayo que ofreció un mejor color fue el C₂ (sílica 80-120 al 10 %), con un resultado de 1,0. Esto ha sugerido en primera instancia que la arcilla atapulgita no sería tan buen agente adsorbente como lo son las sílicas, lo cual se puede explicar en función al área superficial m²/g la cual es mucho mayor en el caso de las sílicas con respecto a la atapulgita.

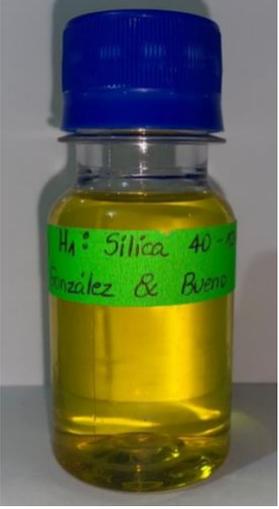
En lo que respecta al olor de las bases acabadas, la Tabla 3.2 señala que este cambió también debido al proceso de acabado y han perdido aquella calificación de “olor intolerablemente rancio”. Según los resultados del panel sensorial de olor

(mismos que pueden verificarse en el Apéndice B), el mejor aroma se consiguió en los ensayos con sílica 80-120 al 5 y 10 %, siendo ambos de escala 2,0, es decir, bajamente rancio.

Ahora, se procede a presentar los cambios de color y olor para los ensayos de la Muestra 3, que corresponde a la réplica de la Muestra 1:

Tabla 3.3 Parámetros de acabado para ensayos de la Muestra 3

Codificación	Imagen	Color	Olor
G ₁ (Atapulgita al 5 %)		2,5	3,0
G ₂ (Atapulgita al 10 %)		2,0	3,0

<p>H₁ (Sílica 40-120 al 5 %)</p>		<p>1,0</p>	<p>3,0</p>
<p>H₂ (Sílica 40-120 al 10 %)</p>		<p>1,0</p>	<p>2,0</p>
<p>I₁ (Sílica 80-120 al 5 %)</p>		<p>1,0</p>	<p>2,0</p>

I_2 (Sílica 80-120 al 10 %)		1,0	2,0
----------------------------------	---	-----	-----

Nuevamente se puede apreciar que en los resultados reflejados en la Tabla 3.3, el ensayo réplica G₁ (atapulgita al 5 %) no ha cumplido con la coloración requerida en la Escala ASTM D1500 y, por ende, con la NTE INEN 2029-2018, siendo la coloración de este ensayo de 2,5. Las condiciones de concentración de 3 % ácido y de 10 % de sílica 80-120 en el ensayo I₂ alcanzaron por segunda ocasión los parámetros de acabado más satisfactorios de color y olor, siendo 1,0 y 2,0, respectivamente.

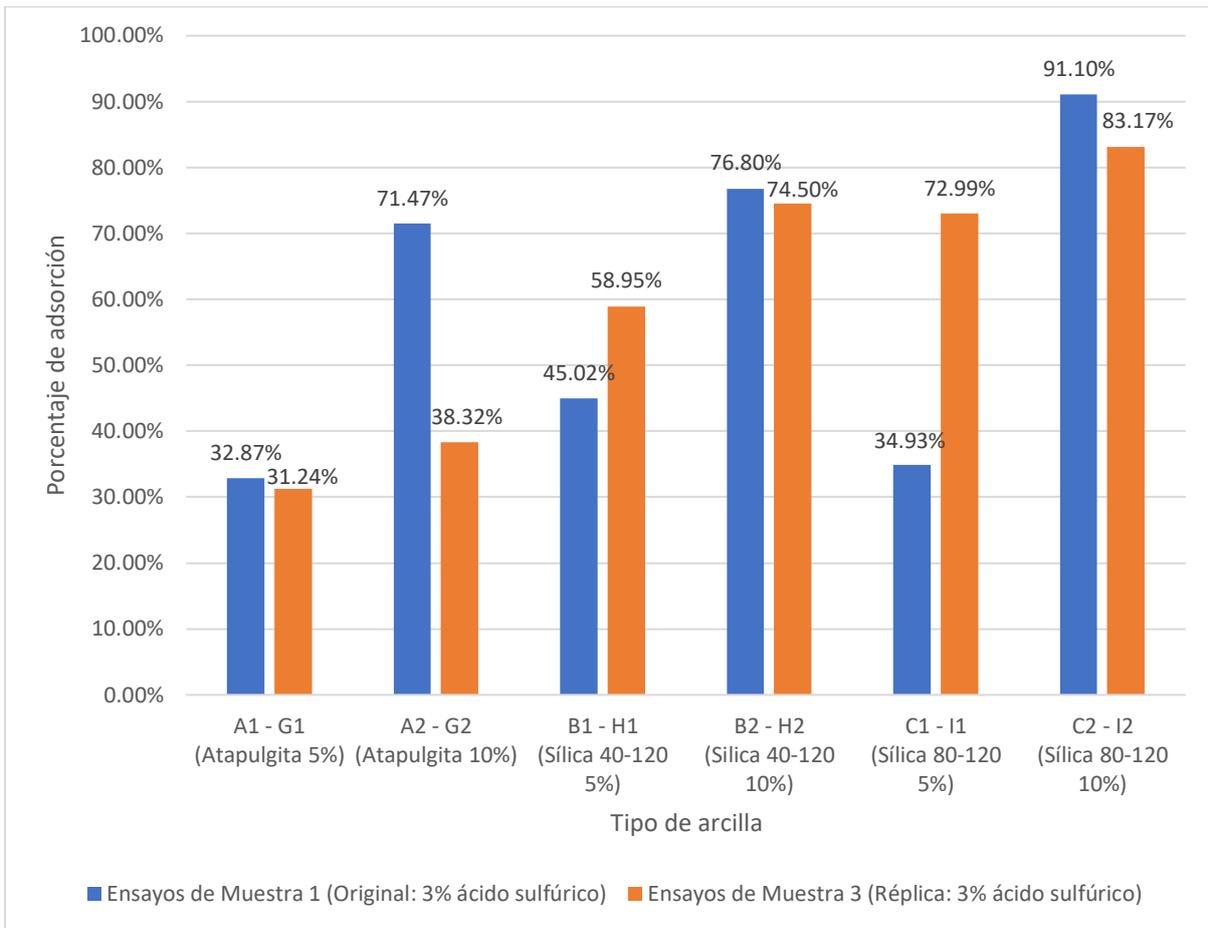
En este punto, ya se puede confirmar la reproducibilidad del experimento bajo las condiciones de concentración de ácido y proporciones de arcilla nombradas con anterioridad. Con el fin de corroborar qué tan viable fue el proyecto ejecutado, se determinaron distintos parámetros tales como el rendimiento del proceso y efectividad de adsorción de las diferentes arcillas utilizadas.

3.2.2 Porcentajes de adsorción y rendimiento del proceso

Para cada ensayo de las Muestras 1 y 3 (original y réplica con concentración másica de ácido de 3 %), se pueden visualizar los cambios de los porcentajes de adsorción y rendimiento en las Tablas D.1 y D.3, respectivamente. No obstante, el análisis de reproducibilidad exige contrastar los resultados entre los ensayos originales con los ensayos réplicas de las Muestras en cuestión.

A continuación, se presentan los porcentajes de adsorción obtenidos (para un mayor detalle del cálculo de los mismos, revisar el Apéndice C, mismo que se encuentra detallado para todas las Muestras además del Apéndice D):

Gráfica 3.1 Contraste de porcentajes de adsorción en los ensayos de las Muestras 1 y 3 (original y réplica con concentración másica de 3 % de ácido sulfúrico)



La Gráfica 3.1 muestra que en general los más altos porcentaje de adsorción corresponden a ensayos con las sílicas, siendo el mayor valor de 91,10 % para el ensayo de la Muestra 1, C₂, mientras que el valor más bajo está asociado a la atapulgita.

