



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**



***METODOLOGIA ALTERNATIVA AO PROCESSO DE
RERREFINO DE ÓLEOS LUBRIFICANTES USADOS,
APÓS A ETAPA DE DESASFALTAMENTO***

**DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PARA A OBTENÇÃO
DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**



03429902

Carlos Eduardo Moreira Guarido

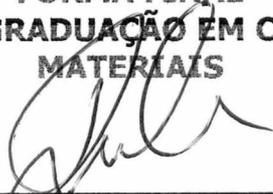


FLORIANÓPOLIS, 15 DE FEVEREIRO DE 2002

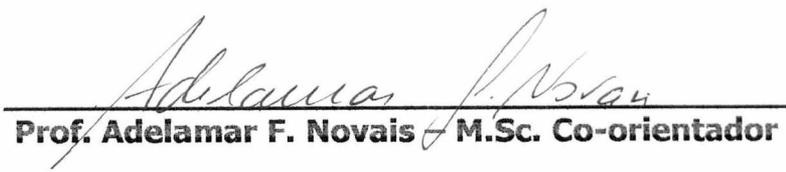
**METODOLOGIA ALTERNATIVA AO PROCESSO DE RERREFINO DE ÓLEOS
LUBRIFICANTES USADOS, APÓS A ETAPA DE DESASFALTAMENTO**

CARLOS EDUARDO MOREIRA GUARIDO

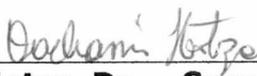
**ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS
ESPECIALIDADE CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS E APROVADA EM SUA
FORMA FINAL
PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS**



Prof. Humberto G. Riella, Dr. – Orientador



Prof. Adelamar F. Novais – M.Sc. Co-orientador

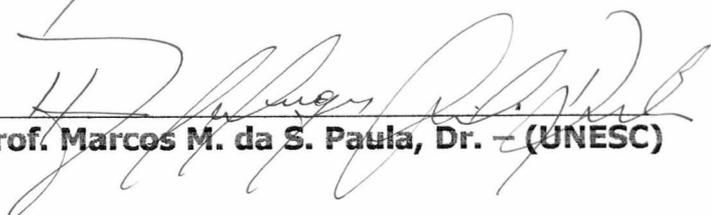


Prof. Dachamir Hotza, Dr. – Coordenador do Curso

BANCA EXAMINADORA



Prof. Nivaldo C. Kuhn, Dr. – Presidente (UFSC-EQA)



Prof. Marcos M. da S. Paula, Dr. – (UNESC)



Prof. Ricardo A. F. Machado, Dr. – (UFSC-EQA)

*Fé inabalável só o é a que pode
encarar frente a frente à
razão, em todas as épocas da
Humanidade. (Allan Kardec)*

AGRADECIMENTOS

Agradeço:

Primeiramente a Deus pela oportunidade de viver e ser feliz. Por iluminar-me nas horas difíceis, mostrando-me sempre o melhor caminho a seguir.

A meus pais, Edenir e Maura, e irmãos, Cristiane e César. A meus pais por me mostrarem desde cedo a importância dos estudos em nossa vida e ensinarem que uma caminhada é feita de um passo atrás de outro. A meus irmãos pelo carinho, amizade e incentivo. Por nunca limitarem esforços em me ajudar e amparar. Amo vocês!

A minha tia-mãe, Maria de Lourdes, pelo incentivo para que eu me superasse e pelo apoio, lembrando sempre que estava a meu lado. E estava. Por me permitir vislumbrar outras dimensões dentro do exercício de viver. Pela lição de quão transitório é o momento.

A meu orientador, Prof. Humberto G. Riella, pela orientação, incentivo, dedicação e por acreditar em mim. Pela liberdade de trabalho que me proporcionou.

Em especial ao meu co-orientador e amigo, Prof. Adelar F. Novais, por todo seu incentivo, orientação e dedicação. Por acreditar em nosso trabalho, pela oportunidade de crescimento proporcionada através de seus ensinamentos, tanto profissional como pessoal.

Aos professores Nivaldo, Ricardo e Marcos pela participação na banca examinadora, contribuindo com este trabalho.

As minhas amigas, Cláudia, Fernanda, Cristiane e Kênia, pelo incentivo e amizade nas horas difíceis. Muito obrigado por seus conselhos e por estarem a meu lado.

Ao aluno Cleber Zavarize por me acompanhar e auxiliar durante a maior parte dos experimentos. Pela dedicação e amizade tendo uma participação especial neste trabalho.

Aos amigos Elídio Angioletto e Anderson por todo auxílio e aprendizado que me proporcionaram.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais pela concessão das vias concretas para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	1 – 4
OBJETIVO GERAL	5 – 6
2.1 – PRIMEIRA ETAPA	5
2.2 – SEGUNDA ETAPA	6
PRESSUPOSTOS TEÓRICOS	7 – 43
3.1 – CONCEITOS TEÓRICOS DE ADSORÇÃO	7
3.1.1 – ADSORÇÃO FÍSICA OU FISISSORÇÃO	9
3.1.2 – ADSORÇÃO QUÍMICA OU QUIMISSORÇÃO	9
3.2 – ADSORÇÃO DE ÓLEOS LUBRIFICANTES USADOS	11
3.3 – ÓLEOS LUBRIFICANTES	12
3.3.1 – ÓLEOS LUBRIFICANTES BÁSICOS	12
3.3.2 – ÓLEOS LUBRIFICANTES FORMULADOS	15
3.3.3 – ÓLEOS LUBRIFICANTES USADOS	17
3.3.3.1 – COMPOSIÇÃO DOS ÓLEOS USADOS	19
3.3.4 – ÓLEOS USADOS INDUSTRIAIS	19
3.3.5 – ÓLEOS USADOS AUTOMOTIVOS	20
3.3.6 – OXIDAÇÃO DE ÓLEOS LUBRIFICANTES	22
3.3.7 – RERREFINO DE ÓLEOS LUBRIFICANTES USADOS	26
3.3.7.1 – CARACTERÍSTICAS DOS ÓLEOS RERREFINADOS	34
3.4 – ADSORVENTES	35
3.4.1 – ARGILAS DESCORANTES, CLARIFICANTES OU ADSORVENTES	35
3.4.1.1 – CARACTERÍSTICAS NECESSÁRIAS PARA UMA ARGILA DESCORANTE	36
3.4.2 – TERRA FULLER	36
3.4.2.1 – COMPOSIÇÃO MINERAL	37
3.4.2.2 – PROPRIEDADES ADSORTIVAS DOS ARGILOMINERAIS	38

3.4.3 – CARVÃO ATIVADO	41
3.4.3.1 – PROPRIEDADES ADSORTIVAS E APLICAÇÕES	43
MATERIAIS E MÉTODOS	44 – 55
4.1 – CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS	45
4.1.1 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA	45
4.1.2 – DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULA	46
4.1.3 – ÁREA SUPERFICIAL E DIÂMETRO MÉDIO DOS POROS	47
4.1.4 – DENSIDADE	48
4.1.5 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	49
4.2 – OBTENÇÃO DO ÓLEO RERREFINADO	49
4.2.1 – PREPARAÇÃO DO ÓLEO LUBRIFICANTE ÁCIDO	50
4.2.2 – CLARIFICAÇÃO DO ÓLEO LUBRIFICANTE ÁCIDO POR TERRA FULLER	50
4.2.3 – CLARIFICAÇÃO DO ÓLEO LUBRIFICANTE ÁCIDO POR CARVÃO ATIVADO	53
4.2.4 – CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO RERREFINADO BASEADOS NAS NORMAS ASTM E ABNT/NBR	53
4.3 – COMPARAÇÃO POR COLORIMETRIA DOS ÓLEOS LUBRIFICANTES RERREFINADOS PELOS ADSORVENTES	54
4.3.1 – CONSTRUÇÃO DA CURVA PADRÃO DE COR DO ÓLEO RERREFINADO	54
RESULTADOS E DISCUSSÃO	56 – 75
5.1 – CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES	57
5.1.1 – ANÁLISE QUÍMICA, DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS E COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA	56
5.1.2 – ÁREA SUPERFICIAL, DIÂMETRO MÉDIO DOS POROS E DENSIDADE	61
5.1.3 – ANÁLISE MICROESTRUTURAL	61
5.2 – CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO RERREFINADO	65
5.2.1 – COR RESIDUAL DO ÓLEO LUBRIFICANTE RERREFINADO	65
5.2.2 – CARACTERIZAÇÃO SEGUNDO AS NORMAS ASTM E NBR PARA OS ÓLEOS RERREFINADOS	67
5.3 – METODOLOGIA ALTERNATIVA AO PROCESSO DE RERREFINO DO ÓLEO LUBRIFICANTE USADO	70

5.3.1 – ANÁLISE DO CARVÃO ATIVADO OBTIDO DO RESÍDUO DO PROCESSO DE RERREFINO	70
5.3.2 – TRATAMENTO QUÍMICO	73
5.3.3 – CLARIFICAÇÃO/NEUTRALIZAÇÃO E FILTRAÇÃO	74
CONCLUSÕES	77 – 78
SUGESTÕES	79
REFERÊNCIAS	80 – 86
ANEXOS	1 – 12

TABELAS

Tabela 1 – Propriedades que um óleo lubrificante deve possuir	14
Tabela 2 – Principais aditivos empregados na formulação de óleos lubrificantes	16
Tabela 3 – Análise de óleo originado de motor ciclo OTTO, ciclo diesel e industrial	21
Tabela 4 – Composição de uma borra ácida	32
Tabela 5 – Caracterização do Óleo Rerrefinado segundo as Normas ASTM e ABNT/NBR	35
Tabela 6 – Cores padrões pela absorbância a um $\lambda = 540$ nm	55
Tabela 7 – Composição nominal, em óxido, dos adsorventes	58
Tabela 8 – Distribuição granulométrica da terra fuller <i>in natura</i>	59
Tabela 9 – Análise da área superficial, diâmetro médio dos poros e densidade dos adsorventes	61
Tabela 10 – Valores obtidos para a cor e temperatura, na etapa de clarificação do óleo ácido por terra fuller e carvão ativado de nó de pinho	66
Tabela 11 – Caracterização do óleo rerrefinado segundo as Normas	68
Tabela 12 – Composição nominal, em óxido, do carvão ativado de resíduo	70
Tabela 13 – Análise da área superficial, diâmetro médio dos poros e densidade do carvão ativado de resíduo	71
Tabela 15 – Caracterização do óleo rerrefinado por segundo as Normas NBR	76

FIGURAS

Figura 1 – Fluxograma do processo de rerrefino ácido/argila	27
Figura 2 – Esquema de um evaporador de película	30
Figura 3 – Depósito do resíduo borra ácida que foi neutralizada	33
Figura 4 – Esquema do funcionamento do BET	47
Figura 5 – Equipamento de clarificação	52
Figura 6 – Difratoograma de Raios-X da terra fuller	60
Figura 7 – Difratoograma de Raios-X do carvão ativado a partir do nó de pinho	60
Figura 8 – Micrografia das partículas de terra fuller ativada	62
Figura 9 – Micrografia das partículas de carvão de nó de pinho	63
Figura 10 – Micrografia das partículas de terra fuller após adsorção	64
Figura 11 – Micrografia das partículas de carvão de nó de pinho após adsorção	65
Figura 12 – Temperatura pela cor residual do óleo clarificado por terra fuller e carvão ativado de nó de pinho	67
Figura 13 – Difratoograma das partículas de carvão ativado de resíduo	71
Figura 14 – Micrografia das partículas de carvão ativado de resíduo	72
Figura 15 – Micrografia das partículas de carvão de resíduo após adsorção	74

SIGLAS E SÍMBOLOS

ONU	Organização das Nações Unidas
CONPET	Programa Nacional de Racionalização do Uso de Derivados de Petróleo
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
DNC	Departamento Nacional de Combustíveis
PETROBRÁS	Petróleo Brasileiro S.A.
SINDICOM	Sindicato Nacional das Empresas Distribuidoras de Combustíveis e de Lubrificantes
SINDIRREFINO	Sindicato dos Refinadores de Óleos Usados
FECOMBUSTÍVEIS	Sindicato do Comércio Varejista de Combustíveis e Lubrificantes
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
ASTM	American Society for Test Materials
DENATRAN	Departamento Nacional de Trânsito
ANP	Agência Nacional do Petróleo
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
PETROQUIMICASUL	Indústria Petroquímica do Sul Ltda
CENPES	Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello
CIMM	Centro Industrial Metal Mecânica
IFP	Instituto Francês de Petróleo
KTI	Kinetics Technology Internacional
WFE	Wiped Film Evaporator
FRX	Fluorescência de Raios-X
CTC	Centro de Tecnologia em Cerâmica
IPEN	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
NBR	Normas Brasileiras
DRX	Difração de Raios-X
JCPDS	Powder Diffraction File Search Manual

BET	Brunauer, Emmett e Teller
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
λ	Comprimento de onda
MB	Métodos Brasileiros
IBP	Instituto Brasileiro de Petróleo
COC	Cleveland Open Cup

RESUMO

Milhões de toneladas de resíduos domésticos e industriais, entre eles o óleo lubrificante usado, são descartados diariamente na natureza. Os problemas ambientais causados pelo descarte e queima do óleo lubrificante usado, os resíduos gerados pelo processo de rerrefino, a necessidade de uma solução a essas causas, são motivos deste trabalho. O intuito principal é propor uma metodologia alternativa técnico-econômica do processo de rerrefino. No desenvolvimento deste trabalho foram comparados os adsorventes terra fuller (argila utilizada pelas rerrefinadoras atualmente) e o carvão ativado a partir do nó de pinho. Para tanto, os adsorventes foram caracterizados quanto à composição química e mineralógica, distribuição do tamanho de partículas, área superficial, diâmetro médio dos poros, densidade e análise microestrutural. Os óleos clarificados por estes adsorventes foram caracterizados segundo as Normas ASTM e ABNT/NBR, obtendo-se resultados semelhantes. Porém, o carvão de nó de pinho, por ser um carvão vegetal e possuir uma grande área superficial, absorve mais óleo que a terra fuller. Portanto há uma perda significativa de 15% de óleo nesse adsorvente, comparado a uma perda de, apenas, 2,5% a 3% na terra fuller. Toma-se como base o montante de óleo que entra nesta etapa do processo, ou seja, clarificação/filtração. Assim, uma outra metodologia alternativa ao processo de rerrefino de óleo usado foi proposta.

Esta metodologia emprega dois adsorventes: um carvão ativado (obtido de resíduo do próprio processo de rerrefino) a ser utilizado na etapa de tratamento químico/acidificação e, a terra fuller na etapa seguinte, clarificação/filtração. As vantagens desta nova metodologia são que: na etapa de tratamento químico/acidificação a quantidade de ácido sulfúrico foi reduzida em, aproximadamente, 30% em peso e o tempo de processo foi reduzido em 48%. Na etapa de clarificação/filtração a quantidade de terra fuller foi reduzida em 7%. Não se faz necessário a adição de 2,7% de hidróxido de cálcio para neutralização final. Estas reduções foram calculadas em relação aos parâmetros utilizados no processo de rerrefino que possui o evaporador de película.

ABSTRACT

Millions of tons of domestic and industrial wastes, among them the used lubricating oil, are discarded in nature daily. The environmental problems due to discharge and burn of used lubricating oil, wastes generated by the re-refining process and the necessity of a solution for these problems are the reasons for this work. The main goal is the proposal of an alternative technical-economical methodology of the re-refining process. In the development of this work, the adsorbents Fuller's earth (a clay utilized by the re-refining industries nowadays) and the activated coal from the pine knot were compared. The adsorbents were characterized by their chemical and mineralogical composition, size particle distribution, superficial area, pore average diameter, density and microstructural analysis. The bleached oils by these adsorbents were characterized according to the ASTM and ABNT/NBR norms, obtaining similar results. However, the pine knot coal adsorbs more oil than the Fuller's earth because it is a vegetable coal and has a large superficial area. Consequently there is a significant oil loss of 15% in this adsorbent, comparing to a loss of just 2.5% - 3% in the Fuller's earth. The amount of oil that enters in this step of the process is taken as base, it means, bleaching/filtration. Then, another alternative methodology was proposed to the re-refining process of used lubricating oil.

This methodology uses two adsorbents: activated coal (obtained from the waste of the re-refining process) to be utilized in the chemical/acidification treatment step and, the Fuller's earth in the next step, the bleaching/filtration. The advantages of this new methodology are: in the chemical/acidification treatment step the amount of sulfuric acid was reduced in, approximately, 30% in weight and the process time was reduced in 48%. In the bleaching/filtration step, the amount of Fuller's earth was reduced in 7% and the addition of 2,7% of Calcium hydroxide is not necessary to the final neutralization. These reductions were calculated in relation to the utilized parameters in the re-refining process that has the wiped film evaporator.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A questão de reciclagem de óleos lubrificantes usados ganha cada vez mais espaço no contexto da conservação ambiental.

Nos países desenvolvidos, a coleta de óleos usados é geralmente tratada como uma necessidade de proteção ambiental. Na França e na Itália, um imposto sobre os óleos lubrificantes custeia a coleta. Em outros países, esse suporte vem de impostos para tratamento de resíduos em geral. Nos Estados Unidos e Canadá, ao contrário do que ocorre no Brasil, normalmente é o gerador do óleo usado quem paga ao coletor pela retirada do mesmo.

Entre 1991-1993, a ONU (Organização das Nações Unidas) financiou estudos sobre a disposição de óleos usados. A principal conclusão desses estudos sobre a disposição segura de óleos lubrificantes usados é o rerrefino.

Em maio de 1992 foi apresentada ao Programa Nacional de Racionalização do Uso de Derivados de Petróleo (CONPET), uma proposta de programa para coleta e rerrefino de óleo que abrange:

- ✓ Melhoria da legislação;
- ✓ Regionalização da coleta do óleo usado;
- ✓ Melhoria das unidades industriais existentes;
- ✓ Implantação de novas unidades, estrategicamente localizadas;
- ✓ Regulamentação de usos alternativos de óleos usados.

Em dezembro de 1992, a portaria nº 130 do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) criou um grupo de trabalho composto de representantes dos seguintes órgãos:

- ✓ Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA);
- ✓ Ministérios do Transportes e Agricultura;
- ✓ Departamento Nacional de Combustíveis (DNC);
- ✓ Petróleo Brasileiro S.A. (PETROBRÁS);
- ✓ Sindicato Nacional das Empresas Distribuidoras de Combustíveis e de Lubrificantes (SINDICOM);
- ✓ Sindicato dos Rerrefinadores de Óleos Usados (SINDIRREFINO);
- ✓ Sindicato do Comércio Varejista de Combustíveis e Lubrificantes (FECOMBUSTÍVEIS).

Esses grupos elaboraram, obtendo a aprovação em agosto de 1993, a Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) 09/93, que estabelece Normas e Padrões para o Gerenciamento de Óleos Lubrificantes Usados. Estão contidas nessa resolução o destino e obrigações que os produtores de óleos lubrificantes, assim como os receptores, geradores, coletores e rerrefinadores devem atender em relação ao meio ambiente. A resolução do CONAMA 09/93 encontra-se no Anexo 1.

Os óleos lubrificantes estão entre os poucos derivados de petróleo que não são totalmente consumidos durante o seu uso. Fabricantes de aditivos e formuladores de óleos lubrificantes vêm trabalhando no desenvolvimento de produtos com maior vida útil, o que tende a reduzir a geração de óleos usados. No entanto, com o aumento da aditivação e da vida útil do óleo, crescem as dificuldades no processo de regeneração após o seu uso. A reciclagem do óleo compreende as etapas de filtração, desidratação, destilação, tratamento químico, clarificação/neutralização e filtração. No Brasil, a tecnologia de rerrefino diferencia-se pelo emprego no processo da etapa de desasfaltamento.

Há várias referências na literatura sobre adsorventes empregados no rerrefino de óleos lubrificantes. Poucas são as referências sobre as características necessárias de um bom adsorvente, remoção dos compostos indesejáveis e o destino dos resíduos gerados pelo processo.

Foi objetivo da dissertação desenvolver uma metodologia alternativa ao processo de rerrefino de óleos lubrificantes usados, uma vez que o processo atual, embora seja de baixo custo, é gerador de resíduos.

O adsorvente terra fuller foi utilizado devido ao seu emprego pelas indústrias rerrefinadoras, e o carvão ativado de nó de pinho por ser de baixo custo e abundante na região.

Ambos foram adquiridos no comércio: a terra fuller pela Empresa Sociedade Extrativa Santa Fé; e o carvão de nó de pinho, pela Empresa Carbomafra. O óleo lubrificante utilizado na pesquisa foi cedido pela Empresa LWART Lubrificantes Ltda.

As seguintes etapas foram definidas:

- *Capítulo 2* – Descreve o objetivo principal e específico da dissertação.

- *Capítulo 3* – Destina-se aos pressupostos teóricos apresentando as informações sobre:
 - ✓ Fundamentos teóricos de adsorção;
 - ✓ Adsorção de óleos lubrificantes usados;
 - ✓ Obtenção e características dos óleos lubrificantes
 - ✓ Os mecanismos de oxidação de óleos lubrificantes de forma a ilustrar a complexidade da fração “adsorbato” que se deseja remover do óleo usado;
 - ✓ Descrição dos processos de rerrefino no Brasil;
 - ✓ Qualidade dos óleos básicos rerrefinados;
 - ✓ Adsorventes – características das argilas descorantes;
 - ✓ Terra Fuller – definição, composição e características adsorptivas;
 - ✓ Carvão ativado – definição, composição e características adsorptivas.

- *Capítulo 4* – Descreve os materiais e métodos empregados em todo o estudo. São apresentados:
 - ✓ As técnicas e os equipamentos utilizados na caracterização dos adsorventes;
 - ✓ Obtenção do óleo rerrefinado e caracterização – preparação do óleo lubrificante ácido, clarificação do óleo lubrificante ácido por terra fuller, clarificação do óleo lubrificante ácido por carvão ativado de nó de pinho e caracterização dos óleos rerrefinados segundo as Normas ASTM e ABNT/NBR;
 - ✓ Comparação por colorimetria dos óleos lubrificantes rerrefinados pelos adsorventes – técnica da Espectroscopia Ultravioleta Visível, construção da curva padrão de cor do óleo rerrefinado.

- *Capítulo 5* – São apresentados os resultados do trabalho experimental. Dessa forma foi dividido em três partes:

- ✓ A primeira parte caracterizou os adsorventes terra fuller e carvão ativado de nó de pinho quanto à análise química, distribuição do tamanho de partículas e composição mineralógica, área superficial, diâmetro médio dos poros, densidade e análise microestrutural.
- ✓ Na segunda parte caracterizou-se o óleo rerrefinado por terra fuller e carvão ativado de nó de pinho, comparação da cor residual dos óleos rerrefinados baseado na curva padrão obtida e algumas conclusões referentes a esta segunda parte.
- ✓ A terceira parte trata de uma proposta de metodologia para o rerrefino de óleos lubrificantes.

- *Capítulo 6* – Apresenta as conclusões do trabalho desenvolvido.

- Sugestões para trabalhos futuros.

- *Capítulo 7* – Referências

- Anexos

CAPÍTULO 2

OBJETIVO GERAL

O objetivo da dissertação é desenvolver uma metodologia alternativa para o processo de rerrefino de óleos lubrificantes usados, uma vez que o processo atual é dispendioso e gerador de resíduos.

Das principais justificativas para uma alternativa, destacam-se:

- ✓ Avaliação dos adsorventes comerciais – Terra Fuller e Carvão de Nó de Pinho na etapa de clarificação/neutralização e,
- ✓ Sugerir uma metodologia alternativa técnico-econômica do processo de rerrefino.

As atividades do trabalho foram divididas em duas etapas, conforme discriminados a seguir:

2.1 – PRIMEIRA ETAPA

A primeira etapa envolve comparar o adsorvente natural terra fuller com o carvão ativado obtido a partir do Nó de Pinho.

Dentre os adsorventes, será estudado o que melhor minimize o processo, tanto em energia gasto com o aquecimento, quantidade de adsorvente, bem como o que não polua ou, pelo menos, gere menos resíduo.

