



UNIVERSIDADE SALVADOR – UNIFACS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA
MESTRADO EM REGULAÇÃO DA INDÚSTRIA DE ENERGIA

CLÁUDIO PEREIRA DE CERQUEIRA

ESTUDO DO REAPROVEITAMENTO ENERGÉTICO DE
ÓLEOS LUBRIFICANTES USADOS

Salvador
2004

CLÁUDIO PEREIRA DE CERQUEIRA

**ESTUDO DO REAPROVEITAMENTO ENERGÉTICO DE
ÓLEOS LUBRIFICANTES USADOS**

Dissertação apresentada ao curso de Mestrado de Regulação da Indústria de energia, Universidade Salvador - UNIFACS, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Antônio Magalhães Pontes.

Salvador
2004

FICHA CATALOGRÁFICA

(Elaborada pelo Sistema de Bibliotecas da Universidade Salvador - UNIFACS)

Cerqueira, Cláudio Pereira de

Estudo do reaproveitamento energético de óleos lubrificantes usados/ Cláudio Pereira de Cerqueira. – Salvador, 2004.
104 f.

Dissertação (mestrado) - Universidade Salvador – UNIFACS.
Mestrado em Regulação da Indústria de Energia, 2007.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Antônio Magalhães Pontes.

1. Óleos lubrificantes. I. Pontes, Luiz Antonio Magalhães,
orient. II. Título.

CDD: 665.5385

TERMO DE APROVAÇÃO

CLÁUDIO PEREIRA DE CERQUEIRA

ESTUDO DO REAPROVEITAMENTO ENERGÉTICO DE ÓLEOS LUBRIFICANTES USADOS

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de mestre em Regulação da Indústria de Energia, Universidade Salvador – UNIFACS, pela seguinte banca examinadora:

Luiz Antônio Magalhães Pontes - Orientador _____
Doutor em Engenharia Química –UNICAMP
Universidade Salvador - UNIFACS

Leonardo Senna Gomes Teixeira _____
Doutor em Química - UFBA
Universidade Salvador - UNIFACS

Maria Adelina Santos Araújo _____
Doutora em Engenharia Química – COPPE/ UFRJ
CENPES –PETROBRAS

Tereza Neuma de Castro Dantas _____
Doutora em Química – INPT/ França
Universidade Federal do Rio Grande do Norte -UFRN

Salvador, 15 de abril de 2004.

À
Antônio e Eleonor, meus pais que tanto amo.
Priscila, minha esposa pelo apoio em todos os momentos.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por ter me dado força e motivação para realizar esta dissertação.

Ao professor Dr. Luiz Antônio M. Pontes, pela orientação, apoio e oportunidade de realização deste trabalho.

Ao professor Dr. Leonardo Teixeira, pela co-orientação e, sobretudo pela sua amizade.

Ao professor Dr. Eledir pela coordenação do PRH-23 e incentivo na realização do trabalho.

A Dr^a. Maria Adelina S. Araújo pela grande contribuição na realização deste trabalho, por seus comentários, pela realização das análises e por todo suporte técnico.

Ao Dr. Eduardo Falabella, pela grande contribuição na realização do projeto.

A Dr^a Tereza Neuma pela contribuição no trabalho e oportunidade de realização dos testes nos laboratórios da UFRN.

A Dr^a. Hilda Costa pela contribuição no desenvolvimento do trabalho experimental e pelo grande incentivo.

As Dr^{as} Helena Jaeger e Adriana C. Ferreira, pela amizade, incentivo e contribuição no trabalho.

Aos colegas do Laboratório pelo incentivo e particularmente aos bolsistas Ciro e Renne pela ajuda na realização das análises.

A minha esposa Priscila Monteiro por todo apoio, carinho e dedicação em todos os momentos da realização deste trabalho.

A UNIFACS por toda infra-estrutura e a todos da coordenação do Mestrado em Regulação da Indústria de Energia.

Ao Centro de Pesquisa da Petrobras CENPES por todo suporte técnico e grande contribuição nas realizações das análises.

A Agência Nacional do Petróleo (ANP), através do programa de recursos humanos PRH-23 pela concessão da bolsa.

RESUMO

O óleo lubrificante usado tem causado sérios problemas ao meio ambiente devido ao seu descarte indiscriminado que polui rios e mananciais aquíferos. Além disso, a queima indevida, sem respeitar os limites de emissões exigidos pelos órgãos ambientais, lança na atmosfera óxidos e gases tóxicos. Visando diminuir este dano ambiental, a coleta de óleos lubrificantes usados deveria ser, conforme portaria 125/99 da Agência Nacional de Petróleo – ANP, que prevê a coleta em 30% do total de óleos comercializados em cada estado da Federação. Entretanto, nas regiões Norte e Nordeste não há uma boa estrutura de coleta desses resíduos, bem como não existem unidades de reprocessamento desses óleos, dificultando a coleta. Este trabalho visa avaliar a possibilidade de seu uso em unidades de craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC). Esta seria uma forma positiva de reaproveitamento, considerando o seu elevado potencial energético e de craqueabilidade que melhora os percentuais de conversão nos processos de craqueamento catalítico, uma vez que a legislação americana permite o uso direto de até 1% de óleo lubrificante usado em suas unidades de refino principalmente como carga de FCC. Uma amostra de óleo lubrificante usado foi submetida a um pré-tratamento para remoção de elementos metálicos, fazendo uso de adsorventes tendo em vista que, alguns metais presentes no óleo usado desativam o catalisador de craqueamento. Após o tratamento de remoção, o óleo foi misturado ao gasóleo e submetido ao craqueamento catalítico em leito fluidizado em uma unidade experimental. Os adsorventes estudados para o processo de remoção de elementos foram: o catalisador de FCC (usado), a argila ativada marca Filtrol 24 e a alumina ativada CPN da Alcoa World Chemicals. Foram selecionadas as variáveis: temperaturas, massa de adsorvente e tempo de agitação, para otimizar o processo de remoção dos metais. Os resultados experimentais para retirada dos metais do óleo usado para adição do óleo usado no FCC, demonstraram que a variável temperatura foi estatisticamente significativa para remoção de todos os elementos analisados, sendo que, as condições mais favoráveis foram atribuídas à temperatura de 100°C. A argila ativada Filtrol apresentou os melhores resultados com percentuais de remoção de aproximadamente 45%, para Ca, Mg e Zn que são metais prejudiciais ao processo de craqueamento catalítico. Na unidade de teste de craqueamento catalítico (ACE), o óleo lubrificante usado proporcionou melhor resultado de conversão em nafta (~58%) e GLP (~28%) comparativamente ao gasóleo de referência o que demonstra uma viabilidade para este reaproveitamento.

Palavras-Chave: óleo usado, reaproveitamento, adsorventes, regulação, craqueamento catalítico.

ABSTRACT

Used lubricating oil has led to serious environmental problems because its irresponsible disposal causes pollution of rivers, springs and water sources. Besides, when it is burned without control and any care about the emission limits defined by environmental government agencies, it launches toxicant gases and oxides in the atmosphere. In order to reduce such environmental impact, the National Oil Agency (ANP) issued the federal regulation 125/99 which establish the collection of at least 30% of the oil sold in every Brazilian estate. However, in some regions like in the north or northeastern Brazil there is not a good infrastructure to collect the used lubricant oil and no industrial plant capable to reprocess the used oil. This work intends to evaluate the possibility of using the used lubricant oil in the fluid catalytic cracking unit (FCC). By this process one could take advantage of such a residue, since we suggested it has a great potential as an energy source and improving the conversion in catalytic cracking processes. The American legislation allows the use of up to 1% used lubricant oil in units of refinery principally how load of FCC. The used lubricant oil used has been submitted to a pretreatment to remove metallic elements, using adsorbent elements. The pretreated oil was mixed to gasoil and submitted to the catalytic cracking in a fluid bed in an experimental unit. The adsorbent materials used in this experiment, in the process of the removal of elements were: used FCC catalyst, the activated clays (Filtrol trade mark) and the activated alumina CPN from Alcoa World Chemicals. A wide range of temperatures and, adsorbent masses were selected and tested. Concerning to the issue and bad use it has been found out that there are lots of companies that fulfill used lubricant oil collections in a clandestine way, using that issue oil burned in ovens, causing harms to the environment and health of local people. Concerning to the material to be added at the FCC oil, the results demonstrated that the temperature was statistically significant to the separation of several elements examined, and the best condition was set to 100°C. The Filtrol activated clay showed the best results with an average ratio of removal of 45% for Ca, Mg and Zn which are harming metals to the cracking catalytic process. In the ACE the used lubricant oil showed itself efficient in the conversion of nafta (~58%) and GLP (~28%) turning better fulfillment comparing with the gasoil that shows us some viability to this refulfill.

Key-Words: used lubricant oil, to reuse, adsorbent, regulation, catalytic cracking

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-	Processos de obtenção de óleos lubrificantes parafínicos	20
Figura 2-	Evolução do consumo de lubrificantes no Brasil	30
Figura 3-	Desidratação do óleo lubrificante usado	37
Figura 4-	Destilação do óleo lubrificante usado	37
Figura 5-	Desasfaltamento do óleo lubrificante usado	38
Figura.6-	Clarificação e neutralização do óleo lubrificante usado	39
Figura 7-	Reaproveitamento do óleo usado na unidade de FCC	63
Figura 8-	Etapas de aquecimento e agitação do óleo usado	72
Figura 9-	Etapas de aquecimento e agitação do óleo usado	72
Figura 10-	Formação de hidrogênio em função do limite de conversão da reação	90
Figura 11-	Razão propeno/propano formado em função da conversão da reação	91
Figura 12-	Razão de olefinas/alcanos C4 em função da conversão no catalisador	92
Figura 13-	Formação de gasolina em função da conversão da reação	93
Figura 14-	Formação de GLP a 530° C em função da conversão da reação	94
Figura 15-	Conversão da reação versus razão catalisador/óleo a 530° C	95
Figura 16-	Formação de compostos pesados em função da conversão da reação	96

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 -	Comparação das características dos óleos básicos minerais Parafínicos e Naftênicos.	19
Quadro 2 -	Classificação e especificação de óleos básicos produzidos e comercializados no Brasil	22
Quadro 3 -	Principais processos de rerrefino industrialmente empregados	34
Quadro 4 -	Resumo das principais medidas adotadas nos países da União Européia	55
Quadro 5 -	Empresas de rerrefino no Brasil e sua localização por Estado	57
Quadro 6 -	Portarias ANP sobre óleos lubrificantes usados	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Produção de óleo lubrificante básico por Refinarias	26
Tabela 2 -	Participação das distribuidoras no mercado brasileiro	30
Tabela 3 -	Principais elementos e contaminantes tipicamente contidos no óleo lubrificante usado e concentrações estimadas	32
Tabela 4 -	Determinação de metais em diferentes amostras de óleo lubrificante usado ($\mu\text{g/mL}$)	33
Tabela 5 -	Limites de contaminantes	51
Tabela 6 -	Limite de emissões para queima de resíduos de óleos na Europa	53
Tabela 7 -	Formas de disposição na Europa com respectivos percentuais	56
Tabela 8 -	Propriedades físico-químicas da amostra de catalisador “usado” de FCC	65
Tabela 9 -	Propriedades físico-químicas da alumina ativada CPN	66
Tabela 10 -	Propriedades típicas da argila ativada Filtrol 24	66
Tabela 11 -	Composição da argila ativada Filtrol 24	67
Tabela 12 -	Níveis estipulados para as variáveis	73
Tabela 13 -	Planejamento do Experimento	73
Tabela 14 -	Quantidade de óleos lubrificantes usados coletados mensalmente pela empresa BETUMAT nos Estados do Nordeste	75
Tabela 15 -	Caracterização da amostra de óleo lubrificante usado	77
Tabela 16 -	Concentração dos elementos remanescentes no óleo após tratamento com catalisador de FCC “usado” nas diferentes condições experimentais.	78
Tabela 17 -	Percentual removido nas condições 5g de catalisador “usado”, 100°C e 60 min. de tempo de agitação.	79
Tabela 18 -	Concentração dos elementos remanescentes no óleo após tratamento com a alumina ativada CPN nas diferentes condições experimentais.	80

Tabela 19 -	Percentual removido nas condições 5g de alumina CPN, 250°C e 10 min de tempo de agitação.	81
Tabela 20 -	Concentração dos elementos remanescentes no óleo após tratamento com a argila ativada Filtrol nas diferentes condições experimentais.	82
Tabela 21-	Percentuais de Elementos removidos usando 5g de argila, 100°C e 10 min de tempo de agitação	82
Tabela 22-	Craqueamento a conversão constante (74%)	84
Tabela 23-	Craqueamento mantendo-se constante a razão catalisador / óleo = 5(p/p).	85
Tabela 24-	Craqueamento a coque constante de 8%.	87
Tabela 25-	Craqueamento com volume constante dos poros da zeólita em 100 nm ³ /ton.	88

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PETROBRAS	Petróleo Brasileiro S.A
AAS	Espectrometria de Absorção Atômica
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas.
ANP	Agência Nacional do Petróleo.
API	Petroleum American Institute
ASTM	American Society for Test Materials
CENPES	Centro de Pesquisa Leopoldo Américo Miguez de Mello
CFR	Code Federal Regulation
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CONCAWE	Conservation of Clean Air and Water in Europe
D.O.U	Diário Oficial da União
EPA	Environment Protection Agency
ETE	Estação de Tratamento de Efluentes.
FCC	Fluid Catalytic Cracking
FECOMBUSTÍVEIS	Federação Nacional do Comer. Varejista de Comb. e Lubrificantes
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente
ICP-AES	Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado
IFP	Instituto Francês do Petróleo
KTI	Kinetics Technology International
LUBNOR	Lubrificantes do Nordeste
PAH	Hidrocarboneto Poli Aromático
ppm-	partes por milhão
REDUC	Refinaria Duque de Caxias
RLAM	Refinaria Landolfo Alves de Mataripe
SINDICOM	Sindicato Nacional das Empresas Distribuidoras de Combustíveis e Óleos Lubrificantes
SINDIRREFINO	Sindicato dos Rerrefinadores de Óleos Lubrificantes Usados
TSCA	Toxic Substances Control ACT
URE	Unidade de Recuperação de Enxofre
XRF	Espectrometria de Fluorescência de Raios –X

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	ASPECTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1	ÓLEOS LUBRIFICANTES MINERAIS	18
2.1.1	Processos de obtenção	19
2.1.2	Tipos de óleos básicos	22
2.1.3	Produção de óleo lubrificante básico	26
2.2	ÓLEOS LUBRIFICANTES ACABADOS	26
2.2.1	Aditivos	27
2.2.2	Consumo de óleos lubrificantes	30
2.3	ÓLEOS LUBRIFICANTES USADOS	31
2.3.1	Rerrefino	33
2.3.2	Reciclagem industrial	40
2.3.3	Queima	42
2.4	UNIDADES DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO (FCC)	44
2.4.1	Catalisadores de craqueamento	45
2.4.2	Contaminação do catalisador	46
2.4.3	Reaproveitamento de óleos usados em unidades de FCC	47
3	ASPECTOS REGULATÓRIOS E LEGISLAÇÃO SOBRE ÓLEOS LUBRIFICANTES	48
3.1	CONTEXTO INTERNACIONAL	49
3.1.1	Estados Unidos	49
3.1.2	Europa	52
3.2	BRASIL	56

4	METODOLOGIA	62
4.1	MATERIAIS ADSORVENTES ESTUDADOS	64
4.2	OBTENÇÃO DA AMOSTRA DE ÓLEO LUBRIFICANTE USADO PARA REMOÇÃO DE ELEMENTOS NO ÓLEO LUBRIFICANTE USADO	67
4.3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA REMOÇÃO DE ELEMENTOS NO ÓLEO LUBRIFICANTE USADO	72
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	74
5.1	SITUAÇÃO DE COLETA NORTE/ NORDESTE	74
5.2	CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA DO ÓLEO LUBRIFICANTE USADO.	76
5.3	PLANEJAMENTO FATORIAL E AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE REMOÇÃO DE ELEMENTOS	78
5.4	AVALIAÇÃO DA CRAQUEABILIDADE DO ÓLEO LUBRIFICANTE USADO EM UNIDADES DE FCC	82
5.5	FORMAÇÃO DE HIDROGÊNIO EM FUNÇÃO DA CONVERSÃO DA REAÇÃO	90
5.6	A RAZÃO DE OLEFINAS/ ALCANOS C3 EM FUNÇÃO DA CONVERSÃO NO CATALISADOR	91
5.7	A RAZÃO DE OLEFINAS/ ALCANOS C4 EM FUNÇÃO DA CONVERSÃO NO CATALISADOR	92
5.8	FORMAÇÃO DE GASOLINA EM FUNÇÃO DA CONVERSÃO DA REAÇÃO	93
5.9	FORMAÇÃO DE GLP EM FUNÇÃO DA CONVERSÃO DA REAÇÃO	94
5.10	ANÁLISE DO CATALISADOR EM FUNÇÃO DA CONVERSÃO <i>VERSUS</i> RAZÃO CATALISADOR/ ÓLEO (P/ P)	95
5.11	FORMAÇÃO DE COMPOSTOS PESADOS EM FUNÇÃO DA CONVERSÃO	96
6	CONCLUSÕES E SUGESTÕES	97
	REFERÊNCIAS	99

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

O descarte indiscriminado de óleos lubrificantes usados tem sido foco de atenção em todo o mundo devido aos problemas que causa ao meio ambiente. O óleo lubrificante usado é um resíduo gerado praticamente em quase todas as operações industriais e automotivas, sendo um dos poucos derivados do petróleo que não é consumido totalmente durante o uso. Além disso, as novas tecnologias de formulações de lubrificantes desenvolvem produtos mais aditivados, que dificultam sua regeneração após o uso.

Atualmente a forma de reaproveitamento mais adequada e regulamentada pela Agência Nacional de Petróleo (ANP), é o rerrefino, que tem a finalidade de recuperar o óleo lubrificante usado transformando-o em óleo básico para formulação de novos produtos lubrificantes. No Brasil existem quatorze empresas de rerrefino operando pela rota ácido - argila, sendo que poucas utilizam tecnologias modernas para redução dos subprodutos tóxicos. Segundo as regulamentações da ANP relacionadas com o gerenciamento da coleta e destinação final do óleo usado, a portaria de número 125/99 determina que os produtores e importadores de óleos lubrificantes acabados devem recolher uma proporção de 30% do total de óleo por eles comercializados em cada estado brasileiro.

Das poucas indústrias de rerrefino em funcionamento, somente as maiores utilizam tecnologias mais limpas, encaminhando os subprodutos formados para destinos apropriados. Mas, a grande maioria dessas indústrias produz como resíduo tóxico à “borra ácida” que são aterradas em áreas municipais.

A situação da coleta dos óleos lubrificantes usados é precária nas regiões Norte e Nordeste, uma vez que, as indústrias rerrefinadoras encontram-se localizadas nas regiões Sul e Sudeste. Devido a este fato, torna-se inviável a coleta em algumas

localidades pela dificuldade de acesso e também pelo desequilíbrio no balanço energético visto que, o principal meio de transporte na coleta dos óleos usados é através de caminhões tanques, tornando-se praticamente irrealizável por fatores econômicos.

Com base nestas considerações foi desenvolvido este trabalho que visa avaliar as principais formas de reciclagem e reaproveitamento dos óleos usados; avaliar o mercado de óleos lubrificantes acabados e também as regulamentações através de leis, portaria e decretos, implementadas no Brasil e em outros países a respeito da coleta e destinação final do óleo lubrificante usado; avaliar o uso do óleo lubrificante usado em uma nova forma de reaproveitamento energético, após um pré-tratamento para remoção de metais no óleo lubrificante usado.

No decorrer do trabalho, é abordado o processo de obtenção dos óleos lubrificantes básicos parafínicos e naftênicos, bem como os óleos lubrificantes acabados e as principais características dos aditivos usados nas formulações. Em seguida, aborda -se os óleos lubrificantes usados, sua composição e os problemas ambientais causados pela forma indevida de descarte do óleo usado. Os óleos usados, quando são lançados diretamente no ambiente (meio hídrico, nas redes de esgotos, no solo) e queimado de forma descontrolada, provoca graves problemas de poluição. São avaliadas as regulamentações brasileiras no que se refere à coleta e disposição do óleo lubrificante usado, bem como as regulamentações sobre o tratamento dado a esses resíduos em países desenvolvidos.

Realizou-se então a avaliação de uma nova forma de reaproveitamento energético a partir da mistura do óleo lubrificante usado a uma carga de gásóleo proveniente da destilação a vácuo do petróleo cru, para na etapa seguinte submetê-lo à unidade de craqueamento catalítico. O óleo usado inicialmente foi submetido a um tratamento de remoção de elementos prejudiciais ao catalisador de FCC fazendo-se uso de argilas, aluminas ativadas e do próprio catalisador de FCC "usado".

CAPÍTULO 2 - ASPECTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ÓLEOS LUBRIFICANTES MINERAIS

Os óleos lubrificantes minerais são derivados do petróleo, constituídos por hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos. A composição química dos óleos lubrificantes depende do petróleo bruto que os originou. Os óleos lubrificantes básicos são obtidos a partir de frações de petróleos selecionados, compreendidas na faixa do gasóleo. Condições rigorosas de refino e tratamentos específicos são utilizados de modo a melhorar a qualidade do produto final. Nos processos de refino objetiva-se a remoção ou redução dos compostos aromáticos, sulfurados, nitrogenados, oxigenados e parafinas lineares, que são indesejáveis na maior parte das aplicações dos produtos lubrificantes formulados (NEALE, 2000; CAMPOS; LEONTSINIS, 1990; ARAÚJO, 1996; CARRETEIRO; MOURA, 1996; SEQUEIRA, 1994).

Conforme o petróleo que originou os óleos básicos, podemos ter lubrificantes de características parafínicas ou naftênicas. Os óleos de origem naftênica possuem como principais características, baixo ponto de fluidez, baixo índice de viscosidade e elevado poder de solvência. Essas características permitem a sua utilização na formulação de óleos para lubrificação em condições de baixas temperaturas como, por exemplo, óleos para compressores de refrigeração.

Os óleos de origem parafínica normalmente possuem alto índice de viscosidade, alto ponto de fluidez e baixo poder de solvência, quando comparados com óleos naftênicos. São óleos indicados principalmente para formulação de lubrificantes para motores a combustão, óleos para sistemas hidráulicos e para engrenagens, ou seja, são óleos para trabalhos em condições severas (altas temperaturas e altas pressões)

(ABADIE,1996a). O Quadro 1 apresenta uma comparação entre as características dos óleos básicos parafínicos e naftênicos, (CARRETEIRO; MOURA,1996).

PROPRIEDADES	PARAFÍNICOS	NAFTÊNICOS
Índice de viscosidade	Alto	Baixo e médio
Ponto de fluidez	Alto	Baixo
Volatilidade	Baixa	Alta
Ponto de anilina	Alto	Baixo
Resistência à oxidação	Boa	Média
Resíduo de Carbono	Alto	Baixo

Quadro 1 - Comparação das características dos óleos básicos minerais parafínicos e naftênicos.

Fonte: Carreteiro e Moura (1998)

Devido ao grande consumo de óleos automotivos, a maior parte dos lubrificantes produzidos é de base parafínica.

2.1.1 Processos de obtenção

No processo de obtenção de lubrificantes são utilizados petróleos selecionados e processos de refino específicos que são determinantes da qualidade dos produtos finais. Para a produção de óleos lubrificantes de base parafínica a Petrobras utiliza em suas unidades petróleos tais como “Árabe Leve” (REDUC) e o “Baiano” (RLAM), (FONTES; NOGUEIRA, 2003) .

A rota convencional para obtenção de óleos lubrificantes de base parafínica, como os produzidos pelas unidades de negócios da Petrobras “REDUC” e “RLAM”, consiste nas seguintes etapas de processamento: destilação atmosférica e a vácuo, desasfaltação da fração residual, desaromatização, desparafinação e hidroacabamento. Para obtenção de óleos básicos naftênicos e óleos isolantes, a Petrobras utiliza a rota de hidrotreamento na unidade de negócio da Petrobras “LUBNOR” (ABADIE, 1996a; FONTES; NOGUEIRA, 2003). No Figura 1 estão representadas as etapas de processo para obtenção de óleos lubrificantes básicos parafínicos (PETROBRAS DISTRIBUIDORA, 1999).

óleos brilhantes são usualmente misturados em proporções adequadas para produzir as várias viscosidades desejadas para os óleos formulados.

No caso de petróleos de base asfáltica, são produzidos pelo menos dois cortes lubrificantes destilados denominados internacionalmente de solvente *pale oils* (pálidos) quando produzidos por rota solvente.

