



Trabalho Final de Mestrado em Engenharia Ambiental  
Modalidade: Dissertação

**RERREFINO DE ÓLEOS LUBRIFICANTES DE MOTORES DE  
COMBUSTÃO INTERNA PELO PROCESSO DE ULTRAFILTRAÇÃO E  
ADSORÇÃO**

Autor: Jairo Guimarães

Orientador: Olavo Barbosa Filho

Co-orientador: Gandhi Giordano

Centro de Tecnologia e Ciências  
Faculdade de Engenharia  
Departamento de Engenharia Sanitária e do Meio Ambiente  
JANEIRO - 2006

RERREFINO DE ÓLEOS LUBRIFICANTES DE MOTORES DE COMBUSTÃO  
INTERNA PELO PROCESSO DE ULTRAFILTRAÇÃO E ADSORÇÃO

Jairo Guimarães

Trabalho Final submetido ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental da Universidade do Estado do Rio de Janeiro – UERJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental.

Aprovada por:

---

Prof. Olavo Barbosa Filho, D.Sc. - Presidente  
PEAMB/UERJ

---

Prof. Gandhi Giordano, D.Sc.  
PEAMB/UERJ

---

Prof. Odir Clécio da Cruz Roque, Doutor,  
ENSP/FIOCRUZ/UERJ

---

Roberto de Barros Emery Trindade. Doutor, University of  
London

Universidade do Estado do Rio de Janeiro  
Janeiro de 2006

GUIMARÃES, JAIRO

    Rerrefino de Óleos Lubrificantes de Motores de Combustão Interna Utilizando o Processo de Ultrafiltração e Adsorção [Rio de Janeiro] 2006.

    xiii, 83 p. 29,7 (FEN/UERJ), M.Sc., Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental – Área de Concentração: Controle da Poluição Urbana e Industrial, 2006.

    Dissertação – Universidade do Estado do Rio de Janeiro – UERJ

    1. Rerrefino de Óleos Lubrificantes de Motores de Combustão Interna Utilizando o Processo de Ultrafiltração e Adsorção;

    I. FEN/UERJ II. Título (série)

Resumo da Dissertação apresentada à FEN/UERJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciência (M. Sc.).

## **Rerrefino de Óleos Lubrificantes de Motores de Combustão Interna utilizando o Processo de Ultrafiltração e Adsorção.**

Jairo Guimarães

Janeiro/2006

Orientador: Olavo Barbosa Filho

Co-orientador: Gandhi Giordano

Área de Concentração: Saneamento Ambiental – Controle da Poluição Urbana e Industrial

Nesta Dissertação foram apresentados vários processos de rerrefino de óleos lubrificantes, utilizados nos motores de combustão interna. O óleo lubrificante representa 2% dos derivados de petróleo, e é um dos poucos que não é consumido durante a sua vida útil. O uso nos motores de combustão interna representa 70% do consumo desses óleos no Brasil. Durante a sua utilização, há degradação e o acúmulo de contaminantes, tornando-se necessário sua troca. O óleo usado, é uma matéria prima importante para o rerrefino, porém, agressivo ao meio ambiente (quando descartado na natureza).

Neste trabalho optou-se pelo processo de ultrafiltração e adsorção para o rerrefino do óleo. Uma das vantagens desse processo é a geração de resíduos de fácil tratamento e destinação final e como desvantagens o alto preço e a baixa durabilidade das membranas e a formação de *fouling*, durante o processo de purificação.

Palavras-chave; Rerrefino de óleos lubrificantes; recuperação de óleo usado; óleos lubrificantes; rerrefino; membranas de ultrafiltração; reciclagem.

Abstract of Dissertation presented to FEN/UERJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Environmental Engineering

**Re-refining of lubricant oils of internal combustion engines using ultrafiltration/adsorption process.**

Jairo Guimarães

January/2006

Supervisors: Olavo Barbosa Filho and Gandhi Giordano

Area: Environmental Sanitation – Urban and Industrial Pollution Control

This dissertation presents some re-refining processes of lubricant oils, used in internal combustion engines. Lubricant oils represent 2% of the petroleum derivatives and are not consumed during their life time. The application in internal combustion engines sums up 70% of those oils in Brazil. During the using occurs the oil degradation and accumulation of contaminants, being necessary its substitution. The post consumer oil is an important raw material for re-refining; however, it is extremely aggressive to the environment. In this work the ultrafiltration/adsorption process was chosen for the oil re-refining. One of the advantages of the chosen process is the production of waste of easy treatment and as disadvantages the membranes high price and low durability and the fouling formation during the purification process.

Keywords: Mineral-based used crankcase oil; used motor oil; waste crankcase oil.

DEUS A ENERGIA UNIVERSAL DE ONDE TUDO PRINCIPIA

MEUS PAIS A RAZÃO DA MINHA VIDA – SAUDADES

MINHA ESPOSA MARIA ANTÔNIA – AMOR

MEUS FILHOS- ADORAÇÃO . FRUTOS DO AMOR

MEUS NETOS ADORADOS – CONTINUAÇÃO DA MINHA EXISTÊNCIA

## AGRADECIMENTOS

- Aos orientadores Olavo Barbosa Filho e Gandhi Giordano;
- Aos Diretores do Instituto de Química da UERJ;
- A todos os professores do Departamento de Processos Químicos do Instituto de Química da UERJ. Sempre com palavras de carinho, incentivo e apoio;
- A professora Maria Eugênia Ribeiro de Sena Piacsek Borges do Instituto de Química da UERJ por todo seu apoio e disponibilização do Laboratório de Processos com Membranas e Tecnologias Ambientais, sem o qual a minha Dissertação não seria possível;
- Ao professor Fernando Altino Medeiros Rodrigues do Instituto de Química da UERJ, um grande amigo que sempre me incentivou;
- Aos professores Marcos Antonio da Silva Costa e Luiz Claudio de Santa Maria do Instituto de Química da UERJ pela grande colaboração e contribuição. Disponibilizaram os seus laboratórios e sempre proferiram palavras de otimismo. Guardo grande gratidão;
- A professora Mônica Regina Marques Palermo de Aguiar do Instituto de Química da UERJ pelos empréstimos de vários livros e informações técnicas;
- Ao Químico Industrial Victor Manuel Saraiva Ferreira. Disponibilizou o laboratório onde foi realizado uma série de ensaios. O seu apoio foi inestimável;
- Aos Engenheiros Químicos Márcia Cristina Castelo Araújo, Harrison Lourenço Corrêa e Ricardo José Faustino de Souza. Suas participações na área de computação foram fundamentais;

A Técnica Química Maria de los Dolores Josefa Fernandez Ferreira do Instituto de Química da UERJ pela sua colaboração no laboratório;

Aos alunos de iniciação científica do Instituto de Química da UERJ em especial a Ricardo Neves Motta. Participou na montagem do equipamento de ultrafiltração. Foi muito útil.

# SUMÁRIO

<b>RESUMO</b>		iv
<b>ABSTRACT</b>		v
<b>LISTA DE FIGURAS</b>		xi
<b>LISTA DE TABELAS</b>		xiii
<b>CAPÍTULO 1</b>		14
<b>Introdução</b>		14
1.1	O rerrefino de óleos automotivos e seus aspectos econômicos	14
1.1.1	<i>Aspectos econômicos</i>	15
1.2	Contribuição de rerrefino para mitigação dos aspectos ambientais de óleos usados	15
1.3	Objetivos da dissertação	16
<b>CAPÍTULO 2</b>		18
<b>Caracterização dos óleos</b>		18
2.1	Propriedades físico-químicas dos lubrificantes	18
2.1.1	<i>Viscosidade</i>	18
2.1.2	<i>Índice de viscosidade</i>	20
2.1.3	<i>Ponto de fulgor</i>	21
2.1.4	<i>Ponto de fluidez</i>	22
2.1.5	<i>Índice de acidez total</i>	22
2.1.6	<i>Número de alcalinidade total</i>	22
2.1.7	<i>Cinzas</i>	22
2.1.8	<i>Resíduo de carbono</i>	22
2.1.9	<i>Corrosividade ao cobre</i>	22
2.1.10	<i>Estabilidade a oxidação</i>	22
2.1.11	<i>Emulsão</i>	22
2.1.12	<i>Perda por evaporação (Noack)</i>	22
2.1.13	<i>Cor</i>	22
2.2	Componentes e composição dos óleos lubrificantes	23
2.2.1	<i>Constituição básica dos óleos lubrificantes nos motores de combustão interna</i>	23
2.2.2	<i>Tipos de óleos básicos</i>	23
2.2.3	<i>Aditivos usados nos óleos lubrificantes</i>	25
2.3	Classificação dos óleos lubrificantes	29
2.3.1	<i>Classificação dos óleos quanto à viscosidade</i>	30
2.3.2	<i>Desempenho dos óleos – Classificação API</i>	31

2.3.3	<i>Qualidades essenciais aos óleos lubrificantes</i>	32
2.4	Especificação dos principais óleos básicos	33
<b>CAPÍTULO 3</b>		35
<b>Processos de rerrefino dos óleos lubrificantes automotivos</b>		35
3.1	Características gerais e objetivos dos processos de rerrefino	35
3.2	Processo ácido sulfúrico - argila	38
3.3	Processo evaporador de filme	39
3.4	Processo de destilação - hidrogenação	41
3.5	Processo de ultrafiltração por membranas e adsorção	42
<b>CAPÍTULO 4</b>		45
<b>Aplicação das operações de separação com membranas</b>		45
4.1	Tipos de membranas	47
4.2	Operações de separação com membranas	48
4.3	Aplicação ao rerrefino de lubrificantes automotivos	52
4.4	Equipamentos de ultrafiltração usados no rerrefino	54
<b>CAPÍTULO 5</b>		56
<b>Argilas ativadas utilizadas após ultrafiltração</b>		56
5.1	Processo de fabricação das argilas ativadas	57
5.2	Propriedades das argilas	60
5.3	Aplicação das argilas	61
<b>CAPÍTULO 6</b>		62
<b>Metodologia experimental</b>		62
6.1	Amostragem e caracterização das amostras de óleo usado	62
6.2	Procedimento experimental	63
6.2.1	<i>Centrifugação</i>	65
6.2.2	<i>Ultrafiltração</i>	65
6.2.2.a	<i>Equipamento</i>	66
6.2.2.b	<i>Membrana</i>	67
6.2.3	<i>Destilação do solvente</i>	68
6.2.4	<i>Remoção das frações ácidas por troca iônica</i>	68
6.2.5	<i>Percolação em leito de argila ativada</i>	70
6.3	Reagentes utilizados	71

<b>CAPÍTULO 7</b>	72
<b>Resultados e discussão</b>	72
7.1 Testes de ultrafiltração	73
<b>CAPÍTULO 8</b>	80
<b>Conclusões de sugestões</b>	81
<b>Referências bibliográficas</b>	82

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1	Gráfico de viscosidade <i>versus</i> temperatura	19
Figura 2.2	Gráfico de índice de viscosidade	21
Figura 2.3	Fluxograma de destilação a vácuo	25
Figura 2.4	Estruturas químicas de fenóxidos e sulfonatos	26
Figura 2.5	Esquema da estrutura química do polialquileno amina do ácido poli- isobutenil succínico	27
Figura 2.6	Estrutura química do dialquil ditiofosfato de zinco	27
Figura 2.7	Estruturas químicas de inibidores de ferrugem: sulfonatos de metal, ésteres de fenol e ácido alquenilsuccínico	28
Figura 2.8	Estrutura química de naftalenos alquilados	28
Figura 2.9	Estrutura de polimetacrilatos e poli(metil siloxano)	29
Figura 2.10	Distribuição de tarefas de cada unidade (SAE-API-ASTM)	30
Figura 3.1	Fluxograma do processo ácido sulfúrico-argila	39
Figura 3.2	Fluxograma do processo do evaporador de filme	40
Figura 3.3	Fluxograma do processo destilação-hidrogenação	42
Figura 3.4	Fluxograma do processo de ultrafiltração por membrana	43
Figura 4.1	Esquema da morfologia da seção transversal de diferentes membranas	46
Figura 4.2	Variação do fluxo permeado com o tempo de operação ocasionada por polarização de concentração e <i>fouling</i>	52
Figura 4.3	Balanço de material de uma unidade piloto	53
Figura 4.4	Módulo com membranas na forma de fibras-ocas	55
Figura 5.1	Estrutura tetraédrica e octaédrica de argilominerais	56
Figura 5.2	Diagrama da produção da terra fuller	58
Figura 5.3	Diagrama de ativação ácida da montimorilonita	58
Figura 5.4	Diagrama da ativação térmica do bauxito	59
Figura 6.1	Procedimento experimental aplicado às amostras de óleos lubrificantes a serem rerrefinados	64
Figura 6.2	Diagrama esquemático do sistema de ultrafiltração utilizado no presente trabalho	66
Figura 6.3	Detalhe de célula de ultrafiltração	67
Figura 6.4	Módulo de ultrafiltração	67

Figura 6.5	Evaporador rotativo	68
Figura 6.6	Esquema do sistema de neutralização e/ou clarificação	69
Figura 6.7	Sistema de neutralização	69
Figura 6.8	Sistema de percolação	70
Figura 7.1	Fluxo de permeação da amostra A <sub>2</sub> (Tasa Lubrificantes)	75
Figura 7.2	Fluxo de permeação da amostra B <sub>2</sub> (Lwart Lubrificantes)	75
Figura 7.3	Fluxo de permeação da amostra C <sub>2</sub> (Lwart Lubrificantes)	76
Figura 7.4	Fluxo de permeação da amostra D <sub>2</sub> (Lwart Lubrificantes)	76
Figura 7.5	Aspecto do fouling na membrana após 20 min de permeação	77
Figura 7.6	Amostras com o óleo bruto e com o óleo rerrefinado pelo processo de ultrafiltração e adsorção	78

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1	Relação entre propriedades e estruturas	24
Tabela 2.2	Classificação de viscosidade SAE para óleo de motor (J300)	31
Tabela 2.3	Especificação dos principais óleos básicos	34
Tabela 3.1	Limites de desgaste	37
Tabela 3.2	Valores limites para troca de óleo	37
Tabela 3.3	Especificação dos óleos rerrefinados (Resolução ANP 130)	44
Tabela 4.1	Principais membranas	47
Tabela 4.2	Processos de separação por membranas comerciais	49
Tabela 6.1	Parâmetros de caracterização/análise em função da etapa do processo de rerrefino, tal e qual descrito na Figura 6.1	63
Tabela 7.1	Caracterização física das amostras de óleos tal e qual coletadas	72
Tabela 7.2	Caracterização física e química das amostras de óleos após a destilação <i>flash</i>	73
Tabela 7.3	Caracterização física e química das amostras de óleos após a ultrafiltração	74
Tabela 7.4	Resultados do índice de acidez total	78
Tabela 7.5	Caracterização física e química das amostras de óleos após a percolação	79

RERREFINO DE ÓLEOS LUBRIFICANTES DE MOTORES DE COMBUSTÃO  
INTERNA PELO PROCESSO DE ULTRAFILTRAÇÃO E ADSORÇÃO

Jairo Guimarães

Trabalho Final submetido ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental da Universidade do Estado do Rio de Janeiro – UERJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental.

Aprovada por:

---

Prof. Olavo Barbosa Filho, D.Sc. - Presidente  
PEAMB/UERJ

---

Prof. Gandhi Giordano, D.Sc.  
PEAMB/UERJ

---

Prof. Odir Clécio da Cruz Roque, Doutor,  
ENSP/FIOCRUZ/UERJ

---

Roberto de Barros Emery Trindade. Doutor, University of  
London

Universidade do Estado do Rio de Janeiro  
Janeiro de 2006

GUIMARÃES, JAIRO

    Rerrefino de Óleos Lubrificantes de Motores de Combustão Interna Utilizando o Processo de Ultrafiltração e Adsorção [Rio de Janeiro] 2006.

    xiii, 83 p. 29,7 (FEN/UERJ), M.Sc., Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental – Área de Concentração: Controle da Poluição Urbana e Industrial, 2006.

    Dissertação – Universidade do Estado do Rio de Janeiro – UERJ

    1. Rerrefino de Óleos Lubrificantes de Motores de Combustão Interna Utilizando o Processo de Ultrafiltração e Adsorção;

    I. FEN/UERJ II. Título (série)

Resumo da Dissertação apresentada à FEN/UERJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciência (M. Sc.).

## **Rerrefino de Óleos Lubrificantes de Motores de Combustão Interna utilizando o Processo de Ultrafiltração e Adsorção.**

Jairo Guimarães

Janeiro/2006

Orientador: Olavo Barbosa Filho

Co-orientador: Gandhi Giordano

Área de Concentração: Saneamento Ambiental – Controle da Poluição Urbana e Industrial

Nesta Dissertação foram apresentados vários processos de rerrefino de óleos lubrificantes, utilizados nos motores de combustão interna. O óleo lubrificante representa 2% dos derivados de petróleo, e é um dos poucos que não é consumido durante a sua vida útil. O uso nos motores de combustão interna representa 70% do consumo desses óleos no Brasil. Durante a sua utilização, há degradação e o acúmulo de contaminantes, tornando-se necessário sua troca. O óleo usado, é uma matéria prima importante para o rerrefino, porém, agressivo ao meio ambiente (quando descartado na natureza).

Neste trabalho optou-se pelo processo de ultrafiltração e adsorção para o rerrefino do óleo. Uma das vantagens desse processo é a geração de resíduos de fácil tratamento e destinação final e como desvantagens o alto preço e a baixa durabilidade das membranas e a formação de *fouling*, durante o processo de purificação.

Palavras-chave; Rerrefino de óleos lubrificantes; recuperação de óleo usado; óleos lubrificantes; rerrefino; membranas de ultrafiltração; reciclagem.

Abstract of Dissertation presented to FEN/UERJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Environmental Engineering

**Re-refining of lubricant oils of internal combustion engines using ultrafiltration/adsorption process.**

Jairo Guimarães

January/2006

Supervisors: Olavo Barbosa Filho and Gandhi Giordano

Area: Environmental Sanitation – Urban and Industrial Pollution Control

This dissertation presents some re-refining processes of lubricant oils, used in internal combustion engines. Lubricant oils represent 2% of the petroleum derivatives and are not consumed during their life time. The application in internal combustion engines sums up 70% of those oils in Brazil. During the using occurs the oil degradation and accumulation of contaminants, being necessary its substitution. The post consumer oil is an important raw material for re-refining; however, it is extremely aggressive to the environment. In this work the ultrafiltration/adsorption process was chosen for the oil re-refining. One of the advantages of the chosen process is the production of waste of easy treatment and as disadvantages the membranes high price and low durability and the fouling formation during the purification process.

Keywords: Mineral-based used crankcase oil; used motor oil; waste crankcase oil.

DEUS A ENERGIA UNIVERSAL DE ONDE TUDO PRINCIPIA

MEUS PAIS A RAZÃO DA MINHA VIDA – SAUDADES

MINHA ESPOSA MARIA ANTÔNIA – AMOR

MEUS FILHOS- ADORAÇÃO . FRUTOS DO AMOR

MEUS NETOS ADORADOS – CONTINUAÇÃO DA MINHA EXISTÊNCIA

## AGRADECIMENTOS

- Aos orientadores Olavo Barbosa Filho e Gandhi Giordano;
  
- Aos Diretores do Instituto de Química da UERJ;
  
- A todos os professores do Departamento de Processos Químicos do Instituto de Química da UERJ. Sempre com palavras de carinho, incentivo e apoio;
  
- A professora Maria Eugênia Ribeiro de Sena Piacsek Borges do Instituto de Química da UERJ por todo seu apoio e disponibilização do Laboratório de Processos com Membranas e Tecnologias Ambientais, sem o qual a minha Dissertação não seria possível;
  
- Ao professor Fernando Altino Medeiros Rodrigues do Instituto de Química da UERJ, um grande amigo que sempre me incentivou;
  
- Aos professores Marcos Antonio da Silva Costa e Luiz Claudio de Santa Maria do Instituto de Química da UERJ pela grande colaboração e contribuição. Disponibilizaram os seus laboratórios e sempre proferiram palavras de otimismo. Guardo grande gratidão;
  
- A professora Mônica Regina Marques Palermo de Aguiar do Instituto de Química da UERJ pelos empréstimos de vários livros e informações técnicas;
  
- Ao Químico Industrial Victor Manuel Saraiva Ferreira. Disponibilizou o laboratório onde foi realizado uma série de ensaios. O seu apoio foi inestimável;
  
- Aos Engenheiros Químicos Márcia Cristina Castelo Araújo, Harrison Lourenço Corrêa e Ricardo José Faustino de Souza. Suas participações na área de computação foram fundamentais;

A Técnica Química Maria de los Dolores Josefa Fernandez Ferreira do Instituto de Química da UERJ pela sua colaboração no laboratório;

Aos alunos de iniciação científica do Instituto de Química da UERJ em especial a Ricardo Neves Motta. Participou na montagem do equipamento de ultrafiltração. Foi muito útil.

# SUMÁRIO

<b>RESUMO</b>		iv
<b>ABSTRACT</b>		v
<b>LISTA DE FIGURAS</b>		xi
<b>LISTA DE TABELAS</b>		xiii
<b>CAPÍTULO 1</b>		14
<b>Introdução</b>		14
1.1	O rerrefino de óleos automotivos e seus aspectos econômicos	14
1.1.1	<i>Aspectos econômicos</i>	15
1.2	Contribuição de rerrefino para mitigação dos aspectos ambientais de óleos usados	15
1.3	Objetivos da dissertação	16
<b>CAPÍTULO 2</b>		18
<b>Caracterização dos óleos</b>		18
2.1	Propriedades físico-químicas dos lubrificantes	18
2.1.1	<i>Viscosidade</i>	18
2.1.2	<i>Índice de viscosidade</i>	20
2.1.3	<i>Ponto de fulgor</i>	21
2.1.4	<i>Ponto de fluidez</i>	22
2.1.5	<i>Índice de acidez total</i>	22
2.1.6	<i>Número de alcalinidade total</i>	22
2.1.7	<i>Cinzas</i>	22
2.1.8	<i>Resíduo de carbono</i>	22
2.1.9	<i>Corrosividade ao cobre</i>	22
2.1.10	<i>Estabilidade a oxidação</i>	22
2.1.11	<i>Emulsão</i>	22
2.1.12	<i>Perda por evaporação (Noack)</i>	22
2.1.13	<i>Cor</i>	22
2.2	Componentes e composição dos óleos lubrificantes	23
2.2.1	<i>Constituição básica dos óleos lubrificantes nos motores de combustão interna</i>	23
2.2.2	<i>Tipos de óleos básicos</i>	23
2.2.3	<i>Aditivos usados nos óleos lubrificantes</i>	25
2.3	Classificação dos óleos lubrificantes	29
2.3.1	<i>Classificação dos óleos quanto à viscosidade</i>	30
2.3.2	<i>Desempenho dos óleos – Classificação API</i>	31

2.3.3	<i>Qualidades essenciais aos óleos lubrificantes</i>	32
2.4	Especificação dos principais óleos básicos	33
<b>CAPÍTULO 3</b>		35
<b>Processos de rerrefino dos óleos lubrificantes automotivos</b>		35
3.1	Características gerais e objetivos dos processos de rerrefino	35
3.2	Processo ácido sulfúrico - argila	38
3.3	Processo evaporador de filme	39
3.4	Processo de destilação - hidrogenação	41
3.5	Processo de ultrafiltração por membranas e adsorção	42
<b>CAPÍTULO 4</b>		45
<b>Aplicação das operações de separação com membranas</b>		45
4.1	Tipos de membranas	47
4.2	Operações de separação com membranas	48
4.3	Aplicação ao rerrefino de lubrificantes automotivos	52
4.4	Equipamentos de ultrafiltração usados no rerrefino	54
<b>CAPÍTULO 5</b>		56
<b>Argilas ativadas utilizadas após ultrafiltração</b>		56
5.1	Processo de fabricação das argilas ativadas	57
5.2	Propriedades das argilas	60
5.3	Aplicação das argilas	61
<b>CAPÍTULO 6</b>		62
<b>Metodologia experimental</b>		62
6.1	Amostragem e caracterização das amostras de óleo usado	62
6.2	Procedimento experimental	63
6.2.1	<i>Centrifugação</i>	65
6.2.2	<i>Ultrafiltração</i>	65
6.2.2.a	<i>Equipamento</i>	66
6.2.2.b	<i>Membrana</i>	67
6.2.3	<i>Destilação do solvente</i>	68
6.2.4	<i>Remoção das frações ácidas por troca iônica</i>	68
6.2.5	<i>Percolação em leito de argila ativada</i>	70
6.3	Reagentes utilizados	71

<b>CAPÍTULO 7</b>	72
<b>Resultados e discussão</b>	72
7.1 Testes de ultrafiltração	73
<b>CAPÍTULO 8</b>	80
<b>Conclusões de sugestões</b>	81
<b>Referências bibliográficas</b>	82