Os adsorventes serão caracterizados quanto à composição química e mineralógica, distribuição do tamanho de partícula, área superficial, diâmetro médio dos poros, densidade e análise microestrutural. A caracterização do óleo rerrefinado obtido pelos adsorventes quanto à Cor ASTM D-1500, Densidade 20/4 °C (ASTM D-1298), Ponto de Fulgor (COC) (ASTM D-92), Viscosidade a 100 °C (ASTM D-445), Viscosidade a 40 °C (ASTM D-445), Índice de Viscosidade (ASTM D-2270), Índice de Acidez Total (ASTM D-974), Corrosão em Lâmina de Cobre (ASTM D-130) e Resíduo de Carbono (ASTM D-139).

2.2 – SEGUNDA ETAPA

De posse dos resultados encontrados na primeira etapa, sugerir uma alternativa técnico-econômica de processo, no intuito de trazer benefícios ao setor industrial e ao meio ambiente.

CAPÍTULO 3

PRESSUPOSTOS TEÓRICOS

3.1 - CONCEITOS TEÓRICOS DE ADSORÇÃO

Adsorção é um processo de separação na qual componentes de uma fase fluida são transferidos para a superfície de um adsorvente sólido (McCabe, et al. 1993).

Muitos adsorventes são materiais altamente porosos, e a adsorção primeiramente ocorre sobre a parede do poro ou em sítios específicos dentro da partícula. Porque os poros, geralmente, são muito pequenos, a área da superfície interna é muito menor que a externa.

A adsorção é uma transferência física de um soluto, em um gás ou em um líquido, para uma superfície sólida, onde ele fica retido em consequência de interações microscópicas com as partículas constitutivas do sólido. O soluto adsorvido não se dissolve no sólido, mas permanece na superfície do sólido ou nos poros do sólido. O processo é, muitas vezes, reversível, de modo que a modificação da pressão ou da temperatura pode provocar a fácil remoção do soluto adsorvido no sólido. No equilíbrio, o soluto adsorvido tem uma pressão parcial igual à existente na fase fluida em contato e, pela simples modificação da temperatura ou da pressão da operação, o soluto pode ser removido pelo sólido (Foust, et al. 1982).

A adsorção difere dos processos mais usuais de absorção pelo grau de homogeneidade que existe no equilíbrio na fase para a qual as moléculas são transferidas. Na absorção, as moléculas estão uniformemente misturadas até a escala molecular. Na adsorção, as moléculas estão

regularmente distribuídas, mas confinadas à superfície dos microporos que permeiam a estrutura sólida.

Para Hines, et al (1985), a seleção de um adsorvente inclui considerações de área superficial, bem como o tipo de soluto e solvente envolvido no processo de adsorção, desde que estes formem vínculos entre o sólido e fluido.

Everett (1986) relacionou os fatores que se deve ter em mente nos trabalhos de adsorção, usando-se o método de imersão, os seguintes:

- I. Agitação intensa, que possa conduzir à abrasão das partículas sólidas, deve ser evitada;
- II. Deve-se fazer um trabalho preliminar para se estabelecer o tempo necessário para o equilíbrio;
- III. Usar técnica adequada para se fazer a mistura sólido-líquido fora do contato com a atmosfera;
- IV. Podem surgir problemas na separação líquido-adsorvente se os experimentos forem feitos a temperatura diferente da temperatura ambiente ou se o sistema for sensível a uma contaminação atmosférica;
- V. Uma vez que cada experimento é feito com uma amostra fresca de adsorvente, erros de amostragem aleatória podem se tornar importantes;
- VI. Na escolha da relação líquido/sólido, deve-se levar em conta a quantidade de amostras necessárias às análises. Métodos óticos como refratometria, colorimetria e espectrometria são os mais empregados para as análises (menos quantidade de amostra).

Para Ciola (1981), o fenômeno de adsorção ocorre porque os átomos da superfície têm uma posição incomum em relação aos átomos do interior do sólido e que seu número de coordenação é inferior ao número de coordenação dos átomos internos. Os átomos da superfície apresentam uma força resultante para dentro que deve ser balanceada, ou seja, na direção normal à superfície, o campo dos elementos da rede não está balanceado, assim as moléculas adsorvidas sobre uma superfície são mantidas por forças que provém desta superfície. A tendência a neutralizar este tipo de ação gera uma energia superficial, a qual é responsável pelos fenômenos de adsorção.

O tipo de ligação que se forma a partir deste tipo de energia superficial pode ser forte ou fraca. Quando o sólido é, por exemplo, iônico e a molécula que se adsorve é polarizável, a ligação formada é forte e passa a ser conhecida como *adsorção química ou quimissorção*. Se a ligação é

fraca, do nível de forças de Van der Waals (atração como a de moléculas no estado líquido), a adsorção é conhecida como *adsorção física ou fisissorção* (Kuhnen, 1995).

3.1.1 - ADSORÇÃO FÍSICA OU FISISSORÇÃO

À adsorção física corresponde uma interação de natureza puramente eletrostática entre as moléculas do gás e os átomos superficiais do sólido. Origina-se por atração entre dipolos permanentes induzidos, sem alteração dos orbitais atômicos ou moleculares das espécies comprometidas. Recebe também o nome de adsorção de Van der Waals e pode considerar como a condensação gasosa e a superfície do sólido, semelhante à condensação de um vapor (Droguett, 1983).

Durante o processo de adsorção, uma quantidade de calor, descrito como calor de adsorção, é gerado. Uma vez que a quantidade de calor gerado pela adsorção física é aproximadamente igual ao calor de condensação, a adsorção física é freqüentemente descrita como um processo de condensação. A quantidade de material fisicamente adsorvido aumenta com o decréscimo da temperatura de adsorção. A natureza da força pela adsorção física é tal que múltiplas camadas do adsorbato acumularão sobre a superfície do adsorvente.

3.1.2 - ADSORÇÃO QUÍMICA OU QUIMISSORÇÃO

Droguett (1983) diz que a adsorção química corresponde a uma interação do tipo químico, na qual os elétrons envolvidos entre o gás e o sólido experimentam um reordenamento e os orbitais respectivos trocam de forma ou grau de ocupação, de modo semelhante a uma reação química. Mas nem sempre a alteração eletrônica é completa no sentido das correntes químicas envolvidas, covalentes ou iônicas, pode ser só uma modificação ou deformação parcial dos orbitais. A intensidade envolvida na quimissorção pode alcançar níveis distintos segundo o grau de intercâmbio eletrônico entre o adsorbato e adsorvente.

O compartilhamento de elétrons entre o adsorbato e adsorvente resulta na liberação de uma quantidade de calor que é aproximadamente igual ao calor de reação. O compartilhamento de

elétrons com a superfície, materiais quimissorbados estão restritos a formação de monocamada (Hines et al, 1985).

Kuhnen (1995) fez uma comparação entre a adsorção física e adsorção química.

Adsorção Física ou Fisissorção:

- ✓ Fenômeno reversível que ocorre por forças entre as moléculas do sólido e as da espécie a ser adsorvida;
- ✓ As forças que envolvem este fenômeno são de Van der Waals, logo são forças relativamente fracas e geralmente mais fáceis de serem revertidas;
- ✓ O calor libertado por um mol de soluto adsorvido é geralmente na região de 2 a 6 kcal/mol, mas às vezes ocorre até mesmo na faixa de 20 kcal/mol. A magnitude do calor de adsorção é um dos melhores critérios de diferenciação;
- ✓ A temperatura influencia o processo, quanto menor for a temperatura, maior a quantidade adsorvida, devido à adsorção ser exotérmica;
- ✓ O equilíbrio entre a superfície sólida e as moléculas do fluido é rapidamente alcançado;
- ✓ As moléculas são atraídas para todos os pontos da superfície;
- ✓ É limitado apenas o número de moléculas que se pode encaixar na camada – não se limita a uma monocamada, até que a concentração da fase adsorvida seja igual a do fluido;
- ✓ Ao assegurar uma concentração suficiente no fluido, as forças de adsorção física podem continuar a ter influência até terem se acumulado várias camadas de moléculas sobre a superfície do sólido.

Adsorção Química ou Quimissorção:

- ✓ Fenômeno que ocorre por forças químicas que conduzem a ligações que são eletrostáticas ou que envolvam compartilhamento de elétrons.
- ✓ Caso haja na superfície de um material, átomos que podem não estar ligados completamente com os vizinhos, sobrando valências livres, dependendo das condições térmicas, poderá haver formação de ligações químicas entre as valências livres;

- ✓ Há uma interação química entre o sólido e a substância adsorvida;
- ✓ São encontrados grandes valores para o calor de adsorção, raramente é menor que 20 kcal/mol;
- ✓ As moléculas não são atraídas para todos os pontos da superfície, mas especialmente para centros ativos, logo as forças de quimissorção são bem mais específicas e a atração química entre o sólido e as moléculas de fluido saturam-se quando todos os centros ativos estiveram ocupados;
- ✓ Não se prolonga além da primeira camada, mas é possível que depois se dê adicionalmente adsorção física;
- ✓ Devido à alta energia de ativação, a temperatura auxilia o processo de adsorção.

3.2 – ADSORÇÃO DE ÓLEOS LUBRIFICANTES USADOS

O intuito da aplicação de adsorventes ao óleo lubrificante usado é a retirada de compostos indesejáveis que dão cor escura ao óleo lubrificante, como, por exemplo, remoção de compostos aromáticos, nitrogenados, oxigenados e substâncias asfálticas, melhorando a cor do óleo.

As ações específicas de adsorventes ao óleo lubrificante usado compreendem:

- ✓ Remoção de substâncias asfálticas e resinas;
- ✓ Remoção de água, para o caso de óleos isolantes;
- ✓ A diminuição nos teores de compostos como: nitrogenados e oxigenados.

Dessa forma, alguns efeitos sobre as propriedades do óleo rerrefinado são: melhoria na cor, redução de resíduo de carbono devido à retirada dos asfaltenos e produtos oxigenados, melhor demulsibilidade (por remover compostos polares), diminuição no índice de acidez total em função da retirada de ácidos orgânicos, melhor estabilidade quanto à oxidação, além de uma pequena redução na viscosidade e densidade.

3.3 – ÓLEOS LUBRIFICANTES

3.3.1 - ÓLEOS LUBRIFICANTES BÁSICOS

O Brasil possui uma frota com mais de 28 milhões de veículos registrados (DENATRAN, 2001), incluindo veículos de passeio, caminhões, ônibus, além de uma quantidade enorme de máquinas industriais que utilizam o óleo lubrificante, sem o qual simplesmente não funcionam. O Brasil consome 900.000 m³ anualmente de óleo de lubrificante, dos quais 70% são consumidos por automotivos, principalmente em motores diesel (PETROBRÁS, 2000).

Os óleos lubrificantes básicos são misturas complexas de hidrocarbonetos saturados (alcanos, cicloalcanos) e aromáticos, com mais de 15 átomos de carbono por molécula.

São preparados com crus de petróleo com características físicas e o grau de rendimento operacional e quantitativo dos lubrificantes apresentando diferenças consideráveis. Estes óleos são obtidos com base na parte mais viscosa dos crus e separados por destilação (remoção ou redução de compostos oxigenados, sulfurados, nitrogenados, parafínicos e aromáticos, muitas vezes indesejável). Podem também ser produzidos por síntese, partindo de hidrocarbonetos mais leves provenientes dos crus, e incluir ainda elementos orgânicos não derivados de produtos petrolíferos.

Os crus petrolíferos são diferenciados de acordo com o tipo de sua base. Existem os de base parafínica, de base intermediária e de base naftênica. Os óleos provenientes dos crus parafínicos caracterizam-se por um alto índice de viscosidade, um elevado ponto de congelação e um baixo peso específico. Outros produtos identicamente destilados, mas provenientes de crus de base intermediária, têm um índice de viscosidade mais baixo, um igual ou possivelmente inferior ponto de congelação e um peso específico mais elevado.

Os óleos lubrificantes produzidos devem atender algumas normas de qualidades como exposto na tabela 1.

Uma operação de refino usual é: extração por solvente, desparafinação e hidroacabamento (Bartz, 1998).

- ✓ A extração por solvente melhora o lubrificante, com relação à fluência e estabilidade do óleo, pela remoção de compostos asfálticos no qual tendem a formar borras ácidas e tendo

uma baixa viscosidade. Os solventes mais comumente usados são: fenol, p-cresol, nitrobenzeno, furfural, propano líquido.

- ✓ Desparafinação a solvente é necessário, particularmente com tipos não asfálticos de crus, aumenta a fluidez do óleo lubrificante a baixas temperaturas. Os solventes empregados são: metil-etil-cetona,, (uma mistura de propil e etil cetona), solventes clorados como tricloro-etileno, benzeno ou misturas destes.
- ✓ No hidroacabamento, o óleo pode ser descolorado pela filtração através de argilas ativadas ou bauxita e redução do teor de enxofre. Esta remoção de cor e outros componentes são feitos pela adsorção, bem como algumas ceras microcristalinas.

Tabela 1 – Propriedades que um óleo lubrificante deve possuir (Munro, 1964).

Propriedades	Importância	Limite
1 – Viscosidade 100 °C ou 40 °C	Refere-se à viscosidade cinemática. Deve ser mantida dentro dos limites estabelecidos para o serviço do óleo. MB 326 (ASTM D-445)	A 40 °C – 2,50 a 90,0 cSt A 100 °C – 2,80 a 10,30 cSt
2 – Ponto de fulgor COC (Cleveland Open Cup)	Temperatura que o óleo deve atingir para que uma chama, passada sobre a superfície, incendeie os vapores formados. NBR 11341 (ASTM D-92)	De 78 °C a 226 °C
3 – Índice de acidez total	Representa a massa em mg KOH/g para neutralizar um grama do óleo: é a medida de todas as substâncias contidas no óleo que reagem com o hidróxido de potássio. NBR 14448 (ASTM D-974)	0,05 mg KOH/g
4 – Corrosão em lâmina de cobre	Indica a presença de cloro, enxofre ou sais orgânicos. NBR 14359 (ASTM D-130)	1 a – ausência total de manchamento ou corrosão. 1 b – leve manchamento.
5 – Resíduo de carbono	É o depósito de materiais carbonizado remanescente após se submeter uma amostra de óleo em condições de evaporação e pirólise. (ASTM D-524)	0,019 – 0,20 % em peso
6 – Cor ou aparência	Reflete a pureza do produto com relação à presença de produtos de oxidação ou combustão e água. NBR 14483 (ASTM D-1500)	0,5 a 4,0 L (L – lighter)
7 – Densidade a 20/4 °C	Fornece a relação massa/volume do óleo. Nos óleos usados, o peso específico não permite indicar se o óleo deve ou não permanecer em serviço, porém indica possíveis contaminações com outros produtos, confirma a indicação de que o produto sofreu severo processo de oxidação e/ou indica o uso de produtos diferentes nas reposições. (ASTM D-1298)	De 0,87 a 0,88 g/cm ³

3.3.2 – ÓLEOS LUBRIFICANTES FORMULADOS

Nas formulações de lubrificantes são empregados compostos químicos que, atuando por meios físicos ou químicos, proporcionam novas características ao lubrificante ou melhoram as já existentes. Eles podem ter alguma finalidade específica ou exercem múltiplas funções.

Vários fatores relacionados com o desempenho dos aditivos não são independentes. É necessário assegurar-se que numa composição haja compatibilidade dos aditivos entre si e, entre esses e os óleos básicos. Exemplo: dispersantes e anticorrosivos quando adicionados a um mesmo óleo podem se opor.

Os principais aditivos utilizados na formulação do óleo lubrificante estão listados na tabela 2.

Tabela 2 – Principais aditivos empregados na formulação de óleos lubrificantes (Andretti, 2000).

Aditivo	Função
1 – Detergentes	Mantêm as superfícies a serem lubrificadas limpas e, principalmente, reduzem a tendência de formação de depósitos.
2 – Dispersantes	Mantêm em suspensão produtos insolúveis originários da combustão, oxidação e impurezas que penetram no sistema, formando depósitos.
3 – Inibidores de oxidação	Evitam ou retardam a oxidação do óleo.
4 – Inibidores de corrosão	Evitam ou retardam o ataque dos compostos ácidos às superfícies metálicas, derivados da combustão dos motores.
5 – Inibidores de ferrugem	Impedem a formação de ferrugem em metais ferrosos pela deposição de camadas na superfície, impedindo a ação de umidade.
6 – Inibidores de espuma	Para que não se forme espuma estável no sistema, este aditivo reduz a tensão superficial do óleo.
7 – Passivadores	Passivam a ação catalítica das superfícies metálicas que aceleraria a oxidação do óleo.
8 – Melhoradores de índice de viscosidade	São polímeros de elevado peso molecular que melhoram o índice de viscosidade do óleo, reduzindo a tendência da viscosidade alterar-se sob o efeito da temperatura.
9 – Depressantes do ponto de mínima fluidez	São polímeros de elevado peso molecular que modificam a forma de cristalização da parafina contida em óleos parafínicos.
10 – Demulsificantes	São compostos químicos que têm a propriedade de acelerar o processo de separação água-óleo.
11 – Agente antidesgaste	Atuam através de ação química de polímeros, que ocorrem à temperatura relativamente baixas.
12 – Melhoradores de película	Reduzem a possibilidade de contato direto entre superfícies metálicas, formando uma película resistente de substâncias absorvida pelo metal.
13 – Adesividade	Aplicados em máquinas que exigem deste, características antigotejante.

3.3.3 – ÓLEOS LUBRIFICANTES USADOS

Apesar de fonte de poluição perigosa, os óleos usados constituem uma riqueza, pois 95% da sua base mineral pode ser reaproveitada. De fato, dentre todas as matérias primas e materiais diversos – metais não ferrosos, papéis e papelão - que o Brasil precisa recuperar para realizar economias de várias espécies, os óleos usados têm uma participação indispensável.

Eles resultam de duas categorias principais de óleos lubrificantes: os óleos automotivos e industriais. Convém esclarecer que uma boa parte de óleos lubrificantes é absorvida em seu consumo, ou perdida, em função de sua utilização. São eles: óleos utilizados na fabricação de graxas lubrificantes, óleos aproveitados na formulação de óleos solúveis, óleos desmontantes, óleos de tecelagem (indústria têxtil), óleos brancos utilizados na fabricação de vaselina, etc.

É inegável que numerosas indústrias despejam na natureza consideráveis quantidades de óleos usados. É amplamente sabido que muitos automobilistas procedem, eles próprios, à troca de óleo de seus carros, descartando-se muitas vezes do óleo usado em córregos, canais, lagos, etc.

Digilio (1986) explica que uma sondagem de opinião realizada em 1983, na França, junto a 10.000 possuidores de automóveis, mostrou que 24 a 28 % faziam a troca do óleo, descartando-o no bueiro mais próximo.

O descarte no solo ou nas águas superficiais (lagos, rios, mares) de uma tonelada desses óleos pode causar o mesmo impacto que os esgotos domésticos de uma população de 40.000 habitantes. O óleo, quando descartado no solo, apresenta ainda um sério efeito complicador. Substâncias tóxicas se infiltram através do subsolo, contaminando um recurso natural extremamente importante: a água subterrânea. Além disso, apenas 1 litro de óleo lubrificante é capaz de esgotar o oxigênio de 1 milhão de litros de água. Por ser menos denso que a água, o óleo lubrificante forma uma película sobre a sua superfície, dificultando a passagem do ar e da luz que são indispensáveis para a realização da respiração e da fotossíntese.

É necessário notar-se ainda que o óleo vertido na rede de águas provoca graves perturbações em nível de usina de depuração (forte redução da oxigenação das borras ativadas em caso de depuração biológica), má sedimentação das borras nos decantadores e incalculáveis dificuldades de desidratação mecânica das borras residuais.

Além dos problemas ambientais, os trabalhadores que se encontram em permanente contato com os óleos usados podem apresentar dermatites, causadas pela remoção de gorduras da pele, e

câncer, em função do alto teor de poliaromáticos, decorrente da queima incompleta de combustíveis e altos teores de metais pesados.

A queima, geralmente descontrolada, em caldeiras industriais, dá uma contribuição negativa à atmosfera (5 litros podem conter até 20 gramas de chumbo).

Como exemplo do mau uso do óleo usado, cita-se o fato ocorrido na Bélgica, em 1999, onde foi constatada a presença de dioxina na carne de frango e nos derivados lácteos, o que levou à suspensão de todas as exportações destes produtos. O prejuízo foi grande, pois todos os países, mesmo os vizinhos da Comunidade Européia e o próprio Brasil, interromperam as compras dos produtos belgas onde foi detectada a contaminação. As investigações concluíram que a dioxina provinha da ração, em cuja fabricação haviam misturado também óleos lubrificantes usados em motores, ao invés de óleos de origem vegetal.

A legislação brasileira obriga a coleta de todos os óleos usados, a qual só pode ser realizada por empresas credenciadas pela ANP – Agência Nacional do Petróleo, e devidamente licenciadas pelos órgãos de proteção ambiental do Estado onde são gerados. E como os lubrificantes usados são **produtos perigosos** por apresentarem toxicidade, conforme a Norma ABNT 10004 e a Resolução CONAMA 9/93, é **crime ambiental** não só descartá-los na natureza, como também comercializar, fornecer, transportar, queimá-los ou dar outro destino que não a reciclagem através do rerrefino. Tais **crimes** estão capitulados na Lei nº 9.605/98, Seção III, Artigos 54 e 56, bem como no Decreto Federal nº 3.179, Seção III, Artigos 41 e 43.

É importante saber que o óleo usado, quando não é rerrefinado ou reciclado, deverá ser acondicionado em tambores para disposição em aterros industriais próprios para resíduos tóxicos, e que a incineração do óleo deve ser precedida de uma etapa de desmetalização para o atendimento dos padrões legais de emissões atmosféricas. A técnica da compostagem neste caso não é viável, pois a decomposição do óleo é bastante lenta. Portanto, a redução do uso do óleo lubrificante na própria fonte e a modificação de técnicas e equipamentos que utilizem outros materiais menos poluentes faz-se necessárias, devido à resistência do consumidor em realizar a troca.

3.3.3.1 – COMPOSIÇÃO DOS ÓLEOS USADOS

Os óleos lubrificantes usados contêm produtos resultantes da deterioração parcial dos óleos em uso, tais como compostos oxigenados (ácidos orgânicos e cetonas), compostos aromáticos polinucleados de viscosidade elevada, resinas e lacas. Além dos produtos de degradação dos básicos, estão presentes no óleo usado os aditivos que foram acondicionados ao básico, no processo de formulação de lubrificantes e ainda não foram consumidos, metais de desgaste dos motores e máquinas lubrificadas (chumbo, cromo, bário, cádmio) e contaminantes diversos, como água, combustível não queimado e poeira. Por conter metais e compostos altamente tóxicos, o óleo lubrificante usado é classificado como resíduo de classe I (resíduos perigosos). São gerados anualmente no Brasil aproximadamente 380.000 m³ de óleo usado (PETROQUIMICASUL, 2001).

Um óleo lubrificante nunca se desgasta, ou seja, nunca perde sua qualidade lubrificante, apenas suja com o uso. Lamentavelmente, a maioria dos consumidores desconhece que este material continua nobre e o joga na natureza, causando danos ecológicos e econômicos de profunda gravidade.

O óleo usado é uma matéria - prima, da mesma forma que o petróleo bruto (com a possível diferença na sua composição, variável em razão de suas fontes geradoras).

3.3.4 – ÓLEOS USADOS INDUSTRIAIS

Os óleos industriais possuem, em geral, um baixo nível de aditivação. Nas aplicações de maior consumo, como em turbinas, sistemas hidráulicos e engrenagens, os períodos de troca são definidos por limites de degradação ou contaminação bem mais baixos do que no uso automotivo. Por outro lado, a maior variedade de contaminantes possíveis nos óleos industriais dificulta a coleta para a finalidade de rerrefino em mistura com óleos automotivos.

Uma parte do óleo utilizado em indústria é constituído de emulsões (óleos solúveis), nas quais existem gotículas de óleo finalmente dispersas na fase aquosa. Através do uso de emulgadores, obtém-se emulsões estáveis usadas industrialmente numa série de aplicações, como usinagem.