Na rota solvente as frações lubrificantes obtidas por destilação atmosférica e a vácuo são submetidas posteriormente aos processos (NEALE, 2000; SEQUEIRA, 1994; ABADIE, 1996a; FONTES; NOGUEIRA, 2003; PETROBRAS DISTRIBUIDORA, 1999; IPIRANGA QUÍMICA, 2003):

- 1) **Desasfaltação** – Esta etapa tem a finalidade de recuperar as frações pesadas lubrificantes. Nesta unidade retira-se o material asfáltico e as resinas insolúveis em propano que prejudicam propriedades físico/químicas importantes, como a viscosidade. Os hidrocarbonetos de baixos pesos moleculares têm a propriedade de solubilizar as cadeias parafínicas e isoparafínicas contidas no resíduo de vácuo, ao mesmo tempo em que precipitam as resinas e o material betuminoso (asfaltenos). Sendo assim, no processo de desasfaltação emprega-se o solvente propano por apresentar uma excelente solvência, aliada a uma boa seletividade.

- 2) **Desaromatização** – Esta etapa do tratamento emprega um solvente para extração seletiva dos compostos aromáticos presentes no óleo. Estes compostos são indesejáveis devido à sua instabilidade química e reatividade que levam à formação de borras quando os óleos são submetidos a temperaturas de trabalho elevadas. Além disso, os hidrocarbonetos aromáticos apresentam elevada variação de viscosidade com a temperatura, ou seja, baixo índice de viscosidade. Assim sendo o objetivo da redução dos teores dos aromáticos de um óleo básico é a elevação do índice de viscosidade do óleo básico e a melhoria da sua estabilidade à oxidação. Esta operação é realizada utilizando-se solventes seletivos, sendo os mais usados o fenol e o furfural.

- 3) **Desparafinação** - É um tratamento que tem o objetivo de retirar as ceras parafínicas do óleo básico, que são responsáveis por um alto ponto de fluidez. Emprega-se um processo de cristalização fracionada das parafinas, estes são removidos de mistura solvente-óleo por filtração, permitindo sua subsequente retirada por filtração. Os solventes mais utilizados são a mistura metil-etil-cetona e tolueno ou o solvente metil-isobutil-cetona.
- 4) **Hidroacabamento** - Tem a finalidade de reduzir ou remover os compostos sulfurados, nitrogenados e oxigenados, conferindo ao óleo uma melhoria da cor e da estabilidade para a oxidação. O hidroacabamento é feito em pressões seletivamente baixas e emprega catalisadores de Ni-Mo ou Co-Mo.

2.1.2 Tipos de óleos básicos.

Os óleos básicos produzidos e comercializados no Brasil são denominados e especificados de acordo com o regulamento técnico estabelecido pela Agência Nacional do Petróleo através da portaria N° 129 de 30 de julho de 1999, como apresentados no Quadro 2.

ÓLEO	ABREVIACÃO
Parafínico Splindle 09	PSP 09
Parafínico Neutro Leve 30	PNL 30
Parafínico Neutro Médio 55	PNM 55
Parafínico Neutro Médio 80	PNM 80
Parafínico Neutro Pesado 95	PNP 95
Parafínico Bright Stock 30	PBS 30
Parafínico Bright Stock 33	PBS 33
Parafínico Turbina Leve 25	PTL 25
Parafínico Turbina Pesado 85	PTP 85
Parafínico Cilindro 45	PCL 45
Parafínico Cilindro 60	PCL 60
Naftênico Hidrogenado 10	NH 10
Naftênico Hidrogenado 20	NH 20
Naftênico Hidrogenado 140	NH 140

Quadro 2 – Classificação e especificação de óleos básicos produzidos e comercializados no Brasil.

Fonte : BRASIL (2003)

Segundo a portaria N° 129 da ANP, a primeira letra corresponde à natureza do básico “P” parafínico e “N” naftênico, as duas letras seguintes correspondem ao tipo de óleo básico. A parte numérica expressa a viscosidade cinemática do básico em cSt, a 40° C até o nível de viscosidade de 215 cSt. Nos óleos com viscosidade a 40° C maior do que 215 cSt, ou seja, óleos PBS 30, PBS 33, PCL 45 e PCL 60, são utilizados os valores típicos da viscosidade cinemática a 100° C na parte numérica (BRASIL, 1999).

As propriedades constantes de especificação ANP são aquelas internacionalmente praticadas. Estas propriedades são: viscosidade, aparência, cor, índice de viscosidade, ponto de fulgor, ponto de fluidez, índice de acidez total (IAT), cinzas, resíduo de carbono Ramsbottom, corrosividade ao cobre, estabilidade a oxidação, demulsibilidade, perda por evaporação.

A viscosidade é a propriedade que melhor caracteriza um lubrificante. As demais propriedades garantem a adequação do processo de refino e a ausência de contaminantes no óleo básico, como detalhado a seguir:

- 1) **Aparência** – É uma indicação visual da pureza do óleo e permite detectar a presença de contaminantes visíveis. Normalmente o óleo deve apresentar-se claro, límpido, sem água e isentos de materiais sólidos em suspensão.
- 2) **Cor** – É uma característica visual muito utilizada como um controle na produção de óleo lubrificante. As variações na cor de um óleo lubrificante podem indicar possíveis contaminações ou indícios de oxidação.
- 3) **Viscosidade** – É considerada a característica mais importante no óleo lubrificante e é definido como a resistência ao escoamento que os fluidos apresentam a uma determinada temperatura.
- 4) **Índice de viscosidade** – Indica a variação da viscosidade do óleo de acordo com a temperatura. Quanto maior o índice de viscosidade menor é a variação da viscosidade com a temperatura. Esta variação é influenciada pela composição

do óleo. Um óleo naftênico apresenta índice de viscosidade mais baixo que um óleo parafínico. O índice de viscosidade é controlado principalmente na etapa de desaromatização e aumenta com a severidade do processo.

- 5) **Ponto de fulgor** – É a menor temperatura na qual os vapores inflamáveis do óleo em contato com o ar inflamam-se por um instante (*flash*) em presença de uma chama. Esta propriedade além de estar relacionada com a segurança, indica uma possível presença de compostos voláteis e inflamáveis no óleo. Uma redução do ponto de fulgor de um óleo básico revela deficiência no fracionamento ou contaminação por combustíveis (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, 2003).
- 6) **Ponto de fluidez** – É definido como a menor temperatura na qual o óleo lubrificante ainda flui quando sujeito a resfriamento sob condições determinadas de teste. A contaminação e a deterioração praticamente não influem no ponto de fluidez. Sua determinação ajuda a identificar o tipo de óleo, se parafínico ou naftênico. Nos óleos parafínicos ocorre à cristalização das parafínicas com a diminuição da temperatura, enquanto que nos óleos naftênicos isto não se verifica, pois é a viscosidade e não as parafinas as responsáveis pela solidificação (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, 2003).
- 7) **Índice de acidez total** – É a medida da quantidade de substâncias ácidas presentes no óleo e indica a ausência de produtos de oxidação do óleo básico virgem.
- 8) **Cinzas** – As cinzas representam os materiais incombustíveis, ou seja, os constituintes inorgânicos da amostra, tais como parte dos aditivos, metais de desgaste, ferrugem sílica etc. Os óleos minerais puros são essencialmente isentos de cinzas, não devendo conter mais do que traços (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, 2003).

- 9) **Resíduo de carbono Ramsbottom** – Indica a tendência do óleo à formação de resíduos carbonosos quando submetidos a altas temperaturas. O ensaio para verificação do resíduo de carbono é feito quando submetemos uma amostra de óleo a uma evaporação brusca a 540°C sem a presença de ar (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, 2003). Os óleos de origem naftênicos produzem, em geral, menor quantidade de resíduos que os parafínicos, por isso são utilizados com certa preferência para emprego em compressores (CARRETEIRO; MOURA, 1998).
- 10) **Corrosividade ao cobre** – Indica o grau de corrosão do óleo numa superfície de cobre. O ensaio consiste em deixar-se uma lâmina de cobre imersa, por determinado tempo, no produto aquecido. De acordo com a descoloração da lâmina, em comparação com um conjunto de padrões determina-se o grau de corrosão. Os óleos não devem ser corrosivos ao cobre a menos que contenham compostos leves de enxofre (H_2S ou mercaptans) (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, 2003).
- 11) **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. Normalmente os óleos básicos refinados contêm inibidores naturais à oxidação, na forma de compostos de enxofre e aromáticos. Essa resistência é controlada na etapa de desaromatização (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, 2003).
- 12) **Demulsibilidade** – Indica a capacidade do óleo de se separar da água quando submetido a uma contaminação. Esta propriedade pode ser muito importante quando se considera que, em vários sistemas de lubrificação, o óleo pode entrar em contato com a água e, neste caso, uma rápida separação passa a ser um fator preponderante em sua aplicação, como por exemplo, nos óleos para turbina (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, 2003).

- 13) **Perda por evaporação (volatilidade)** – Avalia a tendência de volatilização do óleo, com a perda dos componentes leves presentes, em altas temperaturas (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, 2003).

2.1.3 Produção de óleos lubrificantes básicos.

A produção nacional de óleos lubrificantes básicos em 2002 segundo Agência Nacional do Petróleo (2003) foi de 769 mil m³. A Tabela 1 indica a produção de óleo lubrificante básico por refinarias, sendo a Petrobras a única produtora de óleos lubrificantes básicos no Brasil.

Tabela 1- Produção de óleo lubrificante básico por Refinarias em 2002

Refinarias	Produção em mil m ³
Lubnor	43
Reduc	635
Rlam	91
Total	769

Fonte: Agência Nacional Do Petróleo (2003)

A maior parte do petróleo destinado à produção de lubrificantes é importado, e segundo Fontes e Nogueira (2003), a Petrobras vem desenvolvendo estudos ao longo dos anos pelo seu centro de pesquisa (CENPES), buscando vencer um dos principais desafios da área de lubrificantes que é o de encontrar matérias primas alternativas para processamento em suas refinarias com objetivo de romper a dependência de mais de 30 anos do petróleo importado, com grande economia de divisas para o país.

2.2 ÓLEOS LUBRIFICANTES ACABADOS

Os óleos lubrificantes são usados em milhares de tipos e modelos de equipamentos mecânicos nos setores automotivo, industrial, marítimo e ferroviário. Em cada tipo de equipamento lubrificado encontra-se variados componentes mecânicos como rolamentos, engrenagens, mancais que necessitam de lubrificantes para que

possam operar eficientemente (CAMPOS; LEONTSINIS,1990; CARRETEIRO; MOURA,1996).

O desenvolvimento industrial e o aperfeiçoamento das máquinas fizeram com que as condições operacionais se tornassem cada vez mais severas. Cargas e velocidades maiores, bem como temperaturas extremas tornaram-se comuns em condições tais que os óleos básicos puros não seriam capazes de efetuar uma lubrificação adequada. Portanto, tornou-se necessário o uso de aditivos mais complexos para atender as exigências de cada aplicação (CAMPOS; LEONTSINIS,1990).

2.2.1 Aditivos

Os óleos lubrificantes acabados são óleos formulados a partir do óleo básico com adição de aditivos, que são substâncias químicas que têm como objetivo melhorar ou conferir propriedades necessárias aos óleos lubrificantes. Para atender a condições específicas cada vez mais severas, tornou-se necessário o uso de aditivos especiais, que visam melhorar o índice de viscosidade, reduzir o ponto de fluidez, agir como detergente dispersante, antidesgaste e antiespumante e aumentar a resistência à oxidação. Os principais tipos de aditivos empregados nas formulações lubrificantes são: antioxidante, desativador metálico, antiespumante, antiferrugem, anticorrosivo, antidesgaste, agente de extrema pressão, Dispersantes/ detergentes, melhoradores do índice de viscosidade, abaixador do ponto de fluidez, bactericida e corante. Suas características e ação efetiva sobre as propriedades físicas e químicas específicas para os óleos lubrificantes são discutidas a seguir (NEALE, 2000; CAMPOS; LEONTSINIS,1990; CARRETEIRO; MOURA, 1998; PETROBRAS DISTRIBUIDORA, 1999; RIZVI, 1999).

- 1) **Antioxidantes** – São substâncias que aumentam a resistência dos óleos básicos à oxidação, retardando o envelhecimento do óleo, aumentando o período de estocagem e a vida útil do mesmo e prevenindo a formação de vernizes e borra. A oxidação de um óleo lubrificante ocorre em função da exposição do mesmo a

alta temperatura, água contaminante, superfície metálica (catalisam a oxidação). Os aditivos antioxidantes mais empregados são os fenóis, ditiofosfato de zinco e compostos de enxofre.

- 2) **Desativadores metálicos** – São utilizados para reduzir a ação catalítica dos metais, retardando assim a oxidação, o mais utilizado é o benzotriazol.
- 3) **Antiespumantes** – São empregados para promover a aglutinação das microbolhas formadas no lubrificante, transformando-as em bolhas maiores, as quais se rompem mais facilmente, sendo utilizados os compostos de silicone e os poliacrilatos.
- 4) **Antiferrugem** – Utilizados para prevenir a oxidação dos compostos ferrosos dos equipamentos. Os mais utilizados são ácidos ou ésteres orgânicos e fosfatos.
- 5) **Anticorrosivos** – São empregados para prevenir a corrosão de superfícies metálicas não ferrosas. Os agentes corrosivos podem ser produtos da própria oxidação do óleo, como também agentes externos contidos no ar atmosférico e no caso de motores de combustão interna, ácidos formados na combustão. Os anticorrosivos mais utilizados são os derivados aminoácidos, sulfurados e fosforados.
- 6) **Antidesgastes** – São utilizados para minimizar o desgaste causado pelo contato entre as superfícies metálicas lubrificadas. Os mais comuns são ditiofosfato de zinco, tricresil fosfato, compostos clorados e sulfurados.
- 7) **Agentes de extrema pressão** – São empregados para prevenir soldagem, desgaste ou falha pelo contato entre as partes metálicas sujeitas as condições de lubrificação limítrofe (extrema pressão ou impacto). Os mais utilizados são compostos de fósforo, enxofre e cloro.

- 8) **Dispersantes/ detergentes** – São utilizados para manter em suspensão e finamente dispersos os produtos de oxidação do óleo, retardando a formação de borra, evitando assim que esta se deposite nos componentes metálicos. Os produtos mais empregados são os sulfonatos metálicos e sabões de cálcio, magnésio e bário.

- 9) **Melhoradores do índice de viscosidade** - São empregados para diminuir a variação de viscosidade do óleo em função da temperatura, possibilitando a permanência de película lubrificante em uma faixa ampla de temperatura. Os mais utilizados são os polimetacrilatos e os ésteres.

- 10) **Abaixador do ponto de fluidez** – São empregados para abaixar o ponto de fluidez, permitindo que o lubrificante flua em baixas temperaturas. São indicados para óleos que operam em ambientes frios. Os mais empregados são também os polímeros metacrilato de alto peso molecular.

- 11) **Bactericidas** – São utilizados para evitar o crescimento de microorganismos (bactérias, fungos e leveduras) em emulsões lubrificantes impedindo a rápida degradação do fluido, formação de subprodutos. Os mais utilizados são álcoois, fenóis e compostos clorados.

- 12) **Corantes** - São usados com a finalidade de fornecer coloração distinta ao óleo, possibilitando assim a sua identificação visual.

Os aditivos são adicionados ao óleo lubrificante básico pelos diversos formuladores que atuam no mercado brasileiro. Os mais importantes são Br, Ipiranga, Texaco, Exxon Mobil, Shell, Castrol, Tutela e Repsol.

2.2.2 Consumo de óleos lubrificantes

Com relação ao consumo de óleos lubrificantes formulados, o Brasil atualmente consome em torno de 1 milhão de m³ de óleos lubrificantes por ano. A Figura 2 mostra a consumo de óleos lubrificantes 1993 a 2002 e a Tabela 2 demonstra a participação das principais distribuidoras no mercado brasileiro (SINDICATO DE COMBUSTÍVEIS E LUBRIFICANTES, 2003).

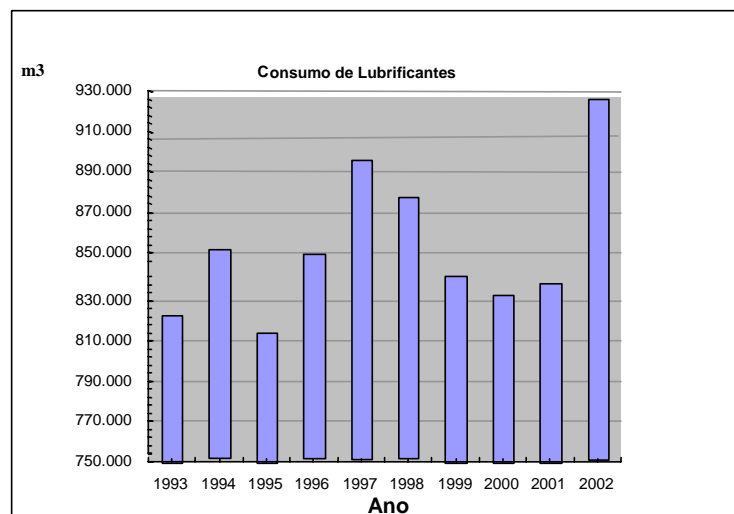


Figura 2 - Evolução do consumo de lubrificantes no Brasil

Fonte: SINDICATO DE COMBUSTÍVEIS E LUBRIFICANTES (2003)

Tabela 2 - Participação das distribuidoras no mercado brasileiro

Distribuidoras	1996 %	1997 %	1998 %	1999 %	2000 %	2001 %	2002 %
BR	20,4	21,3	21,8	20,3	18,2	18,5	21,9
Texaco	22,5	20,9	20,3	19,7	17,5	17,2	18,8
Outras	3,9	8,0	9,7	10,0	14,7	14,9	7,8
Shell	16,3	15,1	13,8	13,9	13,9	13,1	13,9
Ipiranga	17,0	14,6	12,9	13,7	12,8	13,4	12,1
Esso/Mobil	10,7	10,1	11,3	11,3	10,0	8,9	9,8
Castrol	3,8	4,1	4,2	4,5	4,7	5,4	6,1
Tutela/FL	4,5	5,4	5,6	5,5	5,3	5,8	6,8
Agip	0,0	0,0	0,0	0,0	2,6	2,1	2,4
Wal	0,9	0,5	0,4	1,1	0,3	0,7	0,4
Soma	100	100	100	100	100	100	100

Fonte: SINDICATO DE REVENDEDORES DE LUBRIFICANTES (2003)

Como pode ser observado na Tabela 2, a Petrobras distribuidora (BR) vem liderando o mercado brasileiro desde 1997 apresentando em 2002 um percentual de 21,9%. E em segundo lugar no mercado está a distribuidora Texaco com 18,8% , esta liderou o mercado em 1996 com a participação de 22,5%. As distribuidoras Shell e Ipiranga também estão demonstrando uma boa participação no mercado brasileiro de lubrificantes, mantendo-se relativamente estáveis de 1998 a 2002 com uma participação em média de 13,7% e 12,9% respectivamente. A distribuidora Agip atua no mercado brasileiro desde 2000 ainda com uma participação pequena, mas está saindo do mercado. As distribuidoras Tutela FL e Castrol são empresas atuantes com média de participação de 5,6% e 4,7% e Wal distribuidora empresa que participou com menos de 1% do mercado, esta já saiu do mercado brasileiro.

2.3 ÓLEOS LUBRIFICANTES USADOS

Os óleos lubrificantes usados são óleos oriundos dos motores dos automóveis ou das máquinas industriais que depois de determinado tempo de uso, constituem-se em um resíduo considerado perigoso à saúde humana e também muito nocivo ao meio ambiente. Este resíduo possui na sua composição, moléculas de óleo lubrificante básico inalteradas que podem ser recuperadas e produtos resultantes da deterioração parcial dos óleos em uso, tais como compostos oxigenados, compostos aromáticos polinucleares (FERRE;KAJDAS, 1999; BARTZ, 1998; CONCAWE, 1996; CANADÁ, 1989). Conforme Araújo (1996), além dos produtos de degradação do básico, estão presentes no óleo usado os aditivos que foram adicionados ao básico, no processo de formulação de lubrificantes e ainda não foram consumidos; metais de desgaste dos motores e das máquinas lubrificadas (chumbo, cromo, bário e cádmio) e contaminantes diversos, como água, combustível não queimado, poeira e outras impurezas. O óleo pode conter ainda produtos químicos como solventes ascaréis (bifenis policlorados) que, por vezes, são inescrupulosamente adicionados ao óleo usado, afetando as características do básico original e aumentando a insalubridade inerente ao óleo e seus

contaminantes. A Tabela 3 indica os principais elementos contaminantes do óleo e faixas de valores das concentrações encontradas (CONCAWE, 1996).

Tabela 3 - Principais elementos e contaminantes tipicamente contidos nos óleos lubrificantes usados e concentrações estimadas

Elementos	Origem	Limites (ppm)
Ba	Aditivos detergentes	< 100
Ca	Aditivos detergentes	1000 - 3000
Mg	Aditivos detergentes	100 – 500
Zn	Aditivos antidesgastes	500 – 1000
Fe	Degradação do motor	100 – 500
Cr	Degradação do motor	Traços
Ni	Degradação do motor	Traços
Al	Mancal	Traços
Cu	Mancal	Traços
Sn	Mancal	Traços
Si	Aditivos/ água	50 –100
S	Óleo basico/produtos da combustão	0,2 –1%
Água	Combustão	5 – 10%
Hidrocarbonetos leves	Combustível	5 – 10%
PAH	Combustão incompleta	< 1000

Fonte: CONCAWE (1996)

Ali e colaboradores (1995) avaliaram a composição do óleo usado e o teor de metais presentes. As amostras foram coletadas em épocas diferentes no inverno e verão e em diversas regiões da Arábia Saudita. Os resultados das análises demonstraram pequena variação, com relação à concentração dos metais contidos nas amostras coletadas. Nesse trabalho, foram determinados os elementos Fe, Cr, Cu, Mg, Ni, Pb, Zn, Ca e Ba. Dos elementos presentes o ferro, o cobre e o níquel que são provenientes do desgaste do motor enquanto os outros são provenientes dos aditivos adicionados na formulação do óleo acabado. Os resultados da quantificação dos metais estão muito próximos dos valores analisados para as amostras de óleos lubrificantes

usados coletados no Brasil, com exceção do chumbo visto que, este metal não está presente nos óleos lubrificantes brasileiros. A tabela 4 mostra os resultados médios da análise das vinte amostras que foram coletas em diversas regiões da Arábia Saudita.

Tabela 4 - Determinação de metais em diferentes amostras de óleo lubrificante usado ($\mu\text{g/mL}$)

Elementos	Fe	Cr	Cu	Mg	Ni	Pb	Zn	Ca	Ba
($\mu\text{g/mL}$)	501,6	44,2	2,1	274	4,2	4069	830	1750	4,8

Fonte: ALI.; RAHMAN; HAMDAN (1995)

O tipo e teor de contaminantes contidos no óleo usado dependem do uso prévio. Assim, um óleo oriundo de uma aplicação industrial, contém baixos níveis de contaminantes.

Enquadram-se nesta categoria os óleos hidráulicos e de engrenagens. Os óleos lubrificantes usados em motores trabalham em condições muito mais severas do que os industriais em termos de temperatura e níveis de contaminantes.

Os óleos lubrificantes usados devem ser submetidos a tratamentos com o objetivo de serem reciclados para voltarem a serem utilizados para fins de lubrificação ou reaproveitados como combustíveis, onde se aproveita o seu valor energético. Os óleos usados podem ainda ser reaproveitado internamente na indústria em aplicações menos nobre do que a original, esta é uma forma alternativa de reciclagem (CONCAWE, 1996; ALI, 1995; RICÓN, 2003; MARTINS, 1997; BRINKMAN, 1985; WHISMAN, 1979; REIS; GERÔNIMO, 1988; REIS; GERÔNIMO, 1990; BRINKMAN, 1995; BRINKMAN; DICKSON, 1995; BRINKMAN, 1997).