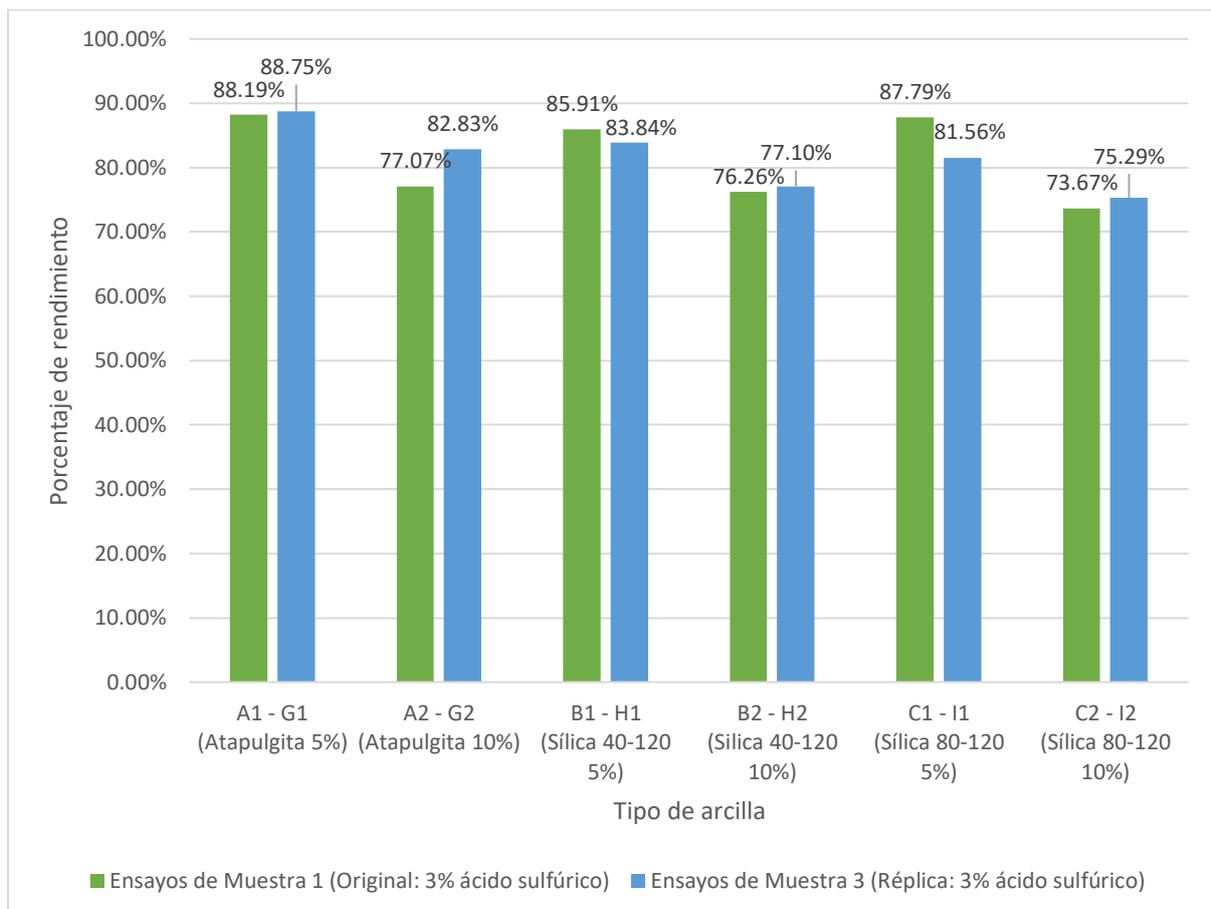
Este comportamiento se explica en la capacidad de adsorción de los agentes adsorbentes usados, ya que la atapulgita en su composición cuenta con silicatos, mientras que las sílicas 40-120 y 80-120 poseen mayormente aluminosilicatos y tal cual se describió en el Apartado 1.4.4. Los silicatos, en presencia de cationes hidrógeno se adaptan a formas fibrosas y los aluminosilicatos adquieren formas reticulares, lo cual favorece la capacidad de adsorción y explica el incremento de los porcentajes citados, sin mencionar que la investigación bibliográfica señala que la atapulgita es mejor adsorbente de metales pesados que de sólidos sulfurados no volátiles mayormente presentes en bases lubricantes con una primera vida útil. La

sílica 80-120, por su parte, promueve mejores resultados que la sílica 40-120 debido a su mayor granulometría, es decir, la sílica 80-120 ofrece una mayor superficie de adsorbente.

Por otra parte, el contraste entre ensayos con atapulgita al 5 % en peso, sílica 40-120 al 5 y 10 % y sílica 80-120 al 10 % muestran similitudes entre sí, mientras que los ensayos con atapulgita al 10 % y sílica 40-120 al 10 % presentan variaciones considerables en el porcentaje de adsorción. Estos cambios notorios pueden ser debido a errores durante la experimentación, tales como la variación de la temperatura de adsorción, pérdida de masa de arcilla durante la alimentación al paso de acabado e incluso una agitación no rigurosa.

A continuación, se exponen los resultados de porcentaje de rendimiento del proceso:

Gráfica 3.2 Contraste de porcentajes de rendimiento del proceso de acabado en los ensayos de las Muestras 1 y 3 (original y réplica con concentración másica de 3 % de ácido sulfúrico)



Los porcentajes de rendimiento del proceso de acabado de los ensayos originales y réplicas de las Muestras 1 y 3 mostrados en la Gráfica 3.2 presentan similitud entre sí. Si se contrastan los porcentajes de adsorción de la Gráfica 3.1 y el de rendimiento de la Gráfica 3.2, se evidencia una relación inversamente proporcional, esto se debe a que entre más sólidos no volátiles sean captados por las arcillas, la masa del producto final disminuye. En otras palabras, la diferencia de los porcentajes de rendimiento, para todos los ensayos de las Muestras, no significa que la ejecución del proceso de acabado con determinadas condiciones de operación, pues en el ensayo C₂, en donde se obtuvo el mayor porcentaje de adsorción y superiores acabados de color y olor, el porcentaje de rendimiento fue el menor en el contraste, siendo este igual a 73,67 %, aun así, un porcentaje bastante alto en la práctica.

3.2.3 Verificación de parámetros adicionales de calidad

Tabla 3.4 Parámetros de verificación para ensayos de las Muestras 1 y 3

Ensayos de Muestra 1 (Original: 3% ácido sulfúrico)				Ensayos de Muestra 3 (Réplica: 3% ácido sulfúrico)			
Codificación	Viscosidad a 40 °C (cSt)	Viscosidad a 100 °C (cSt)	pH	Codificación	Viscosidad a 40 °C (cSt)	Viscosidad a 100 °C (cSt)	pH
A ₁ (Atapulgita 5%)	27,97	5,26	5	G ₁ (Atapulgita 5%)	28,35	5,30	5
A ₂ (Atapulgita 10%)	27,87	5,25	5	G ₂ (Atapulgita 10%)	27,94	5,26	5
B ₁ (Sílica 40-120 5%)	27,76	5,23	5	H ₁ (Sílica 40-120 5%)	27,80	5,24	5
B ₂ (Sílica 40-120 10%)	27,70	5,23	5	H ₂ (Sílica 40-120 10%)	27,60	5,22	5
C ₁ (Sílica 80-120 5%)	26,58	5,10	5	I ₁ (Sílica 80-120 5%)	27,41	5,19	5
C ₂ (Sílica 80-120 10%)	26,32	5,06	5	I ₂ (Sílica 80-120 10%)	27,20	5,17	5

Las Tablas 3.4 ha permitido la verificación del cumplimiento de los demás parámetros de calidad de las bases lubricantes. Todos los resultados de viscosidad cinemática a 100 °C se encuentran dentro del intervalo de la normativa NTE INEN 2029-2018, que es de 2 a 6,1 cSt. Por su parte, la adición de ácido sulfúrico concentración másica del 3 % no presentó ningún efecto en el producto final, al ser una concentración muy baja. El pH aparenta permanecer constante, aunque evidentemente deben existir variaciones en decimales del mismo que se desconocen por limitación de un potenciómetro y la medición del parámetro en cuestión por tirillas.

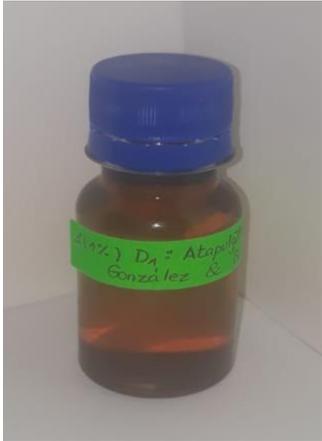
Se prosigue con la presentación de los resultados de las Muestras 2 y 4, correspondientes a los ensayos llevados a cabo con una concentración másica de ácido sulfúrico del 1 %.

