

PURIFICAÇÃO DE ÓLEOS LUBRIFICANTES ESPECIAIS ATRAVÉS DA DESTILAÇÃO MOLECULAR

Rodrigo S. Rocha (Unicamp)¹, Julie A. Ballesteros Hernández (Unicamp)¹, César B. Bastitella (Unicamp)¹,
Rubens Maciel Filho (Unicamp)¹, Maria Regina Wolf Maciel (Unicamp)¹, Lílían C. Medina (Processos
Valoração de Petróleo/CENPES/PDP/TPAP)²

¹Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Cidade Universitária “Zeferino
Vaz”, Caixa Postal 6066, CEP 13083-970, Campinas-SP, Brasil, rsrocha2004@yahoo.com.br

²CENPES/PETROBRAS, Brasil, lmedina@petrobras.com.br

O petróleo é constituído, basicamente, por hidrocarbonetos alifáticos, cíclicos e aromáticos, além de componentes como enxofre, vanádio, ferro, dentre outros. Ainda, petróleos de origens diferentes apresentam composições distintas. Contudo, todos apresentam componentes que variam desde baixos pesos moleculares até elevados, tanto quanto 3000 Dalton. Os lubrificantes, muitas vezes, podem apresentar propriedades específicas como a cor adequada (claro), viscosidade pouco dependente da temperatura, além de apresentarem elevada estabilidade térmica. Utilizando-se a destilação molecular, conseguiram-se frações de lubrificantes com excelentes colorações, faixas de pesos moleculares mais estreitas, e com viscosidades adequadas. Tais lubrificantes, além de terem aplicações especiais, como para sistemas automáticos, também podem ser aplicados como óleos térmicos em máquinas de elevada performance, como nas bombas difusoras de alto vácuo. A destilação molecular representa um tipo especial de vaporização a baixas pressões e correspondentemente baixas temperaturas, encontrando, assim, utilidade na separação e purificação de materiais com moléculas de alto peso molecular, como frações derivadas do petróleo, no caso específico óleos lubrificantes. O objetivo deste trabalho foi estudar e analisar fisicamente as correntes de destilado e de resíduo provenientes da destilação molecular. Foram realizados Planejamentos de Experimentos Fatoriais para avaliar as melhores condições operacionais de dois tipos de óleos lubrificantes (alpha e beta, nomes fantasia), a fim de definir quais são as variáveis independentes (por exemplo, temperatura do evaporador ou vazão de alimentação) que mais influenciam no processo analisado. Isso é feito baseando-se no efeito de cada variável independente estudada na variável de resposta (porcentagem de destilado, variável dependente). A superfície de resposta e o diagrama de contorno foram avaliados para se observar os resultados obtidos, o tipo de erro associado ao experimento e qual foi o modelo estatístico que melhor descreveu o comportamento do processo na faixa operacional estudada, buscando otimização de propriedades importantes dos lubrificantes como a viscosidade e a cor.

Destilador molecular centrífugo-1, Óleo lubrificante-2, Planejamento Fatorial-3

1. INTRODUÇÃO

O petróleo é constituído, basicamente, por hidrocarbonetos alifáticos, cíclicos e aromáticos além de componentes como enxofre, vanádio, ferro, dentre outros. Devido ao elevado número de componentes no petróleo, é tarefa complexa a identificação de todos eles. Ainda, petróleos de origens diferentes apresentam composições distintas e peculiares. Os óleos lubrificantes, muitas vezes, podem apresentar propriedades específicas como a cor adequada (claro), viscosidade pouco dependente da temperatura, além de apresentarem elevada estabilidade térmica. A partir da destilação molecular, é possível obter frações de lubrificantes com boas colorações, faixas de pesos moleculares mais estreitas, e com viscosidades adequadas. Tais lubrificantes, além de terem aplicações especiais, como para sistemas automáticos, também podem ser aplicados como óleos térmicos em máquinas de elevada performance, como nas bombas difusoras de altíssimo vácuo.

A clarificação do óleo lubrificante através do processo de destilação molecular está sendo proposta neste trabalho. Ela pode ser realizada tanto no destilador centrífugo como no de filme descendente. Neste estudo, o destilador molecular utilizado foi do tipo Centrífugo.

A destilação molecular representa um tipo especial de vaporização a baixas pressões (vácuo) e correspondentemente baixas temperaturas, encontrando, assim, utilidade na separação e purificação de materiais com moléculas de alto peso molecular, como frações derivadas do petróleo, no caso específico óleos lubrificantes.

