



Dissertação de Mestrado

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO DE EXTRAÇÃO-FLOCULAÇÃO
POR APLICAÇÃO DE ONDAS ULTRASSÔNICAS EM ÓLEO
LUBRIFICANTE USADO**

FELIPE OLIVEIRA SOUZA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIA - PPGEN

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

CENTRO UNIVERSITÁRIO NORTE DO ESPÍRITO SANTO

São Mateus, ES - Brasil

2015

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO DE EXTRAÇÃO-FLOCULAÇÃO
POR APLICAÇÃO DE ONDAS ULTRASSÔNICAS EM ÓLEO
LUBRIFICANTE USADO**

Por

FELIPE OLIVEIRA SOUZA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Energia, **Área de Petróleo, Gás e Energias Renováveis**, da universidade Federal do Espírito Santo (ES), como requisito parcial para a qualificação do mestrado em Energia.

São Mateus, ES - Brasil

2015

Universidade Federal do Espírito Santo
Centro Universitário Norte do Espírito Santo
Programa de Pós-graduação em Energia

A comissão examinadora abaixo assinada aprova a dissertação do mestrado

DESENVOLVIMENTO DE *MÉTODO DE EXTRAÇÃO-FLOCULAÇÃO POR*
APLICAÇÃO DE ONDAS ULTRASSÔNICAS EM ÓLEO LUBRIFICANTE
USADO

Elaborada por

FELIPE OLIVEIRA SOUZA

Como requisito parcial para a obtenção do título de
Mestre em Energia

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof.^a Dr.^a Maria de Fátima Pereira dos Santos – Orientadora (UFES - ES)

Prof. Dr. Cezar Augusto Bizzi (UFESM – RS)

Prof.^a Dr.^a Jesuina Cássia Santiago de Araújo (UFES - ES)

Prof.^a Dr.^a Maristela de Araújo Vicente (UFES - ES)

São Mateus, 11 de Agosto de 2015

AGRADECIMENTOS

À Deus por ser imensamente bondoso e generoso. Por atender meus clamores, me acalantar e dar a única e verdadeira paz. Agradeço também por me ensinar, mesmo que de maneiras irreconhecíveis, os bons caminhos.

Aos meus pais, Adão e Neta, por serem os exemplos de luta e persistência. Por mesmo sem grandes oportunidades na vida, batalharem para permitir à mim, a educação moral necessária para ser um bom cidadão. Ao meu irmão, Sirius, por me ensinar com exemplos que não há limites para quem sabe sonhar.

À minha esposa, Rhaiane, por trazer sentido onde antes era supérfluo. Por me ensinar a traçar metas e objetivos de vida, por me mostrar que a vida é muito doce e bela, basta saber vivê-la!

À minha professora e orientadora, Dr^a Maria de Fátima, que com toda a paciência e persistência sempre fez o possível para que minha formação fosse a melhor! Por contribuir de grandeza imensurável com novos e valiosíssimos conhecimentos.

À professora Dr^a Maristela Araújo e o prof. Dr. Cezar Bizzi (UFES) por contribuírem com a concretização deste trabalho. Por transportarem e analisarem amostras com tanto entusiasmo e comprometimento. Sem eles, este trabalho jamais seria possível.

Aos amigos do mestrado e UFES/CEUNES: Rodrigo, Renata, Jhon, Jean, Wellington, Luana, Luila, Maiquel e Rômulo. Que foram meus companheiros, auxiliando e tornando mais agradáveis a execução dos experimentos.

Agradeço pelo apoio do laboratório de lubrificantes da Arcelor Mittal, em especial ao Adão, pelas análises e orientações técnicas. Agradeço à Luar, por ser peça importantíssima neste relacionamento frutuoso.

Agradeço à equipe do LabPetro, em especial à Cristina Sad, por sempre estar disposta a contribuir com este trabalho.

Ao programa de Mestrado em Energia, UFES, CEUNES e CAPES, por permitirem que um sonho fosse realizado, que eu me tornasse um profissional mais completo e obstinado a fazer deste mundo um lugar melhor.

“Que os vossos esforços desafiem as impossibilidades, lembrai-vos de que as grandes coisas do homem foram conquistadas do que parecia impossível.”

(Charles Chaplin)

SUMÁRIO

SUMÁRIO	VI
ÍNDICE DE FIGURAS	IX
ÍNDICE DE TABELAS	XII
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	XIV
RESUMO	XVI
ABSTRACT	XVII
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	5
2.1. OBJETIVO GERAL	5
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	5
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
3.1. ÓLEOS LUBRIFICANTES	6
3.1.1. ÓLEOS LUBRIFICANTES MINERAIS	6
3.1.2. ÓLEOS LUBRIFICANTES SINTÉTICOS	8
3.1.3. ADITIVOS	9
3.1.4. ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS DOS ÓLEOS LUBRIFICANTES COMERCIAIS	10
3.2. O ÓLEO LUBRIFICANTE USADO E CONTAMINADO (OLUC)	15
3.2.1. A LOGÍSTICA REVERSA DO OLUC	16
3.3. O RERREFINO DE ÓLEOS LUBRIFICANTES	18
3.3.1. AS TECNOLOGIAS DE RERREFINO UTILIZADAS NO BRASIL	19
3.3.1.1. O tratamento utilizando argila ácida	21
3.3.1.2. Destilação Flash e Evaporação Pelicular	22
3.3.1.3. Extração a Propano	23
3.3.2. AS TECNOLOGIAS DE RERREFINO DO OLUC NO MUNDO	24
3.3.2.1. Processo Hylube	26
3.3.2.2. Extração por solvente N-metil-2-pirrolidona	26
3.3.2.3. Processo Vaxon	27
3.3.2.4. Processo CEP	27
3.3.2.5. Processo KIT: Rerrefino por Hidrogenação	27
3.3.3. O RERREFINO PELA UTILIZAÇÃO DE SOLVENTES ORGÂNICOS	28
3.3.3.1. Extração utilizando gases liquefeitos de petróleo (GLP)	28
3.3.3.2. Recuperação pela utilização de solventes polares	29

3.3.3.3.	Extração utilizando ácidos orgânicos_____	29
3.3.3.4.	Extração utilizando solventes orgânicos halogenados__	30
3.3.3.5.	Rerrefino por tecnologias de membranas _____	30
3.4.	O FENÔMENO DE FLOCULAÇÃO, SEDIMENTAÇÃO E FLOTAÇÃO 30	
3.5.	A TECNOLOGIA DE ULTRASSOM _____	31
3.5.1.	AS PROPRIEDADES DAS ONDAS ULTRASSÔNICAS _____	32
3.5.1.1.	Geração das ondas ultrassônicas _____	32
3.5.1.2.	Pressão Acústica _____	33
3.5.1.3.	Intensidade _____	33
3.5.1.4.	Impedância Acústica _____	34
3.5.1.5.	Velocidade de propagação do som _____	34
3.5.2.	A APLICAÇÃO DE ONDAS ULTRASSÔNICAS COM EMPREGO DE SOLVENTES 35	
3.5.2.1.	Cavitação Acústica _____	35
3.5.2.2.	Ondas Estacionárias _____	38
3.5.3.	EQUIPAMENTOS DE ULTRASSOM _____	39
3.6.	APLICAÇÕES DAS TECNOLOGIAS DE ULTRASSOM EM PROCEDIMENTOS DE EXTRAÇÃO _____	40
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	43
4.1.	EQUIPAMENTOS _____	43
4.2.	REAGENTES _____	45
4.3.	AMOSTRAS _____	45
4.4.	PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO DE CONTAMINANTES DE ÓLEO LUBRIFICANTE USADO _____ ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.	
4.4.1.	PROCEDIMENTO DE INCORPORAÇÃO DO OLUC AO SOLVENTE EXTRATOR ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.	
4.4.2.	PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO PROMOVIDA POR AGITAÇÃO MAGNÉTICA ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.	
4.4.3.	PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO PROMOVIDA POR AGITAÇÃO MECÂNICA ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.	
4.4.4.	PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO POR ONDAS ULTRASSÔNICAS _____ ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.	
4.4.4.1.	Determinação da região e altura de melhor intensidade de ondas no banho de ultrassom _____ Erro! Indicador não definido.	
4.4.4.2.	Otimização das condições de extração sob ondas ultrassônicas Erro! Indicador não definido.	
4.4.4.3.	Fluxograma geral do processo de extração por ultrassom Erro! Indicador não definido.	

4.5. PROCEDIMENTO DE FLOCULAÇÃO/SEDIMENTAÇÃO APÓS O PROCESSO DE EXTRAÇÃO POR ULTRASSOM _____ ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.

4.6. DETERMINAÇÃO DO RENDIMENTO DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO E RECUPERAÇÃO DOS SOLVENTES _____ ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.

4.7. DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO OLUC E ÓLEO LUBRIFICANTE EXTRAÍDO (TOPO E FUNDO) _____ ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.

4.7.1. ÍNDICE DE VISCOSIDADE _____ ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.

4.8. DETERMINAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULAS DO OLUC E ÓLEOS LUBRIFICANTES EXTRAÍDOS (TOPO E FUNDO) _____ ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.

4.9. DETERMINAÇÃO DE ESPÉCIES FERROMAGNÉTICAS _____ ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.

4.10. DETERMINAÇÃO DE CONTAMINANTES METÁLICOS E ENXOFRE NO OLUC E ÓLEO LUBRIFICANTE EXTRAÍDO (TOPO E FUNDO) _____ ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.

5. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.

5.1. CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DA AMOSTRA DE OLUC _____ ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.

5.2. CONDIÇÕES ÓTIMAS DE PREPARO DA AMOSTRA ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.

5.3. DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES ÓTIMAS DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO POR ONDAS ULTRASSÔNICAS _ ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.

5.3.1. AVALIAÇÃO DAS REGIÕES E ALTURAS ÓTIMAS DE INTENSIDADE DE ONDAS NO BANHO ULTRASSÔNICOS _____ ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.

5.3.2. DETERMINAÇÃO DO TEMPO, TEMPERATURA E FREQUÊNCIAS ÓTIMAS PARA EXTRAÇÃO POR ULTRASSOM SEM A INCORPORAÇÃO ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.

5.3.3. DETERMINAÇÃO DO TEMPO, TEMPERATURA E FREQUÊNCIAS ÓTIMAS PARA EXTRAÇÃO POR ULTRASSOM COM A INCORPORAÇÃO ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.

5.3.4. AVALIAÇÃO DOS TEMPOS DE FLOCULAÇÃO E SEDIMENTAÇÃO ÓTIMOS ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.

5.4. COMPARAÇÃO DE MÉTODOS DE EXTRAÇÃO POR AGITAÇÃO MAGNÉTICA, MECÂNICA E ULTRASSOM ____ ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.

5.4.1. AVALIAÇÃO DOS TEMPOS DE FLOCULAÇÃO E SEDIMENTAÇÃO ÓTIMOS ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.

5.5. CARACTERIZAÇÃO DOS ÓLEOS EXTRAÍDOS POR ONDAS ULTRASSÔNICAS _____ ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.

5.5.1. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA _____ ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.