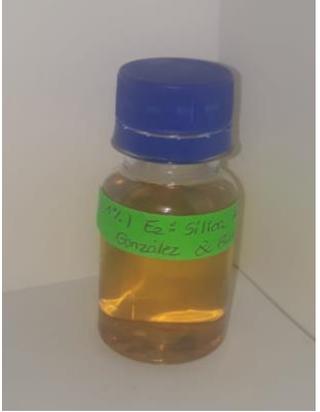
A continuación se presentan los resultados para los ensayos de las Muestras y 4:

3.3 Análisis de las Muestras 2 y 4 (Original y Réplica con concentración másica de 1 % de ácido sulfúrico)

3.3.1 Acabado de color y olor

Tabla 3.5 Parámetros de acabado para ensayos de la Muestra 2

Codificación	Imagen	Color	Olor
D ₁ (Atapulgita al 5%)		4,0	3

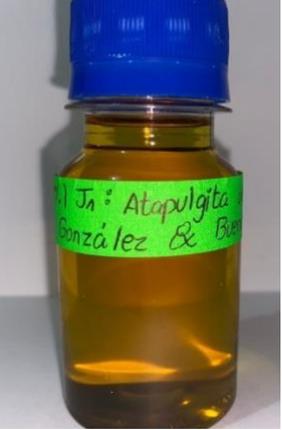
<p>D₂ (Atapulgita al 10 %)</p>		<p>3,0</p>	<p>3</p>
<p>E₁ (Sílica 40-120 al 5 %)</p>		<p>2,5</p>	<p>3</p>
<p>E₂ (Sílica 40-120 al 10 %)</p>		<p>2,0</p>	<p>3</p>

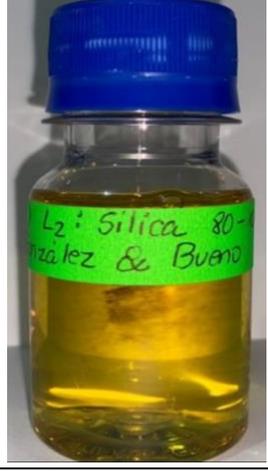
<p>F₁ (Sílica 80-120 al 5 %)</p>		<p>2,0</p>	<p>2</p>
<p>F₂ (Sílica 80-120 al 10 %)</p>		<p>1,5</p>	<p>2</p>

Los ensayos correspondientes a la Muestra 2, en la Tabla 3.5 muestran que a partir del ensayo E₂ se obtuvieron colores dentro de la norma INEN 2029-2018 (color igual o menor a 2,0 en la Escala ASTM D 1500), y que los ensayos D₁, D₂ y E₁ no proporcionan un buen acabado de este parámetro de calidad. Esto se debió a la concentración másica de ácido sulfúrico añadida, que fue de 1 %, al ser menor que la de 3 %, no proporciona tantos iones H⁺ en el sobrenadante, por lo que la activación de las superficies adsorbentes de las arcillas también fue menor, lo que significa que no se adsorbieron tantos sólidos no volátiles como en los ensayos de las Muestras 1 y 3. Mientras tanto, en lo que compete al parámetro de olor, las proporciones másicas de sílica 80-120 otorgó aromas bajamente rancios (un 2,0 en la escala del panel sensorial).

A continuación, se procede a presentar los cambios de color y olor para los ensayos de la Muestra 4, que corresponde a la réplica de la Muestra 2:

Tabla 3.6 Parámetros de acabado para ensayos de la Muestra 4

Codificación	Imagen	Color	Olor
<p>J₁ (Atapulgita al 5 %)</p>		<p>3,0</p>	<p>3,0</p>
<p>J₂ (Atapulgita al 10 %)</p>		<p>2,5</p>	<p>3,0</p>
<p>K₁ (Sílica 40-120 al 5 %)</p>		<p>2,0</p>	<p>3,0</p>

<p>K₂ (Sílica 40-120 al 10 %)</p>		<p>2,0</p>	<p>3,0</p>
<p>L₁ (Sílica 80-120 al 5 %)</p>		<p>2,0</p>	<p>2,0</p>
<p>L₂ Sílica 80-120 al 10 %)</p>		<p>1,5</p>	<p>2,0</p>

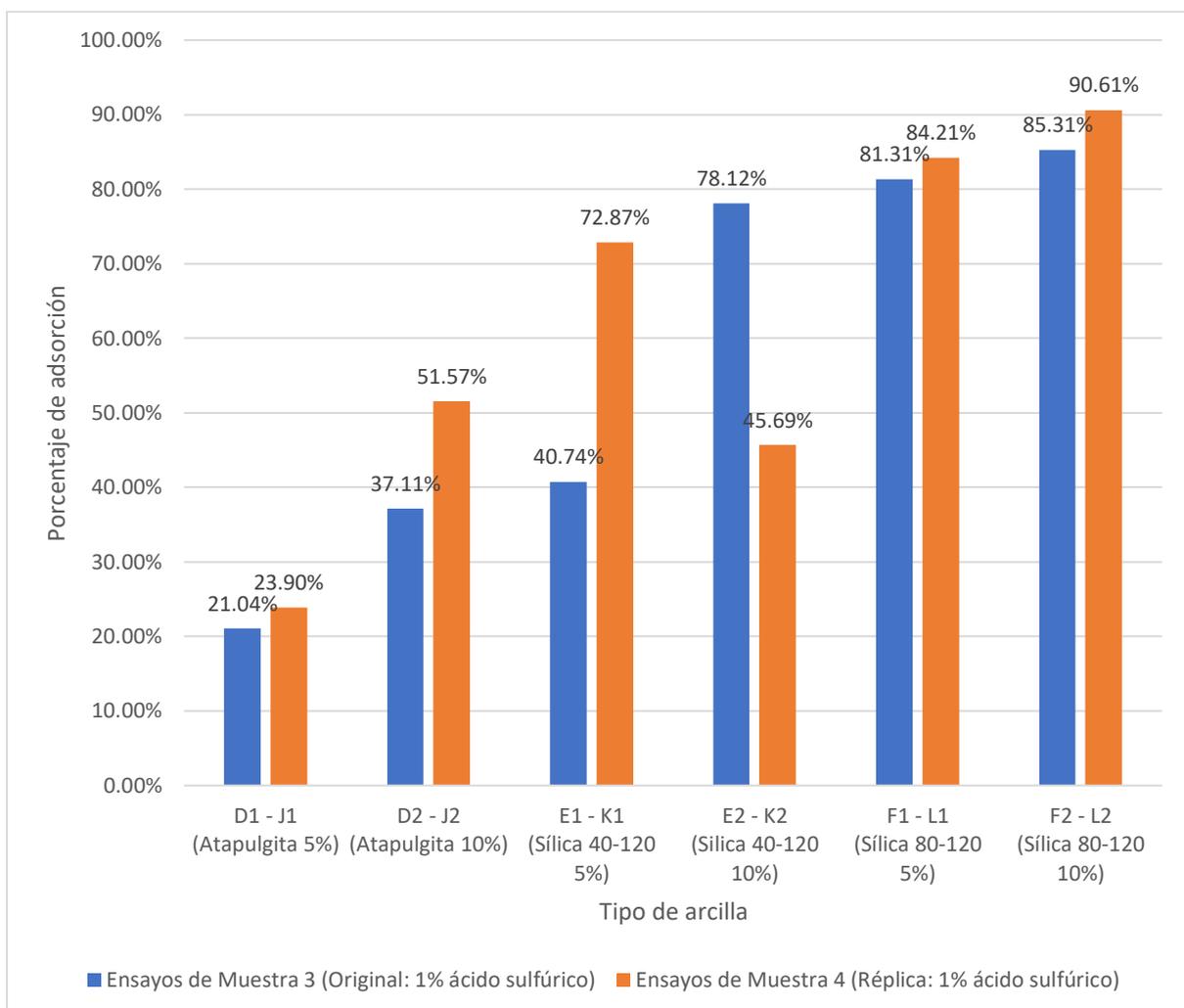
Como puede observarse en la Tabla 3.6, el parámetro de color de los ensayos de la Muestra 4 con sílica 40-120 y sílica 80-120 cumplen lo estipulado en la normativa INEN 2029-2018, pero el olor más suave se obtuvo con la sílica 80-120 y bajo sus

dos concentraciones másicas. Por lo tanto, la arcilla sílica 80-120 se constituye como el mejor agente adsorbente.

3.3.2 Porcentajes de adsorción y rendimiento del proceso

Es menester comparar los porcentajes de adsorción para los ensayos de la Muestra 2 y 4, original y réplica de concentración de ácido sulfúrico al 1 %, respectivamente, para la identificación de perturbaciones dentro de las experimentaciones y consolidar la reproducibilidad del proceso de acabado.