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1	Gráfico de viscosidade <i>versus</i> temperatura	19
Figura 2.2	Gráfico de índice de viscosidade	21
Figura 2.3	Fluxograma de destilação a vácuo	25
Figura 2.4	Estruturas químicas de fenóxidos e sulfonatos	26
Figura 2.5	Esquema da estrutura química do polialquileno amina do ácido poli- isobutenil succínico	27
Figura 2.6	Estrutura química do dialquil ditiofosfato de zinco	27
Figura 2.7	Estruturas químicas de inibidores de ferrugem: sulfonatos de metal, ésteres de fenol e ácido alquenilsuccínico	28
Figura 2.8	Estrutura química de naftalenos alquilados	28
Figura 2.9	Estrutura de polimetacrilatos e poli(metil siloxano)	29
Figura 2.10	Distribuição de tarefas de cada unidade (SAE-API-ASTM)	30
Figura 3.1	Fluxograma do processo ácido sulfúrico-argila	39
Figura 3.2	Fluxograma do processo do evaporador de filme	40
Figura 3.3	Fluxograma do processo destilação-hidrogenação	42
Figura 3.4	Fluxograma do processo de ultrafiltração por membrana	43
Figura 4.1	Esquema da morfologia da seção transversal de diferentes membranas	46
Figura 4.2	Variação do fluxo permeado com o tempo de operação ocasionada por polarização de concentração e <i>fouling</i>	52
Figura 4.3	Balanço de material de uma unidade piloto	53
Figura 4.4	Módulo com membranas na forma de fibras-ocas	55
Figura 5.1	Estrutura tetraédrica e octaédrica de argilominerais	56
Figura 5.2	Diagrama da produção da terra fuller	58
Figura 5.3	Diagrama de ativação ácida da montimorilonita	58
Figura 5.4	Diagrama da ativação térmica do bauxito	59
Figura 6.1	Procedimento experimental aplicado às amostras de óleos lubrificantes a serem rerrefinados	64
Figura 6.2	Diagrama esquemático do sistema de ultrafiltração utilizado no presente trabalho	66
Figura 6.3	Detalhe de célula de ultrafiltração	67
Figura 6.4	Módulo de ultrafiltração	67

Figura 6.5	Evaporador rotativo	68
Figura 6.6	Esquema do sistema de neutralização e/ou clarificação	69
Figura 6.7	Sistema de neutralização	69
Figura 6.8	Sistema de percolação	70
Figura 7.1	Fluxo de permeação da amostra A <sub>2</sub> (Tasa Lubrificantes)	75
Figura 7.2	Fluxo de permeação da amostra B <sub>2</sub> (Lwart Lubrificantes)	75
Figura 7.3	Fluxo de permeação da amostra C <sub>2</sub> (Lwart Lubrificantes)	76
Figura 7.4	Fluxo de permeação da amostra D <sub>2</sub> (Lwart Lubrificantes)	76
Figura 7.5	Aspecto do fouling na membrana após 20 min de permeação	77
Figura 7.6	Amostras com o óleo bruto e com o óleo rerrefinado pelo processo de ultrafiltração e adsorção	78

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1	Relação entre propriedades e estruturas	24
Tabela 2.2	Classificação de viscosidade SAE para óleo de motor (J300)	31
Tabela 2.3	Especificação dos principais óleos básicos	34
Tabela 3.1	Limites de desgaste	37
Tabela 3.2	Valores limites para troca de óleo	37
Tabela 3.3	Especificação dos óleos rerrefinados (Resolução ANP 130)	44
Tabela 4.1	Principais membranas	47
Tabela 4.2	Processos de separação por membranas comerciais	49
Tabela 6.1	Parâmetros de caracterização/análise em função da etapa do processo de rerrefino, tal e qual descrito na Figura 6.1	63
Tabela 7.1	Caracterização física das amostras de óleos tal e qual coletadas	72
Tabela 7.2	Caracterização física e química das amostras de óleos após a destilação <i>flash</i>	73
Tabela 7.3	Caracterização física e química das amostras de óleos após a ultrafiltração	74
Tabela 7.4	Resultados do índice de acidez total	78
Tabela 7.5	Caracterização física e química das amostras de óleos após a percolação	79

## Capítulo 1

# INTRODUÇÃO

### 1.1 RERREFINO DE ÓLEOS LUBRIFICANTES AUTOMOTIVOS

A produção mundial de petróleo em 2005 foi em torno de 85 milhões de barris por dia. Dois por cento desta produção são transformados em lubrificantes, ou seja, 1,7 milhão de barris por dia, quase a produção diária de petróleo no Brasil, e é um dos poucos que é parcialmente consumido durante o seu uso. Em vista desse grande volume, a recuperação dos lubrificantes usados se justifica por ser uma matéria-prima importante quanto devidamente rerrefinada e agressiva ao meio ambiente quando descartado na natureza, uma vez que possuem várias substâncias tóxicas e não são biodegradáveis (Sindicom,2005).

A primeira legislação a considerar o rerrefino foi a Resolução do Conselho Nacional de Petróleo (CNP) 6/63. Durante o seu período de vigência -1963/77- a sua contribuição foi de suma importância, pois estabeleceu princípios para a indústria de rerrefino “aquela que utiliza, no aproveitamento do óleo lubrificante usado, os processos de regeneração, através de destilação, do tratamento químico e da filtragem”.

Atualmente toda a atividade de rerrefino é regida pela Resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) nº362 de 23 de junho de 2005 e as Portarias da Agência Nacional de Petróleo (ANP) nºs 125/99 a 128/99 e 130/99:

A resolução CONAMA nº362 de 23 de junho de 2005, no seu artigo 1º, estabelece que todo óleo lubrificante usado ou contaminado deva ser recolhido, coletado e ter destinação final, de modo que não afete negativamente o meio ambiente e propicie a máxima recuperação dos constituintes nele contido, na forma prevista nesta Resolução.

A resolução ANP nº125 regulamenta a atividade de recolhimento, coleta e destinação final do óleo lubrificante usado ou contaminado.

A resolução ANP nº128 estabelece a regulamentação da atividade industrial de rerrefino de óleo lubrificante usado ou contaminado a ser exercida por pessoa jurídica sediada no País, organizada de acordo com as leis brasileiras.

A resolução ANP nº130 estabelece o Regulamento Técnico nº 005/99, que especifica os óleos lubrificantes básicos rerrefinados.

### **1.1.1 Aspectos econômicos**

A produção anual de óleos lubrificantes no Brasil é da ordem de 980.000 m<sup>3</sup> (ANP, 2004) da qual 70 % representa o uso em motores de combustão interna. Cerca de 30% são consumidos nos próprios motores durante sua vida útil, rerrefinando aproximadamente 140.000 m<sup>3</sup> por ano. O restante é queimado em fornos ou despejado na natureza provocando grande agressão ambiental. Nos manuais técnicos dos fabricantes de veículos, é considerado normal um consumo de até um litro a cada 1.000 km percorrido. O óleo usado é o único derivado de petróleo capaz de ser reciclado e quando atinge o seu grau de degradação é trocado por óleo novo. Esta troca é realizada em garagens, postos de gasolina, oficinas mecânicas, lojas de troca de óleos, nas indústrias e nas instalações portuárias de reabastecimento de lubrificantes a embarcações. O CONAMA em combinação com a ANP, através de normas, regulamenta toda a atividade de rerrefino, proibindo quaisquer outros usos que não seja a reciclagem. O nível de regeneração atinge aproximadamente 20% do consumo nacional de lubrificantes automotivos, devido principalmente aos seguintes fatores: custo da coleta extremamente elevado, não só pelas distâncias continentais do Brasil como também ocasionado pelo desvio e desperdício do óleo usado, somado ao baixo rendimento do rerrefino que é da ordem de 60%. Os óleos rerrefinados são largamente usados na produção de novos lubrificantes, uma vez que, a sua qualidade é tão boa quanto aos dos óleos básicos de primeiro refino. Além da economia de divisas, aumenta a sua vida útil, evita a poluição ambiental e gera novos empregos (Sindirrefino, 2003).

## **1.2 Contribuição do rerrefino para mitigação dos aspectos ambientais de óleos usados**

Os óleos usados se forem dispostos no solo, queimados ou descartados em corpos hídricos, irão provocar forte agressão ao meio ambiente devido ao alto potencial poluidor. Uma tonelada de óleo despejada nos rios provoca um impacto ambiental equivalente à carga poluidora de uma cidade com 40.000 habitantes. Apenas um litro é capaz de esgotar o oxigênio de um milhão de litros d'água, formando em poucos dias, uma fina camada sobre uma superfície de 1000 m<sup>2</sup>, o que bloqueia a passagem de ar e luz, impedindo a respiração dos seres vivos aquáticos e a fotossíntese (Digílio, 1986). Outro grande risco é quando atingem o solo, este se torna uma espécie de reservatório que irá afetar severamente o subsolo e o lençol freático, formando uma pluma de contaminação, limitando a circulação do ar através das partículas do solo, inibe a ação dos microrganismos e impede o acesso das plantas aos nutrientes. Os óleos contêm metais tóxicos provenientes dos aditivos como também do

desgaste dos motores, além de conterem em sua composição hidrocarbonetos poliaromáticos, tais como benzo(a)pireno, fenantreno, fluoreno, que se formam por processos de oxidação durante a sua vida útil. Embora em pequenos teores, são considerados carcinogênicos, e por todos esses motivos, são classificados como contaminante Classe I, código de identificação conforme a ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas) NBR 10004, F130.

Pelo exposto, é altamente relevante que essa matéria-prima seja regenerada através de uma tecnologia mais limpa, proporcionando proteção ao meio ambiente, evitando o desperdício e promovendo um uso inteligente dos recursos naturais.

O programa das Nações Unidas para o meio ambiente (UNEP) define tecnologia mais limpa, como sendo uma aplicação continuada de uma estratégia ambiental preventiva integrada aos processos, produtos e serviços, para incrementar a eficiência geral e reduzir os riscos às pessoas e ao meio ambiente. A produção mais limpa pode ser aplicada a qualquer tipo de processo industrial, aos produtos e aos diversos serviços disponíveis na sociedade.

A Associação Americana dos Engenheiros Lubrificantes (ASLE) assim define o rerrefino dos óleos usados: “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” (Raldens *et al*, 1981).

### **1.3 Objetivos da dissertação**

O rerrefino de óleos lubrificantes usados, tanto no Brasil quanto no exterior, constitui atividade industrial de especial significado visto tratar-se de solução prática e racional para os problemas de poluição ambiental e aumentar significativamente a sua vida útil.

Quando havia grande disponibilidade de petróleo a baixo custo, o significado do rerrefino era quase nulo do ponto de vista comercial, pois muito mais fácil era a utilização de óleo básico de primeira refinação, contudo, o descarte inadequado gerava graves problemas ambientais.

Hoje a situação é outra, o rerrefino é uma solução que evita a poluição, o desperdício e aumenta a produção de lubrificantes, além de economizar energia, uma vez que a energia gasta no rerrefino é um terço da energia despendida para produzir a mesma quantidade de óleo virgem (primeira destilação).

Essa medida de racionalização encontrou adeptos em diversos países, que em função de suas necessidades e da viabilidade econômica, desenvolveram tecnologia adequada visando obter, a partir do óleo usado, um produto com características físico-químicas similares ao óleo básico de primeira destilação.

O processo de ultrafiltração utilizando membrana assimétrica, que é o propósito desta dissertação, foi desenvolvido pelo Instituto Francês de Petróleo, cuja finalidade é diminuir ao máximo produtos de difícil eliminação, como por exemplo, a borra ácida gerada no processo por tratamento ácido. Nos últimos 20 anos, trabalhos de pesquisa têm desenvolvido novas membranas com melhor desempenho. Evidentemente alguns problemas ainda precisam ser solucionados, como, por exemplo, a formação elevada de *fouling*.

A técnica de ultrafiltração é na realidade uma filtração em escala molecular. Nesta técnica um solvente e componente do óleo usado (óleos básicos não degradados) tendo relativamente baixa massa molar, são permeados através da membrana, enquanto que os componentes de massa molar elevada são retidos.

## CAPÍTULO 2

# CARACTERIZAÇÃO DOS ÓLEOS

### 2.1 Propriedades físico-químicas dos lubrificantes

A qualidade de um lubrificante é comprovada somente após a aplicação e avaliação de seu desempenho em motores de bancada que simulam a realidade da operação em serviço seguido por testes de campo. No entanto, foram desenvolvidos vários ensaios de laboratório, que combinados, produziram as informações necessárias para acompanhar o desempenho do óleo. Esse conjunto de ensaios denomina-se “Especificação do Produto”. Cada especificação preconiza uma série de testes, porém somente os mais importantes serão abordados.

**Normas aplicáveis:** a verificação das características dos óleos far-se-á mediante o emprego das Normas Brasileiras Registradas (NBR), dos métodos da *American Society for Testing and Materials (ASTM)* e da *Deutsche Norm (DIN)*. (Portaria nº129 da ANP, 1999).

**2.1.1 Viscosidade:** é a resistência de um fluido ao escoamento. É uma das mais importantes e evidentes propriedades dos fluidos. Sua influência é sentida em muitos aspectos de diferentes setores industriais: óleos, graxas, tintas, polímeros, etc. A viscosidade é fundamental em todos os estágios da indústria de lubrificantes, uma vez que ela possui caráter essencial em todos os aspectos da lubrificação.

A viscosidade ( $\eta$ ) é definida como sendo a relação entre tensão de cisalhamento ( $\tau$ ) e grau de cisalhamento (S), é por vezes denominada viscosidade dinâmica (absoluta), cuja unidade é o milipascal segundo (mPa.s) ou centipoise (cP) em homenagem a Poiseuille.

$$\eta = \frac{\tau}{S} \quad (2.1)$$

Na indústria de petróleo, é muito utilizada a viscosidade cinemática ( $\nu$ ) que é definida como sendo a relação entre a viscosidade absoluta ( $\eta$ ) e a massa específica ( $\rho$ ), cuja unidade é  $\text{mm}^2/\text{s}$  ou centistokes (cSt) em homenagem a George Stokes:

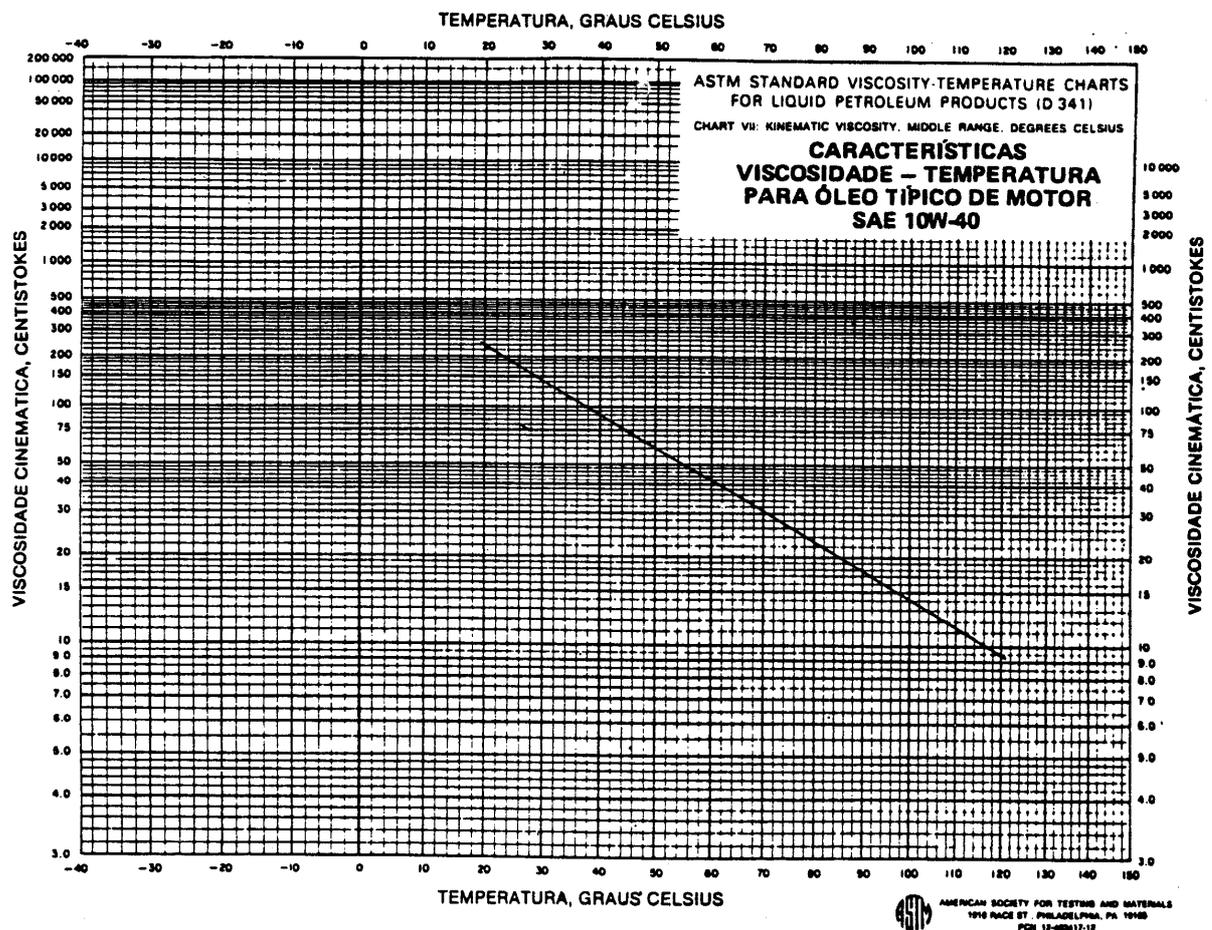
$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (2.2)$$

A viscosidade varia muito rapidamente com a temperatura. Para produtos de petróleo, verificou-se que a relação entre viscosidade cinemática e temperatura segue a equação de Walther:

$$\text{LogLog}(v + 0,7) = A + B \cdot \log T \quad (2.3)$$

Onde:  $v$  = viscosidade cinemática, cSt;  $T$  = temperatura em Kelvin;  $A$  e  $B$  = constantes, específicas para cada óleo.

Essa equação é a base dos gráficos de viscosidade versus temperatura, publicados pela *American Society for Testing and Materials* (ASTM), **Figura 2.1**. Estas curvas permitem que os dados de viscosidade cinemática versus temperatura, para óleos derivados de petróleo, sejam representados graficamente como linhas retas, sendo aplicáveis na faixa de temperatura em que os lubrificantes são líquidos homogêneos.



**Figura 2.1.** Gráfico de viscosidade *versus* temperatura (Rein, S.W., 1978).

Há fluidos newtonianos e não newtonianos Um lubrificante com viscosidade constante, independente do esforço cisalhante ou da taxa de cisalhamento é chamado de fluido newtoniano. Como exemplo, destaca-se alguns solventes, óleos básicos minerais, óleos básicos sintéticos e os óleos automotivos aditivados do tipo monograu. A maioria dos modernos óleos de motor é do tipo multigrau e são não newtonianos. A viscosidade de tais óleos diminui com o aumento na taxa de cisalhamento. Outros exemplos são alguns tipos de tintas, areia movediça, lama de perfuração de poços de petróleo e soluções de polímeros de massa molar elevada (Moura & Carreteiro, 1987).

A viscosidade é determinada em aparelhos denominados viscosímetros. Os viscosímetros normalmente são divididos em três tipos:

- Viscosímetros capilares – são baseados na taxa de fluxo de um fluido através de um capilar de pequeno diâmetro. A taxa de cisalhamento pode ser variada numa faixa desde próximo de zero a  $10^6$  segundos<sup>-1</sup> mudando o diâmetro do capilar e a pressão aplicada.
- Viscosímetros rotativos - o torque aplicado a um eixo em rotação é a medida da resistência de um fluido ao fluxo.

O simulador de partida a frio, o viscosímetro mini-rotativo e o viscosímetro brookfield são viscosímetros rotativos. A taxa de cisalhamento pode ser alterada mudando as dimensões do rotor, a folga entre o rotor e estator e a velocidade de rotação.

- Outros tipos de viscosímetros: viscosímetro saybolt, engler, redwood, hoppler etc. (Runge *et al*, 1994).

**2.1.2 Índice de Viscosidade:** a sensibilidade da viscosidade à temperatura é importante nos óleos lubrificantes. Geralmente, é desejável uma pequena alteração de viscosidade com a temperatura. O método mais utilizado para avaliar a relação viscosidade versus temperatura usa um número empírico denominado índice de viscosidade ou IV. Esse método foi desenvolvido por Dean e Davis, em 1928 (**Figura 2.2**). Um alto IV indica uma relativamente pequena alteração da viscosidade com a variação da temperatura. O índice de viscosidade descreve o comportamento viscosidade versus temperatura de um óleo em relação a um sistema de dois óleos hipotéticos, ambos com valores arbitrariamente escolhidos, zero e cem. Os óleos hipotéticos de referência são escolhidos de modo a terem a mesma viscosidade a 100°C do óleo em estudo. São usadas duas equações para determinar o índice de viscosidade:

Para  $IV \leq 100$ :

$$IV = \frac{L - U}{L - H} \times 100 \quad (2.4)$$

Para  $IV > 100$ :

$$IV = \left[ \frac{\text{anti log } N - 1}{0,00715} \right] + 100 \quad (2.5)$$

$$IV = \left[ \frac{10^N - 1}{0,00715} \right] + 100 \quad (2.6)$$

$$N = \frac{\log H - \log U}{\log Y} \quad (2.7)$$

onde: IV = índice de viscosidade; Y = viscosidade cinemática (cSt) a 100°C do óleo cujo IV está sendo calculado; U = viscosidade cinemática (cSt) a 40°C do óleo cujo IV está sendo calculado; L = viscosidade cinemática (cSt) a 40°C de um óleo cujo IV = 0, tendo a mesma

viscosidade cinemática a 100°C que o óleo cujo IV está sendo calculado; H = viscosidade cinemática (cSt) a 40°C de um óleo de IV 100, tendo a mesma viscosidade cinemática a 100°C que o óleo cujo IV está sendo calculado.

Os valores de L e H, encontram-se tabelados no método ASTM D 2270 (ASTM, 2004).

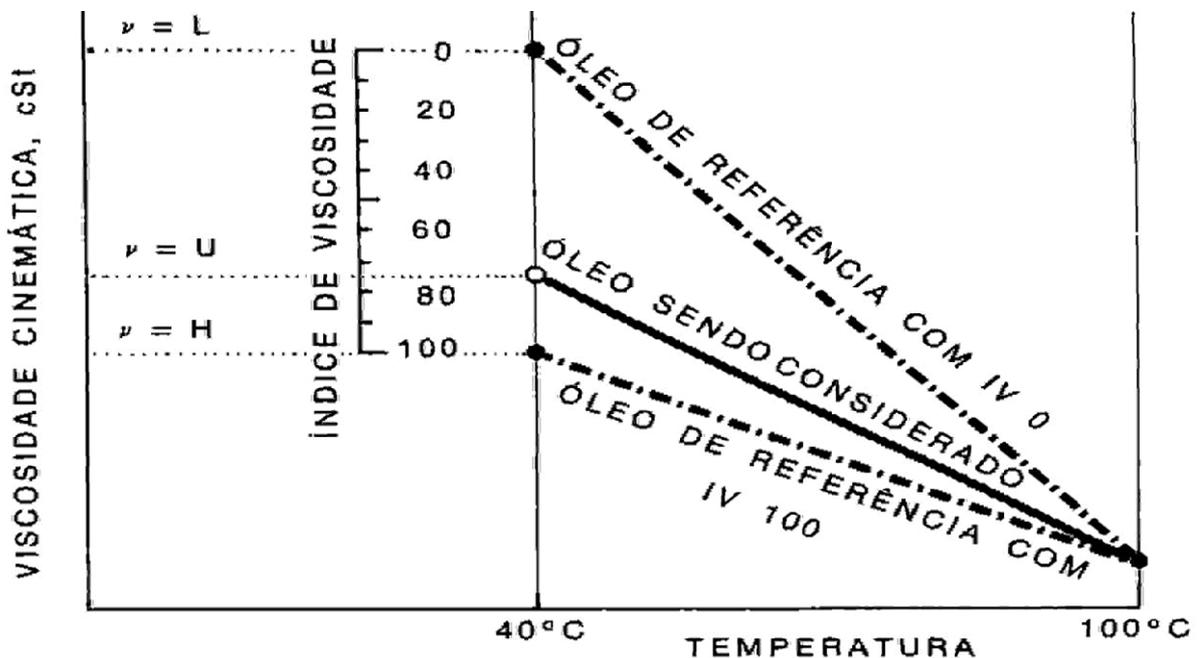


Figura 2.2. Gráfico de índice de viscosidade (Rein, S.W.;1978).

**2.1.3 Ponto de Fulgor:** dá a indicação da possível presença de compostos voláteis e inflamáveis no óleo. É definido como a menor temperatura, sob determinadas condições de

teste, na qual o produto se vaporiza em quantidade suficiente para formar com o ar uma mistura capaz de inflamar-se momentaneamente quando se aplica uma chama piloto sobre a mesma. O resultado é expresso em °C.

**2.1.4 Ponto de Fluidez:** é a menor temperatura na qual o óleo lubrificante flui quando sujeito a resfriamento sob condições determinadas de teste. É principalmente controlado para avaliar o desempenho nas condições de uso em que o óleo é submetido a baixas temperaturas ou em climas frios. O resultado é expresso em °C.

**2.1.5 Índice de Acidez Total:** é uma medida da quantidade de substâncias ácidas presentes no óleo e indica a eficiência do processo de neutralização dos resíduos ácidos resultantes do tratamento do óleo. O resultado é expresso em mg KOH/g.

**2.1.6 Número de Alcalinidade Total (TBN):** mede a reserva alcalina dos óleos de motor. O resultado é expresso em mg KOH/g.

**2.1.7 Cinzas:** a quantidade de cinzas presentes no óleo pode ser resultante da presença de compostos metálicos no óleo ou solúveis em água, bem como de outros materiais tais como poeira e ferrugem. O resultado é expresso em porcentagem.

**2.1.8 Resíduo de Carbono:** indica a tendência do óleo à formação de depósitos de carbono, quando submetido a altas temperaturas. O resultado é expresso em porcentagem.