5.5.2. DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS NOS ÓLEOS EXTRAÍDOS (TOPO E FUNDO) _____	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
5.6. IDENTIFICAÇÃO DE CONTAMINANTES METÁLICOS NOS ÓLEOS EXTRAÍDOS POR ONDAS ULTRASSÔNICAS_	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
5.6.1. CARACTERIZAÇÃO FERROMAGNÉTICA__	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
5.6.2. QUANTIFICAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO (ICP-OES) _____	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
5.7. IDENTIFICAÇÃO DE CONTAMINANTES METÁLICOS NOS ÓLEOS EXTRAÍDOS POR AGITAÇÃO MAGNÉTICA __	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	46

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Consumo médio de óleos lubrificantes no mundo, desde 2000. Fonte: FUCHS, 2014. _____	1
Figura 2: Principais países consumidores de óleos lubrificantes em 2013. Fonte: FUCHS, 2014. _____	2
Figura 3: Índice de viscosidade de óleos em diferentes temperaturas. Fonte: REIN, 1978. _____	14
Figura 4: Representação esquemática da logística do OLUC. Fonte: Adaptado de SINDIRREFINO, 2015. _____	18
Figura 5: Ilustração esquemática do processo de rerrefino realizado no Brasil. Fonte: SINDIRREFINO, 2015. _____	20
Figura 6: Rerrefino utilizado tradicionalmente na indústria brasileira Fonte: GUIMARÃES, 2006. _____	23
Figura 7: Áreas e aplicações atuais das tecnologias de ultrassom. Fonte: Adaptado de BARBOZA e SERRA, 1992; CHEN; et al., 2012. _____	32
Figura 8: Ilustração esquemática de um transdutor piezoelétrico. _____	33

- Figura 9: Modelo de bolha de cavitação quando em meio homogêneo. ____ 36
- Figura 10: Ilustração representativa do fenômeno de cavitação. _____ 36
- Figura 11: Ilustração do posicionamento livre quando no equilíbrio e sobre a influência de ondas acústicas. _____ 37
- Figura 12: Ilustração da formação de ondas estacionárias. _____ 39
- Figura 13: Eficiência na extração de metil-etilmercúrio a partir de amostras biológicas. Sem aplicação de ultrassom: ■; com aplicação de ultrassom: ♦. _ 41
- Figura 14: Banho de ultrassom utilizado e sistema de extração (OLUC + Solventes) em funil de decantação. _____ 43
- Figura 15: Analisador de partículas por difração a laser utilizado. _____ 44
- Figura 16: Fluxograma geral do processo de extração e floculação. ____ **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 17: Sistema de destilação com temperatura monitorada utilizada para recuperação dos solventes. _____ **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 18: Ilustração da composição de um ferrógrafo. ____ **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 19: Testes de corrosão das lâminas de alumínio em diferentes alturas: A. 35,0 cm do fundo; B. 16,0 cm do fundo; C. 2,0 cm do fundo. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 20: Mapeamento do banho de ultrassom. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 21: Determinação dos fatores mais significativos para a obtenção das melhores respostas para o solvente etanol. ____ **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 22: Condições ótimas dos fatores mais significativos para a extração com etanol. _____ **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 23: Determinação dos fatores mais significativos para a obtenção das melhores respostas para o solvente 1-butanol. _ **Erro! Indicador não definido.**

Figura 24: Condições ótimas dos fatores mais significativos para a extração com 1-butanol. _____ **Erro! Indicador não definido.**

Figura 25: Determinação dos fatores mais significativos para a obtenção das melhores respostas para o solvente 2-propanol. **Erro! Indicador não definido.**

Figura 26: Condições ótimas dos fatores mais significativos para a extração com 2-propanol. _____ **Erro! Indicador não definido.**

Figura 27: Gráficos da ANOVA na determinação de fator mais significante **Erro! Indicador não definido.**

Figura 28: Ensaios realizados para a determinação do tempo de ultrassom ótimo. _____ **Erro! Indicador não definido.**

Figura 29: Rendimento de óleo base em diferentes tempos de extração por ultrassom. Processo realizado na razão OLUC:Solvente de 1:3, temperatura de 30°C, com frequência de irradiação de 37 kHz. _ **Erro! Indicador não definido.**

Figura 30: Cinética de floculação e sedimentação da extração a partir de diferentes solventes. _____ **Erro! Indicador não definido.**

Figura 31: Rendimento para os diferentes sistemas de agitação. Temperatura de 30°C, 20 minutos e razão OLUC:Solvente de 1:3. ____ **Erro! Indicador não definido.**

Figura 32: Tempo de decantação na extração por agitação magnética (A. Mag) e agitação mecânica (A. Mec.). _____ **Erro! Indicador não definido.**

Figura 33: Distribuição do tamanho de partículas do OLUC, IR ferro: 2,860. Dispersante utilizado: vaselina. _____ **Erro! Indicador não definido.**

Figura 34: Distribuição de tamanho de partículas dos óleos (Fundo e Topo) extraídos por 1-butanol, IR ferro: 2,860. _____ **Erro! Indicador não definido.**

Figura 35: Distribuição de tamanho de partículas dos óleos (Fundo e Topo) extraídos por 2-propanol. _____ **Erro! Indicador não definido.**

Figura 36: Distribuição de tamanho de partículas dos óleos (Fundo e Topo) extraídos por etanol. _____ **Erro! Indicador não definido.**

Figura 37: Recipiente contendo a borra formada pela extração utilizando etanol e ultrassom. _____ **Erro! Indicador não definido.**

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Tipos de cadeias de óleos lubrificantes minerais.	7
Tabela 2: Principais especificações técnicas dos óleos lubrificantes comerciais novos, conforme portaria ANP 129/1999.	11
Tabela 3: Especificações dos óleos bases lubrificantes rerrefinados. Fonte: Portaria ANP 130, 1999.	19
Tabela 4: Principais tecnologias de rerrefino utilizadas no Brasil.	21
Tabela 5: Principais tecnologias de rerrefino em execução no mundo.	25
Tabela 6: Propriedades acústicas de alguns materiais.	34
Tabela 7: Vantagens e desvantagens do métodos tradicionais de extração....	42
Tabela 8: Análises e procedimentos adotados na determinação das propriedades físico-químicas dos óleos lubrificantes.	Erro! Indicador não definido.
Tabela 9: Condições operacionais da análise por ICP-OES.	Erro! Indicador não definido.
Tabela 10: Determinação das propriedades físico-químicas do OLUC*.	Erro! Indicador não definido.

- Tabela 11: Diferentes tempos de incorporação, rendimento de óleo recuperado e análises estatísticas. **Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 12: Diferentes fatores e níveis avaliados para determinação das condições ótimas sem incorporação. **Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 13: Matriz de planejamento e densidades observadas na determinação das condições ótimas experimentais..... **Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 14: Planejamento experimental e rendimentos de óleo base.**Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 15: ANOVA aplicada à avaliação da importância dos fatores.**Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 16: Fatores e níveis avaliados na otimização da extração por ultrassom com incorporação..... **Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 17: Matriz de planejamento e rendimento na determinação das condições ótimas experimentais. **Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 18: Caracterização físico-química da fase de topo dos óleos lubrificantes recuperados. **Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 19: Caracterização físico-química da fase de fundo dos óleos lubrificantes recuperados. **Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 20: Avaliação do índice de severidade ferromagnética no OLUC e óleos extraídos (topo e fundo). **Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 21: Quantificação de metais por ICP-OES no OLUC e óleos lubrificantes extraídos por ultrassom..... **Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 22: Quantificação de metais por ICP-OES no OLUC e em óleos lubrificantes extraídos por agitação magnética e mecânica.**Erro! Indicador não definido.**
-
-

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

1. AM, Agitação Mecânica
2. ANOVA, Análise de variância, do inglês analysis of variance
3. ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
4. ASTM, American Society of Testing Materials
5. CF, Centrifugação
6. CONAMA, Conselho Nacional de Meio Ambiente
7. FTIR, Infravermelho com transformada de Fourier, do Inglês: Fourier Transform Infrared Spectroscopy
8. GLP, Gás Liquefeito de Petróleo
9. ICP – OES, Espectrômetro de emissão óptico com plasma indutivamente acoplado, do Inglês: Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry

10. IS, Índice de severidade ferromagnética
11. MMA, Ministério de Meio Ambiente
12. MME, Ministério de Minas e Energia
13. NIST, National Institute of Standards and Technology
14. OLBFM, Óleo lubrificante extraído por agitação magnética com 1-butanol (fundo)
15. OLBTF, Óleo lubrificante obtido na fase de fundo após tratamento com US e 1-butanol.
16. OLBTM, Óleo lubrificante extraído por agitação magnética com 1-butanol (topo)
17. OLBTR, Óleo lubrificante obtido na fase de topo após tratamento com US e 1-butanol.
18. OLEFM, Óleo lubrificante extraído por agitação magnética com etanol (fundo)
19. OLETF, Óleo lubrificante obtido na fase de fundo após tratamento com US e etanol.
20. OLETM, Óleo lubrificante extraído por agitação magnética com etanol (topo)
21. OLETR, Óleo lubrificante obtido na fase de topo após tratamento com US e etanol.
22. OLIFM, Óleo lubrificante extraído por agitação magnética com 2-propanol (fundo)
23. OLISF, Óleo lubrificante obtido na fase de topo após tratamento com US e 2-propanol.
24. OLISR, Óleo lubrificante obtido na fase de fundo após tratamento com US e 2-propanol.
25. OLITM, Óleo lubrificante extraído por agitação magnética com 2-propanol (topo)
26. OLNEW, Óleo lubrificante mineral comercial novo, tipo SAE 20w-50.
27. OLUC, Óleo Lubrificante Usado e Contaminado
28. OLUC, Óleo lubrificante usado e contaminado
29. PAO, Polialfaolefinas
30. PIE, Ponto Inicial de Ebulição
31. PNRS, Política Nacional de Resíduos Sólidos
32. TAN, número de acidez total, do inglês total acid number
33. US, Ultrassom
34. UV, Ultravioleta

RESUMO

Neste trabalho é proposto um processo inovador baseado no uso de ondas ultrassônicas (US) para a descontaminação de óleos lubrificantes usados. O sistema consistiu na aplicação de um campo acústico através de um banho de US sendo o óleo lubrificante usado e contaminado (OLUC) misturado por diferentes técnicas com os solventes etanol, 2-propanol ou 1-butanol na razão 1:3 (m/m). Aproximadamente 20,0 L do *pool* de óleos lubrificantes contaminados advindos de veículos de médio e pequeno porte foram coletados em uma concessionária representativa da região norte do Espírito Santo. A incorporação do OLUC aos solventes foi realizada a 60°C durante 5 minutos de

agitação magnética a 250 rpm. A otimização das condições operacionais determinou: 30°C a melhor temperatura de extração; 20 minutos e 37 kHz, o tempo e frequência de irradiação das ondas ultrassônicas. Após as operações de extração e floculação, o óleo recuperado foi submetido às determinações de suas propriedades físico-químicas conforme portaria ANP 130/1999. Esta análise permitiu identificar que o óleo recuperado pela utilização de US e 1-butanol possui o melhor rendimento total ($\approx 80,0\%$ m/m) e propriedades: menor número de acidez (0,0141 mgKOH/g), menor índice de viscosidade (97), menor teor de água (0,07% m/m) e menor índice de severidade ferromagnética (1,44). Ao comparar o método desenvolvido, com demais métodos de extração por agitação mecânica ou magnética observou-se que a aplicação de ultrassom aumenta o rendimento do processo em pelo menos 25% (m/m) e diminui o tempo total de processo em pelo menos 16 horas. A extração por ondas ultrassônicas, seguidas da floculação e sedimentação ou flotação reduziu o consumo energético, recursos e tempo necessários frente às tecnologias atualmente executadas na indústria. Visando a melhoria da logística reversa do OLUC, oportunizando uma tecnologia mais simples e exequível, que irá também diminuir impactos ambientais e contribuir com a saúde da sociedade como um todo, este trabalho mostra-se promissor.

ABSTRACT

This paper proposes an innovative process based on the use of ultrasonic waves (US) for the decontamination of used lubricating oils. The proposed system consisted of applying a sound field through a US bath where the contaminated used lube oil, was (OLUC) mixed with solvents, as ethanol, 2-propanol and 1-butanol inside a cylindrical containers in the ratio 1: 3, respectively. Approximately 20.0 L of pool of lubricating oils contaminated coming from medium and small vehicles were collected in dealership representative of the northern region of the Holy Spirit. The best optimized conditions of operate were: 30 °C temperature; 20 minutes and 37 kHz of US frequenc. The incorporation of OLUC solvents was carried out at 60 °C for 5

min magnetic stirring at 250 rpm. After the extraction and flocculation operations, the recovered oil was subjected to the determination of their physicochemical properties as ANP Ordinance 130/1999. The analysis identified that the oil recovered by the use of US and 1-butanol has the best overall performance ($\approx 80.0\%$ w/w) and properties with fewer acidity (0.0141 mg KOH/g), lower viscosity index (97), lower water content (0.07% w/w) and lower ferromagnetic severity index (1.44). By comparing the developed method, other methods extraction by mechanical or magnetic stirring, it was observed that the application of ultrasound increases the process yield of at least 25% (w/w) and reduces total process time of at least 16 hours. The extraction and flocculation promoted by ultrasonic waves and solvents reduces the energy and the time required. In order to reduce environmental impacts and overall process efficiency, the method developed in this study is very promising.