Gráfica 3.3 Contraste de porcentajes de adsorción en los ensayos de las Muestras 2 y 4 (original y réplica con concentración másica de 1 % de ácido sulfúrico)



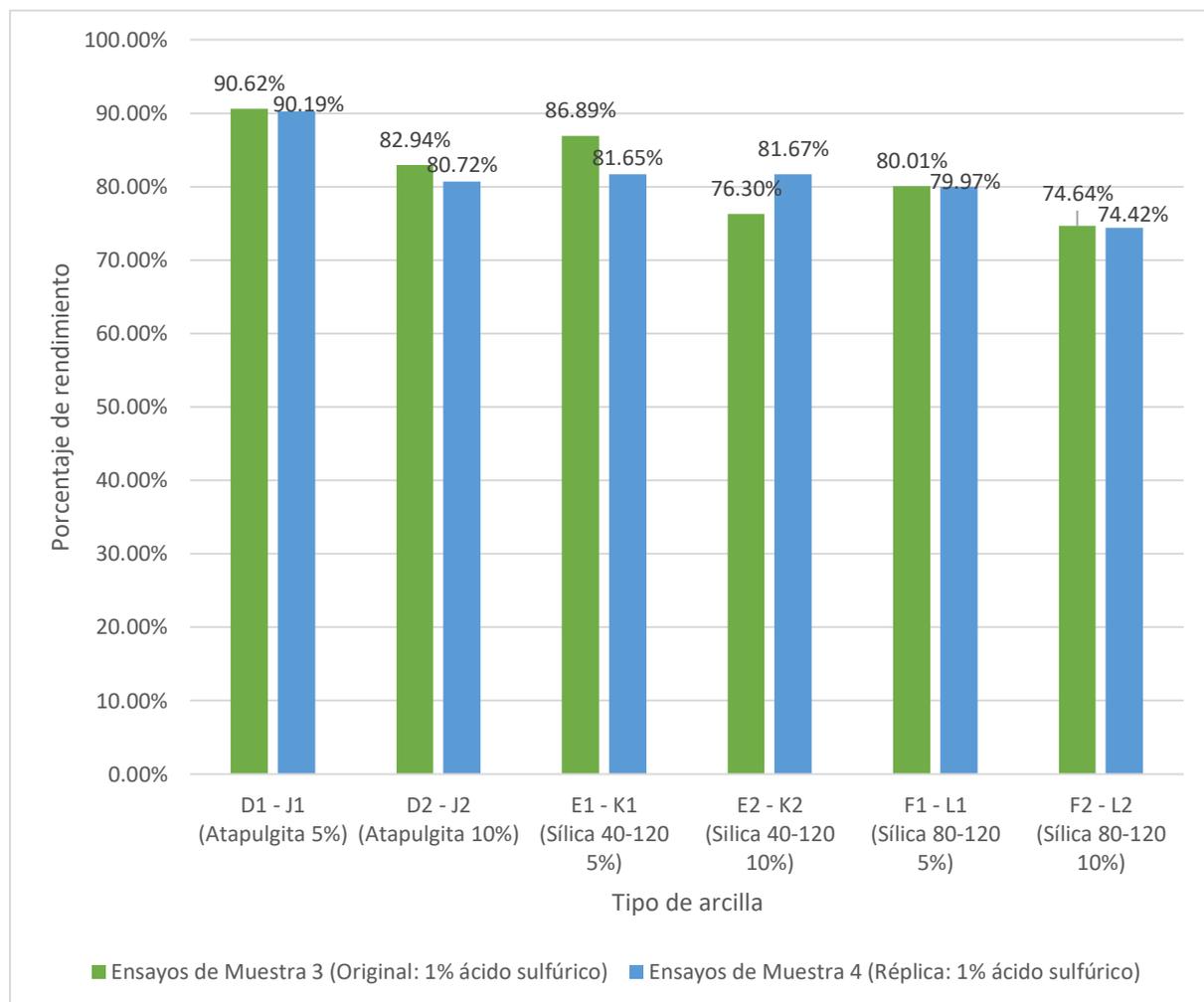
Se han mostrado los resultados para los ensayos réplicas de las Muestras 2 y 4, a las cuales se les añadió las mismas cantidades en de concentración másica de ácido. Los ensayos con sílica 40-120 mostraron diferencias significativas a causa de una agitación durante el acabado, que tuvo que ajustarse debido a salpicaduras de la

arcilla en cuestión a los alrededores del contenedor del sobrenadante de base lubricante a tratar.

Resulta notorio que el mayor porcentaje de adsorción con una concentración másica de ácido sulfúrico del 1 % corresponde al ensayo réplica L₂, siendo igual a 90,61 %. Sin embargo, este porcentaje de adsorción es menor al obtenido con una concentración de ácido sulfúrico de 3 %, el cual corresponde al ensayo original de la Muestra 1, C₂, con valor del 91,10 %.

La reproducibilidad del experimento se asegura gracias al contraste de los porcentajes de rendimiento del proceso de los ensayos de las Muestras 2 y 4, tal como se muestra en la Gráfica 3.4

Gráfica 3.4 Contraste de porcentajes de rendimiento del proceso de acabado en los ensayos de las Muestras 2 y 4 (original y réplica con concentración másica de 1 % de ácido sulfúrico)



La Gráfica 3.4 muestra que las variaciones entre los porcentajes de rendimiento para los ensayos de las Muestras 2 y 4 son muy bajas, y aunque dichos porcentajes con la arcilla sílica 80-120 sean los menores (74,64 % y 74,42 % para F₂ y L₂, respectivamente), es cierto que el acabado de color y olor, incluso para una concentración de ácido sulfúrico de 1 % p/p se propició con resultados muy cercanos a los de los ensayos C₂ e I₂ de las Muestras 1 y 3, con concentración másica de ácido sulfúrico del 3 %.

3.3.3 Verificación de parámetros adicionales de calidad

Finalmente, se debió comprobar que la adición de componentes no afectara la viscosidad cinemática ni el pH del producto terminado de cada ensayo de las Muestras 2 y 4, tal cual se corroboró en la Sección 3.2.3 con los ensayos de las Muestras 1 y 3:

Tabla 3.7 Parámetros de verificación para ensayos de las Muestras 2 y 4

Ensayos de Muestra 4 (Original: 1% ácido sulfúrico)				Ensayos de Muestra 4 (Réplica: 1% ácido sulfúrico)			
Codificación	Viscosidad a 40 °C (cSt)	Viscosidad a 100 °C (cSt)	pH	Codificación	Viscosidad a 40 °C (cSt)	Viscosidad a 100 °C (cSt)	pH
D ₁ (Atapulgita 5%)	30,01	5,50	5	J ₁ (Atapulgita 5%)	29,89	5,49	5
D ₂ (Atapulgita 10%)	29,86	5,48	5	J ₂ (Atapulgita 10%)	29,68	5,46	5
E ₁ (Sílica 40-120 5%)	29,72	5,47	5	K ₁ (Sílica 40-120 5%)	29,52	5,44	5
E ₂ (Sílica 40-120 10%)	29,54	5,44	5	K ₂ (Sílica 40-120 10%)	29,42	5,43	5
F ₁ (Sílica 80-120 5%)	29,49	5,44	5	L ₁ (Sílica 80-120 5%)	29,28	5,41	5
F ₂ (Sílica 80-120 10%)	29,33	5,42	5	L ₂ (Sílica 80-120 10%)	29,22	5,41	5

Podemos comprobar que la viscosidad cinemática, tanto a 40 como a 100 °C para los ensayos de las Muestras 2 y 4 permanecieron prácticamente inmutables y

que al ser la concentración de ácido sulfúrico tan baja dentro de la solución de base lubricante a acabar, el pH no se ve afectado y no se requiere la adición de un amortiguador o algún procedimiento extra de neutralización.

3.4 Disposición final de los subproductos obtenidos del proceso de acabado de la base lubricante

El proceso de acabado de una base lubricante genera varios subproductos, como las arcillas agotadas de blanqueo usadas para aclarar el producto final y las borras ácidas, que deben ser aprovechados con el fin de tener un proceso “más limpio” y más amigable con el medio ambiente.

Hace unos años sólo existían dos posibles destinos finales para los desechos producidos durante el proceso de acabado de las bases, se vertían dichos subproductos en la tierra o directamente al mar. Estas acciones causaban un alto impacto ambiental ya que, al depositarlo en la tierra o mar, éstas se contaminaban debido a que estos desechos tienen un bajo nivel de biodegradación, además cuando entra en contacto con el agua, se crea una película que evita que circule el oxígeno, (Torres, 2014). Actualmente, estas arcillas y borras ácidas son depositadas en un relleno de seguridad ya que son clasificadas como desechos peligrosos.