2.3.1 Rerrefino

É o tratamento dado ao óleo usado visando a remoção dos aditivos e dos contaminantes que foram incorporados ao mesmo, tendo como objetivo a produção de óleos básicos utilizados na formulação de novos produtos lubrificantes (FERRE;

KAJDAS, 1999; BARTZ,1998; CONCAWE, 1996; CANADÁ, 1989; ALI, 1995; RICÓN, 1995; MARTINS, 1997). O rerrefino de óleos lubrificantes usados tanto no Brasil quanto no exterior, constitui uma atividade industrial de especial significado por tratar-se de uma solução prática e racional para os problemas de poluição ambiental quando feito adequadamente e contribuindo para a economia das reservas de petróleo uma vez que, é necessário petróleo especial para produção de óleos lubrificantes. O petróleo utilizado para este fim possui de 12 a 16% de fração lubrificante enquanto que os óleos lubrificantes usados possuem 70 a 75% de óleo básico reaproveitável (ALI, 1995). O Quadro 3 demonstra os principais processos de rerrefino, com o pré-tratamento e a etapa principal de cada processo (ARAÚJO, 1996).

Processo	Pré-tratamento	Etapa-principal	Etapa de acabamento	Observação
Ácido-argila	Decantação e desidratação	Tratamento com ácido sulfúrico	Tratamento com argila	Problema ambiental com a borra ácida dificuldades de tratamentos de óleos altamente aditivados
Meinkein	Decantação e desidratação	Craqueamento térmico tratamento com ácido sulfúrico	Tratamento com argila/destilação fracionada	Problema ambiental com a borra ácida dificuldade de tratamento de óleos altamente aditivados.
TFE (Thin Film evaporator)	Desidratação e remoção de contaminantes leves	Destilação em evaporador de película.	Clarificação e neutralização	O resíduo da destilação (borra neutra é utilizado em cimenteiras e industria de asfalto).
Snamprogeti	Desidratação e remoção de contaminantes leves	Extração primária com propano, Evaporação a vácuo, extração secundária com propano.	Hidroacabamento	Alta qualidade de produtos, Alto custo, subprodutos poluentes reduzidos.
KTI NORCO Safety clean	Decantação e desidratação	Evaporação a baixa pressão em filme fino, em dois níveis de vácuo.	Tratamento com argilas	Processo mais popular em termos da etapa principal, subprodutos poluentes reduzidos.
PROP	Não aplicável	Processo químico com adição de fosfato diamônico	Tratamento com argila e hidroacabamento	Faixa de destilação ampla e variável Alto custo de licença
CEP/ MOHAWK	Processo químico com adição de fosfato diamônico	Evaporação a baixa pressão em filme fino	Hidroacabamento	Evolução do processo PROP, de mais alto custo não gera subprodutos poluentes.
RECYCLON	Não aplicável	Tratamento químico com sódio metálico	Destilação tratamento com argila ou hidroacabamento	Subprodutos poluentes reduzidos

Quadro 3 - Principais processos de rerrefino industrialmente empregados.

Fonte: ARAÚJO (1996)

Alguns processos de rerrefino como os processos Meinken, Mohawk e KTI foram estudados por Ali e colaboradores (1995). O processo Meinken é baseado em um pré-tratamento químico, onde primeiramente o óleo é filtrado e submetido a uma desidratação, após esta etapa é adicionado ácido sulfúrico 96% e em seguida o óleo é submetido à destilação a vácuo e a uma nova filtração para separar a borra ácida e as frações gasóleo, óleo *splindle*, e um óleo básico de maior viscosidade. Este processo de rerrefino ainda é usado no Brasil embora vetado pela resolução CONAMA 09/93 e está em desuso nos países desenvolvidos. Já os processos Mohawk e KTI empregam métodos físicos que eliminam o uso do ácido sulfúrico. Nestes processos, o óleo é submetido à desidratação, em seguida é fracionado em equipamentos de destilação. Por serem produtos de alto peso molecular e, portanto de alto peso de ebulição, os aditivos se concentram na fração residual da destilação a vácuo do óleo usado. As frações destiladas isentas de aditivos e contaminantes pesados são encaminhadas à etapa final do processo que é o hidrotratamento onde se obtém óleos básicos de alta qualidade (ALI, 1995).

Uma tecnologia de rerrefino por extração fazendo uso de solventes orgânicos (propano) foi desenvolvida na década de 60 pelo Instituto Francês do Petróleo (I.F.P), várias indústrias Européias adotaram esse processo que tem algumas vantagens sobre o processo convencional (ácido – argila), como a redução do consumo de ácido sulfúrico, de 10% para 2%, redução da borra ácida, na mesma proporção, redução do consumo de argila, aumento do rendimento da produção de 75% para 83% e a obtenção de óleos de melhor qualidade (MOREIRA,1980). Este processo atualmente está em desuso e foi substituído pelo processo de *Thin Film Evaporator* (TFE). Um estudo feito por Rincón e colaboradores (2003) comparou o uso da extração com propano em uma das etapas do tratamento do óleo lubrificante usado com a destilação á vácuo. A extração com propano vem sendo usado como pré-tratamento para remoção de compostos de oxidação e remoção de elementos metálicos.

Outras técnicas utilizando solventes orgânicos foram testadas em escala piloto, mas nunca foram industrializadas, como por exemplo, o processo de extração floculação utilizando solventes oxigenados como o n-hexano, 2-propanol ou 1-butanol. Esta tecnologia tem o objetivo de remover os contaminantes e aditivos em uma das

etapas do processo. Vários estudos sobre esta tecnologia têm sido feitos. Martins (1997), Reis e Jerônimo (1990) realizaram estudos sobre a eficiência de uma mistura de solventes 80% 2-propanol + 20% 1-butanol com 3g/L de KOH. Segundo Martins (1997) esta tecnologia demonstra algumas vantagens sobre o processo clássico ácido argila como, por exemplo, uma redução nos custos do processo de até 20% e também um ganho ambiental com relação à utilização dos subprodutos. Outros solventes foram estudados para extração como o butanona (RICÓN, 2003 ; WHISMAN, 1979; REIS; GERÔNIMO, 1990; BRINKMAN, 1995; BRINKMAN; DICKSON,1995).

No Brasil, o processo de rerrefino mais utilizado para reciclar o óleo lubrificante usado ainda é o ácido-argila, processo este, que tem como aspecto negativo à geração de uma grande quantidade de borra ácida, proveniente do uso do ácido sulfúrico em uma das etapas do processo. A borra ácida é considerada um resíduo perigoso que contém cerca de 30% de ácido e 60% de material orgânico (WHISMAN, 1979), sendo esta depositada em aterros especialmente construídos para esta finalidade.

O processo ácido/argila consiste nas etapas de desidratação, destilação atmosférica, tratamento do óleo desidratado com ácido sulfúrico e neutralização com adsorventes (CONCAWE, 1996; RICÓN, 2003; WHISMAN, 1979; REIS; GERÔNIMO, 1990; BRINKMAN,1987). A empresa Lwart é a maior empresa de rerrefino do Brasil e opera com o processo de destilação em evaporador de película (TFE - *Thin Film Evaporator*) sendo os destilados produzidos tratados por etapa de clarificação/neutralização por ácido – argila. O resíduo de destilação a vácuo denominado de borra neutra pode ser encaminhada para indústrias cimenteiras ou usadas na composição de asfaltos. As Figuras 3, 4, 5, 6, mostram as etapas do processo utilizado na empresa LWART.

A Figura 3 ilustra a etapa de desidratação do óleo lubrificante usado. Inicialmente o óleo é submetido a um processo de desidratação que é iniciada com um pré-aquecimento do óleo até 80°C antes de ser enviado aos desidratadores, numa operação em batelada. O óleo é desidratado a 180°C em desidratadores com trocador externo em circulação forçada. A água e os solventes evaporados são condensados e separados em um decantador .

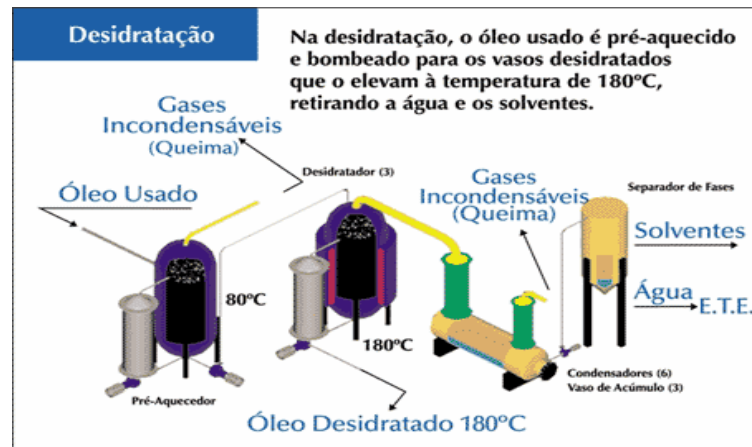


Figura 3 - Desidratação do óleo lubrificante usado

Fonte: LWART (2003)

A etapa de destilação pode ser observada na Figura 4. O óleo desidratado é bombeado para um forno onde é aquecido até uma temperatura de 280°C que a partir daí, entra no sistema de destilação (*flash*) que operam a um vácuo máximo de 28 mbar. Nesta etapa, são separadas as frações de diesel, *spindle* e destilados leves em ordem crescente de pontos de ebulição. O óleo *spindle* e o neutro leve são usados em formulações diversas (LWART, 2003).

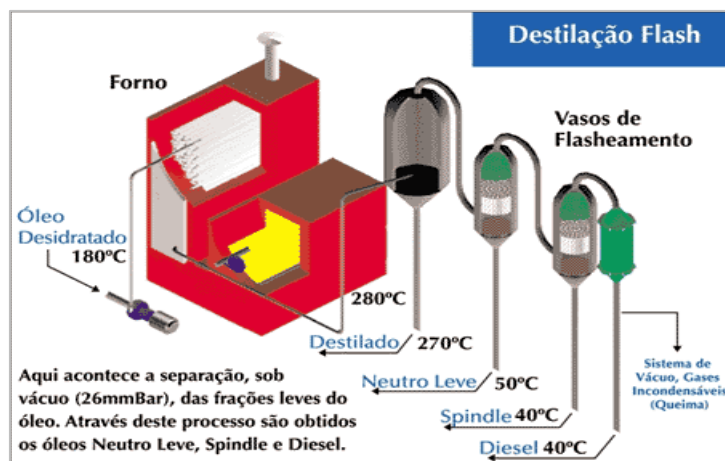


Figura 4 - Destilação do óleo lubrificante usado

Fonte: LWART (2003)

Em seguida tem-se a etapa de desasfaltamento do óleo lubrificante usado usando evaporadores de película (Figura 5). O óleo destilado é bombeado para outro forno, onde é aquecido a uma temperatura de 380°C e enviado para os evaporadores de película. Nesta etapa, é separada a fração asfáltica do óleo sob alto vácuo (1mmBAR), este contém ainda os polímeros, resinas e compostos carbonosos.

Os óleos destilados, assim como o desasfaltado ainda contém componentes oxidados que conferem ao óleo cor elevada e odor desagradável, além de elevado índice de acidez. Para extraí-los, aplica-se uma pequena quantidade de ácido sulfúrico, processo este chamado de sulfonação, que promove a aglomeração dos contaminantes que decantados geram a borra ácida. Esta é lavada com água, neutralizada e desidratada, transformando-se em combustível pesado de alto poder calorífico (LWART, 2003).



Figura 5 - Desasfaltamento do óleo lubrificante usado

Fonte: LWART (2003)

A penúltima etapa é a de clarificação da fase óleo pela adição de argila (Figura 6). Após a sulfonação, o óleo é bombeado para os reatores de clarificação onde é adicionada a argila descorante (adsorvente natural). A mistura óleo/argila é aquecida para promover a adsorção de compostos indesejáveis. No final, é adicionada a cal para corrigir a acidez do óleo (LWART, 2003).

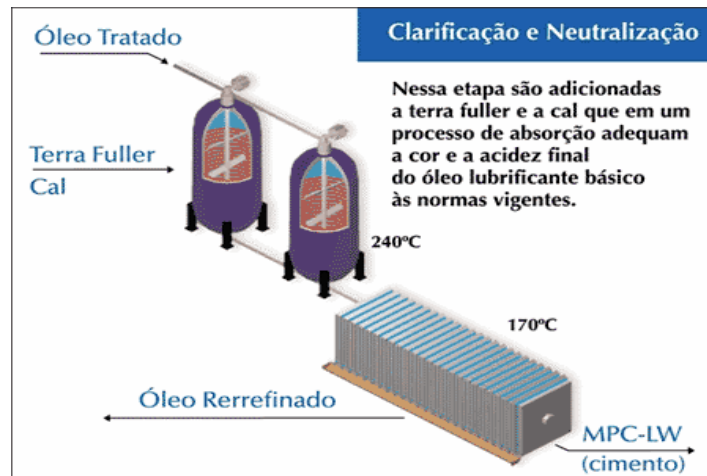


Figura 6 - Clarificação e neutralização do óleo lubrificante usado

Fonte: LWART (2003)

A mistura óleo/ argila/cal passa por filtros prensa para separar a fração sólida do óleo que ainda passará por filtros de malha mais fina para eliminar os particulados remanescentes. No final, é obtido o óleo básico mineral rerrefinado com características tais que atendem à especificação da ANP, conforme a portaria N°130 de 30 de julho de 1999 para óleos básicos rerrefinados.

Segundo Silva e colaboradores (2002) muitos adsorventes utilizados no tratamento de regeneração de óleos lubrificantes usados são argilominerais como a bentonita, a magnesita, a bauxita, terras Fuller, entre outros que tem a finalidade de remover compostos oxigenados. As argilas naturais ativadas são tratadas com ácidos inorgânicos com o intuito de se obter melhoria das propriedades das mesmas, quais sejam a sua área superficial e o volume dos poros, que são aumentados pelo tratamento. Outros adsorventes tem sido utilizado na regeneração de óleos usados

como o diatomito que é uma rocha de origem sedimentar, rica em sílica, constituída essencialmente por carapaças de algumas diatomáceas.

Segundo Stofey e Horgan (2003), no rerrefino, os adsorventes mais empregados são argilas da família da montmorilonita e o processo mais utilizado é o tratamento por contato.

A reciclagem via rerrefino apresenta como aspecto positivo o fato de que quando se utiliza um processo severo e ambientalmente correto, a geração de resíduos é pequena e os produtos podem ter qualidade no mesmo nível que os produtos de primeiro refino sem efeitos negativos para o meio ambiente, outro fator positivo é a redução da necessidade de processamento de petróleos especiais para a produção de lubrificantes.

Como aspecto negativo seria a existência de grande variedade de produtos no mercado para usos industriais e automotivos, o que causa uma não homogeneidade da carga rerrefinada. O uso crescente de óleos básicos sintéticos dificulta o processo de rerrefino e os produtos rerrefinados tendem a perder a sua identidade de óleos minerais. A maior parte do óleo usado coletado para rerrefino é proveniente do uso automotivo e dentre estes, estão os óleos usados de motores à gasolina e de motores a diesel que são coletados em postos de combustíveis, super trocas, transportadoras, etc.

2.3.2 Reciclagem industrial

É uma outra forma de reaproveitamento do óleo lubrificante usado que tem o intuito de recuperar o óleo para fins de lubrificação sem a remoção dos aditivos contidos no mesmo. A reciclagem industrial utiliza processos físicos como: sedimentação, filtração, centrifugação, destilação a vácuo e readitivação. De acordo com Neadle (1994) o óleo lubrificante sofre contaminação física e química (degradação por oxidação) durante o seu uso e a maior parte das moléculas do óleo lubrificante original permanece inalterada. Sendo assim, se os contaminantes físicos (água, solventes, partículas, etc.) e os produtos de degradação se forem removidos, as

moléculas remanescentes podem ser recuperadas para a reutilização (RICÓN, 2003; MEIO AMBIENTE INDUSTRIAL, 2003; GOURGOUILLON, 2000; SILVA, 2001).

A reciclagem industrial é geralmente aplicada a óleos hidráulicos, óleos de turbina, óleos de compressores e óleos isolantes elétricos. No Brasil, esta forma de reaproveitamento é considerada uma prática interna das empresas e o volume reciclado não é computado pela Agência Nacional do Petróleo (ANP).

No caso de óleos usados de uso automotivo, a reciclagem não é adequada em função do nível de contaminantes e aditivos contidos no óleo e pela sua dificuldade de remoção por um processo simples. Os processos físicos mencionados são descritos a seguir:

- 1) **Sedimentação** – consiste em deixar o óleo usado em um tanque por um período de tempo suficiente para decantar as impurezas com densidades maiores que o óleo.
- 2) **Filtração** – baseia-se na passagem do óleo através de uma camada filtrante, a qual é cheia com uma argila ativada. A filtração é levada a cabo por gravidade ou submetido a vácuo com o óleo a temperatura de 120°C.
- 3) **Centrifugação** – processo mecânico pelo qual a separação das impurezas dos líquidos é acelerada pela ação da centrifugação, este processo não remove aditivo.
- 4) **Destilação a vácuo** – é o método mais eficiente para reduzir o teor de água dissolvida, gases e ácidos voláteis do óleo.
- 5) **Readitivação** – processo para recomposição das características originais do produto recuperado.

O objetivo central da reciclagem é a remoção de compostos originários da degradação termo-oxidativa do óleo e de contaminantes presentes em baixas proporções.

2.3.3 Queima

O óleo lubrificante usado para ser reaproveitado energeticamente pode ser submetido a uma queima direta sem passar por um tratamento de remoção de contaminantes e metais. Esta prática poderia se feita em cimenteiras onde seriam queimados puros ou em misturas com outras correntes como agentes de limpeza ou solventes, misturas essas conhecidas como combustível líquido secundário. A queima de óleos lubrificantes usados é uma opção de grande interesse, desde que sejam atendidos os requisitos de emissões de poluentes para o meio ambiente, visto que, os limites de emissões impostos pela legislação ambiental de vários países estão se tornando cada vez mais rígidos. A substituição parcial de um óleo combustível por óleo lubrificante usado é uma técnica amplamente aplicada em todo o mundo. A mistura com óleo combustível tem as seguintes vantagens:

- 1) Alto poder calorífico (~10000 Kcal/Kg)
- 2) Baixo ponto de fluidez (<0°C)
- 3) Baixo teor de enxofre (<1%)
- 4) Facilidade de assimilação, uma vez que o volume de óleo usado disponível para uso como combustível é muito baixo (<1%). Este atributo resulta em redução do custo de transporte dos óleos usados recolhidos e da conseqüente redução de riscos ambientais decorrentes desse transporte, já que o óleo lubrificante usado é considerado um resíduo perigoso.

Na indústria de cimento o uso de combustíveis alternativos vem sendo muito difundido, o seu processo de queima nos fornos rotativos existe a necessidade de fornecimento de grande quantidade de calor. Segundo Terry (1999), diferentes tipos de combustíveis alternativos têm sido utilizados na fabricação de cimento. Como exemplo de combustíveis alternativos pode-se citar além do óleo usado e da borra oleosa: o coque de petróleo, pneus velhos, resíduos plásticos, resíduos da indústria de tintas, moinha de carvão vegetal, entre outros.

De acordo Gonçalves e colaboradores (1999) a geração de borra oleosa pelas indústrias de rerrefino instaladas no Brasil é da ordem de 1.100 toneladas/mês, para um

volume equivalente a 13.000 m³ de óleos lubrificantes usados coletados. Gonçalves e colaboradores (1999) propuseram um estudo da substituição do óleo combustível pela borra oleosa como combustível alternativo em várias proporções e então analisaram as possíveis emissões de metais. O poder calorífico considerado para a borra oleosa foi de cerca de 23.012 KJ/kg. No co-processamento da borra oleosa não foram encontrados problemas em relação aos limites estabelecidos para emissões de mercúrio e cádmio, pois estes elementos não são encontrados no óleo usado. Portanto, baseados em estudos preliminares relativos ao co-processamento da borra oleosa, afirmaram que o nível de substituição energética de até 20% não traria nenhum problema maior, com relação às emissões de metais pesados.

A queima direta também é muito utilizada em indústrias de fundições de metais, incineradores químicos, plantas de asfalto, usinas geradoras de energia e caldeiras à vapor (SALAMON; SILVA, 2001). Na Inglaterra e nos Estados Unidos são fabricados aquecedores especiais onde o combustível para queima é o óleo lubrificante usado, que normalmente é queimado em aquecedores de garagens, oficinas e estufas. Esta opção leva a uma economia de fonte de aquecimento e o óleo usado é descartado no local da geração, apesar de se ter como desvantagem um menor controle de emissões.

O óleo lubrificante usado pode ser submetido a um pré-tratamento de separação de água e sedimentos por decantação e se necessário, filtração. Normalmente o óleo é misturado com um óleo combustível e queimado em plantas de asfalto e usinas de geração de energia. Uma outra opção de queima é quando o óleo é transformado em um óleo combustível que pode ser queimado com emissões similares ou melhores do que as da queima dos outros óleos combustíveis após ser submetido a um reprocessamento severo onde incluem colunas de *flash* para remoção de água e colunas de destilação a vácuo para remoção de metais (fração residual).

2.4 UNIDADES DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO (FCC)

Uma forma de reaproveitamento avaliada neste trabalho foi à inclusão do óleo lubrificante usado na carga de unidades de craqueamento catalítico, devido ao alto potencial de craqueabilidade do mesmo.

O craqueamento catalítico é um processo de refino que visa aumentar a produção de gasolina e GLP de uma refinaria através da conversão de cortes pesados provenientes da destilação do petróleo (gasóleo e resíduos), em frações mais leves. É um processo largamente utilizado em todo o mundo, uma vez que a demanda de gasolina e diesel em vários países é muito superior à dos óleos combustíveis (ABADIE, 1996b).

Os processos de craqueamento surgiram da necessidade de produção de combustíveis leves, principalmente gasolina em quantidade e qualidade suficiente de modo a atender à crescente demanda desse combustível. A partir da segunda década do século XX, começaram a surgir processos comerciais de craqueamento objetivando suprir as necessidades da indústria automobilística. Iniciando com o craqueamento térmico, o processo mais tarde passou a utilizar a versão catalítica, em leitos fixo, móvel ou fluidizado, desenvolvendo-se de forma notável esta última concepção (WOLTERMANN; DODWELL, 1996) .

O *Fluid Catalytic Cracking* (FCC) é hoje um processo largamente difundido em todo o mundo, sendo praticamente imprescindível às refinarias modernas isto se deve a dois fatores: o primeiro deles consiste no fator de contribuir eficazmente com a refinaria no sentido de ajustar sua produção às reais necessidades do mercado consumidor local, devido a sua grande flexibilidade operacional; o segundo fator que tornou o processo consagrado está ligado ao aspecto econômico. Transformando correntes residuais de baixo valor comercial, em derivados nobres de alto valor, tais como gasolina e GLP e diesel (ABADIE, 1996a).

O processo de craqueamento catalítico consiste na quebra de moléculas pesadas presentes nos gasóleos e resíduos por ação de um catalisador, à base sílica-alumina em altas temperaturas. A ruptura das ligações possibilita o aparecimento de moléculas leves, principalmente compostos de 3 a 12 átomos de carbono (GLP e

gasolina) devido à seletividade do catalisador utilizado. As reações provocam também a formação em menor escala, de gases leves (C1 e C2), gasóleos leves, pesados e coque, este último depositando-se na superfície do catalisador.

A deposição do coque na superfície do catalisador provoca a desativação do catalisador devido a considerável redução da área superficial específica. Com objetivo de restaurar-se a atividade, o catalisador inativado pelo coque é continuamente retirado do vaso de reação e enviado a um vaso de regeneração onde, por intermédio de uma injeção de ar e por ação da alta temperatura, o coque é queimado, restabelecendo a atividade catalítica (ABADIE, 1996b).

2.4.1 Catalisadores de craqueamento.

O catalisador empregado nas reações de craqueamento é um pó, de alta área superficial à base de sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3). Este pó, quando é atravessado por uma corrente gasosa, comporta-se de modo semelhante a um fluido, esse fenômeno é denominado a fluidização.

Existem três tipos diferentes de catalisador, que são: baixa alumina (11-13% Al_2O_3), alta alumina (25% Al_2O_3) e do tipo zeolítico (cristalino). O catalisador de craqueamento tem as seguintes funções:

- 1) Promover as reações do craqueamento em condições de pressão e temperatura muito mais baixas do que as requeridas no craqueamento térmico.
- 2) Transportar o coque depositado na sua superfície para o regenerador, onde será queimado, gerando calor.
- 3) Atuar como agente de transferência de calor, utilizando-o para aquecer e vaporizar a carga, afim de, possibilitar as reações de craqueamento.

O catalisador vai perdendo sua atividade com o uso devido às contaminações que vai sofrendo com o processo (coque e metais). Um catalisador de craqueamento pode apresentar-se de três formas distintas:

- 1) Catalisador virgem – é aquele que ainda não tomou parte nas reações de craqueamento. Ele é branco e com a atividade máxima especificada.