Planejamentos experimentais foram realizados para avaliar estatisticamente quais são as melhores condições operacionais para as destilações. Assim, é possível avaliar quais as variáveis que mais influenciam no processo, analisando o efeito de cada uma na variável de resposta (no caso deste estudo, a porcentagem de destilado, ou seja, a razão mássica entre o destilado e o resíduo somado ao destilado), a superfície de resposta e o diagrama de contorno, qual é o erro associado e qual é o modelo estatístico que descreve o comportamento do processo na

faixa operacional estudada “(Sbaite, 2006)”. O software Statistica 7.0 foi utilizado na obtenção dos resultados do planejamento experimental.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os óleos lubrificantes são hidrocarbonetos contendo alguns traços metálicos e pequenas quantidades de heteroátomos, como enxofre, vanádio e ferro. Tais hidrocarbonetos são de enorme complexidade; o óleo de base contém misturas variáveis de naftenos (cicloparafinas) e aromáticos tendo números de carbono entre 15 e 50. Componentes desse óleo produzido a partir de destilados a vácuo possuem ponto de ebulição ao redor de 300-600 °C, enquanto que os produzidos a partir de resíduos de vácuo podem conter componentes com ponto de ebulição tão elevado quanto 800 °C. Estes são produtos comerciais, geralmente manufaturados por óleo mineral de base e aditivos. Existem alguns tipos de lubrificantes: básicos naftênicos, básicos parafínicos, acabados e pré-industrializados “(Sbaite, 2006)”. Nesse estudo, foram utilizados dois tipos de lubrificantes, fornecidos pelo CENPES/PETROBRAS, Rio de Janeiro - RJ, Brasil. Por sigilo dos fornecedores, os óleos lubrificantes foram denominados “alpha” e “beta”.

A destilação molecular é um caso particular de evaporação que ocorre a pressões muito baixas. Neste processo, a superfície de evaporação e a superfície de condensação estão separadas entre si a uma distância da ordem de grandeza do livre percurso médio das moléculas evaporadas. Deste modo, o efeito do vapor gerado sobre o líquido praticamente não influencia a taxa de evaporação, a qual é governada somente pela taxa de moléculas evaporadas que escapam da superfície do líquido e atingem o condensador facilmente, uma vez que encontram um percurso relativamente desobstruído. Como não existe o retorno das moléculas evaporadas para a fase, a destilação molecular é considerada um processo de não equilíbrio “(Hickman, 1943)”. Esse material encontra utilidade na purificação de materiais com altos pesos moleculares e ao mesmo tempo termicamente sensíveis “(Greenberg, 1972)”.

Os destiladores moleculares são constituídos de um evaporador (onde o destilando é espalhado em uma fina camada) com facilidades para aquecimento, e de um condensador, com facilidades para resfriamento (normalmente colocado muito próximo do evaporador, a alguns centímetros), ambos sob pressão da ordem de 0,01 a 0,001 mmHg “(Batistella, 1996)”.

Há na literatura poucos trabalhos relacionados à clarificação de óleos lubrificantes a partir da destilação molecular. “Sbaite (2006)” propôs inicialmente planejamento de experimentos de óleos lubrificantes empregando planejamento fatorial do tipo 2^2 com três pontos centrais, cujas variáveis com efeitos significativos foram a temperatura do evaporador e a vazão de alimentação. “Winter (2006)” comprovou a significância dos efeitos dessas duas variáveis realizando em um tipo de óleo lubrificante planejamento fatorial fracionário e posteriormente em outro óleo um planejamento fatorial 2^3 . Neste último planejamento, “Winter (2006)” mostrou que apenas a temperatura do evaporador e a vazão de alimentação tinham efeito significativo no modelo estatístico proposto, mesmo incluindo como variável independente a temperatura do condensador. Para obter um modelo estatístico mais completo, “Sbaite (2006)” sugeriu que fosse necessário fazer um planejamento com configuração “estrela” contendo mais 4 pontos experimentais, ou seja, com o incremento dos 4 pontos axiais. Dessa maneira, ao invés de 7 pontos experimentais realizados por “Sbaite (2006)” para óleos lubrificantes, a proposta para o planejamento estrela ou axial era de acrescentar 4 pontos nesse experimento, obtendo informações mais completas sobre o modelo estatístico.

Dentro deste contexto, a proposta desse estudo foi estudar dois tipos de óleos lubrificantes, fornecidos pelo CENPES/PETROBRAS, realizar planejamentos experimentais com a configuração estrela, avaliar a viscosidade e a cor dos produtos obtidos e compará-las às amostras originais.

3. METODOLOGIA

3.1 Aparato Experimental

3.1.1 Destilador Molecular Centrífugo

O destilador molecular utilizado foi do tipo Centrífugo, pertencente ao LPDS/LOPCA/FEQ/UNICAMP. A “Figura 1” ilustra este destilador molecular.