**2.1.9 Corrosividade ao Cobre:** dá uma indicação relativa do grau de corrosividade do óleo. Esse teste é realizado colocando-se uma lâmina de cobre polida numa amostra de óleo a 100°C, durante 3 horas. O resultado é dado em função da coloração da lâmina de cobre, que é expresso em um número seguido de uma letra. Exemplo: Resultado do teste de corrosão 1b. Significa que não houve corrosão. Existe uma tabela de cores fornecida pela ASTM.

**2.1.10 Estabilidade a Oxidação:** indica a capacidade de resistência à oxidação do óleo quando submetido a longos períodos de estocagem ou sob condições dinâmicas de uso. O resultado é expresso em aumento do índice de acidez total (mg KOH/g).

**2.1.11 Emulsão:** é um indicativo da capacidade de separação da água do óleo, quando submetido à contaminação por água. O resultado é expresso em mL de óleo emulsionado.

**2.1.12 Perda por Evaporação (Noack):** avalia as perdas dos hidrocarbonetos mais leves do óleo, quando submetidos por uma hora a 250°C e pressão de 1,5 mm de Hg. O resultado é expresso em percentagem de perda por evaporação.

**2.1.13 Cor:** é mais utilizada como um controle na produção do óleo lubrificante. As variações de cor em um óleo lubrificante, podem indicar uma possível contaminação ou indícios de oxidação. O resultado é expresso em um número, por exemplo, cor 4.

## **2.2 Componentes e composição dos óleos lubrificantes**

### **2.2.1 Constituição básica dos óleos lubrificantes utilizados nos motores de combustão interna:**

► **Óleos básicos:** São hidrocarbonetos derivados de petróleo, cujas frações contêm predominantemente 20 a 25 átomos de carbono, os quais sofrem uma série de etapas no processo de refino. Estes óleos são de características parafínicas, constituindo-se em média por 70% de parafinas ramificadas, 20% de naftênicos (cicloparafinas) e 8% de aromáticos. Recentemente estão sendo usados óleos básicos sintéticos, porém em pequenas quantidades.

► **Aditivos:** São substâncias que melhoram as características dos óleos básicos, como também potencializam novas qualidades que os óleos básicos não possuem. Aditivos são compostos organometálicos, tais como sulfonatos, fenóxidos, na forma de cálcio, magnésio e bário; dialquil ditiofosfato de zinco. Outros aditivos são unicamente de natureza orgânica, tais como: tetraetilo pentamina do ácido poli-isobutenil succínico, polímeros a base de metacrilato; copolímeros diversos, etc. (Schilling, A., 1968).

Os lubrificantes assim formulados, depois de determinada quilometragem ou horas de uso, são degradados e, conseqüentemente, devem ser trocados, gerando dessa maneira o óleo usado ou “óleo queimado” como popularmente são denominados.

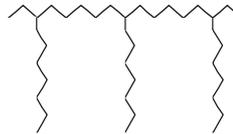
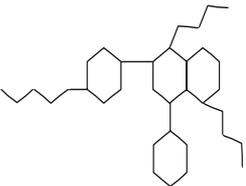
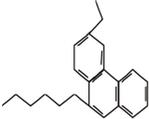
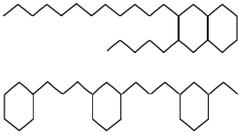
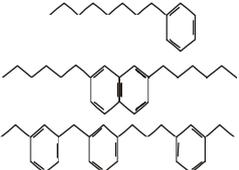
### **2.2.2 Tipos de óleos básicos**

Os óleos básicos derivados de petróleo dependem fundamentalmente das características do óleo cru. Estes são constituídos predominantemente por hidrocarbonetos de caráter parafínicos, naftênicos ou aromáticos. Os óleos básicos provenientes de petróleos com características parafínicas e com cadeias ramificadas, quando devidamente refinados, são os mais adequados para formulação dos lubrificantes utilizados nos motores de combustão interna. O Brasil dispõe de duas unidades de refino de óleos lubrificantes básicos. Uma na

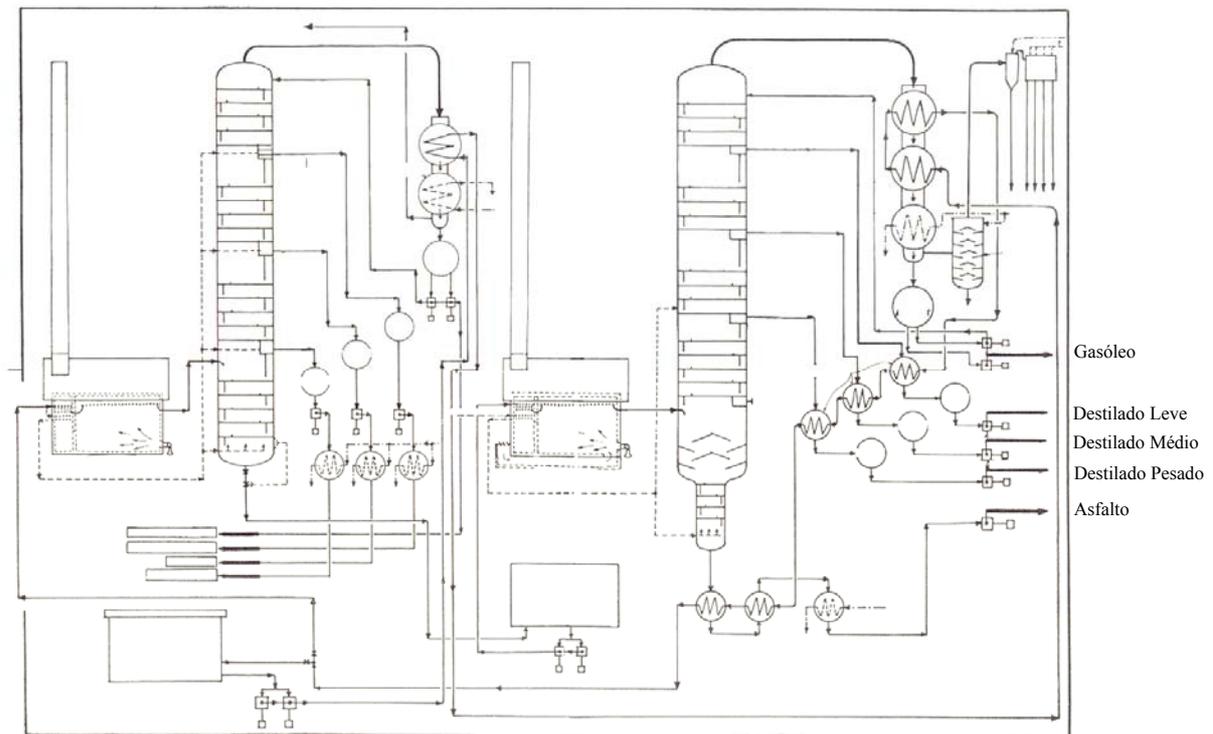
Refinaria Landulfo Alves – Mataripe - BA e outra com capacidade de produção maior, na Refinaria Duque de Caxias – RJ.

A **Tabela 2.1** mostra a relação entre as propriedades e estruturas de vários hidrocarbonetos (Schilling,A., 1968)

**Tabela 2.1:** Relação entre propriedades e estruturas dos hidrocarbonetos encontrados nos óleos básicos (Schilling, A., 1968)

Tipos de Hidrocarbonetos		Principais Propriedades
Parafina com cadeia reta		A viscosidade varia pouco com a temperatura. Boa resistência à oxidação. Alto ponto de fluidez.
Parafina com cadeia ramificada		A viscosidade varia pouco com a temperatura. Boa resistência à oxidação. Pode ter baixo ponto de fluidez.
Anéis naftênicos com pequenas cadeias laterais		A viscosidade varia muito com a temperatura. Boa resistência à oxidação. Baixo ponto de fluidez. Torna-se pseudo-plástico em baixa temperatura.
Anéis aromáticos com pequenas cadeias laterais		A viscosidade varia muito com a temperatura. Facilmente oxidável. O ponto de fluidez varia de acordo com a estrutura.
Anéis naftênicos com grandes cadeias laterais		A viscosidade varia pouco com a temperatura. Boa resistência à oxidação. Pode ter baixo ponto de fluidez.
Anéis aromáticos com grandes cadeias laterais		A viscosidade varia pouco com a temperatura. Pode ter boa resistência à oxidação quando os anéis aromáticos não são numerosos. Pode ter baixo ponto de fluidez.

Os óleos básicos são obtidos através do fracionamento a vácuo do óleo cru reduzido. O fluxograma abaixo (**Figura 2.3**) mostra as principais frações, tais como, destilado leve, destilado médio e destilado pesado. Cada uma dessas frações possui características próprias, tais como: curvas de destilação, viscosidade, densidade, ponto de fulgor, etc.



**Figura 2.3.** Fluxograma de destilação a vácuo (Schilling, A., 1968).

Após o fracionamento a vácuo, as frações sofrem uma série de tratamentos de natureza física e química, tais como: desparafinação, extração a solvente para diminuir o teor de aromáticos, hidrogenação, hidro-isomerização (óleo básico grupo III) e tratamento com argilas, etc.(Schilling,A., 1968).

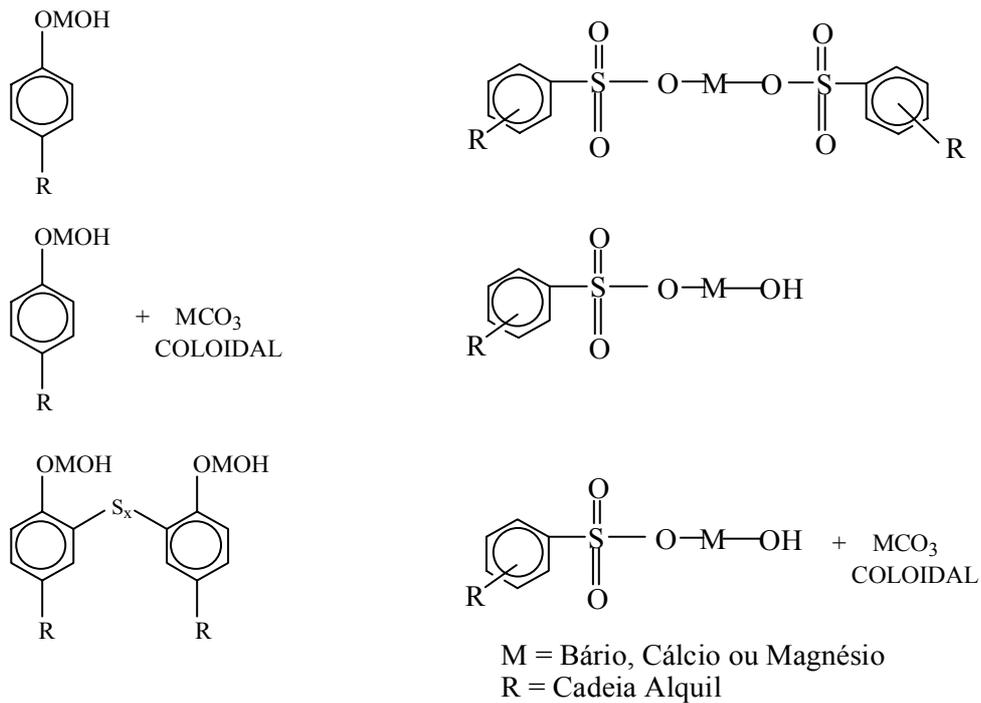
### 2.2.3 Aditivos usados nos óleos lubrificantes

Conforme já descrito, os aditivos são substâncias que adicionados aos óleos básicos minerais ou sintéticos melhoram algumas características já existentes e fornecem propriedades inteiramente novas, cuja finalidade é adequar o lubrificante acabado, para desempenhar todas as funções exigidas pelos motores modernos de combustão interna.

Os principais tipos de aditivos usados em lubrificantes são: detergente, dispersante, anti-desgaste, inibidor de oxidação e corrosão, inibidor de ferrugem, abaixador do ponto de fluidez, melhorador de índice de viscosidade, anti-espumante.

As principais funções desempenhadas pelos aditivos:

- Detergente: neutralizar os gases ácidos ( $\text{SO}_x$  e  $\text{NO}_x$ ) que se dirigem ao cárter (*blow-by*). Reduzir a formação de laca, carbono e depósitos de verniz nos pistões do motor. Evitar o agarramento dos anéis sob severas condições de operação à elevada temperatura (**Figura 2.4**)

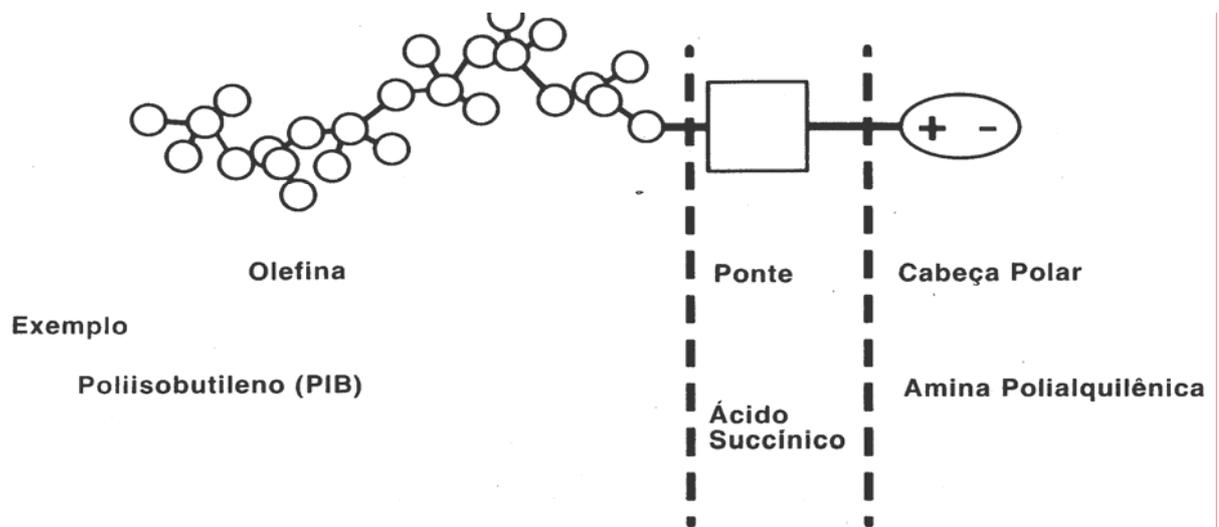


**Figura 2.4.** Estruturas químicas de detergentes: fenóxidos e sulfonatos (Runge *et al*, 1994).

- Dispersante: manter em suspensão a fuligem formada, principalmente, em motores a diesel (partículas de carbono).

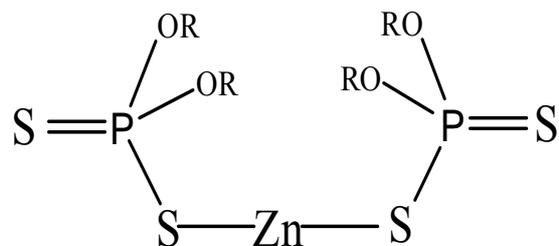
Reduzir o tamanho das partículas de borra e dispersá-las, particularmente, em motores à gasolina operando sob condições de tráfego (anda e para).

Os dispersantes são atraídos para a borra por forças polares. A solubilidade do dispersante em óleo mantém a borra em suspensão e reduz a formação de depósitos de verniz encontrados nos motores de combustão interna (**Figura 2.5**).



**Figura 2.5.** Esquema da estrutura química dos dispersantes; polialquileno amina do ácido poli-isobutenil succínico (Runge *et al*, 1994).

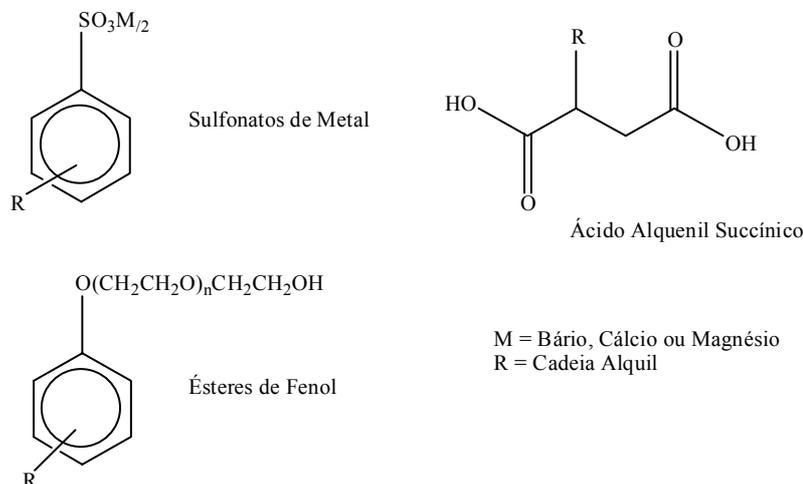
- Anti-desgaste: reduzir o desgaste no motor, particularmente no comando de válvulas. Forma-se uma película de lubrificante sólido, através de uma reação química com o metal, evitando a solda e o agarramento de superfícies, quando ocorre a ruptura da película de óleo (Figura 2.6).



**Figura 2.6.** Estrutura química do anti-desgaste: dialquil ditiofosfato de zinco (Runge *et al*, 1994).

- Inibidor de oxidação e corrosão: reduzir a oxidação do lubrificante, medido pelo aumento da viscosidade e pela acidez total. Prevenir a formação de verniz e reduzir a corrosão nos mancais de cobre/chumbo. Um aditivo altamente eficiente é o dialquil-ditiofosfato de zinco. Como podemos verificar, esse aditivo possui funções múltiplas.

- Inibidor de ferrugem: evita a formação de ferrugem nas partes ferrosas do motor. Forma-se uma película preferencial do aditivo na superfície metálica, repelindo o ataque da água e dos ácidos corrosivos provenientes da oxidação (Figura 2.7).



**Figura 2.7.** Estruturas químicas de inibidores de ferrugem: Sulfonatos de metal, ésteres de fenol e ácido alquenil succínico (Schilling,A., 1968).

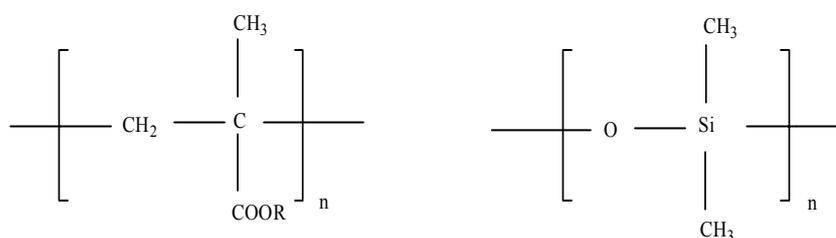
- Abaixador do ponto de fluidez: a finalidade é reduzir o ponto de fluidez dos lubrificantes. Sua ação é devido à formação de um colóide protetor na superfície dos cristais de parafina, inibindo o seu crescimento. Os cristais permanecem na forma de microcristais uniformes e disperso no fluido. Este aditivo é usado predominantemente em óleos básicos parafínicos (**Figura 2.8**)

- Produtos de condensação Friedel-Crafts de parafina clorada com naftaleno; polimetacrilatos, etc.



**Figura 2.8.** Estrutura química do abaixador do ponto de fluidez: naftalenos alquilados (Schilling,A. 1968).

▪ Melhorador de índice de viscosidade: o uso desse aditivo faz com que a viscosidade do óleo varie menos com a variação de temperatura. Ele aumenta mais a viscosidade a elevada temperatura, devido as mudanças das características de solubilidade e, nessa condição, o polímero aumenta de volume, conseqüentemente diminui quando a temperatura abaixa. Vários polímeros têm essa propriedade de modificar o índice de viscosidade, tais como, copolímeros de olefinas, copolímero de estireno e butadieno, etc, porém um dos mais utilizados são os polimetacrilatos. Como foi relatado acima, estes polímeros também diminuem o ponto de fluidez dos lubrificantes (**Figura 2.9**).



**Figuras 2.9.** Estrutura química dos melhoradores do índice de viscosidade: polimetacrilatos: e do anti-espumante: poli(metil siloxano) (Schilling, 1968).

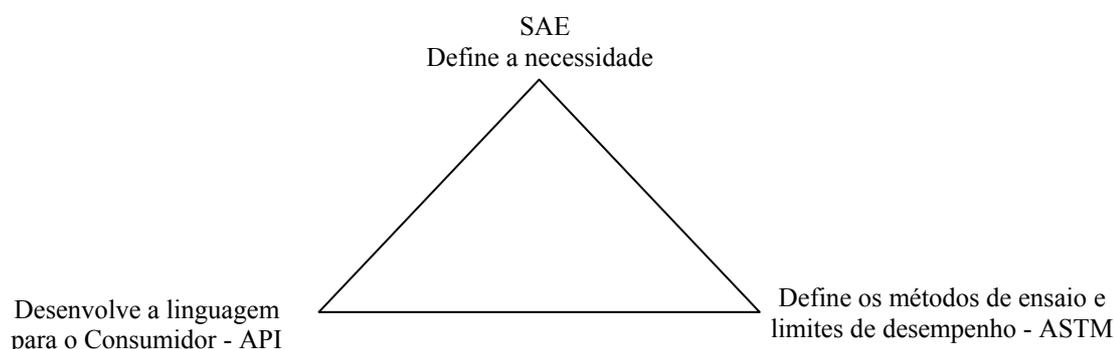
▪ Anti-espumante: evita a formação de espuma estável (**Figura 2.9**). Atua reduzindo a tensão superficial, fazendo com que as bolhas de ar se separem do óleo com mais facilidade. A quantidade de silicone (anti-espumante mais comum) utilizada no lubrificante acabado raramente ultrapassa 10 ppm.

## 2.3 Classificação dos óleos lubrificantes

Nos Estados Unidos, três entidades, SAE (*Society of Automotive Engineers*), API (*American Petroleum Institute*) e ASTM (*American Society for Testing and Materials*), constituíram um grupo de trabalho para desenvolverem em conjunto, em função das necessidades da indústria automobilística, novas especificações, acompanhamento do desempenho, atualização e criação de novos métodos de análises (**Figura 2.10**).

Se o grupo concorda com que uma nova categoria seja necessária, faz uma solicitação oficial a ASTM para desenvolver ou selecionar as técnicas de ensaio necessárias. A tarefa do API é a de desenvolver a linguagem usada para comunicar ao usuário a nova categoria.

Atingindo-se um consenso, o padrão final de desempenho é publicado pela SAE em seu manual anual (Runge *et al*, 1994).



**Figura 2.10.** Distribuição de tarefas de cada unidade. Ilustra a relação entre a SAE, API, e ASTM no desenvolvimento de novos produtos (Runge *et al*, 1994).

### 2.3.1 Classificação dos óleos quanto à viscosidade

Os óleos para motores de combustão interna seguem a classificação de viscosidade SAE J300 (**Tabela 2.2**) Baseia-se única e exclusivamente na viscosidade, não levando em consideração quaisquer outros pré-requisitos que o lubrificante deva desempenhar. Na classificação SAE são estipuladas várias faixas de viscosidade, seguido ou não da letra W, inicial de *winter* (inverno), nesses casos a viscosidade é realizada à baixa temperatura. Um óleo multigráu é todo lubrificante cuja viscosidade se encaixa em três faixas de temperatura. Exemplo: um óleo 20W/40. Significa que a  $-15^{\circ}\text{C}$  a viscosidade é no máximo 9500 cP , a  $100^{\circ}\text{C}$  varia de 12,5 cSt a  $<16,3$  cSt e em alto grau de cisalhamento ( $10^6 \text{ s}^{-1}$ ) e a  $150^{\circ}\text{C}$  é 3,7 cP mínimo.

Comparando os óleos multigráu aos óleos monográu, há alguns pontos favoráveis no uso dos primeiros, tanto em motores do ciclo Otto como no ciclo Diesel ( Runge *et al*, 1994).

O uso dos óleos classificados como multigráu resulta em economia de combustível, menor consumo de lubrificantes e durabilidade maior dos motores.

Estudos de campo realizados em frota de veículos indicam economias de combustível de 1% a 8% envolvendo ônibus urbano, automóveis e caminhões, usando óleos SAE 30 e SAE 40 em relação a óleos SAE 10W/30, 15W/30, 20W/40. No mesmo estudo, foram demonstradas reduções de consumo de óleo de 10% a 37%, além de redução de desgaste, em media 30%, dos mancais, cilindros e dos anéis, aumentando a vida útil do motor.

Estas vantagens dos óleos multigráu em relação aos monográu são explicadas pelo alto índice de viscosidade dos primeiros, onde a variação de viscosidade com a temperatura é bem

menor, mantendo dessa maneira, uma viscosidade adequada do óleo tanto em baixas temperaturas como em altas.

**Tabela 2.2:** Classificação de viscosidade SAE para óleo de motor (J300) (Seminário Lubrizol, 2002).

SAE	Viscosidade a baixa temperatura		Viscosidade a alta temperatura		
Grau de Viscosidade	Simulador de partida a frio (cP) temperatura máx. em °C	Bombeabilidade (cP) temperatura máx. em °C	Viscosidade cinemática (cSt) a 100 °C		Alto cisalhamento ( $10^6 \text{ s}^{-1}$ ) (cP) a 150 °C
			min	máx	
0W	6200 a -35	60 000 a -40	3,8	–	–
5W	6600 a -30	60 000 a -35	3,8	–	–
10W	7000 a -25	60 000 a -30	4,1	–	–
15W	7000 a -20	60 000 a -25	5,6	–	–
20W	9500 a -15	60 000 a -20	5,6	–	–
25W	13 000 a -10	60 000 a -15	9,3	–	–
20	–	–	5,6	<9,3	2,6
30	–	–	9,3	<12,5	2,9
40	–	–	12,5	<16,3	2,9 (0W-40, 5W-40, 10W-40)
40	–	–	12,5	<16,3	3,7 (15W-40, 20W-40, 25W-40)
50	–	–	16,3	<21,9	3,7
60	–	–	21,9	<26,1	3,7

### 2.3.2 Desempenho dos óleos – Classificação API

O *American Petroleum Institute* (API) regulamentou em 1947, uma classificação dos óleos para motores, baseada não na viscosidade, mas nas condições operacionais. O desempenho é medido nos testes de bancada, denominados seqüência de teste, em motores padrões operando sob condições que simulam a realidade da operação, seguidos por testes de campo.