Con el fin de aprovechar estos subproductos, se han estudiado a lo largo de los años distintas maneras de aprovecharlos, entre esos se destacan:

- **Neutralización de las borras ácidas:** Este proceso se basa en la neutralización por medio de un lavado usando una solución alcalina, con el fin de disminuir el ácido sulfúrico presente en este subproducto y una vez finalizado el lavado se obtiene lo que se conoce como alquitranes recuperados, los cuales se dejan secar durante aproximadamente 12 horas para luego ser caracterizados; todo esto con el fin de poder tener una mejor manipulación y realizar los análisis adecuados para la determinación de su uso idóneo como material asfáltico (Gorveña, 2015).
- **Regeneración de arcillas agotadas:** Para este proceso se utiliza una extracción donde se requiere de un solvente orgánico con el objetivo de remover el aceite contenido en las arcillas, luego se aplica una reactivación ácida donde la arcilla obtenida del paso anterior es sometida a un tratamiento con una solución ácida para finalmente someterla a un tratamiento térmico

donde son calentadas a altas temperaturas (260-760 °C durante aproximadamente 4 horas), este proceso tiene un alto porcentaje de eficiencia en comparación a una arcilla sin uso previo (Gorveña, 2015).

3.5 Análisis de costos

La siguiente tabla resumen los costos activos para el tratamiento de ácido – arcilla de una base lubricante re-refinada, tomando en cuenta cada equipo, material y reactivo empleado durante el desarrollo del experimento:

Tabla 3.8 Costos activos de equipos de laboratorio

Equipo	Detalle	Cantidad	Precio Unitario	IVA	Precio Final
Plancha de calentamiento y agitación	HBS Clásico	1	\$ 328,00	\$ 39,36	\$ 367,36
Balanza analítica digital	JOAN LAB, display digital	1	\$ 250,00	\$ 30,00	\$ 280,00
Campana de extracción de gases	BIOBASE	1	\$ 1.800,00	\$ 216,00	\$ 2.016,00
TOTAL					\$ 2.663,36

Tabla 3.9 Costos activos de reactivos de laboratorio

Reactivo	Detalle	Cantidad	Precio Unitario	IVA	Precio Final
Ácido sulfúrico al 98%	Presentación 2.5 L	1	\$ 28,00	\$ 3,36	\$ 31,36
Sílice gel 40-120	Sólido pulverizado, 1 kilogramo	1	\$ 1,10	\$ 0,13	\$ 1,23
Sílice gel 80-120	Sólido pulverizado, 1 kilogramo	1	\$ 3,31	\$ 0,40	\$ 3,71
Atapulgita	Grano, 1 kilogramo	1	\$ 1,32	\$ 0,16	\$ 1,48
TOTAL					\$ 36,30

Tabla 3.10 Costos activos de materiales de laboratorio

Materiales	Detalle	Cantidad	Precio Unitario	IVA	Precio Final
Barra agitadora	HAIJU, tipo-C imán	1	\$ 50,00	\$ 6,00	\$ 56,00
Pipeta de 1 mL	Clase A, vidrio	1	\$ 10,00	\$ 1,20	\$ 11,20
Pipeta de 10 mL	Clase A, vidrio	1	\$ 10,00	\$ 1,20	\$ 11,20
Vidrio reloj	150 mm, cóncavo	3	\$ 8,00	\$ 0,96	\$ 26,88
Vaso de precipitación 500 mL	Huke, vidrio	2	\$ 8,00	\$ 0,96	\$ 17,92
Vaso de precipitación 100 mL	Huke, vidrio	6	\$ 6,00	\$ 0,72	\$ 40,32
TOTAL					\$ 163,52

Tabla 3.11 Costo de reactivos para el proceso de mayor eficacia para 1 kg de base tratada

Materiales	Detalle	Cantidad	Precio Unitario	IVA	Precio Final
Ácido Sulfúrico	Cantidad en mL	16,3	\$ 0,0112	\$ 0,0013	\$ 0,18
Sílice 80-120	Cantidad en g	100	\$ 0,0033	\$ 0,0004	\$ 0,33
TOTAL					\$ 0,52

Se puede apreciar que se requiere un total de \$2.863,18 entre la suma de todos los costos activos a nivel de laboratorio, donde estos incluyen los equipos y materiales mínimos requeridos. Cabe recalcar que el procedimiento desarrollado en esta investigación requirió de equipos y materiales básicos presentes en cualquier laboratorio de química. Si nos centramos netamente en los costos de los reactivos utilizados, se puede apreciar que no se requiere de una alta inversión económica para poder darle el acabado apropiado a una base lubricante re-refinada, ya que se

necesita únicamente el ácido sulfúrico al 98% junto con la arcilla con la que se obtuvo el mejor resultado, en este caso es la sílice gel 80-120, obteniendo así un requerimiento económico de \$0,52 para poder tratar 1 kg de base lubricante con el fin de eliminar el color y olor.

CAPÍTULO 4

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

El acabado de las bases lubricantes es esencial para poder aportar una mejor apariencia al producto final, mejorando así también la calidad de dicho producto. El método utilizado para el alcance del acabado deseado fue el uso de ácido – arcilla, donde se obtuvo una alta efectividad de remoción de los parámetros de color y olor como se esperaba, aunque se generaron desechos peligrosos tales como la borra ácida y la arcilla agotada. Sin embargo, existen métodos como la neutralización de la borra ácida y la regeneración de la arcilla agotada, para poder darle un uso a dichos subproductos y así poder mitigar el impacto ambiental de los mismos.

4.1 Conclusiones

- Se ha desarrollado un proceso de acabado de color y olor de bases lubricantes a nivel de laboratorio gracias al diseño del mencionado proceso con un sistema “ácido-arcilla”. Este proceso constó de cinco etapas: *el pre-tratamiento*, en donde se mezcla la base lubricante alimentada con una concentración másica de 1 o 3 % de ácido sulfúrico al 98 % de pureza, *la primera sedimentación y decantación*, cuando se separa la borra/lodo ácido del sobrenadante, *el acabado*, paso donde la arcilla específica es alimentada al proceso bajo una concentración másica del 5 o 10 % y en donde las condiciones de operación óptimas son una temperatura de adsorción de 110 °C, un tiempo de adsorción de 25 minutos y agitación constante de 300 rpm, *la segunda sedimentación y decantación*, en donde se separa el producto terminado que es la base lubricante acabada de las arcillas saturadas, últimas que se destinan a la etapa final de *almacenamiento* al igual que las borras ácidas para una posterior disposición.
- Las pruebas de laboratorio realizadas ayudaron a determinar que, considerando la concentración másica de ácido, el tipo de arcilla y su respectiva concentración másica, los más sobresalientes resultados se obtuvieron con una concentración másica de ácido sulfúrico del 3 % y una concentración másica de arcilla sílica 80-120 del 10 %. Los mencionados

resultados reflejaron un porcentaje de adsorción de 91,10 %, un porcentaje de rendimiento 73.67 % y un acabado de color igual a 1,0 y de olor nivel 2,0 (bajamente rancio), lo cual estableció que el producto final del proceso de acabado con el sistema ácido-arcilla propuesto cumple a cabalidad con lo señalado en la Normativa Técnica Ecuatoriana NTE INEN 2029-2018.

- Se ejecutó un análisis de costos en el proceso con el uso de diferentes arcillas tales como atapulgita, sílica 40–120 y sílica 80–120, donde se evidenció un mejor resultado, en cuanto a eficacia porcentaje de adsorción de 91,10 %, con la sílica 80 -120 y un precio relativamente económico de \$0,053. Este precio abarca 2,5 L de ácido sulfúrico y 1 kg de sílice, usado para el tratamiento de 1,75 L de base lubricante; cabe mencionar que sólo se usaron 15,23 mL de ácido sulfúrico al 98 %.
- Se realizó el estudio bibliográfico de la posible disposición final de los subproductos generados en el proceso, proponiendo así la neutralización de la borra ácida para su posterior uso en material asfáltico y la regeneración de la arcilla agotada donde se obtiene una alta eficiencia y se obtiene una arcilla con características similares a una arcilla sin previo uso. Con esto, se pretende mitigar el impacto ambiental que pueden generar estos subproductos obtenidos a lo largo del proceso de acabado de la base lubricante.

4.2 Recomendaciones

- Para un análisis exhaustivo de la capacidad de adsorción de las arcillas empleadas durante la ejecución del proceso de acabado, es necesario realizar mediciones de la concentración inicial de sólidos no volátiles dentro de la solución de la base lubricante y estas mediciones deben hacerse con ayuda de equipos pertinentes y análisis de laboratorio. De la misma manera, las concentraciones en el equilibrio también deben ser medidas bajo las mismas normativas para así poder construir isotermas de adsorción.
- Las condiciones de almacenamiento de la arcilla sílica 80-120, que se determinó es la más óptima para la ejecución del acabado con el sistema ácido-arcilla, debe estar sujeta a controles para evitar su contacto directo con el medio circundante, ya que este tipo de arcilla es higroscópica.