“Figura 1. Destilador Molecular Centrífugo, disponível no LPDS/LOPCA/FEQ/UNICAMP”

O óleo lubrificante, inicialmente, é armazenado num tanque de alimentação, onde é succionado através de uma bomba dosadora. O fluido é alimentado até do centro do evaporador a uma vazão de alimentação pré-determinada. De acordo com “Sbaite (2006)” e “Winter (2006)”, nota-se que a vazão de alimentação tem uma influência significativa na variável resposta (% de destilado). O evaporador apresenta uma rotação fixa em 1350 rpm. Através dessa rotação, existe uma força centrífuga que é responsável pela formação de um fino filme líquido uniforme presente na superfície do evaporador “(Fregolente *et al.*, 2005)”. Além disso, o evaporador é aquecido por resistências elétricas, cuja temperatura é devidamente controlada, esta que também é considerada significativa diante da variável resposta. Desta forma, consideram-se as variáveis temperatura do evaporador e vazão de alimentação como dependentes para a realização do planejamento experimental. As frações leves do líquido migram para a superfície do condensador, formando um produto mais leve denominado destilado. As frações mais pesadas, que não migraram do evaporador para o condensador formam um produto denominado resíduo. A razão entre a massa de destilado e a massa dos dois produtos fornece a porcentagem de destilado obtida no experimento. Em outras palavras, a superfície do condensador está a uma distância do evaporador menor do que o livre percurso médio das moléculas destiladas.

A temperatura do condensador foi controlada através de um banho termostático a 25 °C. A pressão de operação foi fixada a 0,1 torr ou 0,1 mmHg. A uma pressão tão baixa, foi necessário o uso de uma bomba mecânica até a pressão de 0,3 torr e, posteriormente, de uma bomba difusora para atingir a pressão mínima requerida.

3.1.2 Viscosidade

As viscosidades cinemáticas foram obtidas através de um viscosímetro denominado Cannon-Fenske número 200, devidamente calibrado, conforme mostra a “Figura 2”, no lado esquerdo. O lado direito da figura mostra os aparatos necessários para medir a viscosidade cinemática.



“Figura 2. Viscosímetro Cannon-Fenske 200 e aparatos para medição da viscosidade cinemática”

Antes da medição das viscosidades cinemáticas, foi necessário determinar a constante viscosimétrica (c), através da “Equação 1”. Para isso, repetiram-se 10 medições com a água a 25 °C, sabendo-se que a viscosidade cinemática da água a essa temperatura é $\nu=0,89174$ cSt.

$$\nu = c * t \quad (1)$$

Onde:

ν = viscosidade cinemática, em cSt, ou mm²/s;

c = constante viscosimétrica do viscosímetro utilizado, adimensional;
 t = tempo, em segundos.

Para a condução do experimento, foi necessário imergir o viscosímetro em um banho termostático para controlar a sua temperatura (“Figura 2”, à direita). A leitura da viscosidade é sensível a variações de temperatura. Através disso, banho termostático foi devidamente controlado em duas temperaturas diferentes: 25 °C e a 40 °C, para a realização dos experimentos no cálculo da viscosidade cinemática. Estas duas temperaturas estão dentro da faixa prevista na norma ASTM D445. Ar comprimido também foi utilizado para limpeza do viscosímetro.

O procedimento experimental seguiu rigorosamente a norma ASTM D445. Cinco frações do lubrificante beta obtidas no destilador molecular centrífugo (1, 2, 6, 9 e 11) foram amostradas, como também a sua amostra original. Cada fração do óleo lubrificante contém dois produtos, o resíduo e o destilado. Tanto o resíduo como o destilado foi amostrado. Em cada amostra repetiram-se três vezes as medições, seguindo a norma citada.

3.1.3 Fotocolorímetro

A espectroscopia de absorbância molecular nas regiões ultravioleta e luz visível é um robusto instrumento para análise quantitativa aplicado para os mais diferentes tipos de materiais. Nesse estudo, essa técnica foi empregada no cálculo quantitativo da transmitância das amostras do óleo lubrificante do tipo beta. O fotocolorímetro utilizado foi o MOD. 500M da Analyser, conforme a “Figura 3”.



“Figura 3. Fotocolorímetro utilizado na obtenção da transmitância”

Este equipamento foi utilizado para calcular a transmitância das amostras, que posteriormente foram comparadas com as cores Gardner, prevista pela norma ASTM D1544.

Quando um feixe de luz passa através de uma solução, boa parte desse feixe é absorvido na amostra. Dessa maneira, a fração dessa radiação, ou seja, a relação entre a intensidade emergente do feixe na solução e a intensidade de um feixe de radiação monocromática que incide em uma solução fornece a transmitância, dada em porcentagem, da amostra.

3.2 Planejamento Experimental do tipo Estrela

Nesse estudo, realizaram-se planejamentos experimentais do tipo estrela para dois tipos de óleos lubrificantes, alpha e beta.