As emulsões a base de óleo mineral em uso devem ser trocadas depois de determinados períodos devido a uma crescente degradação microbiana e contaminação por produtos oxidados.

Geralmente estas emulsões aquosas são processadas, transformando a água em vapor. Parte desses óleos é enviado ao rerrefino, transformando-os em óleo básico. Este processo beneficia as indústrias usuárias de óleos solúveis, sintéticos e semi-sintéticos, que não são aceitos pelas empresas rerrefinadoras pela elevada quantidade de água que possuem.

3.3.5 – ÓLEOS USADOS AUTOMOTIVOS

Nas aplicações automotivas, tanto os níveis de aditivação quanto os níveis de contaminantes e, de degradação do óleo básico são bem mais elevados do que nas aplicações industriais.

A maior parte do óleo usado coletado para rerrefino é proveniente do uso automotivo. Dentro desse uso estão os óleos usados de motores à gasolina (carros de passeio – ciclo Otto) e de motores diesel (frotas, principalmente – ciclo diesel). As fontes geradoras (postos de combustíveis, super trocas, transportadoras, etc) são numerosas e dispersas, o que, aliado ao fator das longas distâncias, acarreta grandes dificuldades para a coleta dos óleos lubrificantes usados.

A tabela 3 apresenta uma análise do óleo originado de motores automotivos (amostra 1), motores diesel (amostra 2) e industriais (amostra 3).

**Tabela 3 – Análise de óleo originado de motor ciclo OTTO, ciclo diesel e industrial.
(CENPES, 2000)**

Ensaio	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
Cor ASTM	D 8,0	D 8,0	D 8,0
Viscosidade a 40 °C, cSt	127,9	99,8	108,5
Densidade a 20/4 °C	0,8974	0,8990	0,8728
Teor de água, % volume	0,2	0,7	< 0,1
Insolúveis em pentano, % peso	0,8	0,4	0,06
Cinza, % peso	1,15	1,18	0,023
Ponto de Fulgor, °C	211	205	257
Índice de acidez total, mg KOH/g	3,59	3,70	0,13
Elementos, FRX, ppm			
a) Metais de desgaste			
- chumbo	579	14	< 10
- ferro	415	60	8
- cobre	88	8	5
b) Poeira			
- silício	< 50	< 50	< 50
c) Componentes aditivos			
- cálcio	1754	3201	16
- fósforo	689	1132	167
- zinco	1067	1345	45
- cloro	254	89	< 20
d) Componente do básico			
- enxofre	0,76	0,78	0,34

A fim de conhecer melhor os tipos de compostos que se desejam remover no processo de rerrefino, é necessário que se conheça um pouco sobre a oxidação de um óleo lubrificante.

3.3.6 – OXIDAÇÃO DE ÓLEOS LUBRIFICANTES

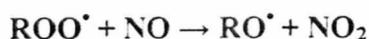
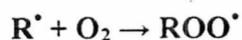
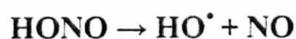
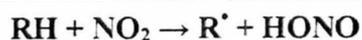
Apresenta-se, a seguir, o resultado de um levantamento bibliográfico sobre a oxidação de óleos lubrificantes, caminhos de reação, efeito de inibidores e contaminantes, e identificação de produtos de oxidação.

Essa compilação visou à obtenção de uma base para se inferir sobre a composição química mais provável do adsorbato e sobre o mecanismo de remoção de produtos de oxidação, por adsorção, no processo de rerrefino.

A oxidação é um dos processos mais importantes na degradação de um óleo lubrificante em serviço. A oxidação conduz à formação de compostos oxigenados (ácidos principalmente), materiais insolúveis e lamas, e ainda ao consumo de aditivos, perda de dispersância (óleos de motor) e aumento de viscosidade.

Todas essas mudanças (indesejáveis) são afetadas por altas temperaturas de trabalho, catálise por metais e interações com produtos de combustão (água e NO_x), que resultam em nitratação e hidrólise do óleo lubrificante. Os estudos de **Dincher, et al. (1988)** mostraram que a presença de água em óleos de motor, submetidos a testes de oxidação, resultou num aumento do nível de depósitos. Indicaram ainda que o aço 316 parece suprir o meio racional com produtos de corrosão, que catalisam a oxidação.

Johnson e Korcek (1990) estudaram o efeito da presença de NO_x na oxidação do n-hexadecano. A análise dos produtos de oxidação sugere a atuação desses compostos uma aceleração dos processos de oxidação, como ilustrado a seguir:



As características da oxidação de um óleo (taxa de oxidação e compostos formados) são influenciadas por sua composição, em termos de óleos básicos, aditivos e diluentes de aditivos

presentes. A elucidação do mecanismo de oxidação e dos fatores que influenciam esse processo têm sido objeto de muitas pesquisas sobre a química da oxidação dos lubrificantes.

Os estudos de **Galassiano, et al. (1978)** visaram ao estabelecimento de um grau de dessulfurização ótimo em termos de estabilidade do produto. **Zimina, et al. (1992)** mostraram que produtos da oxidação dos sulfetos atuam como inibidores de oxidação, reduzindo a velocidade da etapa de ramificação.

Murray e Clark (1992) estabeleceram correlações entre o período de indução de um óleo básico à oxidação e a sua composição, sendo a estabilidade do produto favorecida pelo conteúdo de compostos saturados, monoaromáticos e sulfurados, e prejudicada pelo teor de compostos pré-oxidantes (demais tipos de compostos presentes – aromáticos com mais de um anel e nitrogenados).

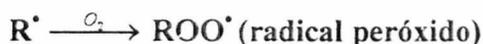
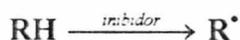
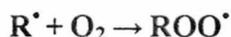
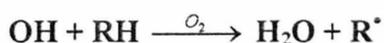
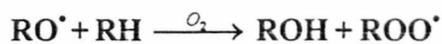
Autores como **Denison (1994)**, **Korsek (1975, 1986)**, **Hsu (1980)**, **Hsu e Becker (1980)**, **Naidu et al (1984)**, **Cerny e Rabl (1985)** e **Igarashi (1990)** estudaram os mecanismos de oxidação, caracterizaram produtos de degradação oxidativa de óleos lubrificantes, acompanharam tendências individuais de reações de hidrocarbonetos por tipo e o efeito de impurezas polares no processo de degradação.

Padval (1982) e **Naidu et al (1986)** desenvolveram modelos cinéticos para a oxidação de compostos puros. **Blaine e Savage (1992)** caracterizaram os produtos de oxidação do n-hexadecano na faixa de temperatura de 140 a 180 °C, estudando a cinética das reações envolvidas.

Na literatura consultada, encontram-se divergências entre as informações sobre a influência de determinados itens de composição (por exemplo, compostos aromáticos e sulfurados) e ainda de contaminantes sobre a cinética da oxidação. Por exemplo, o cobre é empregado em diversos ensaios padronizados pelo ASTM como um catalisador de oxidação. No entanto, segundo **Klaus e Duda (1992)**, a presença de cobre até um certo limite pode inibir reações de condensação e polimerização no processo de degradação, embora aumente a taxa de formação de produtos primários de oxidação.

É consenso entre os estudiosos que o processo de oxidação de óleos lubrificantes é composto pelos seguintes mecanismos (**Korsek, 1975; Murray e Clark, 1982**):

1 - INÍCIO: Formação de radicais livres

2 - PROPAGAÇÃO: $\text{ROO}^{\bullet} + \text{RH} \rightarrow \text{ROOH} + \text{R}^{\bullet}$ 3 - RAMIFICAÇÃO: $\text{ROOH} \rightarrow \text{RO}^{\bullet} + \text{OH}$ 4 - TERMINAÇÃO: 2ROO^{\bullet} 

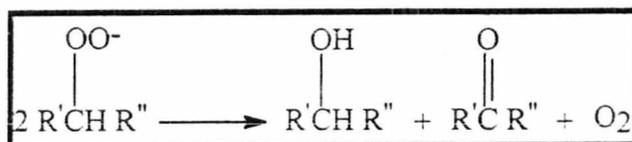
$$\Rightarrow \text{PRODUTOS}$$

$$\text{ESTÁVEIS}$$

A etapa da ramificação é característica da oxidação em alta temperatura ($> 100\text{ }^{\circ}\text{C}$), quando os hidroperóxidos são compostos instáveis.

Os produtos de reação de menor tamanho de cadeia (mesma faixa do básico original) são: álcoois, cetonas, ésteres e ácidos.

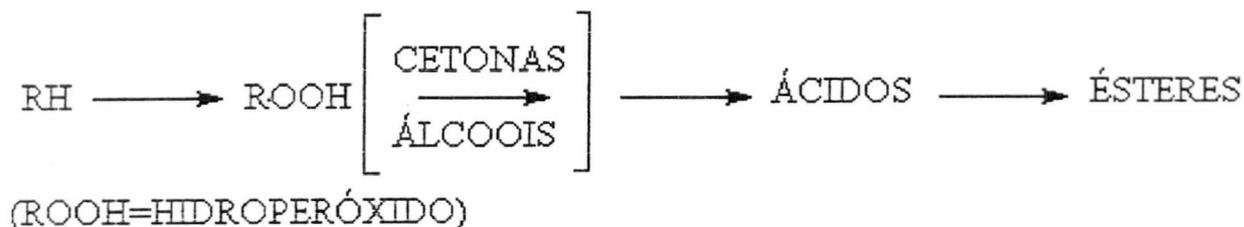
Álcoois e cetonas formam-se por reações como as de terminação bimolecular de radicais peróxido, conforme mostrado por Jensen (1979 e 1981).



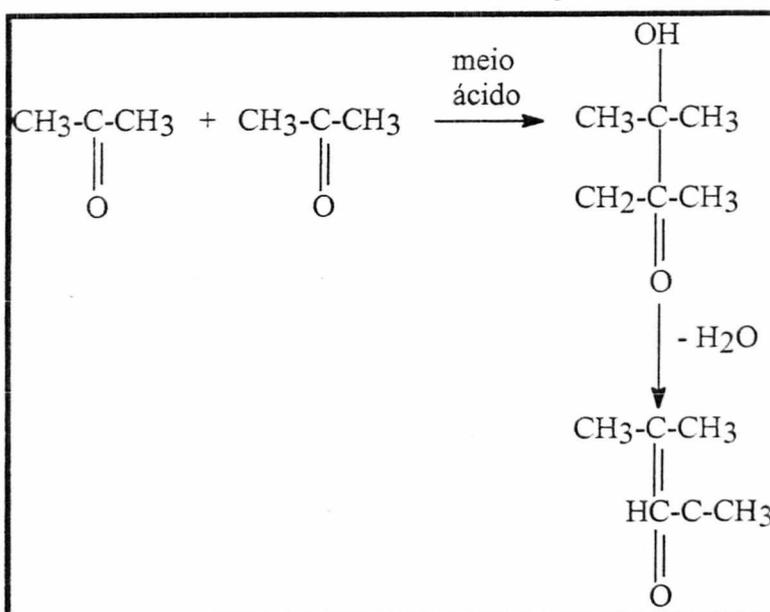
O esquema global de reação pode ser representado como:



Blaine e Savage (1992), no estudo da auto-oxidação de n-hexadecano apresentam o seguinte mecanismo de degradação desse hidrocarboneto, sob condições oxidantes, na faixa de temperatura de 140 a 180 °C:



Igarashi (1990) apresenta como exemplo de reação de condensação de cetonas a seguinte reação:



A composição dos produtos finais, bem como o mecanismo de propagação da oxidação depende principalmente da temperatura de trabalho. A tendência geral é:

- ✓ Formação de hidroperóxidos multifuncionais;
- ✓ Formação de intermediários: ácidos, cetonas e aldeídos;
- ✓ Condensação de produtos intermediários, gerando produtos de mais alto peso molecular e lamas.

3.3.7 - RERREFINO DE ÓLEOS LUBRIFICANTES USADOS

Um destino econômico e ecologicamente correto é o **rerrefino**. São rerrefinados aproximadamente 160.000 m³ de óleo usado anualmente no Brasil (CIMM, 2001).

Rerrefino é o tratamento do óleo lubrificante usado em uma seqüência de processos que remove todos os contaminantes, incluindo água, partículas sólidas, produtos de diluição, produtos de oxidação e os aditivos previamente incorporados ao óleo básico. Com efeito, da mesma forma que uma refinaria pode produzir, entre outros produtos, gasóleo e óleos básicos, uma unidade de recuperação de óleos usados tem por finalidade a refinação destes para deles fabricar óleos básicos. As operações são idênticas em seus princípios.

Um rerrefino do óleo lubrificante usado objetiva:

- ✓ Suprimir as poluições realmente perigosas para o homem e a natureza;
- ✓ Possuir baixo custo;
- ✓ Ser flexível, isto é, adaptar-se as várias cargas empregadas.

Segundo relato de **Digilio (1986)**, vários são os processos de obtenção de rerrefino do óleo usado. Processos como: ácido-argila, Meinkein, IFP, LUWA, Snamprogetti, PROP, KTI, CEP/MOHAWK, VISCOLUBE, etc.

O processo de rerrefino no Brasil é o ácido-argila e apresenta duas variantes: um processo que utiliza o evaporador de película e um processo sem evaporador, além de algumas variáveis de operação. Para melhor exemplificar o processo, designar-se-á o processo com evaporador de película de "*processo A*", e o processo sem evaporador de "*processo B*". As etapas do processo com evaporador de película estão exemplificadas na figura 1.

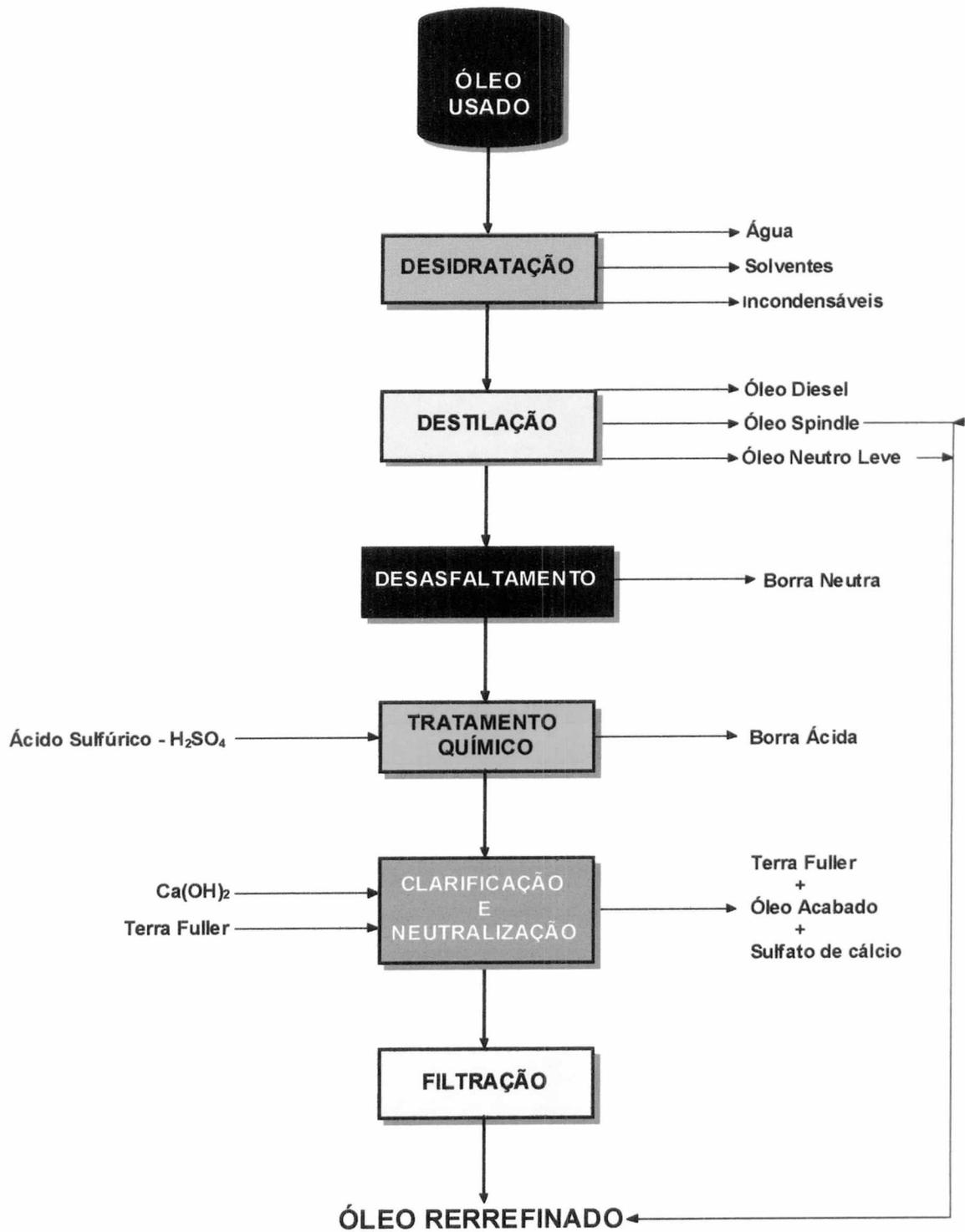


Figura 1 – Fluxograma do processo de rerrefino ácido-argila.

A seguir, são descritas as etapas do processo ácido-argila e suas variantes.

DESIDRATAÇÃO

Em geral, numa operação em batelada o óleo é desidratado a 180 °C em desidratadores com trocador externo em circulação forçada. Desfazem-se os azeótropos, elimina-se maior quantidade de água possível. A água está emulsificada ao óleo, o que torna sua evaporação mais difícil.

No processo B, a temperatura pode chegar a 300 °C (conhecido como tratamento térmico), auxiliará na etapa seguinte, sulfonação ou tratamento químico. O intuito é a oxidação dos aditivos, minimizando a quantidade de ácido sulfúrico empregado na etapa seguinte.

A desidratação produz vapores de água, solventes e gases incondensáveis. Em geral, os gases são enviados aos fornos para queima, a água e os solventes evaporados são condensados e separados por um separador de fases.

DESTILAÇÃO

O óleo desidratado é aquecido a 280 °C, entra no sistema de vasos *flash* sob alto vácuo. A destilação *flash* consiste na vaporização de uma fração líquida na qual o vapor envolvido está em equilíbrio com o líquido residual, separando o vapor do líquido, e condensando o vapor. No interior do vaso *flash* o óleo é passado, por pressão, por bicos *flash*; como está a alta temperatura e pressão, parte deste óleo evapora-se. Os vapores condensados são separados em frações leves do óleo usado: óleo neutro leve (utilizado na formulação de óleo com média viscosidade), óleo spindle (usado em formulações diversas, por exemplo, máquina de costura) e óleo diesel. Esta etapa é bem definida no processo A.

No processo B, as empresas que não fizeram um tratamento térmico inicial fazem a destilação juntamente a etapa de clarificação. Desse modo a temperatura pode variar de 300 a 400 °C.

DESASFALTAMENTO

É um processo moderno na qual apenas uma empresa rerrefinadora brasileira o utiliza. O processo consiste da seguinte forma: o óleo destilado é aquecido a 380 °C e introduzido no WFE (Wiped Film Evaporator), figura 2. O óleo é alimentado ao centro do evaporador por uma entrada superior, é recebido por uma bandeja denominado prato distribuidor. Do prato distribuidor, pequeno volume, constituindo-se basicamente numa película, é distribuído uniformemente pelas paredes internas da jaqueta e separada pelo wiper (raspadores tipo lâmina). A ação das lâminas evita a formação de incrustações ou áreas de chamuscamento quando se processa líquidos pouco viscosos e com alta relação de concentração. Uma espessura do filme de produto uniforme e controlada permite aumentar a diferença de temperatura entre a camisa e o produto, sem degradação térmica do produto. Além disso, promove uma maior taxa de evaporação. Este filme uniforme desce pela parede aquecida e evapora-se, permitindo vaporização eficiente dos constituintes de baixa ebulição.

O óleo desasfaltado sai ao centro do WFE, os incondensáveis são arrastados através de vácuo. Os resíduos, constituintes não vaporizados da alimentação (polímeros, resinas, metais, aditivos e compostos de carbono), denominados “borra neutra” saem pela lateral. Esta massa neutra é empregada na fabricação de mantas e produtos asfálticos em geral.

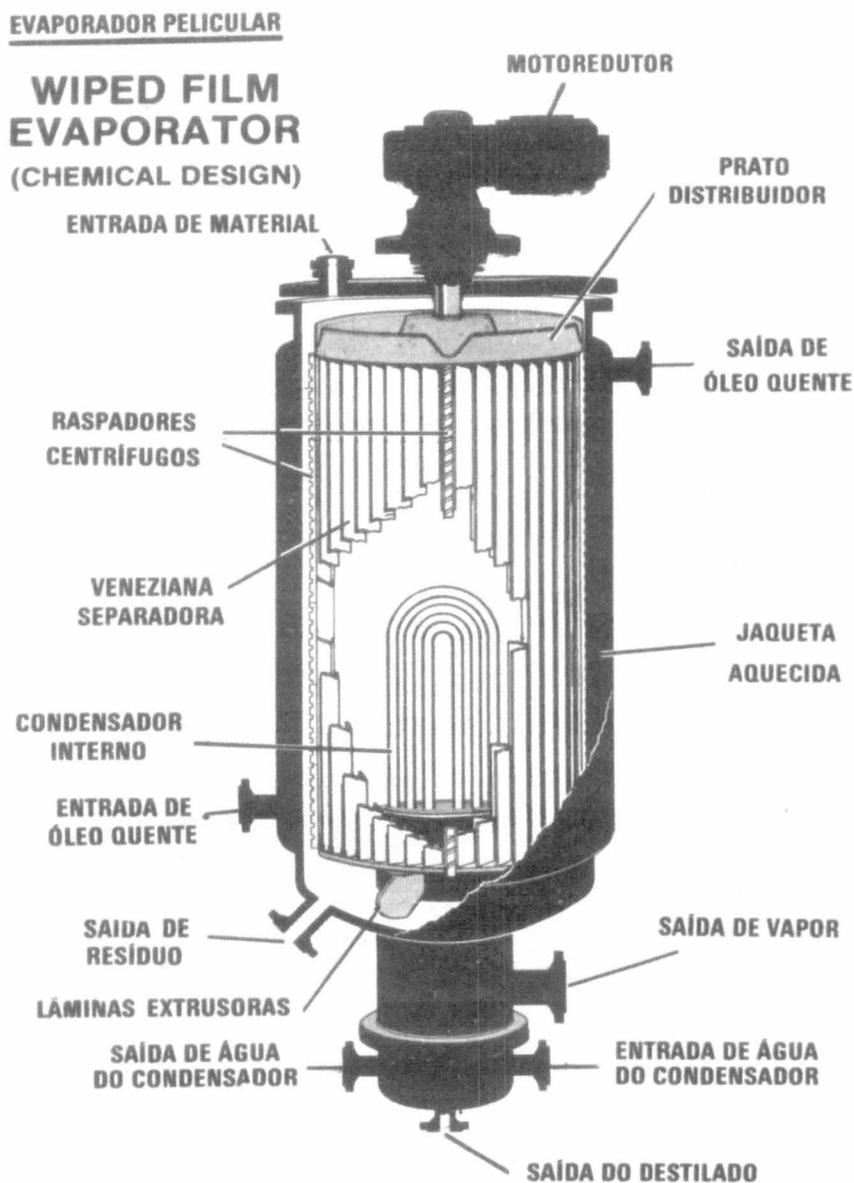


Figura 2 – Esquema de um evaporador de película (Digilio, 1986).

TRATAMENTO QUÍMICO OU SULFONAÇÃO

Para que haja um processo de adsorção mais efetivo na etapa de clarificação/neutralização, é necessário que as moléculas dos aditivos, que foram incorporados ao óleo lubrificante, sejam quebradas em moléculas menores. Isso é feito na etapa de tratamento químico ou sulfonação.

