



## 2º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS

### REMOÇÃO DE METAIS EM ÓLEOS LUBRIFICANTES USADOS UTILIZANDO ARGILA ATIVADA

Renné Vieira de Freitas<sup>1</sup>, Ciro Pinho Damasceno<sup>1</sup>, Cláudio Pereira de Cerqueira<sup>1</sup>, Luiz Antônio Magalhães Pontes<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Salvador - Unifacs, Departamento de Engenharia e Arquitetura, Av. Cardeal da Silva, 132, Federação, 40220-141 Salvador-BA, Brasil. E-mail: claudiop@posgrad.unifacs.br

**Resumo:** O presente trabalho aborda uma metodologia de desmetalização de óleo lubrificante usado fazendo uso de argila ativada. Um planejamento experimental completo com três variáveis (temperatura, concentração de adsorvente e tempo de adsorção) em dois níveis foi realizado. A análise de variância (ANOVA) demonstrou que a temperatura apresentou-se estatisticamente significativa para todos os elementos estudados (Fe, Si, Mg, Ca, Zn, Cr, Pb, Cu, Al, Ni, B, Na, P e Mg).

Os resultados demonstraram que a remoção de elementos apresentou-se significativa à temperatura de 100°C para a maioria dos metais analisados com exceção de Si e Al. A argila apresentou viabilidade na desmetalização de óleo lubrificante com percentuais de remoção de Fe (49,4%); Cr (45,0%); Pb (42,0%); Cu (42,7%); Al (41,5%); Ni (30,4%); B (57,6%); Na (30,3%); Mg (62,5%); Ca (46,2%); P (12,3%); Zn (35,1%); Mo (45,0%).

Palavras-Chave: óleos lubrificantes, adsorventes, desmetalização.

**Abstract** – In this paper was developed a methodology of desmetalization of used lubricating oil using activated clay. A complete experimental planning with three variable (temperature, amount of clay and adsorption's time) was realized in two levels.. The variance analysis (ANOVA) demonstrated that the temperature statisticament presented significant for all studied elements (Fe, Si, Mg, Ca, Zn, Cr, Pb, Cu, Al, Ni, B, In, P and Mg).

The results demonstrated the elements removal was significant for temperature at 100°C for the majority of analyzed metals with exception of Si and Al. The clay presented viability in the lubricating oil desmetalization of with removal percentages of Fe (49,4%); Cr (45,0%); Pb (42,0%); Cu (42,7%); Al (41,5%); Ni (30,4%); B (57,6%); Na (30,3%); Mg (62,5%); Ca (46,2%); P (12,3%); Zn (35,1%); Mo (45,0%).

Keywords: lubricating oil, adsorbent, desmetalization

## 1. Introdução

Os óleos lubrificantes são misturas complexas de hidrocarbonetos saturados (alcanos e cicloalcanos) e aromáticos, obtidos a partir do petróleo, mediante processos de refino que visam a remoção ou redução de compostos aromáticos, sulfurados, nitrogenados, oxigenados e parafinas lineares, indesejáveis na maior parte das aplicações dos produtos lubrificantes formulados. O Brasil consome anualmente cerca de 1.000.000 (m<sup>3</sup>) de óleo lubrificante, sendo que o total de óleo lubrificante usado disponível para coleta é de aproximadamente 455.000 (m<sup>3</sup>), que equivale a 45,5% do óleo lubrificante novo consumido, desse total, cerca de 150.000 (m<sup>3</sup>) é coletado para rerrefino, equivalendo a 16,67% do volume total de óleo usado. O restante é geralmente queimado ou despejado na natureza. No Brasil foi estabelecido desde outubro de 2001 a obrigatoriedade de coletar 30% do volume total comercializado por Estado.

O óleo lubrificante está entre os poucos derivados do petróleo que não são totalmente consumidos durante seu uso, portanto, dão origem a um resíduo chamado de óleo usado. Este, por não ser facilmente biodegradável, é considerado um grande agente poluidor quando não adequadamente disposto (Araújo, 1996). Após o uso os óleos lubrificantes contêm produtos resultantes da deterioração parcial dos óleos em uso, tais como compostos oxigenados (ácidos orgânicos e cetonas, por exemplo), compostos aromáticos polinucleares de viscosidade elevada, resinas e lacas. Além dos produtos da degradação do óleo básico, estão presentes no óleo usado os aditivos que foram adicionados ao óleo básico, no processo de formulação de lubrificantes e ainda não foram consumidos, metais de desgaste das máquinas lubrificadas (chumbo, cromo, bário e cádmio) entre outros.