Foram estabelecidos os tipos *Regular, Premium e Heavy Duty*:

- *Regular* – sem qualquer aditivo

- *Premium* – com pequenas quantidades de aditivos antioxidante e antidesgaste.

- *Heavy Duty (HD)* – com aditivo dispersante-detergente, indicado para motores a gasolina e diesel.

Com a evolução na construção dos motores, o API desenvolveu vários sistemas, até que em 1969, chegou a conclusão de que eram necessários meios mais efetivos para comunicar aos fabricantes de motores, de veículos e aos usuários, o nível de desempenho do óleo e a classificação de serviço. Daí em diante, passou a classificar o desempenho dos óleos para motor conforme os serviços API da série S (seguido de outra letra em ordem alfabética) para óleos de ciclo Otto e os serviços API da série C (seguido de outras letras em ordem alfabética) para óleos de ciclo Diesel. A letra S significa *Service*, isto é, trata-se de óleos encontrados em postos de gasolina e outros pontos de vendas. A letra C, significa *Comercial*, isto é, trata-se de óleos comercializados junto a frotas.

A classificação API atual para óleos lubrificantes utilizados em motores é:

- Gasolina - SA; SB; SC; SD (obsoletos); SE; SF; SG; SH; SJ; SL e SM.

- Diesel - CA; CB (obsoletos); CC; CD; CE; CF-4; CG-4; CH-4; e CI-4.

Os óleos, tanto para o ciclo Otto como para o ciclo Diesel, foram evoluindo em função das necessidades requeridas para os novos motores. A cada letra que se sucede, maior as exigências na performance de alguns testes de bancada e inclusão de novos ensaios. Os lubrificantes desenvolvidos para o serviço API, SM e API, CI-4 são os mais atualizados e substituem todos os anteriores. Estas especificações passaram a vigorar a partir de 2004 (Seminário Infineum, 2004).

Muitas vezes um mesmo lubrificante é adequado tanto para ser usado no ciclo Otto como para o ciclo Diesel e deve ser gravado na embalagem, por exemplo, Serviço API SH/CG-4.

### **2.3.3 Qualidades essenciais aos óleos lubrificantes**

São cinco as funções e qualidades essenciais dos óleos lubrificantes:

1. Reduzir a resistência por fricção - durante o arranque a frio a viscosidade do óleo não deve ser muito elevada, para proporcionar adequado bombeamento e evitar resistência indevida na partida. Por outro lado, a viscosidade deve ser suficientemente elevada, especialmente no ponto morto superior do pistão, para proporcionar uma boa lubrificação entre os anéis e os cilindros.

2. Proteger contra a corrosão e desgaste - durante as paradas ou em funcionamento a baixa temperatura, o lubrificante deve proteger as superfícies metálicas contra a ação corrosiva dos produtos provenientes da queima dos combustíveis (água, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>), como também ter boa resistência a oxidação e estabilidade térmica.

3. Ajudar na vedação - na zona dos anéis, especialmente no ponto morto superior, o óleo deve ter viscosidade suficiente a altas temperaturas e baixa volatilidade. Deve contribuir para manter reduzido o desgaste e evitar a formação de depósitos nas ranhuras dos anéis.

4. Contribuir para o esfriamento - uma função importante que o lubrificante deve possuir é a capacidade de trocar calor principalmente na área dos pistões e dos mancais. Para um bom desempenho, o óleo deve possuir excelente estabilidade térmica, baixa volatilidade e boa resistência a oxidação. Para ilustrar esta exigência, as temperaturas que são encontradas nas áreas dos anéis variam da seguinte forma:

No topo do pistão	315°C – 370°C
Na área do anel superior	230°C – 290°C
Na área da cabeça do pino do pistão	150°C – 230°C
Na parte baixa da saia do pistão	150°C – 180°C

5. Facilitar a eliminação de produtos indesejáveis - durante a drenagem do óleo deve eliminar a poeira, fuligem dos motores, resíduos de desgaste, produtos orgânicos oxidados provenientes da queima incompleta do combustível e outros agentes poluidores os quais provocam a formação de depósitos e aceleram o desgaste. Para desempenhar esta função, o lubrificante deve ter uma boa ação dispersante capaz de manter todo esse material em suspensão (Seminário Paramins; Exxon Chemicals, 1986).

## 2.4 Especificação dos principais óleos básicos

A Agência Nacional de Petróleo na Portaria N°129 de 30/7/99 estabelece o regulamento técnico, que especifica os óleos lubrificantes básicos de origem nacional ou importado comercializados em todo território nacional. Os óleos básicos, conforme são produzidos nas refinarias, recebem designações que usualmente exprimem o tipo e o processo de refino e a viscosidade média, conforme **Tabela 2.3**.

**Tabela 2.3:** Especificação dos principais óleos básicos.

CARACTERÍSTICAS	PNL 30*	PNM 55*	PNP 95*	PBS 30*	PBS 33*
Aparência	Límpido	Límpido	Límpido	Límpido	Límpido
Cor ASTM, máx. ASTM D 1500	1,5	2,5	3,5	8,0	6,5
Viscosidade, cSt a 40° C NBR 10441 ASTM D 445	27 – 33	50 – 62	94 – 102	anotar	anotar
Viscosidade, cSt a 100° C NBR 10441 ASTM D 445	anotar	anotar	anotar	28,5 – 32,7	30,6 – 34,8
Índice de Viscosidade, min. NBR 14358 ASTM D 2270	100	95	95	95	95
Ponto de Fulgor, °C, min. NBR 11341 ASTM D 92	200	220	230	280	280
Ponto de Fluidez, °C, máx. NBR 11349 ASTM D 97	-6	-3	-3	-3	-3
Índice de Acidez Total, mg KOH/g, máx. NBR 14248 ASTM D 974	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Cinzas, % massa, máx. NBR 9842 ASTM D 482	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
Resíduo de Carbono Ramsbottom, % massa, máx. NBR 14318 ASTM D 524	0,10	0,15	0,20	0,90	0,70
Corrosividade ao cobre, 3h a 100° C, máx. NBR 14359 ASTM D 130	1	1	1	1	1
Perda por Evaporação teste NOACK máx. NBR 14157 DIN 51581	16	-	-	-	-

\* PNL 30 – Parafínico Neutro Leve 30 \*PNM 55 – Parafínico Neutro Médio 55 \*PNP 95 – Parafínico Neutro Pesado 95

\* PBS 30 – Parafínico Bright Stock 30 \*PBS 33 – Parafínico Bright Stock 33

## CAPÍTULO 3

# PROCESSOS DE RERREFINO DOS ÓLEOS LUBRIFICANTES AUTOMOTIVOS

### 3.1 Características gerais e objetivos dos processos de rerrefino

Como foi descrito no capítulo anterior, existem permanentemente avanços tecnológicos no desenvolvimento dos óleos para lubrificação dos motores de combustão interna, tanto do ciclo Otto como do ciclo Diesel. Há 40 anos, os óleos eram trocados a cada 1500 km. Hoje, para um veículo em boas condições de dirigibilidade, com estradas pavimentadas e conservadas, viagens de média e longa distância a velocidades e cargas moderadas e um combustível de boa qualidade, a troca do lubrificante pode se estender até 30.000 km, prolongando-se extraordinariamente a sua vida útil.

Normalmente, cada fabricante de veículo define com grande margem de segurança, a quilometragem que o óleo deve ser trocado. No caso dos motores estacionários, o período de troca é dado em horas de funcionamento da máquina.

No entanto, chega um momento em que o lubrificante deve ser trocado. Os fatores que influem na vida útil são: a contaminação interna e externa do óleo e a degradação do mesmo através da decomposição dos aditivos, oxidação do óleo com formação de ácidos, aldeídos e cetonas, partículas metálicas provenientes do desgaste, água, fuligem, poeira, diluição por combustível e qualidade do combustível, etc. Na realidade, só uma pequena parcela do óleo é deteriorada e, por isso, foram desenvolvidos vários processos de rerrefino, sendo que os mais importantes serão detalhados posteriormente.

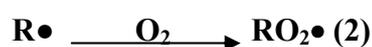
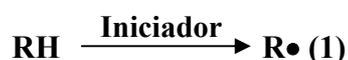
Qualquer que seja o processo utilizado, o óleo é transformado em óleo básico e passa a ser utilizado, em mistura adequada com aditivos, em óleo lubrificante acabado.

A legislação estabelece que o produtor e o importador de óleo lubrificante acabado ficam obrigados a garantir a coleta e a destinação final do lubrificante usado ou contaminado num volume igual a 30%, do volume total de óleo lubrificante acabado comercializado.

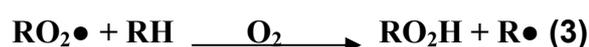
As Portarias da Agência Nacional de Petróleo (ANP) números 125, 128 e 130 de 30 de julho de 1999 e da RESOLUÇÃO CONAMA nº362 de 23 de junho de 2005, estabelecem e regulamentam as atividades de rerrefino, conforme citação no Capítulo 1.

O mecanismo a seguir, mostra o processo de oxidação do óleo básico. As reações de oxidação envolvem radicais livres formados a partir de agentes externos (por exemplo: homólise por radiação luminosa ou termólise) (1). Os radicais iniciais formados se combinam com moléculas de oxigênio (2) para formarem novos radicais que, por reações de propagação, (3) reagem com moléculas neutras do óleo (RH), formando novos radicais. As moléculas de hidroperóxidos que se formam (3) podem formar novos radicais (RO• e HO•) por homólise da ligação O-O (4) que por sua vez podem reagir com moléculas neutras de óleo para gerarem novos radicais (5 e 6). A combinação de dois radicais livres dá origem a novas moléculas neutras (7, 8 e 9) normalmente de massas molares mais altas que podem espessar o óleo (McMurry, John; 2005).

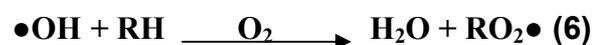
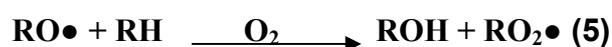
### INICIAÇÃO



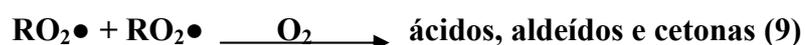
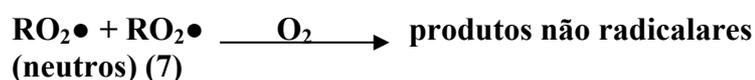
### PROPAGAÇÃO



### RAMIFICAÇÃO



### TERMINAÇÃO



Onde:

**RH:** hidrocarboneto

**RO<sub>2</sub>H:** hidroperóxido

**R•:** radical livre de hidrocarboneto

**RO<sub>2</sub>•:** radical livre a partir do hidroperóxido

A **Tabela 3.1** mostra os limites máximos dos elementos de desgaste, provenientes de contaminação externa e de aditivos presentes, tolerados nos óleos lubrificantes para motor. Alguns fabricantes de motores fazem recomendações específicas quanto aos valores máximos toleráveis.

A identificação de contaminantes metálicos frequentemente fornece indícios para a correção de condições prejudiciais a uma máquina. Ao se interpretar resultados de análises

destes metais, deve-se subtrair do resultado o teor de metal originalmente presente no lubrificante novo.

**Tabela 3.1:** Limites de desgaste (Runge *et al.*, 1994)

Limites máximos dos elementos de desgaste tolerados em óleo para motor		
Metal	Concentração máxima - ppm	
	Ciclo Diesel	Ciclo Otto
Alumínio	40	40
Boro	20	20
Cromo	40	40
Cobre	40	40
Ferro	100	100
Chumbo	-	100
Potássio	50	50
Silício	20	20
Prata	06	-

A **Tabela 3.2** mostra os valores limites recomendados para a troca do óleo (Marshall, E. R., 1993).

**Tabela 3.2:** Valores limites para troca de óleo.

Limites para troca do óleo	
Parâmetros	Troca do óleo
Mudança da viscosidade a 100° C	Quando a viscosidade sai do seu SAE original
Diluição por combustível	5% máximo
Fuligem	1,5% máximo
Índice de acidez total	2 unidades acima do óleo novo
Alcalinidade total	2,0 mínimo ou metade do valor do óleo novo
Teor de água	0,2% máximo

Nos processos de rerrefino que serão descritos, algumas das operações são comuns, qualquer que seja o processo.

**Decantação** – durante o descarregamento, que é feito através de bomba de engrenagem, o óleo passa através de um filtro de tela, para retirar as impurezas grosseiras e é armazenado num tanque por 24 horas a uma temperatura de 50°C, cuja finalidade é separar a água livre como também algumas impurezas insolúveis.

**Desidratação** – após a decantação, o óleo é transferido para os desidratadores e aquecido a 180°C. A água e os solventes evaporados são condensados e separados em separadores água/óleo.

Os solventes são aproveitados como combustível na própria fábrica e a água enviada para a estação de tratamento, como por exemplo, lagoas aeradas com difusores de membranas tubulares.

### 3.2 Processo Ácido Sulfúrico – Argila

Este processo foi desenvolvido na Alemanha por Bernd Meiken e compreende as seguintes etapas: decantação, desidratação, pré-tratamento térmico, tratamento ácido, decantação da borra ácida, neutralização, tratamento com argila ativada, destilação a vácuo e filtração, conforme citação na **Figura 3.1**. Muitos rerrefinadores no Brasil usam esse processo. Os inconvenientes são o alto custo de produção, tendo em vista o maior consumo de ácido sulfúrico e argila ativada, geração de maior quantidade de borra ácida (poluente de difícil eliminação) e rendimento em torno de 60%. A vantagem é poder tratar pequenas quantidades de óleo usado e as instalações requerem menores investimentos iniciais.

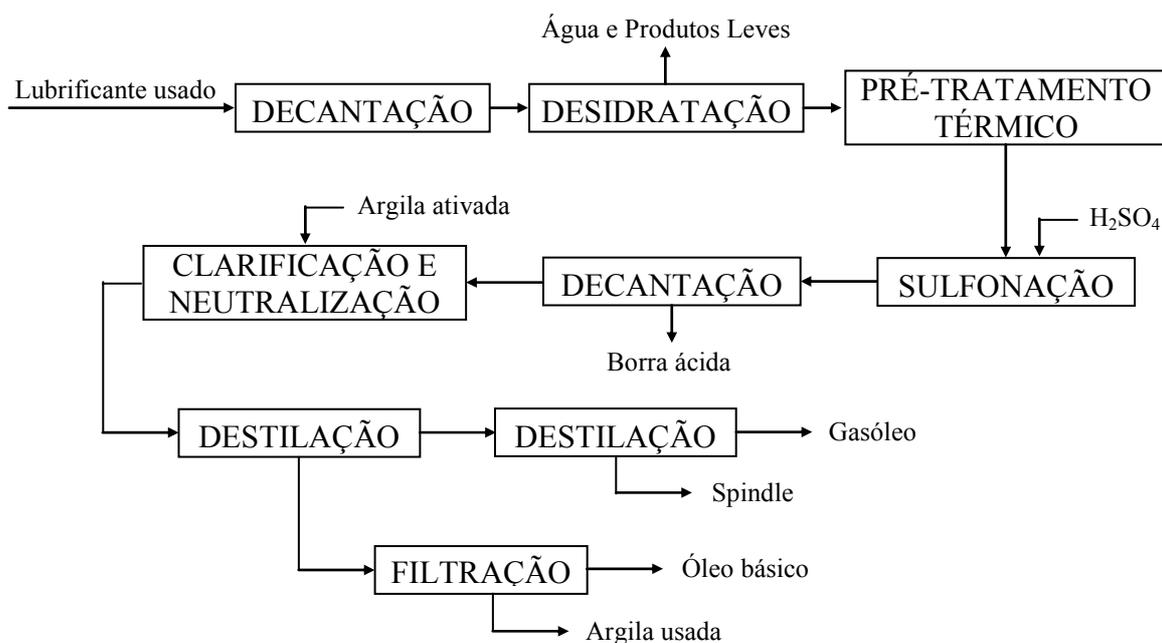
A operação de decantação e desidratação já foi descrita, antecede o pré-tratamento térmico. Um avanço tecnológico desse processo foi a introdução do pré-tratamento térmico, desenvolvido pelo Instituto Francês de Petróleo, aplicável diretamente ao óleo usado, o qual é submetido a um vácuo de 20 mm de Hg, temperatura de 350°C e um tempo de residência em torno de 15 minutos. Assim consegue-se, a degradação dos aditivos e esse procedimento gera as seguintes vantagens:

- ✓ Redução de 50% no consumo de ácido sulfúrico;
- ✓ Redução em torno de 1% no consumo de argila ativada;
- ✓ Redução de 40% na quantidade do ácido residual formado;
- ✓ Aumento de 4% no rendimento do processo (Raldens *et al*, 1981).

Após o tratamento térmico, o óleo é resfriado em trocadores de calor até uma temperatura de 35°C, transferido para o tanque de sulfonação e sob agitação é feita a adição do ácido sulfúrico concentrado, numa proporção em massa, de 5%, por um período de 45 minutos. Nessa operação, todo o material oxidado e os aditivos são separados do óleo por decantação, formando uma borra ácida, produto extremamente agressivo ao meio ambiente. A destinação final dessa borra ácida é a queima em fornos na indústria de cimento.

Após a sulfonação, o óleo é bombeado para os reatores de clarificação/neutralização, onde é adicionado a terra fuller e cal. A mistura é aquecida para promover a adsorção dos produtos indesejáveis e conseqüentemente a clarificação e neutralização.

A mistura óleo, terra e cal passa por filtro prensa para separar a terra e a cal. Esta torta é usada na indústria cimenteira ou cerâmica. No final é obtido o óleo básico mineral rerrefinado com as mesmas características do óleo básico virgem.



**Figura 3.1.** Fluxograma do processo ácido sulfúrico-argila (Moura & Carreteiro, 1987).

### 3.3 Processo Evaporador de Filme (*Wiped film evaporator*)

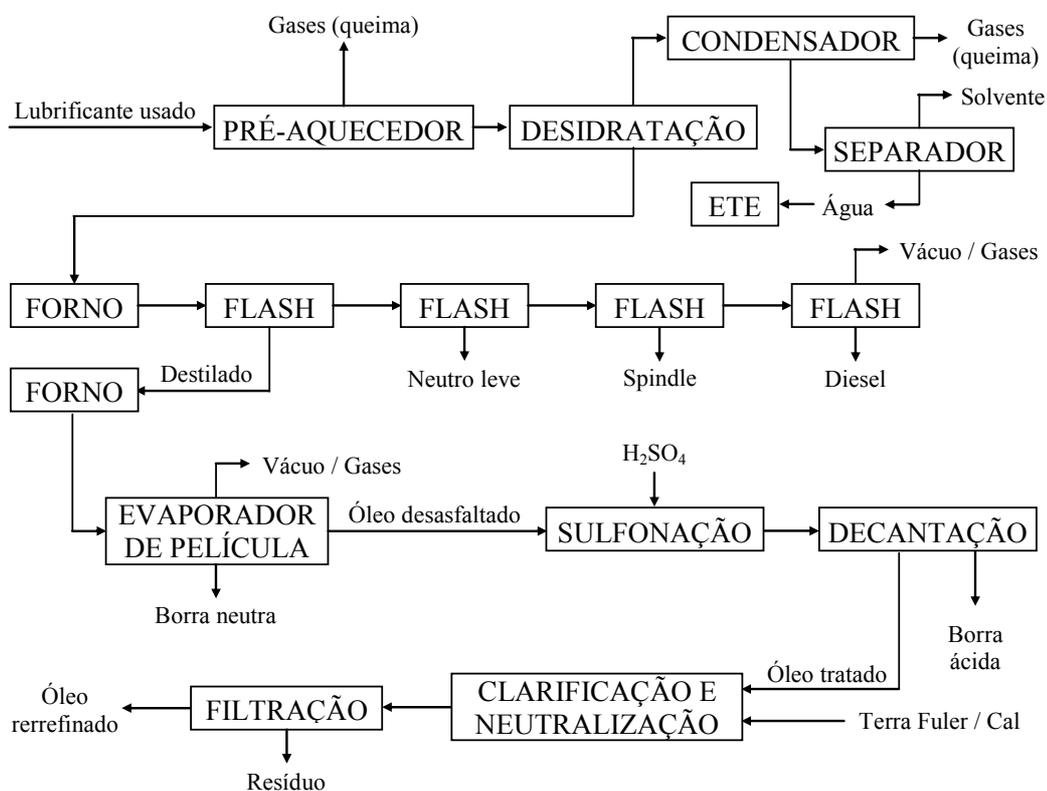
Este método foi desenvolvido e patenteado pela Pflaude & Co Ltda, dos Estados Unidos. Na realidade, inicialmente houve uma adaptação ao rerrefino, uma vez que esse processo era utilizado no reaproveitamento de produtos químicos e recuperação de solventes.

A utilização do processo evaporador de filme, conforme, nas atividades industriais de rerrefino envolve as seguintes seqüências, conforme **Figura 3.2**: desidratação, destilação *flash*, desasfaltação (no reator de evaporador de filme), sulfonação, clarificação, neutralização e filtração. Os efluentes líquidos são tratados em lagoas aeradas.

As fases desse processo, tais como desidratação, sulfonação, clarificação, neutralização e filtração, foram descritos no processo ácido sulfúrico-argila.

Destilação *Flash* – uma vez desidratado, o óleo é bombeado para o forno onde é aquecido a 280°C e transferido para o vaso de *flasheamento* (separação por expansão brusca) a uma pressão de 15 mm de Hg. Nessa operação são separadas as frações leves.

No equipamento de evaporador de filme, o óleo destilado previamente aquecido a 380°C e sob um vácuo de 1 mm de Hg, é colocado numa bandeja, denominada prato distribuidor e, deste, pequeno volume de óleo, por centrifugação, é lançado nas paredes da jaqueta distribuindo-se uniformemente em forma de película. Nesta etapa é separada a borra neutra do óleo. A borra é composta pela maior parte degradada do lubrificante usado, onde se encontram principalmente, polímeros, metais, resinas, aditivos e compostos de carbono (fuligem) e o óleo é condensado e transferido para o reator de sulfonação, clarificação e neutralização e posterior filtração (Lwart, 2005)



**Figura 3.2.** Fluxograma do processo do Evaporador de Filme ( Lwart, 2005).

### 3.4 Processo de Destilação–Hidrogenação – *Kinetics Technology International (KTI)*

Processo desenvolvido por técnicos holandeses e americanos. Este processo tem a grande vantagem de eliminar o uso de ácido sulfúrico e incluir técnicas modernas que permitem completa automatização e se obter um produto de alta qualidade. Porém, o grande inconveniente é o investimento inicial que é de grande vulto e para poder funcionar em plena carga só se torna econômico para uma produção mensal mínima de 20.000 m<sup>3</sup>, que no Brasil se torna impraticável, pois não é possível se coletar tanto óleo usado.

Etapas:

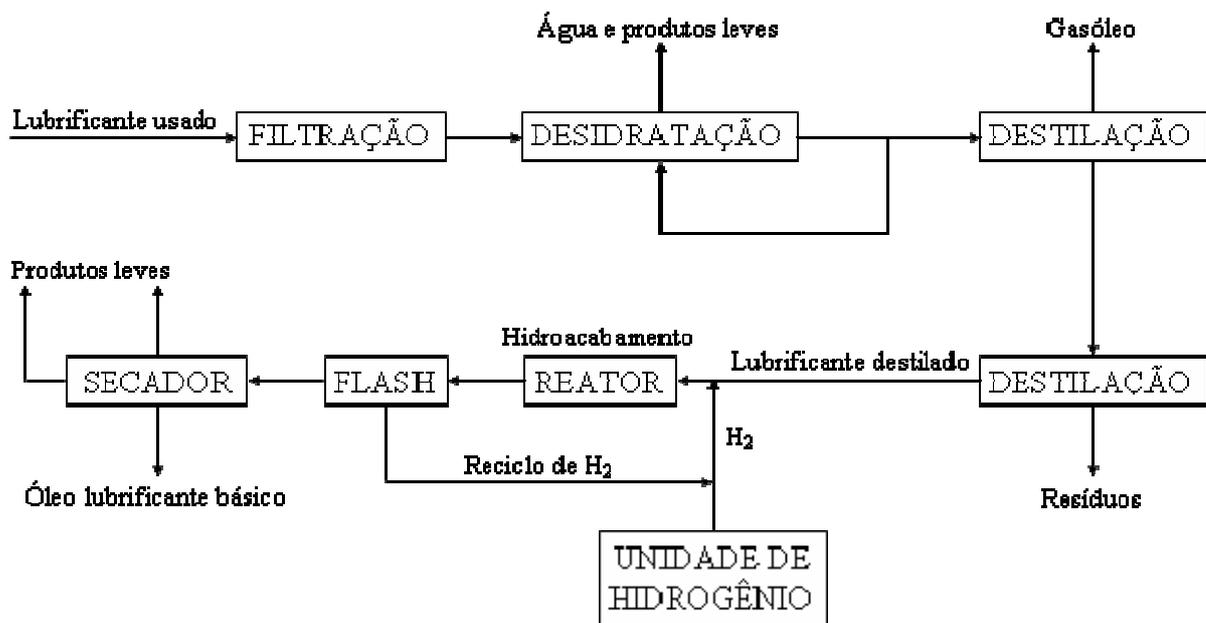
- Pré-tratamento: compreende a desidratação e a remoção de produtos leves sob condições controladas (já citado nos processos anteriores).