O óleo desasfaltado é tratado com ácido sulfúrico a uma temperatura de 50 a 60 °C. As moléculas de hidrocarbonetos contidas no óleo usado têm a propriedade de resistir ao ácido sulfúrico concentrado, mesmo a quente, quando não estão oxidadas; mas em caso contrário, são atacadas e se combinam com o ácido, formando um composto pastoso conhecido como “borra ácida”. A tabela 4 apresenta a composição típica do composto. Este tratamento demanda um emprego de ácido sulfúrico igual a 3,8 % em peso (1,8% em volume) da carga bruta inicial para o processo A, e de 6 a 8% em peso no processo B. No processo A forma-se, em média, de 5 a 6 % de borra ácida, enquanto que no processo B, de 14 a 16 %. Nesta etapa são eliminados os sedimentos insolúveis, os ácidos graxos, produtos de oxidação, aditivos diversos, produtos aromáticos sulfonáveis, os compostos solúveis indesejáveis no óleo, etc.

Algumas empresas não fazem tratamento algum a esta borra e aterram. Algumas fazem um tratamento primário, ou seja, neutralizam e desidratam a borra ácida. Umas aterram, como pode ser visto na figura 3, e outras queimam em fornos. De qualquer maneira causam impactos ambientais.

O óleo separado da borra ácida vai ao processo seguinte. Este óleo apresenta cor escura em função de moléculas carbonizadas, borras de baixo peso molecular e ácido sulfúrico residuais.

Tabela 4 – Composição de uma borra ácida (CENPES, 2000)

Componente	% Peso
Solubilidade em água	
- Fração solúvel em água	
- Ácido sulfúrico	27
- Cinza (sais e óxidos)	5
- Fração insolúvel em água	
- Cinza (sais e óxidos)	8
- Ácidos (orgânicos)	2
Destilação	
- Frações leves (180 °C, 1mm Hg)	
- Óleo básico	16
- Asfaltenos	40
Características	Resultado
Índice de acidez total, mg KOH/g	198
Análise elementar, % peso	
- Carbono	69
- Hidrogênio	11
- Nitrogênio	0,1
- Enxofre	5
- Cloro	0,2
Cinza, % peso	13
Poder calorífico, Kcal/Kg	5321



Figura 3 – Depósito do resíduo borra ácida que foi neutralizada.

CLARIFICAÇÃO/NEUTRALIZAÇÃO

O óleo ácido (originado na etapa do tratamento químico ou sulfonação) é tratado com o adsorvente terra fuller, que em meio ácido ativa-se.

- ✓ No processo A – são empregados 7,5 % em peso de adsorvente. Em um reator batelada, a mistura é aquecida gradativamente a 240°C, promovendo a clarificação do óleo por adsorção. Os gases, na maioria (SO_x), e a água são arrastados por vácuo e a água neutralizada. A seguir, o óleo é neutralizado por hidróxido de cálcio (2,7% em peso) e enviado ao sistema de filtração. O tempo deste processo é de aproximadamente 4 horas.
- ✓ No processo B – são empregos 10 a 12 % de adsorvente conforme o processo, pois os que fizeram um tratamento térmico inicial ao óleo, empregam menos adsorvente. Como mencionado anteriormente, há processos que nesta etapa fazem, juntamente, a destilação. O

óleo é neutralizado por hidróxido de cálcio (5 a 6% em peso) e enviado ao sistema de filtração. Durante o aquecimento, neste processo, a temperatura varia de 300 a 400 °C. O tempo deste processo é em média de 6 a 10 h, pois é um processo instável. A instabilidade é decorrente da sulfonação e da alta temperatura empregada. Os compostos destilados (óleo neutro leve, spindle e diesel), além de ácido sulfúrico, são utilizados como combustível em fornos de alta oxidação.

FILTRAÇÃO

A filtração, feita em filtros prensa, permite separar a mistura óleo/terra/neutralizante e obter um óleo básico, rerrefinado. O óleo ainda pode ser passado por filtros de malha mais fina, afim de que todos os particulados remanescentes fiquem retidos. No final, é obtido um óleo básico rerrefinado com as mesmas características de um óleo básico virgem, que advém do petróleo.

O resíduo formado nesta etapa é de aproximadamente 10 a 12% em relação ao montante de óleo desasfaltado do processo A. Parte deste resíduo (5 a 10%) são enviados às indústrias cerâmicas vermelha ou oleira para serem incorporados em sua composição.

3.3.7.1 – CARACTERÍSTICAS DOS ÓLEOS RERREFINADOS

A partir dos vários processos utilizados para o rerrefino, o óleo deve apresentar características físico-químicas e de desempenho semelhantes às do óleo básico virgem, conforme apresenta a tabela 5.

Tabela 5 – Caracterização do Óleo Refinado segundo as Normas ASTM e ABNT/NBR

Ensaio	Unidade	Valores		
		Mínimo	Máximo	Ótimo
Cor – ASTM D-1500 – NBR 14453	L – Light D – Dark	0,5 L	8,0 D	3,5 L
Densidade a 20/4 °C – ASTM D-1298 – NBR 7148	g/cm ³	0,8700	0,8800	0,8700
Ponto de Fulgor (COC) – ASTM D-92 – NBR 11341	°C	220	-	226
Viscosidade a 100 °C – ASTM D-445 – NBR 14358	cSt	7,8	8,3	7,8
Viscosidade a 40 °C – ASTM D-445 – NBR 14358	cSt	54,0	67,0	54
Índice de Viscosidade – ASTM D-2270 – MB 326	cSt	3	1200	100
Índice de Acidez Total – ASTM D-974 – NBR 14448	mgKOH/g	0	250	0
Corrosão em Lâmina de Cobre – ASTM D-130 – NBR 14359	a, b, c	1 a	4 c	1 a
Resíduo de Carbono – ASTM D-130 – NBR 14318	% peso	0,019	0,020	0,019

3.4 – ADSORVENTES

3.4.1 – ARGILAS DESCORANTES, CLARIFICANTES OU ADSORVENTES

De acordo com Santos (1992), o termo “argila descorante”, “terra descorante”, “argila clarificante” ou “argila adsorvente” são utilizados nas indústrias de óleos para designar argilas que, no estado natural ou após ativação química ou térmica, apresentam a propriedade de adsorver as matérias corantes dissolvidas de óleos minerais, vegetais e animais.

3.4.1.1 – CARACTERÍSTICAS NECESSÁRIAS PARA UMA ARGILA DESCORANTE

O descoramento de óleos por argilas pode ser feito por dois processos: percolação e contato ou filtração.

No processo de percolação, o óleo passa por uma camada de argila de granulometria entre 2 mm a 0,25 mm. Emprega temperatura baixa, 85 a 120 °C, sendo, na maioria dos casos, 105 °C. É geralmente usado para óleos minerais e devem atender alguns requisitos: (Santos, 1992)

- ✓ Possuir um bom poder descorante;
- ✓ Granulometria adequada;
- ✓ Não possuir finos para não retardar a percolação por entupimento dos poros abertos;
- ✓ Absorver ou reter um teor mínimo de óleo;
- ✓ Ser reativável por tratamento térmico ou solvente.

No processo de contato ou filtração, o óleo é posto em contato com a argila de granulometria 0,074 mm. A temperatura varia de 150 a 300 °C durante 30 minutos. O óleo é separado da argila por um processo de filtração (filtro-prensa ou a vácuo). É usado, em geral, para óleos lubrificantes e comestíveis, atendendo aos seguintes requisitos: (Santos, 1992)

- ✓ Descorar bem o óleo, de modo que não retorne à cor original após tratamento;
- ✓ Filtrar bem, evitando aglomerados que causem o entupimento dos filtros;
- ✓ A retenção do óleo pela argila tem que ser pequena;
- ✓ Não produzir inflamação espontânea do óleo, quer durante a filtração ou após a descarga dos aglomerados do filtro-prensa e envio para rejeição.

3.4.2 – TERRA FULLER

A terra fuller é uma variedade de argila, utilizada principalmente, para branqueamento de óleos vegetais, gorduras de animais e vegetais, óleos lubrificantes, óleos minerais e óleos industriais. A terra fuller é extraída de mina compactada e pura, onde também são realizadas sua trituração,

secagem e moagem sob rígido controle de qualidade, assegurando um produto uniforme, sempre dentro de suas especificações.

Além do grande poder de branqueamento, removendo pigmentos de cor, possui também capacidade de adsorção de impurezas e odores comumente encontrados nos óleos. É particularmente eficiente na remoção de peróxidos orgânicos encontrados em óleos brutos, retardando desta maneira o desenvolvimento de ranço causado pela oxidação.

É indicado para branqueamento de óleos em todos os processos de refino comumente utilizados, incluindo o pré-branqueamento no refino físico (processo de refino por destilação no desodorizador a vapor) para remover pigmentos tais como, a clorofila e correlatos que não são removidos por destilação no desodorizador a vapor, contribuindo decididamente para a fabricação de produtos de alta qualidade.

Rich (1949) caracteriza as argilas por baixa plasticidade, alta quantidade de água e estruturas folhadas. A maioria das terras fuller apresenta alta quantidade de sílica e alumina, contribuindo na eficiência de descoloramento.

A coloração e textura das terras fuller são muito variáveis, não sendo possível uma generalização. Entretanto, as melhores são as que apresentam coloração de cinzenta a marrom, no estado natural e úmido e quase branco depois de seca.

A densidade aparente da terra fuller está entre 0,45 e 2,75 g/ml, relatado por **Siddqui (1968)**. O mesmo autor relata ainda que a baixa densidade aparente é devido à alta adsorção do pó, baixa granulometria, pouquíssima quantidade de água e boa extrudabilidade no processo.

A terra fuller possui pH 5 a 7. Sua principal característica é ser um pó adsortivo. Durante a etapa de secagem, a água é eliminada, liberando lacunas ou poros no material. A área superficial encontra-se entre 120-140 m²/g. Os poros possuem diâmetro equivalente a 170-200 Å.

3.4.2.1 – COMPOSIÇÃO MINERAL

Segundo estudos recentes sobre a síntese de argilominerais, vários mecanismos para a formação de materiais argilosos foram propostos (desagregação, alteração hidrotérmica, sedimentos marinhos). Algumas observações foram também feitas da transformação de minerais naturais dentro de argilas e também de um argilomineral dentro de outro.

A maioria das terras fuller contém atapulgita e montmorilonita, materiais minoritários são caulinita, haloisita e illita. Para Kirk-Othmer's (1999), algumas vezes, a atapulgita, que é um mineral distinto, é considerada como terra fuller. A atapulgita ou montmorilonita compõe mais de 90 % do material constituinte da terra fuller. Também beidelita e hectorita podem ser classificadas como terra fuller.

3.4.2.2 – PROPRIEDADES ADSORTIVAS DOS ARGILOMINERAIS

Certamente, a natureza da argila como montmorilonita possui principalmente propriedades adsortivas, devido a sua natureza coloidal decorrente do seu pequeno tamanho de partícula. Outras propriedades são a capacidade de troca e de hidrofília. A relação entre estas propriedades com um argilomineral pode ser melhor explicada através de sua estrutura cristalina. A remoção de compostos orgânicos pelos argilominerais seguem a ordem: oxigenados, nitrogenados, sulfurados, aromáticos, naftênicos e parafínicos.

Segundo Sartório (1969) o descoramento é um processo de adsorção acompanhado ou não de catálise, provocando aglomeração na superfície da argila descorante dos materiais presentes no meio a branquear.

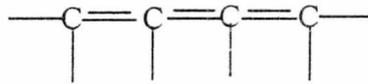
Anderson (1993) diz que os H_3O^+ adsorvidos na superfície das argilas podem ser trocados pelos radicais básicos do corante e outras moléculas dissolvidas nos óleos. Joshi (1979), ao discutir a influência das propriedades das argilas descorantes em sua capacidade de branquear, frisa que há uma melhor adsorção de cor quando as argilas possuem baixa densidade aparente, alto conteúdo de umidade, partículas de granulometria fina e quase neutras.

A propriedade de agir como agente descorante está diretamente correlacionada com a presença de H_3O^+ e Al^{3+} como cátions trocáveis. O poder descorante de argilas seria, portanto, função da sua capacidade de troca de base, ou seja, da quantidade de ligações permutáveis representadas pelos cátions H_3O^+ e Al^{3+} .

Ladoo e Myers (1951) cita três fatores isolados ou similares como responsáveis pelo poder descorante das argilas:

- ✓ Filtração simples, isto é, a retenção das partículas descorantes dispersa;

- ✓ Adsorção seletiva de corantes; os corantes de maior massa molecular são adsorvidos mais facilmente. O grupo cromóforo típico é assim representado:



a argila adsorvente agiria pelo rompimento da dupla ligação e fixação posterior do corante, isto auxiliado pelo aquecimento.

- ✓ Atividade catalítica das argilas.

Com isto, pode-se considerar o descoloramento como um fenômeno físico-químico.

Esmectita – grupo do filossilicato, que abrange: montmorilonita, beidelita, nontronita, saponita e hectorita. Estas e muitas outras espécies menos comuns são diferenciadas pela variação na composição química, envolvendo substituição do Al por Si em sítios catiônicos tetraédricos, e Al, Fe, Mg e Li em sítios catiônicos octaédricos. A esmectita possui carga negativa, balanceada por Na, Ca, Mg e, ou, H adsorvido externamente sobre a superfície interlamelar (Odom, 1984).

A composição teórica é $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot (n\text{H}_2\text{O})$. A ocorrência natural é na forma de partículas muito menores que as da illita e da caulinita (Grim, 1962).

A estrutura da rede cristalina da esmectita é similar à mica, mas elas diferem das micas nas ligações fracas entre as camadas, devido à substituição química interna. Somente nas esmectitas, os cátions trocáveis estão na intercamada, e os cátions hidratáveis, na superfície. As esmectitas consistem de camadas com átomos de oxigênio de cargas negativas com as quais muitos tipos de cátions trocáveis são fixados em posição específica. Como consequência, apresentam uma excelente clivagem e espaço suficiente para a presença de água e cátions metálicos trocáveis entre as camadas.

Illita – a substituição ocorre praticamente na camada tetraédrica; aproximadamente 15% de silício (Si^{+4}) são substituídos por alumínio (Al^{+3}). O excesso de carga na substituição tetraédrica origina próxima a superfície da unidade. Entretanto, as forças na intercamadas são mais fortes que na montmorilonita e as camadas unitárias estão firmemente em cada posição. A troca deficiente na illita

é balanceada por íons K^+ na qual age como ponte entre a camada unitária. Por isso, a expansão da rede cristalina sob hidratação é limitada, causando um aumento no tamanho de partícula inerente do mineral e um decréscimo na capacidade de troca comparado a montmorilonita.

Com estrutura complexa, $K_yAl_2(OH)_2(Si_{4-y}Al_y)O_{10}$ com y entre 0,5 e 0,75, a illita não é facilmente representada por uma fórmula estrutural simples e estequiométrica. A composição mássica média de uma illita contém 8,14% de K_2O , 35,25% de Al_2O_3 , 51,94% de SiO_2 e 4,67% de H_2O , onde o valor de y da fórmula estrutural é 2/3 (Ocelli e Tindwa, 1983).

Caulinita – substituições isomórficas geralmente não acontecem, e uma pequena variação (Al^{+3} vacâncias nos interstícios) parece estar balanceada por trocas de O e OH, tanto que nenhuma troca desenvolve sobre a rede cristalina. A capacidade de troca de base deste mineral é atribuída relativamente a um pequeno número de ligações quebradas sobre os cantos do fragmento (Grim, 1939).

As unidades estão ligadas firmemente através da ligação de hidrogênio, e da superposição de camadas O e OH na estrutura. Entretanto, o mineral não desintegra facilmente a uma granulometria pequena.

Formada pela ação de intemperismo ou por alteração hidrotérmica principalmente sobre feldspatos (Reynolds e Lessing, 1962), é constituída de uma camada de octaedros $AlO_2(OH)_4$ e uma de tetraedros SiO_4 . Apresenta partículas na forma de placas hexagonais, menores que $5 \mu m$. A estrutura da caulinita é representada esquematicamente na figura 6, mostrando-se o espaçamento de $7,14 \text{ \AA}$ entre os planos (001), característicos aos Raios-X.

Estudos ao microscópio eletrônico revelaram que suspensões de montmorilonita podem conter plaquetas ou cristais tão pequenos quanto uma unidade elementar, 10 \AA , (Brindley e McEvan, 1959), considerando que uma fina plaqueta de illita é da ordem de 30 \AA . Para montmorilonita, a proporção do tamanho da fina plaqueta é aproximadamente 100:1, considerando que na caulinita esta é de 10:1. Com relação a montmorilonita, essa tem uma grande superfície específica, importante para adsorção. Bradley notou que a intercamada da área superficial associada com todas as trocas de íons em montmorilonita é da ordem de $50-100 \text{ \AA}$. A alta capacidade de troca da montmorilonita acontece em uma enorme superfície na intercamada do mineral a qual contribui para adsorção (Bradley, 1945).

Quartzo – constituído de uma estrutura tridimensional de tetraedros de SiO_4 , onde todo íon oxigênio é compartilhado por dois tetraedros adjacentes, o quartzo é uma das várias formas da sílica (SiO_2). Suas fortes ligações Si-O lhe conferem alta dureza e elevada estabilidade química, além de ser um dos minerais com maior pureza na composição química (Klein e Hurlbut, 1993).

3.4.3 – CARVÃO ATIVADO

O carvão ativado é microcristalino, uma forma não grafitica de carbono que foi processado para desenvolver porosidade interna. Esta porosidade produz uma área superficial que proporciona sua habilidade em adsorver gases e vapores de gases, e substâncias dissolvidas ou dispersas de líquidos.

Muitos materiais carbonáceos podem ser usados na fabricação de carvão ativo – coque de petróleo, serragem, linhito, piche, madeira, carvão vegetal, cascas de cocos, caroços de frutas; as propriedades do produto acabado dependem não apenas de matéria-prima, mas também do método de ativação utilizado. A ativação é explicada pelas aberturas dos poros, os quais estão preenchidos com “piche” – hidrocarbonetos e compostos orgânicos similares. Se estes preenchimentos são eliminados por oxidação ou coqueificação, de modo que nenhum piche apareça, produtos são obtidos com grande área superficial. A variação da área superficial é vasta, de 100 a 2500 m^2/g .

De acordo com Hsu e Teng (1999), o processo de preparação de carvão ativado pode ser dividido em duas categorias: método físico e químico.

- ✓ O método físico consiste na carbonização do precursor (no caso, carvão betuminoso) seguido pela gaseificação do piche resultante em corrente de ar ou dióxido de carbono. A formação da estrutura porosa é conseguida pela eliminação de uma grande quantidade interna de massa de carvão. A alta porosidade do carvão pode ser obtida somente a alta temperatura de queima do piche.

- ✓ O método químico é feito pela carbonização de um novo material que foi impregnado com um reagente químico (isto é, $ZnCl_2$, H_3PO_4 e KOH). Das propriedades de hidrogenação, os reagentes químicos promovem a formação de secção transversal, conduzindo à formação de uma matriz rígida, menos propenso à volatilidade e contração de volume na carbonização.

Comparado com o processo físico, uma vantagem importante do processo químico é que o rendimento tende a ser maior, desde que a queima do carvão não seja requerida.

As variações, segundo **Andersen (1962)**, são provavelmente não apenas da disparidade no desenvolvimento da superfície, mas também da diferença na característica química da camada superficial.

Estudos referentes às variações determinaram que a quantidade de carvão ativo depende do tamanho da área superficial e volume do capilar por unidade de peso, da secção transversal do capilar, tamanho de partícula, características químicas da superfície, natureza do adsorvente, etc.

Ruthven e Derrah (1972) distinguem dois tipos de carvão ativos que são comercializados: um para fase líquida ou descolorantes, onde o carvão é geralmente de baixa granulometria e com uma área superficial de aproximadamente $300 \text{ m}^2/\text{g}$; outro para a fase gasosa ou fase vapor, onde o carvão geralmente é um grânulo duro, com área superficial de 800 a $1200 \text{ m}^2/\text{g}$.

O tamanho do poro do material utilizado na fase-líquida é usualmente 3 nm ou superior, e permite uma rápida difusão. Para a fase vapor, o tamanho de poro é menor que 3 nm . A superfície do carvão ativado é hidrofóbica, especialmente na fase vapor, na qual o carvão é ativado a altas temperaturas. A baixa área superficial do material para a fase líquida proporciona melhor "molhabilidade" pelo método de ativação. Esta propriedade é importante na fase líquida dos produtos usados no descolorimento de soluções aquosas.

Segundo **Novosad e Myers (1982)**, o material para a fase líquida é caracterizado por testes de adsorção usando fenol ou iodo. A fase vapor é caracterizada por testes utilizando tetracloreto ou benzeno. A capacidade de adsorção e a densidade aparente definem a capacidade volumétrica do material.

Outra propriedade de interesse é o ponto de fulgor. Deve ser auto-suficiente para prevenir excesso de oxidação na fase gasosa durante a regeneração, ou no caso onde um alto calor de adsorção está presente durante a adsorção, por exemplo, no caso de cetonas. O ponto de fulgor no oxigênio deve ser acima $370 \text{ }^\circ\text{C}$. Três outras considerações são importantes: as cinzas, a composição das cinzas e o pH do carbono (em contato com a água).

3.4.3.1 – PROPRIEDADES ADSORTIVAS E APLICAÇÕES

Na fase líquida, o carvão ativado é utilizado primeiramente para descoloração e desodorização de soluções aquosas. Isto é devido à afinidade por compostos orgânicos na presença de água.

O uso de pó faz-se geralmente em fase batelada. A solução a ser tratada é misturada com uma certa quantidade do pó de carvão ativado, agitado por aproximadamente uma hora, e então separado por filtração. O uso de forma particulada no tratamento de líquidos implica num leito fixo, através da qual a solução a ser tratada é passada. Quando o leito se satura, o carvão pode ser regenerado por oxidação de gases ou extração de solvente.

Ruthven e Lee (1980) observaram que o carvão ativado na fase vapor é muito aplicado na recuperação de solventes. Muitas indústrias emitem abundantemente solventes durante o processo. Os solventes (álcool, cetonas, hidrocarbonetos clorados e hidrocarbonetos) são recuperados de chaminés e correntes de ar.

Além disso, embora não considerado um processo regenerativo no sentido convencional, o uso de carvão ativado em escapamentos de automóveis reduz a emissão de hidrocarbonetos. Uma regeneração típica de carvão ativado consiste de um sistema com dois leitos de carvão ativo e um controlador adequado direto ao fluxo da corrente. A corrente a ser processada é passada através de um dos leitos até saturar-se, e então desviado ao segundo leito. O leito do carvão saturado é regenerado com uma pressão baixa na corrente e uma mistura corrente-solvente condensados. Se o solvente é insolúvel, a mistura pode ser decantada; se não, a mistura pode ser destilada.

CAPÍTULO 4

MATERIAIS E MÉTODOS

Quando em março de 1999 iniciei o estágio curricular na empresa LWARD Lubrificantes Ltda, observei os problemas gerados pelo rerrefino de óleos lubrificantes usados. Os resíduos gerados, a borra ácida da etapa do tratamento químico e o adsorvente após a etapa de clarificação. Na sua grande maioria são aterrados e muitas vezes não são dados tratamentos adequados, como visto no item 3.3.7. A possibilidade de estudo encadeou numa tentativa de melhoria do processo, uma vez que há poucos estudos referentes ao processo utilizado no Brasil. **Araújo (1996)** compara várias argilas adsorventes, apresenta a situação da “Reciclagem de óleos usados”, os problemas existentes desde a fonte geradora até a aplicação de óleos rerrefinados. Neste estudo, a autora não trata especificamente sobre uma possível solução quanto aos resíduos gerados, otimização do processo, etc, apenas comenta que as restrições ambientais são cada vez maiores. Todos estes fatores motivaram-me a encontrar uma solução no que tange a minimização dos problemas ambientais, como uma otimização técnico-econômica do rerrefino.