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento tecnológico tem sinalizado ao que vem ser chamado de “terceira revolução industrial”, onde grande parcela da produção mundial será realizada por máquinas, enquanto as atividades humanas serão restritas às relações interpessoais que envolvam negociação, programação e planejamentos (COUTINHO, 1992).

O fluido mais importante para todos os tipos de veículos e máquinas é o óleo lubrificante, precedido apenas dos combustíveis. Ele tem a principal função de preservar as partes internas de motores e articulações mecânicas, a fim de diminuir o desgaste devido ao atrito e corrosão, que são favorecidos por altas temperaturas. Além disso, os lubrificantes também auxiliam nos processos de refrigeração, limpeza, transmissão de força mecânica, vedação, isolamento térmico e isolamento elétrico (KUPAREVA; et al., 2013).

O óleo de lubrificante constitui cerca de 2% de derivados do petróleo e é um dos poucos que não é totalmente consumido durante o seu uso. Os processos de reciclagem de óleos lubrificantes usados permitem que a partir de 25 litros de óleos sejam recuperados 19 litros. Para a produção, a partir do refino de petróleo, deste mesmo volume, seriam necessários mais de 400 litros de óleo bruto.

O consumo mundial de óleos lubrificantes acompanha as variações do desenvolvimento econômico. Somente em 2013 foram consumidas 35,3 milhões de toneladas de óleos lubrificantes (FUCHS, 2014; CANCHUMANI, 2013) (Figura 1).

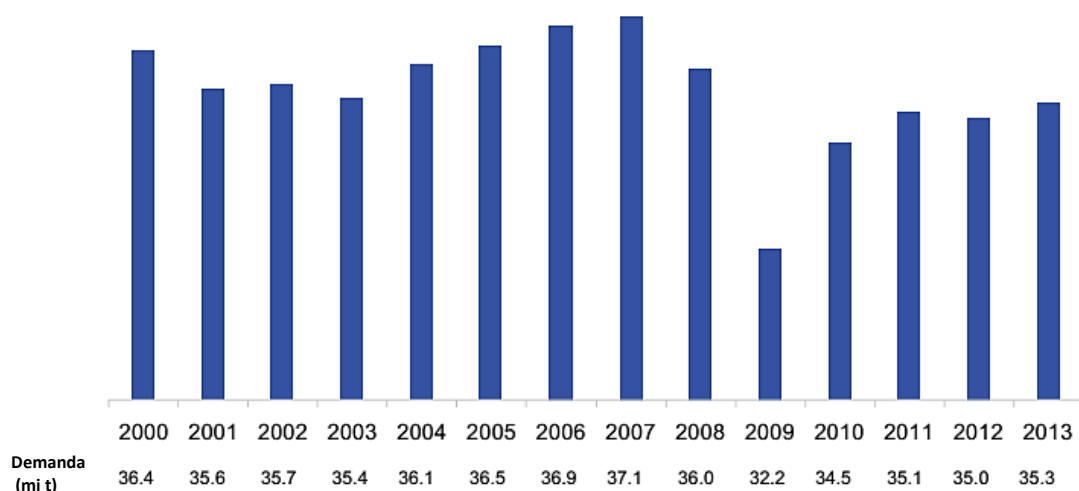


Figura 1: Consumo médio de óleos lubrificantes no mundo, desde 2000. Fonte: FUCHS, 2014.

Estima-se que o Brasil utiliza aproximadamente 1.520.000 m³ de óleo lubrificante por ano (FECOMBUSTÍVEL, 2014). Estando este consumo diretamente relacionado com a industrialização do país e, conseqüentemente, com o tamanho da frota de veículos (Figura 2).

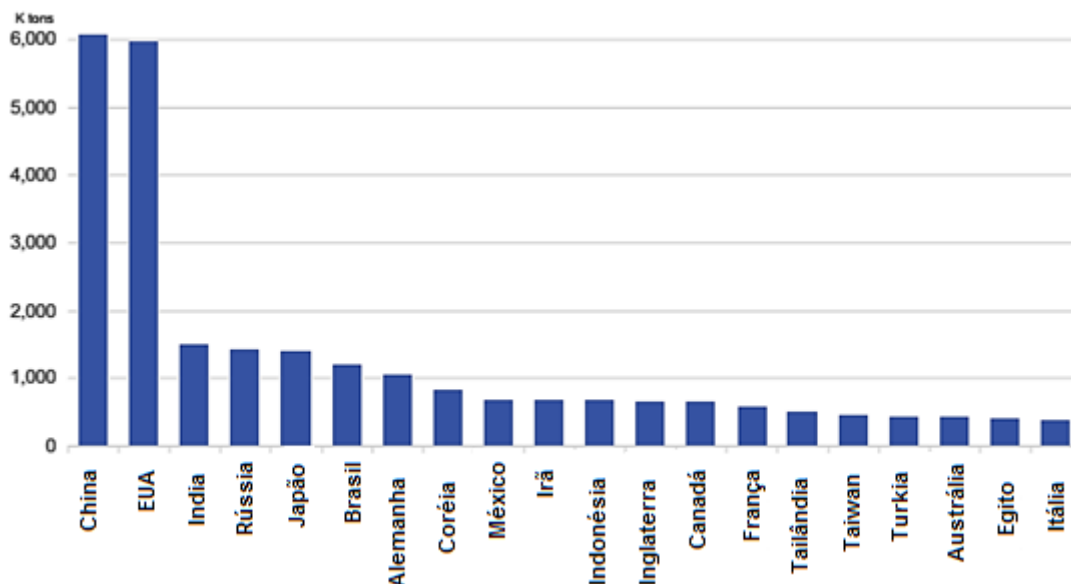


Figura 2: Principais países consumidores de óleos lubrificantes em 2013. Fonte: FUCHS, 2014.

Adicionalmente, aliado ao consumo elevado de óleo lubrificante está a geração exponencial de resíduos: os óleos lubrificantes usados (OLUC). Afinal, os óleos lubrificantes sofrem processos de degradação devido ao tempo e condições de utilização. As altas temperaturas, elevadas forças de atrito e exposição à oxidação degrada diversas propriedades físico-químicas originárias dos óleos lubrificantes (TANG; LI, 2014). Com a diminuição das características iniciais dos óleos, trocas periódicas são necessárias para o bom funcionamento de máquinas, motores e conservação das propriedades desejadas (SINDILUB, 2013).

No entanto, o descarte inadequado do OLUC, gera impactos ao meio ambiente e à sociedade. Muitos deles devem-se ao fato do OLUC conterem diversos metais pesados (que são bioacumulativos) e compostos orgânicos tóxicos, como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e dioxinas; podendo contaminar diferentes cadeias alimentares. Há também, os problemas advindos do risco destes óleos sobrenadarem os recursos hídricos, impedindo assim a oxigenação e a passagem dos raios solares, esgotando a capacidade de fotossíntese e sobrevivência da vida aquática (MOHAMMED; *et al.*, 2013).

Os óleos lubrificantes usados não podem ser depositados em aterros sanitários, devido ao alto risco de contaminação do solo e de águas superficiais e subterrâneas, além de contaminarem de forma irrecuperável os demais resíduos depositados. Outra alternativa ainda bastante utilizada é a incineração, que libera altas concentrações de HPA's (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos), dioxinas e na atmosfera. Estes compostos são constatados como tóxicos e cancerígenos (ELBASHIR, 1998).

A única destinação adequada dos óleos lubrificantes usados é recuperação das propriedades iniciais e reutilização (rerrefino). Os OLUCs possuem na sua composição moléculas de óleo lubrificante não degradadas, além de materiais oxidados, particulados, resíduos de carbono e metais (HAMAD; *et al.*, 2005). O objetivo fundamental do rerrefino é permitir a recuperação do óleo lubrificante básico e subprodutos comercializáveis. Outra grande vantagem do rerrefino é a oportunidade de reutilização de recursos fósseis (de origem limitada) e a eliminação desta fonte de contaminação (BRIDJANIAN; SATTARIN, 2006).

As tecnologias atualmente empregadas no rerrefino do óleo lubrificante permitem consideráveis rendimentos, na ordem de 90% (m/m). No entanto, estas tecnologias sofrem com processos de oxidação e formação de incrustações devido a mistura complexa que é o OLUC. Deve ser considerado também, que o OLUC é um *pool* de óleos lubrificantes de diversas fontes, trazendo consigo centenas de diferentes contaminantes, o que caracteriza um desafio tecnológico (TSAI, 2011; MOHAMMED, *et al.*, 2013).

Os processos de rerrefino utilizados no Brasil apresentam pelo menos 5 etapas: (i) homogeneização, caracterização e segregação das amostras de OLUC; (ii) desidratação e obtenção de hidrocarbonetos leves; (iii) tratamento químico ou extração; (iv) recuperação dos solventes/catalisadores e (v) clarificação do OLUC (CANCHUMANI, 2013). Estas etapas exigem sistemas de destilação à vácuo, altas temperaturas (superiores a 250 °C) e a utilização de agentes extratores ou catalisadores bastante caros. Outro grande problema deve-se ao fato de que em todas as tecnologias utilizadas no Brasil, a clarificação é realizada pelo processo de tratamento com argila-ácida (utilizando ácido sulfúrico, até 20% (m/m)), dando origem a um novo resíduo perigoso e agressivo ao ambiente (GUIMARÃES, 2006).

A geração de óleos lubrificantes usados tem crescido significativamente no Brasil, bem como os riscos ambientais associados. No entanto, o empecilho para

maior eficiência no tratamento deste resíduo tem sido tecnológico, exigindo assim, o desenvolvimento de novos processos, menos onerosos e complexos (TÁVORA; QUELHAS, 2003).

Tecnologias que empregam a energia ultrassônica têm sido desenvolvidas para a extração de moléculas biologicamente ativas, orgânicas e inorgânicas a partir de diferentes matrizes. O campo acústico promovido pelos transdutores de ultrassom são utilizados até mesmo para a catálise de reações. Estes instrumentos são facilmente aplicados à processos industriais e permitem, com relativa facilidade, acoplamento à grande escala em sistemas de fluxo contínuo, semi-contínuo ou batelada (KULKARNI; RATHOD, 2014). As tecnologias de ultrassom possuem grandes vantagens por originarem mínimos impactos ambientais, não gerando novos resíduos, nem exigindo o consumo de materiais filtrantes, adsorventes ou solventes complexos (CHEMAT; et al., 2011).

A partir das observações experimentais deste trabalho espera-se que a aplicação do ultrassom ao rerrefino do OLUC permite que solventes extratores simples, não tóxicos e poucos onerosos sejam utilizados com superior eficiência aos solventes complexos e nocivos utilizados industrialmente. Há também o potencial de que o consumo energético e de tempo do processo industrial de descontaminação do OLUC reduza de 20 - 30 horas em operações de destilações complexas para apenas 4 – 6 horas por aplicação de ultrassom. Somado a isto há o fato de que a demanda energética dos processos de descontaminação por ultrassom é insignificante frente aos processos atualmente exercidos na indústria.