- Destilação fracionada a vácuo: por esta etapa são obtidos os gasóleos e destilados próprios para a produção posterior de óleos básicos. Os resíduos podem ser destinados à produção de asfalto (este processo foi citado no **Capítulo 2 (Figura 2.3)** quando da fabricação dos óleos básicos de primeira destilação).

- Tratamento com hidrogênio: a finalidade desta etapa é a estabilização do óleo, com melhoria da cor e do odor. O óleo destilado é misturado com um gás rico em hidrogênio, aquecido entre 270°C e 320°C e em seguida escoado através de um catalisador (Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) contido em um reator, cuja pressão varia entre 15-30 kgf/cm<sup>2</sup>. A atividade do catalisador e as condições de operação são tais, que ocorre pouco ou nenhum craqueamento. Os produtos do reator são separados e a maior parte do gás rico em hidrogênio é reciclado por um compressor. O hidrogênio necessário a esse tratamento é produzido numa unidade anexa de reforma catalítica de naftas de destilação direta.

- Tratamento final: o óleo hidroacabado sofre uma remoção final de componentes mais voláteis (*stripping*) com vapor, para obter-se um produto com as especificações requeridas. É depois secado numa coluna a vácuo obtendo-se os óleos básicos prontos, que são bombeados para os tanques de estocagem.

No processo KTI, **Figura 3.3**, não há formação de borras ácidas ou argilosas, o que constitui sua principal vantagem com relação aos processos anteriores, isto é, menores perdas e conseqüentemente maior rendimento (Raldens, *et al*, 1981).



**Figura 3.3.** Fluxograma do Processo Destilação – Hidrogenação (KTI) (Raldens *et al*, 1981).

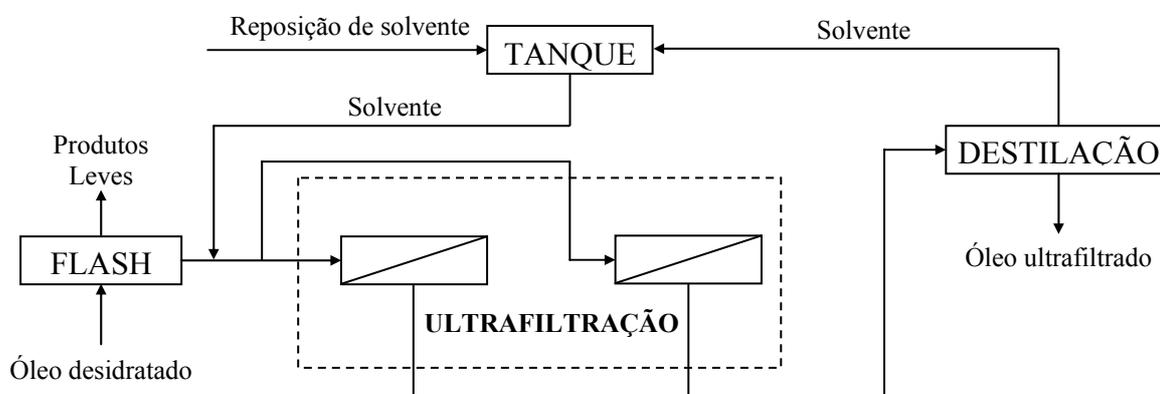
### 3.5 Processo de Ultrafiltração por Membranas e Adsorção

Como já citado no Capítulo 1 página 17, este processo foi desenvolvido pelo Instituto Francês de Petróleo juntamente com a empresa Rhône-Poulenc, esta responsável pelo desenvolvimento das membranas. A técnica de ultrafiltração é na verdade uma filtração em escala molecular. As substâncias de massa molar menor, são permeadas e as de massa molar maior, são retidas pela membrana. No estágio atual, esse processo é adequado para rerrefino de até 20.000 m<sup>3</sup> anual, cujo custo de implantação de uma fábrica é da ordem de 1.350.000 US dólares. O rendimento encontrado em unidade piloto foi de 78%. A grande vantagem é o descarte total de produtos de difícil eliminação agressivos ao meio ambiente, como por exemplo, as borras ácidas. As maiores desvantagens são o preço e a durabilidade das membranas e a queda do fluxo permeado em função do tempo de operação que podem ser agrupados em dois tipos: polarização de concentração e *fouling*.

Na ultrafiltração, conforme **Figura 3.4**, utilizam-se membranas assimétricas à base de poliacrilonitrila ou outras, resistentes aos hidrocarbonetos, utilizando-se uma pressão entre 2 a 6 bar. O óleo a ser filtrado é diluído com hexano, a fim de diminuir a viscosidade e mistura de álcoois, cuja finalidade é permitir a *molhabilidade* da membrana, facilitando a permeação. Após a ultrafiltração o óleo apresenta-se purificado, desprovido de quase todos contaminantes, a exceção de alguns produtos de oxidação que são solúveis, não retidos pela membrana. Os produtos solúveis são retidos na percolação.

Devido às novas exigências legais e de desempenho, houve um aumento da vida útil do lubrificante, que em princípio é um dado importante. Contudo, o aumento da concentração dos aditivos dificulta sua regeneração. Com o incremento da aditivação, aumentou consideravelmente a quantidade de produtos degradados e concomitantemente um aumento do *fouling* durante a ultrafiltração.

As fases do processo são: desidratação, destilação *flash*, diluição do óleo com solventes para se efetuar a ultrafiltração, destilação dos solventes, percolação em leito de adsorvente polimérico regenerável ou argilas ativadas, cuja finalidade é adsorver os produtos de oxidação e efetuar a clarificação (Audibert *et al*, 1970).



**Figura 3.4.** Fluxograma do Processo de Ultrafiltração por Membranas (Audibert *et al*, 1970).

Seja qual for o processo escolhido, a Portaria nº130 da ANP (Agência Nacional de Petróleo), de 30 de julho de 1999, já citado no Capítulo 1 página 14, estabelece que a comercialização dos óleos rerrefinados no país, deverá observar a especificação abaixo, conforme **Tabela 3.3**, onde o Neutro médio RR e Neutro pesado RR representam 85% da produção dos básicos rerrefinados.

Tendo em vista que a presente dissertação tem como foco principal a utilização da técnica de ultrafiltração no rerrefino de óleos lubrificantes, este tema será tratado com mais detalhes no capítulo seguinte.

**Tabela 3.3:** Especificação dos óleos rerrefinados (Resolução ANP 130, 1999)

CARACTERÍSTICA	SPINDLE RR	NEUTRO LEVE RR	NEUTRO MÉDIO RR	NEUTRO PESADO RR	Método
Aparência	Límpida	Límpida	Límpida	Límpida	Visual
Cor ASTM, máx.	2,0	3,0	4,0	4,5	ASTM D1500
Viscosidade Cinemática, cSt a 40°C	8 a 18	26 a 32	50 a 70	-	NBR 10441 ASTM D445
Viscosidade Cinemática, cSt a 100° C	-	-	-	9,6 a 12,9	NBR 10441 ASTM D445
Índice de Viscosidade, min.	-	95	95	95	NBR 14358 ASTM D2270
Ponto de Fulgor, °C, min.	155	200	215	226	NBR 11341 ASTM D92
Ponto de Fluidez, °C, máx.	-3	-3	-3	-3	NBR 11349 ASTM D97
Índice de Acidez Total, mg KOH/g, máx.	0,05	0,05	0,05	0,05	NBR 14248 ASTM D974
Cinzas, % peso, máx.		0,02	0,02	0,02	NBR 9842 ASTM D482
Resíduo de Carbono Ramsbottom, % peso, máx.	0,2	0,3	0,3	0,3	NBR 4318 ASTM D189
Corrosividade ao cobre, 3h a 100° C, máx.	1	1	1	1	NBR 14359 ASTM D130

## CAPÍTULO 4

# APLICAÇÃO DAS OPERAÇÕES DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS

Uma membrana pode ser definida como uma barreira seletiva que separa duas fases e que restringe, total ou parcialmente, o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases, quando se aplica algum tipo de força externa. Este transporte tanto pode ocorrer por difusão ou por convecção, induzido por um gradiente de potencial químico (pressão, concentração e temperatura) ou potencial elétrico.

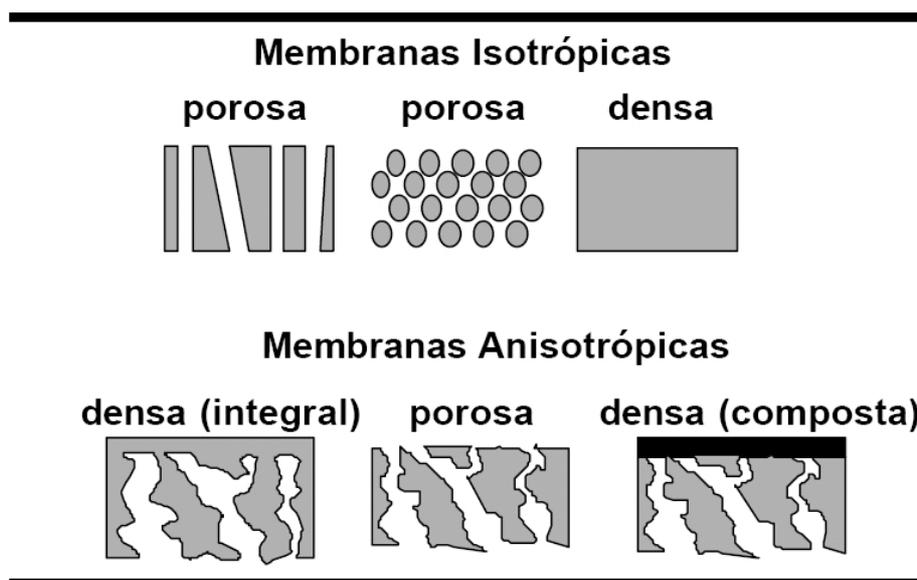
Membranas filtrantes, devido a sua diversidade, constituem uma grande inovação na tecnologia utilizada em vários processos, tais como, tratamento de água e de esgoto e em vários processos industriais, com as seguintes vantagens: baixo consumo energético, sistemas compactos, seja em bateladas ou contínuos, e podem ser utilizados em combinação com vários outros processos tradicionais (Nobrega, 2005). É importante ressaltar que membranas são sistemas de separação de materiais, ou seja, não ocorre transformação química ou biológica de componentes durante o processo de filtração. A seletividade de membranas é variada por meio da modificação do tamanho dos poros ou pela alteração das propriedades físico-químicas dos polímeros componentes da membrana, principalmente dos polímeros localizados na superfície (Schneider & Tsutiya, 2001)

As membranas sintéticas comerciais, em sua grande maioria, são preparadas a partir de materiais poliméricos com características químicas e físicas variadas. Membranas de materiais inorgânicos, só recentemente começam a disputar o mercado com as membranas poliméricas. As membranas inorgânicas apresentam uma vida útil maior e facilidade de limpeza, mas são bem mais caras do que as poliméricas.

Em função das aplicações a que se destinam, as membranas apresentam diferentes morfologias. De um modo geral, as membranas podem ser classificadas em duas grandes categorias: **densas e porosas**. As características da superfície da membrana que está em contato com a solução a ser separada é que vai definir a utilização de uma membrana porosa ou densa. Tanto as membranas densas como as porosas podem ser isotrópicas ou anisotrópicas, ou seja, podem ou não apresentar as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura. As membranas isotrópicas são membranas simétricas com poros regulares, quase cilíndricos que atravessam toda a espessura da membrana. A porosidade e a produtividade dessas membranas são pequenas, pela necessidade de limitar o volume ocupado

pelos poros, para evitar o colapso das membranas quando pressurizadas. As membranas anisotrópicas ou assimétricas se caracterizam por uma região superior (superfície da membrana que está em contato com a solução a ser separada) muito fina (1  $\mu\text{m}$ ), mais fechada (com poros ou não), chamada de pele, suportada em uma estrutura porosa. Quando ambas as regiões são constituídas por um único material a membrana é do tipo anisotrópica integral. Caso materiais diferentes sejam empregados no preparo de cada região, a membrana será do tipo anisotrópica composta.

Independente do tipo de membrana, propriedades de transporte como **permeabilidade** a gases e líquidos, bem como a sua **capacidade seletiva**, são utilizadas como parâmetros característicos dos processos. Como os processos com membranas são, em sua grande maioria, atérmicos, o gradiente de potencial químico pode ser expresso, apenas, em termos do gradiente de pressão e de concentração (ou pressão parcial). A **Figura 4.1** apresenta as morfologias mais comuns observadas nas seções transversais de membranas comerciais. (Nobrega *et al*, 2005)



**Figura 4.1.** Esquema da morfologia da seção transversal de diferentes membranas (Nobrega *et al*, 2005).

Conforme citação anterior, os processos de separação com membranas (PSM) podem ser caracterizados em função de dois parâmetros: a) o fluxo permeado, que representa a vazão (volumétrica, mássica ou molar) de permeado por unidade de área da membrana; b) a capacidade seletiva da membrana, a qual, dependendo do tipo de processo em questão, pode

ser definida de diferentes formas. Para processos cuja força motriz é o gradiente de pressão, a capacidade seletiva da membrana, em relação a uma dada espécie, é medida através do coeficiente de rejeição(R) definido como o quociente entre a concentração do material rejeitado no permeado ( $C_p$ ) pela sua concentração no canal de alimentação ( $C_o$ ). Assim, a equação 4.1 mostra que quando  $R=0$  a concentração da espécie em questão, no permeado, é igual a sua concentração na alimentação, ou seja, a membrana não apresenta nenhuma capacidade seletiva para esta espécie. Por outro lado,  $R=1$  significa que a espécie em questão não está presente no permeado, ou seja, a membrana foi capaz de rejeitá-la completamente.

$$R = 1 - \frac{C_p}{C_o} \quad (4.1)$$

#### 4.1 Tipos de Membranas

A classificação de membranas mais utilizadas são as de microfiltração (MF), com porosidade entre 0,1 e 10 $\mu$ m e as membranas de ultrafiltração (UF), com porosidade entre 1.000 a 100.000 Dalton (D). São utilizadas para a separação de soluções contendo macromoléculas, colóides, etc. As membranas de separação molecular são as de nanofiltração (NF), porosidade nominal entre 200 e 1.000D e as membranas de osmose inversa (OI), com porosidade < 200 D (**Tabela 4.1**).

**Tabela 4.1:** Principais membranas (Schneider & Tsutiya, 2001)

Membrana	Porosidade	Material Retido
Microfiltração	0,1 - 0,2 $\mu$ m	Protozoários, bactérias, vírus (maioria), partículas
Ultrafiltração	1.000 – 100.000 D	Material removido na MF + colóides + totalidade de vírus
Nanofiltração	200 – 1.000 D	Íons divalentes e trivalentes, moléculas orgânicas com tamanho maior do que a porosidade média da membrana
Osmose reversa	< 200 D	Íons, praticamente toda a matéria orgânica

Dalton: medida de massa molar e um D corresponde a massa de um átomo de hidrogênio

As propriedades da membrana são determinadas pela composição do polímero, tipo de solvente ou co-solvente utilizado na preparação da membrana, composição da solução de formação do filme, composição do banho coagulante e comportamento de precipitação e cristalização do polímero.

As membranas são produzidas em larga escala em duas configurações básicas:

→ Folhas planas (membranas de osmose inversa e nanofiltração)

→ Cilindros (principalmente membranas de microfiltração e ultrafiltração)

Os polímeros orgânicos mais utilizados na fabricação de membranas comerciais são os seguintes (fabricantes e tipo de membrana):

✧ Acetato de celulose (Millipore, UF)

✧ Polissulfona (Koch, UF)

✧ Polietersulfona (X-flow, UF)

✧ Polivinilpirrolidona (X-flow, UF)

✧ Polipropileno (Memcor, MF)

✧ Poliacrilonitrila (Pall, UF)

✧ Poliamida (DuPont, OI)

✧ Poliacrilamida (Koch, OI/NF)

✧ Poli (fluoreto de vinilideno) (Sork Friesland, UF) (Schneider & Tsutiya, 2001).

## 4.2 Operações de Separação com Membranas

O processo de separação com membranas (PSM) que utiliza diferença de pressão através da membrana como força motriz tem sido utilizado para concentrar, fracionar e purificar soluções, em particular soluções aquosas. Em função da natureza e do tipo de solutos e da presença ou não de partículas em suspensão, membranas com diferentes tamanhos e distribuição de poros ou mesma densa são empregadas, caracterizando os processos conhecidos como microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose inversa (OI).

Os processos de MF, UF, NF e OI podem ser entendidos como uma extensão dos processos de filtração clássica que utilizam, nesta seqüência, meios filtrantes (membranas) cada vez mais fechados, ou seja, membranas com poros cada vez menores. No caso da OI, admite-se mesmo que não existem poros na superfície da membrana. Membranas mais fechadas oferecem uma maior resistência à transferência de massa. Assim, para que seja possível obter fluxos permeados economicamente viáveis, é necessário aumentar a pressão de

operação, quando se vai da MF para a OI. Na **Tabela 4.2** são apresentados as principais características dos PSM que utilizam a diferença de pressão como força motriz

**Tabela 4.2:** Processos de separação por membranas comerciais (Nobrega *et al*, 2005).

PROCESSO	FORÇA MOTRIZ	MATERIAL RETIDO	MATERIAL QUE PERMEIA	APLICAÇÕES
<i>MICROFILTRAÇÃO</i> (MF)	$\Delta P$ (0,5 - 2 atm)	Material em Suspensão, Bactérias Massa molar > 500kDa (0,01 $\mu$ m)	Água e sólidos dissolvidos	Esterilização Bacteriana Clarificação de Vinhos e Cervejas Concentração de Células Oxigenação de Sangue
<i>ULTRAFILTRAÇÃO</i> (UF)	$\Delta P$ (1 - 7 atm)	Colóides, Macromoléculas Massa molar > 5.000 Da	Água (Solvente) Sais solúveis de baixa massa molar	Fracionamento e concentração de proteínas Recuperação de pigmentos Recuperação de óleos
<i>NANOFILTRAÇÃO</i> (NF)	$\Delta P$ (5 - 25 atm)	Moléculas de massa molar média 500 < PM < 2.000 Da	Água, sais e moléculas de baixa massa molar	Purificação de enzimas Biorreatores a membrana
<i>OSMOSE INVERSA</i> (OI)	$\Delta P$ (15 - 80 atm)	Todo material solúvel ou em suspensão	Água (Solvente)	Dessalinização de águas Concentração de suco de frutas Desmineralização de águas
<i>DIÁLISE</i> (D)	$\Delta C$	Moléculas de Massa molar > 5.000 Da	Íons e orgânicos de baixo peso molecular	Hemodiálise - Rim Artificial Recuperação de NaOH
<i>ELETRODIÁLISE</i> (ED)	$\Delta E$	Macromoléculas e Compostos não iônicos	Íons	Concentração de soluções salinas Purificação de águas
<i>PERMEAÇÃO DE GASES</i> (PG)	$\Delta P \Rightarrow \Delta C$	Gás menos permeável	Gás mais permeável	Recuperação de hidrogênio Separação CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> Fracionamento do Ar
<i>PERVAPORAÇÃO</i> (PV)	Pressão de vapor	Líquido menos Permeável	Líquido mais permeável	Desidratação de álcoois Eliminação de VOC da água

As operações com membranas são constituídas de módulos. O módulo é o elemento básico de um sistema de membranas que congrega todas as estruturas necessárias para viabilizar a operação da membrana como unidade de separação. O módulo contém os seguintes elementos:

☆ Membranas;

☆ Estruturas de suporte da pressão, do vácuo ou da corrente elétrica aplicados ao sistema;

☆ Canais de alimentação e remoção do permeado e do concentrado.

Além do módulo, os elementos básicos de um sistema de membrana incluem uma bomba para pressurizar o canal de alimentação, uma válvula instalada no canal do concentrado para regular a pressão no canal de alimentação, um canal de coleta do permeado e os elementos acessórios para a remoção do material retido na superfície da membrana, que variam dependendo do tipo de módulo e da tecnologia de limpeza utilizada.

A pressão de filtração ( $P_f$ ) é definida como a média aritmética da soma das pressões de alimentação ( $P_a$ ) e de saída do módulo ou elemento ( $P_s$ ) menos a pressão do permeado ( $P_p$ ), ou seja:

$$P_f = \frac{P_a + P_s}{2} - P_p \quad (4.2)$$

A perda de carga no elemento de membrana ( $\Delta P$ ) é equivalente à diferença de pressão entre a entrada e a saída do módulo:

$$\Delta P = P_a - P_s \quad (4.3)$$

O rendimento do módulo ou elemento de membrana ( $Y$ ) é o quociente entre o fluxo de permeado ( $J_p$ ) dividido pelo fluxo de alimentação ( $J_a$ )

$$Y(\%) = 100 \times \frac{J_p}{J_a} \quad (4.4)$$

Fatores determinantes do fluxo do solvente através das membranas: o fluxo de um líquido ( $J$ ) através de uma membrana depende da porosidade da membrana ( $f$ ), do tamanho médio dos poros (raio médio,  $r_p$ ), da pressão de filtração ( $P_f$ ), da viscosidade absoluta do solvente ( $\mu$ ), do fator de tortuosidade do poro ( $\Theta$ ), e da espessura efetiva da membrana ( $\delta_m$ ):

Equação de Hagen-Poiseuille:

$$J = \frac{f r_p^2 P_f}{8 \mu \Theta \delta_m} \quad (4.5)$$

O fluxo do solvente é inversamente proporcional à espessura da membrana e à tortuosidade de seus poros e diretamente proporcional à sua porosidade (Schneider & Tsutiya, 2001).

O inverso da permeabilidade é uma medida de resistência ( $R$ ) que o meio oferece ao transporte.

Equação de Kanezy-Carman:

$$J = \frac{1}{\mu R} \times \Delta P \quad (4.6)$$

Nos PSM, a vazão do permeado diminui com o tempo, devido a dois principais fenômenos: polarização de concentração e *fouling*. (**Figura 4.2**).

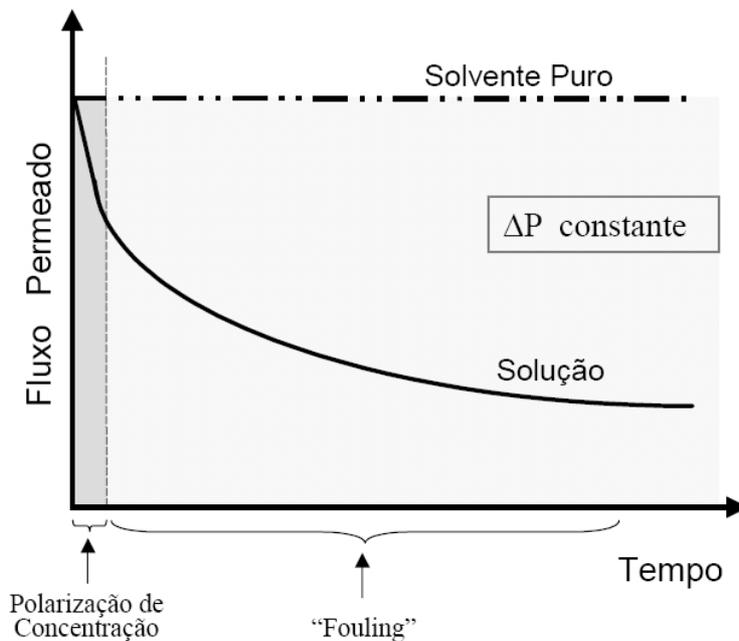
- Polarização de concentração: quando se processa uma solução com soluto de baixa massa molar ou macromoléculas utilizando-se PSM, devido a seletividade do processo, sempre haverá aumento de concentração das espécies retidas próximo a superfície da membrana, provocando um movimento difusivo deste soluto no sentido de retornar ao seio da solução. Mesmo havendo este retorno de soluto, a tendência predominante é o aumento da concentração de soluto na região próxima à membrana com conseqüente queda no fluxo permeado.

- *Fouling*: no PSM é comum observar uma queda contínua do fluxo permeado com o tempo, indicando que outros fenômenos, além da polarização de concentração, devem estar presentes durante o processamento. Este fenômeno, normalmente é acompanhado por um decréscimo na rejeição do soluto. Esta variação continuada do fluxo permeado com o tempo é atribuída a possíveis alterações na membrana provocada pelas espécies presentes na solução processada. O conjunto dessas alterações é conhecido como *fouling* da membrana e, em alguns casos, pode levar a fluxos permeados tão baixos que chega a inviabilizar uma dada aplicação.

Os principais fatores que contribuem para o *fouling* são:

- Adsorção das moléculas de soluto na superfície da membrana e no interior de seus poros, devido a interações físico-químicas com o material da membrana.
- Entupimento de poros por moléculas ou partículas em suspensão.
- Depósito de material em suspensão sobre a superfície da membrana com formação de uma torta de filtração. No caso de soluções de macromoléculas, na região próxima a superfície da membrana, pode-se atingir uma concentração suficientemente elevada, de modo a possibilitar a gelificação da solução nesta região.

A conseqüência da polarização de concentração e do *fouling* é a queda no valor do fluxo permeado em relação ao valor obtido com o solvente puro. Assim, ambos representam resistências adicionais a transferência de massa através da membrana. A cinética relativamente lenta de alguns dos fenômenos que provocam o *fouling* justifica a demora para se atingir um possível estado estacionário (fluxo constante) (Nobrega *et al*, 2005).