- Se recomienda recolectar los subproductos obtenidos del proceso en envases debidamente etiquetados y sellarlos correctamente, con el fin de evitar derramamientos y así, poder aplicar una correcta disposición final de dichos subproductos o en su lugar entregar dichos desechos a un gestor autorizado, para mitigar el impacto ambiental del proceso desarrollado. La mejora del sistema de acabado de bases lubricantes con el combinado ácido-arcilla deberá incluir una quinta etapa, correspondiente al tratamiento de los lodos y las arcillas saturadas.
- Se recomienda adaptar el sistema de acabado de bases lubricantes con el combinado ácido-arcilla de un nivel de laboratorio hacia una escala de planta piloto.

BIBLIOGRAFÍA

- Abu-Ellella, M., Ossman, M., Farouq, R., & Abd-Elfatah, M. (2015). *Used motor oils treatment: Turning waste oil into valuable products*. Alejandría - Egipto: International Journal of Chemical and Biochemical Sciences.
- Al-Futaisi, A., Al-Jamrah, A., & Al-Rawas, A. (2005). *Evaluation of the potential of using an omani atapulgite as a absorbent in treatment of contaminated water*. Oman: Ministry of Water Resources.
- Al-Zahrani, A., & Daous, A. (2000). *Recycling of spent bleaching clay and oil recovery*. King Abdulaziz University, Chemical and Materials Engineering Department. Yeda - Arabia Saudita: Institution of Chemical Engineers.
- APEL. (2017). *Nosotros*. Recuperado el 7 de Junio de 2021, de Asociación de Productores y Exportadores de Lubricantes: <https://apel.ec/nosotros/>
- APEL. (2020). *Boletín del Sector Lubricantes 2020 Enero - Diciembre*. Quito: Asociación de Productores y Exportadores de Lubricantes. Recuperado el 9 de Junio de 2021, de <https://apel.ec/biblioteca/boletin-del-sector-lubricantes-2020/>
- Betton, C. (2010). Lubricantes y su impacto ambiental. En: Montier RM, Fox MF, Orszulik ST. En *Química y tecnología de lubricantes* (Tercera ed.). Springer Dordrecht.
- Brinkman, D. (1991). *Re-refinación de lubricantes de base grande en operación*.
- Chang, S., Ryan, M., & Gupta, R. (1991). Competitive adsorption of water-soluble polymers on atapulgite clay. *J Appl Polym Sci*, 43(7), 1293 - 1299.
- Chen, H., Wang, A.Q. (2007). Kinetic and isothermal studies of lead ions adsorption onto palygorskite clay. *Journal of Colloid and Interface Science*, 307(2), 309 - 316.
- El Comercio. (18 de Septiembre de 2015). *La industria de los lubricantes apuesta por el medio ambiente*. Recuperado el 7 de Junio de 2021, de El Comercio: <https://www.elcomercio.com/deportes/carburando/carburando-autos-industria-lubricantes-medioambiente.html>
- El Telégrafo. (17 de Mayo de 2019). *Ministerio del Ambiente firma acuerdo para reciclar el 100 % de los lubricantes usados*. Recuperado el 10 de Junio de

2021, de El Telégrafo:
<https://www.eltelegrafo.com.ec/noticias/sociedad/6/ministerio-del-ambiente-firma-acuerdo-para-reciclar-el-100-de-lubricantes-usados>

El Universo. (16 de Mayo de 2019). *Rige en Ecuador norma para el reciclaje de aceites lubricantes*. Recuperado el 7 de Junio de 2021, de El Universo: <https://www.eluniverso.com/guayaquil/2019/05/16/nota/7332896/rige-ecuador-norma-reciclaje-aceites-lubricantes/>

El-Zawahry, A., Shahalam, A., Taha, R., & Al-Busaidi, T. (2001). An assessment of solid waste and landfills in Muscat area, Oman. *Sci Technol SQU*, 6, 1-11.

Freire, R., Ramos, J., Bravo, W., & Padilla, C. (2020). Tratamientos químicos y fisicoquímicos para aceites residuales de sistemas automotrices. *Polo del Conocimiento*, 5(8), 1014-1029.

Galan, E. (1996). Properties and applications of palygorskite-sepiolite clays. *Clay Minerals*, 31(4), 443 - 453.

Gomez, C., García, G., Hernández, A., Ramírez, P., Cánepa, & Pavía, C. (2007). *La industria de la re-refinación de aceite mineral usado en Argentina*. Argentina: Universidad del CEMA.

Gorveña, R. (2015). *Reaprovechamiento de los subproductos provenientes de la rerefinación del aceite lubricante usado*. Tesis de Pregrado, Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa.

Hatami, A., Sabour, M., & Amari, A. (2018). *Recycling process of spent bleaching clay: Optimization by response surface methodology*. Toosi University of Technology. Terán - Irán: Department of Civil Engineering.

Hernandez, J., & Maldonado, A. (2020). *Evaluación de un proceso para la recuperación de Bases lubricantes contenidas en los aceites lubricantes usados*. Bachelor's thesis, Fundación Universidad de América.

Kajdas, C. (2000). *Principales vías para la eliminación y el reciclaje de aceites usados* (Vol. 1).

Kamal, M., Naqvi, S., Kazimi, S., & Khan, F. (2015). The Adsorption Capability of Reactivated Magnesite for Re-refining Spent Lubricants. *Petroleum Science and Technology*, 33(10), 1077-1084.

Luján, J., & Noriega, P. (1987). *Reciclaje del aceite lubricante quemado por tratamiento ácido-arcilla, para su uso a nivel industrial y en motores de*

combustión interna. Universidad de San Carlos de Guatemala, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia. Ciudad de Guatemala: Revista Científica de la Universidad de San Carlos de Guatemala.

Meesuk, L., & Vorasith, N. (2006). *The use of bentonite to remove dark colour in repeatedly used palm oil*. Bangkok - Tailandia: Journal of Environmental Science and Health.

Ministerio del Ambiente. (2019). *Acuerdo Ministerial N° 042: Instructivo para la aplicación de responsabilidad extendida en la Gestión Integral de Aceites Lubricantes Usados y Envases Vacíos*. Quito, Ecuador: Ministerio del Ambiente.

Pizarro, R., & Romero, P. (1998). *Arcillas activadas por lixiviación parcial con ácido sulfúrico*. Facultad de Química e Ingeniería Química. Lima - Perú: Universidad Nacional Mayor de San Marcos.