Assim, este estudo tem por objetivo desenvolver uma nova rota de floculação e sedimentação de contaminantes do óleo lubrificante usado pela utilização de solventes e ondas ultrassônicas, visando a redução de tempo e custos dos processos comercialmente utilizados.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Desenvolver um método de extração e floculação em óleo lubrificante usado ou contaminado (OLUC) pela aplicação indireta de ondas ultrassônicas de baixa frequência com a finalidade de reutilização de óleos lubrificantes.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudar o efeito da homogeneização da mistura OLUC e solventes (etanol, 2-propanol e 1-butanol) aplicando sistema de agitação magnética e mecânica;
- Estudar o efeito das ondas ultrassônicas na recuperação de óleos lubrificantes usados aplicando planejamentos experimentais envolvendo as seguintes variáveis: razão solvente: OLUC, temperatura, tempo de exposição ao ultrassom, frequência das ondas ultrassônicas e tempo de floculação/sedimentação;
- Investigar o efeito de extração e floculação no rendimento de óleo lubrificante aplicando ondas ultrassônicas na mistura OLUC e solventes etanol, 2-propanol e 1-butanol comparando com sistema controle (agitação magnética e mecânica);
- Determinar as propriedades físico-químicas do OLUC seguindo as especificações da portaria ANP 130/1999;
- Caracterizar as propriedades físico-químicas das fases de separação (topo e fundo) após o processo de aplicação de ondas ultrassônicas na mistura OLUC e solventes etanol, 2-propanol e 1-butanol;
- Identificar por análises ferrográficas e de distribuição de diâmetro de partículas o efeito da extração nos contaminantes metálicos, particulados e aglomerados organometálicos.
- Determinar o conteúdo de metais: Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, S, Ti, Zn; presentes no OLUC e nas fases de separação após a aplicação de ondas ultrassônicas, nos diferentes solventes.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é apresentada uma breve descrição dos principais aspectos relacionados às características e composição do óleo lubrificante original e usado. Além disso, serão discutidas: as propriedades que influenciam na qualidade do óleo lubrificante original e usado e as tecnologias de rerrefino no Brasil e no mundo. Em um segundo momento serão descritos os fundamentos da tecnologia de ultrassom, bem como, a sua aplicação para o processo de separação de partículas por extração, floculação, sedimentação e flotação em geral.

3.1. ÓLEOS LUBRIFICANTES

Os óleos lubrificantes podem ser classificados como óleos minerais ou sintéticos. As diversidades de aplicações e características constitucionais é o que diferenciam ambos (CIGOLINI; et al., 2013).

3.1.1. Óleos Lubrificantes Minerais


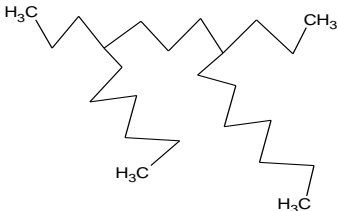
O óleo lubrificante mineral é constituído por uma fração de hidrocarbonetos obtidos pelo refino do petróleo. Os hidrocarbonetos presentes podem ser do tipo parafínicos, com cadeias abertas saturadas e ramificadas ou naftênicos, com cadeias alicíclicas ligadas (ramificadas ou não). Conforme altera-se a proporção dos tipos de hidrocarbonetos que compõe o óleo, suas propriedades são alteradas. Os óleos com maior fração parafínica, por exemplo, são os mais utilizados atualmente devido a maior estabilidade à oxidação (Tabela 1) (CLARILUB, 2014).

Por possuírem menor sensibilidade à variação de temperatura, os óleos de origem naftênica são mais indicados para condições de baixa temperatura, preservando sua viscosidade. Porém a utilização de óleos naftênicos tem diminuído devido à escassez de recursos, sendo normalmente comercializados na forma de “óleo misto” (mistura dos dois tipos) ou substituídos por óleos lubrificantes sintéticos (CANCHUMANI, 2013).

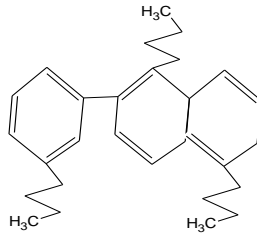
Os óleos lubrificantes minerais são ainda classificados em grupos conforme os índices de viscosidade e teor de enxofre (Tabela 1). Quanto maior este índice, melhor a qualidade do produto (MOHAMMED; et al., 2013). Os principais grupos são:

- Grupo I: apresenta índice de viscosidade de 85 - 95 e teor de enxofre (% massa) $\geq 0,3$. Os óleos deste grupo são obtidos pelo processos de extração de aromáticos e desparafinização por solvente, seguidos do processo de hidroacabamento. São os óleos menos refinados e geralmente utilizadas para a formulação de óleos automotivos.
- Grupo II: com índice de viscosidade de 96 - 119 e teor de enxofre (% massa) $\leq 0,3$. Os óleos deste grupo são obtidos pelo processo de hidrorrefino. Geralmente são utilizados para a formulação de óleos de motores, por possuírem boa estabilidade à oxidação, baixa volatilidade e alto ponto de fulgor. No entanto, no que se refere a ponto de fluidez e viscosidade a baixas temperaturas, seu desempenho é regular.
- Grupo III: com índice viscosidade de 126 - 135 e teor de enxofre (% massa) $\leq 0,3$. Os óleos deste grupo são obtidos pelo hidroprocessamento e refino. Apresentam ótima estabilidade e uniformidade molecular. Servem também como óleo base para as rotas sintéticas de fabricação de óleos lubrificantes (ZAMBONI, 2009; PIO, 2010).

Tabela 1: Tipos de cadeias de óleos lubrificantes minerais.

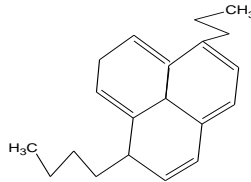
Tipo de cadeia orgânica	Ilustração	Propriedades
Parafínica de cadeia linear		Pouca variação da viscosidade com a temperatura. Boa resistência à oxidação. Alto ponto de fluidez.
Parafínica de cadeia ramificada		Pouca variação da viscosidade com a temperatura. Boa resistência à oxidação. Baixo ponto de fluidez.

Anéis naftênicos com pequenas ramificações



Pouca variação da viscosidade com a temperatura. Boa resistência à oxidação. Baixo ponto de fluidez. Torna-se um pseudo plástico em baixas temperaturas.

Anéis aromáticos com pequenas ramificações



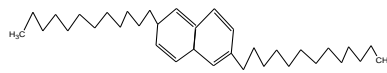
A viscosidade varia muito com a temperatura. Facilmente oxidável. O ponto de fluidez varia de acordo com a estrutura.

Anéis naftênicos com grandes ramificações



A viscosidade varia pouco com a temperatura. Boa resistência à oxidação. Baixo ponto de fluidez.

Anéis aromáticos com grandes cadeias laterais



A viscosidade varia pouco com a temperatura. Boa resistência à oxidação (dependendo do número de anéis aromáticos). Baixo ponto de fluidez.

3.1.2. Óleos lubrificantes sintéticos

Óleos lubrificantes sintéticos são obtidos por reações químicas, havendo assim, maior controle em sua fabricação, permitindo a obtenção de vários tipos de cadeias moleculares, com diferentes características físico-químicas (GOMES, 2012; GUIMARÃES, 2006).

Existem basicamente 5 tipos de óleos lubrificantes sintéticos:

- I. Hidrocarbonetos mistos-sintéticos: São hidrocarbonetos do tipo polialfaoleofinas (PAO) e hidrocraqueados. Estes óleos são fabricados a partir de óleos minerais, porém recebem processamentos que eliminam os radicais livres e impurezas, deixando-os mais estáveis a oxidação e com cadeias moleculares mais uniformes (GUIMARÃES, 2006).
- II. Poliol-ésteres: São utilizados para a fabricação de lubrificantes especiais, fluidos de freios, óleos hidráulicos e fluídos de cortes. As moléculas orgânicas constituintes são do tipo polialquileno-glicóis (GUIMARÃES, 2006).
- III. Diésteres: São óleos de ésteres, formados pela reação de ácidos carboxílicos com álcoois. São muito utilizados também para a fabricação de graxas lubrificantes. Os diésteres são aplicados em grande escala em turbinas de

aviação civil, por resistirem melhor a altas e baixas temperaturas e rotações elevadíssimas. Dentre os óleos sintéticos eles têm o maior consumo mundial (GUIMARÃES, 2006).

- IV. Óleos de silicone: Os principais constituintes deste tipo de óleo são: fenil-polisiloxanos, metil-polisiloxanos e fluorossilicones. Este tipo de lubrificante sintético destaca-se por possuírem alta inércia química, sendo indicados para sistemas que possuam riscos de contaminação por solventes sob altas temperaturas (GUIMARÃES, 2006).
- V. Poliésteres Perfluorados: Os óleos de flúor e fluoroclorocarbonos possuem alta estabilidade contra influência química. São quimicamente inertes, porém em temperaturas acima de 260 °C eles tendem a craquear e liberar vapores tóxicos (MOLYKOTE, 2014).

Os óleos lubrificantes recebem o termo “básico” por servirem de matriz para a aditivação. Neste processo, objetiva-se regularizar as propriedades físico-químicas do óleo, melhorando sua viscosidade, adicionando inibidores de oxidação, detergentes, dispersantes, antiemulsificantes e outros produtos (HAMAWAND; et al., 2013).

3.1.3. Aditivos

Os aditivos químicos são compostos poliméricos de alta massa molecular que ao serem adicionados aos óleos básicos podem reforçar, adicionar ou eliminar algumas características. A estrutura polimérica dos aditivos tem sua cadeia principal flexível (PÉCORA, 2004). Devido a isto, em baixas temperaturas as interações entre as próprias cadeias poliméricas são fortes, ganhando o formato espiralado e sendo capaz de manter a viscosidade em parâmetros aceitáveis. Em altas temperaturas este formato espiralado da cadeia polimérica se desfaz, expandindo-se, de modo a ser capaz de compensar o decréscimo da viscosidade do óleo, provocado pelo aumento da temperatura (TSAI, 2011).

Dentre as propriedades adicionadas pelos aditivos cabe destacar a diminuição do ponto de fluidez, a melhoria da viscosidade, a prevenção das oxidações do óleo, estabilidade à extremas pressões, a hidrofobicidade ou hidrofiliidade, entre outras (AL-ZAHRANI; PUTRA, 2013).

3.1.4. Especificações técnicas dos óleos lubrificantes comerciais

Todo óleo lubrificante brasileiro, antes de chegar ao mercado de consumo deve ser caracterizado conforme as previsões da portaria 129 de julho de 1999 da ANP. A regulamentação estabelecida pela ANP permite ainda que os óleos lubrificantes, sejam eles minerais, semi-sintéticos ou sintéticos; recebam pelo menos uma aditivação para serem enquadrados nos parâmetros previstos pela portaria.

A Tabela 2 apresenta alguns aspectos que permitem a caracterização e classificação do óleo comercial novo conforme a portaria ANP 129/1999; o Quadro 1 descreve as abreviações utilizadas na tabela (ANP, 1999; TÁVORA, 2003).

Tabela 2: Principais especificações técnicas dos óleos lubrificantes comerciais novos, conforme portaria ANP 129/1999.

Características	Método	PSP 09	PTL 25	PNL 30	PNM 55	PNP 95	PBS 30	PBS 33	NH 10	NH 20	NH 140
Aparência	Visual	Límpido	Límpido	Límpido	Límpido	Límpido	Límpido	Límpido	Límpido	Límpido	Límpido
Cor ASTM, máx	ASTM D 1500	1,0	1,5	1,5	2,5	3,5	8,0	6,5	1	1	2,5
Viscosidade a 40°C (mm ² s ⁻¹)	NBR 10441/ ASTM D 445	8 -11	23 – 27	27-33	50-62	94-102	-	-	9 -11	17 – 23	130 – 150
Viscosidade a 100°C (mm ² s ⁻¹)	NBR 10441/ ASTM D 445	-	-	-	-	-	-	30,6 – 34,8	-	-	-
Índice de Viscosidade	NBR 14358/ ASTM D 2270	90	100	100	95	95	95	95	-	-	-
Ponto de Fulgor (°C), mín	NBR 11341/ ASTM D92	160	200	200	220	230	280	280	144	158	210
Ponto de Fluidez (°C), máx	NBR 11349/ ASTM D 97	-9	-6	-6	-3	-3	-3	-3	-39	-33	-18
Número de Acidez Total (TAN) (mgKOH/g)	NBR 14248/ ASTM D974; D664	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Cinzas (% m/m), máx	NBR 9842/ ASTM D 482	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
Corrosividade ao cobre, máx	NBR 14359/ ASTM D 130	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

Quadro 1: Abreviações e descrição dos tipos de óleos lubrificantes aditivados comerciais novos.