**Figura 4.2.** Variação no fluxo permeado com o tempo de operação ocasionada por polarização de concentração e *fouling* (Nóbrega *et al*, 2005).

### 4.3 Aplicação ao rerrefino de lubrificantes automotivos

Os primeiros estudos realizados com rerrefino de óleo lubrificantes de combustão interna, utilizando membranas de ultrafiltração, foram feitos no Instituto Francês de Petróleo (IFP), pelos pesquisadores Audibert, *et al*, em cooperação com a indústria Rhône-Poulenc. Este trabalho foi apresentado em congresso em 1978 e os resultados apresentados se mostraram bastante animadores, despertando grande interesse para as indústrias de rerrefino.

No processo de ultrafiltração, ficam retidos os aditivos, os produtos da oxidação, substâncias asfálticas resultante da combustão incompleta do diesel ou da gasolina, poeira e metais provenientes do desgaste.

Dados da experiência em escala piloto:

Membrana utilizada: copolímero de acrilonitrila com uma área de 8,4 dm<sup>2</sup> cada.

Velocidade de circulação: 2 m/s

Temperatura: 40°C

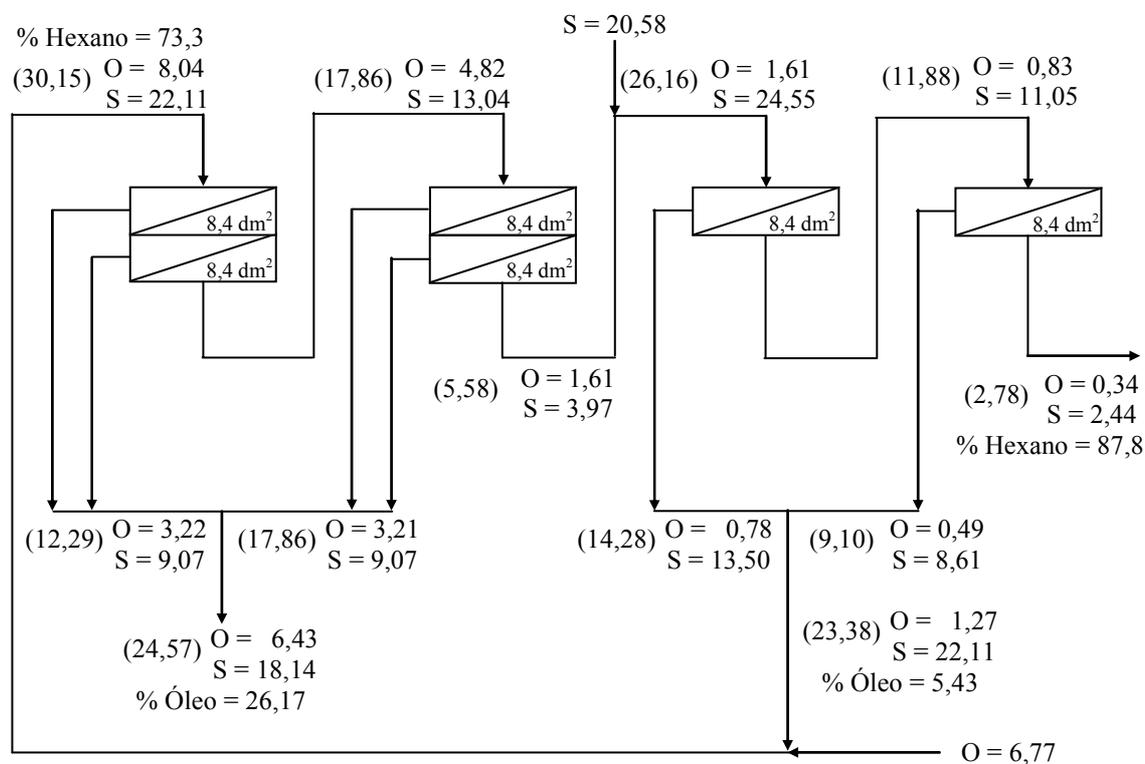
Pressão utilizada: 4 bars

Mistura óleo/hexano: 25/75 (a volume)

A vazão inicial na ultrafiltração foi de 450 L/dia x dm<sup>2</sup> de área útil das membranas, diminuindo ao longo da filtração para 300L/dia x dm<sup>2</sup>. Este decréscimo foi motivado pela torta formada (*fouling*) e pela polarização de concentração. Durante o processo houve

algumas paralizações para limpeza das membranas. A instalação da unidade piloto foi construída com todos os controles automáticos e equipamentos de segurança. O teste teve a duração de 2000 horas. Conforme a **figura 4.3**, o primeiro estágio tem dois módulos em série, cada um equipado com duas placas suporte (cada placa com uma membrana de 8,4 dm<sup>2</sup> de área) A carga desse estágio é formada por uma parte do óleo usado e o permeado do segundo estágio. O segundo estágio também tem dois módulos em série, mas com uma única membrana cada. A carga desse estágio é o concentrado do primeiro estágio diluído com alguma quantidade de hexano. Após a ultrafiltração, o produto é destilado e o solvente recuperado.

O óleo ultrafiltrado é transparente, embora tendo uma cor ASTM superior a 8 (conforme citação no Capítulo 3, **figura 3.7**, a cor ASTM máxima para o neutro médio RR é 4,0 e para o neutro pesado RR é 4,5). O óleo permeado ainda contém algumas impurezas solúveis, como alguns ácidos orgânicos. Estas impurezas, como também a cor, são retiradas por percolação, utilizando alguns polímeros adsorventes ou por meio de argilas ativadas, ou ambos.



Rendimento do óleo: 95%

Taxa de fluxo médio através das membranas do 1º estágio = 459 L/d x m<sup>2</sup>

Legenda: O = óleo ; S = solvente.

**Figura 4.3.** Balanço de material de uma unidade piloto para rerrefino de óleo lubrificante automotivo (Audibert et al, 1978).

#### 4.4 Equipamentos de ultrafiltração usados no rerrefino

O projeto e a instalação de uma unidade de filtração de membrana deve ser precedido de análises detalhadas sobre os objetivos de qualidade a serem atingidos.

Apesar de aparentemente simples, a tecnologia de membranas filtrantes oferece muitas possibilidades de erros de projeto, principalmente nas etapas de pré-tratamento e seleção de membranas, que podem comprometer a operação e a sua viabilidade econômica. Uma regra fundamental que deve ser seguida, em todos os projetos de plantas de membranas, independente de seu porte, é que as unidades devem ser projetadas e construídas por empresas com bastante experiência no ramo.

É imprescindível, antes de iniciar qualquer projeto, instalar uma unidade piloto, operada durante um período mínimo de seis meses. Os dados fornecidos pela piloto são importantes para provar a viabilidade técnica e econômica, além de obter dados para a otimização do projeto, e de um melhor controle do *fouling*. Sistemas otimizados podem aumentar significativamente a vida útil das membranas, um dos principais itens de custo.

As etapas mais importantes no projeto e implantação de unidades de filtração por membranas, são as seguintes:

- definição da qualidade a ser alcançada do óleo rerrefinado;
- conhecimento detalhado da matéria prima;
- definição do tipo de unidade de membrana que permita alcançar a especificação desejada;
- definição do porte da unidade de tratamento.

Cuidados durante a operação de sistemas de membrana - após a conclusão da fase de projeto e construção, inicia-se a fase operacional da planta.

Definições dos objetivos operacionais nessa fase devem ser atingidas por duas considerações importantes:

- produção de óleo rerrefinado na qualidade e no volume projetado;
- maximização da vida útil das membranas.

Os parâmetros operacionais que devem ser analisados com frequência, são os seguintes:

- pressão de operação;
- perda de carga no módulo;
- fluxo de permeado e de concentrado.

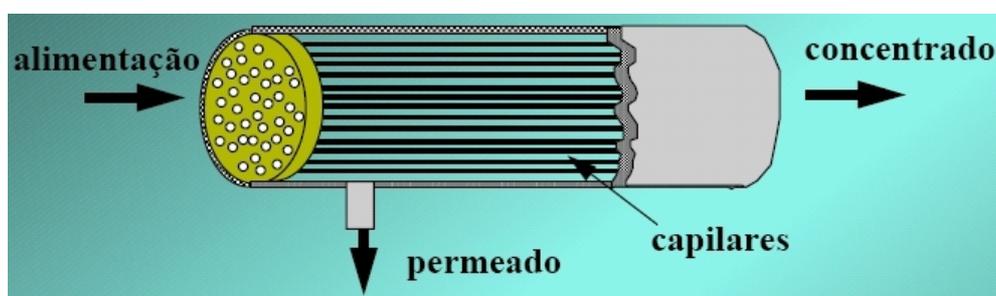
O conjunto destes fatores permite avaliar a perda de eficiência do sistema de filtração. O aumento da pressão de operação, ou da redução de fluxo através da membrana a uma pressão

constante, são indicadores claros da ocorrência de *fouling*. Quando estes parâmetros atingem valores críticos, é necessário realizar um ciclo de limpeza.

O principal equipamento de ultrafiltração usado no rerrefino é o módulo, que é um conjunto de elementos que permite operar a membrana.

Os principais tipos de módulos comercializados no mercado são: módulos com placas, módulos tubulares, módulos espirais, módulos com fibras ocas, e módulos com discos rotatórios (Schneider & Tsutiya, 2001).

O módulo mais indicado para ultrafiltração de lubrificantes é o de fibra oca, cuja área de membrana por volume de módulo, é de cerca de  $5000\text{m}^2/\text{m}^3$  (o óleo previamente diluído no solvente). A **figura 4.4** mostra um módulo com fibras ocas.



**Figura 4.4.** Módulo com membranas na forma de fibras-ocas (Nobrega *et al*, 2005).

A formação de tortas de filtro na superfície de membranas é inevitável. A operação de membranas depende, portanto, da remoção periódica das tortas de filtro, o que ocorre por processo de retrolavagem. Esta é iniciada quando a pressão de filtração ou o fluxo de filtração atinge um valor limite pré-estabelecido. Um sistema de retrolavagem eficiente restaura o fluxo da membrana a um valor próximo do valor inicial.

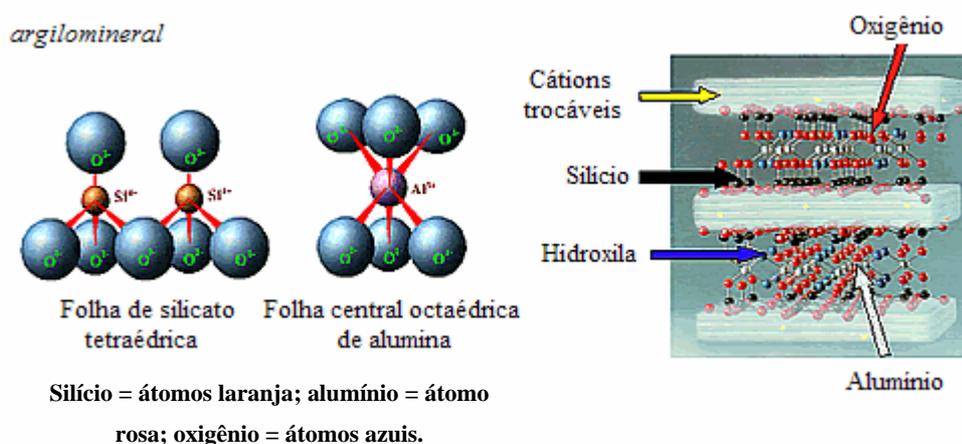
## CAPÍTULO 5

### ARGILAS ATIVADAS UTILIZADAS APÓS ULTRAFILTRAÇÃO

As argilas derivam em geral de rochas base do tipo cristalina e eruptiva como os feldspatos, granitos e basaltos que se tornaram abundante na crosta terrestre em um processo longo e lento de decomposição por efeito de agentes geológicos como vento, chuva, variação de temperatura, ação glacial ao longo de milhões de anos. De um modo geral, o termo argila significa um material natural de textura terrosa e de baixa granulometria, que desenvolve plasticidade quando misturado com uma quantidade controlada de água.

As argilas se classificam em duas categorias: **Argilas Primárias** e **Argilas Secundárias ou Sedimentares**. As primeiras são formadas no mesmo local da rocha mãe e têm sido pouco atacadas pelos agentes atmosféricos. Possuem partículas mais grossas e coloração mais clara, são pouco plásticas, porém de grande pureza. Argilas secundárias ou sedimentares são as que foram transportadas para mais longe da rocha que a originou. Quimicamente, são as argilas formadas essencialmente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio, e um certo teor de elementos alcalinos e alcalino-terrosos, constituídas de um número restrito de minerais conhecidos como argilominerais. Uma argila qualquer pode ser composta por partículas de um argilomineral ou por uma mistura de diversos argilominerais (Rossi, 2005).

Os principais argilominerais são: caulinita, ilita e esmectita (montmorilonita), todos constituídos por dois tipos de estruturas: tetraedros e octaedros, conforme a **figura 5.1**.



**Figura 5.1.** Estrutura tetraédrica e octaédrica de argilominerais (Pereira, 2005).

As unidades básicas se ligam formando folhas tetraédricas ou octaédricas. O empilhamento destas folhas, numa grande variedade de maneiras, formará as estruturas cristalinas básicas dos argilominerais:

● Grupo caulinita: unidade estrutural 1:1, isto é, uma camada de tetraedro ligado a uma de octaedro. A ligação entre camadas é efetuada através de ligações de hidrogênio.

● Grupo das ilitas: unidade estrutural 2:1, isto é, uma unidade octaédrica entre duas tetraédricas de silício. Tem uma estrutura cristalina semelhante à da montmorilonita, com a diferença de que há substancialmente uma substituição maior de alumínio por silício, o que dá uma maior carga à estrutura cristalina e o cátion de ligação entre as camadas é o potássio.

● Grupo das esmectitas (montmorilonitas): unidade estrutural 2:1, isto é, uma unidade octaédrica de alumina entre duas tetraédricas de silicato. No espaço entre as camadas, encontram-se moléculas de água adsorvidas e os denominados cátions trocáveis, que podem ser  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e ou  $\text{Na}^+$ . Se o cátion predominante é o  $\text{Ca}^{2+}$ , a argila é denominada de bentonita cálcica, isto é, a argila bentonítica toma o nome do cátion predominante (Pereira, 2005).

## 5.1 Processo de fabricação das argilas ativadas

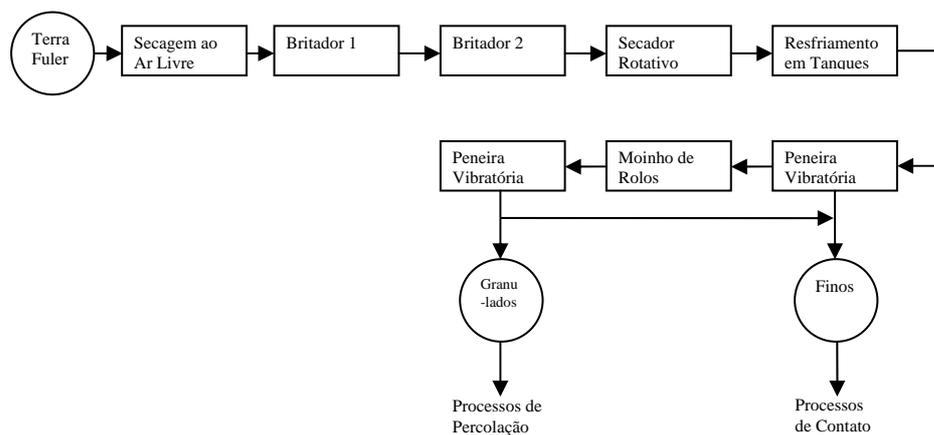
Os termos “argilas descorantes”, “terra descorante”, “argila clarificante” ou “argila adsorvente” são utilizados nas indústrias de óleos para designar argilas que, no estado natural ou após ativação química, apresentam a propriedade de adsorver as matérias corantes dissolvidas nos óleos minerais, vegetais ou animais; não devem ser confundidas com auxiliares de filtração, como diatomito e perlita, os quais retiram as partículas coloridas existentes em suspensão.

As argilas descorantes mais utilizadas são: terra fuller (atapulgita), argilas ativadas e bauxitos ativados.

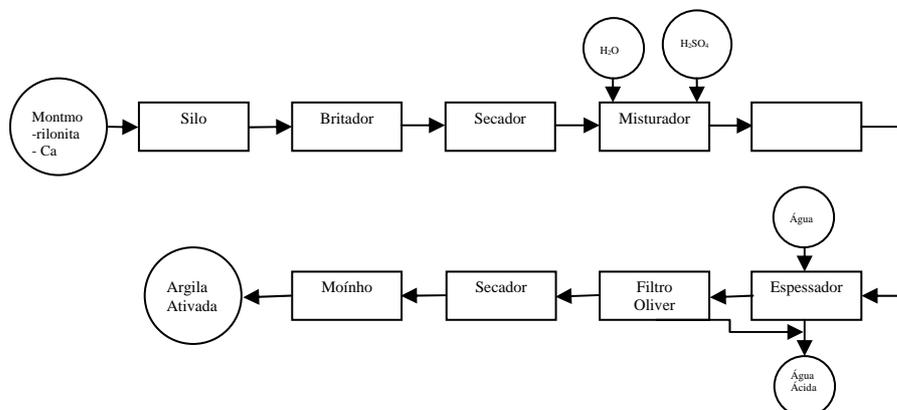
A composição mineralógica das terras fuller ou atapulgita é constituída por argilominerais montmoriloníticos, em que o cátion saturante é predominantemente hidrogênio e ou magnésio.

As argilas utilizadas como matéria-prima para a obtenção de argilas ativadas por ácidos são argilas que, no estado natural, têm um poder descorante muito baixo, mas que desenvolvem um elevado poder descorante pelo tratamento com ácido clorídrico ou ácido sulfúrico. As argilas ativáveis por ácidos são geralmente bentonitas cálcicas, isto é, argilas essencialmente montmoriloníticas em que o cátion saturante é predominantemente cálcio. A ativação ácida serve para transformar a montmorilonita em montmorilonita ácida pela

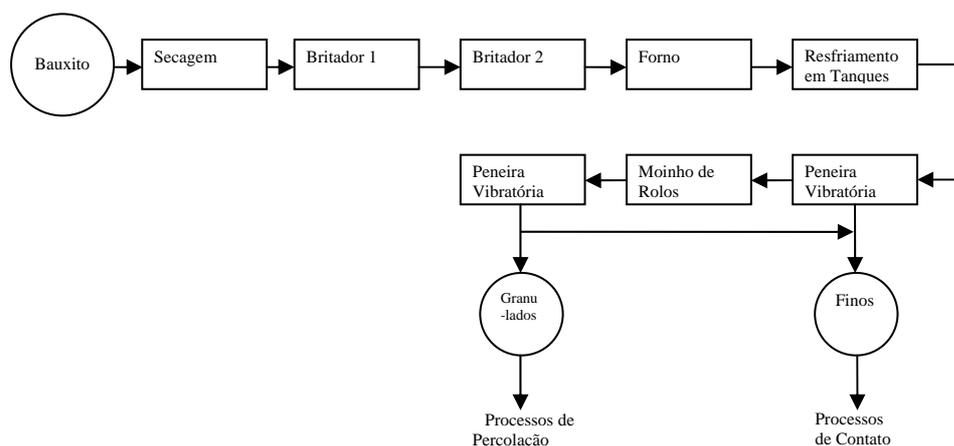
substituição do sódio, potássio, cálcio (e talvez magnésio) pelo cátion hidrogênio e para reduzir o teor de magnésio, ferro e alumínio (nessa ordem); nessa ativação, parte do  $H^+$  é substituído por  $Al^{3+}$  estrutural, com destruição parcial do argilomineral. A ativação ácida serve também para aumentar a área específica, isto é, a área externa total das partículas de argila por unidade de massa e, também, a porosidade aparente das argilas. A propriedade de agir como agente descorante está diretamente correlacionado com a presença de íons  $H^+$  e  $Al^{3+}$  como cátions trocáveis, em proporções adequadas. O aumento da capacidade da bentonita no descoramento do óleo, também está relacionado com o aumento da porcentagem de destruição da folha octaédrica. Nas **figuras 5.2, 5.3 e 5.4** estão representados os diagramas de bloco da produção da terra fuller, da ativação ácida da montmorilonita cálcica e da ativação térmica do bauxito.



**Figura 5.2.** Diagrama da produção da terra fuller (Santos, P. S., 1992).



**Figura 5.3.** Diagrama de ativação ácida da montmorilonita (Santos, P. S., 1992).



**Figura 5.4.** Diagrama da ativação térmica do bauxito (Santos, P. S., 1992).

O bauxito ativado (o termo *bauxita* é incorreto porque o sufixo *ita* deve ser utilizado para designar um mineral; não existe o suposto mineral *bauxita*, de composição  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) é preparado pelo tratamento térmico do minério bauxito que possui, no estado natural, um poder descorante muito reduzido. É preparado em forma granular e usado no processo de descoramento de derivados de petróleo por percolação. O bauxito selecionado é secado entre  $100^\circ\text{C}$  e  $150^\circ\text{C}$ , separado em peneiras, moído e de novo separado em peneiras (granulometria entre ABNT 20 a 60), de modo a obter o máximo de material granulado para percolação. É calcinado a seguir em temperaturas entre  $350^\circ\text{C}$  e  $860^\circ\text{C}$ ; as condições de calcinação são extremamente críticas para finalidades específicas, especialmente para uso em óleos lubrificantes.

Define-se adsorção física de uma substância química A (chamada adsorbato), por uma substância sólida S (chamada adsorvente) que possui uma grande área específica (industrialmente da ordem de até  $200\text{g}/\text{m}^2$ ), sendo A uma substância química dissolvida em um líquido (solvente) ou uma substância fluida em mistura gasosa com outros gases, quando a concentração de A (em massa/volume) na superfície de S (interface de S com o meio) é maior do que a concentração de A no meio que envolve S.

Estudos teóricos sobre adsorção foram desenvolvidos por alguns estudiosos, principalmente Freundlich e Langmuir. Com base nas equações propostas por esses autores, foram desenvolvidos gráficos denominados isotermas de adsorção (Santos, P. S., 1992).

## 5.2 Propriedades das argilas

As argilas, com raras exceções, são sistemas complicados devidos às variadas condições geológicas de formação das mesmas; podem variar na composição mineralógica qualitativa e quantitativa dentro dos argilominerais, cristalinos ou amorfos, diferenças relativas de vários minerais e no grau de substituição isomórficas nos reticulados cristalinos; os componentes não argilominerais cristalinos (silicatos, hidróxidos, óxidos, carbonatos, nitratos, sulfatos, sulfetos) ou amorfos (ácidos silícicos, ácido húmico e humatos) também podem variar qualitativa e quantitativamente. Sendo as argilas na natureza, de dimensões coloidais, diferenças apreciáveis existem nas propriedades físico-químicas, tais como na capacidade de troca de cátions, natureza dos cátions trocáveis, distribuição granulométrica das partículas, área específica, potencial eletrocinético (potencial zeta), viscosidades de suspensões, plasticidades, etc. Essas diferenças levam a propriedades tecnológicas diversas para as indústrias de cerâmica, borracha, papel, metalúrgica, de petróleo, agrícola, química e de engenharia civil. Desta forma, vemos que não é possível descrever uma argila por um número pequeno de propriedades. Geralmente são os seguintes os fatores que controlam as propriedades que uma determinada argila possui:

- 1 – A composição mineralógica dos argilominerais qualitativa e quantitativa, e a distribuição granulométrica das partículas;
- 2 – A composição mineralógica dos não argilominerais, qualitativa e quantitativa, e a distribuição granulométrica das partículas;
- 3 – Teor em eletrólitos, quer dos cátions trocáveis, quer de sais solúveis, qualitativa e quantitativamente;
- 4 – Natureza e o teor de componentes orgânicos;
- 5 – Características texturais da argila, tais como forma dos grãos, grau de orientação das partículas dos argilominerais, etc.

Essa complexidade das argilas leva a dificuldade na classificação das mesmas, levando especialmente ao conceito de que não existem duas argilas iguais. Este último conceito deu origem a uma nomenclatura geográfica, identificando-se as argilas pela localidade de onde foram extraídas, usando-se também nomes dos lugares de origem; são comuns nomes como: argilas de Kentucky, Carolina do Norte, São Simão, da Paraíba, etc. (Santos, P. S., 1989)

O *Bureau of Mines* dos Estados Unidos, para fins estatísticos, classifica as argilas em: caulins (*china-clays ou kaolins*), argilas plásticas para cerâmica branca (*ball-clays*), argilas refratárias (*fire-clays*), argilas para louças (*stoneware-clays*), bentonitas (*bentonites*), terras

fuler (*fuller's earth*), etc A classificação e a nomenclatura de uma argila não devem ser confundidas com a classificação e a nomenclatura dos argilominerais constituintes das mesmas. (Santos, P. S., 1989).

### **5.3 Aplicação das argilas**

Como já foram citadas anteriormente, as argilas, com suas várias estruturas e propriedades tecnológicas são utilizadas nas indústrias de cerâmica, borracha, papel, metalúrgica, de petróleo, agrícola, química, engenharia civil, produção de catalisadores e na produção de óleos utilizadas como agentes descorantes.

Neste trabalho de Dissertação, a última etapa do processo de rerrefino de lubrificantes é exatamente a clarificação.