Além dos problemas ambientais, os óleos usados são potenciais causadores de problemas de saúde aos trabalhadores que os manuseiam, em função do alto teor de poliaromáticos decorrentes da queima incompleta de combustíveis e altos teores de metais pesados (Hewstone, 1994). A poluição gerada pelo descarte de 1 t/dia de óleo usado para o solo ou cursos d'água equiivale ao esgoto doméstico de 40.000 habitantes (Hopmans, 1974). A queima de tal resíduo, sem tratamento prévio de desmetalização, gera emissões significativas de óxidos metálicos, além de outros gases tóxicos como a dioxina e óxidos de enxofre.

O processo regenerativo do óleo consiste na retirada dos poluentes que se formaram durante seu uso e nele permaneceram. Um dos processos utilizados para reaproveitamento do óleo usado é a reciclagem industrial, que é um processo simples de purificação e readitivação, considerando que o óleo usado sofre contaminação física e química durante o seu uso e a maior parte das moléculas permanecem inalteradas, podendo ser recuperadas (Moreira, 1980). Uma outra opção é o rerrefino que é o tratamento dado ao óleo usado visando à remoção dos aditivos, dos contaminantes incorporados ao óleo em seu uso (ex: água e sólidos) e dos compostos originários da degradação, cujo objetivo é a produção de óleos básicos para formulação de novos produtos lubrificantes (Hewstone, 1994).

Uma vez que muitos dos processos regenerativos necessitam de uma etapa prévia para remoção de metais do óleo usado, neste trabalho avaliou-se a utilização de argila ativada para este fim. As argilas ativadas possuem sítios ácidos e apresentam uma grande área superficial e um alto teor de montmorilonita, apresentando assim alta capacidade de adsorção (Santos, 1992) para remoção de compostos aromáticos e óxidos metálicos (alcalinos e alcalinos terrosos).

## 2. Material e Método

### 2.1. Procedimento experimental e caracterização do adsorvente.

O procedimento experimental consistiu-se na pesagem de 100g de amostra de óleo, submetendo-se a mesma a um aquecimento em banho termostático na temperatura de estudo. Após atingir a temperatura requerida, adicionou-se a amostra a massa de adsorvente previamente pesado e manteve-se agitação, com agitador de hélice, até o tempo requerido no estudo. Óleo foi então submetido à filtração a vácuo utilizando papel de filtro quantitativo para posterior determinação dos metais através de fluorescência de raio X, utilizando um espectrômetro modelo SHIMADZU XRF 1800.

O adsorvente utilizado neste trabalho foi a argila ativada, de nome comercial Filtrol 24<sup>TM</sup>. As argilas ativadas são muito utilizadas como adsorventes para diferentes materiais. Algumas propriedades da argila ativada Filtrol 24<sup>TM</sup> estão listadas abaixo, na Tabela 1 (Oliveira et al., 1997).

Tabela 1. Propriedades típicas da argila ativada Filtrol 24<sup>TM</sup>

PROPRIEDADES	RESULTADO	TÉCNICA
Volume dos macro e mesoporos	0,2727 cm <sup>3</sup> /g	Porosometria com mercúrio
Densidade real	1,6592 g/cm <sup>3</sup>	Picnometria líquida com água
Densidade aparente	1,1424 g/cm <sup>3</sup>	Picnometria líquida
Fração de vazios	31,1478%	Picnometria líquida
Diâmetro médio da partícula	0,5685 mm	Distribuição granulometria
Área superficial	392,2431 m <sup>2</sup> /g	Método B.E.T.