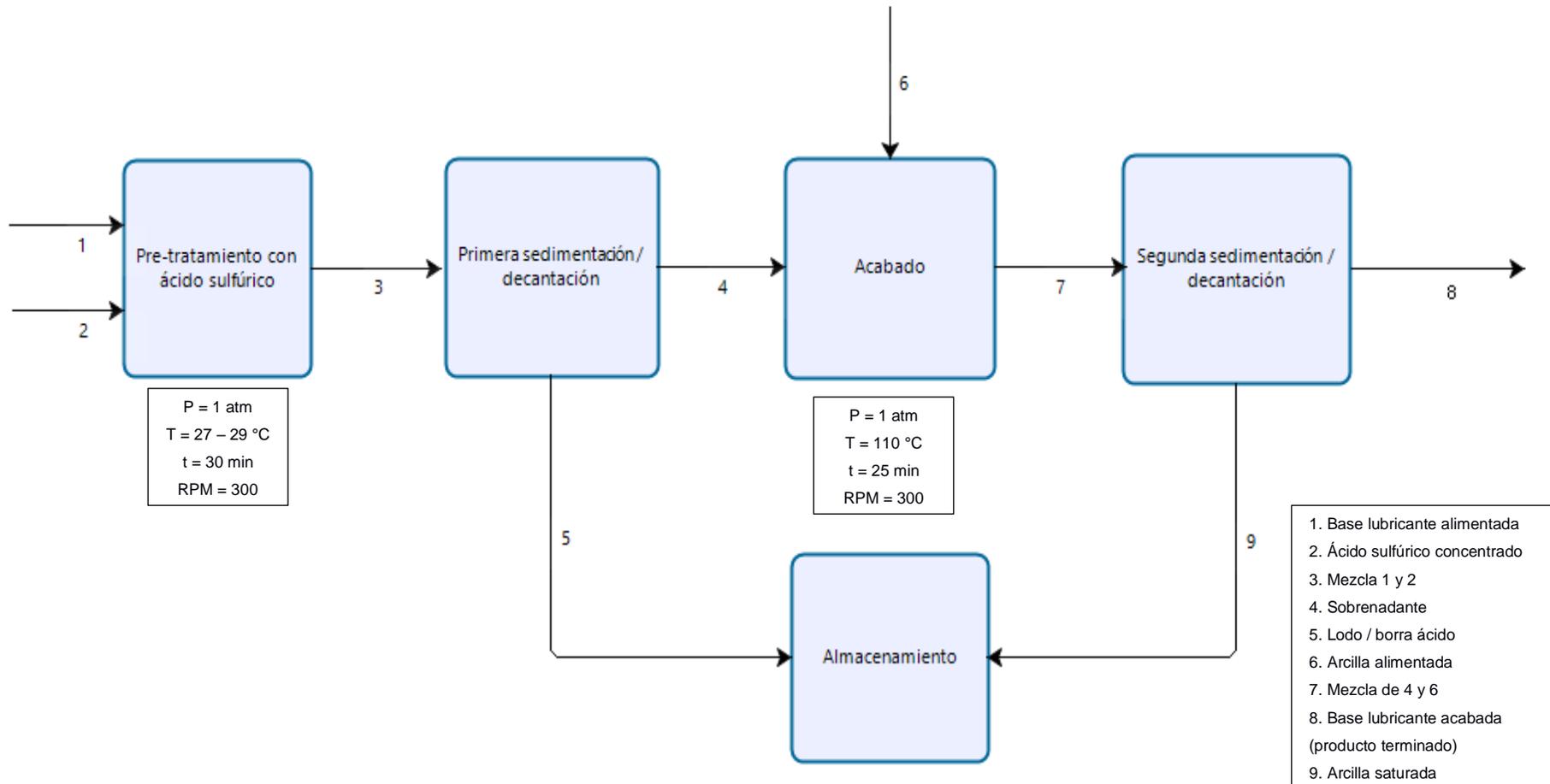
Servicio Ecuatoriano de Normalización. (2018). *Norma Técnica Ecuatoriana NTE INEN 2029*. Quito - Ecuador: Asociación de Productores y Exportadores de Lubricantes.

Torres, P. A. (2014). *Diseño de un plan de recolección y el re-refinamiento de los aceites lubricantes usados en la ciudad de Loja*. Bachelor's Thesis, Universidad Internacional del Ecuador, Quito.

Uhler, A., Stout, S., Douglas, G., & Healey, E. (2016). *Emsbo-Mattingly, 13 - Chemical character of marine heavy fuel oils and lubricants* (Segunda ed.). Standard Handbook Oil Spill Environmental Forensics.

APÉNDICES

Apéndice A. Diagrama de flujo del sistema de acabado de bases lubricantes con sistema ácido-arcilla



Apéndice B. Resultados del panel sensorial de olor

Codificación	Panelistas															Olor
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	
Muestra madre	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
A ₁	4	4	4	4	3	3	4	3	3	4	3	4	3	3	3	
A ₂	4	3	4	4	3	3	3	3	3	4	3	3	3	2	3	
B ₁	4	3	3	4	3	2	3	3	2	3	3	3	3	2	2	
B ₂	4	3	3	3	3	2	2	3	2	3	2	3	2	1	1	
C ₁	2	3	3	2	2	1	2	2	2	1	2	2	1	1	1	
C ₂	2	3	2	1	1	1	2	2	1	3	1	2	1	1	1	
D ₁	4	4	4	3	3	3	4	3	3	4	3	4	3	3	3	
D ₂	4	4	3	3	3	3	3	3	3	4	3	3	3	3	3	
E ₁	4	4	2	2	2	3	3	3	2	3	3	3	3	2	2	
E ₂	3	4	2	2	2	3	2	3	3	4	3	3	2	2	1	
F ₁	3	3	2	2	2	2	3	2	3	2	2	2	2	2	1	
F ₂	3	2	2	2	2	2	2	1	2	1	2	2	2	2	1	
G ₁	4	4	4	4	3	3	4	3	3	4	3	4	3	3	3	
G ₂	4	3	4	4	3	3	3	3	3	4	3	3	3	2	3	
H ₁	4	3	3	4	3	2	3	3	2	3	3	3	3	2	2	
H ₂	4	3	3	3	3	2	2	3	2	3	2	3	2	1	1	
I ₁	2	3	3	2	2	1	2	2	1	1	2	2	1	1	1	
I ₂	2	3	2	1	1	2	2	2	1	3	1	2	1	1	1	
J ₁	4	4	4	3	3	3	4	3	3	4	3	4	3	3	3	
J ₂	3	3	3	3	3	4	4	3	3	4	3	3	3	3	3	
K ₁	3	3	2	2	2	3	3	4	2	3	3	3	3	2	2	
K ₂	3	3	2	2	2	3	2	3	3	4	3	3	2	2	1	
L ₁	3	3	2	2	2	2	2	2	3	2	2	2	1	1	1	
L ₂	3	2	2	2	2	2	2	1	2	1	2	1	2	1	1	

Apéndice C. Mediciones y estimaciones de masa de sobrenadante y volumen de ácido sulfúrico para las Muestras

Tabla C.1 Muestra 1 (Original con concentración másica de ácido sulfúrico del 3%)

Descripción	Masa (g)	Volumen (mL)
Masa pretendida de base lubricante	350,000	-
Masa medida de base lubricante	349,451	-
Masa requerida de ácido sulfúrico al 98 %	10,484	-
Volumen requerido de ácido sulfúrico al 98 %	-	5,698
Masa medida de sobrenadante	336,296	-
Masa de lodo ácido	13,155	-
Masa pretendida de sobrenadante	56,049	-

Tabla C.2 Muestra 2 (Original con concentración másica de ácido sulfúrico del 1%)

Descripción	Masa (g)	Volumen (mL)
Masa pretendida de base lubricante	350,000	-
Masa medida de base lubricante	350,031	-
Masa requerida de ácido sulfúrico al 98 %	3,500	-
Volumen requerido de ácido sulfúrico al 98 %	-	1,902

Masa medida de sobrenadante	343,522	-
Masa de lodo ácido	6,509	-
Masa pretendida de sobrenadante	57,254	-

Tabla C.3 Muestra 3 (Réplica con concentración másica de ácido sulfúrico del 3%)

Descripción	Masa (g)	Volumen (mL)
Masa pretendida de base lubricante	350,000	-
Masa medida de base lubricante	351,097	-
Masa requerida de ácido sulfúrico al 98 %	10,533	-
Volumen requerido de ácido sulfúrico al 98 %	-	5,724
Masa medida de sobrenadante	338,367	-
Masa de lodo ácido	12,730	-
Masa pretendida de sobrenadante	56,395	-

Apéndice C.4 Muestra 4 (Réplica con concentración másica de ácido sulfúrico del 1%)

Descripción	Masa (g)	Volumen (mL)
Masa pretendida de base lubricante	350,000	-

Masa medida de base lubricante	350,852	-
Masa requerida de ácido sulfúrico al 98 %	3,509	-
Volumen requerido de ácido sulfúrico al 98 %	-	1,907
Masa medida de sobrenadante	342,326	-
Masa de lodo ácido	8,526	-
Masa pretendida de sobrenadante	57,054	-

Apéndice D. Porcentaje de adsorción y rendimiento del proceso de acabado para ensayos de la Muestras

Tabla D.1 Muestra 1 (Original con concentración másica de ácido sulfúrico del 3 %)

Codificación	Masa empleada de sobrenadante (g)	Masa pretendida de arcilla (g)	Masa medida de arcilla (g)	Masa de base lubricante acabada (g)	Masa de arcilla saturada (g)	Masa de sólidos no volátiles extraídos (g)	Porcentaje de adsorción	Porcentaje de rendimiento del proceso de acabado
A ₁	56,000	2,800	2,801	49,386	6,614	3,813	32,87%	88,19%
A ₂	56,024	5,602	5,602	43,176	12,848	7,246	71,47%	77,07%
B ₁	56,043	2,802	2,809	48,146	7,897	5,088	45,02%	85,91%
B ₂	56,055	5,606	5,600	42,750	13,305	7,705	76,80%	76,26%
C ₁	56,098	2,805	2,815	49,249	6,849	4,034	34,93%	87,79%
C ₂	54,080	5,408	5,410	39,841	14,239	8,829	91,10%	73,67%

Nota: La diferencia entre la masa medida de sobrenadante con la suma de las masas empleadas del sobrenadante corresponde a la acumulación del mismo para cada Muestra, en términos de balance de materia.