- 2) Catalisador gasto – é aquele que tomou parte nas reações de craqueamento, estando impregnado de coque. Seu teor de carbono é de 1,0 a 1,2% peso e cor preta.
- 3) Catalisador regenerado – é aquele que tomou parte nas reações de craqueamento, porém já foi queimada parte do coque a ele agregado, estando apto a promover novas reações. Seu teor de coque é de 0,1 a 0,5 % em peso e tem cor cinza clara.

2.4.2 Contaminação do catalisador

A presença de determinados compostos presentes na carga, vapor e água de processo, acima de certos limites podem provocar o envenenamento do catalisador, afetando a atividade e seletividade, e conseqüentemente, a distribuição e caracterização dos produtos de craqueamento. Os principais contaminantes são os metais que podem contaminar o catalisador de FCC, desativando-o e prejudicando todo processo de refino em questão. Os metais normalmente contidos no óleo lubrificante usado são: Fe, Cr, Cu, Mg, Ni, Pb, Zn, Ca e Ba. Se estes metais forem satisfatoriamente removidos do óleo lubrificante usado, o óleo poderá ser misturado na carga de gasóleo sem prejudicar o processo de conversão na unidade de FCC. Segundo Woltermann e colaboradores (1996) o níquel, vanádio e ferro são agentes de envenenamento metálicos e eventualmente cobre e chumbo causam também problemas. Esses metais depositados agem como catalisadores de condensação e desidrogenação, levando a uma elevação na formação de coque. Os metais alcalinos e alcalinos-terrosos: sódio, lítio, potássio, cálcio e bário são também bastantes prejudiciais ao catalisador, estes metais neutralizam os centros ácidos presentes na estrutura do catalisador, causando a desativação e sensível queda na conversão. A atividade do catalisador contaminado com sódio cai drasticamente quando o seu teor ultrapassa 1% em peso (ABADIE, 1996b).

2.4.3 Reaproveitamento de óleos usados em unidades de FCC.

O aproveitamento de óleos lubrificantes usados em unidades de refino pode ser de grande interesse, principalmente nas regiões Norte e Nordeste do País, em função dos problemas ambientais decorrentes da destinação inadequada desses óleos usados. O reaproveitamento em unidades de craqueamento catalítico traria como vantagens: a recuperação energética e limpa uma vez que o óleo lubrificante usado apresenta grande potencial de craqueabilidade podendo melhorar a conversão na unidade, aumentando a produção de gasolina e GLP. Uma outra vantagem desta forma de reaproveitamento seria a disponibilização imediata após uma adaptação da carga do óleo usado nas unidades de FCC sem a necessidade de altos investimentos, uma vez que esta forma de reaproveitamento energético seria realizada pela própria Petrobras ou outras grandes empresas do setor de petróleo que dispõe de uma unidade de craqueamento catalítico.

CAPITULO 3 - ASPECTOS REGULATÓRIOS E LEGISLAÇÃO SOBRE ÓLEOS LUBRIFICANTES

Os óleos lubrificantes usados quando são despejados no solo além de contaminar o mesmo, são levados pelas águas das chuvas até os riachos e rios terminando no mar, ocasionando danos irreparáveis. Por exemplo, um litro de lubrificante usado forma um filme de espessura de um micron, numa área de mil metros quadrados, impedindo a oxigenação da água, dificultando a entrada da luz solar e danificando a vida aquática. Apenas um litro de óleo usado pode contaminar a potabilidade de um milhão de litros de água (MOREIRA, 1980) .

Os óleos usados possuem um elevado potencial carcinogênico por apresentar compostos que foram originados da degradação dos aditivos, compostos aromáticos polinucleares, nitrosaminas e outras substâncias tóxicas que foram inescrupulosamente adicionadas (LIMA, *et al.*, 2003; BOBEST; LAKICSNÉ, 1995; CONCAWE, 1987).

A queima de óleos lubrificantes usados em maçaricos de fundições e outras atividades industriais sem passar por um processo de desmetalização é outra modalidade de crime ambiental, uma vez que, lançam-se particulados e dioxinas na atmosfera, que prejudicam a saúde de todos que se encontram nas redondezas (SWAIN, 1983).

Tendo em vista o potencial causador de problemas ao meio ambiente e também à saúde humana, o óleo lubrificante usado tem sido objeto de análise e estudos de diversos órgãos ambientais em vários países. Nas últimas décadas, surgiram várias legislações sobre a gestão de óleos lubrificantes usados. Esta problemática é considerada assunto prioritário com relação à gestão ambiental em muitos países da Europa e também nos Estados Unidos.

Neste capítulo são descritas algumas regulamentações, impostas sobre a gestão do óleo lubrificante usado nos Estados Unidos e em alguns países da Europa. É

analisada também a legislação brasileira com relação à disposição dos óleos lubrificantes usados e as formas de reciclagem.

3.1 CONTEXTO INTERNACIONAL

O consumo mundial de óleos lubrificantes em 2003 foi estimado em 37,2 milhões de toneladas, o mercado sofreu pequenas variações, mantendo-se neste valor desde 1991. Sendo assim, pode-se estimar que são gerados em torno de 18 milhões de toneladas de óleos lubrificantes usados correspondendo a quase 50% do consumo mundial. A demanda mundial de óleos lubrificantes está dividida da seguinte forma: América do Norte 23,2%; América Latina 8,7%; Europa (Ocidental, Central, Oriental) 26,8%; África 5,2%; Oriente Médio 4,9%; Ásia 31,2% (GOSALIA,2004) .

3.1.1 Estados Unidos

Nos Estados Unidos, a cada ano são gerados aproximadamente 5 milhões de m³ de óleo usado para 9 milhões de m³ de óleo lubrificante novo. Apenas 57% deste óleo usado é utilizado para reaproveitamento. Estima-se que 2,1 milhões de m³ de óleo usado retornem ao meio ambiente a cada ano de maneira imprópria neste país (FUCHS, 2003). Assim, a coleta dos óleos usados é tratada como uma necessidade de proteção ambiental.

O principal órgão ambiental que regulamenta a administração dos resíduos de óleos lubrificantes é o *U.S. Environmental Protection Agency* (EPA). Através deste órgão, são definidas as principais leis e decretos que regem as formas de disposição e reciclagem dos óleos lubrificantes usados (ARNER, 1996). A EPA define como óleo lubrificante usado, o derivado do petróleo que foi degradado durante o uso ou contaminado com impurezas químicas e físicas, ou seja, foi contaminado com partículas sólidas, metais, água e compostos químicos (aditivos) (U.S., 1996).

O óleo lubrificante após o uso é coletado em postos de serviços e enviado aos centros de coleta. Em 1997 os membros da *Petroleum American Institute* (API) contabilizaram cerca de 12.200 pontos de coleta nos Estados Unidos. Uma prática muito comum dos americanos é a troca de óleo feito por eles mesmos (*do it yourself*). Estudos recentes mostram que mais de 50% dos donos de veículos trocam o próprio óleo do veículo, armazenando o óleo usado em tambores e vendendo para os centros de coleta, acredita-se que esta prática, pela forma indevida de armazenagem ou dificuldade logística, contribua para um maior descarte do óleo usado para o meio ambiente (MANAGEMENT, 2003).

Com relação às formas de reciclagem e reaproveitamento dos 2,9 milhões de m³ de óleos coletados anualmente, a queima é o método mais comum de reaproveitamento nos Estados Unidos sendo o óleo submetido a um tratamento para remoção de água e particulado antes de ser queimado como combustível. Estes óleos reprocessados voltam para o mercado nas seguintes proporções 75% do óleo lubrificante usado coletado é reprocessado para queima em plantas de asfalto, caldeiras industriais, fornos de cimenteiras e outros, 11% são utilizados em aquecedores de ambientes e 14% do óleo coletado é destinado ao rerrefino (MANAGEMENT, 2003). Esta prática é considerada uma alternativa importante de reaproveitamento, uma vez que, além de produzir novos óleos lubrificantes básicos com excelente qualidade para formulação de novos produtos lubrificantes, economiza petróleos especiais que são destinados para a produção de óleos lubrificantes (ARNER, 1996).

O óleo lubrificante usado pode ser reaproveitado também nos processos de refino. O óleo lubrificante usado é misturado numa proporção de menos de 1% com óleo cru e pode ser submetido ao processo de destilação ou craqueamento catalítico. Uma das exigências imposta pela Regulação Federal 40 CFR 279.11 é que óleo usado deve estar dentro das especificações com relação aos limites dos contaminantes principalmente metais para não interferir nos processos de refino. A tabela 5 especifica os limites de contaminantes impostos pela Regulação Federal 40 CFR 279.11 (U.S., 2003).

Tabela 5 - Limites de contaminantes

Contaminantes	Limite estabelecido (ppm)
Arsênio	5 máximo
Cádmio	2 máximo
Cloro	10 máximo
Chumbo	100 máximo
Total de halogênios	4000 máximo

Fonte: U.S (2003)

As ações governamentais a respeito das formas de disposição de resíduos de óleos são muito severas. Uma das grandes preocupações são os óleos lubrificantes usados, contaminados com bifenis policlorados (PCBs). Esta substância química foi desenvolvida em 1920 e comercializada em todo o mundo com vários nomes comerciais como, por exemplo, Aroclor, Ascarel, Thermifor e como óleos isolantes. Em 1977 a produção de bifenis policlorados, nos Estados Unidos, foi interrompida por conseqüências causadas ao meio ambiente e também aos efeitos nocivos à saúde humana (BRINKMAN, *et.al.* 1995).

A EPA classifica os bifenis policlorados como sendo perigosos e carcinogênicos e a sua estocagem, tratamento e disposição requerem permissão especial. A técnica mais comum para destruição deste resíduo é a incineração ou pirólise que requer temperaturas de 1200°C (U.E., 1997; CONCAWE, 2000; QUERCUS, 2002). De acordo com Brinkman e colaboradores (1995), a estrutura dos bifenis policlorados é muito suscetível a uma descloração por hidrogenação catalítica, sendo assim, os óleos lubrificantes usados contaminados com bifenis policlorados quando rerrefinados usando tecnologias de destilação a vácuo e hidrotratamento podem destruí-los.

Os óleos lubrificantes usados proveniente de qualquer aplicação podem ser inescrupulosamente contaminados com bifenis policlorados no processo de estocagem, quando são misturados com outros resíduos industriais, fluidos de corte, óleos de transformadores, solventes e resíduos químicos (FERRE; KAJDAS, 1999).

Atualmente nos Estados Unidos, os óleos usados contaminados com bifenis policlorados estão regulamentados através de um documento que foi elaborado pela EPA que impõe regras através do Registro Federal de 30 de julho de 2003 para administração de óleos usados contaminados com bifenis policlorados, principalmente quando o destino deste óleo é para ser queimado como combustível em fornos industriais. Os óleos usados contaminados com cloro em concentrações menores que 50 ppm podem ser queimados com recuperação energética. Esta é uma das exigências *Toxic Substances Control Act* (TSCA), no que se refere às normas regulatórias para os bifenis policlorados sendo que os óleos usados devem estar dentro das especificações impostas pela regulação 40 CFR 279.11, com relação aos limites estabelecidos dos contaminantes para queima (U.S., 2003).

As normas estabelecidas pelo CFR com relação aos limites são desejáveis apenas quando o óleo é para ser queimado para recuperação de energia. Estas especificações não permitem que o óleo seja misturado com outros resíduos perigosos. Óleos usados possuindo mais de 1000 ppm de halogênios já são considerados resíduos perigosos.

3.1.2 Europa

Segundo dados obtidos na conferência mundial sobre óleos básicos realizados em Londres em fevereiro de 2004, estima-se que o mercado de óleos lubrificantes na Europa Ocidental permaneceu relativamente estável entre os anos de 1993 a 2003 ocorrendo apenas pequenas variações. O consumo de óleos lubrificantes na Europa Ocidental em 2003 foi estimado em 4,8 milhões de toneladas e na Europa Central e Oriental foi de 4,7 milhões de toneladas totalizando assim 9,5 milhões de toneladas em toda Europa o que corresponde a 26,8% da estimativa realizada para o consumo mundial de óleos lubrificantes (GOSALIA, 2004). Sendo assim, pode-se estimar uma geração de óleos lubrificantes usados em torno de 5 milhões de toneladas de óleos lubrificantes usados em toda a Europa.

Os Estados da União Européia desenvolveram algumas estratégias com relação à administração dos resíduos. A primeira medida a ser tomada é com relação à redução

da geração de resíduos para prevenir a poluição. Com relação às regulamentações, várias Diretivas foram propostas ao longo dos anos como, por exemplo, a Diretiva 75/439/EEC do conselho de 16 de junho de 1975, sobre resíduos de óleos. Esta diretiva foi criada com propósito de organizar o sistema de coleta, tratamentos com óleo, estocagem e disposição dos resíduos oleosos. Os Estados membros se propõem a indenizar as companhias que coletam e recuperam os óleos usados incluindo uma redução nos impostos sobre a carga de novos óleos regenerados. Segundo esta diretiva é prioritário a regeneração dos resíduos oleosos e também a combustão em condições aceitáveis para emissão ao meio ambiente (E.U., 1975).

Os Estados membros têm a obrigação de garantir a estocagem e alienação dos resíduos de óleos, evitando causar danos à saúde da população e também ao meio ambiente. Com esta Diretiva ficou proibido o descarte de resíduos de óleos em rios, lagos, solos e sistemas de esgotos, descartar resíduos provenientes do processamento do óleo usado e também processamentos dos óleos usados que causem poluição acima dos níveis tolerados pelas leis ambientais (E.U., 1975).

A Diretiva 87/101/EEC do conselho de 22 de dezembro de 1986, confirma a prioridade para a regeneração de resíduos de óleos e obriga o controle sobre a queima de resíduos de óleos em fornos com a capacidade térmica de 3 megawatts (MW), esta também enfatiza a necessidade de se controlar as emissões dos metais Cd, Ni, Cr, Cu, V e Pb além dos compostos de cloro e flúor. Na Tabela 3.2 podemos observar os limites de emissões permitidos para queima de resíduos de óleos em fornos com mais de 3 MW na Europa (E.U., 1987).

Tabela 6 - Limite de emissões para queima de resíduos de óleos na Europa

Poluentes	Valores Limites (mg/Nm³)
Cd	0,5
Ni	1
Cr + Cu +V	1,5
Pb	5
Cr + Cu + V + Pb	5
Cl e HCl	100
F e HF	5
SO ₂	Limites nacionais

Fonte: EU (1987)

A Diretiva (91/689/EEC) do conselho de 12 de dezembro de 1991 elaborou uma lista apresentando os resíduos perigosos ou outros resíduos específicos considerados perigosos pelos Estados membros como, por exemplo, os óleos lubrificantes usados (E.U., 1991).

A Diretiva (94/67/EC) do conselho de 16 de dezembro de 1994 regulamenta as normas para incineração de resíduos perigosos, com exceção dos resíduos de combustíveis líquidos que não contém bifenis policlorados com concentração até 50 ppm ou outros resíduos com valores caloríficos de até 30 MJ/Kg que estão cobertos pelas Diretivas 75/439/EEC e 87/101/EEC (E.U., 1994).

Com relação à situação de alguns países Europeus sobre a gestão do óleo lubrificante usado, algumas medidas foram adotadas como, por exemplo, na França e na Itália existe um imposto sobre óleos lubrificantes que custeia a coleta e em outros países da Europa, esse suporte é proveniente de impostos para tratamento de resíduos em geral.

Em Portugal, são consumidos anualmente cerca de 100 mil toneladas de óleos lubrificantes novos por ano, levando em consideração as perdas por uso, o que está disponível para coleta é 60% deste total. Segundo dados oficiais, coletam-se quase 50 mil toneladas de óleo usado por ano, o que corresponde à cerca de 50% dos óleos lubrificantes novos colocados anualmente no mercado. Contudo, de acordo com dados das empresas de coleta de óleos usados, os níveis de coleta por empresas licenciadas estão em torno de 30 mil toneladas, sendo que as outras 20 mil toneladas são coletada clandestinamente ou são despejados em esgotos, águas superficiais e no solo. Uma parte deste óleo é queimada ilegalmente em fornos industriais, sem qualquer tipo de tratamento. Atualmente em Portugal não existem empresas de regeneração de óleos usados, mas existem duas empresas licenciadas para o tratamento prévio dos óleos usados, que consiste num processo de tratamento simples de separação de alguns dos contaminantes, com vista à valorização energética dos óleos como combustíveis em indústrias (QUERCUS, 2002). O Quadro 4 apresenta um resumo das principais medidas adotadas por vários países da União Européia para regulamentar o mercado dos óleos lubrificantes e, dessa forma, criar condições efetivas para apoiar sua regeneração (CONCAWE, 1996).

Países da União Européia	Medidas legislativas adotadas
Alemanha	<ul style="list-style-type: none"> • Os pontos de venda de óleo lubrificante estão obrigados a ter um ponto de coleta para o óleo usado e para as embalagens de óleos vazias. • O preço do óleo usado para regeneração pago às entidades coletoras é mais baixo do que para queima.
Áustria	<ul style="list-style-type: none"> • Os pontos de venda de óleo estão obrigados a ter um ponto de coleta para o óleo usado e para as embalagens de óleos vazias.
França	<ul style="list-style-type: none"> • Uma taxa especial é imposta sobre o óleo de base usado nos lubrificantes e no seu processo de modo a financiar a coleta dos óleos usados. • O preço do óleo usado para regeneração paga às entidades recolhedoras é mais baixo do que para queima. • Os custos da coleta dos óleos usados estão a cargo da agência ambiental. • Os detentores de óleo usado devem fornecer aos coletores sem quaisquer encargos
Itália	<ul style="list-style-type: none"> • Os produtores de óleos lubrificantes pagam uma taxa ao responsável pela coleta e destino final dos óleos usados. • A taxa de incorporação de óleo de base regenerado no óleo de base virgem é de 50%.
Dinamarca	<ul style="list-style-type: none"> • Todas as empresas que produzam resíduos oleosos estão obrigadas a notificar a autoridade, independente da quantidade da sua produção. • As autoridades locais são responsáveis pela coleta dos óleos usados assim como disponibilizar locais de coleta
Finlândia	<ul style="list-style-type: none"> • É expressamente proibida a queima de óleos usados em unidades com uma capacidade energética igual ou inferior a 5MW. • As autoridades locais responsáveis pela coleta do óleo usado estão obrigadas a proceder à coleta de todos os resíduos oleosos, independente da quantidade.

Quadro 4 - Resumo das principais medidas adotadas nos países da União Européia

Fonte: CONCAWE (1996)

Além destas medidas, outras foram adotadas com objetivo de melhorar a gestão dos óleos usados nos países da União Européia como a proibição da venda de óleos lubrificantes novos em hipermercados e em outros estabelecimentos que não assegurem a sua troca no próprio estabelecimento; criar um novo sistema de regulação para o serviço de coleta de óleos usados; licenciar empresas coletoras que assegurem um destino final adequado; não permitir o funcionamento de unidades de tratamento (rerrefino) de óleos lubrificantes usados que não garantam as especificações do óleo básico obtido; a realização de campanhas de informação para a necessidade de não

misturar óleos lubrificantes com outros resíduos, em geral óleos contaminados com PCBs.

A CONCAWE (*Conservation of Clean Air and Water in Europe*) é uma organização europeia que estuda os fatores técnicos e econômicos sobre refino, distribuição e mercado de óleos na Europa. Esta organização fez um levantamento através de dados obtidos em 1993 do consumo de óleos lubrificantes, das quantidades geradas de óleos usados e de dados sobre coleta e as formas de disposição destes óleos.

Segundo este levantamento, o mercado de óleos lubrificantes na Europa Ocidental em 1993 era estimado em 5,3 milhões de toneladas, deste total 2,6 milhões estavam disponíveis para coleta e foram coletados 1,5 milhão, ficando um total de 1,1 milhão que foram dispostos inadequadamente prejudicando o meio ambiente. A tabela 7 exhibe as quantidades de óleos coletados na Europa em 1993, e suas respectivas percentagens com relação à forma de disposição.

Tabela 7 - Formas de disposição na Europa com respectivos percentuais

Disposição	Quantidade Kt/a	% do total
Reciclagem industrial	165	11
Queima	480	32
Reprocessamento	375	25
Rerrefino	480	32
Total	1500	100

Fonte: CONCAWE REVIEW (2000)

3.2 BRASIL

No Brasil a demanda anual de óleos lubrificantes é de cerca de 1 milhão (m³) (SINDICATO DE COMBUSTÍVEIS E LUBRIFICANTES, 2003) considerando que aproximadamente 55% é consumido durante o uso, gerando 450 mil m³ (45%) de óleo lubrificante usado. Do total de óleo usado disponível para coleta, 150 mil m³ é coletado

para o rerrefino, o que corresponde a apenas 15% do total consumido. O restante, em torno de 300 mil m³, é geralmente queimado ou despejado no meio ambiente.

Atualmente existem 14 empresas de rerrefino em operação cadastradas na Agência Nacional do Petróleo (ANP) e 30 agentes de coleta, muitos destes atuando também como rerrefinador, possuindo um total de cerca de 630 veículos que realizam a coleta principalmente nas regiões Sul e Sudeste em postos de serviço, oficinas e garagens de grandes frotas. O Quadro 5 indica as empresas de rerrefino em operação no Brasil, ficando claramente exposto que há uma concentração significativa de empresas rerrefinadoras no Sul e Sudeste, enquanto no Norte e Centro-Oeste não apresentam nenhuma empresa e no Nordeste com apenas uma empresa, situada na Bahia (ANP, 2003; ABNT, 1987; BRASIL,1993; BRASIL,1999b)

Rerrefinadoras	Estado
Brazão Lubrificantes LTDA.	São Paulo-SP
Industria Petroquímica do Sul LTDA.	Rio Grande do Sul- RS
Lubrasil Lubrificantes LTDA.	São Paulo-SP
Lubrificantes Fênix LTDA.	São Paulo-SP
Lubrinor Lubrificantes do Nordeste LTDA.	Bahia-BA
LWART Lubrificantes LTDA	São Paulo-SP
Multimineral Química LTDA	Rio Grande do Sul- RS
Nortoil Lubrificantes	Paraná- PR
Perfilub Industria e Comércio LTDA.	São Paulo-SP
Petrolub Industria de Lubrificantes LTDA.	Minas Gerais- MG
Prolub Rerrefino de Lubrificantes LTDA.	São Paulo-SP
Proluminas Lubrificantes LTDA.	Minas Gerais- MG
Rerrefinadora Brasileira de Óleos Lubrificantes	São Paulo-SP
TASA Lubrificantes LTDA.	Rio de Janeiro- RJ

Quadro 5 - Empresas de rerrefino no Brasil e sua localização por Estado

Fonte : ANP (2003)

A legislação brasileira obriga a coleta de todos os óleos usados, devendo ser realizada por empresas credenciadas pela Agência Nacional de Petróleo (ANP), e devidamente licenciadas pelos órgãos de proteção ambiental onde são gerados. Como os óleos lubrificantes usados são produtos perigosos, conforme a norma ABNT 10004 e

a resolução Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 009 de 31 de agosto de 1993 é considerado crime ambiental não só descartá-los na natureza, como comercializar, fornecer, transportar, queimá-los ou dar outro destino que não seja a reciclagem através do rerrefino.

A Resolução CONAMA considera que a reciclagem do óleo lubrificante usado ou contaminado é instrumento prioritário para gestão ambiental. O art. 1º desta resolução define os principais termos relacionados com este resíduo, como: óleo lubrificante básico, acabado e usados, define também a reciclagem e o rerrefino e diferencia a combustão da incineração.

Este artigo define também o termo gerador de óleo lubrificante usado como sendo a pessoa física ou jurídica que comercializa o óleo lubrificante e em decorrência de sua atividade gere qualquer quantidade de óleo lubrificante usado. O receptor é a pessoa que comercializa o óleo lubrificante no varejo e coletor é a pessoa jurídica credenciada na Agência Nacional de Petróleo - ANP, que se dedica a coletar os óleos lubrificantes usados ou contaminados.

O art. 2º desta resolução estipulou que todo o óleo lubrificante usado ou contaminado deve ser obrigatoriamente recolhido e ter destinação adequada, de forma a não afetar negativamente o meio ambiente, sendo proibidos quaisquer descartes em solos, águas superficiais, subterrâneas, no mar e em sistemas de esgotos ou evacuação de águas residuais.

Segundo o art. 7º desta resolução indica que todo óleo lubrificante usado deverá ser destinado a reciclagem, e esta deverá ser realizada através do rerrefino, que é o processo industrial para remoção de contaminantes, produtos de degradação e aditivos, com o objetivo de se obter óleo lubrificante básico. Qualquer outra utilização do óleo regenerável dependerá de aprovação do órgão ambiental competente, podendo este autorizar a sua combustão ou incineração desde que, os sistemas estejam devidamente licenciados ou autorizados pelo órgão ambiental.