Os teores de óxidos de silício, alumínio, ferro, magnésio e cálcio presentes na argila correspondem a 99,38% da massa do material analisado, conforme mostrado na Tabela 2. Este resultado está de acordo com os dados da literatura, já que este teor de óxidos caracteriza uma argila com alto teor de montmorilonita que tem como composição química (Santos, 1992): SiO<sub>2</sub> (51,14%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (19,76%), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,83%), CaO (1,62%), MgO (3,22%), K<sub>2</sub>O (0,04%), Na<sub>2</sub>O (0,11%), H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> (7,99%), H<sub>2</sub>O<sup>-</sup> (14,81%).

Tabela 2. Composição da argila ativada Filtrol 24™

SUBSTÂNCIA	TEOR
Óxido de silício	79,70%
Óxido de alumínio	12,90%
Óxido de magnésio	4,53%
Óxido de ferro III	1,22%
Óxido de cálcio	1,03%
Óxido de titânio IV	0,34%
Óxido de potássio	0,13%
Óxido de manganês III	0,06%
Óxido de bário	< 0,16%
Óxido de sódio	< 0,16%
Óxido de fósforo	< 0,01%

## 2.2. Planejamento Experimental

Foram selecionadas três variáveis (temperatura, concentração de adsorvente e tempo de adsorção) consideradas potenciais fatores que poderiam influenciar o processo de remoção de elementos. Um plano fatorial completo em dois níveis com 11 tratamentos sendo 8 referentes ao planejamento, 2<sup>3</sup>, e três referentes ao ponto médio foi realizado para determinar a influência dessas variáveis no processo de remoção. Na Tabela 3 são mostrados os limites estabelecidos para cada variável estudada, foram consideradas as temperaturas na faixa de 100 e 250 devido a comprovação através de testes exploratórios uma maior eficiência na remoção de elementos e também devido as dificuldades de separar o adsorvente do óleo através da filtração com temperaturas abaixo de 100°C. O Filtrol possuem sítios ácidos e apresenta uma grande área superficial apresentando assim alta capacidade de adsorção e considerando a relação massa de óleo e adsorvente, valores acima da faixa estipulada seriam desnecessárias.

Na Tabela 4 são listados os 11 experimentos realizados de acordo com o planejamento com as respectivas condições experimentais. A significância dos efeitos foi conferida através da Análise de Variância (ANOVA) e usando o nível de significância *P-valor* (expressa a probabilidade do efeito de um fator ser devido a erros aleatórios).

Tabela 3 - Limites das Variáveis Estudadas.

Variáveis	Valores mínimos	Valores médios	Valores máximos
Temperatura	100	175	250
Concentração de adsorvente	5	15	25
Tempo da adsorção	10	35	60

Tabela 4 – Planejamento Experimental

Experimento	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Massa de argila (g/100g de óleo)	25	5	15	25	15	25	25	5	5	5	15
Temperatura, °C	100	100	175	250	175	250	100	100	250	250	175
Tempo, min.	10	60	35	10	35	60	60	10	10	60	35

## 3. Resultados e Discussão

Inicialmente, analisou-se o óleo lubrificante antes de submetê-lo ao tratamento de remoção. Os resultados obtidos podem ser verificados na Tabela 5. Conforme pode ser observado nesta Tabela, os elementos presentes em maiores concentrações são o Ca, Zn, P e Mg.

Na Tabela 6 são mostrados os teores dos elementos contidos no óleo após o tratamento de remoção. A análise de variância mostrou que a temperatura foi estatisticamente significativa para todos os elementos químicos estudados. Apesar da variável concentração de adsorvente e tempo de adsorção apresentar-se significativa na adsorção dos elementos ferro, silício, alumínio, boro e fósforo, os resultados mostraram que a significância é pouco expressiva comparada com a variável temperatura. Os melhores resultados foram obtidos quando a temperatura de 100°C foi utilizada.

Analisando ainda a Tabela 6, pode-se verificar que a melhor remoção foi obtida nas condições do Experimento 8, utilizando 5 g de argila, 100°C e 10 minutos de tempo de adsorção. A Tabela 7 mostra o percentual de remoção dos elementos nessas condições.

Outro fator observado foi o aumento da concentração de Si e Al no óleo, quando se utilizou 25g de argila. Este aumento pode ser explicado devido ao adsorvente apresentar estes elementos em sua composição.