Abreviação	Significado
PSP 09	Parafínico Spindle 09
PTL 25	Parafínico Turbina Leve 25
PNL 30	Parafínico Neutro Leve 30
PNM 55	Parafínico Neutro Médio 55
PNP 95	Parafínico Neutro Pesado 95
PBS 30	Parafínico Bright Stock 30
PBS 33	Parafínico Bright Stock 33
NH 10	Naftênico Hidrogenado 10
NH 20	Naftênico Hidrogenado 20
NH 140	Naftênico Hidrogenado 140

A viscosidade indica a resistência ao escoamento do óleo lubrificante. Quanto mais viscoso for um lubrificante, mais difícil de fluir ele será (CARRETEIRO; BELMIRO, 2006). Embora uma maior viscosidade indique uma maior capacidade de se manter entre duas peças móveis, fazendo a lubrificação das mesmas, isso não quer dizer que óleos mais viscosos sejam necessariamente melhores, já que a fluidez maior ou menor pode ser desejável em algumas situações, como em motores de alta rotação (PÉCORA, 2004). A viscosidade (η) é, portanto, a relação entre a tensão de cisalhamento (T) e o grau de cisalhamento (S):

$$\eta = \frac{t}{S} \quad (1)$$

A viscosidade dinâmica (absoluta), advinda da equação 1 possui geralmente a unidade de medida em milipascal segundo (mPa.s) ou centipoise (cP). No entanto na indústria do petróleo a viscosidade é comumente medida por meio da viscosidade cinemática (ν), que é a relação entre a viscosidade absoluta e a massa específica (ρ), que possui a unidade mm²/s ou centistokes (cSt) (Equação 2) (GUIMARÃES, 2006).

$$V = \frac{\eta}{\rho} \quad (2)$$

O índice de viscosidade indica a variação da viscosidade cinemática do óleo lubrificante em função da temperatura. A viscosidade cinemática dos lubrificantes diminui com o aumento da temperatura. Quanto maior o índice de viscosidade, menor é essa variação. É importante que o lubrificante mantenha sua viscosidade em uma ampla faixa de temperatura, para que sua aplicação não seja prejudicada. Um índice de viscosidade muito alto indica uma pequena variação da viscosidade com a temperatura (Figura 3). O método de Dean e Davis (1928) é mundialmente reconhecido para a determinação do índice de viscosidade. É baseado em nas equações 3 - 6:

Para $IV \leq 100$:

$$IV = \frac{L - U}{L - H} \times 100 \quad (3)$$

Para $IV > 100$:

$$N = \frac{\log H - \log U}{\log Y} \quad (4)$$

$$IV = \left[\frac{\text{antilog } N - 1}{0,00715} \right] + 100 \quad (5)$$

$$IV = \left[\frac{10^N - 1}{0,00715} \right] + 100 \quad (6)$$

Onde: IV = índice de viscosidade; Y = viscosidade cinemática (cSt ou mm^2/s) a 100°C do óleo cujo IV está sendo calculado; U = viscosidade cinemática a 40°C do óleo cujo IV está sendo calculado; L = viscosidade cinemática a 40°C de um óleo padrão cujo $IV = 0$; H = viscosidade cinemática a 40°C de um óleo padrão cujo $IV = 100$. Os valores L e H são tabelados no método ASTM D2270 (ASTM, 2004^a).

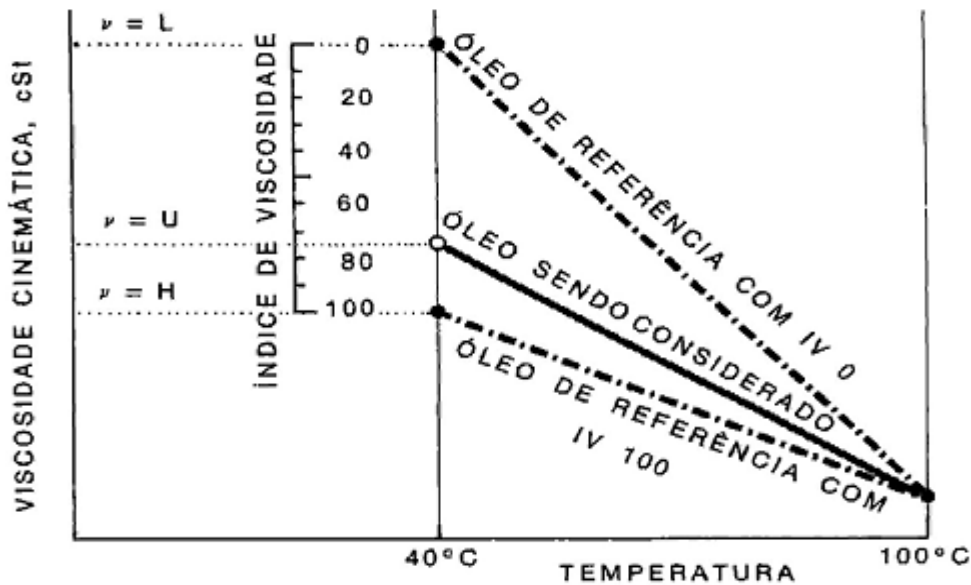


Figura 3: Índice de viscosidade de óleos em diferentes temperaturas. Fonte: REIN, 1978.

O reconhecimento da viscosidade dos fluidos permite que estes sejam classificados em duas classes:

- Os fluidos newtonianos: são aqueles que não alteram suas propriedades de viscosidade independentemente da força de cisalhamento (taxa de cisalhamento) aplicada sobre ele. Geralmente estes fluidos são solventes, óleos básicos minerais, óleos básicos sintéticos.
- Os fluidos não newtonianos: são aqueles que apresentam diminuição de viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento, tais como os fluidos de perfuração de poços de petróleo, soluções de polímeros de alta massa molar e tintas (GUIMARÃES, 2006).

O ponto de fulgor é um indicador de contaminação do óleo com compostos orgânicos voláteis. Define-se como a menor temperatura na qual os vapores voláteis presentes no óleo formam com o ar uma mistura capaz de inflamar quando na presença de uma chama piloto. O Ponto de Fulgor representa a temperatura que o óleo deve atingir para que a exposição de uma chama sobre a superfície inflame os vapores (ASTM^d, 2004).

O ponto de fluidez é a menor temperatura no qual o óleo lubrificante flui. É o principal indicador do potencial de utilização de óleos em regiões muito frias ou máquinas que trabalham sobre resfriamento rigoroso (ASTM^c, 2004).

O número de acidez total é uma medida da quantidade de moléculas ácidas presentes no óleo. Serve como parâmetro de degradação do óleo, uma elevada acidez indica a presença de muitas moléculas oxidadas e conseqüentemente com suas propriedades dirimidas (ASTM^b, 2004).

O teor de cinzas no óleo é basicamente um indicativo da presença de metais totais no óleo. O método é baseado na combustão de todas as moléculas orgânicas, convertendo-as a gases, restando apenas sólidos refratários (cinzas). A origem das cinzas podem ser de diversas fontes, dentre elas a presença de poeiras, ferrugem e metais residuais de atritos de peças internas (LUZ, 1998).

A corrosividade ao cobre Indica a capacidade que o óleo tem de oxidar lâminas polidas de cobre, em 100°C por 3 horas. A corrosão provocada no cobre altera sua coloração, que depois é comparada com base numa tabela padrão prevista pela norma ASTM D130. Este valor define as características de proteção corrosiva do óleo lubrificante (ASTM, 2012).

3.2. O ÓLEO LUBRIFICANTE USADO E CONTAMINADO (OLUC)

Após os óleos lubrificantes perderem sua validade, em quaisquer que sejam os sistemas automatizados, são denominados de óleos lubrificantes usados e contaminados. Eles possuem suas propriedades de densidade, viscosidade, ponto de fulgor, ponto de congelamento, troca ou isolamento térmico e elétrico, dentre outras propriedades, deterioradas (AUDIBERT, 2006).

Como os óleos lubrificantes são principalmente utilizados nos setores automotivos e todos os fabricantes de veículos domésticos (que compõem a maioria da frota rodoviária brasileira) aconselham a troca periódica do óleo lubrificante a cada 5000 Km ou 6 meses de uso; o volume de óleos lubrificantes usados no país é relativamente grande, cerca de 1,3 milhões de m³, somente no ano de 2013 (LWART, 2014).

Os óleos lubrificantes usados possuem uma série de contaminantes que são provenientes da sua utilização, isto quer dizer que, para cada aplicação do óleo lubrificante este será contaminado com diferentes compostos. No entanto, entre os compostos geralmente encontrados como contaminantes aos óleos lubrificantes independente da utilização, podemos destacar: (i) os produtos de degradação do óleo lubrificante, que são hidrocarbonetos oxidados ou resíduo de carbono (parafinas); (ii) os ácidos orgânicos e inorgânicos, formados por processos de

oxidação ou contaminado a partir de fontes externas; (iii) a água produzida durante a combustão no motor e a degradação dos aditivos antiemulsificantes; (iii) Hidrocarbonetos leves, são resíduos de combustíveis que nas operações de troca de óleo do motor acabam por contaminar uma fração dos lubrificantes; (iv) Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA's), produzidos pela oxidação de moléculas aromáticas; (v) Resíduos de aditivos, que são moléculas orgânicas complexas, que possuem toxicidade elevada, como as dioxinas; (vi) partículas metálicas (Zn, Cd, Cr, Pb, Fe), são provenientes das partes internas do motor, que sofre com o atrito e libera metais nos óleos (SOHN, 2014; GUIMARÃES, 2006).

3.2.1. A logística reversa do OLUC

Segundo a lei 12.305 de 2 de agosto de 2010 regulamentada pelo Decreto N° 7.404 de 23 de dezembro de 2010: “logística reversa é o instrumento de desenvolvimento econômico e social caracterizado por um conjunto de ações, procedimentos e meios destinados a viabilizar a coleta e a restituição dos resíduos sólidos ao setor empresarial, para reaproveitamento, em seu ciclo ou em outros ciclos produtivos, ou outra destinação” (LEITE, 2003). Esta lei, criada em 2010, institui a gestão adequada de óleos lubrificantes no Brasil por meio da Política Nacional de Resíduos sólidos (PNRS). Dentre os mecanismos que estabelece, destaca-se a responsabilidade compartilhada pelo ciclo de vida do produto e a logística reversa, ou seja, o comerciante e o consumidor são responsáveis pelo resíduo gerado (MMA, 2014).

Devido às diversas características de risco sanitário e ambiental dos óleos lubrificantes usados, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) regulamenta através da Resolução nº 362/2005, que a forma mais adequada de realização do seu rejeito é por meio da logística reversa de rerrefino (CONAMA, 2014). O rerrefino do óleo lubrificante usado e/ou contaminado (OLUC) recupera as características do óleo mineral do primeiro refino, permitindo-o servir como base para formulação de novos óleos lubrificantes. Outra importante vantagem do rerrefino é a não agressão ambiental, visto que o OLUC não será inadequadamente depositado (AUDIBERT, 2006). As tecnologias de incineração ou deposição em aterros sanitários são proibidas, pois permitem a liberação de compostos orgânicos e metais tóxicos à atmosfera, além de contaminarem o solo e aquíferos inutilizando-os (SOHN, 2014).

Há também as resoluções ANP n° 16, 17, 18, 19 e 20/2009 que são revogações das portarias ANP 125, 126, 127, 128 de 1999; consonantes com a resolução CONAMA 362/2005, detalhando porém os aspectos técnicos do rerrefino, do transporte e armazenamento do OLUC (SINDIRREFINO, 2015).