Tabla D.2 Muestra 2 (Original con concentración másica de ácido sulfúrico del 1 %)

Codificación	Masa empleada de sobrenadante (g)	Masa pretendida de arcilla (g)	Masa medida de arcilla (g)	Masa de base lubricante acabada (g)	Masa de arcilla saturada (g)	Masa de sólidos no volátiles extraídos (g)	Porcentaje de adsorción	Porcentaje de rendimiento del proceso de acabado
D ₁	57,266	2,863	2,862	51,896	5,370	2,508	21,04%	90,62%
D ₂	57,295	5,730	5,723	47,523	9,772	4,049	37,11%	82,94%
E ₁	57,333	2,867	2,863	49,814	7,519	4,656	40,74%	86,89%
E ₂	57,242	5,724	5,727	43,674	13,568	7,841	78,12%	76,30%
F ₁	56,941	2,847	2,824	45,559	11,382	8,558	81,31%	80,01%
F ₂	54,603	5,460	5,469	40,757	13,846	8,377	85,31%	74,64%

Nota: La diferencia entre la masa medida de sobrenadante con la suma de las masas empleadas del sobrenadante corresponde a la acumulación del mismo para cada Muestra, en términos de balance de materia.

Tabla D.3 Muestra 3 (Réplica con concentración másica de ácido sulfúrico del 3 %)

Codificación	Masa empleada de sobrenadante (g)	Masa pretendida de arcilla (g)	Masa medida de arcilla (g)	Masa de base lubricante acabada (g)	Masa de arcilla saturada (g)	Masa de sólidos no volátiles extraídos (g)	Porcentaje de adsorción	Porcentaje de rendimiento del proceso de acabado
G ₁	56,438	2,822	2,819	50,090	6,348	3,529	31,24%	88,75%
G ₂	56,338	5,634	5,636	46,662	9,676	4,040	38,32%	82,83%
H ₁	56,368	2,818	2,816	47,260	9,108	6,292	58,95%	83,84%
H ₂	56,592	5,659	5,650	43,630	12,962	7,312	74,50%	77,10%
I ₁	56,398	2,820	2,822	45,998	10,400	7,578	72,99%	81,56%
I ₂	54,174	5,417	5,415	40,788	13,386	7,971	83,17%	75,29%

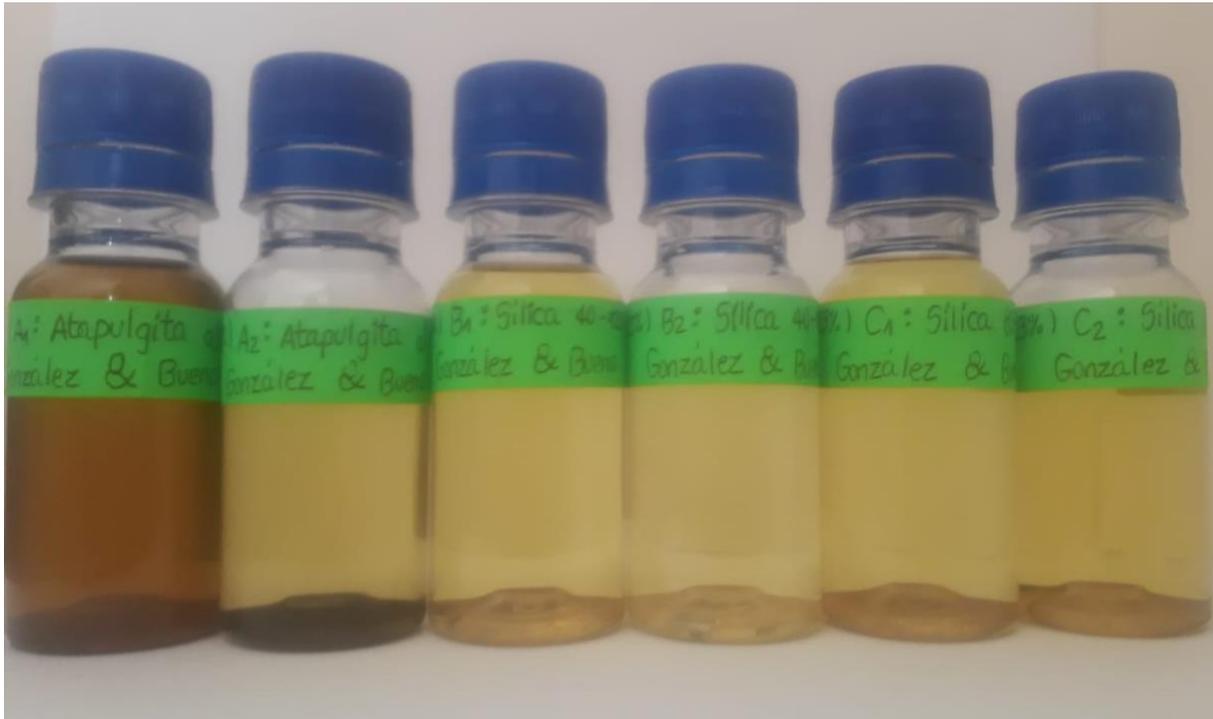
Nota: La diferencia entre la masa medida de sobrenadante con la suma de las masas empleadas del sobrenadante corresponde a la acumulación del mismo para cada Muestra, en términos de balance de materia.

Tabla D.4 Muestra 4 (Répica con concentración másica de ácido sulfúrico del 1 %)

Codificación	Masa empleada de sobrenadante (g)	Masa pretendida de arcilla (g)	Masa medida de arcilla (g)	Masa de base lubricante acabada (g)	Masa de arcilla saturada (g)	Masa de sólidos no volátiles extraídos (g)	Porcentaje de adsorción	Porcentaje de rendimiento del proceso de acabado
J ₁	57,045	2,852	2,851	51,450	5,595	2,744	23,90%	90,19%
J ₂	57,098	5,710	5,71	46,089	11,009	5,299	51,57%	80,72%
K ₁	57,040	2,852	2,892	46,574	10,466	7,574	72,87%	81,65%
K ₂	57,047	5,705	5,709	46,588	10,459	4,750	45,69%	81,67%
L ₁	57,031	2,852	2,851	45,607	11,424	8,573	84,21%	79,97%
L ₂	55,142	5,514	5,520	41,038	14,104	8,584	90,61%	74,42%

Nota: La diferencia entre la masa medida de sobrenadante con la suma de las masas empleadas del sobrenadante corresponde a la acumulación del mismo para cada Muestra, en términos de balance de materia.

Apéndice E. Evidencias fotográficas varias



Ensayos para la Muestra 1 (Original con concentración másica de ácido sulfúrico del 3 %)



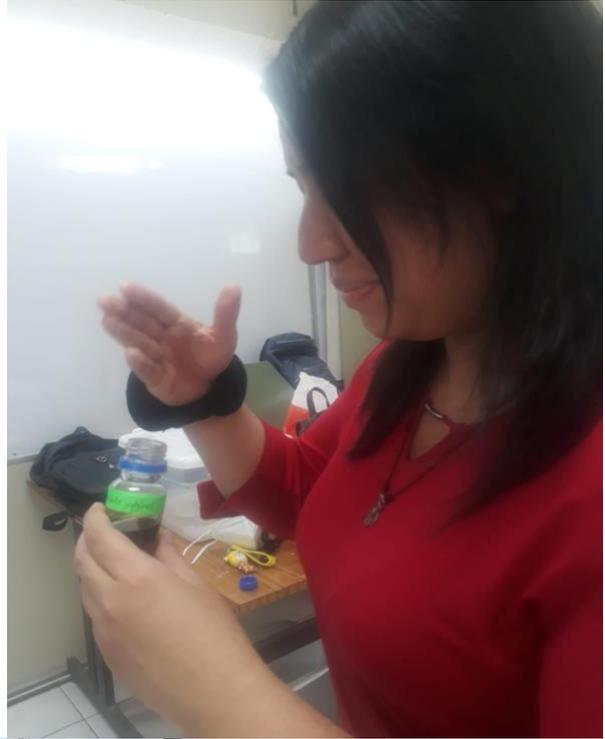
Ensayos para la Muestra 2 (Original con concentración másica de ácido sulfúrico del 1 %)



Ensayos para la Muestra 3 (Réplica con concentración máscica de ácido sulfúrico del 3%)



Ensayos para la Muestra 4 (Réplica con concentración máscica de ácido sulfúrico del 1%)



Panelistas en prueba sensorial de olor de bases lubricantes