Tabela 5 – Teor de elementos do óleo lubrificante usado

Elementos	Fe	Cr	Pb	Cu	Al	Ni	Si	B	Na	Mg	Ca	P	Zn	Mo
mg/l	54,6	5,4	15,0	23,0	8,2	1,2	7,9	5,9	59,2	224	1025	796	812	9,4

Tabela 6 – Concentração dos elementos após tratamento de remoção nas diferentes condições experimentais

Concentração (mg/l)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Fe	37,0	30,3	47,6	60,5	43,0	66,7	32,7	27,6	55,8	50,1	44,5
Cr	3,6	3,2	5,0	5,2	4,5	6,3	3,1	3,0	5,8	5,7	4,9
Pb	10,3	9,3	13,7	16,2	12,8	19,9	8,8	8,7	17,0	17,1	13,8
Cu	16,9	14,6	20,8	25,7	18,3	29,2	13,0	13,2	26,7	26,1	16,1
Al	7,4	4,9	9,5	11,2	8,0	13,5	8,1	4,8	8,9	9,0	9,1
Ni	0,3	0,5	0,9	0,7	0,7	1,3	0,3	0,8	1,2	1,1	1,1
Si	22,3	7,3	23,5	38,1	18,3	52,3	31,0	6,3	11,5	11,1	22,1
B	2,1	2,6	2,8	3,0	2,5	3,6	1,1	2,5	5,0	4,4	2,7
Na	40,0	43,6	54,2	61,4	50,3	69,7	33,4	41,3	68,6	68,8	51,4
Mg	97	100	174	251	155	298	62	84	263	264	160
Ca	783	631	1071	1164	984	1314	610	551	1202	1220	1010
P	627	750	603	913	584	1074	545	698	973	951	587
Zn	563	588	755	995	699	1243	413	527	1025	1105	742
Mo	5,7	5,1	7,6	8,3	7,1	9,1	4,8	5,2	8,6	8,2	7,8

Tabela 7 - Percentual de Elementos removidos usando 5g de argila, 100°C e 10 min de tempo de adsorção

Elementos	Fe	Cr	Pb	Cu	Al	Ni	Si	B	Na	Mg	Ca	P	Zn	Mo
% (m/m)	49,4	45,0	42,0	42,7	41,5	30,4	20,2	57,6	30,3	62,5	46,2	12,3	35,1	45,0

#### 4. Considerações Finais

A utilização de argila ativada para remoção de elementos inorgânicos em óleos lubrificantes usados apresentou resultados promissores. Para as condições experimentais estudadas, foi possível a remoção acima de 45% para o Fe, Na, Ni, Mg, Ca, Zn, Mo. Esses resultados estimulam a realização de testes complementares utilizando outras condições experimentais, bem como realização de testes com outras argilas disponíveis comercialmente.

#### 5. Agradecimentos

Este trabalho foi financiado com recursos do (Programa de formação profissional para indústria de petróleo de gás natural) da UNIFACS pelo convênio PRH23-ANP/ MME/MCT, CNPq, FINEP/CTPETRO.

## 6. Referências

- ARAÚJO, M. A. S. Tese de Doutorado COPPE/UFRJ (1996);
- HEWSTONE, R. K., Health, safety and environment aspects of the handling, re-use and disposal of used crankcase lubricating oils. Ecological and economical aspects of tribology, International Colloquium, Ostfildern, 13.7-1 - 13.7-9 (1994);
- HOPMANS, J. J. The problem of the processing of spent oil in the member States of the European Economic Community. *Report ENV/3/74-E compiled for the E.E.C.*, (1974);
- MOREIRA, S. C. Introdução à Reciclagem de Óleos Lubrificantes, IBP Rio de Janeiro, (1980);
- OLIVEIRA, P.B., ARAÚJO, M.A.S.; CAVALCANTE, JR., C.L. Regeneração de Óleos Isolantes Usados por Adsorção em Argilas, em CONGRESSO BRASILEIRO DE SISTEMAS PARTICULADOS, XXV, 1997, São Carlos. Trabalhos técnicos... São Carlos: UFSCAR, OUTUBRO/1997.
- SANTOS, P. S. Ciência e Tecnologia de Argilas, Vols, 2-3 Editora Edgard Blucher LTDA-SP 2ª Edição, (1992);