Apesar do crescente consumo de óleo lubrificante no Brasil, no ano de 2014 foi estimado que apenas 35,5% de todo o óleo lubrificante usado é coletado (ANP, 2014). Desta fração, antes da aplicação nos processos de rerrefino, há ainda uma perda devido aos obstáculos logísticos de pelo menos 3%. No Brasil, apenas 19 empresas são regulamentadas pela ANP (dados fevereiro de 2014) para a realização de atividades de rerrefino de OLUC (MMA, 2014). Destas, 16 empresas são localizadas nas regiões sul e sudeste, sendo as demais (3 empresas) nas regiões norte e nordeste. A região centro-oeste do país sofre com sérias dificuldades para cumprir as metas estabelecidas pela resolução 362/05 do CONAMA, de coleta e rerrefino de OLUC (SINDICOM, 2015). Devido a isto, a portaria interministerial n. 59 de 2012 estabelece metas rígidas com o objetivo de padronizar os centros de coleta e rerrefino por todo o país, distribuindo de forma equitativa a capacidade de logística reversa (MMA, 2014).

Dentre os desafios à logística reversa nas regiões norte, nordeste e centro-oeste, esta o fato de que estas regiões possuem baixa densidade demográfica. Isto quer dizer que a formação do montante de OLUC, necessário para as operações de rerrefino, demandam mais tempo e infraestrutura (Figura 4). Inclusive, devido à pouca popularização dos centros coletores, a população que se encontra nestas regiões são pouco informadas sobre as formas adequadas de destinar o óleo lubrificante após seu uso nos veículos (LEITE, 2014).

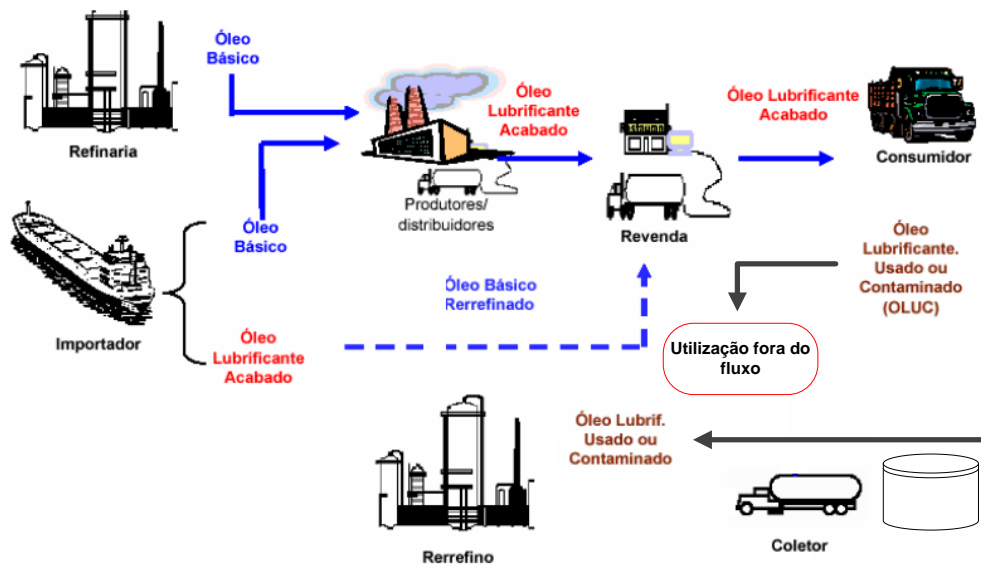


Figura 4: Representação esquemática da logística do OLUC. Fonte: Adaptado de SINDIRREFINO, 2015.

A utilização de óleos lubrificantes tem sido minimizada conforme a modernização das tecnologias. Pode ser observado, como exposto anteriormente na Figura 2, que os países desenvolvidos vêm apresentando nos últimos anos uma variação de consumo média negativa. Indicando o desenvolvimento de tecnologias limpas que exigem menos de recursos fósseis (FUCHS, 2014).

3.3. O RERREFINO DE ÓLEOS LUBRIFICANTES

O rerrefino de óleo lubrificante é considerado o único procedimento adequado para a destinação final dos OLUC. O rerrefino busca, essencialmente, a recuperação das moléculas de hidrocarbonetos que não sofreram com processos de degradação. O óleo lubrificante rerrefinado possui todas as características necessárias para ser aditivado e voltar ao mercado. Ele deve cumprir com rigorosas especificações que são baseadas nos mesmos métodos utilizados para a caracterização do óleo lubrificante comercial novo (Tabela 3) (CANCHUMANI, 2013).

Tabela 3: Especificações dos óleos bases lubrificantes rerrefinados. Fonte: Portaria ANP 130, 1999.

CARACTERÍSTICA	SPINDLE RR*	NEUTRO LEVE RR	NEUTRO MÉDIO RR	NEUTRO PESADO RR
Aparência	Límpida	Límpida	Límpida	Límpida
Cor ASTM, máx.	2,0	3,0	4,0	4,5
Viscosidade Cinemática, mm ² s ⁻¹ a 40°C	8 a 18	26 a 32	50 a 70	-
Viscosidade Cinemática, mm ² s ⁻¹ a 100° C	-	-	-	9,6 a 12,9
Índice de Viscosidade, min.	-	95	95	95
Ponto de Fulgor, °C, mín.	155	200	215	226
Ponto de Fluidez, °C, máx.	-3	-3	-3	-3
Número de Acidez Total, mg KOH/g, máx.	0,05	0,05	0,05	0,05
Cinzas, % peso, máx.	-	0,02	0,02	0,02
Corrosividade ao cobre, 3h a 100° C, máx.	1	1	1	1

*RR: óleo de rerrefino.

Diversas são as tecnologias de rerrefino de OLUC atualmente utilizadas, no entanto as tecnologias mais aplicadas nos centros rerrefinadores brasileiros são bastante obsoletas ao serem comparadas com as demais técnicas utilizadas no mundo (MOLYKOTE, 2015).

Dentre as desvantagens das técnicas convencionais de rerrefino, destacam-se: (i) a formação de incrustações, especialmente nos equipamentos de destilação, que reduz a operação e aumenta excessivamente o tempo na planta; (ii) o tratamento térmico (também conhecido como “thermo-cracking”) possui baixos rendimentos e reduz a qualidade dos óleos básicos (originando produtos com coloração, odor e estabilidade inadequados); (iii) agressividade ambiental, devido ao difícil despejo adequado dos produtos do tratamento “argila-ácido”, além da emissão de diversos poluentes gasosos, desperdício e contaminação de água (KUPAREVA; et al. 2013).

3.3.1. As tecnologias de rerrefino utilizadas no Brasil

As operações de rerrefino realizadas no Brasil são essencialmente baseadas em operações de destilação e tratamentos químicos pela adição de solventes ácidos, fortemente redutores para promover a descoloração do OLUC. A desvantagem da operação de rerrefino realizada nos parques brasileiros está na exigência de diversas etapas, que além de tornar toda a operação onerosa, faz com que a obtenção do produto desejado seja demorada (GUIMARÃES, 2006). O parque industrial brasileiro conta com três principais tecnologias diferentes:

a) **Sistema Ácido Argila com “Termo Craqueamento”**. Nessa modalidade predomina-se a obtenção de óleo básico neutro pesado. É uma evolução da tecnologia “ácido-argila” que foi extinta.

b) **Sistema de Destilação a Flash ou evaporação pelicular**. Essas tecnologias propiciam a obtenção predominante de óleo básico neutro leve e médio.

c) **Sistema por extração a solvente seletivo de propano**. Essa tecnologia propicia a obtenção de óleo básico neutro médio.

A Figura 5 ilustra o fluxograma geral das principais operações de rerrefino realizadas no Brasil.

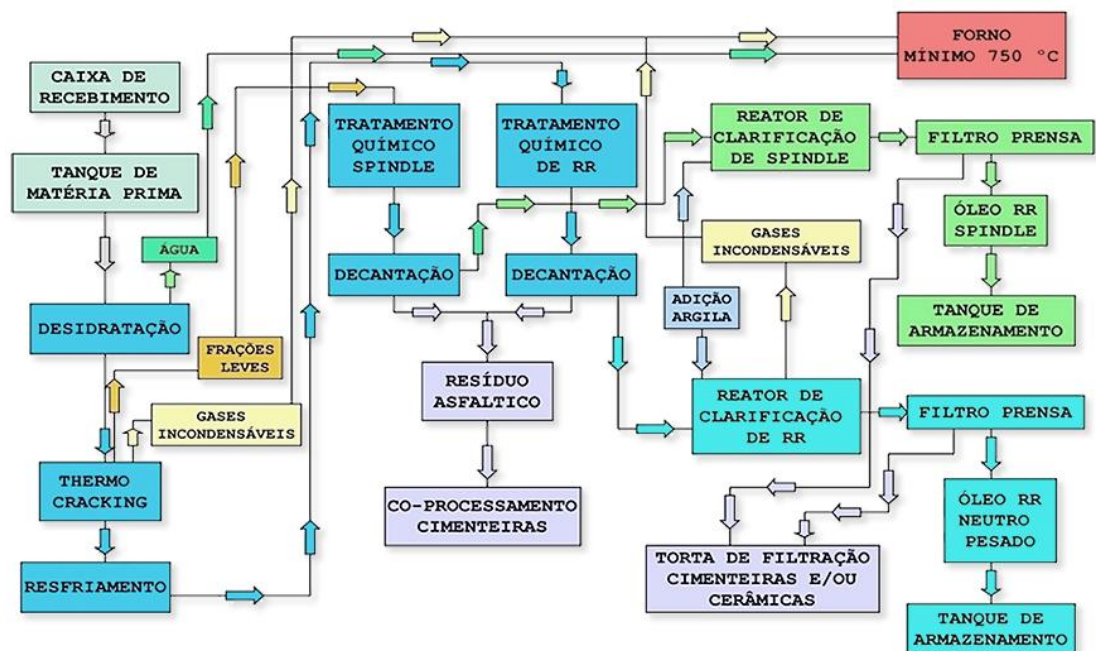


Figura 5: Ilustração esquemática do processo de rerrefino realizado no Brasil. Fonte: SINDIRREFINO, 2015.

A principal limitação das atuais tecnologias de rerrefino utilizadas no Brasil é a alta demanda energética e geração de novos resíduos. Devido a isto, os centros rerrefinadores são existentes apenas em grandes centros de consumo e a logística de recuperação do OLUC nas demais regiões do país torna-se mais onerosa. A Tabela 4 apresenta um comparativo do ponto de vista técnico, das principais tecnologias de rerrefino utilizadas no Brasil.

Tabela 4: Principais tecnologias de rerrefino utilizadas no Brasil.

Tecnologia	Demanda Energética relativa	Rendimento médio (% m/m)	Vantagens	Desvantagens	Referência
Destilação Flash	Alta	75	Menor tempo de processo	Complexidade do processo; restrição à grandes usinas	GUIMARÃES, 2006; LWART, 2014.
Extração a propano	Média	74	Mínima geração de resíduos	Processo pouco eficiente à grandes volumes	SAUNDERS, 1996; HAMAD, et al., 2005
Thermo Cracking	Média	71	Menor investimento, sistema adaptável à pequenas usinas	Grande geração de borra ácida, consumo de argila ativada e ácido sulfúrico	RALDENS, et al., 1981.
Ácido/Argila	Baixa	62,5	Baixo investimento	Geração de resíduos sólidos ácidos	GUIMARÃES, 2006; KUPAREVA, 2013.

3.3.1.1. O tratamento utilizando argila ácida

Todos os processos de rerrefino utilizados no Brasil são baseados na clarificação pela utilização de argila-ácida. Esta tecnologia é utilizada nos Estados Unidos desde a década de 60, onde grandes quantidades de argilas e ácido sulfúrico são necessárias (GUIMARÃES, 2006). O desenvolvimento deste processo adicionou o termo-craqueamento como etapa fundamental, permitindo maior eficiência (aumento de 4% ao rendimento total), redução do conteúdo de argila e ácido sulfúrico no processo (RALDENS, *et al.*, 1981).