Os experimentos foram feitos baseados em ajustes para estes dois tipos de óleo, a fim de avaliar a porcentagem de destilado (variável resposta) obtida em função das variáveis independentes do equipamento (temperatura do evaporador e vazão de alimentação). Em cada óleo, foram realizadas 11 corridas, sendo estas com 3 pontos centrais. Estes são representados pelo símbolo (0), o nível inferior com o símbolo (-1) e o nível superior pelo símbolo (+1). Os pontos axiais ficam além dos níveis superiores e inferiores. Estes são os pontos menos raiz de dois (-1,4142) e mais raiz de dois (+1,4142). A configuração estrela se dá pelo incremento destes pontos axiais, gerando os níveis no formato de uma estrela “(Barros, 2003)”.

A representação dos níveis foi adotada para facilitar o entendimento do uso das variáveis independentes no modelo estatístico, principalmente quando se avalia a variável resposta em função dos níveis das variáveis independentes. Dessa maneira, a partir dos níveis é favorecida a determinação e padronização da faixa de trabalho proposta.

4. RESULTADOS

4.1 Planejamento de Experimentos

Nesse estudo, a temperatura do evaporador e a vazão de alimentação foram as variáveis independentes consideradas para avaliar a variável resposta (porcentagem de destilado). Todas as outras variáveis do equipamento foram fixadas para realizar o experimento.

4.1.1 Óleo alpha

A “Tabela 1” fornece os dados obtidos pelo óleo lubrificante do tipo alpha. Os valores entre parênteses indicam os níveis associados aos valores experimentais estudados.

“Tabela 1. Planejamento Fatorial do tipo estrela – óleo alpha”

Vazão (g/h)	Temperatura (°C)	%DESTILADO	Frações
402,3 (0)	125,00 (-1,4142)	14,42	1
476,8 (+1)	138,18 (-1)	20,52	3
327,8 (-1)	138,18 (-1)	34,72	2
507,6 (+1,4142)	170,00 (0)	48,19	5
402,3 (0)	170,00 (0)	61,24	6
402,3 (0)	170,00 (0)	63,80	7
402,3 (0)	170,00 (0)	64,49	8
297,00 (-1,4142)	170,00 (0)	73,93	4
476,8 (+1)	201,82 (+1)	81,43	10
327,8 (-1)	201,82 (+1)	92,86	9
402,3 (0)	215,00 (+1,4142)	93,44	11

A “Tabela 2” fornece a influência estatística das variáveis independentes dentro da faixa estudada no planejamento fatorial (entre os níveis -1,4142 e +1,4142). Essas variáveis tiveram um efeito significativo na variável resposta estudada.

“Tabela 2. Efeitos do planejamento fatorial estrela do óleo lubrificante alpha”

	Efeitos	Erro puro	p
Média	62,15306	0,719499	0,000134
Vazão	-7,75443	1,211097	0,006043
Temperatura Linear	28,85085	1,211097	0,000440
Temperatura Quadrática	-4,33154	1,377735	0,024371

O erro puro é o erro associado aos experimentos. Este é calculado pelos 3 ensaios no ponto central (0). O teste p é a probabilidade de significância e, nesse caso, como o nível de confiança é de 95%, o teste p pode ter seu valor máximo de 0,05 (igual a 5%) para que o resultado seja significativo “(Sbaite, 2006)”.

Quando a vazão de alimentação varia do ponto (-1,4142), ou seja, de 297 g/h até 507,6 g/h (+1,4142), houve uma diminuição de 25,74% de destilado, fixando a temperatura no ponto central (0), ou 170 °C. Já a temperatura, numa mesma vazão no ponto central (0), ou 402,3 g/h, apresentou um acréscimo de 79,02% de destilado. Quando se aumenta, ao mesmo tempo, a vazão e a temperatura, nota-se um efeito insignificante de ambas as variáveis frente à porcentagem de destilado.

A “Tabela 3” fornece a análise de variância, ou tabela ANOVA do planejamento estudado. A análise de variância foi obtida através do software Statistica 7.0. Essa tabela mostra as contribuições da regressão e dos resíduos nos experimentos. A porcentagem de variância explicável foi de 99,02%, o que significa que 99,02% da variância total é explicada pela regressão. Para os resíduos, apenas 0,98%. A porcentagem máxima de variância explicável mostra que 99,92% da variância total é explicada pela regressão e o restante pelo erro puro associado ao experimento (0,08%).