Os procedimentos experimentais foram realizados no Laboratório de Materiais e Corrosão (LabMaC) e Laboratório de Transferência de Massa (LabMassa) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, juntamente com o Laboratório de Materiais (LabMat) do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina. As análises de Fluorescência de Raios-X foram realizadas no Centro de Tecnologia em Cerâmica – Criciúma-SC. As análises de área superficial, diâmetro médio dos

poros e densidade foram realizadas no IPEN (Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares) – São Paulo-SP. As análises do óleo rerrefinado, segundo as Normas ASTM e ABNT/NBR, foram realizadas pelo Laboratório da Empresa LWART Lubrificantes Ltda – Lençóis Paulista-SP.

O trabalho realizado engloba as seguintes etapas:

- ✓ Caracterização dos adsorventes quanto à composição química e mineralógica, distribuição do tamanho de partícula, área superficial, diâmetro médio dos poros, densidade e análise microestrutural;
- ✓ Obtenção do óleo lubrificante rerrefinado – preparação do óleo lubrificante ácido, clarificação do óleo lubrificante ácido por terra fuller e por carvão ativado e, caracterização dos óleos rerrefinados;
- ✓ Comparação por colorimetria dos óleos lubrificantes rerrefinados pelos adsorventes – técnica da Espectroscopia Ultravioleta Visível, construção da curva padrão de cor do óleo rerrefinado (segundo a Norma ASTM D-1500).

4.1 – CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

Em todas as análises requeridas para a caracterização dos adsorventes, os materiais foram secos a 110 °C em estufa por 24 horas.

4.1.1 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA

As análises químicas dos materiais foram realizadas através da técnica de Fluorescência de Raios-X (FRX), equipamento Philips, pertencente ao Centro de Tecnologia em Cerâmica (CTC) em Criciúma-SC. Os materiais foram moídos (granulometria inferior a 10µm) e compactados por resina especial, analisados a seguir.

A técnica de Difração de Raios-X (DRX) tem o intuito de identificar as fases cristalinas dos adsorventes. Para a classificação dos argilominerais, como é o caso da terra fuller, foi necessário o conhecimento da distância interplanar basal. Para isso, a argila teve que ser dispersa em água, de modo a formar uma suspensão bem concentrada. Esta suspensão foi espalhada sobre uma lamínula, que foi seca a temperatura ambiente para orientação

preferencial das partículas, e conseqüente intensificação das reflexões basais (método da dispersão).

Alguns argilominerais podem ainda ser identificados pelo fato de adsorverem, entre as camadas basais, etilenoglicol com resultante expansão da distância interplanar basal. A lamínula orientada foi exposta durante 1 hora a uma atmosfera saturada de vapor de etilenoglicol em um dessecador (Santos, 1989).

Outro modo de preparo foi feito por tratamento térmico (calcinação). A amostra foi deixada por 30 minutos a temperatura ambiente, a seguir calcinada a 490 °C por 4 horas. Após a calcinação, foi deixada mais 30 minutos a temperatura ambiente. O objetivo é a retirada de água da amostra. Então, posta em lamínula e analisada.

O equipamento utilizado foi um difratômetro Philips, modelo Xpert, com radiação cobre $K\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), potência de 40 kV e 30 mA.

As quatro amostras (três para Terra Fuller orientadas e uma para o carvão de Nó de Pinho) foram compactadas em um porta amostra para leitura. As condições de análise foram: passo de 0,05°, tempo de passo de 1 s e intervalo de medida em 2θ de 5 a 80°. Para a identificação das fases presentes, utilizou-se o banco de dados JCPDS (JCPDS, 1981).

4.1.2 – DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULA

A distribuição do tamanho das partículas das matérias-primas foi medida pelo granulômetro, que analisa tamanho de partículas de 0,04 a 500 μm através da técnica de difração a laser.

A análise foi realizada a partir de uma suspensão preparada com 10% em massa da matéria-prima e água destilada, com o auxílio de um agitador magnético. Posteriormente, uma quantidade de suspensão, suficiente para atingir uma concentração de partículas ideal, para a realização da medida, foi introduzida no equipamento. Todas as medidas foram realizadas sob a ação de ultra-som para minimizar a aglomeração das partículas durante o tempo de leitura dos ensaios (Reed, 1995).

4.1.3 – ÁREA SUPERFICIAL E DIÂMETRO MÉDIO DOS POROS

A área superficial e o diâmetro médio dos poros foram analisados por porosimetria de nitrogênio (N_2 – método BET). O material a ser analisado foi posto em um bulbo e mantido a 77 K em nitrogênio líquido, durante as medidas. O nitrogênio foi utilizado como adsorbato. A quantidade adsorvida foi determinada, tomando-se a diferença entre a quantidade medida na fase gasosa e a quantidade esperada das leis dos gases ideais, caso não houvesse adsorção. Por esta razão, é necessário conhecer os valores da seção A e B do aparato (figura 4). O hélio foi usado para calibração desde que não fosse adsorvido a temperatura do nitrogênio líquido. A seção B é o volume efetivo no qual foi determinado. Este é o volume que não é ocupado pelo sólido e com a devida medida, pelo fato de que o gás contido nele está a 77 K, enquanto que no resto do aparato está a temperatura ambiente.

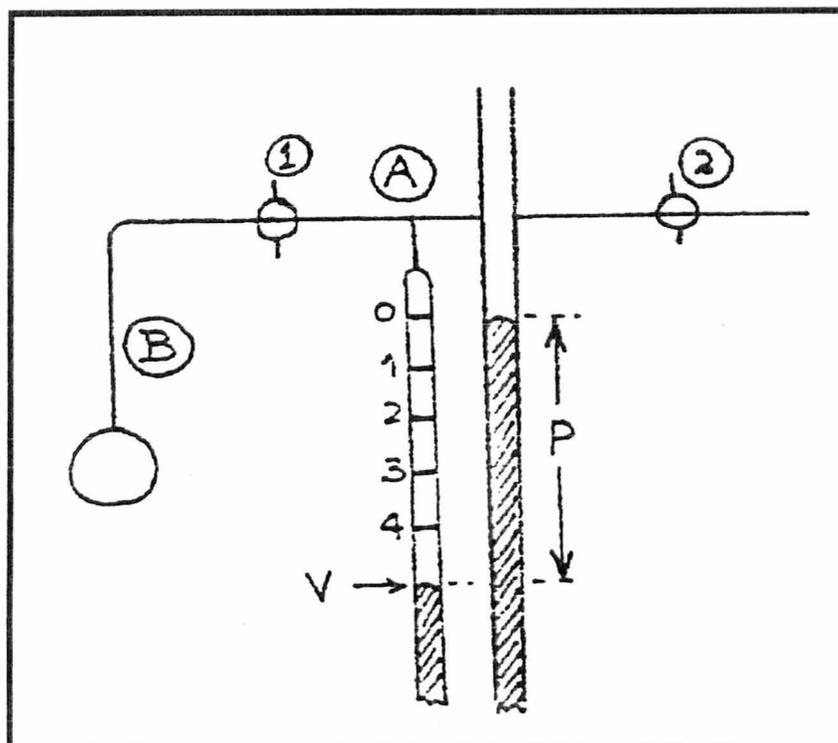


Figura 4 – Esquema de funcionamento do BET (Karr, 1978).

onde:

A – Manômetro de Mercúrio;

B – Bulbo (volume do material a ser analisado);

1 e 2 – Válvulas;

V – Volume de Mercúrio;

P – Pressão

Como a terra fuller é uma argila ativada em meio ácido, procedeu-se da seguinte forma a ativação para análise em BET:

- inicialmente preparou-se uma solução de ácido sulfúrico de concentração 5N. Esta solução foi posta dentro de um balão com três bocas. Ligou-se o agitador que é composto de uma haste de vidro, deixando o sistema aquecer (por manta térmica) até alcançar a temperatura de ativação (90 °C). Adicionou-se a terra fuller numa proporção argila/ácido de 1:4. Decorrido o tempo justo de ativação, 4 horas, retirou-se a massa, ainda quente, do balão e lavou-se com água destilada. A seguir, esta massa foi filtrada a vácuo, por funil de büchner e papel com filtração média. A solução foi coletada em um kitassato. O procedimento de lavagem foi reiterado até a ausência de reação de íon sulfato. Após a lavagem da argila, determinou-se o pH através do pH-metro na solução lavadora. A argila ativada foi seca em estufa a 50-60 °C. O ácido sulfúrico utilizado foi da marca Vetec, com pureza no rótulo de 98 %, admitindo uma densidade de 1,84 g/ml.

No caso do carvão do Nó de Pinho, não houve necessidade de ativação, uma vez que já é ativado.

4.1.4 – DENSIDADE

Para a medição da densidade, utilizou-se o picnômetro de hélio. Uma quantidade pré-determinada do material a ser analisado foi posta dentro do picnômetro. Pesou-se o material + picnômetro. Retirou-se todo o ar do sistema através de vácuo. A seguir, injetou-se hélio até que este ocupasse todos os espaços vazios. Novamente, pesou-se esta amostra. A diferença entre os pesos (material + picnômetro) e (material + picnômetro + hélio) resulta na densidade absoluta do material (Karr, 1978).

4.1.5 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Durante a fase de produção ou análise de materiais, quase sempre se torna necessário analisar a sua microestrutura. Esta análise microestrutural é muito importante, pois permite:

- ✓ Entender as correlações microestruturais, defeitos e propriedades;
- ✓ Predizer as propriedades do material quando estas correlações são estabelecidas.

No caso da microscopia eletrônica, a área ou o microvolume a ser analisado é irradiado por um feixe de elétrons ao invés da radiação da luz. Estas radiações quando captadas corretamente irão fornecer características sobre a amostra (topografia da superfície, composição, cristalografia, forma, distribuição, tamanho de partícula, etc) (Maliska, 2000).

No estudo das amostras através da técnica de microscopia eletrônica, utilizou-se um Microscópio Philips, modelo XL 30 com filamento de tungstênio, acoplado com microsonda EDX. Como as amostras não são condutoras, foram recobertas com uma fina camada de ouro, *sputtering*, para a realização dos ensaios. Após adsorção em óleo, as amostras foram novamente analisadas com o intuito de comparar a forma, tamanho de partícula, etc, que será visto no item 5.1.3.

4.2 – OBTENÇÃO DO ÓLEO RERREFINADO E CARACTERIZAÇÃO

Todo óleo utilizado na pesquisa foi doado pela Empresa LWART Lubrificantes Ltda – Lençóis Paulista-SP. O óleo adquirido foi retirado logo após a etapa de desasfaltamento, pois a rota utilizada por esse processo emprega menor quantidade de adsorvente e ácido sulfúrico, conseqüentemente gera menor quantidade de resíduo. A quantidade de asfaltenos (aditivos) presentes é menor. A grande maioria destes asfaltenos foi retirado na forma de borra neutra, pelo evaporador de película. Há uma tendência das indústrias rerrefinadoras introduzir um evaporador no processo, pelos benefícios adquiridos com ele (manta asfáltica, etc).

4.2.1 – PREPARAÇÃO DO ÓLEO LUBRIFICANTE ÁCIDO

A obtenção do óleo lubrificante ácido seguiu conforme o processo A. Uma quantidade pré-determinada de óleo desasfaltado foi posto em béquer e aquecido até a temperatura de 55 °C. Quando atingido a temperatura, foram adicionados 3,8 % de ácido sulfúrico em peso (marca Vetec). Nesse momento borbulhou-se ar com o objetivo de aumentar a oxidação do óleo e agitou-se por um período de 90 minutos. Decorrido esse tempo, cessou-se a injeção de ar e deixou-se decantar por 24 h, mantendo a temperatura em 55 °C. É importante que a temperatura seja constante, pois se elevada (acima de 60 °C) haverá maior oxidação do óleo e conseqüentemente maior formação de borra ácida. Isto resulta em maior quantidade de adsorvente a ser empregado na clarificação. Se menor que 50 °C, o óleo estará com maior viscosidade, portanto oxidará pouco. Haverá muitos aditivos que não foram oxidados, como a argila não capta moléculas grandes, o óleo será pouco clarificado, não atendendo as Normas ASTM. Após o período de 24 h, o óleo ácido é retirado e a fração asfáltica oxidada (borra ácida) separada.

4.2.2 – CLARIFICAÇÃO DO ÓLEO LUBRIFICANTE ÁCIDO POR TERRA FULLER

O procedimento experimental foi realizado da seguinte maneira:

- ✓ Uma quantidade de óleo ácido, 100g, foi introduzido no reator (E), figura 5.
- ✓ Ligou-se a manta elétrica para aquecimento do óleo ácido, pois a temperatura ambiente o óleo é muito viscoso.
- ✓ Após atingir a temperatura de 35 °C, foram adicionados 7,5% em peso de terra fuller e ligou-se o agitador magnético, a baixa rotação. Toda etapa de clarificação deve ser feita em baixa rotação, pois à medida que a temperatura é elevada, o óleo ficará com maior fluidez, e em virtude da agitação mecânica, o adsorvente poderá sofrer ruptura na sua estrutura conseqüentemente a adsorção não será eficiente.
- ✓ A bomba de vácuo é acionada para os arrastes dos gases formados (principalmente SO_x) e causar uma depressão correspondente a 400 mmHg. Essa depressão no reator (E) é regulada por uma válvula que se encontra entre ele e a torre de pirogalol (B). O pirogalol tem a função de absorver o oxigênio do ar de arraste antes de entrar no reator, de forma a evitar a oxidação do óleo.

- ✓ A temperatura foi elevada lentamente até 70 °C. Se elevada rapidamente, haverá polimerização (formação de borra ácida) dos asfaltenos (aditivos) residuais que ainda estão no óleo. Estes irão aderi às partículas da terra fuller prejudicando a reação dela com o ácido e, conseqüentemente, a sua ativação.
- ✓ É importante que a mistura permaneça por 30 minutos entre 70 e 80 °C, pois as partículas de terra fuller são ativadas nesta faixa de temperatura.
- ✓ Após a ativação da terra fuller, onde se inicia, efetivamente, a clarificação do óleo, a temperatura é elevada gradativamente até atingir 240 °C.
- ✓ Após a clarificação do óleo, foram adicionados 2,7% em peso de hidróxido de cálcio para neutralização completa do óleo. Ao adicionar o hidróxido, é necessário que a filtração seja breve. Se permanecido por muito tempo a 240 °C, o óleo adquire uma coloração avermelhada, evidenciando a presença de substâncias cromóforas.
- ✓ A mistura foi filtrada em filtro de Gooch n° 4 (J) e, o óleo rerrefinado coletado no kitassato (K). Este óleo rerrefinado por terra fuller será designado no decorrer dos resultados por **OR1**.

A etapa de clarificação foi reproduzida seguindo as mesmas condições do processo industrial.

No intuito de se verificar a real necessidade em aquecer o óleo a 240 °C, onde a cor residual atende a Norma ASTM D-1500, alíquotas foram retiradas em diferentes temperaturas para análise colorimétrica. As temperaturas foram as seguintes: 70, 90, 120, 150, 180, 200, 220 e 240 °C.

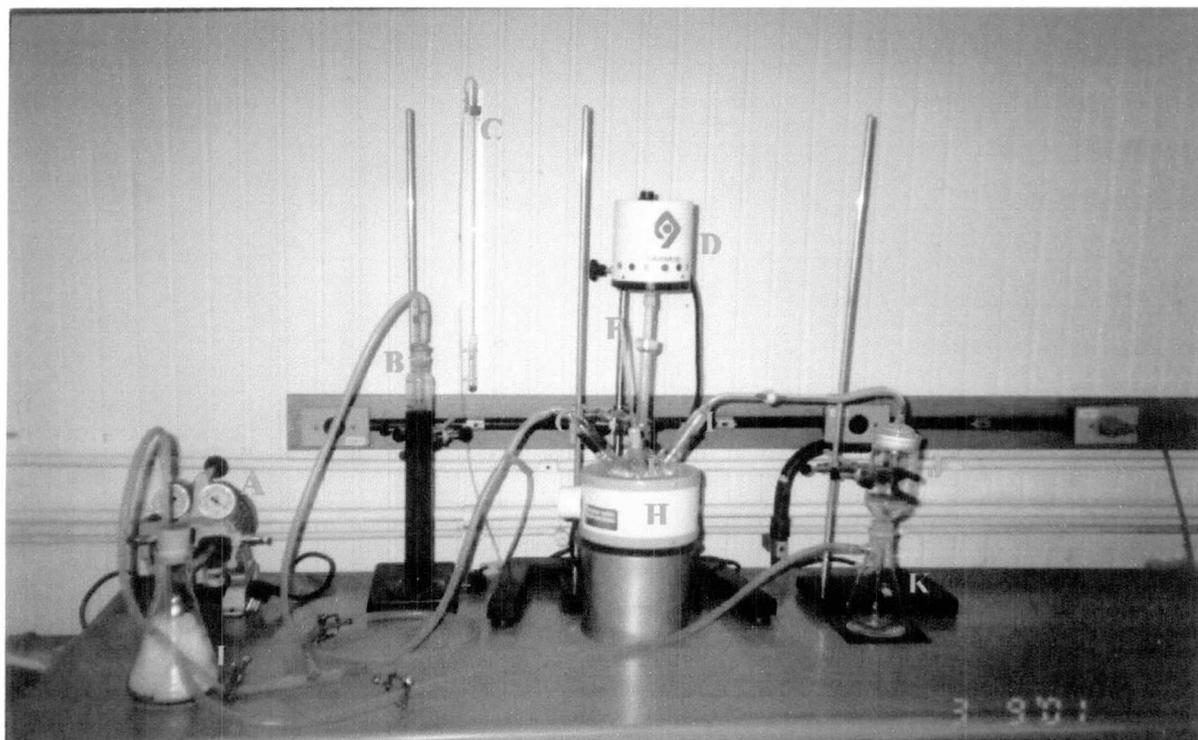


Figura 5 – Montagem do equipamento de clarificação utilizado.

onde:

- A – Bomba de Vácuo;
- B – Torre de Absorção de Oxigênio por Pirogalol (Ácido Pirogálico + KOH);
- C – Manômetro de Mercúrio;
- D – Agitador;
- E – Reator de Clarificação (Balão de Vidro com quatro bocas);
- F – Termômetro;
- G – Entrada para: Óleo, Adsorvente e Neutralizador [$\text{Ca}(\text{OH})_2$];
- H – Manta de Aquecimento;
- I – Saída da Mistura (Óleo, Adsorvente e Neutralizador);
- J – Filtro de Gooch nº 4;
- K – Kitassato (Reservatório do Óleo Clarificado);
- L – Kitassato (Reservatório do arraste dos Gases).

4.2.3 – CLARIFICAÇÃO DO ÓLEO LUBRIFICANTE ÁCIDO POR CARVÃO ATIVADO

O equipamento utilizado foi o mesmo descrito no item 4.2.2. Esses ensaios foram realizados utilizando-se diferentes quantidades de carvão ativo: 2, 3, 4 e 5% em peso.

- ✓ Para cada condição, foram adicionados 100g de óleo ácido ao reator (E).
- ✓ Ligou-se a manta elétrica para aquecimento do óleo ácido, pois a temperatura ambiente o óleo é muito viscoso.
- ✓ Após atingir a temperatura de 35 °C, foram adicionados carvão nas porcentagens descritas acima e ligou-se o agitador magnético, a baixa rotação.
- ✓ A bomba de vácuo é acionada para os arrastes dos gases formados (principalmente SO_x) e causar uma depressão correspondente a 400 mmHg. Essa depressão no reator (E) é regulada por uma válvula que se encontra entre ele e a torre de pirogalol (B). O pirogalol tem a função de absorver o oxigênio do ar de arraste antes de entrar no reator, de forma a evitar a oxidação do óleo.
- ✓ A temperatura foi elevada lentamente até 240 °C. Se elevada rapidamente haverá polimerização (formação de borra ácida) dos asfaltenos (aditivos) residuais que ainda estão no óleo. Estes irão aderir às partículas de carvão prejudicando a sua adsorção.
- ✓ A mistura foi filtrada em filtro de Gooch n° 4 (J), e o óleo rerrefinado coletado no kitassato (K). Este óleo rerrefinado por carvão ativo será designado no decorrer dos resultados por **OR2**.

No intuito de comparar a cor residual desta etapa com a terra fuller, alíquotas também foram retiradas nas mesmas temperaturas para análise colorimétrica.

4.2.4 – CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO RERREFINADO BASEADO NAS NORMAS ASTM E ABNT/NBR

Os ensaios empregados na avaliação do óleo rerrefinado foram os seguintes:

- ✓ Cor ASTM – método ASTM D-1500;
- ✓ Densidade 20/4 °C – método ASTM D-1298;
- ✓ Ponto de Fulgor (COC) – método ASTM D-92;
- ✓ Viscosidade a 100 °C – método ASTM D-445;
- ✓ Viscosidade a 40 °C – método ASTM D-445;

- ✓ Índice de Viscosidade – método ASTM D-2270;
- ✓ Índice de Acidez Total – método ASTM D-974;
- ✓ Corrosão em Lâmina de Cobre – método ASTM D-130;
- ✓ Resíduo de Carbono – método ASTM D-139;

4.3 – COMPARAÇÃO POR COLORIMETRIA DOS ÓLEOS LUBRIFICANTES RERREFINADOS PELOS ADSORVENTES

Para a comparação das cores residuais dos óleos rerrefinados por terra fuller e carvão ativado, construiu-se uma curva padrão de cor, baseada na Norma ASTM D-1500, utilizando-se Espectroscopia de Ultravioleta Visível (espectrofotômetro modelo Mini 1240, Shimadzu).

4.3.1 – CONSTRUÇÃO DA CURVA PADRÃO DE COR DO ÓLEO RERREFINADO

A curva padrão de cor para o óleo rerrefinado foi construída da seguinte forma:

- Duas amostras padrões de óleo rerrefinado foram cedidas pela Empresa LWART Lubrificantes Ltda, uma no valor de 3,5 L (L-light) e outra 4,0 L. Destas amostras, padronizadas conforme a Norma ASTM D-1500, foram confeccionadas as outras cores padrões a partir de diluição em n-hexano, conforme descrito a seguir:

- ✓ Obtenção da cor 3,0 L – 20 ml de óleo rerrefinado na cor 4,0 L, diluído em 10 ml de n-hexano.
- ✓ Obtenção da cor 2,5 L – 20 ml de óleo rerrefinado na cor 3,5 L, diluído em 10 ml de n-hexano.
- ✓ Obtenção da cor 2,0 L – 20 ml de óleo rerrefinado na cor 4,0 L, diluído em 20 ml de n-hexano.
- ✓ Obtenção da cor 1,75 L – 20 ml de óleo rerrefinado na cor 3,5 L, diluído em 20 ml de n-hexano.
- ✓ Obtenção da cor 1 L – dos 40 ml da solução de cor 2 L, retirou-se 20 ml e a diluiu em 20 ml de n-hexano.
- ✓ Obtenção da cor 0,5 L – dos 40 ml da solução de cor 1 L, retirou-se 20 ml e a diluiu em 20 ml de n-hexano.

A tabela 6 apresenta as cores padrões pela absorvância, obtidos no comprimento de onda $\lambda = 540$ nm que, é o estabelecido pela Norma. A partir dos valores encontrados, traçou-se a curva que se encontra no Anexo 2.

Tabela 6 – Cores padrões pela absorvância a um $\lambda = 540$ nm.

Cores (L – light)	Absorvância
0	0
0,5	0,066
1,0	0,118
1,75	0,173
2,0	0,206
2,5	0,22
3,0	0,271
3,5	0,307
4,0	0,401

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados e discussão do trabalho desenvolvido. Dessa forma foi dividido em três partes:

- ✓ A primeira parte caracterização dos adsorventes terra fuller e carvão ativado de nó de pinho quanto à análise química, distribuição do tamanho de partículas, composição mineralógica, área superficial, diâmetro médio dos poros, densidade e análise microestrutural.
- ✓ Na segunda parte caracterizou-se o óleo rerrefinado por terra fuller e carvão ativado de nó de pinho, obtenção das curvas destes óleos rerrefinados em relação à curva padrão, baseados nas Normas ASTM e ABNT/NBR.
- ✓ A terceira parte trata de uma proposta de metodologia para o rerrefino de óleos lubrificantes em função de conclusões da segunda etapa.