Os artigos de números 8, 9, 10, 11 e 12 determinam as obrigações dos produtores, geradores de óleo usado, receptores, coletores e rerrefinadores respectivamente.

As portarias da ANP registradas sob os números 125, 127,128 e 130 ditam normas para o gerenciamento do recolhimento, coleta e destinação final dos óleos lubrificantes usados. De acordo com a necessidade do controle do descarte do óleo lubrificante usado ou contaminado e, considerando que a reciclagem de óleo lubrificante usado ou contaminado é uma atividade prioritária para a gestão ambiental (BRASIL, 1999c; BRASIL, 1999d BRASIL, 1999e; BRASIL, 1999f). O Quadro 6 mostra um resumo das principais portarias da ANP sobre a gestão dos óleos lubrificantes usados.

PORTARIAS DA ANP DE 30 DE JULHO DE 1999	MEDIDAS ADOTADAS
Nº 125 - Regulamenta a atividade de recolhimento, coleta e destinação final do óleo lubrificante usado ou contaminado.	<ul style="list-style-type: none"> • Ficou estabelecido, que o produtor e o importador de óleo lubrificante acabado, ficam obrigados a garantir a coleta e a destinação final do óleo lubrificante usado numa proporção relativa ao volume total de óleo lubrificante acabado por eles comercializados. • É definido no art. 5º os prazos e as quantidades coletadas, ficando estipulado que, desde 01/10/2001, o volume mínimo coletado de óleo usado deverá ser de 30% do volume total de óleo lubrificante acabado comercializado.
Nº 127 – Estabelece a regulamentação para a atividade de coleta de óleo lubrificante usado ou contaminado a ser exercida por pessoa jurídica sediada no País, organizada de acordo com as leis brasileiras.	<ul style="list-style-type: none"> • Determina as obrigações do coletor, ficando este obrigado a recolher o óleo lubrificante usado e fornecer ao gerador o certificado de coleta, armazenar o óleo lubrificante usado de forma segura até ser dada à devida destinação legal, garantir que as atividades de coleta, transporte, estocagem, transbordo e entrega do óleo lubrificante e que sejam, efetuadas em condições adequadas de segurança.
Nº 128 – Estabelece a regulamentação à 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.	<ul style="list-style-type: none"> • Esta portaria define a indústria de rerrefino, como sendo aquela que submete o óleo lubrificante usado a processos para remoção de contaminantes, com objetivo de se obter óleo lubrificante básico. • O rerrefinador deverá informar o volume mensal de óleo lubrificante usado ou contaminado recebido de cada coletor cadastrado, bem como o volume de óleo básico rerrefinado produzido e comercializado para cada cliente.
Nº 130 - Estabelece um regulamento técnico que especifica os óleos lubrificantes básicos rerrefinados.	<ul style="list-style-type: none"> • Este regulamento técnico aplica-se aos óleos lubrificantes básicos rerrefinados comercializados em todo território nacional. • Os óleos lubrificantes básicos rerrefinados, especificados no presente regulamento, são óleos lubrificantes, obtidos do rerrefino dos óleos coletados nos postos de serviço ou outros pontos de forma a evitar o seu descarte para o meio ambiente.

Quadro 6 - Portarias ANP sobre óleos lubrificantes usados

Fonte: (BRASIL, 1999c; BRASIL, 1999d BRASIL, 1999e; BRASIL, 1999f)

Com relação às sanções aplicáveis à poluição e a outras infrações ambientais o Decreto Federal nº 3.179/99 na seção III art. 41 impõe multas no valor de R\$ 1.000,00(mil Reais) a R\$ 50.000.000,00 (cinquenta milhões de Reais) ou multa diária a quem causar poluição de qualquer natureza em níveis tais que resultem ou possam resultar em danos à saúde humana, ou que provoquem a mortandade de animais ou a destruição significativa da flora, ou lançar resíduos sólidos, líquidos, gasosos, óleos ou substâncias oleosas em desacordo com as exigências estabelecidas em leis ou em seus regulamentos (BRASIL, 1999a; BRASIL, 1999g).

Segundo a Lei Federal nº 9.605, de fevereiro de 1998 que dispõe sobre as sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente, na seção III desta Lei, relacionado com a poluição e outros crimes ambientais o art. 54 impõe pena de reclusão de um a quatro anos e multa se o crime for culposo e também para o crime de lançamento de resíduos (BRASIL, 1998)

A Lei nº 9.966 de 28 de abril de 2000 dispõe sobre a prevenção, o controle e a fiscalização da poluição causada por lançamentos de óleo que é definido como qualquer forma de hidrocarboneto (petróleo e seus derivados), incluindo óleo cru, óleo combustível, borra oleosa, resíduos de petróleo em qualquer proporção.

A ANP como órgão regulador da indústria do petróleo e alinhada com os princípios e objetivos da política energética nacional, de proteger o meio ambiente, poderia atuar na área ambiental de forma mais enfática, fiscalizando diretamente ou mediante convênios com outras instituições ligadas com atividades da indústria do petróleo. Uma outra questão seria fazer cumprir de forma direta as medidas adotadas através da legislação imposta para a gestão do recolhimento, coleta e destinação final dos óleos lubrificantes usados, além da criação de novas regulamentações que estimulem a pesquisa e adoção de novas tecnologias para reaproveitamento de óleos lubrificantes usados.

O Conselho Nacional do Meio Ambiente, deveria propor novas medidas e reformular as existentes principalmente rever sua resolução nº 009 de 31 de agosto de 1993, sendo está à base da legislação atual sobre o controle do descarte e das formas de reciclagem de óleos usados adotadas no Brasil. Existe a necessidade da regulamentação de outras formas de reaproveitamento como, por exemplo, a queima

que não dispõe de uma regulamentação específica a exemplo dos Estados Unidos que possui normas estabelecidas para o reprocessamento de óleos com objetivo de ser queimado como combustível para fornecer calor em operações industriais.

O óleo lubrificante usado é considerado um resíduo perigoso à saúde humana e possui grande potencial poluidor. As portarias que tratam sobre a atividade de recolhimento e coleta deveriam rever suas cotas de coleta até mesmo impor a criação de centros de coleta regionais a exemplo do que ocorre nos países desenvolvidos que dispõe de leis mais rígidas com relação à gestão dos óleos lubrificantes usados, contribuindo para um maior controle da coleta e proporcionando um aumento desta.

CAPÍTULO 4 – METODOLOGIA

Um dos objetivos deste trabalho foi avaliar uma nova forma de reaproveitamento energético de óleos lubrificantes usados, misturando este óleo, previamente desmetalizado, com um gasóleo e utilizando a mistura como carga em uma unidade de craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC). Tendo em vista a presença de alguns metais no óleo lubrificante usado que prejudicam o catalisador de craqueamento decidiu-se estudar os seguintes pontos:

1- Pré-tratamento para remoção dos metais do óleo usado com o catalisador “usado” de FCC.

2- Pré-tratamento com outros adsorventes: alumina ativada CPN e argila ativada FILTROL 24.

O óleo lubrificante usado sem pré-tratamento foi ainda misturado a um gasóleo proveniente da destilação a vácuo, numa proporção de 5 e 10%, e submetido ao craqueamento em uma unidade de bancada de FCC. O óleo lubrificante usado mantém sua estrutura molecular inalterada portanto, é uma fonte rica em hidrocarbonetos que podem ser craqueados, convertendo assim moléculas maiores em menores, ou seja, transformando estruturas de moléculas de lubrificantes em gasolinas e GLP. A Figura 7 demonstra um esquema de refino, onde o óleo lubrificante usado é utilizado na mistura com gasóleo e submetido à unidade de FCC.

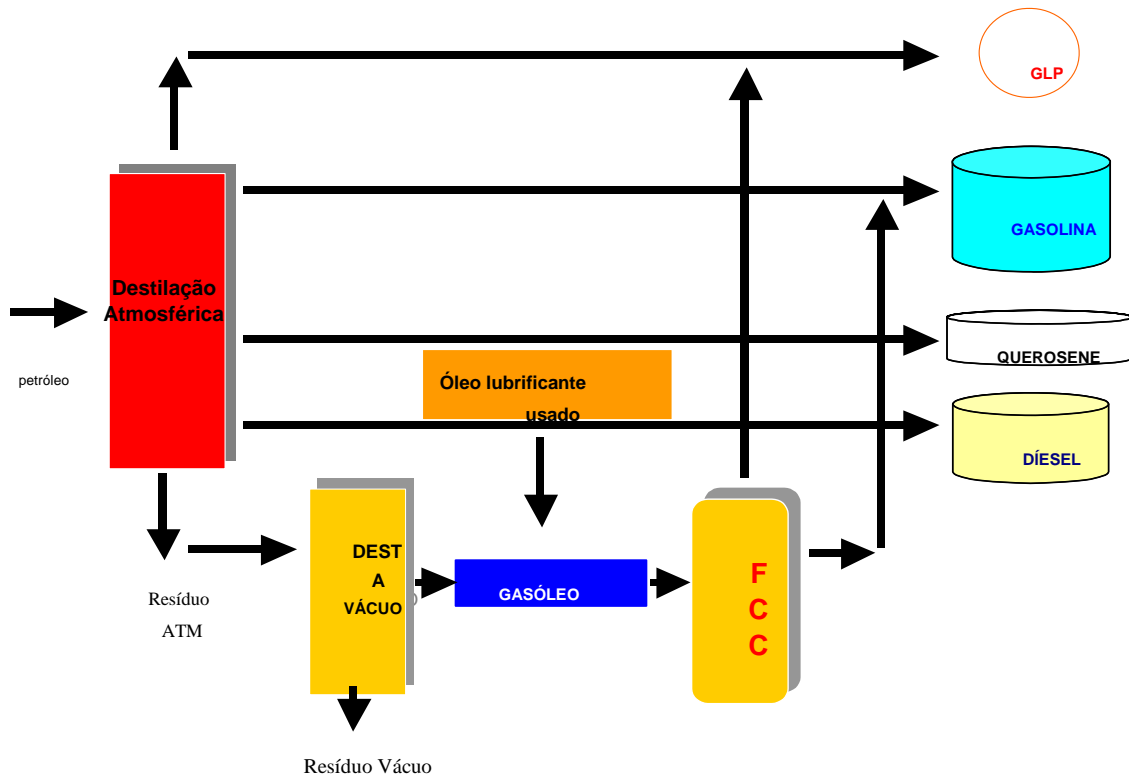


Figura 7 - Reaproveitamento do óleo usado na unidade de FCC

Para o desenvolvimento do trabalho experimental, efetuou-se uma coleta de aproximadamente 70 litros de óleo lubrificante usado de uso automotivo. Diversas amostras foram coletadas em 8 postos de gasolina de bandeiras diferentes que ofereciam serviços de troca de óleo.

O tratamento para remoção dos elementos metálicos foi feito no laboratório de combustíveis e lubrificantes da Universidade Salvador (UNIFACS). Realizou-se um planejamento experimental para avaliar o potencial de remoção dos adsorventes estudados e a quantificação dos elementos metálicos ocorreu nos laboratórios do CENPES - Petrobras.

A avaliação do potencial de craqueabilidade do óleo lubrificante usado foi feita no CENPES - Petrobras, através da mistura deste óleo com um gás-óleo em unidade de bancada de FCC.

Neste capítulo, são apresentadas as propriedades físico-químicas dos adsorventes utilizados neste estudo para remoção de elementos metálicos. São também descritos os ensaios empregados na caracterização dos óleos lubrificantes

usados: viscosidade cinemática, ponto de fulgor, ponto de fluidez, índice de viscosidade e os métodos de determinação de elementos (espectrometria de emissão atômica, espectrometria de absorção atômica e fluorescência de Raios-X).

Em seguida, é apresentado o procedimento experimental para remoção dos elementos metálicos, bem como o planejamento experimental no qual realizaram-se os testes.

4.1 MATERIAIS ADSORVENTES ESTUDADOS

Foram estudados os seguintes adsorventes: catalisador de FCC “usado”, fornecido pela RLAM-Petrobras; alumina ativada de nome comercial CPN, fornecida pela empresa *Alcoa World Chemicals*; e argila ativada de nome comercial Filtrol 24, fornecida pelo CENPES-Petrobras.

O catalisador de FCC “usado” foi submetido a uma avaliação do seu potencial para remoção de elementos no óleo lubrificante usado. Este catalisador tem como estrutura uma zeólita com propriedades de peneira molecular possuindo grande capacidade de troca iônica, sendo utilizado em muitas aplicações industriais como, por exemplo, em processos de adsorção e separação, uso como agente dessecante, aditivo para detergentes, tratamento de lixo e dejetos nucleares (WOLDERMANN; DODWELL, 1996). Entretanto, a aplicação mais interessante destes materiais está relacionada com a atividade catalítica nas reações envolvendo hidrocarbonetos em reações de craqueamento. Sua aparência é branca, opaca, de aspecto similar ao do calcário. Na tabela 8 mostra a caracterização de uma amostra de catalisador de equilíbrio de FCC, drenado de uma unidade de craqueamento catalítico (FCC), esta drenagem é feita continuamente da unidade com vista a manter o inventário de catalisador circulante na unidade em níveis adequados de atividade. Observa-se na tabela 8 que o catalisador de equilíbrio possui diversos elementos contaminantes, oriundo das correntes processadas na unidade de FCC. Essas impurezas foram se acumulando no catalisador ao longo da sua vida útil.

Tabela 8 - Propriedades físico-químicas da amostra de catalisador “usado” de FCC

Propriedades físicas	
Tamanho da célula unitária A°	13,31
Volume Poros cm ³ g	0,34
Tamanho da partícula 0-40	7,3
Composição	
Ni	326,2 ppm
V	180,5 ppm
Na	0,5 % (m/m)
Bi	0,03 % (m/m)
Fe	0,649% (m/m)
Cu	22,84 ppm
Pb	46,03 ppm
Al ₂ O ₃	31,09 % (m/m)
TiO ₂	0,59 % (m/m)
CaO	338,7 ppm
K ₂ O	387,1 ppm
ZnO	121,5 ppm

Fonte: RLAM – Petrobras

O catalisador de FCC usado foi o adsorvente inicialmente estudado devido ao seu custo e sua disponibilidade na unidade. Em função dos resultados fracos obtidos, houve a necessidade de se estudar outros adsorventes como a alumina ativada CPN e a argila ativada FILTROL 24 para remoção de metais do óleo lubrificante usado.

A alumina ativada CPN utilizada neste estudo, tem uma estrutura granular e é apropriada para o uso como adsorvente, na remoção de impurezas e metais, sendo aplicada principalmente em correntes aquosas. Trata-se de um material de aparência similar ao calcáreo. A área superficial específica varia de 200 a 400 m²/g e as formas de apresentação são esferas de 1 a 8 mm de diâmetro, grãos, “*pellets*” de 2 a 4 mm de diâmetro e pó. A Tabela 9 mostra as propriedades físicas e químicas da alumina utilizada neste trabalho.

Tabela 9 - Propriedades físico-químicas da alumina ativada CPN

Propriedades físicas	8-14 mesh
Área superficial m ² /g	300
Capacidade de equilíbrio na água % peso	18
Capacidade de equilíbrio na água % peso	40
Volume de poros total cm ³ g	0,5
Composição	% (m/m)
Al ₂ O ₃	94,1
SiO ₂	0,02
Fe ₂ O ₃	0,03
Na ₂ O	0,30

Fonte: ALCOA WORLD CHEMICALS

Um outro adsorvente estudado foi à argila ativada Filtrol -24 produzida pela Engelhard. As argilas ativadas são muito citadas na literatura como adsorventes indicados para recuperação de óleos lubrificantes por possuírem um alto teor de montmorilonita, alta capacidade de adsorção e grande área superficial específica (SILVA, 2000). Algumas propriedades da argila Filtrol -24 estão listadas na tabela 10, bem como a sua composição na tabela 11 .

Tabela 10 - Propriedades típicas da argila ativada Filtrol - 24

PROPRIEDADES	RESULTADO	TÉCNICA
Volume dos macros e mesoporos	0,27 cm ³ /g	Porosometria com mercúrio
Densidade real	1,66 g/cm ³	Picnometria líquida com água
Densidade aparente	1,14 g/cm ³	Picnometria líquida
Fração de vazios	31,15%	Picnometria líquida
Diâmetro médio da partícula	0,57 mm	Distribuição granulometria
Área superficial	392,2 m ² /g	Método B.E.T.

Fonte: OLIVEIRA; ARAÚJO e CAVALCANTE (1997)

Tabela 11 - Composição da argila ativada Filtrol 24

SUBSTÂNCIA	TEOR % (m/m)
SiO ₂	79,70
Al ₂ O ₃	12,90
MgO	4,53
Fe ₂ O ₃	1,22
CaO	1,03
TiO ₂	0,34
K ₂ O	0,13
Mn ₂ O ₃	0,06
BaO	< 0,16
Na ₂ O	< 0,16
P ₂ O ₄	< 0,01

Fonte: SILVA (2000)

4.2 OBTENÇÃO E MÉTODOS PARA CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA DE ÓLEO LUBRIFICANTE USADO

O óleo lubrificante usado coletado nos postos de troca de óleos lubrificantes, na cidade de Salvador, foram misturados a fim de se obter uma amostra representativa. A amostra foi homogeneizada usando-se um agitador de hélice. Uma porção da amostra de óleo foi enviada para análise no CENPES-Petrobras para caracterização físico-química. As seguintes análises foram realizadas:

- 1) Viscosidade Cinemática a 40° C e 100° C (método ASTM D-445)

O método ASTM D-445 tem como objetivo determinar a viscosidade cinemática de produtos líquidos de petróleo, tanto transparentes quanto opacos, pela medição do tempo de um volume de líquido fluindo sob gravidade através de um tubo viscosímetro capilar de vidro calibrado.

O procedimento de teste inicia-se com a seleção de um tubo viscosímetro calibrado, cobrindo a faixa da viscosidade estimada para o tipo de óleo a ser analisado. A temperatura de teste deve ser mantida a 40° C ou a 100° C e um volume de 20 ml de amostra de óleo é adicionado ao tubo viscosímetro até que o equilíbrio de temperatura seja alcançado. O teste é concluído após a medida do tempo necessário para um volume fixo de líquido fluir sob gravidade. A viscosidade cinemática é dada pelo produto da medida de tempo de fluxo pela constante de calibração do viscosímetro (ASTM D - 445). Foi utilizado o equipamento *Precision Kinematic viscosity Bath*, da empresa, *Cannon Instrument Company*.

2) Ponto de fulgor (método ASTM D-92)

O método ASTM D - 92 é utilizado para avaliar a temperatura de serviço que um óleo lubrificante pode suportar com absoluta segurança operacional, além de determinar diluições por combustível ou contaminações com óleos lubrificantes mais leves, no caso de óleos em uso.

O método é resumido da seguinte forma: um volume 70ml da amostra de óleo é colocada dentro da cuba de teste. A temperatura da amostra é aumentada rapidamente no início e, então, a taxa é reduzida de forma constante, à medida que se aproxima o ponto de fulgor. Em intervalos especificados, uma chama de teste é passada sobre a cuba e assim o ponto de fulgor é determinado quando uma chama aparece e se propaga instantaneamente sobre a superfície da amostra (ASTM D - 92). Foi utilizado o equipamento Cleveland semi-automático da Herzog.

3) Ponto de fluidez (método ASTM D-97)

O procedimento de teste pode ser resumido da seguinte forma: a amostra de óleo é resfriada dentro de um tubo e, a cada decréscimo de 3°C na temperatura, observa-se há existência ou não de movimento da superfície do óleo dentro do tubo. Se após um período de cinco segundos não houver movimentação, nessa temperatura atingiu-se o ponto de congelamento, e a uma temperatura de 3°C acima desta estará a temperatura do ponto de mínima fluidez (ASTM D - 97) . O equipamento utilizado foi o Modelo MPC – 101 da *Tanaka Scientific Limited*.

4) Índice de Viscosidade (método ASTM D-2270)

O método ASTM D-2270 que mede o índice de viscosidade é baseado em uma escala empírica, que tem o objetivo de indicar a variação da viscosidade do óleo de acordo com a temperatura. Quanto maior o índice de viscosidade menor a variação da viscosidade com a temperatura e esta é uma característica muito desejável para os óleos que trabalham em aplicações sujeitas a grandes variações de temperatura. O índice de viscosidade é obtido por interpolação dos resultados das viscosidades no *Viscosity Index Tables For Celsius Temperatures* (ASTM D - 2270).

5) Determinação de metais.

A determinação de metais em óleos lubrificantes usados é muito comum, e as técnicas analíticas mais utilizadas são espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICPAES), espectrometria de absorção atômica (AAS) e espectrometria de fluorescência de raios-X (XRF), (TERRELL,1979).

A Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICPAES) é uma técnica analítica moderna, que se baseia na propriedade dos átomos neutros ou íons monoatômicos, em estado gasoso, emitir radiações em comprimentos de onda característicos quando são excitados termicamente e os elétrons retornam a um nível mais baixo de energia. O conjunto de radiações emitidas por uma espécie constitui o seu espectro de emissão, sendo que a avaliação dos comprimentos de onda permite a identificação dos elementos emissores e a medida da intensidade da radiação emitida é utilizada para determinar a concentração dos elementos presentes.

O emprego do (ICPAES), para quantificação dos elementos apresenta uma série de vantagens em relação a outras técnicas como sensibilidade, rapidez, atomização efetiva e análise multielementar com uma ampla faixa de trabalho.

Com relação às desvantagens da técnica pode-se citar a necessidade de uma etapa prévia de digestão da amostra para que essa seja convertida em uma solução, pois esta técnica não faz a análise direta de amostra sólida ou muito viscosa. Na etapa de digestão a amostra está mais sujeita a contaminação e perdas, pois há muito manuseio, adição de reagentes, dissolução incompleta e perdas por aquecimento (SKOOG, 2002).

Costa e colaboradores (2001) submeteram uma amostra de óleo lubrificante usado a uma digestão ácida fazendo uso do peróxido e dos ácidos nítrico e sulfúrico. Para acelerar o processo de digestão utilizou-se o equipamento de microondas focado com seis cavidades. Este procedimento é muito utilizado como uma das etapas de preparo da amostra, para quantificação de elementos químicos por ICP - AES.

Pouzar e colaboradores (POUZAR, 2001) realizaram a determinação de ferro, cobre, zinco e chumbo em amostras de óleos lubrificantes usados, por espectrometria de fluorescência de raios-X (XRF) e compararam os resultados da análise com a técnica de ICP-AES após a realização de um tratamento de digestão da amostra de óleo lubrificante usado, fazendo uso de ácido nítrico e peróxido e com auxílio do equipamento de microondas. Os resultados obtidos foram muito semelhantes e constata a viabilidade do método utilizado.

O método da espectrometria de absorção atômica (AAS) baseia-se na nebulização da amostra por um fluxo oxidante gasoso, misturada com um combustível gasoso em um atomizador de chama onde ocorre a atomização. Nesta etapa, ocorre um conjunto complexo de processos como a dessolvatação, no qual o solvente evapora produzindo um aerossol molecular de partículas sólidas muito pequenas. A dissociação da maior parte dessas moléculas resulta em um gás atômico. Alguns desses átomos assim formados ionizam gerando cátions e elétrons. São produzidos também outros átomos e moléculas na chama como resultado das interações do combustível com o oxidante e com as várias espécies presentes na amostra. Uma fração das moléculas, dos átomos e dos íons também são excitados pelo calor da chama, resultando em espectros de emissão atômico, iônico e molecular.

A fonte mais comum para medidas de absorção atômica é a lâmpada de cátodo oco, esse tipo de lâmpada consiste de um ânodo de tungstênio e um cátodo cilíndrico selado em um tubo de vidro preenchido com neônio ou argônio a uma pressão de 1 a 5 torr. O cátodo é construído com o metal cujo espectro é desejado ou serve para suportar uma camada deste metal. Uma desvantagem desta técnica é a necessidade de uma lâmpada fonte para cada elemento, ou uma lâmpada multielementar que normalmente são muito caras. Outra desvantagem dos métodos espectroscópicos de chamas é a necessidade de que a amostra seja introduzida na fonte de excitação em

forma de uma solução aquosa. No caso das amostras de derivados de petróleo que não são solúveis em solventes comuns, e é necessário um tratamento preliminar através da dissolução das amostras com tratamentos com ácidos, para obter uma solução do analito na forma pronta para atomização (SKOOG, 2002).