As argilas podem ser utilizadas como agentes descorantes de óleos de duas maneiras diferentes. A primeira é chamada processo de percolação, onde o óleo atravessa uma coluna de argila descorante preparada na forma de grãos de dimensões entre as peneiras ABNT 10 e 60; é um processo que emprega temperaturas baixas, geralmente entre 85°C e 120°C. As vazões são de 80L a 480L por tonelada de argila e por hora. O outro processo é chamado de processo de contato, onde o óleo é colocado em contato com a argila em pó, peneirada através de uma peneira ABNT 200; a temperatura varia entre 150°C e 300°C durante trinta minutos sob agitação constante e também sob vácuo. A percentagem de argila varia entre 0,5% a 10% em relação à massa de óleo. O óleo é separado da argila através de filtração, normalmente em filtro- prensa.

Seja qual for o processo utilizado, a argila deve satisfazer aos seguintes requisitos: ter um bom poder descorante; reter um mínimo possível de óleo; ser reativável por tratamento térmico ou por meio de solvente. (Santos, P. S., 1992).

## CAPÍTULO 6

### METODOLOGIA EXPERIMENTAL

#### 6.1 Amostragem e caracterização das amostras de óleo usado

As amostras de óleo usado foram coletadas em duas rerrefinadoras, a saber: Tasa Lubrificantes e Lwart Lubrificantes.

As rerrefinadoras coletam o óleo usado em caminhões tanques, em vários locais, conforme citação no capítulo 1, e ao retornarem a fábrica, este óleo é descarregado em tanques de armazenagem construídos em aço carbono. Normalmente as empresas dispõem de vários tanques para depósitos, onde o óleo usado é descarregado. É evidente que essas misturas de óleos de várias origens geram um produto final de composição diferente daqueles que o originou. Em resumo, os óleos usados possuem características diferentes uns dos outros.

Como visto, os óleos usados são de várias procedências e por isso, formam durante a estocagem misturas com características próprias.

Na realização da amostragem, seguiu-se a técnica de coletar em cima, no meio e fundo do tanque, formando uma amostra composta representativa. As amostras são coletadas em vasilhames metálicos, em média 5 litros. Não há necessidade de se fazer qualquer preservação, simplesmente tendo-se o cuidado para que o vasilhame esteja limpo e seco. Os óleos usados são estáveis à temperatura ambiente.

Cada amostra coletada foi dividida em duas alíquotas iguais. Uma destas foi mantida tal e qual coletada e a outra submetida a pré-tratamento (desidratação e *destilação flash*). Em seguida, ambas foram submetidas à análise, cujos resultados revelaram os efeitos do pré-tratamento.

As amostras no estado bruto foram identificadas pelo índice 1 (exemplo: A<sub>1</sub>, B<sub>1</sub>, etc) e as amostras submetidas ao pré-tratamento (*destilação flash*) pelo índice 2 (exemplo: A<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>, etc)

Para a presente Dissertação foram utilizadas um total de oito amostras, sendo duas fornecidas pela Tasa Lubrificantes (A<sub>1</sub> e A<sub>2</sub>) e seis pela Lwart Lubrificantes (B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub>), coletadas em intervalo de trinta dias.

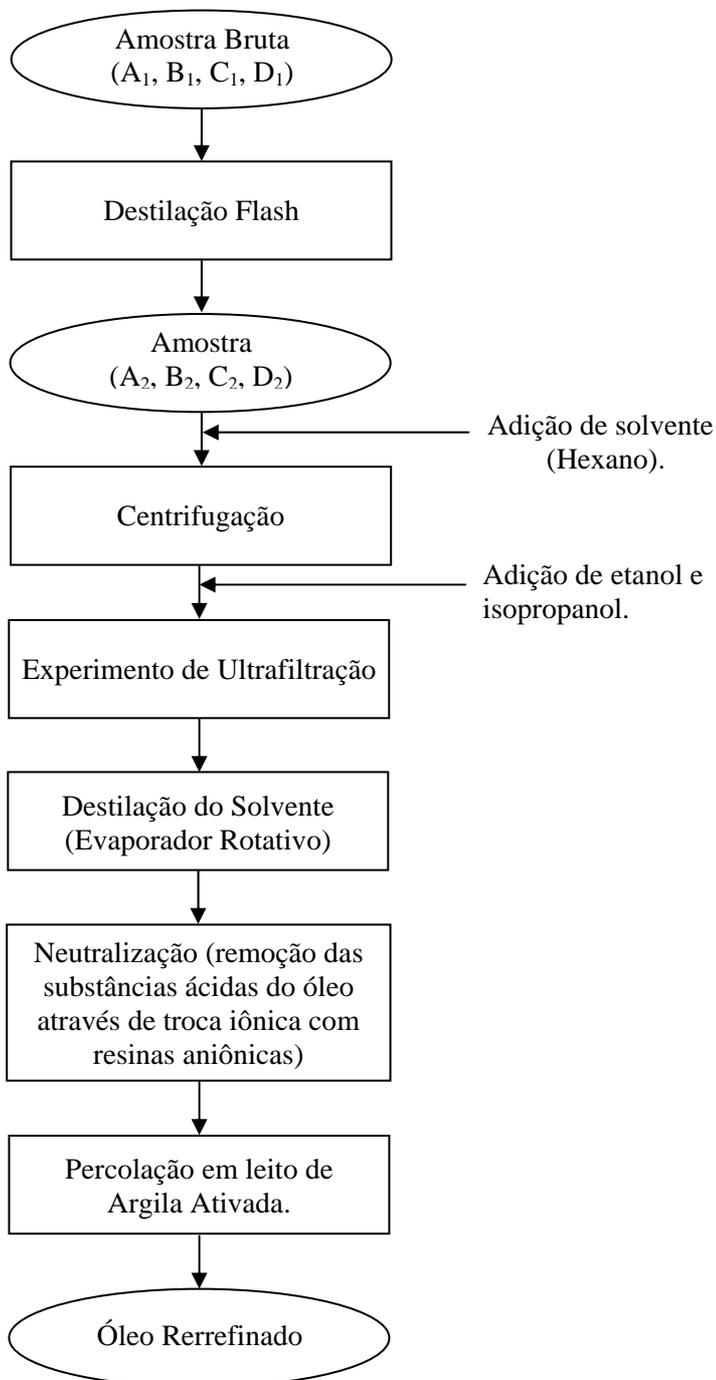
Essas amostras foram caracterizadas segundo os métodos ASTM e NBR cujos parâmetros encontram-se **na tabela 6.1**.

**Tabela 6.1** – Parâmetros de caracterização / análise em função da etapa do processo de rerrefino, tal e qual descrito na Figura 6.1

Parâmetro de Caracterização (Análise)	Amostras Brutas (A <sub>1</sub> , B <sub>1</sub> , C <sub>1</sub> , D <sub>1</sub> )	Amostra após Destilação Flash (A <sub>2</sub> , B <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> , D <sub>2</sub> )	Amostra após Ultrafiltração	Amostras após percolação em argila ativada
Viscosidade cinemática a 40 °C (ASTM D445)	SIM	SIM	SIM	SIM
Viscosidade cinemática a 100 °C (ASTM D445)			SIM	SIM
Índice de viscosidade (ASTM D2270)			SIM	SIM
Ponto de fulgor (ASTM D92)				SIM
Ponto de fluidez (ASTM D97)				SIM
Índice de acidez total (ASTM D974)			SIM	SIM
Insolúveis em pentano (ASTM D893)	SIM	SIM	SIM	
Água por arraste (ASTM D95)	SIM	SIM	SIM	
Diluição por combustível (ASTM D322)	SIM	SIM	SIM	
Cor (ASTM D1500)			SIM	SIM
Cinzas (ASTM D482)				SIM
Resíduo de carbono (ASTM D524)				SIM
Corrosividade (ASTM D130)				SIM
Espectrometria de Absorção Atômica (NBR 14066)		SIM	SIM	SIM

## 6.2 Procedimento Experimental

O procedimento aplicado às amostras brutas coletadas é indicado no diagrama da Figura 6.1. A seqüência de operações é ilustrada da seguinte maneira:



**Figura 6.1.** Procedimento experimental aplicado às amostras de óleos lubrificantes a serem rerrefinados

Além dos aparelhos e vidrarias comuns aos laboratórios, foram também utilizados nesta Dissertação os seguintes equipamentos:

Balança analítica: Bosch 2000.

Banho de aquecimento para ensaio de corrosividade: Koehler Instrument Co

Centrífuga: Incomap Ltda.

Colorímetro: Fisher Scientific Co

Evaporador rotativo: Fisatom

Módulo para ultrafiltração do Laboratório de Membranas do Departamento de Bioquímica.

Ponto de fluidez: ISL Instrument.

Ponto de fulgor Cleveland: Elcar Máquinas Ltda.

Resíduo de Carbono Conradson: Elcar Máquinas Ltda. modelo Atlantic

Spectroil M (rotating disk electrode): Spectro Incorporated.

Viscosímetro cinemático modelo Atlantic: Elcar Máquinas Ltda.

### 6.2.1 Centrifugação

Antes da ultrafiltração foi realizada uma centrifugação, utilizando uma centrífuga com as seguintes características: rotação 1750 rpm produzindo uma força centrífuga relativa de 700 vezes a força da gravidade. A finalidade foi retirar o máximo do material em suspensão, de modo a diminuir o *fouling* e conseqüentemente manter uma melhor vazão do permeado. As amostras centrifugadas foram, A<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>, C<sub>2</sub> e D<sub>2</sub>.

As amostras de óleo foram diluídas a 20% a volume, em hexano, cuja finalidade foi diminuir a viscosidade e centrifugadas conforme o método ASTM D 893, durante 20 minutos. O resíduo foi descartado.

A fração solúvel foi cuidadosamente separada e utilizada, após nova mistura de solventes (etanol e isopropanol), no processo de ultrafiltração.

### 6.2.2 Ultrafiltração

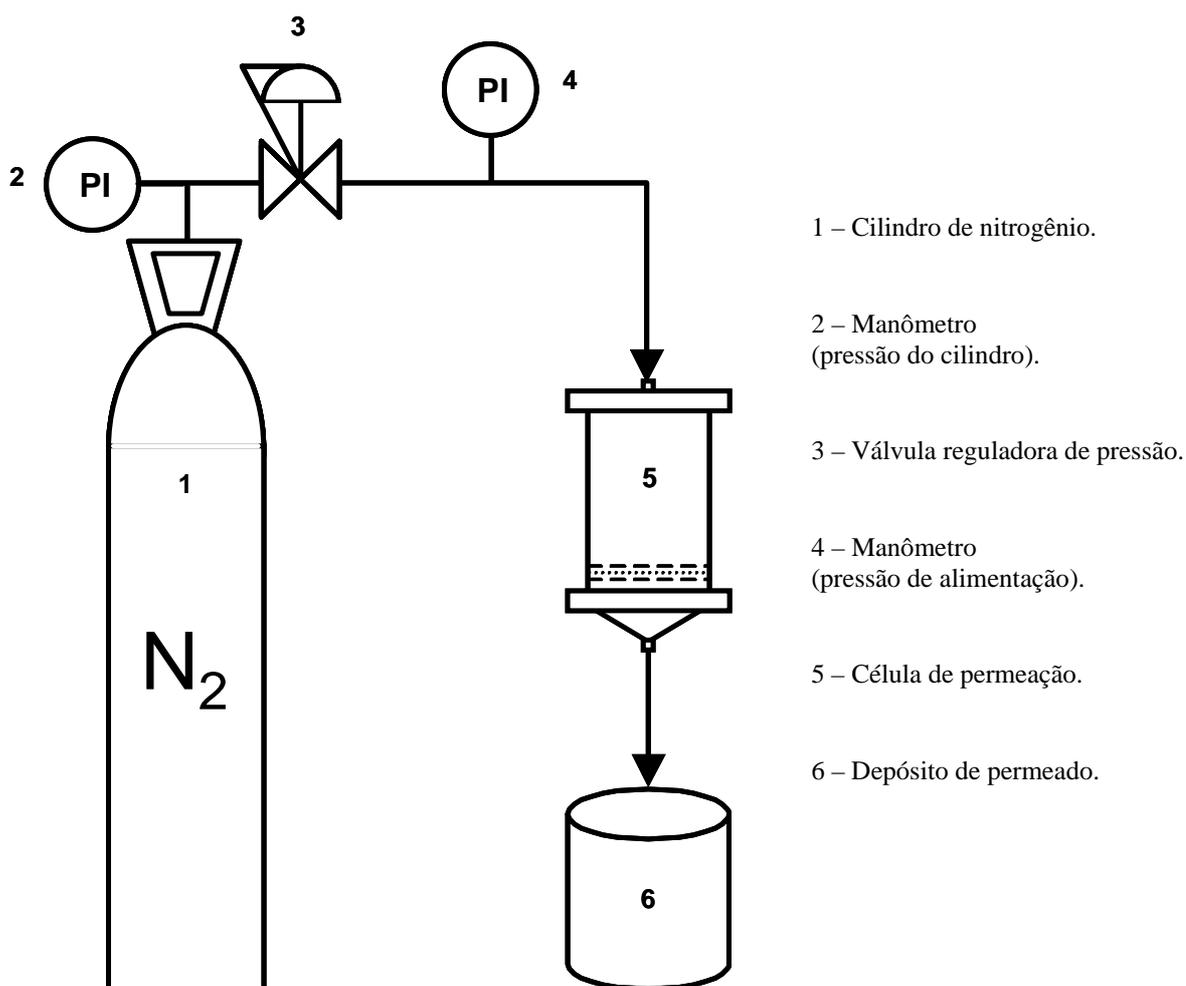
Composição a volume da mistura usada na ultrafiltração:

<u>Fração solúvel</u>	75 %
Álcool isopropílico	20 %
Etanol.....	5 %

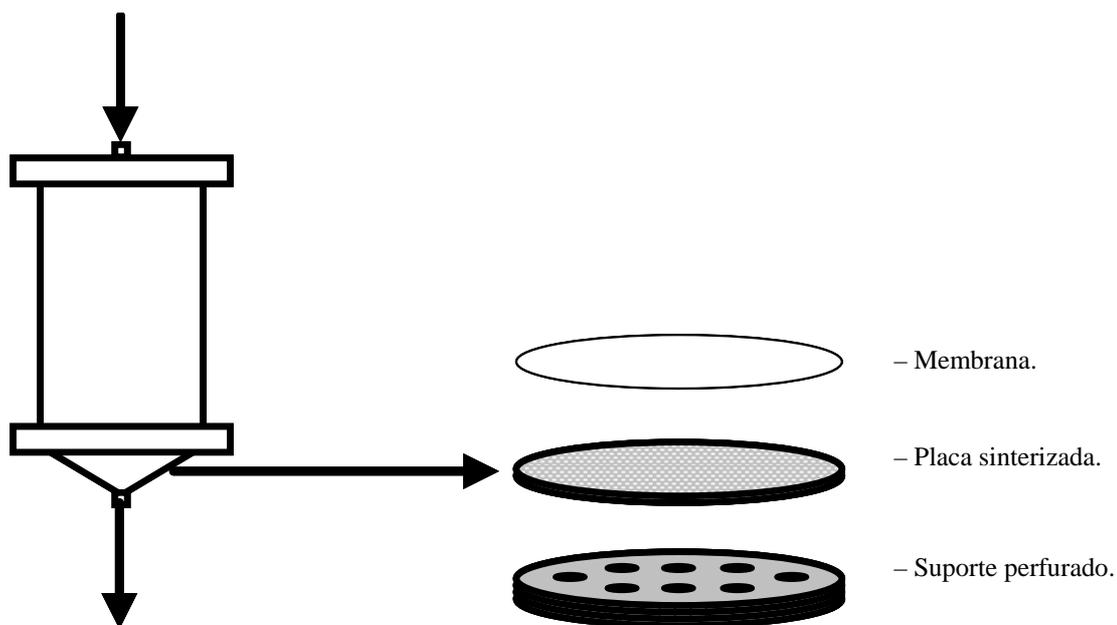
A adição destes dois álcoois viabiliza a permeação a baixa pressão, uma vez que os mesmos molham a membrana (*wetted*). Na ausência dos álcoois, isto é, unicamente a mistura de hexano/óleo, a membrana fica impermeável, não havendo conseqüentemente permeação.

### 6.2.2.a Equipamento

Foi utilizado um módulo plano de ultrafiltração com alimentação direta, conforme visto nas **figuras 6.2 e 6.3**. Esta célula de permeação (5) possui forma cilíndrica, com volume de 250 mL e área útil de filtração de 40,38 cm<sup>2</sup>. A mistura óleo/solventes é pressionada com nitrogênio contra a membrana a pressão de 3 kgf/cm<sup>2</sup> e temperatura ambiente (oscilando entre 25°C e 30°C). O permeado passa pela membrana, na qual ficam retidos os materiais de alta massa molar e em suspensão, conforme **figura 6.4**.



**Figura 6.2.** Diagrama esquemático do sistema de ultrafiltração utilizado no presente trabalho.



**Figura 6.3.** Detalhe da célula de ultrafiltração.

### 6.2.2.b Membrana

Foi utilizada membrana plana para ultrafiltração, cujo material é celulose regenerada (quimicamente acetato de celulose), código YM30, diâmetro 76 mm e 30kDa, fornecida pela Millipore Corporation. Temperatura de operação até 121°C e pressão máxima de 4,7 kgf/cm<sup>2</sup>.



**Figura 6.4.** Módulo de ultrafiltração.

### 6.2.3 Destilação do solvente

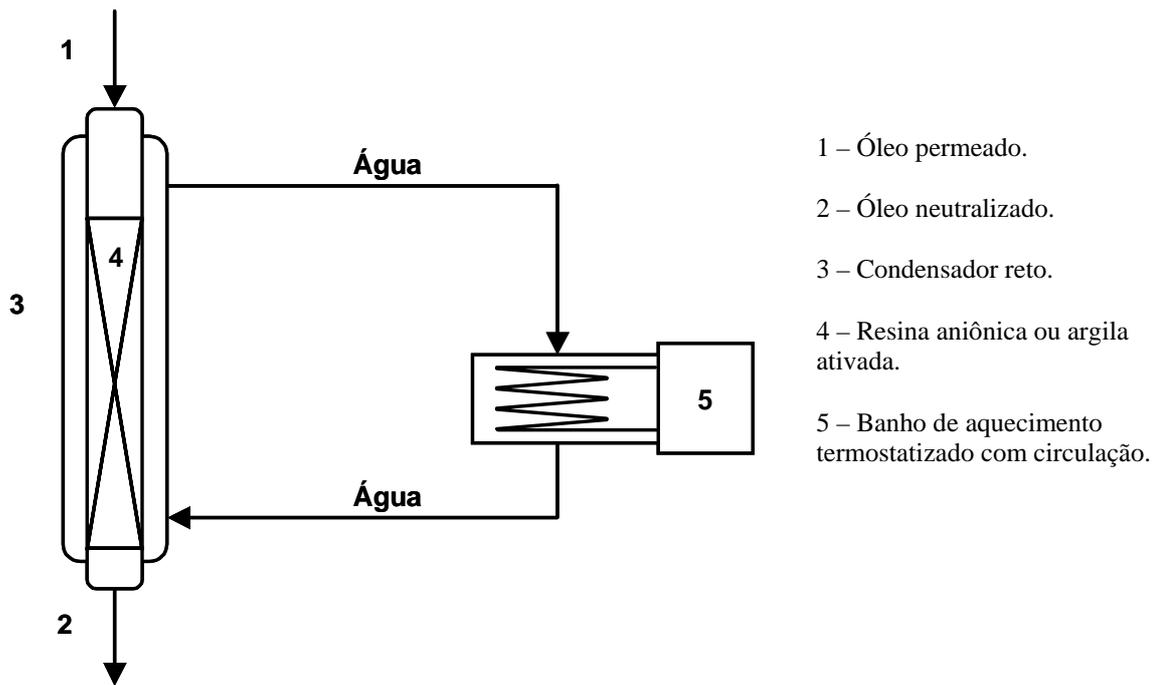
O material permeado foi destilado no evaporador rotativo, a 130°C e 400 mm de Hg, durante 3 horas, com recuperação do solvente, conforme **figura 6.5**.



**Figura 6.5.** Evaporador rotativo.

### 6.2.4 Remoção das frações ácidas por troca iônica

O óleo permeado e isento de solventes, foi percolado numa coluna de resina aniônica Amberlyst A-26 OH (quimicamente estireno reticulado com divinilbenzeno funcionalizada com sal de amônio quaternário), cedida por cortesia da Rohm Haas, cuja finalidade é neutralizar a acidez residual contida no óleo. A coluna de percolação foi mantida a 55°C através de um banho termostaticado, conforme **figura 6.7**.



**Figura 6.6** Esquema do sistema de neutralização e ou clarificação.



**Figura 6.7** Sistema de neutralização.

### 6.2.5 Percolação em leito de argila ativada

Após a neutralização, o próximo passo foi a percolação em argila ativada, Figura 6.8. Foram testadas dois tipos de argilas, ambas com a mesma área de superfície  $150 \text{ m}^2/\text{g}$ : Attapulгите C – fabricante Engelhard, USA e Tonsil CO 620 G – Fabricante Sud Chemie, USA, cedidas por cortesia do Laboratório de Engenharia e Tecnologia de Petróleo e Petroquímica da UERJ. A Attapulгите C apresentou um melhor rendimento na adsorção do óleo e por esse motivo foi a usada até o final das experiências. O objetivo foi adsorver alguns organo-metálicos que não foram retidos na ultrafiltração, adsorver as substâncias cromóforas, a fim de clarificar o óleo, e neutralizar o resíduo de acidez, colocando o óleo na especificação exigida para um óleo rerrefinado. Essa operação de percolação foi realizada a uma temperatura de  $95^\circ\text{C}$  e pressão atmosférica. A coluna de argila tinha uma altura de 20 cm e área da base  $0,45 \text{ cm}^2$ . A vazão foi de  $56 \text{ mL}/\text{cm}^2 \text{ h}$ . Quando a argila saturava, era ativada, inicialmente removendo o óleo contido na argila com hexano (óleo e solvente eram recuperados posteriormente) e a seguir era colocada na mufla a  $250^\circ\text{C}$  durante duas horas com circulação de nitrogênio. No final do processo de percolação, foi usado 6% em peso da argila em relação ao óleo. O limite de saturação da argila era atingido quando a cor do óleo percolado atingia o valor 4.

Os ensaios do óleo tratado por essa metodologia, foram realizados num laboratório especializado, e os resultados encontrados na **Tabela 7.5**, página 76, se enquadram nos limites da especificação ANP 130, conforme pode ser visto no **Capítulo 3, Tabela 3.3**.



**Figura 6.8** Sistema de percolação.

### 6.3 Reagentes utilizados

Os principais solventes e reagentes utilizados nesta Dissertação foram:

Ácido Perclórico – procedência: Merck Indústria Química; grau de pureza: PA.

Anidrido Acético – procedência: Merck Indústria Química; grau de pureza: PA.

Álcool etílico - procedência: Merck Indústria Química; grau de pureza: PA.

Álcool isopropílico – procedência: Merck Indústria Química; grau de pureza: PA.

Clorofórmio – procedência: Vetec Química Fina Ltda; grau de pureza : PA.

Nitrogênio – procedência: White Martins.

Hexano - procedência: Vetec Química Fina Ltda; grau de pureza: PA.

Pentano - procedência: Vetec Química Fina Ltda; grau de pureza: PA.

Tolueno – procedência: Vetec Química Fina Ltda: grau de pureza: PA.

Xileno - procedência: Vetec Química Fina Ltda; grau de pureza: PA.

## CAPÍTULO 7

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da metodologia experimental aplicada ao rerrefino de óleos lubrificantes usados nos motores de combustão interna utilizando o processo de ultrafiltração serão discutidos neste capítulo.

As análises necessárias para qualificar se uma amostra de óleo tal e qual recebida (**Tabela 7.1**) é de qualidade aceitável para se fazer o rerrefino, quatro ensaios são indicados: viscosidade cinemática a 40°C, insolúveis em pentano, água por arraste e diluição por combustível. Por exemplo: percentual de insolúveis acima de 5%, teores de água acima de 10 %, diluição por combustível acima de 8%, tornam a mostra antieconômica para o rerrefino. Não existe entre as rerrefinadoras uma especificação definida (limites) para o recebimento do óleo usado, porém o rerrefino do óleo deve ser economicamente viável. As amostras de óleos relacionados na **Tabela 7.1** são todas adequadas.

**Tabela 7.1** - Caracterização física das amostras de óleos tal e qual coletada

Amostras →	Tasa	Lwart		
	A <sub>1</sub>	B <sub>1</sub>	C <sub>1</sub>	D <sub>1</sub>
Ensaio ↓				
Viscosidade cinemática a 40°C (cSt)	65,32	75,72	80,22	84,26
Insolúveis em pentano (%)	1,9	2,2	2,2	2,4
Água por arraste (%)	6,4	4,8	5,2	5,8
Diluição por combustível (%)	0,8	0,6	0,5	0,4

Após a destilação *flash* (280°C e 15 mm de Hg) há necessidade de incluir vários outros testes como se verifica na **Tabela 7.2**. Por exemplo, os resultados de água por arraste e de diluição por combustível mostram que houve boa condução no processo de desidratação e eliminação dos leves. A análise dos metais por espectrometria de absorção atômica quantifica quanto de produtos organo-metálicos, metais de desgaste e poeira, estão presentes. Os insolúveis fornecem o percentual do material em suspensão, como por exemplo, fuligem, poeira, metais provenientes do desgaste do motor e produtos insolúveis provenientes da

oxidação. Observa-se que houve aumento da viscosidade; resultado esperado devido à eliminação da água e dos leves.