“Tabela 3. Análise de variância do óleo lubrificante alpha”

Fonte de Variação	Soma Quadrática	No de g.l.	Média Quadrática
Regressão	7220,3616	3	2406,7872
Resíduos	35,6462	7	5,0923
Falta de Ajuste	29,7792	5	5,9558
Erro Puro	5,8670	2	2,9335
TOTAL	7291,6539	10	729,1654

%var. explicada	99,0223
%máx. var. explicável	99,9195

A “Tabela 4” mostra as razões das médias quadráticas para avaliar se o modelo proposto é significativo e se está bem ajustado ou não. Essa tabela mostra que a razão entre a média quadrática da regressão e a média quadrática dos resíduos é aproximadamente 109 vezes maior que o valor de F tabelado. Estatisticamente, a razão entre as médias quadráticas tem que ser pelo menos 10 vezes maior do que o valor de F tabelado “(Barros, 2003)”. Isso evidencia no experimento uma regressão significativa. A razão calculada entre a média quadrática da falta de ajuste sobre a média quadrática do erro puro deve ser pelo menos 3 vezes menor que o F tabelado (com 95% de significância) com seus respectivos graus de liberdade “(Sbaite, 2006)”. Dessa maneira, observa-se na “Tabela 4” que é 9,5 vezes menor. Portanto, estatisticamente pode-se validar o modelo inicial produzido pelo planejamento fatorial do tipo estrela para o óleo lubrificante alpha.

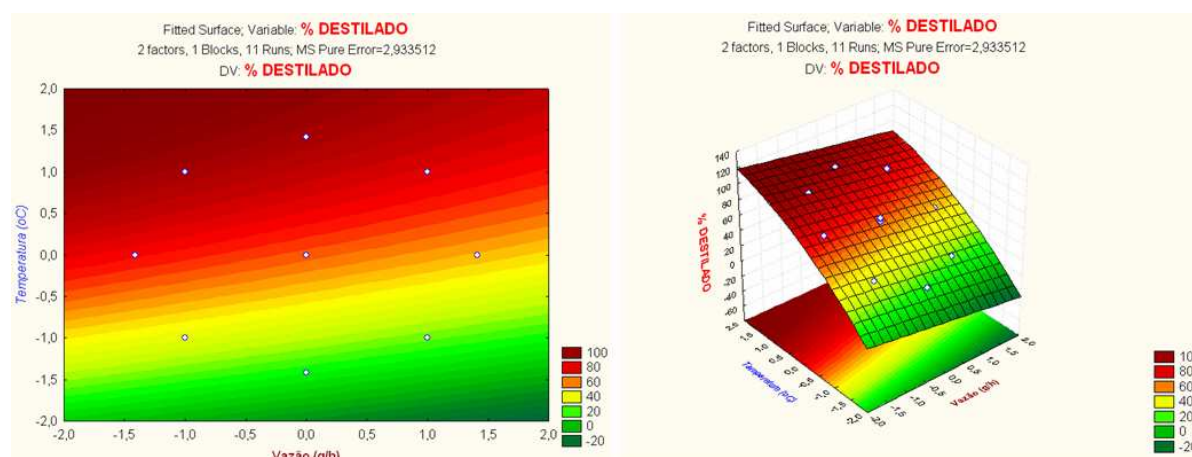
“Tabela 4. Razões das médias quadráticas e valor de F tabelado, com 95% de significância”

MQR/MQr	472,6316
MQfaj/Mqep	2,0303
F_{3,7}	4,35
F_{5,2}	19,3

Onde:

MQR = Média quadrática da regressão;
MQr = Média quadrática dos resíduos;
MQfaj = Média quadrática da falta de ajuste;
MQep = Média quadrática do erro puro.

A “Figura 4” fornece o diagrama de contorno (lado esquerdo) e de superfície (lado direito) do planejamento estrela. Observa-se nesses dois gráficos que tanto a vazão de alimentação quanto a temperatura do evaporador têm isoladamente efeitos significativos na intensidade da variável resposta. Na superfície de resposta, percebe-se o comportamento quadrático da temperatura diante da porcentagem de destilado. Nota-se, também, que o efeito da temperatura do evaporador é bem mais significativo que o efeito da vazão na variável resposta.



“Figura 4. Diagrama de contorno e superfície de resposta do planejamento fatorial estrela para o óleo alpha”

O modelo que melhor descreve o planejamento experimental dentro da faixa operacional (entre os pontos axiais -1,4142 e +1,4142) segue a “Equação 2”.

$$\%Dest = 62,15306 - 7,75443 * Q + 28,85085 * T - 4,33154 * T^2 \quad (2)$$

Onde:

Q = vazão de alimentação, em g/h (deve-se colocar na equação o nível correspondente, na “Tabela 1”);
T = temperatura, em °C (deve-se colocar na equação o nível correspondente, na “Tabela 1”);
% Dest = porcentagem de destilado.

Assim, para determinados valores de vazão de alimentação e temperatura do evaporador, é possível prever a porcentagem de destilado no modelo dentro da faixa de trabalho.

4.1.2 Óleo beta

A “Tabela 5” fornece os dados obtidos pelo óleo lubrificante do tipo beta.