A Espectrometria por Fluorescência de Raios-X - (XRF), é um dos métodos analíticos mais usados na identificação qualitativa dos elementos com número atômicos maior que o oxigênio (>8). Além disso, é freqüentemente empregada em análise elementar semiquantitativa ou quantitativa. Uma vantagem particular da XRF é que, em contraste com a maioria das outras técnicas de análise elementar, é uma técnica não destrutiva da amostra. Os instrumentos modernos de fluorescência de raios-X são capazes de fornecer análises quantitativas de materiais complexos com uma precisão igual ou superior que a obtida pelos métodos químicos clássicos de via-úmida, ou outros métodos instrumentais. A obtenção de uma análise precisa é conseguida quando se dispõe de padrões de calibração com uma composição muito próxima das amostras.

Os métodos de fluorescência de raios-X são facilmente adaptáveis para as amostras líquidas. E atualmente têm sido desenvolvidos métodos para a determinação quantitativa de chumbo e bromo em amostras de gasolina de aviação. Similarmente, cálcio, bário, zinco entre outros também tem sido determinados em óleos lubrificantes pela excitação da fluorescência nas amostras dos hidrocarbonetos líquidos. Uma das grandes vantagens desta técnica é que ela não necessita de digestão da amostra, mas como desvantagem necessita de padrões específicos que possuem custo muito elevado, pois estes padrões têm que ser muito parecido com a amostra (SKOOG, 2002).

Neste trabalho, as análises para determinação dos elementos contidos no óleo lubrificante usado, foram realizados no CENPES-Petrobras pela técnica analítica espectrometria por fluorescência de raios-X onde se utilizou o equipamento SHIMADZU XRF 1800.

4.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA REMOÇÃO DE ELEMENTOS NO ÓLEO LUBRIFICANTE USADO

Uma massa de 100g de amostra de óleo lubrificante usado foi submetida ao aquecimento em banho termostático QUIMIS MOD. Q-214 M2, até a temperatura de estudo. Após atingir a temperatura requerida, o adsorvente foi adicionado e mantido a mistura sob agitação constante por um intervalo de tempo correspondente ao planejamento. O óleo foi então submetido à filtração a vácuo para posterior determinação dos elementos empregando a técnica analítica fluorescência de raio-X. As figuras 8 e 9 demonstram as etapas de aquecimento e agitação no procedimento de remoção dos metais.



Figura 8 - Etapa de agitação do óleo usado



Figura 9 - Etapa de aquecimento e agitação do óleo usado

Para avaliação das potencialidades dos adsorventes selecionados para remoção dos elementos, foi feito um planejamento fatorial selecionando três variáveis (temperatura, concentração de adsorvente e tempo de agitação), consideradas fatores potenciais na influência sobre o processo de remoção.

Os níveis estabelecidos para cada variável estudada estão presentes na Tabela 12, a escolha dos níveis foi feita por meio de condições favoráveis, após a realização de testes preliminares para determinar as melhores condições de trabalho, como por exemplo, facilidade na filtração da amostra, oxidação do óleo durante o tratamento, combustão da amostra e avaliação criteriosa da literatura existente na área de recuperação de óleos lubrificantes usados e tomando como referência os trabalhos de Araújo (1996) e Silva (2000).

Um planejamento fatorial completo em dois níveis com 10 experimentos sendo 8 referentes ao planejamento e dois referentes ao ponto médio foi realizado para determinar a influência dessas variáveis no processo de remoção. Na Tabela 13 são listados os 10 experimentos realizados de acordo com o planejamento com as respectivas condições experimentais. Os dados experimentais obtidos foram processados e analisados pelo programa STATISTICAL.

Tabela 12 - Níveis estipulados para as variáveis

Variáveis	Valores mínimos	Valores intermediários	Valores máximos
Temperatura (°C)	100	175	250
Concentração de adsorvente % peso	5	15	25
Tempo de agitação (min)	10	35	60

Tabela 13 - Planejamento do Experimento

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

CAPÍTULO 5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo será apresentado informações que foram obtidas nas visitas de campo, sobre a forma de como vem sendo realizado a coleta de óleos lubrificantes usados na Bahia e alguns Estados do Nordeste. Os resultados obtidos na caracterização da amostra de óleo lubrificante usado serão discutidos levando em conta o procedimento experimental de remoção de elementos e por fim, uma análise dos resultados da conversão do gasóleo na unidade teste de craqueamento catalítico (ACE) quando misturado com uma carga de óleo lubrificante usado.

5.1 SITUAÇÃO DE COLETA NORTE/NORDESTE

O levantamento de informações sobre a situação de coleta no Nordeste se deu através de uma pesquisa de campo, onde foi realizada visita em algumas empresas e também através de informações obtidas pela Internet em *sites* de empresas ligadas ao setor de óleos lubrificantes.

O consumo de óleos lubrificantes nas regiões Norte/Nordeste foi de aproximadamente 141 mil m³ em 2002 (SINTICATO DE COMBUSTÍVEIS E LUBRIFICANTES, 2003) . Considerando o percentual de perdas por uso normal nos veículos de 55% (77,55 mil m³), o que fica disponível para ser coletado é um volume de aproximadamente 63 mil m³ (45%) do total consumido. A ANP estipulou através da portaria n° 125/99 a coleta de 30% o que corresponderia coletar 42 mil m³ de óleo lubrificante usado no Norte/Nordeste.

Na busca de informações no campo, houve a possibilidade de visitar o centro de coleta da LWART, e as empresas LUBRINOR e BETUMAT, existiu uma dificuldade na obtenção de dados precisos sobre a quantidade de óleo lubrificante usado coletado no Norte/Nordeste, já que existem diversas empresas que coletam na região sendo que

muitas delas possuem cadastro na ANP, mas não possuem licença para coletar nas regiões que atualmente estão operando. Além disso, existe um mercado paralelo de coleta de óleos lubrificantes usados, que ocorre de forma clandestina para ser vendido para empresas com intuito de ser queimado para obtenção de energia ou outros usos inadequados.

O centro de coleta da LWART localizada em Feira de Santana –BA não informou com precisão a quantidade coletada nos Estados em que atua, ficando estes dados disponíveis apenas para ANP, mas informou uma estimativa de coleta mensal de 500 m³ na Bahia e outros Estados do Norte/ Nordeste.

A LUBRINOR, a única empresa de rerrefino no Norte/Nordeste, localizada em Feira de Santana-Ba, que também exerce a atividade de coletora, estimou a sua coleta mensal em 400 m³. Esta empresa também não divulgou a quantidade coletada por Estado, justificando que os dados eram exclusivos da ANP.

A BETUMAT, empresa situada na cidade de Candeias-BA, cadastrada na ANP como coletora de óleos lubrificantes usados é autorizada a coletar na Bahia e em outros Estados do Nordeste e Sudeste. Esta empresa utiliza o óleo lubrificante usado na produção de asfalto e betume e possui uma estimativa de coleta nos Estados do Nordeste de aproximadamente 250 m³/mês. A BETUMAT com o intuito de contribuir para o objeto da pesquisa, nos informou dados de coleta de óleos lubrificantes usados em alguns Estados do Nordeste relativo aos meses de julho, agosto e setembro de 2003 que está apresentado na Tabela 14.

Tabela 14 - Quantidade de óleos lubrificantes usados coletados mensalmente pela empresa BETUMAT nos Estados do Nordeste

Estados do Nordeste	Meses do ano de 2003		
	Julho Coleta em litros	Agosto Coleta em litros	Setembro Coleta em litros
Bahia	148.610	205.396	196.652
R.G.do Norte	23.100	-	-
Pernambuco	25.250	13.000	20.060
Paraíba	6.400	-	-
Ceará	60.326	42.726	-
Total	263.686	261.122	216.712

Fonte: BETUMAT

Assim, estima-se que o total de óleo lubrificante usado coletado anualmente por estas empresas citadas LWART (6.000 m³), LUBRINOR (4.800 m³) e BETUMAT (3.000 m³), aproximando-se 14.000 m³/ano.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA DO ÓLEO LUBRIFICANTE USADO

Os resultados obtidos das análises de caracterização: viscosidade, índice de viscosidade, ponto de fulgor, ponto de fluidez, teor de água e a quantificação dos elementos contidos na amostra de óleo lubrificante usado podem ser verificados na Tabela 15.

Dentre os elementos analisados, os metais Fe, Cu, Ni, Na, Mg, Ca e Zn foram considerados venenos para o catalisador de craqueamento, podendo estes neutralizar os sítios ácidos do catalisador, causando a desativação e sensível queda na conversão. Entretanto, se num catalisador de craqueamento o teor de metais for elevado ocorrerá uma redução gradativa na produção de GLP e gasolina, enquanto que, as quantidades de coque e gás combustível produzidos serão aumentados. Sendo assim, o trabalho foi focado na remoção destes elementos e principalmente os metais Ca, Zn e Mg que estão presentes em maiores concentrações.

Tabela 15 - Caracterização da amostra de óleo lubrificante usado

Propriedades físico - químicas	Resultados
Viscosidade a 40°C	98,11cSt
Viscosidade a 100°C	13,51 cSt
Índice de viscosidade	138
Ponto de fluidez	-7°C
Ponto de fulgor	200°C
Teor de água	< 0,1%

Elementos	(ppm)
Ferro	57,2
Cromo	5,6
Cobre	22,2
Alumínio	8,7
Níquel	1,1
Silício	8,4
Boro	6,0
Sódio	62,2
Magnésio	241
Cálcio	1032
Fósforo	742
Zinco	825
Molibdênio	9,8

Os resultados dos ensaios físico-químicos apresentados na Tabela 15 foram considerados típicos estando dentro da faixa de análise para um óleo lubrificante usado, mesmo sendo uma mistura de óleos de motores a gasolina e diesel.

5.3 PLANEJAMENTO FATORIAL E AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE REMOÇÃO DE ELEMENTOS

Foi realizado um planejamento fatorial completo 2^3 , para avaliar a significância dos efeitos das três variáveis: temperatura, concentração de adsorvente e tempo de agitação. Esta foi conferida através da Análise de Variância (ANOVA) e usando o nível de significância *P-valor*, que expressa a probabilidade do efeito de um fator ser devido a erros aleatórios. Na Tabela 16 são mostrados os teores dos elementos contidos no óleo após o tratamento de remoção utilizando como adsorvente o catalisador de FCC “usado” nas diferentes condições experimentais.

Tabela 16 - Concentração dos elementos remanescentes no óleo após tratamento com catalisador de FCC “usado” nas diferentes condições experimentais

Planejamento experimental				Concentração dos elementos (mg/l)						
Número do Ensaio	Massa de adsorv. (g)	Temperat. (°C)	Tempo de agitação (min)	Fe	Cu	Ni	Na	Mg	Ca	Zn
				57,2*	22,2*	1,1*	62,2*	241*	1032*	825*
1	25	100	10	48,7	22,2	1,0	53,1	197	1074	785
2	5	100	60	42,0	16,0	0,7	51,0	175	949	727
3	15	175	35	58,1	23,6	1,2	44,3	216	1145	750
4	25	250	10	51,5	20,3	1,1	42,8	169	1043	654
5	15	175	35	62,1	26,8	1,2	73,2	264	1229	997
6	25	250	60	59,9	26,3	1,1	78,0	268	1234	1033
7	25	100	60	57,9	25,8	1,5	116	214	1122	939
8	5	100	10	97,7	31,8	2,0	86,8	317	1438	1129
9	5	250	10	54,8	21,7	1,0	63,2	216	1126	736
10	5	250	60	52,2	24,3	0,8	63,3	202	1175	790

Nota: * Concentração inicial dos elementos antes da realização dos ensaios

Com os percentuais de remoção encontrados foi aplicado o programa *STATISTICAL* para todos os elementos estudados, o que indica, de maneira mais evidente, quais são as variáveis ou as interações entre elas que influenciam realmente no sistema estudado. Segundo a análise de variância onde foram analisados os parâmetros descritos no planejamento fatorial, as seguintes variáveis foram estatisticamente significativas: temperatura para Fe e Na e concentração do catalisador “usado” para Na. Para os demais elementos nenhuma variável foi estatisticamente significativa. Porém, como pode ser verificado na Tabela 16 a concentração dos elementos remanescentes no óleo utilizando as condições do ensaio nº 2 revelam uma

pequena remoção para todos os elementos. Os percentuais de remoção calculados para cada elemento no ensaio 2 nas condições (massa de catalisador “usado” 5g, temperatura 100°C e 60 min tempo de agitação), podem ser verificadas na Tabela 17.

Tabela 17 - Percentual removido nas condições 5g de catalisador “usado”, 100°C e 60 min. de tempo de agitação

Metais	Fe	Cu	Ni	Na	Mg	Ca	Zn
% (m/m)	26,6	5,1	9,1	14,3	18,3	8,0	11,9

Tendo em vista os resultados apresentados, pode-se concluir que para as outras condições estudadas o potencial de remoção do catalisador de FCC “usado” não apresentou eficiência. O aumento nos resultados obtidos para alguns elementos, principalmente nos testes a temperatura de 250°C, foi possivelmente atribuído a um processo de dessorção. Pois como já foi descrito anteriormente o catalisador de FCC possui elementos semelhantes ao óleo lubrificante usado e em concentrações elevadas como, por exemplo, em Ca e Zn com 338,7 e 121,5 ppm respectivamente.

Os melhores resultados obtidos nas condições do ensaio n° 2 bem como o acréscimo na concentração de alguns elementos nos outros ensaios é justificado pela literatura que reporta sobre os processos de sorção. Geralmente a sorção de espécies em sólido é um fenômeno espontâneo e exotérmico favorecido a baixas temperaturas. Entretanto, com o aumento da temperatura a constante de equilíbrio de adsorção tende a diminuir o que implica em um aumento na quantidade de espécies dessorvidas. Além disso, o aumento no tempo de contato entre as fases (líquido e sólido) favorece o processo de sorção.

Tais estudos foram também realizados com a alumina CPN. Os resultados dos teores dos elementos remanescentes no óleo após a utilização da alumina ativada no processo de remoção dos metais estão apresentados na Tabela 18.

Tabela 18 - Concentração dos elementos remanescentes no óleo após tratamento com a alumina ativada CPN nas diferentes condições experimentais

Planejamento experimental				Concentração dos elementos (mg/l)						
Número do Ensaio	Massa de adsorv. (g)	Temperat. (°C)	Tempo de agitação (min)	Fe	Cu	Ni	Na	Mg	Ca	Zn
				57,2*	22,2*	1,1*	62,2*	241*	1032*	825*
1	25	100	10	57,2	27,4	1,3	85,8	275	1250	1029
2	5	100	60	51,8	25,1	0,9	77,4	222	1146	930
3	15	175	35	48,0	21,0	0,9	56	207	887	750
4	25	250	10	50,0	24,0	1,3	75	210	963	817
5	15	175	35	45,2	18,3	1,4	66,5	174	1031	776
6	25	250	60	57,2	21,4	1,1	68,7	223	1120	807
7	25	100	60	46,0	21,0	0,6	62,0	195	948	820
8	5	100	10	55,2	25,3	1,4	69,3	256	1151	924
9	5	250	10	43,0	19,0	1,1	56,0	172	870	710
10	5	250	60	48,8	22,2	1,1	56,8	198	1017	795

Nota: * Concentração inicial dos elementos antes da realização dos ensaios

De acordo com a análise de variância a concentração e a temperatura só foram significativas para o metal sódio, para os demais elementos nenhum dos parâmetros influenciaram no processo de remoção. Os resultados apresentados na Tabela 18 mostram que o potencial de remoção da alumina ativada CPN nas condições estudadas, não foi eficiente para o objeto de estudo. Contudo, nas condições do ensaio 9 (5g de adsorvente, 250°C e 10 min. de agitação) apresentou uma pequena remoção o que pode ter sido favorecido pela grande área superficial da alumina (300 m²/g). O aumento na concentração dos elementos Ca, Mg e Zn pode ser atribuídos a uma evaporação do óleo, uma vez que a alumina não possui estes metais na sua estrutura, no entanto, não seria possível um aumento destes metais no óleo pela dessorção ou mesmo um aumento pela quebra das partículas de alumina.

A Tabela 19 demonstra o percentual de remoção calculados dos metais nas condições do ensaio n° 9 (5g de alumina CPN, 250°C e 10 min de tempo de agitação).

Tabela 19 - Percentual removido nas condições 5g de alumina CPN, 250°C e 10 min de tempo de agitação

Metais	Fe	Cu	Ni	Na	Mg	Ca	Zn
% (m/m)	24,8	14,4	0	9,9	28,6	15,7	13,9

Os resultados obtidos com a argila ativada Filtrol 24 (Tabela 20), através da análise de variância mostram que a temperatura foi estatisticamente significativa para todos os elementos químicos estudados. Apesar das variáveis, massa de adsorvente e tempo de agitação apresentarem-se significativas na sorção do elemento ferro, os resultados mostraram que a significância é pouco expressiva comparada com a variável temperatura.

Analisando a Tabela 20, 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 agitação. A Tabela 20 mostra os percentuais de remoção dos elementos nessas condições. Os melhores resultados obtidos para tal temperatura é justificável pela natureza exotérmica do processo de sorção, que é favorecido a baixas temperaturas, de acordo com o princípio de Le Chatelier para equilíbrio químico. Além disso, um acréscimo na temperatura e no tempo de agitação pode estar levando a ocorrência de uma pré-concentração das espécies estudadas pela evaporação da fase líquida e/ou uma possível dessorção dos constituintes da argila.

Em adição a isto e considerando que a quantidade de adsorvente e tempo de agitação foram pouco significativos, conclui-se que deve ser utilizado menor tempo de agitação (10 min) para reduzir o tempo de análise e menor quantidade de argila (5g) para melhor eficiência na etapa de filtração e menor custo.

Tabela 20 - Concentração dos elementos remanescentes no óleo após tratamento com a argila ativada Filtrol nas diferentes condições experimentais

Planejamento experimental				Concentração dos elementos (mg/l)						
Número do Ensaio	Massa de adsorv. (g)	Temperat. (°C)	Tempo de agitação (min)	Fe	Cu	Ni	Na	Mg	Ca	Zn
				57,2*	22,2*	1,1*	62,2*	241*	1032*	825*
1	25	100	10	37,0	16,9	0,3	40,0	97	783	563
2	5	100	60	30,3	14,6	0,5	43,6	100	631	588
3	15	175	35	47,6	20,8	0,9	54,2	174	1071	755
4	25	250	10	60,5	25,7	0,7	61,4	251	1164	995
5	15	175	35	43,0	18,3	0,7	50,3	155	984	699
6	25	250	60	66,7	29,2	1,3	69,7	298	1314	1243
7	25	100	60	32,7	13,0	0,3	33,4	62,0	610	413
8	5	100	10	27,6	13,2	0,8	41,3	84	551	527
9	5	250	10	55,8	26,7	1,2	68,6	263	1202	1025
10	5	250	60	50,1	26,1	1,1	68,8	264	1220	1105

Nota: *Concentração inicial dos elementos antes da realização dos ensaios:

Tabela 21 - Percentuais de Elementos removidos usando 5g de argila, 100°C e 10 min de tempo de agitação

Metais	Fe	Cu	Ni	Na	Mg	Ca	Zn
% (m/m)	49,4	42,7	30,4	30,3	62,5	46,2	35,1

5.4 AVALIAÇÃO DA CRAQUEABILIDADE DO ÓLEO LUBRIFICANTE USADO EM UNIDADES DE FCC.

Numa segunda etapa, o óleo foi submetido a uma avaliação na unidade teste de craqueamento catalítico (unidade ACE), unidade esta que simula as condições de uma planta industrial de FCC. Este teste foi realizado no centro de pesquisa da Petrobras-CENPES e o seu objetivo foi avaliar o potencial de craqueabilidade do óleo lubrificante usado.

Os experimentos de craqueamento em zeólita HY foram divididos em quatro testes para três amostras. As amostras são: craqueamento de um gasóleo novo da REVAP (GOP REVAP), craqueamento de uma mistura 95% gasóleo GOP REVAP +

5% óleo lubrificante usado e craqueamento de uma mistura 90% gasóleo GOP REVAP + 10% óleo lubrificante usado. Os produtos obtidos do craqueamento foram analisados segundo quatro testes: (1) relações conversão constantes em 74%, neste teste avaliam-se a seletividade dos produtos obtidos mantendo-se constante a conversão neste patamar para as três amostras craqueadas. (2) relação catalisador / óleo = 5 (p/p), que tem o objetivo de avaliar a interação da carga com os sítios ativos do catalisador. (3) coque constante = 8% que avalia a estabilidade dos produtos obtidos e (4) volume de gás constante de 100 nm³/ton. Através dos resultados obtidos fez-se uma análise das frações olefinas C3 e C4, gasolina e GLP em função da conversão da reação. A tabela 22 mostra os resultados obtidos após o craqueamento catalítico a conversão constante de 74%.

Tabela 22 - Craqueamento a conversão constante (74%)

Catalisador I.D. Novo	V418 BV4-C187	V418 BV4-5%	V418 BV4-10%
Catalisador I.D. desativado	0	0	0
Carga	GOP REVAP	GOP REVAP+OLEO LUBRIF.USADO	GOP REVAP+OLEO LUBRIF.USADO
Temperatura craqueamento, F	995	995	995
Temperatura craqueamento, °C	535	535	535
Conversão, wt%	74,00	74,00	74,00
Conv./((100-Conv.)	2,85	2,85	2,85
Catalisador-Óleo wt/wt	5,54	4,76	4,84
Delta Coque, wt%	1,65	1,74	1,65
Conversão (%)			
Coque	9,13	8,28	7,96
Gás seco	3,06	3,14	3,02
Hidrogênio	0,08	0,08	0,08
Sulfeto Hidrogênio	0,00	0,00	0,00
Metano	1,31	1,41	1,35
Etano	0,90	0,89	0,85
Etileno	0,78	0,76	0,74
Propano	1,50	1,48	1,45
Propileno	4,48	4,43	4,47
n-Butano	1,15	1,48	1,45
Isobutano	4,06	4,45	4,49
C4 Olefinas	4,35	4,30	4,40
1-Buteno	1,03	1,02	1,06
Isobutileno	1,21	1,28	1,35
c-2-Buteno	0,98	0,92	1,00
t-2-Buteno	1,41	1,36	1,45
Butadieno	0,00	0,00	0,00
Gasolina	45,70	46,66	46,70
LCO	16,59	16,46	16,68
Fundos	9,91	9,25	9,13
Total	100,00	100,00	100,00
Seletividade e Misc.:			
H2/C1	0,062	0,058	0,058
(C1 + C2s)/i-C4	0,705	0,730	0,687
GLP	16,11	15,92	16,32
GLP/Conversão	0,218	0,215	0,220
C3=/C3s	0,750	0,749	0,755
C4=/C4s	0,457	0,457	0,467
i-C4=/C4=	0,262	0,280	0,277
i-C4/C4s	0,429	0,430	0,423
Vol. gas, nm3/ton feed	91	91	92
Gasolina/Conversão	0,618	0,630	0,631
LCO/Fundos	1,625	1,812	1,848

O teste de craqueamento a conversão constante de 74% foi realizado a uma temperatura de 535°C e de acordo com os resultados apresentados na Tabela 5.9 observou-se que as três amostras craqueadas apresentaram resultados bastante próximos. Pode-se notar que a quantidade de compostos leves (C1-C4) está na faixa de 23% sendo que a maior contribuição é dos compostos com quatro carbonos (C4). O destaque maior neste teste foi à obtenção de uma maior conversão para gasolina e GLP observada para amostra (mistura de 90% GOP REVAP + 10% óleo lubrificante

usado) em relação ao GOP REVAP de 45,70% para 46,70% e também para o GLP de 16,11% para 16,32%.

Neste teste pode-se também observar um aumento na conversão de LCO (*light cycle oil*), que é um corte na faixa do diesel, contendo olefinas, aromáticos, dienos, sulfurados e nitrogenados em detrimento a diminuição na conversão de fundos. A Tabela 23 mostra os resultados dos testes com as três amostras, mantendo-se fixa a razão em peso para catalisador / mistura de gasóleo = 5 (p/p).