**Tabela 7.2** - Caracterização física e química das amostras de óleos após a destilação *flash*

Amostras →	Tasa	Lwart		
	A <sub>2</sub>	B <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	D <sub>2</sub>
Ensaio ↓				
Viscosidade cinemática a 40°C (cSt)	85.72	98.63	127,2	138.6
Insolúveis em pentano (%)	2,1	2.4	2,3	2,6
Água por arraste (%)	0	0	0	0
Diluição por combustível (%)	0	0	0	0
Espectrometria de absorção atômica	ppm	ppm	ppm	ppm
Fe	165	176	301	282
Cr	15	21	11	35
Pb	19	29	19	20
Cu	69	93	42	37
Al	294	332	36	41
Si	240	453	67	60
P	819	715	714	506
Zn	414	471	858	1188
Ca	1018	1415	1379	1982

## 7.1 Testes de ultrafiltração

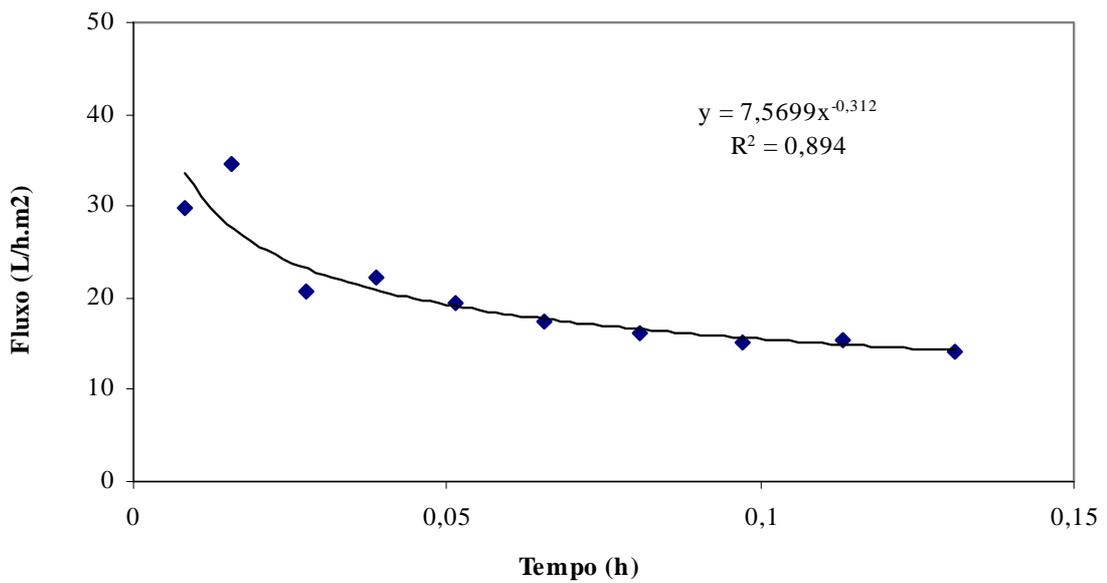
Após a destilação *flash* (280°C e 15 mm de Hg), o óleo após resfriamento, foi diluído a 20% em hexano e centrifugado. A fração solúvel foi diluída com etanol e isopropanol, conforme citação na página 65, colocada no módulo de ultrafiltração utilizando membrana de celulose regenerada 30 kDa e pressurizado com nitrogênio a uma pressão de 3 kgf/cm<sup>2</sup>. Após a ultrafiltração e destilação dos solventes no evaporador rotativo, o óleo apresentou a seguinte caracterização física e química (**Tabela 7.3**):

**Tabela 7.3** - Caracterização física e química das amostras de óleos após a ultrafiltração

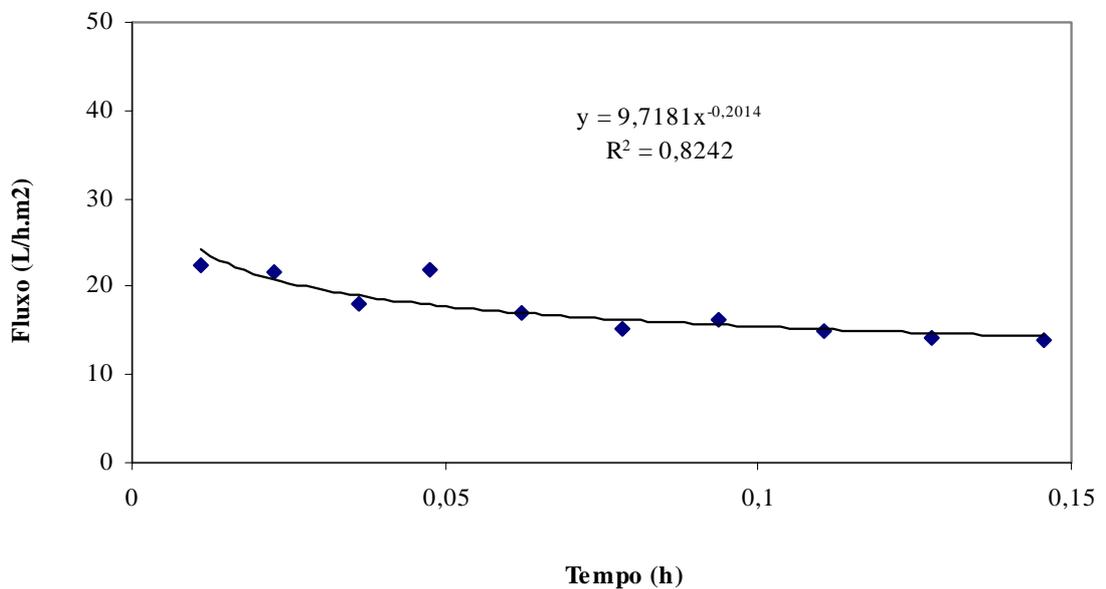
Amostras →	Tasa	Lwart		
	A <sub>2</sub>	B <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	D <sub>2</sub>
Ensaio ↓				
Viscosidade cinemática a 40°C (cSt)	64,10	77,62	82,3	84,81
Viscosidade cinemática a 100°C (cSt)	8,32	9,43	9,92	10,21
Índice de viscosidade	98	97	99	100
Índice de acidez total (mgKOH/g)	0,65	0,46	0,70	0,56
Cor	>8	>8	>8	>8
Insolúveis em pentano (%)	0	0	0	0
Água por arraste (%)	0	0	0	0
Diluição por combustível (%)	0	0	0	0
Espectrometria de absorção atômica	ppm	ppm	ppm	ppm
Fe	12	2	0	8,7
Cr	0	1	0	0
Pb	1	1	2	0
Cu	1	0	0	0,8
Al	0	0	0	0
Si	12	16	15	14,6
P	19	8	17	0
Zn	1,5	2	0	1,9
Ca	15,8	22	18	20,7

Nos gráficos de fluxo de permeação (J), conforme as **Figuras 7.1, 7.2, 7.3 e 7.4**, observa-se que todas as amostras indicaram uma diminuição de vazão, possivelmente devido à formação de *fouling*. É esperado supor que se fosse usado um módulo de ultrafiltração tipo fluxo cruzado ou tangencial (*cross flow filtration*), associado a outras técnicas que visam melhorar o fluxo permeado tais como limpeza mecânica ou hidráulica, promotores de turbulência, etc (estes recursos nesta fase experimental, não estavam disponíveis), o problema da formação do *fouling* seria menor. As principais substâncias formadoras do *fouling* são provavelmente asfaltenos, aditivos degradados, produtos oxidados, que interagem formando um complexo.

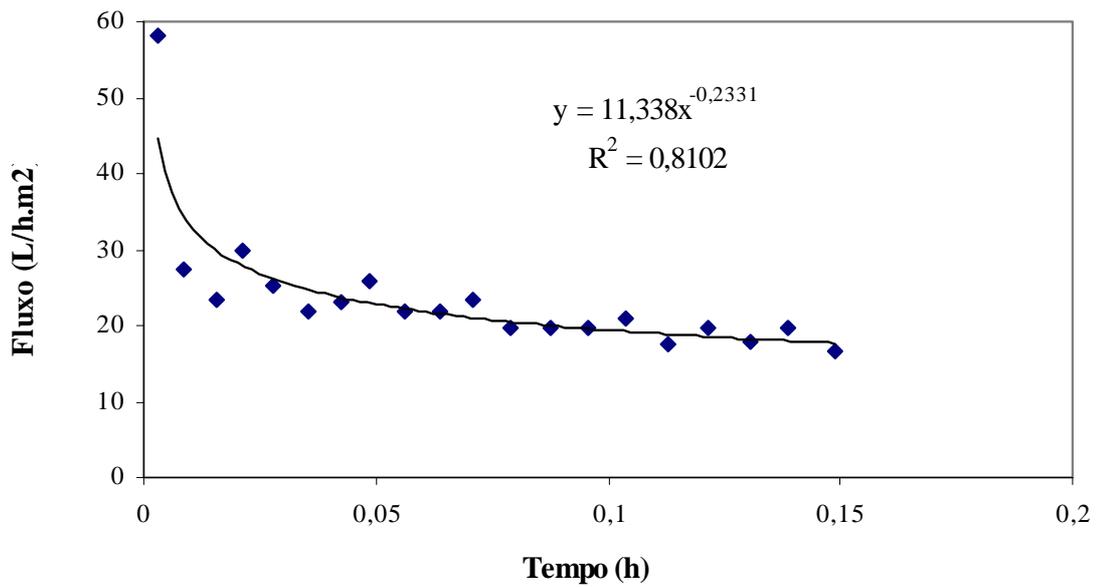
Em virtude da freqüente formação de *fouling*, a ultrafiltração era interrompida para que fosse realizada a desobstrução, utilizando hexano como solvente de limpeza. A **figura 7.5** mostra o *fouling* formado durante a filtração.



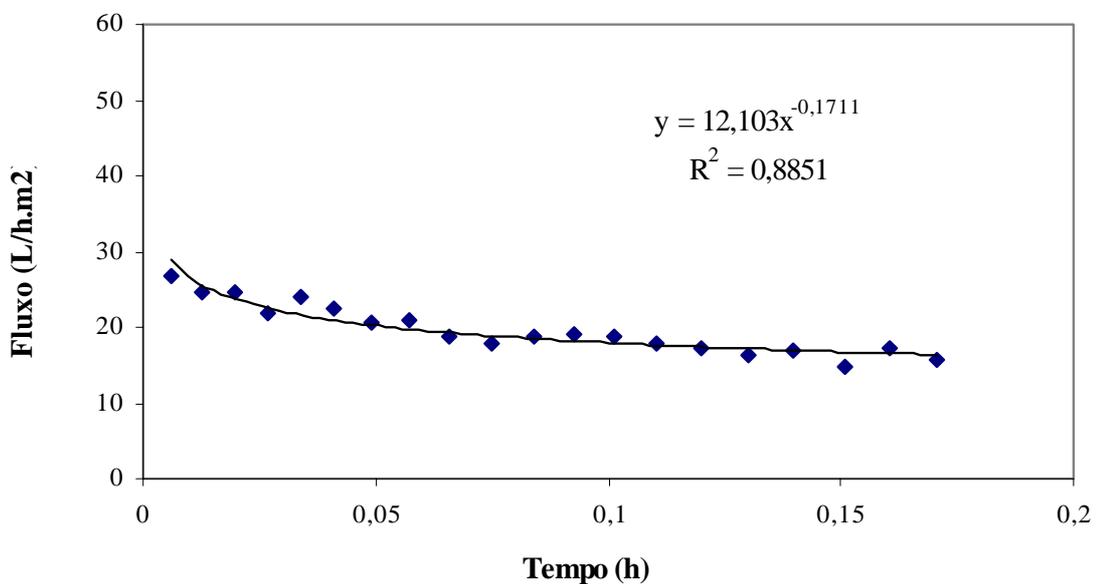
**Figura 7.1** – Variação do fluxo permeado com o tempo de operação, utilizando o módulo plano, conforme **Figuras 6.2 e 6.3**. O gráfico mostra uma diminuição da vazão, possivelmente devido à formação de *fouling*. Amostra A<sub>2</sub> (Tasa Lubrificantes).



**Figura 7.2** – Variação do fluxo permeado com o tempo de operação, utilizando o módulo plano, conforme **Figuras 6.2 e 6.3**. O gráfico mostra uma diminuição de vazão, possivelmente devido à formação de *fouling*. Amostra B<sub>2</sub> (Lwart Lubrificantes).



**Figura 7.3** – Variação do fluxo permeado com o tempo de operação, utilizando o módulo plano, conforme **Figuras 6.2 e 6.3**. O gráfico mostra uma diminuição de vazão, possivelmente devido à formação de *fouling*. Amostra C<sub>2</sub> (Lwart Lubrificantes)).



**Figura 7.4** – Variação do fluxo permeado com o tempo de operação, utilizando o módulo plano, conforme **Figuras 6.2 e 6.3**. O gráfico mostra uma diminuição de vazão, possivelmente devido à formação de *fouling*. Amostra D<sub>2</sub> (Lwart Lubrificantes)).

O coeficiente de rejeição (R), principalmente com relação aos compostos organometálicos foi bastante elevado (>95%), mostrando uma grande eficiência da membrana utilizada. Um pequeno percentual de matéria orgânica indesejável foi permeada, porém foi adsorvida na percolação com argila.

Cálculo do coeficiente de rejeição médio (das quatro amostras) dos compostos organometálicos:

$$R = 1 - \frac{C_p}{C_0} \quad R = 1 - \frac{53,3}{3584} \quad R = 0,98 \quad \text{ou seja} \quad R = 98\%$$

Observa-se que as viscosidades das amostras após a ultrafiltração diminuíram. Este é um resultado esperado, uma vez que, com a eliminação dos aditivos e grande parte das substâncias oxidadas, que são produtos mais viscosos do que o óleo, a viscosidade tende a diminuir.

Insolúveis em pentano, água e combustíveis foram reduzidos a zero. Com relação à cor, o produto se mantém ainda escuro (cor > 8), porém límpido.



**Figura 7.5** - Aspecto do *fouling* na membrana após 20 minutos de permeação, formado em todas as amostras

Os resultados da neutralização, após a ultrafiltração e destilação do solvente, em uma coluna aniônica, como se pode ver na **Tabela 7.4**, verificam-se resultados ainda acima dos exigidos para óleos rerrefinados.

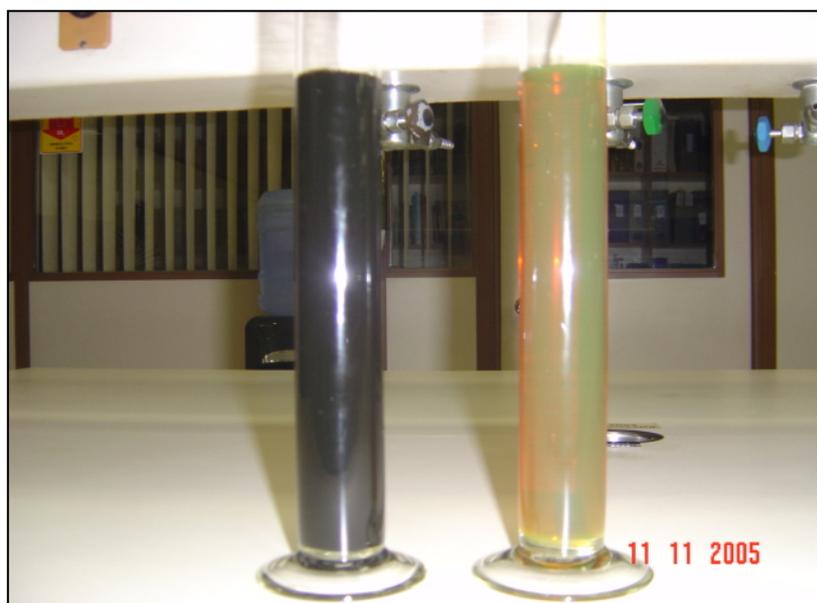
**Tabela 7.4** - Resultados do índice de acidez total após etapa de neutralização

Amostras → Ensaio ↓	Tasa	Lwart		
	A <sub>2</sub>	B <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	D <sub>2</sub>
Índice de acidez total (mgKOH/g)	0,18	0,32	0,24	0,29

Os resultados obtidos na percolação com argila ativada foram satisfatórios. Como mostra a **Tabela 7.5**, os ensaios de laboratório dos óleos usados rerrefinados utilizando a tecnologia de ultrafiltração por membrana e adsorção, colocou os produtos finais dentro das exigências de óleos básicos rerrefinados, conforme Tabela 3.3, página 44.

Dos dados obtidos nas análises, os óleos A<sub>2</sub> e B<sub>2</sub> são caracterizados como Neutro médio RR e os C<sub>2</sub> e D<sub>2</sub>, como Neutro Pesado RR.

A **figura 7.6** mostra a grande diferença visual entre uma amostra de óleo bruto e uma amostra de óleo rerrefinado por ultrafiltração e adsorção.



**Figura 7.6** - Aspectos comparativos das amostras entre um óleo bruto e um óleo rerrefinado pelo processo de ultrafiltração e adsorção.

**Tabela 7.5** - Caracterização física e química das amostras de óleos após a percolação

Amostras →  Ensaio ↓	Tasa	Lwart		
	A <sub>2</sub>	B <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	D <sub>2</sub>
Cor	3,5	3,5	4,0	4,0
Viscosidade cinemática a 40°C (cSt)	62,75	74,50	78,72	80,90
Viscosidade cinemática a 100°C (cSt)	8,21	9,28	9,63	9,97
Índice de viscosidade	98	100	99	102
Ponto de fulgor, °C, mínimo	220	224	230	230
Ponto de fluidez, °C, máximo	-6	-6	-3	-3
Índice de acidez total (mg KOH/g)	0,03	0,03	0,02	0,02
Cinzas, % peso, máximo	0,006	0,005	0,008	0,004
Resíduo de carbono Ransbottom, % peso, máximo	0,03	0,03	0,02	0,03
Corrosividade ao cobre, 3h a 100°C, máximo.	1	1	1	1
Espectrometria de absorção atômica	ppm	ppm	ppm	ppm
Fe	0,4	0,3	0,8	1,0
Cr	0	0	0	0
Pb	0	0	0,4	0,2
Cu	0,6	0	0	0,6
Al	0	0	0	0
Si	9	3	10	6
P	16	8	12	0
Zn	1,0	0,4	0	0,8
Ca	1,2	3,5	2	3,2

O rendimento conseguido nesse trabalho, considerando o módulo de filtração utilizado e os dados a partir da destilação *flash*, foi de 74%. Esse valor é compatível com os dados da literatura. (Veja Capítulo 3 página 42)

## CAPÍTULO 8

### CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Com base nos resultados experimentais, o presente trabalho teve como principais conclusões:

↳ **O processo de rerrefino** de óleos lubrificantes para motores de combustão interna, utilizando membranas de ultrafiltração/adsorção, é viável.

↳ **Pré-tratamento da amostra** – Para se conseguir um melhor desempenho na ultrafiltração, houve necessidade de se fazer um pré-tratamento na amostra:

Com a amostra convenientemente diluída em hexano, foi realizada uma filtração utilizando papel de filtro Whatman 42, porém a retenção dos materiais em suspensão foi muito pequena. Em continuação, utilizou-se uma membrana de microfiltração a base de nitrato de celulose; a membrana foi atacada pela mistura solvente/óleo (não se dispunha de outros tipos de membranas). Os melhores resultados foram conseguidos, através de centrifugação, utilizando uma força centrífuga relativa de 700.

↳ **Aspecto ambiental** - uma das vantagens do Processo de ultrafiltração/adsorção é que não gera grande quantidade de produtos tão agressivos ao meio ambiente como, por exemplo, as borras ácidas. Os resíduos gerados, como as tortas de ultrafiltração, são de fácil descarte como, por exemplo, o seu uso na produção de produtos asfálticos. A argila quando inativada é usada em olarias ou indústrias cimenteiras.

↳ **Ultrafiltração** - a técnica de ultrafiltração apresenta um desempenho satisfatório no rerrefino de óleos lubrificantes. Sob alguns aspectos apresenta vantagens em relação a outros processos tais como, menor consumo de energia, investimento inicial relativamente pequeno e é um processo que pode ser ampliado gradativamente em função das necessidades.

↳ **Disponibilidade de membranas comerciais** – corroborando com a conclusão anterior, demonstra-se que atualmente existem membranas comerciais adequadas para aplicação em rerrefino de óleos. Com relação ao coeficiente de rejeição (R), por exemplo, a membrana utilizada neste trabalho, apresentou uma boa eficiência (>95%). Porém alguns fatores ainda limitam a sua aplicação, tais como: preço elevado e baixa resistência mecânica.

↳ **A argila ativada** (Attapulgate C) - apresentou uma performance satisfatória. Contudo o complexo cromóforo (cor escura) presente no óleo satura a argila com muita frequência, exigindo reativação constante da mesma.

↳ **Óleo rerrefinado** – Pode-se observar que a partir dos dados experimentais obtidos, os óleos rerrefinados apresentam características que atendem aos requisitos de uso para um óleo básico rerrefinado. Nota-se que os resultados constantes da **Tabela 7.5** estão perfeitamente de acordo com as exigências para um óleo rerrefinado, conforme **Tabela 3.3**, página 44.

Como sugestões para trabalhos futuros, são propostos alguns estudos:

- Desenvolver módulos de filtração adequados para o rerrefino que diminuam ao máximo a formação de *fouling*. A pressurização e principalmente a despressurização do módulo, deve ser lenta para evitar danos à membrana.
- Para melhorar o desempenho da percolação com argila com relação à saturação, torna-se necessário destruir ou modificar o complexo cromóforo. Possivelmente uma variação de pH seja suficiente.
- A fim de aumentar a sedimentação dos produtos em suspensão durante a centrifugação, há necessidade de pesquisas para desenvolver coagulantes para sistemas não aquosos. Com esse procedimento, é possível que a formação de *fouling* diminua.
- A resina aniônica (Amberlyst A-26 OH) utilizada na neutralização não apresentou um resultado satisfatório, uma vez que ainda ficou uma acidez residual além dos limites esperados para um óleo rerrefinado. Portanto, torna-se necessário desenvolver ou avaliar resinas de troca iônica que satisfaçam esta exigência.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO (ANP). Centro de informação. Brasília.  
Disponível em <http://www.anp.gov.br>. Acesso em agosto de 2003
- AUDIBERT, F. *et al*; Reclaiming of spent lubricant oils by ultrafiltration;  
1978.p.109-120
- DIGÍLIO, A.; Processo de rerrefino; Petróleo a Sociedade e a Ecologia; São Paulo; Centrais  
Impressoras Brasileiras. 1986. p.73-82.
- LWART LUBRIFICANTES. Centro de Informação; São Paulo.  
Disponível em <http://www.lwart.com.br>. Acesso em agosto 2003.
- MARSHALL, E. R.; Análises de óleos usados; Lubrificação Texaco; 79 n<sup>o</sup>2, 1-12, 1993.
- McMurry, John; Química Orgânica, COMBO, 6<sup>a</sup> Edição São Paulo, Thomson, 2005. p.613
- MOURA, C.R.S.&CARRETEIRO,R.P.; Regeneração de óleo usado; Lubrificantes e  
lubrificação; Rio de Janeiro; Editora Técnica Ltda; 1987. p.421-24
- NÓBREGA, R, *et al*; Processo por separação de membranas Cap 4; Purificação de Produtos  
Biotecnológicos; Rio de Janeiro; Editora Manole, 2005. p.37-88.
- PEREIRA, E & AMORIM, L. V.; Fluídos & Cia; Bentonitas da Paraíba- O barro chega a  
universidade.  
Disponível em  
[www.perfuradores.com/index.php?pg=colunistas&coluna=cl\\_fluidos\\_cia&artigo=cl+fc\\_008-61k-resultado](http://www.perfuradores.com/index.php?pg=colunistas&coluna=cl_fluidos_cia&artigo=cl+fc_008-61k-resultado) adicional. Acesso em maio 2005
- RALDENS, E.; ASSIS, V. P.; ORNELAS, R.B.. Motivo para reflexão; Atualidades.  
Conselho Nacional de Petróleo; Ano XIII, Número 78, p. 16-27, 1981.
- REIN, S.W., Viscosidade; Lubrificação Texaco; 64 (1), 1-18, 1978.
- ROSSI, M.A.P.; As Argilas;  
Disponível em [www.portorossi.art.br/as\\_argilas.htm](http://www.portorossi.art.br/as_argilas.htm). Acesso em maio de 2005
- RUNGE, P.R.F. *et al*, Lubrificação Automotiva; São Paulo; Triboconcept; 1994.
- SANTOS, P. S.; Ciência e Tecnologia de Argilas; Volume 1; 2<sup>a</sup> Edição São Paulo; Editora  
Edgard Blücher Ltda. 1992. p 26-7
- SANTOS, P. S.; Ciência e Tecnologia de Argilas; Volume 2; 2<sup>a</sup> Edição São Paulo; Editora  
Edgard Blücher Ltda. 1992. p 650-57
- SCHILLING, A; Reclamation of used Motor Oil; Motor Oil and Engine Lubrication,  
Shropshire, England, Scientific Publications, 1968. p 2.14- 2.18
- SCHNEIDER, R.P. & TSUTIYA, M.T.; Membranas filtrantes para o tratamento de água,  
esgoto e água de reuso; Rio de Janeiro; ABES, 2001.

- SEMINÁRIO INFINEUM; Trends 2004. 613 kb
- SEMINÁRIO LUBRIZOL; Lubricant and Fuel Performance, 2002. p.1-30.
- SEMINÁRIO Paramins,Exxon Chemicals; 1986. p. 1-26.
- Sindirrefino (SINDICATO NACIONAL DE RERREFINO). Centro de Informação. São Paulo.  
Disponível em <http://sindrrefino.org.br>. Acesso em agosto de 2003.
- SINDICOM. Centro de Informação. Rio de Janeiro.  
Disponível em <http://www.sindicom.com.br>. Acesso em agosto de 2005.