“Tabela 5. Planejamento Fatorial do tipo estrela – óleo beta”

Vazão (g/h)	Temperatura (°C)	%DESTILADO	Frações
402,3 (0)	150,00 (-1,4142)	9,47	1
476,8 (-1)	163,18 (-1)	15,84	3
327,8 (-1)	163,18 (-1)	22,95	2
507,6 (+1,4142)	195,00 (0)	32,70	5
402,3 (0)	195,00 (0)	37,41	8
402,3 (0)	195,00 (0)	38,51	7
402,3 (0)	195,00 (0)	38,53	6
297,0 (-1,4142)	195,00 (0)	46,49	4
476,8 (-1)	226,82 (+1)	54,25	10
327,8 (+1)	226,82 (+1)	60,41	9
402,3 (0)	240,00 (+1,4142)	65,31	11

A “Tabela 6” fornece a influência estatística das variáveis independentes dentro da faixa estudada no planejamento fatorial (entre os níveis -1,4142 e +1,4142). Essas variáveis tiveram um efeito significativo na variável resposta estudada.

“Tabela 6. Efeitos do planejamento fatorial estrela do óleo lubrificante beta”

	Efeitos	Erro puro	p
Média	38,35245	0,192427	0,000025
Vazão	-4,09607	0,451282	0,003021
Temperatura	19,35531	0,451282	0,000136

Quando a vazão de alimentação varia do ponto (-1,4142), ou seja, de 297 g/h até 507,6 g/h (+1,4142), houve uma diminuição de 13,79% de destilado, fixando a temperatura no ponto central (0), ou 195 °C. Já a temperatura, numa mesma vazão no ponto central (0), ou 402,3 g/h, apresentou um acréscimo de 55,94% de destilado. Quando se aumenta, ao mesmo tempo, a vazão e a temperatura, nota-se um efeito insignificante de ambas as variáveis frente à porcentagem de destilado.

A “Tabela 7” fornece a análise de variância, ou tabela ANOVA do planejamento estudado. A porcentagem de variância explicável foi de 99,61%, o que significa que 99,61% da variância total é explicada pela regressão. A porcentagem máxima de variância explicável mostra que 99,97% da variância total é explicada pela regressão e o restante pelo erro puro associado ao experimento (0,03%).

“Tabela 7. Análise de variância do óleo lubrificante alpha”

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº de g.l.	Média Quadrática
Regressão	3131,2463	2	1565,6231
Resíduos	12,1010	8	1,5126
Falta de Ajuste	11,2864	6	1,8811
Erro Puro	0,8146	2	0,4073
TOTAL	3143,3473	10	314,3347

% variação explicada	99,6150
% máxima de variação explicável	99,9741

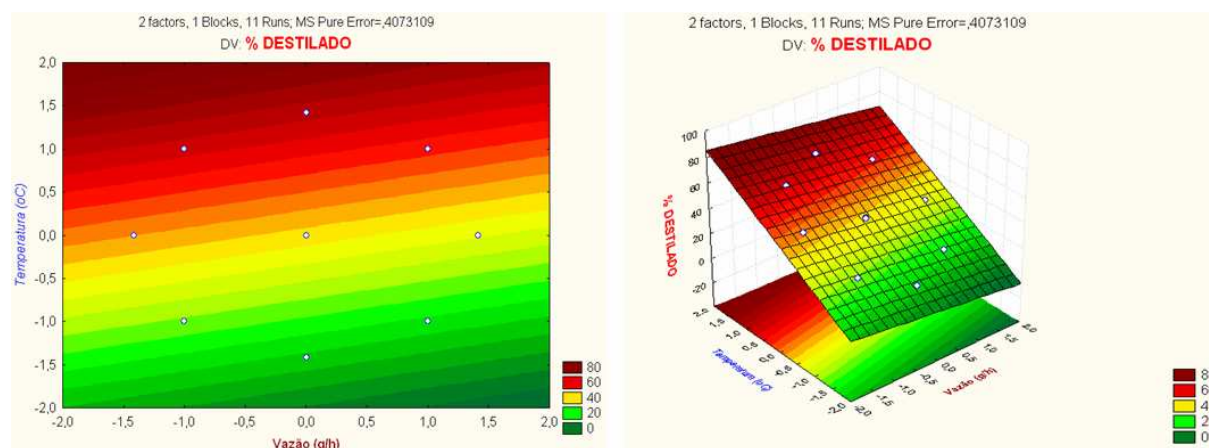
A “Tabela 8” mostra as razões das médias quadráticas para avaliar se o modelo proposto é significativo e se está bem ajustado ou não. Essa tabela mostra que a razão entre a média quadrática da regressão e a média quadrática dos resíduos é aproximadamente 232 vezes maior que o valor de F tabelado, ou seja, bem maior que o mínimo previsto estatisticamente (10 vezes) para que a regressão seja significativa “(Barros, 2003)”. A razão calculada entre a média quadrática da falta de ajuste sobre a média quadrática do erro puro deve ser pelo menos 3 vezes menor que o F tabelado (com 95% de significância) com seus respectivos graus de liberdade “(Sbaite,

2006)”. Dessa maneira, observa-se na “Tabela 8” que é 4,2 vezes menor. Portanto, estatisticamente pode-se validar o modelo inicial produzido pelo planejamento fatorial do tipo estrela para o óleo lubrificante beta.