5.1 – CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

5.1.1 – ANÁLISE QUÍMICA, DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULA E COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA

A análise química é um conjunto de técnicas e manipulações destinadas a proporcionar o conhecimento da composição qualitativa e quantitativa de uma amostra. A composição química dos adsorventes é apresentada na tabela 7.

Pelos resultados apresentados, a terra fuller apresenta alta quantidade de silício e alumínio em relação ao carvão, o que a princípio a classifica como melhor adsorvente. Autores como **Rich (1949)** escrevem que estes elementos contribuem na eficiência da descoloração de óleos (mineral ou vegetal). A propriedade de agir como agente descorante está diretamente correlacionada com a presença de Al^{+3} e Si^{+4} como cátions trocáveis em sítios catiônicos. Mais recentemente **Yao (1989)**, recomenda o uso de adsorventes ácidos (sílica-alumina com alto teor de alumina, usada como suporte para catalisador de craqueamento ou zeólita H-Y) para a remoção de compostos nitrogenados básicos de óleos básicos lubrificantes, visando à melhoria da estabilidade à oxidação desses produtos. Segundo **Mantell (1951)**, uma alta relação Si/Al parece uma característica comum de terras com alto poder clarificante.

Tabela 7 – Composição nominal, em óxidos, dos adsorventes.

Componentes	% em Massa	
	Terra Fuller	Carvão Ativado a partir de Nó de Pinho
SiO ₂	55,07	3,78
Al ₂ O ₃	18,14	1,56
Fe ₂ O ₃	8,44	0,99
CaO	1,38	1,37
Na ₂ O	0,07	0,17
K ₂ O	3,10	0,62
MnO	0,08	0,21
TiO ₂	0,87	0,13
MgO	1,88	1,25
P ₂ O ₅	0,42	0,25
S(total)	0,05	-
Perda ao Fogo	10,49	89,67

A distribuição granulométrica da terra fuller está representada na tabela 8. Analisando-se a tabela, a maioria das partículas de terra fuller encontram-se entre 15 e 48,8µm, o que é conveniente, pois partículas pequenas causam acomodação no filtro, dificultando a filtragem.

Em relação ao carvão ativado não houve necessidade de análise granulométrica, uma vez que o tamanho de partícula escolhido deveria estar próximo ao da terra fuller, a fim de comparação. A granulometria de carvão utilizado estava entre 45 e 75µm.

Tabela 8 – Distribuição granulométrica da terra fuller *in natura*.

Distribuição do tamanho de partícula (μm)	% em massa
0,32 a 1,9	0,5
1,9 a 4,6	9,9
4,6 a 8,3	12,0
8,3 a 15,0	17,6
15,0 a 27,1	24,7
27,1 a 48,8	24,6
48,8 a 76,0	6,3
76,0 a 118	4,3

A caracterização das fases cristalinas dos adsorventes foi realizada através da técnica de Difração de Raios-X. Em relação às características químicas e mineralógicas da terra fuller, observa-se pelo difratograma apresentada na figura 6 que, a amostra é constituída basicamente por quatro fases cristalinas, o quartzo (SiO_2), caulinita [$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$], illita [$\text{KA}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$] e montmorilonita na forma de esmectita [$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_6(\text{OH})_2$].

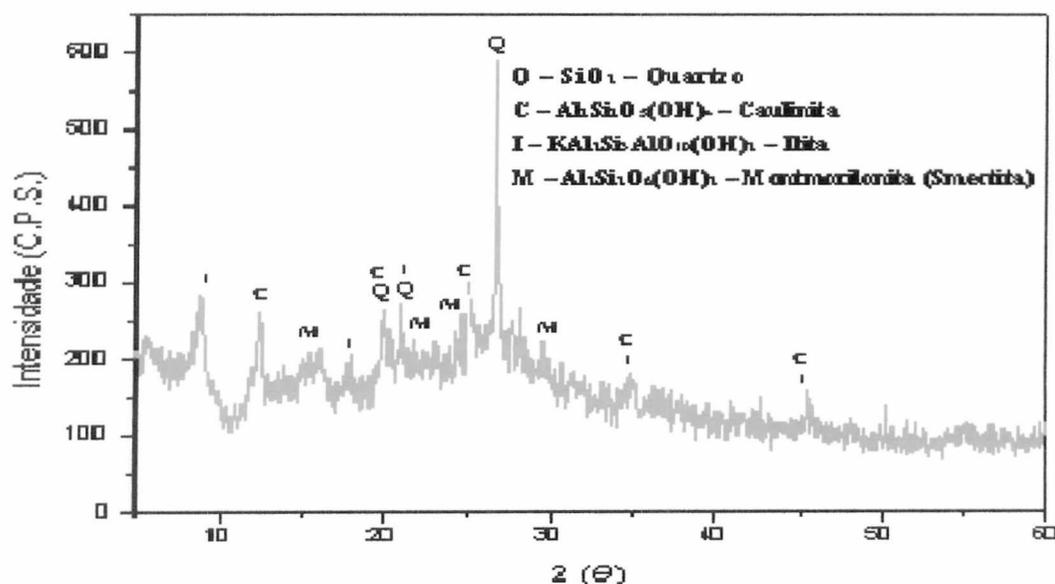


Figura 6 – Difratoograma de Raios-X da terra fuller.

Na figura 7 está apresentado o difratograma do carvão de Nó de Pinho. Observa-se três fases cristalinas, grafite, óxido de magnésio (MgO) e quartzo (SiO₂). Pode-se, ainda, observar a presença de material amorfo.

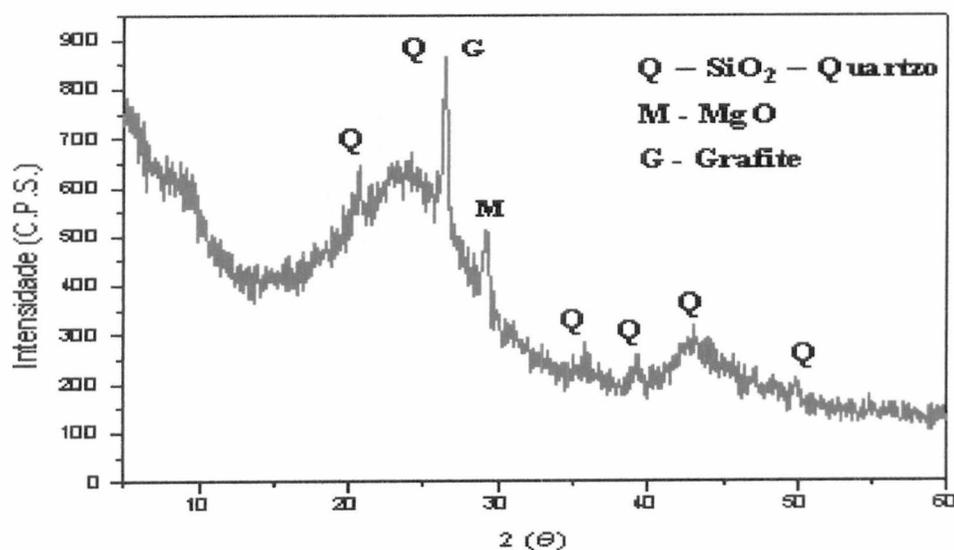


Figura 7 – Difratoograma de Raios-X do carvão ativado a partir do nó de pinho.

5.1.2 – ÁREA SUPERFICIAL, DIÂMETRO MÉDIO DOS POROS E DENSIDADE, PARA A TERRA FULLER E CARVÃO ATIVADOS

De acordo com **Gubulin e Freire (1990)**, uma vez que a adsorção ocorre na interface sólido-fluido, é desejável que o material tenha:

- ✓ Elevado número de poros interconectados, para permitir o tráfego de espécies químicas;
- ✓ Diâmetro de poros otimizado (grande para permitir a movimentação das moléculas e pequeno para que resulte em área superficial do material);
- ✓ Grande volume de poros, favorecendo a capacidade de adsorver.

A tabela 9 apresenta a análise da área superficial, diâmetro médio dos poros e densidade dos adsorventes. Nota-se que, os dois adsorventes possuem um diâmetro médio de poros bem próximos, porém o carvão ativado possui uma área superficial muito superior a terra fuller. A princípio, a quantidade de carvão ativado empregado para a clarificação do óleo deve ser menor.

Tabela 9 – Análise da área superficial, diâmetro médio dos poros e densidade dos adsorventes.

Adsorventes	Área Superficial (m ² /g)	Diâmetro Médio dos Poros (Å)	Densidade (g/cm ³)
Terra Fuller	120,0	71,0	2,7
Carvão Ativado a partir de Nó de Pinho	652,0	64,0	1,8

5.1.3 – ANÁLISE MICROESTRUTURAL

O desenvolvimento de novos materiais tem exigido um número de informações bastante detalhado das características microestruturais, e só é possível de ser observado no Microscópio Eletrônico de Varredura. Dessa forma, pode-se observar a forma, a distribuição e o tamanho das partículas dos adsorventes.

A figura 8 apresenta a micrografia das partículas de terra fuller ativada. Observa-se que as partículas estão pouco dispersas, com tendência a aglomeração. Esta tendência pode ser justificada pela distribuição granulométrica (tabela 8). As partículas possuem uma regularidade quanto à forma.

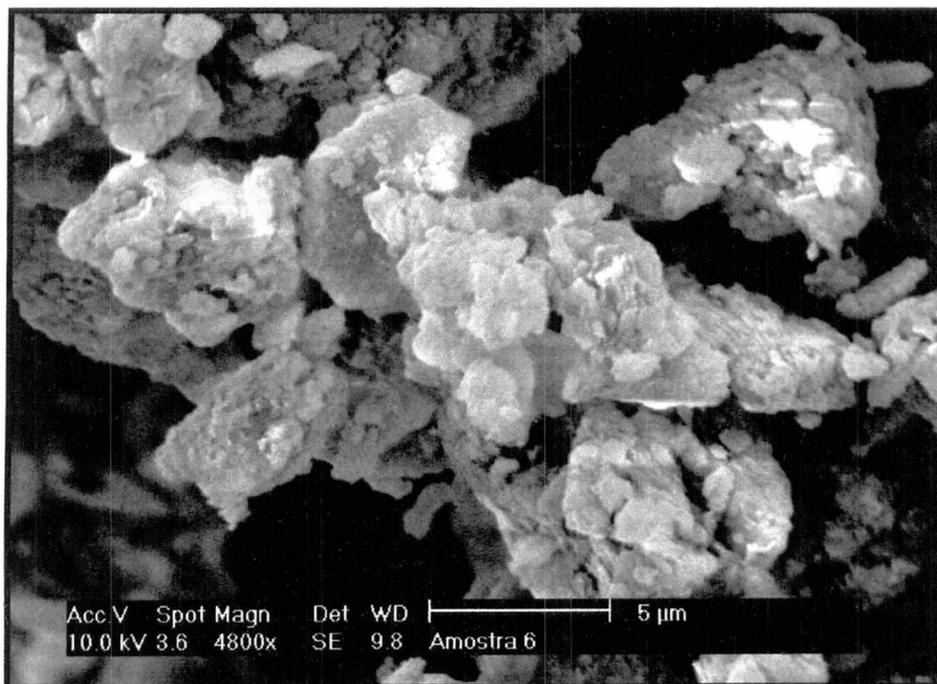


Figura 8 – Micrografia das partículas de terra fuller ativada.

A figura 9 apresenta a micrografia das partículas de carvão ativado de nó de pinho. Nota-se que as partículas estão mais dispersas, devido a granulometria. Em comparação com a amostra de terra fuller ativada (figura 8), as partículas de carvão de nó de pinho apresentam menor uniformidade e estão distribuídas aleatoriamente.

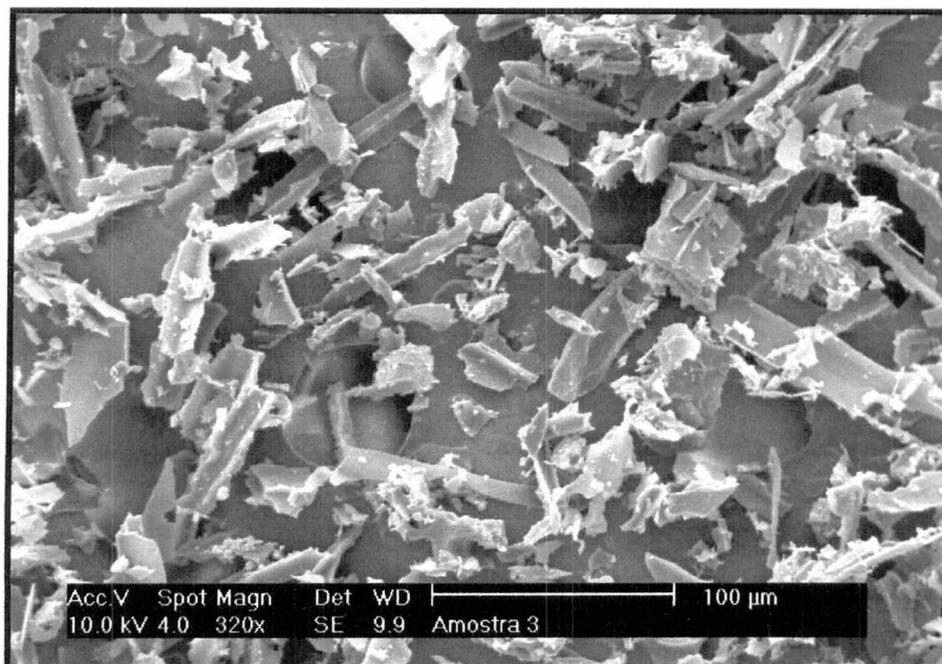


Figura 9 – Micrografia das partículas de carvão ativado de nó de pinho.

Após utilização dos adsorventes no processo de clarificação/filtragem do óleo ácido, analisaram-se as partículas dos mesmos. O objetivo é visualizar a forma e distribuição, como está apresentado nas figuras 10 e 11.

Analisando as figuras 10 e 11 e comparando-as, observa-se que as partículas de ambos os adsorventes estão mais aglomeradas em relação as amostras das figuras 8 e 9. Isto é justificado pela elevação da temperatura no processo. Há a polimerização dos asfaltenos (aditivos) que aderem as partículas e estas umas as outras, de forma semelhantes.

As partículas de carvão ativado estão com maior tamanho comparado às partículas da terra fuller. Além do fato da granulometria média do carvão ser maior, uma vez adicionado ao óleo ácido, imediatamente começa a ocorrer adsorção (de moléculas polares, apolares e ácido sulfúrico), pois o carvão já está ativado. Com o aumento da temperatura, o ácido adsorvido reage com os asfaltenos também adsorvidos polimerizando-os. Dessa maneira, todas essas substâncias aderidas no interior dos poros do carvão contribuem ainda mais com o aumento, “inchaço”, das partículas.

No entanto, a terra fuller ao ser adicionada no processo, ainda *in natura*, não faz a adsorção inicial. A sua ativação ocorre no óleo ácido a uma temperatura de 70 a 80 °C e isto decorre um certo período de tempo. Essa ativação aumenta o tamanho de poros com o aumento da temperatura. Gradativamente os poros são expostos promovendo a adsorção

preferencialmente de substâncias polares. Assim, a absorção de óleo é pouca. Além disto, a polimerização dos asfaltenos (borra ácida), no seio do óleo ácido, aderem as partículas e estas umas as outras formando a aglomeração apresentada na figura 10.

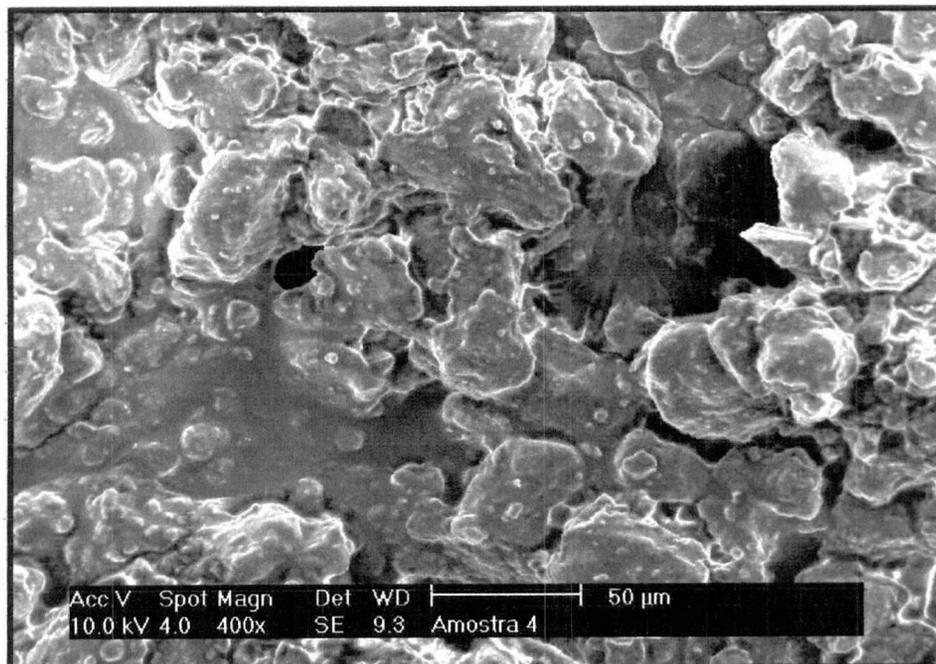


Figura 10 – Micrografia das partículas de terra fuller após adsorção.

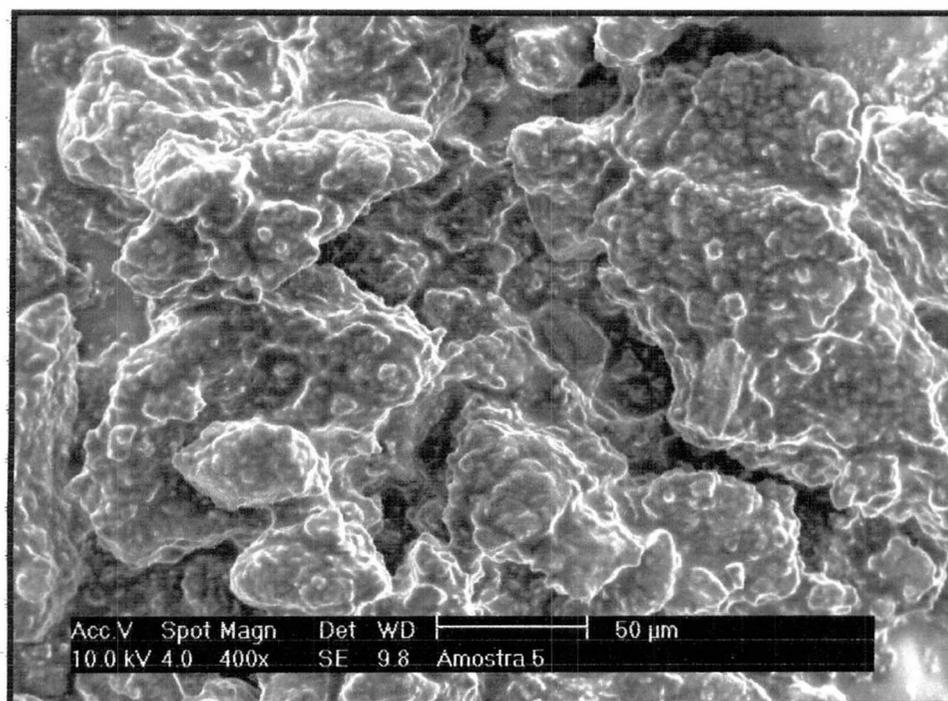


Figura 11 – Micrografia das partículas de carvão de nó de pinho após adsorção.

5.2 – CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO RERREFINADO

5.2.1 – COR RESIDUAL DO ÓLEO LUBRIFICANTE RERREFINADO

Este método envolve a determinação visual de cor da ampla variedade dos produtos do petróleo, tais como óleos lubrificantes, óleos térmicos, óleo diesel e parafinas. A determinação da curva da cor residual foi baseada na Norma ASTM D-1500.

Como visto no item 4.2.2, as alíquotas foram retiradas a determinadas temperaturas. A tabela 10 apresenta os valores obtidos para a cor e temperatura, na etapa de clarificação/filtração do óleo ácido por terra fuller e carvão ativado de nó de pinho.

Tabela 10 – Valores obtidos para a cor e temperatura, na etapa de clarificação do óleo ácido por terra fuller e carvão ativado de nó de pinho.

Temperaturas (°C)	Cor para OR1*	Cor para OR2**
25	-	-
70	-	7,1
90	-	5,4
120	-	3,5
150	-	4,3
180	7,3	5,9
200	6,85	-
220	4,5	-
240	3,6	-

* OR1 – Óleo clarificado por terra fuller

** OR2 – Óleo clarificado por carvão ativado de nó de pinho

Nota-se pela tabela 10 que realmente para o adsorvente terra fuller a temperatura ideal para clarificação do óleo está próxima a 240 °C.

Para o carvão ativado observa-se que a 120 °C obteve-se o maior índice de clarificação. Após esta temperatura, notou-se que o óleo escurecia, ou seja, ocorria o fenômeno de desorção no carvão. **Droguett (1983)** explica que a temperatura influencia no processo, principalmente para o caso do carvão ativado na qual a adsorção é basicamente física. Os valores apresentados na tabela 10 são relativos a adição de 5% em peso de carvão ativado, pois as quantidades 2, 3 e 4% forneceram resultados pouco satisfatórios, ou seja, a coloração final não atendia as Normas ASTM.

A partir da tabela 10 construiu-se a figura 12.

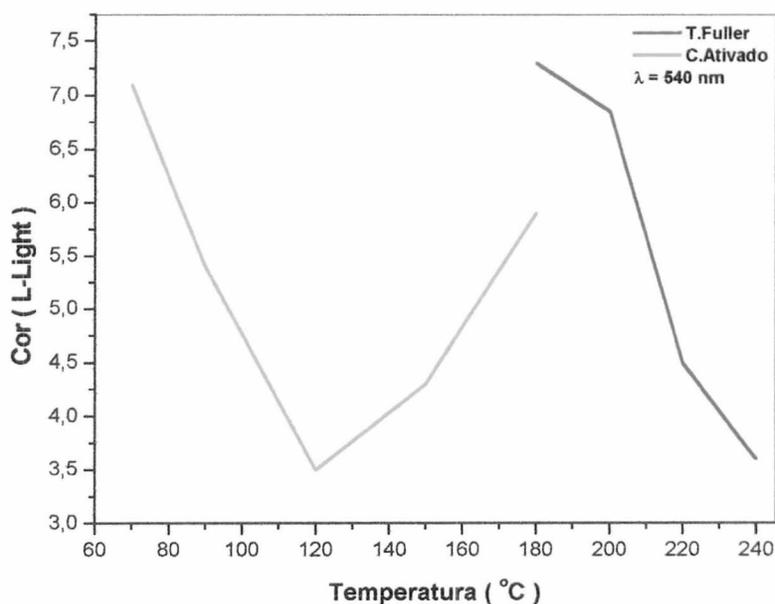


Figura 12 – Temperatura pela cor residual do óleo clarificado por terra fuller e carvão ativado de nó de pinho.

Pela literatura sabe-se que devido à alta energia de ativação, a temperatura auxilia o processo de adsorção química. É o caso da adsorção feita pela terra fuller. Pode-se comprovar pela figura 12.

Como a adsorção feita pelo carvão ativado é basicamente física, sabe-se pela literatura que a quantidade de material fisicamente adsorvido, aumenta com o decréscimo da temperatura de adsorção.

5.2.2 – CARACTERIZAÇÃO SEGUNDO AS NORMAS ASTM E NBR PARA OS ÓLEOS RERREFINADOS

A Resolução nº 16 de 20 de outubro de 1981 do Conselho Nacional do Petróleo aplicando o regulamento aos óleos lubrificantes básicos rerrefinados deverão possuir as propriedades expressas quanto ao exposto no item 3.3.7.1. A verificação foi mediante ao emprego dos Métodos Brasileiros (MB), da Associação Brasileira de Normas Técnicas e do Instituto Brasileiro de Petróleo (ABNT/IBP).