Tabela 23 - Craqueamento mantendo-se constante a razão catalisador / óleo = 5(p/p)

Catalisador I.D. novo	V418 BV4-C187	V418 BV4-5%	V418 BV4-10%
Catalisador I.D. desativado	0	0	0
Carga I.D.	GOP REVAP	GOP REVAP+OLEO LUBRIF.USADO	GOP REVAP+OLEO LUBRIF.USADO
Temperatura craqueamento, F	995	995	995
Temperatura craqueamento, °C	535	535	535
Conversão, wt %	72,94	74,54	74,36
Conv./(100-Conv.)	2,70	2,93	2,90
Catalisador-Óleo wt/wt	5,00	5,00	5,00
Delta Coque, wt %	1,72	1,71	1,62
Conversão (%) peso			
Coque	8,60	8,53	8,11
Gás seco	3,00	3,18	3,04
Hidrogênio	0,08	0,08	0,08
Sulfeto Hidrogênio	0,00	0,00	0,00
Metano	1,28	1,43	1,36
Etano	0,90	0,90	0,85
Etileno	0,74	0,77	0,75
Propano	1,43	1,51	1,47
Propileno	4,30	4,52	4,52
n-Butano	1,10	1,16	1,16
Isobutano	4,06	4,45	4,49
C4 Olefinas	4,56	4,60	4,85
1-Buteno	1,01	1,03	1,06
Isobutileno	1,22	1,27	1,33
c-2-Buteno	0,96	0,93	1,00
t-2-Buteno	1,39	1,38	1,46
Butadieno	0,00	0,00	0,00
Gasolina	45,88	46,59	46,72
LCO	16,59	16,46	16,68
Fundos	10,47	9,00	8,95
Total	100,00	100,00	100,00
Seletividade e Misc.:			
H2/C1	0,065	0,056	0,056
(C1 + C2s)/i-C4	0,739	0,714	0,677
GLP	15,46	16,24	16,50
GLP/Conversão	0,212	0,218	0,222
C3=/C3s	0,750	0,749	0,754
C4=/C4s	0,469	0,451	0,462
i-C4=/C4=	0,266	0,275	0,275
i-C4/C4s	0,418	0,436	0,428
Vol. gas, nm3/ton feed	88	93	92
Gasolina/Conversão	0,629	0,625	0,628
LCO/Fundos	1,584	1,829	1,863

Este teste analisa a influência dos sítios ativos do catalisador em detrimento a carga utilizada nos testes. Pode-se notar que de modo geral os resultados são bastante similares com aqueles descritos na Tabela 22, todavia apresentando um pequeno aumento nas frações quando se analisa a seqüência dos testes GOP REVAP e as misturas GOP REVAP + 5% de óleo lubrificante usado e GOP REVAP + 10% de óleo lubrificante usado. Pode-se observar nos resultados expostos na Tabela 23, que o aumento mais significativo foi na conversão de gasolina para as amostras mistura GOP REVAP + 5% de óleo lubrificante usado e GOP REVAP + 10% de óleo lubrificante usado em relação ao GOP REVAP. A mistura GOP REVAP + 10% também proporcionou um aumento na conversão de fundos bastante significativa em relação ao GOP REVAP. A Tabela 24 mostra os resultados do craqueamento catalítico mantendo-se constante a quantidade de coque no catalisador de 8%.

Tabela 24 - Craqueamento a coque constante de 8%

Catalisador I.D. novo	V418 BV4-C187	V418 BV4-5%	V418 BV4-10%
Catalisador I.D. desativado	0	0	0
Carga I.D.	GOP REVAP	GOP REVAP+OLEO LUBRIF.USADO	GOP REVAP+OLEO LUBRIF.USADO
Temperatura craqueamento, F	995	995	995
Temperatura craqueamento, °C	535	535	535
Conversão, % Peso	71,62	73,34	74,09
Conv./(100-Conv.)	2,52	2,75	2,86
Catalisador-Óleo wt/wt	4,41	4,48	4,88
Delta Coque, wt%	1,81	1,79	1,64
Produtos, WT%			
Coque	8,00	8,00	8,00
Gás seco	2,92	3,10	3,03
Hidrogênio	0,08	0,08	0,08
Sulfeto Hidrogênio	0,00	0,00	0,00
Metano	1,24	1,39	1,35
Etano	0,89	0,89	0,85
Etileno	0,71	0,74	0,75
3Propano	1,36	1,44	1,46
Propileno	4,09	4,32	4,48
n-Butano	1,04	1,10	1,14
Isobutano	3,74	4,13	4,42
C4 Olefinas	4,48	4,54	4,85
1-Buteno	0,98	1,01	1,06
Isobutileno	1,22	1,29	1,34
c-2-Buteno	0,93	0,90	1,00
t-2-Buteno	1,34	1,34	1,45
Butadieno	0,00	0,00	0,00
Gasolina	45,99	46,71	46,70
LCO	17,31	17,12	16,82
Fundos	11,07	9,55	9,09
Total	100,00	100,00	100,00
Seletividade e Misc			
H2/C1	0,068	0,061	0,057
(C1 + C2s)/i-C4	0,781	0,751	0,684
GLP	14,71	15,53	16,36
GLP/Conversão	0,205	0,212	0,221
C3=/C3s	0,751	0,750	0,755
C4=/C4s	0,483	0,465	0,466
i-C4=/C4=	0,274	0,285	0,277
i-C4/C4s	0,404	0,423	0,425
Vol. gas, nm3/ton feed	84	89	92
Gasolina/Conversão	0,642	0,637	0,630
LCO/Fundos	1,563	1,793	1,852

Através deste teste pode-se analisar a estabilidade dos produtos obtidos quando se mantém constante a quantidade de coque no catalisador. Sendo assim os resultados da Tabela 24 mostram um pequeno aumento na seqüência GOP REVAP, GOP REVAP + 5% de óleo lubrificante usado e GOP REVAP + 10% de óleo lubrificante usado, apresentando uma significância maior na conversão para gasolina no teste realizado para a mistura de GOP REVAP + 10% de óleo lubrificante usado. Pode-se notar também o favorecimento na diminuição de conversão para fundos em torno de 17%. A

Tabela 25 mostra os resultados do craqueamento mantendo-se constante o volume dos poros da zeólita em 100 nm³/ton.

Tabela 25 - Craqueamento com volume constante dos poros da zeólita em 100 nm³/ton

Catalisador I.D. novo	V418 BV4-C187	V418 BV4-5%	V418 BV4-10%
Catalisador I.D. desativado	0	0	0
Carga	GOP REVAP	GOP REVAP+OLEO LUBRIF.UNIFACS	GOP REVAP+OLEO LUBRIF.UNIFACS
Temperatura craqueamento, F	995	995	995
Temperatura craqueamento, °C	535	535	535
Conversão, % Peso	76,56	76,69	77,13
Conv./(100-Conv.)	3,27	3,29	3,37
Catalisador-Óleo wt/wt	7,18	6,15	6,49
Delta Coque, wt%	1,48	1,56	1,44
Produtos, %			
Coque	10,62	9,61	9,35
Gás seco	3,24	3,33	3,18
Hidrogênio	0,08	0,07	0,06
Sulfeto Hidrogênio	0,00	0,00	0,00
Metano	1,38	1,51	1,43
Etano	0,91	0,90	0,85
Etileno	0,86	0,85	0,83
Propano	1,67	1,66	1,63
Propileno	4,98	4,90	4,93
n-Butano	1,29	1,28	1,29
Isobutano	5,16	5,13	5,29
C4 Olefinas	4,78	4,71	4,82
1-Buteno	1,08	1,05	1,05
Isobutileno	1,21	1,21	1,22
c-2-Buteno	1,02	1,00	1,04
t-2-Buteno	1,47	1,46	1,51
Butadieno	0,00	0,00	0,00
Gasolina	44,83	46,06	46,64
LCO	15,21	15,30	14,98
Fundos	8,23	8,01	7,89
Total	100	100	100
Seletividade e Misc			
H2/C1	0,057	0,047	0,045
(C1 + C2s)/i-C4	0,628	0,649	0,601
GLP	17,87	17,69	17,97
GLP/Conversão	0,233	0,231	0,233
C3=/C3s	0,748	0,747	0,752
C4=/C4s	0,426	0,424	0,423
i-C4=/C4=	0,254	0,256	0,253
i-C4/C4s	0,459	0,461	0,464
Vol. gas, nm3/ton feed	100	100	100
Gasolina/Conversão	0,586	0,601	0,605
LCO/Fundos	1,847	1,909	1,899

Os resultados da tabela 25 acima apresentam de modo geral bastante similaridade com àqueles descritos nas Tabelas 22, 23 e 24. Todavia apresenta um pequeno aumento na conversão de 0,7% para a amostra mistura GOP REVAP + 10% óleo lubrificante usado, proporcionando assim um aumento nas frações obtidas. Os

compostos pequenos (C1-C4) estão na faixa de 21% para os três testes, sendo que nesta fração a maior contribuição é dos compostos de quatro carbonos (C4, 11% aproximadamente), enquanto que compostos C1-C3 está na faixa de 10%. Com relação à conversão para gasolina à mistura GOP REVAP + 10% óleo lubrificante usado, apresentou um aumento de 4% , passando de 44,83% para 46,64%. A conversão para LCO bem como as produções de fundos permaneceram constantes com 15,21% e 8% respectivamente.

Estes resultados mostram que o craqueamento conjunto de um gasóleo novo com óleo lubrificante até 10% em peso possibilita a formação de gasolina em quantidade superior àquela formada no tratamento de um gasóleo novo. Na fração leve (C1-C4) a Tabela 25 mostra a conversão para GLP (gás liquefeito de petróleo) é muito parecida nos três testes, estando na faixa de 18%, sendo a maior conversão dos testes apresentados. Vale notar que a razão olefinas/alcanos, indicada por $C_n=C_{ns}$ mostra que a razão alquenos / alcanos C3 (0,750, na média) é maior que para alquenos / alcanos C4 (0,420, na média), mostrando que compostos menores são formados com maior seletividade controlando-se o volume do poro do catalisador.

5.5 FORMAÇÃO DE HIDROGÊNIO EM FUNÇÃO DA CONVERSÃO DA REAÇÃO

Pelo gráfico da figura 10 pode-se notar que aumentando a conversão da reação a formação de H_2 se reduz continuamente. Pode-se observar que a variação de H_2 para o GOP REVAP é muito pequena permanecendo quase constante na faixa de conversão de 67 – 79% enquanto que para as misturas GOP REVAP + 5% de óleo lubrificante usado e GOP REVAP + 10% de óleo lubrificante usado. A variação de H_2 foi um pouco mais significativa em torno de 0,06%. Este resultado pode ser explicado pelo fato de que o óleo lubrificante usado possui olefinas em maior quantidade que o GOP REVAP novo.

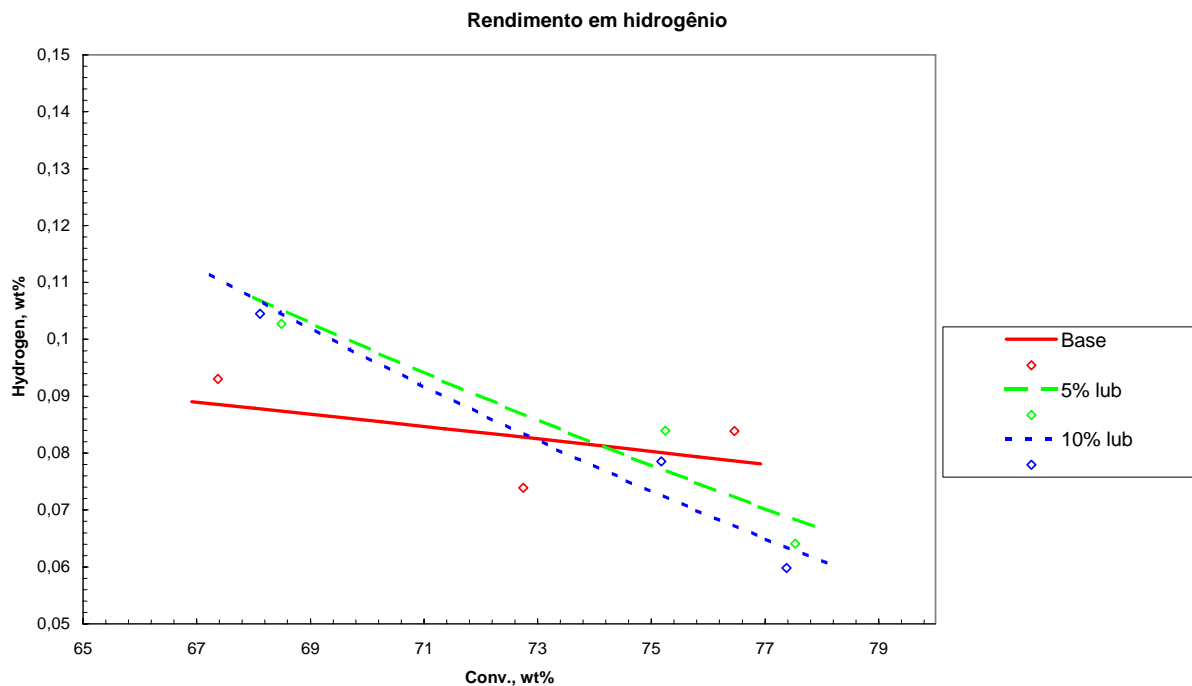


Figura 10 - Formação de hidrogênio em função do limite de conversão da reação

5.6 A RAZÃO DE OLEFINAS/ALCANOS C3 EM FUNÇÃO DA CONVERSÃO NO CATALISADOR

A Figura 5.2 mostra a razão propeno / propeno + propano formado em função da conversão da reação. Analisando o gráfico pode-se notar que a variação para os três testes foi relativamente pequena. Todavia, como já observado, a quantidade de olefina formada na mistura GOP REVAP + 10% óleo lubrificante usado é ligeiramente maior que para GOP REVAP e GOP REVAP + 5% óleo lubrificante usado. Tal resultado mostra que a composição do óleo lubrificante usado facilita a formação de olefinas C3, possivelmente por um aumento da ramificação das estruturas com o uso do óleo lubrificante.

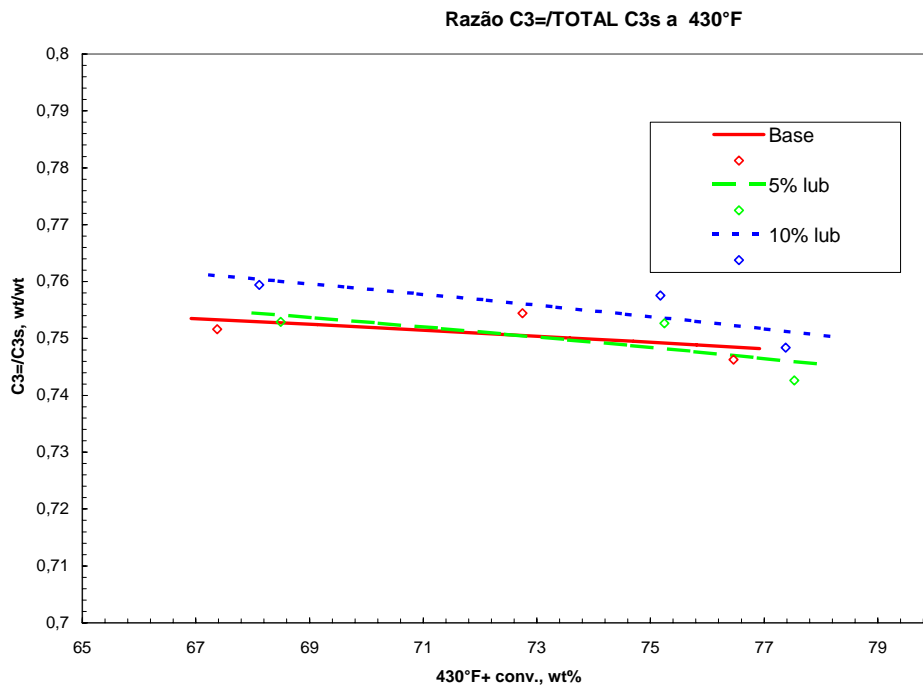


Figura 11 - Razão propeno/propano formado em função da conversão da reação

5.7 A RAZÃO DE OLEFINAS/ALCANOS C4 EM FUNÇÃO DA CONVERSÃO NO CATALISADOR.

Pode-se observar na Figura 12 que aumentando-se a conversão da reação a quantidade de olefinas C4 formadas se reduz, ao contrário da formação de alcanos C4. Este processo é semelhante para as três reações, não havendo, portanto, grandes alterações quando o óleo lubrificante usado é adicionado até 10%. Comparando-se estes resultados com aqueles na Figura 5.2, pode-se notar que a quantidade de butenos reduz muito mais que a de propeno (se mantém quase constante). Esta diferença pode ser explicada pela quantidade de butenos possíveis.

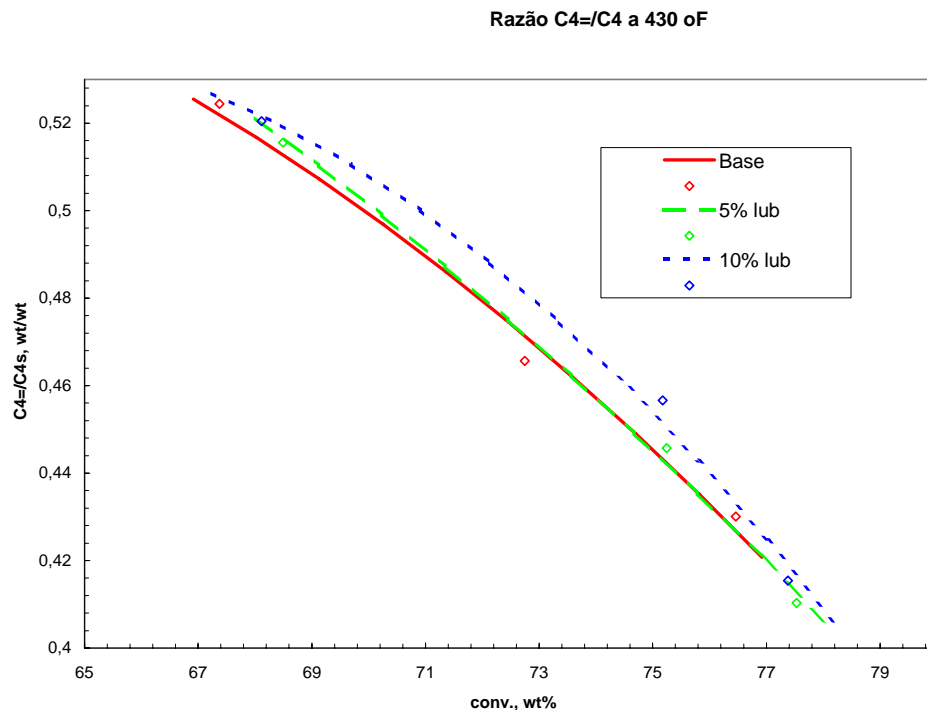


Figura 12 - Razão de olefinas/alcanos C4 em função da conversão no catalisador

5.8 FORMAÇÃO DE GASOLINA EM FUNÇÃO DA CONVERSÃO DA REAÇÃO

Pelo gráfico da Figura 13 podemos notar que para o GOP REVAP a máxima obtenção em gasolina (46%) foi obtida na conversão de 71%. Observa-se um aumento na conversão da reação para as misturas GOP REVAP + 5% óleo lubrificante usado em torno de 73% e conversão para gasolina em 46,5% e para GOP REVAP + 10% óleo lubrificante usado (75% de conversão e 46,5% em gasolina). Este resultado mostra que a adição do óleo lubrificante usado favorece a fração de gasolina e permite usar uma conversão maior para a reação. Ambos os fatores são excelentes no que diz respeito à utilização desta metodologia.

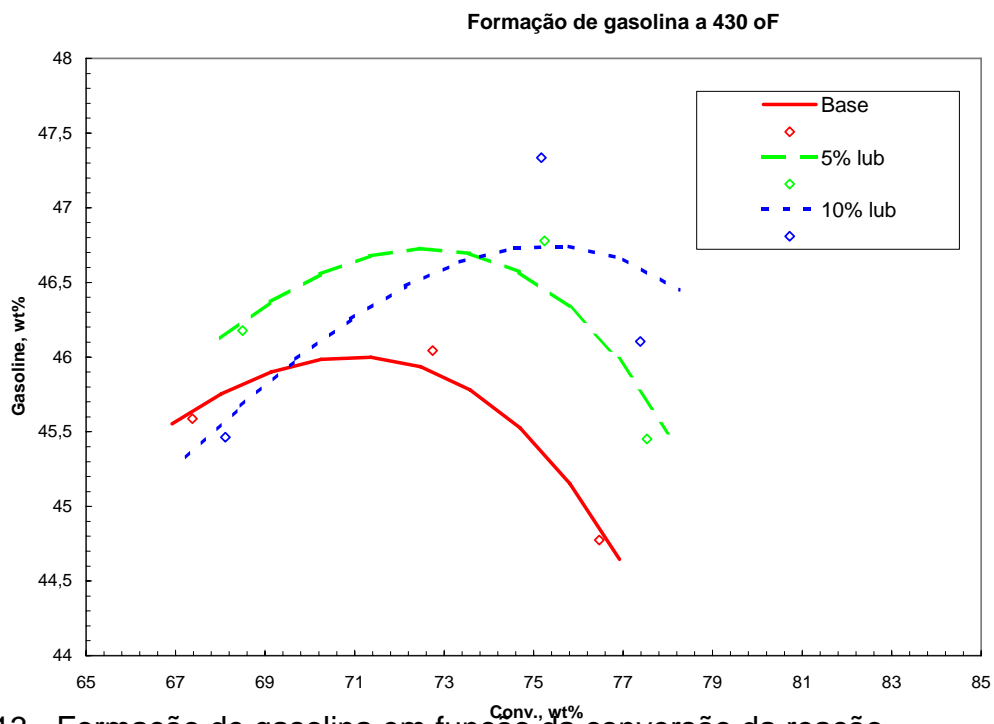


Figura 13 - Formação de gasolina em função da conversão da reação

5.9 FORMAÇÃO DE GLP EM FUNÇÃO DA CONVERSÃO DA REAÇÃO

A Figura 14 mostra a formação de GLP em função da conversão da reação. Pode-se notar que a formação de GLP para as três misturas é bastante similar ao longo das diferentes conversões. Apenas em conversões abaixo de 75% a amostra GOP REVAP + 10% de óleo Lubrificante usado apresenta pequeno aumento na quantidade de GLP. Este resultado vem mostrar que esta importante fração para a indústria petrolífera não apresenta prejuízo quando da incorporação de até 10% em peso para um óleo lubrificante usado. Vale ressaltar que a formação do GLP é tão maior quanto maior a conversão da reação, mostrando um aumento em torno de 7% entre 67-79% de conversão da reação. É importante notar que tanto esta fração como a gasolina apresenta máximos de formação em pontos distintos, o que permite selecionar o produto formado, de acordo com interesses.

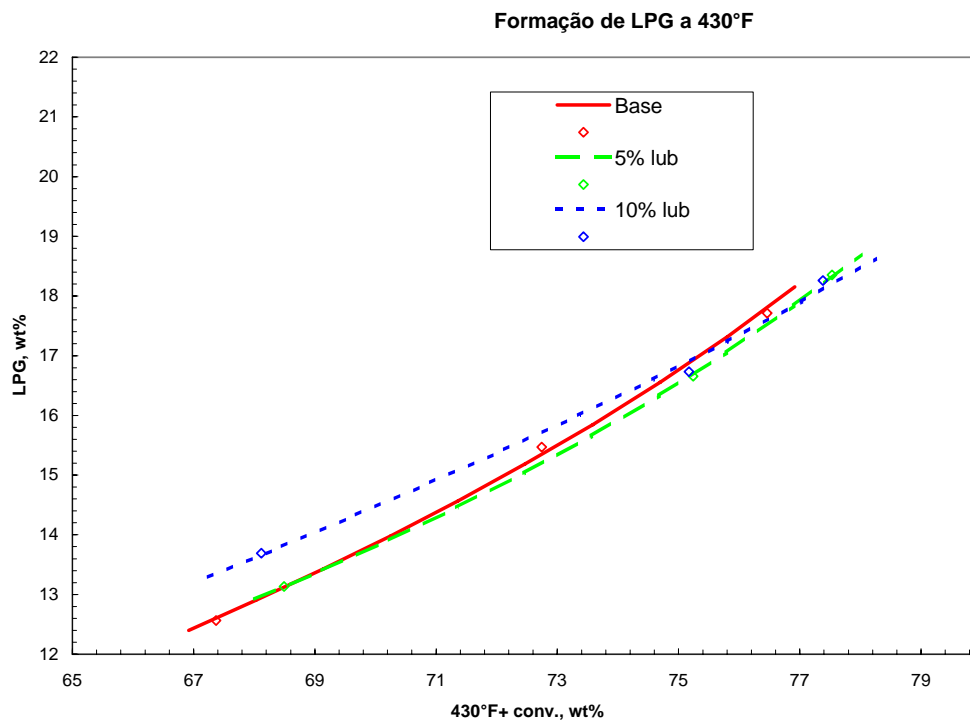


Figura 14 - Formação de GLP a 530 °C em função da conversão da reação

5.10 ANÁLISE DO CATALISADOR EM FUNÇÃO DA CONVERSÃO *VERSUS* RAZÃO CATALISADOR/ÓLEO (P/P)

A Figura 15 mostra que a conversão da reação aumenta com a razão catalisador/óleo para as três amostras. Pode-se dizer que a adição de óleo lubrificante na faixa de 5-10% em um gasóleo novo eleva a conversão do craqueamento em torno de 2% para toda a extensão do experimento. Pode-se perceber que para as misturas 5 e 10% a conversão é praticamente a mesma nas razões catalisador/óleo 5 e 7, indicando que existe a possibilidade de uso de menores quantidades de catalisador para altos valores de conversão.