“Tabela 8. Razões das médias quadráticas e valor de F tabelado, com 95% de significância”

MQR/MQr	1035,0341
MQfaj/Mqep	4,6183
F_{2,8}	4,46
F_{6,2}	19,33

A “Figura 5” fornece o diagrama de contorno (lado esquerdo) e de superfície (lado direito) do planejamento estrela. Observa-se nesses dois gráficos que tanto a vazão de alimentação quanto a temperatura do evaporador têm isoladamente efeitos significativos na intensidade da variável resposta. Na superfície de resposta, percebe-se o comportamento linear da temperatura diante da porcentagem de destilado. Nota-se também que o efeito da temperatura do evaporador é bem mais significativo que o efeito da vazão na variável resposta.



“Figura 5. Diagrama de contorno e superfície de resposta do planejamento fatorial estrela para o óleo beta”

O modelo que melhor descreve o planejamento experimental dentro da faixa operacional (entre os pontos axiais -1,4142 e +1,4142) segue na “Equação 3”.

$$\%Dest = 38,35245 - 4,09607 * Q + 19,35531 * T \quad (3)$$

Onde:

Q = vazão de alimentação, em g/h (deve-se colocar na equação o nível correspondente, na “Tabela 5”);

T = temperatura, em °C (deve-se colocar na equação o nível correspondente, na “Tabela 5”);

$\% Dest$ = porcentagem de destilado.

Portanto, para determinados valores de vazão de alimentação e temperatura do evaporador, é possível prever a porcentagem de destilado no modelo dentro da faixa de trabalho.

4.2 Viscosidade Cinemática

A “Tabela 9” mostra os resultados da caracterização da viscosidade cinemática do óleo beta através do viscosímetro Cannon-Fenske 200, de acordo com a norma ASTM D445.

De acordo com a “Tabela 9”, percebe-se que a uma mesma vazão de alimentação, a 402,3 g/h (nível (0)), a viscosidade cinemática aumenta com o aumento da temperatura, tanto no resíduo quanto no destilado.

A partir da caracterização da viscosidade cinemática do resíduo e destilado, vale ressaltar que o valor da viscosidade cinemática da amostra original do óleo beta (antes de se submeter à destilação molecular centrífuga) foi obtido experimentalmente entre o máximo valor do destilado e mínimo valor do resíduo, conforme a “Tabela 9”.

A “Tabela 9” mostra que as viscosidades cinemáticas do destilado e do resíduo aumentam com o aumento da porcentagem de destilado das amostras caracterizadas, tanto a temperatura de 25 °C quanto a 40 °C.

“Tabela 9. Viscosidade cinemática de algumas amostras do óleo lubrificante beta, em mm²/s (cSt)”

Viscosidade Cinemática (mm ² /s)				Variáveis em estudo			
25 ^o C		40 ^o C		Vazão (g/h)	Temperatura (°C)	% Destilado	Frações
Resíduo	Destilado	Resíduo	Destilado				
51,55	22,78	26,86	12,55	402,3 (0)	150,00 (-1,4142)	9,47	1
56,52	23,77	29,07	15,61	327,8 (-1)	163,18 (-1)	22,95	2
59,17	33,78	30,69	18,36	402,3 (0)	195,00 (0)	38,53	6
62,31	41,18	31,42	20,74	327,8 (+1)	226,82 (+1)	60,41	9
64,25	41,44	32,42	21,34	402,3 (0)	240,00 (+1,4142)	65,31	11

Viscosidade Cinemática, óleo beta (mm ² /s)	
25 ^o C	40 ^o C
48,92	25,88

4.3 Cor

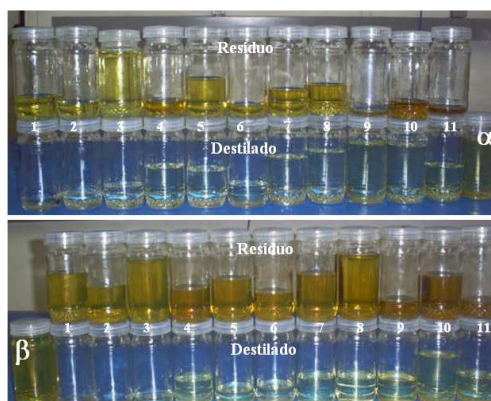
A “Tabela 10” fornece o valor da transmitância das amostras do óleo lubrificante beta. As frações 6, 7 e 8 representam o nível central (0) do experimento. Dessa maneira, não se mediu a transmitância das frações 7 e 8, uma vez que são idênticas à fração 6.