O óleo a ser rerrefinado é inicialmente desidratado por destilação flash ou vácuo, onde também são retiradas as frações de hidrocarbonetos leves (resíduos de combustíveis). A acidificação é realizada pela adição de ácido sulfúrico concentrado ao sistema, na quantidade de 10 a 15% (m/m). A adição do ácido permite que alguns componentes estranhos, como resíduos de aditivos e sulfetos, sejam separados, formando uma fase chamada sludge, após decantação por até 48 horas (KUPAREVA, *et al.*, 2013).

A adição de argilas, como “Kaolinita” ou “Terra Fuller”, permite a retirada de impurezas, como colóides, ácidos orgânicos e demais resíduos de degradação do óleo lubrificante.

As argilas utilizadas neste processo são facilmente encontradas, sendo que no Brasil há pelo menos 3 principais fornecedores: Brasilminingsite, Brasilminas e Mineração Varginha. Elas são classificadas como alumino ou magneto silicatos (motmorilonítico 2:1) ou argilas de porcelanas. Possuem o nome comercial da Atapulgita (magnésio) ou Kaolinita (alumínio) (GARCIA, 2014).

A tecnologia que emprega a argila ácida possui um rendimento médio de 62,5% (m/m). No entanto, o produto obtido é ainda bastante escuro, com odor característico e chega a possuir 17 vezes mais HPA's (Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos) do que o óleo virgem. Esta tecnologia possui baixos custos e é operacionalmente simples. Alguns países da Europa, como Alemanha, Bélgica e Itália ainda a utilizam para plantas de baixa capacidade (KUPAREVA, 2013).

O grande gargalo das operações que envolvem a utilização das argilas ácidas é o que deve ser feito com este novo rejeito gerado. Operações de regeneração têm sido inviáveis, sendo que na maioria das vezes este produto é descartado em aterros sanitários, dando origem a diversos problemas ambientais de magnitudes imprevisíveis (BREDARIOL; et al. 2011).

3.3.1.2. Destilação Flash e Evaporação Pelicular

Estes tratamentos exigem que o óleo seja previamente desidratado, em seguida é bombeado para o forno onde é aquecido a 280°C e transferido para o vaso de flasheamento (separação por expansão brusca) a uma pressão de 15 mm de Hg. Nessa operação são separadas as frações leves (GUIMARÃES, 2006).

O evaporador rotativo recebe o óleo destilado na etapa anterior, em seguida ele é previamente aquecido a 380 °C e sob vácuo de 1,0 mm de Hg e colocado numa bandeja, denominada prato distribuidor. Este prato é centrifugado e mantido verticalmente por algumas horas até que o óleo comece a fluir pelo efeito da gravidade. Nesta etapa é separada a borra neutra do óleo. A borra é composta pela maior parte degradada do lubrificante usado, onde se encontram principalmente, polímeros, metais, resinas, aditivos e compostos de carbono (fuligem) e o óleo é condensado e transferido para o reator de sulfonação, clarificação, neutralização e posterior filtração (LWART, 2013) (Figura 6).

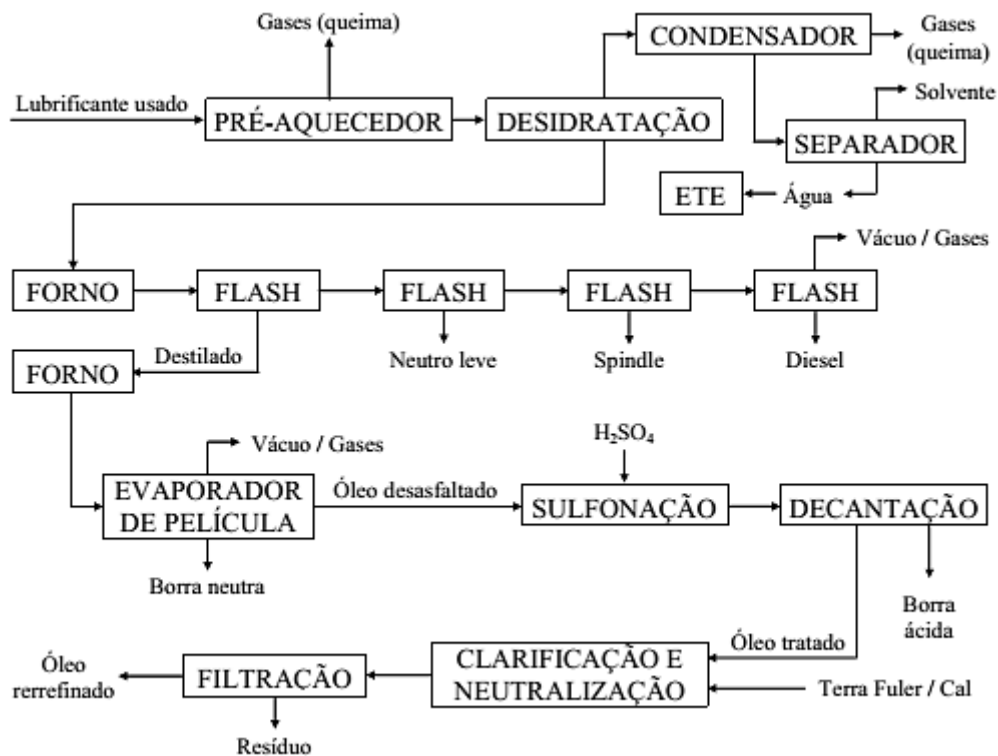


Figura 6: Rerrefino utilizado tradicionalmente na indústria brasileira Fonte: GUIMARÃES, 2006.

3.3.1.3. Extração a Propano

A extração a propano exige que o hidrocarboneto seja liquefeito para a extração do óleo base mineral a partir do lubrificante usado. O solvente é recuperado ao final do processo. O óleo lubrificante é então destilado sob pressão atmosférica para a eliminação da água. A temperatura ótima para a realização do experimento pode ser alterada conforme o objetivo de obtenção de diferentes frações do óleo lubrificante. A temperatura normalmente varia entre 80 e 110°C, com a razão de solvente:OLUC de 5:1 (v/v) (SAUNDERS, 1996). Em seguida o solvente, contendo os óleos bases, são destilados à vácuo e levados para clareamento com argila-ácida. Este processo destaca-se por ser bastante oneroso, exigindo pressões maiores que 10 atm, além da alta periculosidade do solvente (HAMAD; et al., 2005; , RINCON, 2003).

Segundo HAMAWAND (2013), a utilização de propano permite que as frações parafínicas sejam dissolvidas e separadas de ceras e material oxigenado. A extração a propano, também não solubiliza frações aromáticas condensadas, sendo considerada também uma grande vantagem do método.

3.3.2. As tecnologias de rerrefino do OLUC no mundo

As tecnologias de rerrefino do óleo lubrificante usado no Brasil permitem bons rendimentos, entretanto, elas são altamente poluentes, além de exigirem muita energia em sistemas de diversas etapas. As demais tecnologias atualmente praticadas em diferentes partes do mundo também exigem etapas complexas, no entanto são em geral menos poluentes e geram menos resíduos. A Tabela 5 compara as diferentes tecnologias em atividade no mundo, considerando aspectos de viabilidade técnica, financeira e ambiental.

Tabela 5: Principais tecnologias de rerrefino em execução no mundo.

Tecnologia	Demanda Energética	Rendimento médio (% m/m)	Vantagens	Desvantagens	Referências
Hylube	Alta	>85	Alto rendimento e aceita óleos usados de diferentes fontes.	Custos (utilização de hidrogênio pressurizado e catalisadores heterogêneos)	KUPAREVA, et al., 2013
Extração por n-metil-2-pirrolidona	Baixa	91	Solvente seletivo à hidrocarbonetos insaturados, aromáticos e compostos de enxofre.	Baixa qualidade do óleo lubrificante extraído	KUPAREVA, et al., 2013; LUKIC, <i>et al.</i> , 2005.
Processo Vaxon	Média	65 - 70	Processo adequado à óleos lubrificantes de diferentes origens.	Óleo recuperado de baixa qualidade e geração de resíduos complexos.	CHARI, 2012
Processo CEP	Alta	70 – 95	Processo adequado à óleos de motor e industriais, minerais e sintéticos. Alta qualidade do óleo recuperado.	Necessário altos investimentos. Utiliza catalisadores que após alguns ciclos de utilização tornam-se resíduos complexos.	MERCHAOU, <i>et al.</i> , 1994.
Processo KIT	Alta	82%	O óleo obtido ao final do processo possui alta qualidade.	Utilização de tecnologia complexas e onerosas.	HAVEMANN, 1978.

3.3.2.1. Processo Hylube

Processo desenvolvido na Alemanha e patenteado pela Puralub GmbH . É baseado na utilização de hidrogênio pressurizado a até 80 bar, não é necessário nenhuma etapa prévia de pré-tratamento do óleo lubrificante usado. É realizada uma hidrogenação a 350 °C, onde os contaminantes nitrogenados e sulfatados são retirados pelo efeito sinérgico de catalisadores num reator de guarda (GUIMARÃES, 2006).

O processo é indicado para óleos lubrificantes com altas concentrações de materiais particulados contaminantes, como cálcio, zinco, fósforo e ferro. Após a hidrogenação é realizada uma destilação fracionada onde são retiradas as frações de hidrocarbonetos líquidos, gasolina, diesel e óleo base. O processo chega ao rendimento superior a 85%, sendo possível obter óleos bases com 3 gradientes de qualidade (grau leve, médio e pesado) (KUPAREVA, et al., 2013).

3.3.2.2. Extração por solvente N-metil-2-pirrolidona

Este processo foi desenvolvido e continua sendo utilizado pela Mineralöl-Raffinerie, a maior refinaria da Alemanha, em 1955. O processo é baseado essencialmente no princípio de extração líquido-líquido, onde o solvente utilizado é aprótico, pouco volátil e altamente seletivo. A grande vantagem da utilização da metil-pirrolidona deve-se ao fato desta não ser tóxica e por não formar misturas azeotrópicas com hidrocarbonetos (CANCHUMANI, 2013).

O processo é consideravelmente oneroso, apesar de permitir rendimentos de até 91% de óleos básicos de alta qualidade. Outra vantagem é devido ao grande potencial da técnica em eliminar o conteúdo de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos presentes no OLUC (LUKIC, *et al.*, 2005).

A técnica é baseada em 7 etapas, onde inicialmente é realizado um pré-tratamento da amostra, eliminando-se água por destilação, em seguida é realizada uma destilação à vácuo, onde são eliminados os hidrocarbonetos leves. Um grande diferencial da técnica é a eliminação de materiais oxidados e particulados por arraste de vapor. Após esta etapa é realizada a extração com o solvente, com repetição do processo de extração com o solvente recuperado. Ao final da técnica são obtidos os extratos e o óleo lubrificante básico (KUPAREVA; et al., 2013).

3.3.2.3. Processo Vaxon

O processo Vaxon, assim como os diversos outros, é baseado num tratamento químico, seguido da destilação a vácuo e unidades de refino por solventes. O grande diferencial da técnica é a destilação à vácuo com gradientes de temperatura e pressão, a fim de evitar o craqueamento das moléculas de óleos lubrificantes presentes (CHARI, 2012).

A técnica utiliza bases fortes no tratamento químico, como o hidróxido de potássio e hidróxido de sódio, para a remoção de cloretos, metais, aditivos e componentes ácidos (produtos de oxidação). Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos são extraídos por solventes polares, como o dimetil-formamida e metil-pirrolidona (HAMAWAND; et al., 2013).

O rendimento em massa de óleos lubrificantes básicos obtidos ao final do processo chega a 70%. O processo conta com as desvantagens do intenso consumo energético, assim como, a grande geração de resíduos tóxicos, como bases e solventes orgânicos (UNIDO, 2014).