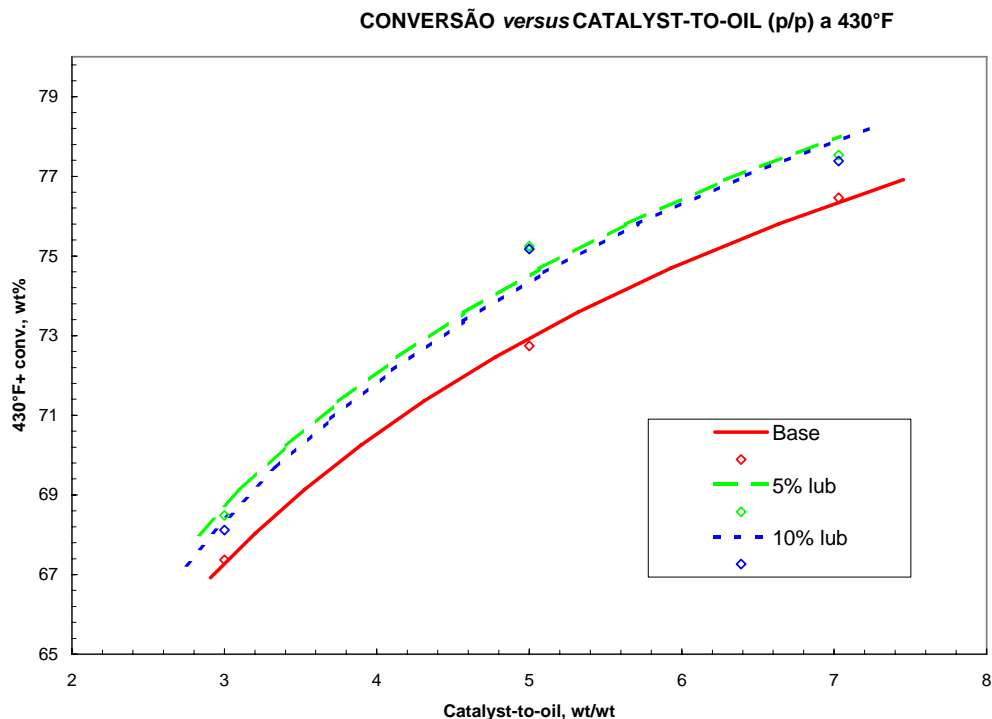


Figura 15 - Conversão da reação versus razão catalisador/óleo a 530 °C

5.11 FORMAÇÃO DE COMPOSTOS PESADOS EM FUNÇÃO DA CONVERSÃO

Pode-se observar pela Figura 16 que a formação de compostos pesados (*Fundos*) reduz-se nas três amostras conforme aumenta a conversão. Contudo, é importante ressaltar que a queda na quantidade destes compostos é mais intensa quando da adição do óleo lubrificante nas proporções 5 e 10%. Este aspecto garante que a adição de um óleo lubrificante usado não prejudica o craqueamento de um GOP REVAP novo, uma vez que os produtos pesados indesejados são formados em pequena quantidade.

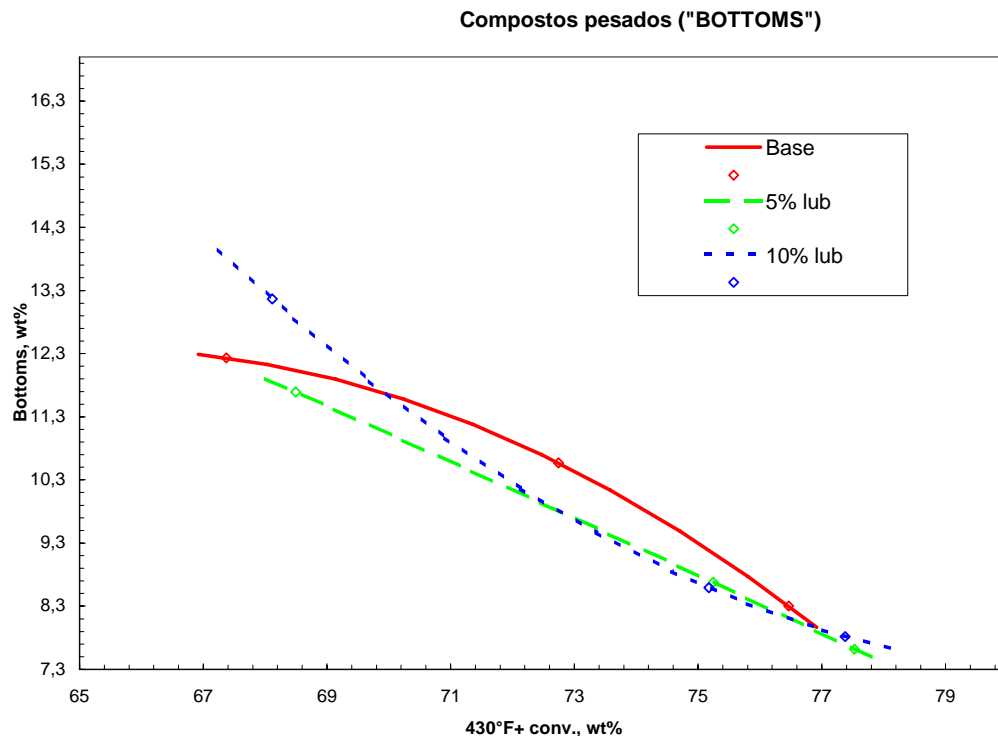


Figura 16 - Formação de compostos pesados em função da conversão da reação

CAPITULO 6 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Dos adsorventes estudados o que apresentou o melhor resultado de remoção de elementos foi à argila ativada Filtrol 24, com percentual médio de remoção de 45% para os metais Fe, Cu, Ca e 62,5% para Mg nas condições de 5g de argila, temperatura do banho termostático 100°C e 10 min de tempo de agitação. Os elementos parcialmente removidos pela argila ativada Filtrol são os que podem influenciar na desativação do catalisador de FCC, prejudicando a atividade e seletividade do processo de craqueamento catalítico. Os adsorventes catalisador de FCC “usado” e a alumina ativada CPN, não apresentaram resultados satisfatórios nas condições estudadas.

Com relação à avaliação do óleo usado na unidade teste de craqueamento catalítico, pode-se concluir que, a mistura do óleo usado numa proporção de 10% favorece um aumento no processo de conversão e conseqüentemente proporciona um aumento na produção de gasolina e GLP. A presença dos metais contido no óleo lubrificante usado não chegou a comprometer o teste de craqueamento, mas sabe-se que, o processo é cumulativo. Esta prática já ocorre nos Estados Unidos e é regulamentada pela Regulação Federal 40 CFR 279.11, na qual é permitida a mistura de até 1% com petróleo cru antes de ser submetido aos processos de refino como no craqueamento catalítico (FCC) desde que, os contaminantes principalmente metais estejam dentro dos limites estabelecidos.

A utilização do óleo lubrificante usado em unidades de craqueamento catalítico traria como vantagens: a recuperação energética do óleo lubrificante usado, a disponibilidade imediata nas unidades de craqueamento catalítico sem a necessidade de alto investimento uma vez que, o maior beneficiário desta opção de aproveitamento seria a Petrobras ou outras empresas que dispõem de unidades de craqueamento catalítico em suas refinarias e também um ganho ambiental resultante do aproveitamento deste óleo em uma tecnologia limpa.

Além disso, esta opção de reaproveitamento tem como aspectos positivos um ganho ambiental pela diminuição do descarte do óleo usado em esgotos e mananciais aquíferos e uma diminuição da queima em fornos industriais principalmente nas regiões Norte e Nordeste onde o sistema de coleta é precário e pela falta de indústrias rerrefinadoras. Com esta forma de reaproveitamento poderia se criar mais centros de coleta de óleo lubrificante usado para ser destinado as refinarias com o objetivo de se utilizar como mistura na carga de craqueamento catalítico e também seria uma forma de pressionar as indústrias de reciclagem/rerrefino a melhorar suas tecnologias, incentivando os rerrefinadoras a utilizar tecnologias mais limpas.

Com relação à quantidade de óleos lubrificantes usados coletado nas regiões Norte e Nordeste, que por razões de inviabilidade econômica e dificuldades de acesso a certas localidades, conclui-se que o volume total coletado ainda está abaixo do imposto pela regulamentação vigente ficando assim, a disposição de coletores clandestinos que coletam com objetivo de vender este óleo para ser queimado ou para outros usos inadequados, o que de certa forma apresenta um grande risco para o meio ambiente. A legislação brasileira que regulamenta a disposição de óleos lubrificantes usados necessita de uma revisão, bem como exigir mais a participação dos órgãos ambientais na fiscalização de sistemas de coleta e reprocessamento do óleo lubrificante usado.

Sugestão para trabalhos futuros, a fim de dar continuidade as formas de reaproveitamento e reciclagem de óleos lubrificantes usados é que se apresentam as seguintes sugestões.

- Estudo sobre processos de filtrações mais efetivas com o objetivo de remover metais do óleo lubrificante usado a níveis toleráveis para uso no FCC.
- Estudo da viabilidade econômica do reaproveitamento de óleos lubrificantes usados em unidades de FCC.
- Atividade do catalisador de FCC usando como carga uma quantidade percentual de óleo lubrificante usado. Efeito acumulativo dos metais sobre o processo.

REFERÊNCIAS

ABADIE, E. **Craqueamento catalítico**. Manual BR-Petrobras. Rio de Janeiro: Petrobras, 1996.

_____. **Processos de Refinação**. Manual BR-Petrobras. Rio de Janeiro: Petrobras, 1996.

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo. **Empresas de rerrefino**. Disponível em: <www.anp.gov.br>. Acesso em: 11 maio 2003.

_____. **Anuário estatístico**. Disponível em: <www.anp.gov.br/conheca/anuario_estat.asp#>. Acesso em: 11 maio 2003.

ALI, M. F.; RAHMAN, F.; HAMDAN, A. J. Techno-economic evaluation of waste lube oil rerefining. **International Journal of Production Economics**, n.42, p.263-273,1995.

ASTM-AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D 2270**: Standard practice for calculating viscosity index from kinematic viscosity at 40 and 100°C. Philadelphia, Pa., 2000.CD-Rom.

_____. **D 92**: standard method for flash and fire points by cleveland open cup. Philadelphia, Pa., 1978. CD-Rom.

_____. **D 97** standard method for pour point of petroleum products. Philadelphia, Pa., 2002. CD-Rom.

_____. **D 445**: standard test method for kinematic viscosity of transparent and opaque liquids. Philadelphia, Pa., 2001. CD-Rom.

ARAÚJO, M. A. S. **Adsorção aplicada ao rerrefino de óleos lubrificantes usados**. 1996.150f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro, 1996.

ARNER, R. Used Oil recycling: Closing the Loop. In: SYMPOSIUM ON WASTE REDUCTION, PREVENTION, RECYCLING AND COMPOSTING, 7., 1996, Nashville Tennessee. **Anais ...** Nashville Tennessee : SWANA,1996.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004**: resíduos sólidos – classificação. Rio de Janeiro, 1987.

BARTZ, W. J. Lubricants and the environment. **Tribology International**, v.31, n.1-3, p.35 - 47, 1998.

BOBEST, E.; LAKICSNÉ, L. Actual environmental questions in the field of lubricants. **Downstream division, Branch of Lubricants**, Hungria, v. 29, n. 6, p. 86 -103, 1995.

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo. Portaria nº 125, de 30 de julho de 1999. **Regulamentação para atividade de recolhimento, coleta e destinação final do óleo lubrificante usado ou contaminado**. Disponível em: <www.anp.gov.br>. Acesso em: 24 jul. 2003.

_____. **Portaria N° 127**, de 30 de julho de 1999. Regulamentação para atividade de coleta de óleo lubrificante usado ou contaminado. Disponível em: <www.anp.gov.br>. Acesso em: 24 jul. 2003.

_____. **Portaria N° 128**, de 30 de julho de 1999. Regulamentação para atividade industrial de rerrefino de óleo lubrificante usado ou contaminado. Disponível em: <www.anp.gov.br>. Acesso em: 24 jul. 2003.

_____. **Portaria N° 130**, de 30 de julho de 1999. Estabelece o regulamento técnico ANP nº 005/99, que especifica os óleos lubrificantes básicos rerrefinados. Disponível em: <www.anp.gov.br>. Acesso em: 24 jul. 2003.

_____. **Portaria N° 81**, de 30 de Abril de 1999. Estabelece definições para rerrefino e coleta de óleo lubrificante usados ou contaminados. Disponível em: <www.anp.gov.br>. Acesso em: 24 jul. 2003.

_____. **Portaria nº 129**, de 30 de julho de 1999. Estabelece o Regulamento Técnico ANP nº 004/99, que especifica os óleos lubrificantes básicos de origem nacional ou importado para a comercialização em território nacional. Disponível em: <www.anp.gov.br>. Acesso em: 24 jul. 2003.

_____. **Decreto Federal nº 3.179**, 21 de setembro de 1999. Disponível em: <www.ambiente.sp.gov.br>. Acesso em: 29 set. 2003.

_____. **Lei Federal nº 9.605**, 18 de fevereiro de 1998. Disponível em: <www.ambiente.sp.gov.br/leis_internet/geral/crimes_amb/lei_fed960598.htm>. Acesso em: 29 set. 2003.

_____. **Portaria Interministerial nº 1**, 29 de julho de 1999, Disponível em: <www.mme.gov.br> . Acesso em: 20 mar. 2003.

BRINKMAN, D. W.; DICKSON, J. R. Contaminants in used lubricating oils and their fate during distillation/hidrotreatment re-refining. **Environmental Science & Technology**, v.29, n.1, p.81-96, 1995.

BRINKMAN, D. W. Technologies for re-refining used lubricating oil. **Journal of the American Society of Lubricating Engineers**. n. 59 , n. 5, p.123 -127, 1987.

BRINKMAN, D. W.; DICKSON, J. R.; WILKINSON, D. Full-scale hidrotreatment of polychlorinated biphenyls in the presence of used lubricating oils. **Environmental Science & Technology**, v.29, n.1, p.87-91, 1995.

BRINKMAN, D.W. Used oil resource or pollutant. **Technology Review**, v. 88, n. 5, p. 46-70, 1985.

CAMPOS, A. C.; LEONTSINIS, E. **Petróleo e derivados**. Rio de Janeiro: Editora Técnica Ltda, 1990.

CANADÁ. Canadian Council of Ministers of the Environment-CCME. **CCME-TS/WM - TRE006 E**: Code of practice for used oil management in Canadá. Canadá, 1989.

CARRETEIRO, R. P.; MOURA, C.R.S. **Lubrificantes e lubrificação**. São Paulo: Makron Books, 1998.

CONCAWE. **Collection and disposal of used lubricating oil**. Report n. 5. nov. 1996.

_____. **Health aspects of lubricants**. Report. n.5, 1987.

COSTA, L.M. *et al.* Focused microwave-assisted acid digestion of oils na evaluation of residual carbon content. **Spectrochimica Acta**, n.56, p.1981-1985, 2001.

DISPOSING of used lubricating oils. **Concawe Review**, v.9, n. 2, p.21-23, Oct. 2000.

EPA - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Code of federal regulations 40 CFR Part 279**: Standards for the management of used oil, 31 jul. 2003. Disponível em: <www.epa.gov>. Acesso em: 10 ago. 2003.

_____. **Management of polychlorinated biphenyls in the United States**, 30 jan. 1997. Disponível em: <www.chem.unep.ch/pops/indxhtmls/cspcbapp.html> . Acesso em: 25 ago. 2003.

_____. **Managing used oil**. EPA 530 – F-96-004. 15 nov. 1996. Disponível em: <www.epa.gov>. Acesso: 13 jun. 2003.

EU. COUNCIL Directive of 12 December 1991 on hazardous waste (91/689/EEC). **Official Journal of the European Communities**, n.L377, dec.1991.

EU. COUNCIL Directive of 16 December 1994 on incineration of hazardous waste (94/67/EC). **Official Journal of the European Communities**, n. L365, dec.1994.

EU. COUNCIL Directive of 16 June 1975 on the disposal of waste oils (75/439/EEC). **Official Journal of the European Communities**, n. C122, may. 1975.

EU. COUNCIL Directive of 22 December 1986 amending Directive (75/439/EEC) on the disposal of waste oils (87/101/EEC). **Official Journal of the European Communities**, n. L 42, dec. 1987.

FERRE, E. P.; KAJDAS, C. Clean technology for recycling waste lubricating oils. economical Aspects of tribology, In: INTERNATIONAL COLLOQUIUM, 8., 1999, Ostfildern. **Anais...** Ostfildern: International Colloquium, 1999. p.13.9-1 - 13.9-9.

FONTES, A E. F.; NOGUEIRA, W. S. Produção de lubrificantes e parafinas na Petrobras: busca por petróleos alternativos. **Revista Petro & Química**, 249 ed., p. 108-111, jun. 2003.

FUCHS, M. The world lubricant market. **Fuchs Petrolub**. Disponível em: <www.fuchs.com>. Acesso em: 21 set. 2003.

GONÇALVES, J.; SILVA, D.C.; SILVA, R.J. Estudo da viabilização de co-processamento em fornos rotativos de Clinquer da borra oleosa do processo de rerrefino do óleo lubrificante usado. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIMENTO, 5., 1999, São Paulo. **Anais...** São Paulo : ABCD, 1999.

GOSALIA, A. The European Industrial Lubricants an Specialties Market. In: ICIS-LOR WORLD BASE OILS CONFERENCE, 8., 2004, London. **Anais eletrônicos...** London: ICIS-LOR, 2004. Disponível em: <www.fuchs-oil.de> . Acesso em: 15 mar. 2004.

GOURGOUILLON, D. *et al.* An environmentally friendly process for the regeneration of used oils. **Environmental Science & Technology**, n. 16, v. 34, p. 3469-3473, 2000.

IPIRANGA QUÍMICA. **Origem e obtenção dos óleos de processo**. Artigos técnicos. Disponível em: <www.ipirangaquimica.ipiranga.com.br>. Acesso em: 22 jul. 2003.

LIMA, F. S. G.; ARAUJO, M. A. S.; BORGES, L. E. P. Determination of carcinogenic potential of lubricant base oil using near infrared spectroscopy and chemometrics. **Tribology International**, v. 36, n.9, p. 691-696, set. 2003.

LWART. **Processos de rerrefino**. Disponível em: <www.lwart.com.br>. Acesso em: 21 jun. 2003.

RECYCLEOIL. **Management of used oil**. Disponível em: <www.recycleoil.org>. Acesso em: 08 jul. 2003.

MARTINS, J.P. The extraction-flocculation re-refining lubricating oil process using ternary organic solvents. **Ind. Eng. Chem. Res**, v.36, n.9, p. 3854-3858, 1997.

A TRANSFORMAÇÃO, a reciclagem e reutilização de óleos lubrificantes numa relação dinâmica com o meio ambiente. *Meio Ambiente Industrial*, São Paulo, v.6, ed. 31, n. 30, p.124-132, maio/jun. 2001.

MOREIRA, S. C. **Introdução à reciclagem de óleos lubrificantes**. Rio de Janeiro: Instituto Brasileiro do Petróleo, 1980.

NEADLE, D.J. Lubricants recycling. **Industrial lubrication and Tribology**, v.4, n. 46, p.5-7,1994.

NEALE, M. J. **Lubrication and Reability Handbook**. Boston: Edition Butterworth Heinemann, 2000.

OLIVEIRA, P. B.; ARAÚJO, M.A.S.; CAVALCANTE, JR., C.L. Regeneração de Óleos Isolantes Usados por Adsorção em Argilas, In: CONGRESSO BRASILEIRO DE SISTEMAS PARTICULADOS, 25., 1997. São Carlos. Trabalhos técnicos. São Carlos-SP: UFSCAR, 1997 **Anais...** São Carlos -SP: UFSCAR,1997.

PETROBRAS DISTRIBUIDORA S/A. **Lubrificantes fundamentos e aplicações**. Rio de Janeiro, 1999.

POUZAR, M.; CERNOHORSKÝ, T.; KREJCOVÁ, A. Determination of metals in lubricating oils by x-ray fluorescence spectrometry. **Talanta**, v.54, p. 829-835, 2001.

QUERCUS. **Óleos usados, gestão atual em Portugal**. Disponível em: <www.quercus.pt/cir/rinds/oleousado.htm> . Acesso em: 15 jan. 2002.

REIS, M. A. dos.; JERONIMO, M. S. Waste lubricating oil rerefining by extraction-flocculation. 1. A Scientific basis to design efficient solvents. **Ind. Eng.Chem. Res.**, v.27, n.7, p.1222 -1228, 1988.

_____. Waste lubricating oil rerefining by extraction-flocculation. 2. a method to formulate efficient composite solvents. **Ind. Eng.Chem. Res.**, v.29, n.3, p.432 - 436, 1990.

RINCÓN, J. *et al.* Regeneration of used lubricant oil by propane extraction. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.42, n.20, p.4867- 4873, 2003.

RIZVI, S. Q. A. Additives for automotive fuels and lubricants. **Journal of the Society of Tribologists and lubrication Engineers**, p. 33-39. apr. 1999.

SALOMON, V. G., SILVA, R. J. da. Otimização da mistura de resíduos industriais para a produção de um combustível derivado de resíduos destinados ao co-processamento em fornos rotativos. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE PESQUISA OPERACIONAL–SBPO, 33., 2001, Campos do Jordão. **Anais...** Campos do Jordão/SP: USP, 2001.

SEQUEIRA, A. Lubricant base oil and wax processing. **Chemical Series**, v.60, 1994.

SILVA, A. C. M.; DANTAS, T. N. C.; NETO, E. L. B. Adsorption of oxygenates from transformer oil using surfactant and microemulsion impregnated clays. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.41, n.12, p.3042-3043, 2002.

SILVA, A.C.M., **Recuperação de Óleos Isolantes por Adsorção**. 2000. 123 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – UFRN/RN. Natal, Rio Grande do Norte, 2000.

SILVA, L. da, COUTINHO, H. J. S., FLEITH, A., Estudo preliminar da viabilidade técnica da reciclagem de óleos lubrificantes. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE PESQUISA OPERACIONAL – SBPO, 33., 2001, Campos do Jordão. **Anais...** Campos do Jordão/SP: USP, 2001.

SINDICATO DE COMBUSTÍVEIS E LUBRIFICANTES (Brasil). **Produção de lubrificantes**. Disponível em: <www.sindicom.com.br>. Acesso em: 6 abr. 2003.

_____. **Participação das distribuidoras de lubrificantes no mercado brasileiro**. Disponível em: <www.sindilub.org.br>. Acesso em: 6 abr. 2003.

SKOOG, D. A; HOLLER.F.J; NIEMAN.T.A. **Princípios de análise instrumental**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

STOFY, W.; HORGAN, M. Reclaiming hydraulic oil eliminates disposal problems. **Hydraulics e pneumatic**. Disponível em: <<http://www.p2pays.org/ref/01/00358.pdf>>. Acesso em: 21 jun. 2003.

SWAIN JR, J. W. Conservation, recycling, and disposal of industrial lubricating fluids. **Journal of the American Society of Lubrication Engineers**, v. 56 , n. 4 p.157-167, 1983.

TERRELL, R.E., Metals in oils. **Analytical Chemistry**, v.51, n. 5, p.230-241, 1979.

TERRY, M. Alternative fuels: Issues and Selection for Today. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIMENTO, 5.,1999, São Paulo. **Anais...** São Paulo: Unicamp,1999.

WHISMAN, M.L., New re-refining technologies of the western world. **Journal of American Society of Lubrication Engineers**, v.35, n.5, p.249-253, 1979.

WOLTERMANN, G. M., DODWELL, G., LERNER, B., **Modern cracking catalyst and residue processing challenges**. Disponível em: <www.refiningonline.com/engelhardkb/npra/NPR9646.htm>. Acesso em: 25 ago. 2003.