“Tabela 10. Transmitância, em % e Cor Gardner das amostras do óleo lubrificante beta”

Variáveis em estudo		Tramitância, %		Cor Gardner Padrão, ASTM 1544	
Frações	%DESTILADO	Destilado	Resíduo	Destilado	Resíduo
1	9,47	65,8	48,7	7+	11-
3	15,84	73,2	49,8	5+	11-
2	22,95	71,0	44,6	6	11+
5	32,70	71,3	46,5	6-	11-
6	38,53	69,7	43,6	6+	11+
4	46,49	72,7	44,3	5+	11+
10	54,25	70,5	39,5	6+	12-
9	60,41	67,4	38,2	7-	12-
11	65,31	66,3	35,7	7+	12+
Óleo beta		53,8		10+	

A “Tabela 10” mostra que os valores de transmitância do destilado foram maiores que a amostra do óleo beta antes de ser submetida à destilação molecular. Ou seja, quanto maior a transmitância, mais o feixe de luz consegue atravessar a amostra. Percebe-se, também, que os valores de transmitância do resíduo são menores, ou seja, menos feixe de luz consegue atravessar a amostra, sem ser absorvida pela mesma.

Com relação à cor Gardner, quanto maior o seu valor numérico, que varia de 1 a 18, mais escura é a amostra. Percebe-se que as amostras de destilado são mais claras que a amostra original e que as amostras de resíduo são mais escuras (cor Gardner do resíduo maior que a cor Gardner da amostra original do lubrificante beta).



“Figura 6. Fotografia das frações obtidas no destilador molecular e dos lubrificantes alpha e beta antes da purificação”

A “Figura 6” mostra a imagem das amostras obtidas no destilador molecular centrífugo. Na parte superior desta figura, estão as frações do óleo lubrificante alpha. Do lado direito no canto superior da “Figura 6”, está a amostra original do lubrificante alpha antes da purificação. Na parte inferior, seguem as frações do óleo lubrificante beta. À direita na parte inferior, está a amostra original do lubrificante beta.

5. CONCLUSÃO

O destilador molecular centrífugo mostrou ser um equipamento eficaz na purificação dos dois óleos lubrificantes estudados fornecidos pelo CENPES/PETROBRAS.

Nas análises de viscosidade cinemática, os resíduos do óleo lubrificante beta obtiveram valores acima da amostra original. Da mesma maneira, os destilados tiveram valores abaixo da viscosidade cinemática da amostra original.

Na análise da cor percebe-se, pela cor Gardner, e pelos valores de transmitância medidos pelo colorímetro, que em todas as frações de destilado as amostras são mais claras que a amostra original (óleo beta). Nas frações de resíduo, ocorre o contrário, em todas as frações as amostras são mais escuras que a amostra original.

Os modelos estatísticos obtidos nos planejamentos experimentais fatoriais são válidos para a faixa de trabalho empregada tanto no óleo lubrificante alpha como no óleo lubrificante beta.

6. AGRADECIMENTOS

Ao CENPES/PETROBRAS, à FAPESP e ao CNPq por todo o suporte técnico e financeiro.

7. REFERÊNCIAS

- BARROS, B.; SPACINO, I.; BRUNS, R. E. **Como Fazer Experimentos; Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria**. Editora UNICAMP, Campinas-SP, 2003.
- BATISTELLA, C. B. **Modelagem e simulação de destiladores moleculares de filme descendente e centrífugo**. Tese de Mestrado, Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 1996.
- FREGOLENTE, L. V.; BATISTELLA, C. B.; MACIEL FILHO, R.; WOLF MACIEL, M. R. Response Surface Methodology Applied to Optimization of Distilled Monoglycerides Production. **JAACS**, v.82, n.9, p.673-678, 2005.
- GREENBERG, D. B. A Theoretical and Experimental Study of the Centrifugal Molecular Still. **AICHE J.** v.18, p.269-276, 1972.
- SBAITE, P. D. **Extensão da Curva de Ponto de Ebulição Verdadeiro para Petróleos Pesados Nacionais através do Processo de Destilação Molecular**. Tese de Doutorado, Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2006.
- HICKMAN, K. C. D. High-Vacuum Short-Path Distillation - A Review. *Chem. Rev.*, v.34, p.51-106, 1943.
- WINTER, A. et Al Split Fraction of Basic Lubricant Oils by Falling Film Molecular Distiller. **CHISA 2006**. 17th International Congress Of Chemical And Process Engineering, Prague - Czech Republic, p.27-31, august 2006.