Realizou-se a caracterização completa do óleo clarificado pela terra fuller a 240 °C e do carvão ativo a 120 °C. Os valores padrões mínimo e máximo para o óleo rerrefinado e os resultados obtidos (tabela 10), estão apresentados na tabela 11.

Tabela 11 – Caracterização do Óleo Rerrefinado segundo as Normas.

Ensaio	Unidade	Valores		Resultados	
		Mínimo	Máximo	OR1*	OR2**
Cor – ASTM D-1500 – NBR 14453	L – Light D – Dark	0,5 L	8,0 D	3,6	3,5
Densidade a 20/4 °C – ASTM D-1298 – NBR 7148	g/cm ³	0,8700	0,8800	0,8788	0,8768
Ponto de Fulgor (COC) – ASTM D-92 – NBR 11341	°C	220	-	226	230
Viscosidade a 100 °C – ASTM D-445 – NBR 14358	cSt	7,8	8,3	8,1	7,8
Viscosidade a 40 °C – ASTM D-445 – NBR 14358	cSt	54,0	67,0	58	56
Índice de Viscosidade – ASTM D-2270 – MB 326	cSt	3	1200	100	100
Índice de Acidez Total – ASTM D-974 – NBR 14448	mgKOH/g	0	250	0,05	0,02
Corrosão em Lâmina de Cobre – ASTM D- 130 – NBR 14359	a, b, c	1 a	4 c	1 a	1 a
Resíduo de Carbono – ASTM D-130 – NBR 14318	% peso	0,019	0,020	0,020	0,019

* OR1 – Óleo clarificado por terra fuller.

** OR2 – Óleo clarificado por carvão ativado de nó de pinho

A partir destas análises pode-se concluir que:

- ✓ As duas amostras de óleo (OR1 e OR2) tiveram resultados semelhantes nas temperaturas 240 e 120 °C, respectivamente;
- ✓ A área superficial é muito importante no tange à remoção de produtos oxidados, visto que a quantidade de carvão ativado empregado foi menor que a de terra fuller. Araújo (1996) concluiu a respeito dos adsorventes analisados: “a área superficial é de fundamental importância na remoção de produtos de oxidação e contaminantes metálicos, isto é, a adsorção é proporcional à área superficial e não ao seu número de poros”.
- ✓ Ensaios experimentais complementares mostram que:
 - O óleo clarificado por carvão ativado de nó de pinho possui melhor estabilidade a oxidação, através da remoção de compostos pró-oxidantes, oxigenados e nitrogenados básicos, principalmente.
 - Há muita perda de óleo quando se utiliza um carvão vegetal, como é o caso do carvão de nó de pinho. Esta perda pode chegar a 15% em peso, ao passo que na terra fuller a perda é de, apenas, 2,5 a 3%, tomando-se como base o montante de óleo que entra na etapa de clarificação/filtração.

Tendo em vista que uma perda de 15% de óleo rerrefinado no carvão é significativa, e inviabiliza economicamente o processo, uma metodologia alternativa ao processo de rerrefino é proposta.

5.3 – METODOLOGIA ALTERNATIVA AO PROCESSO DE RERREFINO DO ÓLEO LUBRIFICANTE USADO

A nova metodologia inicia-se após a etapa do óleo desasfaltado. Com o desasfaltamento, grande parte dos polímeros, resinas, metais, aditivos e compostos de carbono são retirados na forma de borra neutra. Além disso, esta etapa aumenta a uniformidade da carga da etapa de acabamento, em termos de conteúdo de metais e nível de oxidação. Portanto, o objetivo desta metodologia alternativa visa minimizar as quantidades de ácido sulfúrico adicionado na etapa de tratamento químico/sulfonação, de adsorvente na etapa de clarificação/neutralização e o tempo de processo relativo a essas etapas, otimizando, assim, o processo produtivo a partir da etapa de desasfaltamento.

Para tanto, foi utilizado um carvão ativado (obtido de resíduo do próprio processo de rerrefino) que será utilizado na etapa de tratamento químico/acidificação. Este carvão ativado foi adquirido através do Professor Adelamar F. Novais do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos – UFSC, que possui a tecnologia.

5.3.1 – ANÁLISE DO CARVÃO ATIVADO OBTIDO DO RESÍDUO DO PROCESSO DE RERREFINO

A tabela 12 apresenta a composição química do carvão ativado de resíduo.

Tabela 12 – Composição nominal, em óxido, do carvão ativado de resíduo.

Fração Inorgânica	% em Massa
SiO ₂	2
MgO	0,6
Fe ₂ O ₃	0,2
Al ₂ O ₃	0,2
ZnO	0,2
P ₂ O ₅	0,15
Fração Orgânica	96,65

Pode-se observar pela tabela 12 que a fração inorgânica é pequena, 3,35%. O material é constituído na sua grande maioria por uma fração orgânica, 96,65%.

A figura 13 mostra o difratograma de Raios-X para o carvão de resíduos.

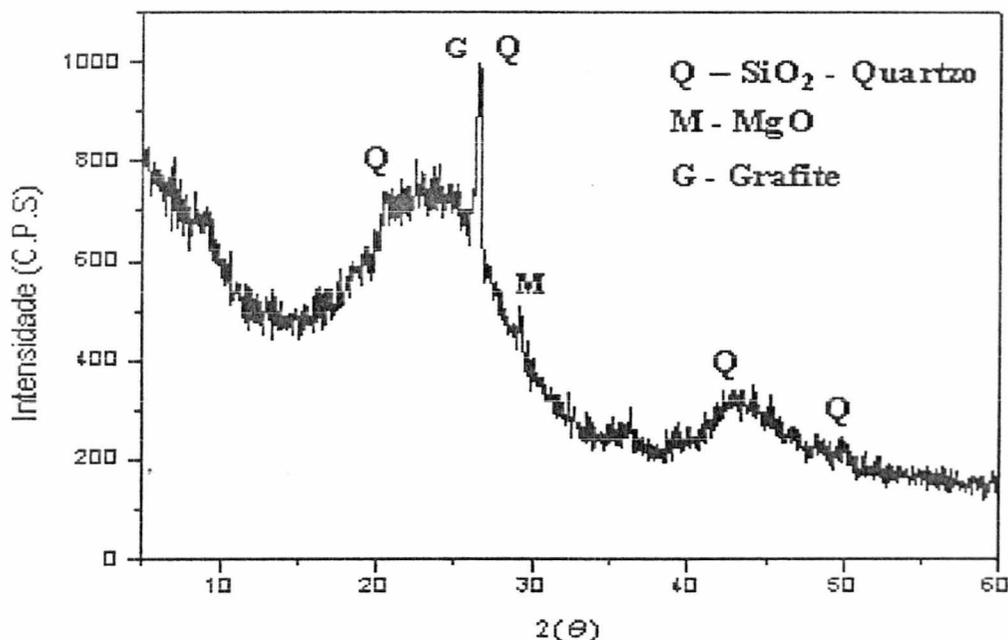


Figura 13 – Difratograma de Raios-X do carvão ativado de resíduo.

Baseando-se na análise química da amostra, observa-se pelo difratograma apresentado na figura 13, que a amostra é constituída por três fases cristalinas: grafite, óxido de magnésio (MgO) e quartzo (SiO₂). Pode-se, ainda, observar a presença de material amorfo.

Na tabela 13 são apresentadas as análises de área superficial e diâmetro médio dos poros realizados por porosimetria de mercúrio (método BET) e densidade por picnometria de hélio.

Tabela 13 – Análise da área superficial, diâmetro médio dos poros e densidade do carvão de resíduo.

Adsorventes	Área Superficial (m ² /g)	Diâmetro Médio dos Poros (Å)	Densidade (g/cm ³)
Carvão Ativado de Resíduo	634,0	53,0	2,8

Observa-se pela tabela 13 que o carvão ativado feito de resíduo possui uma densidade maior do que o carvão vegetal de nó de pinho (1,8 g/cm³). Possui uma área superficial e diâmetro médio de poros semelhante ao carvão de nó de pinho.

A maioria das partículas do carvão ativado de resíduo encontram-se numa granulometria média entre 45 e 75 μ m.

Em função destas características, acredita-se que o carvão de resíduo também apresente um bom resultado em termos de remoção de asfaltenos (aditivos), com a vantagem de que após cessar uma eventual agitação, apresente uma decantação rápida em função da densidade. Dessa forma, evita-se que muitas partículas fiquem em suspensão durante muito tempo, fator este que prejudica um processo de filtração.

A análise microestrutural realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura está apresentada na figura 14. Observa-se que as partículas de carvão ativado estão mais dispersas em relação a terra fuller (figura 8), apesar das partículas de carvão possuírem uma regularidade à forma, semelhante a terra fuller. Um dos fatores é a própria distribuição granulométrica média (entre 45 e 75 μ m) que é um pouco maior que a terra fuller (15 e 48,8 μ m). Outro fator é que o carvão ativado não possui plasticidade como a terra fuller (origem argilosa). Esta menor tendência em se aglomerar, faz com que o carvão durante o processo de adsorção, que é realizado com auxílio de agitação, se distribua mais uniformemente no seio do óleo a ser clarificado.

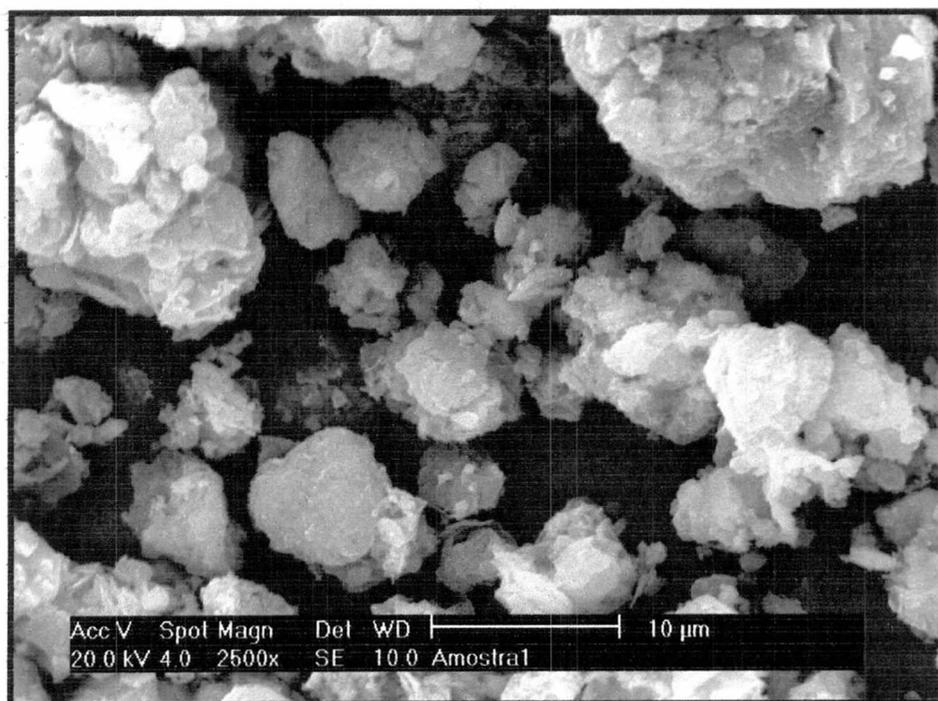


Figura 14 – Micrografia das partículas do carvão ativado de resíduo

Após a caracterização inicial do carvão ativado de resíduo, iniciou-se a parte experimental da metodologia alternativa ao processo de rerrefino.

Como dito anteriormente, este carvão será utilizado no processo de tratamento químico/acidificação.

5.3.2 – TRATAMENTO QUÍMICO

O procedimento experimental para o tratamento químico foi realizado da seguinte maneira:

- ✓ Ao óleo desasfaltado foram acrescentados 3,5% em peso de carvão de resíduo e promovido a agitação lenta.
- ✓ A seguir, acrescentou-se 20 a 25% de n-hexano em peso a mistura com o objetivo de aumentar a fluidez, e conseqüentemente um maior contato entre o óleo e o carvão. Continua-se com agitação lenta e temperatura ambiente por aproximadamente 30 minutos, em recipiente fechado para evitar a evaporação do n-hexano

Como o carvão possui afinidade por substâncias polares e o hexano não, ocorre preferencialmente adsorção das substâncias polares.

- ✓ Logo em seguida, adiciona-se lentamente o ácido sulfúrico concentrado (mínimo 98,5%) até completar 1,2% em volume relativo ao óleo desasfaltado. Esta adição deve ser controlada para que este montante de ácido seja completado em, no mínimo, 45 minutos sob agitação constante e moderada.
- ✓ Após este tempo, coloca-se em agitação mais lenta e aquece a mistura até 50 °C, por mais 45 minutos.
- ✓ Desliga-se a agitação e deixa-se em repouso por aproximadamente 10 horas a 50 °C, com o reator fechado, porém uma saída de escape/segurança para a pressão atmosférica.
- ✓ Após este tempo de repouso, o óleo, agora, ácido e ainda escuro, é retirado como sobrenadante e vai para a etapa seguinte (processo de clarificação/filtração). Enquanto a borra ácida, juntamente com o carvão que foi adicionado, totalmente decantados, são retirados como resíduo de fundo e serão matérias-primas para produção de mais carvão de resíduo.

Neste resíduo de fundo foi realizada uma micrografia para análise das partículas após este processo de tratamento químico/acidificação. A figura 15 mostra como ficaram as partículas de carvão de resíduo.

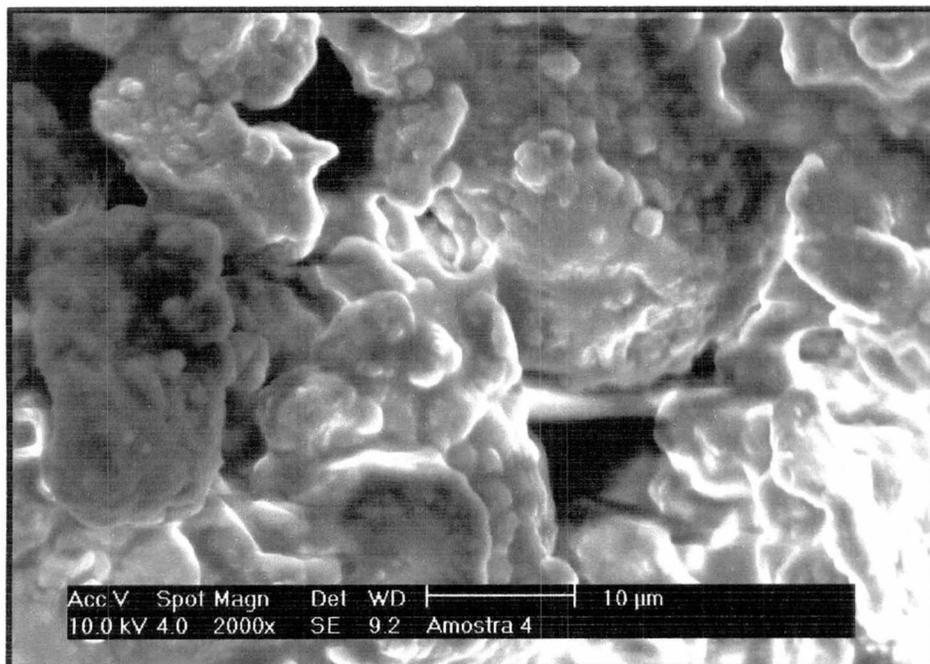


Figura 15 – Micrografia das partículas de carvão de resíduo após adsorção

Durante os 30 minutos iniciais, como mencionado anteriormente, o carvão adsorveu a maioria das substâncias polares, de tamanho molecular compatíveis ao diâmetro médio de poros do carvão. Em seguida, com a acidificação e posterior aumento de temperatura, há a polimerização dos asfaltenos de cadeias maiores, formando a borra ácida que adere às partículas do carvão e esta uma nas outras, durante o processo de agitação. Desta maneira temos a estrutura formada conforme apresenta a figura 15.

5.3.3 – CLARIFICAÇÃO/NEUTRALIZAÇÃO E FILTRAÇÃO

O óleo ácido e escuro da etapa anterior será, agora, clarificado, neutralizado e filtrado, segundo o procedimento experimental:

- ✓ Ao óleo ácido, adicionaram-se 7% em peso de terra fuller no reator (E) de clarificação.
- ✓ Ligou-se a manta elétrica para aquecimento da mistura, bem como o sistema de vácuo.

- ✓ Regula-se a temperatura da manta elétrica para 70 °C e mantém essa temperatura durante um tempo suficiente, para que haja a neutralização da acidez residual do óleo e a ativação da terra fuller. Esse tempo pode demorar de 30 minutos a 60 minutos, dependendo das condições do processo.
- ✓ Após este período de neutralização, a temperatura é aumentada gradativamente até 120 °C para evaporação de todo o n-hexano, ainda presente na mistura. Todo n-hexano evaporado e arrastado pelo sistema de vácuo vai a um recuperador de solvente, e pode ser reutilizado no processo.
- ✓ Em seguida, aumenta-se gradativamente a temperatura até atingir 240 °C, sempre mantendo o sistema de vácuo para uma depressão em torno de 400 mmHg, como o procedimento do item 4.2.2.

Ao final desta etapa, a mistura pode ser enviada diretamente ao sistema de filtragem ou deixar em repouso por aproximadamente 4 horas. O óleo clarificado já está totalmente neutro somente com o uso da terra fuller, não necessitando da adição do hidróxido de cálcio.

Caso permaneça em repouso, a terra fuller com o adsorbato decantará, e pode ser filtrado apenas o sobrenadante, aliviando, assim, a carga de filtragem da etapa seguinte.

- ✓ A mistura foi filtrada em filtro de Gooch n° 4 (J), e o óleo rerrefinado coletado no kitassato (K).

As características finais da terra fuller após a etapa de clarificação/filtragem são semelhantes às características comentadas sobre a figura 10.

Grande parte deste resíduo (torta do filtro), também é matéria-prima para a produção de carvão de resíduo.

O óleo rerrefinado por essa metodologia foi analisado segundo as Normas ASTM e ABNT/NBR, e os resultados estão apresentados na tabela 15.

Tabela 15 – Caracterização do Óleo Rerrefinado segundo as Normas NBR

Ensaio	Unidade	Resultado
Cor – ASTM D-1500 – NBR 14453	L – Light	3,5
Densidade a 20/4 °C – ASTM D-1298 – NBR 7148	g/cm ³	0,8756
Ponto de Fulgor (COC) – ASTM D-92 – NBR 11341	°C	240
Viscosidade a 100 °C – ASTM D-445 – NBR 14358	cSt	7,8
Viscosidade a 40 °C – ASTM D-445 – NBR 14358	cSt	57
Índice de Viscosidade – ASTM D-2270 – MB 326	cSt	100
Índice de Acidez Total – ASTM D-974 – NBR 14448	mgKOH/g	0,02
Corrosão em Lâmina de Cobre – ASTM D-130 – NBR 14359	a, b, c	1 a
Resíduo de Carbono – ASTM D-130 – NBR 14318	% peso	0,019

Observa-se pelos resultados apresentado, que as características finais do óleo rerrefinado estão de acordo com o exigido pelas Normas e pelo mercado.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES

As atividades desenvolvidas no decorrer deste trabalho permitiram informações a respeito do processo de rerrefino no Brasil. A maior contribuição deste trabalho foi em relação à proposta de uma metodologia ao processo de rerrefino.

Outros ganhos do trabalho:

- ✓ Um maior conhecimento das características de adsorventes adequados para a remoção de produtos de oxidação de óleos lubrificantes;
- ✓ Características finais que um óleo lubrificante rerrefinado deve possuir, antes de ser enviado as indústrias para aditivação.

Os principais resultados obtidos estão resumidos a seguir.

6.1 – RESULTADOS DOS TESTES DOS ADSORVENTES SELECIONADOS

1 – Todos os adsorventes testados foram eficientes na remoção total de compostos ácidos quando devidamente utilizados nas etapas e condições apropriadas;

2 – O carvão de nó de pinho por possuir maior área superficial que a terra fuller teve melhor desempenho na adsorção de compostos ácidos, como apresentado na tabela 11.

3 – O óleo clarificado por carvão ativado de nó de pinho possui melhor estabilidade a oxidação, através da remoção de compostos pró-oxidantes, oxigenados e nitrogenados básicos, principalmente.

4 – O carvão de nó de pinho apesar de adsorver com menor quantidade (5% em peso), em função da sua grande área superficial e ser um carvão vegetal, absorve mais óleo que a terra fuller. Portanto, há uma perda significativa de 15% de óleo nesse adsorvente, comparado a uma perda de, apenas, 2,5% a 3% na terra fuller.

5 – Há influência da temperatura sobre a redução de cor do produto, assim como a do oxigênio, portanto é necessário que a temperatura seja elevada gradativamente, e a etapa de clarificação realizada em uma atmosfera inerte ou rarefeita.

6.2 – METODOLOGIA ALTERNATIVA AO PROCESSO DE RERREFINO

6 – A quantidade de ácido sulfúrico foi reduzida em 30% em peso na etapa de tratamento químico/acidificação (1,2% em volume) no processo proposto e 1,8% em volume no processo convencional;

7 – O tempo da etapa de tratamento químico/acidificação foi reduzido em 48%, 12 h comparado ao processo convencional 25h;

8 – Na etapa de clarificação/filtração a quantidade de terra fuller foi reduzida em 7%, e não se faz necessário à inclusão de 2,7% de hidróxido de cálcio para neutralização do óleo;

9 – Os resíduos gerados no novo processo, são matérias primas para a obtenção do carvão ativado.

10 – O tempo total (correspondente às etapas de tratamento químico/acidificação e clarificação/neutralização) foi reduzido em 57%. O processo proposto é realizado em 17h, enquanto o convencional em 30h.

SUGESTÕES

Com o intuito de melhorar ainda mais o processo de rerrefino dos óleos lubrificantes usados, apresentam-se as seguintes sugestões para futuros trabalhos:

- ✓ A obtenção de um evaporador específico, de baixo custo, ao processo de rerrefino, tendo em vista os benefícios que ele produz (menor quantidade de resíduos gerados, aproveitamento da borra neutra como produtos asfálticos). Existe apenas uma empresa no Brasil que possui este equipamento, o qual é importado, de alto custo e adaptado ao processo.
- ✓ Estudo referente à possibilidade de aplicação da metodologia alternativa proposta, na recuperação de óleos lubrificantes industriais (óleos de turbina, óleos hidráulicos e óleos isolantes para transformadores).

A continuidade desse trabalho é de grande valia, em vista das restrições ambientais que são cada vez maiores.

CAPÍTULO 7

REFERÊNCIAS

ANDERSEN, A.J.C. *Refining of Oils and Fats for Edible Purposes*. 2 ed., New York: Pergamon Press, 1962, p. 123.

ANDERSON, A. J. C. *Refination de Aceites e Grasas Comestibles*. Tradução da 2^a ed., Revista Inglesa, p. 168, 1965.

ARAÚJO, M. A. S. *Adsorção Aplicada ao Rerrefino de Óleos Lubrificantes Usados*. Rio de Janeiro: COPPE/UFRJ, 1996, p. 12. (Tese de doutoramento)

ASTM *Annual Book of ASTM Standards*. Section 5 – Petroleum Products, Lubricants and Fossil Fuels. American Society for testing and Materials, Philadelphia, P.A., 1998.

BARTZ, Wilfried J. *Lubricants and The Environment*. *TRIBOLOGY INTERNATIONAL*. London: Elsevier Science Ltda., 1998, v. 31, n. 1-3, p. 35 – 47.

BLAINE, S. and SAVAGE, P. E. *Reaction Pathways in Lubricants Degradation*. 3. *Reaction Model n-hexadecane Autoxidation*. *IND. CHEM. ENG. RES.*, 1992, vol. 31, p. 69-75.

- BRADLEY, W. F. *Cristal Structures of Clay Minerals*. J. AMER. CHEM. SOC. 1945, v.67, n. 975.
- BRINDLEY, G. W. and MCEVAN, D. M. C. *Ceramics – A Symposium*. British Ceramic Soc., Londres, 1953, vol 13, n.9, p. 15.
- CERNY, J. e RABL, V. *Estabilidade à Oxidação de Hidrocarbonetos Saturados das Frações Petrolíferas Mais Pesadas*. Sbornik Vysoke Chemico, Technologicke V., Praze, 1985.
- CIOLA, R. *Fundamentos da Catálise*. São Paulo: USP-Moderna, 1981, p. 377.
- CONAMA - CONSELHO REGIONAL DO MEIO AMBIENTE - NBR. 025, de 3 de dezembro de 1986.
- DENISON, G. H. *Oxidation of Lubricant Oils - Effect of Natural Sulfur Compounds and of Peroxides*. IND. ENG. CHEM., 1944, vol. 36, n.5, 477-482.
- DIGÍLIO, Antônio. *O Petróleo, a Sociedade e a Ecologia*. São Paulo: Centrais Imppressoras Brasileiras Ltda, 1986, p. 58 e 75.
- DINCHER, T.H. et al. *The Influence of Iron Salts and Blow-by Products, Includg Water and N₂O on the Oxidation of Automotive Lubricants*. SAE Technical Paper Series, 881617, 1988.
- DROGUETT, S. E. – *Elementos de Catalisis Heterogenea*. Washington, DC: Secretaria General de la Organización de los Estados Americanos, Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico, 1983, p.4;8-9 e 12.
- EVERETT, D. H. *Reporting Data on Adsorption from Solutions at The Solid Solution Interface*. Pure and applied chemistry, v.58, n.7, 967-984, 1986.

- FOUST, A. S. et al. *Princípios das Operações Unitárias*. 2.ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1982, p. 357.
- GALASSIANO, R. et al. *Efecto Del Grado de Hidrodesulfuración en la Stabilidad de un Aceite Lubricante Refinado con Solvente*. YPF, 1978.
- GUBULIN, J. C. e FREIRE, T. C. *Transferência de Massa em Sistemas Particulados: Aspectos Gerais do Fenômeno de Adsorção*. Tópicos especiais em sistemas particulados. São Carlos: Ed. São Carlos, UFSCar, 1990.
- GRIM, R. E. *Clay Mineralogy*. New York: McGraw-Hill, 1953, p. 32 e 41.
- HSU, Li-Yeh and TENG H. *Influence of Different Chemical Reagents on The Preparation of Activated Carbons from Bituminous Coal*. FUEL PROCESSING TECH., n.64, p.155-166, 1999.
- HSU, S. M. *Characterisation of Lubricant Base Stoks for Automotive Crankcase Oils*. NBS Special Publication 584, 1980.
- HSU, S. M. and BECKER, D. A. *Status of Characterisation of Re-refined Lubricant Base Oils*. SAE Technical Paper Series 801382, 1980.
- <http://www.baydejbc.com.br/~andretti/tudolub.htm> *Lubrificantes e Lubrificação*. Busca realizada em 15/11/00.
- <http://www.cimm.com.br/ambiente/tecnologias.shtml> *Óleo Lubrificante – Perigo em Potencial*. Busca realizada em 27/08/01.
- <http://www.mj.gov.br/denatran/denatran.htm> *DENATRAN – Departamento Nacional de Trânsito*. Busca realizada em 20/03/01.
- <http://www.petrobras.com.br/> *Petróleo Brasileiro S.A.* Busca realizada em 19/07/00.

<http://www.petroquimicasul.com.br/tudolub.htm> *Lubrificantes e Lubrificação*. Busca realizada em 15/11/01.

IGARASHI, J. *Oxidative Degradation of Engine Oils*. *JESE J. OF TRIB.*, 1990, vol. 35, n. 10, p. 1095-1105.

JCPDS – Powder Diffraction File Search Manual. International Centre for Diffraction Data. Pennsylvania, USA, 1981.

JENSEN, R. K. et al. *Liquid Phase Autoxidation of Organic Compounds at Elevated Temperatures*. 1. The stirred flow reactor technique of analysis of primary products from n-hexadecane autoxidation at 120-180 °C. *JOURNAL OF AMERICAN CHEMICAL SOCIETY*, v.101, n.25, p. 1742-1749, 1983.

JOHNSON, M. D. & KORCEK, S. *NO_x Effect on Liquid Phase Hydrocarbon Oxidation and Inhibition at Elevated Temperatures*. *AMERICAN CHEMICAL SOCIETY*, Boston Meeting, 1990, p. 245-248.

JOSHI, I. E. *As Argilas Descorantes e sua Ativação*. *CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA*, n. 14, 1979.

KARR, C. *Analytical Methods for Coal and Coal Products*. N. Y.: Academic Press, 1978-1979, v. 4, p. 1875.

KIRK-OTHMER'S *Encyclopedia of Chemical Technology*. New York: The Interscience Encyclopedia Inc., 1999, p. 49.

KLAUS, E. E. and DUDA, J. L: *Study of Copper Salts as High Temperature Oxidation Inhibitors*. *TRIB. TRANS.*, 1992, vol. 35, n. 2, p. 316-324.

- KORCEK, S. E. et al. *Relation between Base Oil Composition and Oxidation Stability at increased Temperatures*. ASLE Preprint 75-AM-1A-1, 1975.
- KORCEK, S. E. et al. *Determination of High Temperature Antioxidant Capability of Lubricants and Lubricant Components*. *IND. ENG. CHEM. PROD. RES. DEV.*, 1986, v. 25, 621-627.
- KUHNEN, N. C. *Apostila de Adsorção*. Florianópolis: Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, UFSC, 1995 (anotações de aula).
- LADOO, R. B. e MYERS, W. M. *Non Metallic Minerals*. N. Y.: McGraw Hill, 1951, p.233.
- MALISKA, A. M. *Apostila de Microscopia Ótica e Eletrônica*. Florianópolis: Departamento de Engenharia Mecânica, UFSC, 2000 (anotações de aula).
- MANTELL, C. L. *Adsorption*. *CHEM. ENG. SERIES*, McGraw Hill Book Company, 1951.
- McCABE, W.L. et al. *Chemical Engineering Series*. 5.ed. New York: Mc Graw-Hill, Inc., 1993, p.81.
- MUNRO, Lloyd A. *Chemistry in Engineering*. Ontario; Englewood Cliffs, NJ: Queen's University Kingston; Prentice-Hall, Inc., 1964, p. 168.
- MURRAY, D. W. et al. *The Effect of be Stock Composition on Lubrificant Performance*. SAE paper 821236, 1982.
- NAIDU, S. K. et al. *Evaluation of Liquid Phase Oxidation Products of Ester and Mineral Oil Lubricants*. *IND. ENG. CHEM. PROD. RES. DEV.*, n.23, 613-619, 1984.
- NOVOSAD, J. and MYERS, A. L. *Thermodynamic of Ion-Exchange as an Adsorption Process*. *CAN. J. OF CHEM. ENG.*, 1982, v. 60, n.500.

- OCCELLI, M. L. and TINDWA, R. M. *Clays*. CLAYS MINERAL, 1983, n.31, p. 22.
- ODOM, I. E. *Smectite Clay Minerals: Properties and Uses*. PHIL. TRANS. R. SOC. LOND. 1984, v.311, p. 391-400.
- PADVAL, U. *Kinetic Model of the Penn State Micro-oxidation Test*. J. CHEM. ENG., 1982.
- REED, J. S. *Introduction to The Principles of Ceramic Processing*. N. Y.: Wiley-Interscience, 1988, 486 p.
- REYNOLDS, R. C. and LESSING, P. *Clays*. AM. MINERAL, 1962, n.47, p.979.
- RICH, A. D. *Industrial Minerals and Rocks*. 2.ed. New York: The American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, 1949, v.6, p. 127.
- RUTHVEN, Douglas M. *Principles of Adsorption and Adsorption Process*. Fredericton, New Brunswick, University of New Brunswick: John Wiley & Sons, 1984, p. 7.
- RUTHVEN, D. M. and DERRAH, R. I. *Adsorption Kinetics*. CAN. J. CHEM. ENG., 1972, v.50, n. 743.
- RUTHVEN, D. M. and LEE, L-K. *Typical Properties of Activated-Carbon Adsorbents*. AICHE J. v. 26, n.16, 1980.
- SANTOS, Pêrsio de Souza *Ciência e Tecnologia de Argilas*. 2. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1992, v 2, p. 651.
- SARTÓRIO, L. *Argilas Brasileiras para o Descoramento de Óleos*. REVISTA CERÂMICA, 1969, vol. 15, n. 60, p. 282-291.
- SIDDIQUI, M. K. H. *Bleaching Earth*. Oxford; Londres: Pergamon Press, 1968, p. 1-13.

YAO, Keith C. *EXXON Research and Engineering Co.* US Patent 4,846,962, 1989.

ZIMINA, K. I. et al. *Novidades sobre o Mecanismo de Ação Antioxidante dos Sulfenos. Sbornik Vysoke CHEMICO – TECHNOLOGICKE*, tradução CENPES, 1992, 7175.

ANEXOS

Anexo 1

Resolução 09/93 do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA

RESOLUÇÃO Nº 9 DE 31 DE AGOSTO DE 1993

O CONSELHO REGIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA, no uso das atribuições previstas na Lei nº 6.938, de 31 de Agosto de 1981, alterada pela Lei nº 7.804, de 18 de Julho de 1989, e nº 8.208, de 12 de Abril de 1990, e regulamentada pelo Decreto nº 99.274, de 6 de Junho de 1990, e no Regulamento Interno aprovado pela Resolução / CONAMA/ NR. 025, DE 3 DE Dezembro de 1986;

Considerando que o uso prolongado de um óleo lubrificante resulta em deterioração parcial, que se reflete na formação de compostos tais como ácidos orgânicos, compostos aromáticos polinucleares, "potencialmente carcinogênicos", resinas e lacas, ocorrendo também contaminações acidentais ou propositais;

Considerando que a Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT, em sua NBR - 10004, ""Resíduos Sólidos - classificação", classifica o óleo lubrificante usado como perigo por apresentar toxicidade;

Considerando que o descarte de óleos lubrificantes usados ou emulsões oleosas para o solo ou cursos de água gera graves danos ambientais;

Considerando que a combustão dos óleos lubrificantes usados pode gerar gases residuais nocivos ao meio ambiente;

Considerando que a gravidade do ato de contaminar o óleo lubrificante usado com policlorados (PCB's), de caráter particularmente perigoso;

Considerando que as atividades de gerenciamento de óleos lubrificantes usados devem estar organizadas e controladas de modo a evitar danos a saúde, ao meio ambiente; Considerando ainda que a reciclagem é o instrumento prioritário para a gestão ambiental, resolve:

Art. 1o - Para efeito desta Resolução, entende-se por:

I - Óleo lubrificante básico: principal constituinte de óleo lubrificante. De acordo com sua origem, pode ser mineral (derivado do petróleo), ou sintético (derivado de vegetal ou síntese química);

II - Óleo lubrificante - produto formulado a partir de óleos lubrificantes básicos e aditivos.

III - Óleo lubrificante usado ou contaminado regenerável: óleo lubrificante que em decorrência do seu uso normal ou por motivo de contaminação, tenha se tornado inadequado a sua finalidade original, podendo, no entanto, ser regenerado através de processos disponíveis no mercado;

IV - Óleo lubrificante usado ou contaminado não regenerável: óleo lubrificante usado ou contaminado, conforme definição do item anterior, não podendo, por motivos técnicos, ser regenerado, através de processos disponíveis no mercado;

V - Reciclagem de óleo lubrificante usado ou contaminado: Consiste no seu uso ou regeneração. A reciclagem via uso envolve a utilização do mesmo como substituto de um produto comercial ou utilização como matéria-prima em outro processo industrial. A reciclagem via regeneração envolve o processo de frações utilizáveis e valiosas contidas no óleo lubrificante usado e a remoção dos contaminantes presentes, de forma a permitir que seja reutilizado como matéria-prima. Para fins desta Resolução, não se entende a combustão ou incineração como reciclagem;

VI - Óleo lubrificante reciclável: Material passível de uso, ou regeneração;

VII - Rerrefino: Processo industrial de remoção de contaminantes, produtos de degradação e aditivos dos óleos lubrificantes usados ou contaminados, conferindo às mesmas características de óleos básicos, conforme especificação do DNC;

VIII - Combustão: Queima com recuperação do calor produzido;

IX - Incineração: Queima sob condições controladas, que visa primariamente destruir um produto tóxico ou indesejável, de forma a não causar danos ao meio ambiente;

X - Produtor de óleo lubrificante: Formulador, ou envasilhador, ou importador de óleo lubrificante;

XI - Gerador de óleo lubrificante usado ou contaminado: pessoa física ou jurídica que, em decorrência de sua atividade, ou face ao uso de óleos lubrificantes gere qualquer quantidade de óleo lubrificante usado ou contaminado;

XII - Receptor de óleo lubrificante usado ou contaminado: pessoa jurídica que comercialize lubrificante no varejo;

XIII - Coletor de óleo usado ou contaminado pessoa jurídica, devidamente credenciada pelo Departamento Nacional, que se dedica à coleta de óleos lubrificantes usados ou contaminados nos geradores ou receptores;

XIV - Rerrefinador de óleo lubrificante usado ou contaminado: pessoa jurídica devidamente credenciada para atividade de rerrefino pelo Departamento Nacional de Combustíveis (DNC) e licenciada pelo órgão estadual de meio ambiente.

Art.2o - Todo o óleo lubrificante usado ou contaminado será, obrigatoriamente, recolhido e terá uma destinação adequada, de forma a não afetar negativamente o meio ambiente.

Art. 3o - Ficam proibidos:

I - Quaisquer descartes de óleos usados em solos, águas superficiais, subterrâneas, no mar territorial e em sistemas de esgoto ou evacuação de águas residuais;

II - Qualquer forma de eliminação de óleos usados que provoque contaminação atmosférica superior ao nível estabelecido na legislação sobre proteção do ar atmosférico (PRONAR)

Art. 4o - Ficam proibidas a industrialização e comercialização de novos óleos lubrificantes não recicláveis, nacional ou importado.

Parágrafo 1o - Casos especiais serão submetidos à aprovação do IBAMA, com base em laudos de laboratórios devidamente credenciados.

Parágrafo 2o - No caso dos óleos não recicláveis, atualmente comercializados no mercado nacional, o IBAMA, no prazo de 90 (noventa) dias a contar da publicação desta Resolução, efetuará estudos e proposição para a sua substituição.

Art. 5o - Fica proibida a disposição dos resíduos derivados no tratamento do óleo lubrificante usado ou contaminado no meio ambiente sem tratamento prévio, que assegure:

I - A eliminação das características tóxicas e poluentes do resíduo;

II - A preservação dos recursos naturais; e

III - O atendimento aos padrões de qualidade ambiental.

Art. 6o - A implantação de novas indústrias destinadas à regeneração de óleos lubrificantes usados, assim como a ampliação das existentes, deverá ser baseada em tecnologias que minimizem a geração de resíduos a serem descartados no ar, água, solo ou sistemas de esgoto.

Parágrafo único: As indústrias existentes terão o prazo de 120 (cento e vinte) dias para apresentar ao Órgão Estadual de Meio Ambiente um plano de adaptação do seu processo industrial, que assegure a redução e tratamento dos resíduos gerados.

Art. 7o - Todo o óleo lubrificante usado deverá ser destinado à reciclagem.

Parágrafo 1o - A reciclagem do óleo lubrificante usado ou contaminado regenerável deverá ser efetuada através de rerrefino.

Parágrafo 2o - Qualquer outra utilização do óleo regenerável dependerá de aprovação do órgão ambiental competente.

Parágrafo 3o - Nos casos onde não seja possível a reciclagem, o órgão ambiental competente poderá autorizar a sua combustão, para aproveitamento energético ou incineração, desde que observadas as seguintes condições:

I - o sistema de combustão - incineração esteja devidamente licenciado ou autorizado pelo órgão ambiental;

II - sejam atendidos os padrões de emissões estabelecidos na legislação ambiental vigente. Na falta de algum padrão, deverá ser adotada a NB 1265, "Incineração de resíduos sólidos perigosos - Padrões de desempenho".

III - a concentração de PCB's no óleo deverá atender aos limites estabelecidos no NBR 8.371 - "Ascaréis para transformador e capacitores - Procedimento".

Art. 8o - Das obrigações dos produtores:

I - divulgar, no prazo máximo de 12 meses, a partir da data da publicação desta resolução, em todas as embalagens de óleos lubrificantes produzidos ou importados, bem como em uniformes técnicos a destinação imposta pela lei e a forma de retorno dos óleos lubrificantes usados contaminados, recicláveis ou não;

II - ser responsável pela destinação final dos óleos usados não regeneráveis, originários de pessoas físicas, através de sistemas de tratamento aprovado pelo órgão ambiental competente;

III - submeter-se ao IBAMA para prévia aprovação o sistema de tratamento e destinação final dos óleos lubrificantes usados após o uso recomendado quando da introdução no mercado de novos produtos nacionais importados.

Art. 9o - Obrigações de geradores de óleos usados:

I - armazenar os óleos usados de forma segura, em lugar acessível à coleta, em recipientes adequados e resistentes a vazamento;

II - adotar as medidas necessárias para evitar que o óleo lubrificante usado venha ser contaminado por produtos químicos combustíveis, solventes e outra substância, salva as decorrentes da sua normal utilização;

III - destinar o óleo usado ou contaminado regenerável para a recepção, coleta, rerrefino ou a outro meio de reciclagem, devidamente autorizado pelo órgão ambiental competente;

IV - fornecer informações aos coletores autorizados sobre os possíveis contaminadores adquiridos pelo óleo usado industrial durante o seu uso normal;

V - alienar os óleos lubrificantes usados ou contaminados proveniente de atividades industriais exclusivamente aos coletores autorizados;

VI - manter os registros de compra de óleo lubrificante e alienação de óleo lubrificante usado ou contaminado disponíveis para fins de fiscalização quando se tratar de pessoa jurídica com consumo de óleo for igual ou superior a 700 litros por ano;

VII - responsabilizar - se pela destinação final de óleos lubrificantes usados contaminados ou regeneráveis através de sistemas aprovados pelo órgão ambiental competente;

VIII - destinar o óleo usado não regenerável de acordo com a orientação do produtor, no caso de pessoa física.

Art. 10o - Obrigações dos receptores de óleos usados

I - alienar o óleo lubrificante contaminado regenerável de acordo com a orientação do produtor ou rerrefinador autorizado;

II - divulgar, em local visível ao consumidor à destinação disciplinada nesta Resolução, indicando a obrigatoriedade do retorno dos óleos lubrificantes usados e locais de lubrificantes usados;

III - colocar, em lugar visível ao consumidor à destinação disciplinada nesta Resolução, indicando a obrigatoriedade do retorno dos óleos lubrificantes usados e locais de recebimento;

IV - reter e armazenar os óleos usados de forma segura acessível à coleta, em recipientes adequados e resistentes a vazamentos, no caso de instalações próprias.

Art. 11o - No caso dos postos de abastecimentos e embarcações não se aplica à exigência de instalações de troca de óleo lubrificante, devendo o gerenciamento do óleo lubrificante usado a legislação específica.

Art. 12o - Obrigações dos coletores de óleos usados:

I - recolher todo o óleo lubrificante usado ou contaminado regenerável, emitindo, a cada aquisição, para o gerador ou receptor, a competente Nota Fiscal, extraída nos moldes previstos pela Instituição Normativa nº 109/84 da Sociedade da Receita Federal;

II - tomar medidas necessárias para evitar que o óleo lubrificante usado venha a ser contaminado por produtos químicos, combustíveis, solventes e outras substâncias;

III - alienar o óleo lubrificante usado ou contaminado regenerável coletado, exclusivamente ao meio de reciclagem autorizado através de Nota Fiscal de sua emissão;

IV - manter atualizados os registros de aquisição e alienações bem como cópias dos documentos legais a elas relativos, disponíveis para fins de fiscalização por 2 anos;

V - responsabilizar-se pela destinação final de óleos lubrificantes usados ou contaminados não regeneráveis, quando coletados através de sistemas aprovados pelo órgão ambiental competente;

VI - garantir que as atividades de manuseio, transporte e transbordo do óleo usado colocado sejam efetuadas em condições adequadas de segurança e por pessoal devidamente treinado, atendendo a legislação pertinente.

Art.13o - Obrigações dos rerefinadores de óleos usados:

I - receber todo o óleo lubrificante usado ou contaminado regenerável, exclusivamente de coletor autorizado;

II - manter atualizados os registros de aquisições de alienações, bem como cópias dos documentos legais a eles relativos, disponíveis para fins de fiscalização por 2 anos;

III - responsabilizar-se pela destinação final de óleos lubrificantes usados ou contaminados não regeneráveis, através de sistemas aprovados pelo órgão ambiental competente;

IV - os óleos lubrificantes rerrefinados não devem conter compostos policlorados (PCB's) em teores superior a 50 ppm;

Parágrafo único - Os óleos básicos procedentes do rerrefino não devem conter resíduos tóxicos ou perigosos, de acordo com a CB 155 e não conter policlorados (PCB' s/ PCB's) em concentração superior a 50 ppm (limite vigente para óleos aprovados pelo órgão ambiental competente).

Art. 14o - Armazenagem de óleos lubrificantes usados ou contaminados: as unidades de armazenamento do óleo lubrificante usado devem ser construídas e mantidas de forma a evitar infiltrações, vazamentos e ataque pelo seu conteúdo e riscos associados, e quanto às condições de segurança no seu manuseio, carregamento e descarregamento, de acordo com normas vigentes.

Art. 15o - Embalagens e transporte de óleos lubrificantes usados ou contaminados: as embalagens destinadas ao armazenamento e transporte de óleo lubrificante usado devem ser construídas de forma a atender aos padrões estipulados pelas normas vigentes.

Art. 16o - O CONAMA recomendará ao Ministério da Fazenda a vista dos problemas ambientais descritos nos considerandos desta Resolução que sejam realizados estudos no sentido de considerar não tributável a receita obtida com a alienação, nos moldes deste instrumento, do óleo lubrificante usado ou contaminado ou regenerável.

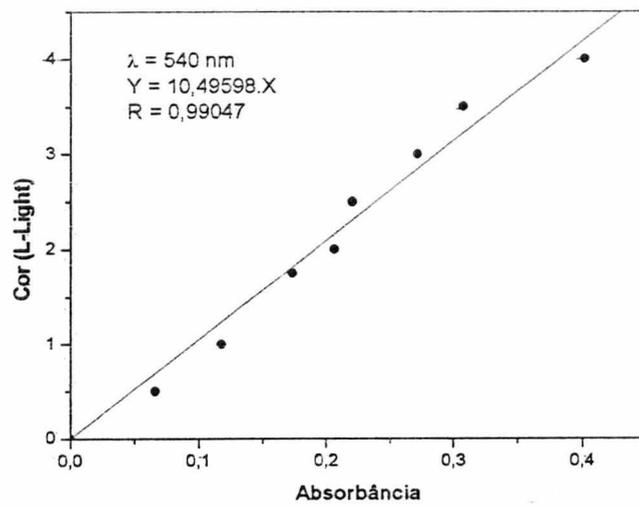
Art. 17o - O não cumprimento ao disposto nesta Resolução acarretará aos infratores as sanções previstas na Lei 6.938, de 31 de Agosto de 1981, e na sua regulamentação pelo Decreto 99.274, de 6 de Junho de 1990.

Art. 18o - Os óleos lubrificantes usados ou contaminados reconhecidos como biodegradáveis, pelos processos convencionais de tratamento biológico, não são abrangidos por esta resolução, quando não misturados aos óleos lubrificantes usados regeneráveis.

Parágrafo único - Caso o óleo usado biodegradável seja misturado ao óleo usado regenerável, a mistura será considerada como óleo usado não regenerável.

Anexo 2

Curva Padrão de Cor do Óleo Rerrefinado Baseado na Norma ASTM D-1500



Anexo 3

Tabela de Preço

Produto	Valor (Reais)
Terra fuller (Empresa Santa Fé)	150/ton
H ₂ SO ₄	141/ton
Ca(OH) ₂	3,44/saco de 20 kg
n-hexano (Petrobrás)	920 m ³

- Preço do óleo básico Neutro médio vendido no estado de São Paulo – R\$ 0,88.