3.3.2.4. Processo CEP

Assim como o processo Vaxon, este utiliza bases fortes para a retirada de componentes que possam causar corrosão ou incrustações. Em seguida é realizada uma destilação para a separação da água contida no óleo e obtenção dos hidrocarbonetos leves que podem ser utilizados para a geração de energia da planta ou vendidos. Em seguida o destilado é levado à uma destilação à alto vácuo para a obtenção de óleo diesel combustível. O destilado resultante ainda é levado posteriormente para processos consecutivos de hidrotreamento em um reator com catalisadores de leito fixo, sob alta temperatura, 350 °C e pressão, 90 bar (MERCHAQUI; et al., 1994).

Ao final do processo, o rendimento médio chega a 95%, o teor de compostos de enxofre passa a ser menor que 300 ppm.

3.3.2.5. Processo KIT: Rerrefino por Hidrogenação

Este método, também conhecido por KIT (Kinetics Technology International) inicia por uma destilação atmosférica, onde são eliminados hidrocarbonetos leves e água. Em seguida é realizada uma segunda destilação à vácuo, sob a temperatura de 250 °C. Em seguida é realizada uma hidrogenação catalítica, onde são retirados

os produtos de enxofre, nitrogênio e oxigênio. O óleo obtido ao final do processo tem alta qualidade e rendimentos de até 82% são alcançados (HAVEMANN, 1978; PUERTO-FERRE, 1994). No entanto, este processo exigem tecnologias complexas e onerosas.

3.3.3. O rerrefino pela utilização de solventes orgânicos

Diversos tipos de solventes orgânicos são utilizados nas operações de recuperação de óleos lubrificantes usados. Em geral, são procurados solventes seletivos às moléculas de óleo lubrificantes não degradadas ou aos contaminantes. Solventes que possuem halogênios, oxigênio e nitrogênio são constituídos em geral por moléculas polares, que possuem a tendência de dissolver e retirar frações também polares/iônicas de contaminantes. Solventes líquidos de hidrocarbonetos (em geral alcanos com até 4 átomos de carbono), são direcionados à recuperação das moléculas não degradadas do óleo lubrificante base (GUIMARÃES, 2006).

A partir da necessidade de desenvolvimento de novas tecnologias, pesquisadores de todo mundo têm unido novos equipamentos e novos solventes a fim de obter o óleo lubrificante rerrefinado de melhor qualidade com maior eficiência. A seguir são descritos algumas das novas principais tecnologias em desenvolvimento.

3.3.3.1. Extração utilizando gases liquefeitos de petróleo (GLP)

A utilização de gases liquefeitos de petróleo permite a utilização de solventes menos tóxicos, a operacionalização do rerrefino é feito em pressão ambiente, menor quantidade de resíduos são gerados além de ser um processo menos oneroso. Esta operação é baseado na mistura do OLUC com o GLP, nas razões de 5:1 (HAMAD, *et al.*, 2005) ou 4:1 (ZUBAIDY; ABOUELNASR, 2010), num agitador elétrico a 500 rpm por 10 minutos. Em seguida são adicionados 1% (v/v) de desemulsificante, conforme o volume de OLUC, e a agitação é repetida. Após esta operação o solvente é recuperado por destilação e o óleo tratado é clarificado com terra Fuller por 30 minutos a 110 °C. Em seguida o óleo é filtrado para a retirada da argila e levado para caracterização (HAMAD, *et al.*, 2005).

3.3.3.2. Recuperação pela utilização de solventes polares

A utilização de solventes polares, como o 2-propanol, 2-butanol, 2-pentanol, metil-etil-cetona (MEK, da sigla em inglês: Methyl-Ethyl-Ketone) e metil-propil-cetona; são processos de pré-tratamento que vêm sendo desenvolvido como etapas antecessoras à destilação a vácuo (RINCÓN, 2005a). Estes solventes devem ser: seletivos, pouco onerosos e pouco tóxicos.

A utilização de solventes polares para extração do óleo base mineral realizada por Rincón, et al. (2005a), foi realizada inicialmente sob vácuo, a 60°C, para a retirada das frações de hidrocarbonetos leves do OLUC. Em seguida o OLUC é levado para uma centrífuga com os solventes polares na razão mássica solvente:OLUC de 15:1, onde são centrifugadas por até 30 minutos a 400 rpm (RINCON, 2005b). Segundo os autores, o rendimento em massa de óleo tratado ao final da extração foi de aproximadamente 79%, onde todos os aditivos, impurezas e particulados carbonáceos foram retirados.

Diversos pesquisadores também desenvolvem trabalhos pela utilização de bases fortes, principalmente KOH, juntamente de solventes polares. As bases fortes permitem a precipitação de produtos de oxidação e componentes metálicos, aumentando a eficiência das operações de tratamento (RINCON, 2005b).

Geralmente os autores otimizam as operações a partir de parâmetros como: o tipo de solvente, temperatura, pressão, razão solvente:óleo. Alguns autores, como Elbashir (2002) adicionaram a energia de solvência como parâmetro na otimização das operações de extração de contaminantes do OLUC. Ao analisarem propanol, 1-butanol e MEK, concluíram que a extração com n-butanol a 20°C é mais eficiente.

3.3.3.3. Extração utilizando ácidos orgânicos

A utilização de ácidos orgânicos, em especial o ácido etílico, tem ganhado destaque, assim como pela utilização de solventes orgânicos. Estes solventes extratores apresentam baixos custos, riscos ambientais minimizados e são bastante seletivos (HAMAWAND; et al., 2013).

A mistura de 0,8 mL de ácido acético com 10,0 mL de OLUC foi preparada por agitação magnética e levada para centrifugação por 1 hora. Em seguida o óleo base obtido foi misturado com argila caolinita na razão de 1,0 mL para 4,0 g de argila. Em

seguida o óleo é destilado a 250°C e separada da argila por centrifugação por 30 min (ELBASHIR, 1998).

3.3.3.4. Extração utilizando solventes orgânicos halogenados

Os principais solventes halogenados utilizados para a recuperação de OLUC são o tricloro-trifluorometano (CFC-113), tetracloreto de carbono e tricloro-fluorometano (R-11) (NIMIR, 1997). O processo utilizado foi basicamente o mesmo aplicado aos solventes polares. É realizada uma centrifugação a 300 - 400 rpm por 20 minutos, em diferentes temperaturas (de 23 a 50 °C). Em seguida, a mistura é deixada para separação por decantação por 48 horas (AL-ZAHRANI, 2013; MOHAMMED, 2013).

3.3.3.5. Rerrefino por tecnologias de membranas

A utilização de membranas para a regeneração de óleos lubrificantes usados é realizada principalmente por três tipos de fibras: Polietilsulfonas (PES), Fluoreto de Polivinila (PVDF) e poliacrilonitrila (PAN). O processo é realizado à vácuo (0,1 MPa a 40 °C). O processo pode ser operado de modo contínuo, removendo materiais metálicos e particulados. No entanto, este processo é altamente oneroso e ineficiente para óleos com materiais particulados grosseiros (DANG, 1997).

3.4. O FENÔMENO DE FLOCULAÇÃO, SEDIMENTAÇÃO E FLOTAÇÃO

Conforme foi previsto por Dyer (1989) e Burban e colaboradores (1990), a floculação é um processo dinâmico que depende das taxas de agregação e desagregação dos sedimentos, variável no tempo. O fenômeno da floculação é dependente do volume e massa dos agregados formados, de modo que a decantação seja favorável.

As colisões entre as partículas, provocando floculação, são resultado do movimento Browniano, das tensões de cisalhamento da corrente, e da sedimentação diferencial das partículas. Na desagregação, são fundamentais as tensões de cisalhamento, que ainda sem colisões podem provocar a ruptura dos flocos. A agregação de partículas por colisões produz uma redução em seu número e um incremento do diâmetro médio dos agregados, favorecendo portanto, o fenômeno de floculação.

O fenômeno que rege a colisão e floculação de contaminantes é dado pelo movimento Browniano e tensões de cisalhamento. Conforme Tentro (2005), são adotadas as seguintes hipóteses para a colisão e floculação de espécies:

- Todas as partículas são esféricas;
- Todas as colisões são binárias;
- Quando duas partículas colidem, formam por agregação instantaneamente uma terceira, onde o volume resultante é a soma dos volumes das duas partículas originais.

A consequência da floculação de contaminantes é a sedimentação, que ocorre quando as forças de suspensão são vencidas por atrações gravitacionais, consequências do aumento de massa e volume de agregados.

Existem basicamente 3 técnicas de realização da flotação para a separação de contaminantes de uma mistura: flotação iônica, flotação de precipitados e flotação de colóides. A técnica de flotação iônica é a principalmente realizada neste trabalho.

A flotação iônica é realizada pela adição de agentes surfactantes (tensoativos) à mistura contendo elementos metálicos. Estes agentes alteram a estabilidade das suspensões metálicas/iônicas devido a alteração das atividades superficiais das diversas substâncias presentes na mistura. As espécies mais facilmente removíveis por flotação são aquelas do tipo íons inativos superficialmente, chamados coligantes. Geralmente os agentes surfactantes possuem grupos funcionais iônicos com cargas opostas ao coligante, que ao formarem agregados, possuem formatos lamelares ou cilíndricos que contribuem para a flotação (TOREM & CASQUEIRA, 2003).

3.5. A TECNOLOGIA DE ULTRASSOM

Ultrassom (US) é definido como ondas mecânicas de frequências elevadas que são imperceptíveis para o ouvido humano. As frequências são maiores do que 16 kHz e exigem meios elásticos para propagarem-se. As tecnologias de ultrassom utilizam meios líquidos e sólidos, comumente para a propagação; mas não se restringe somente a estes, meios gasosos também permitem sua aplicação (LEIGHTON, 2007; WEBSTER, 1963).

A tecnologia do ultrassom classifica-se basicamente em duas principais áreas: (i) ondas de baixas potências, geralmente menores que 1W cm^{-2} com frequência de milhares de hertz (100 KHz – 2 MHz). As ondas de baixas frequências são tradicionalmente aplicadas em processos de engenharia, na investigação da qualidade de soldagens e coesão de sólidos; e medicinais, nos processos de fisioterapia e identificação subcutânea. (ii) Ondas de alta potência possuem

frequências em torno de 20 kHz e baixa amplitude de propagação, são capazes de causar mudanças físicas e químicas permanentes, originários da formação de cavitação e microfluxos nos líquidos, aquecimento e ruptura nos sólidos (ESMINGER, 2009; WU e NYBORG, 2008).

Atualmente as tecnologias de ondas ultrassônicas permitem uma infinidade de aplicações. Sendo muito utilizadas para sistemas de extração diversos, como a obtenção de compostos orgânicos terapêuticos a partir de materiais sólidos particulados de carvão ou de xisto. É também muito utilizada para a determinação de lipídios em material biológico, determinação de componentes de piche e alcatrão, avaliação da estabilidade de combustíveis (diesel principalmente) e na catálise de reações químicas de síntese de organometálicos (RONCHI, 2014; THOMPSON, 1999; CHEN, et al., 2012).

A utilização do ultrassom para processos de extração e promoção de reações, conta com alta reprodutibilidade, ampla faixa de amostras, rapidez no processamento, baixo custo e mínimo impacto ambiental direto (Figura 7).



Figura 7: Áreas e aplicações atuais das tecnologias de ultrassom. Fonte: Adaptado de BARBOZA e SERRA, 1992; CHEN; et al., 2012.

3.5.1. As propriedades das ondas ultrassônicas

3.5.1.1. Geração das ondas ultrassônicas

As ondas ultrassônicas são geradas a partir de dispositivos transdutores, que são capazes de converter energia elétrica em energia sonora. Os transdutores são geralmente compostos por materiais piezoelétricos, que possuem a capacidade de expandir-se e contrair-se conforme o campo elétrico aplicado (Figura 8). O resultado

deste fenômeno de compressão e expansão é a geração de ondas com frequências bem definidas (MASON, 1991).

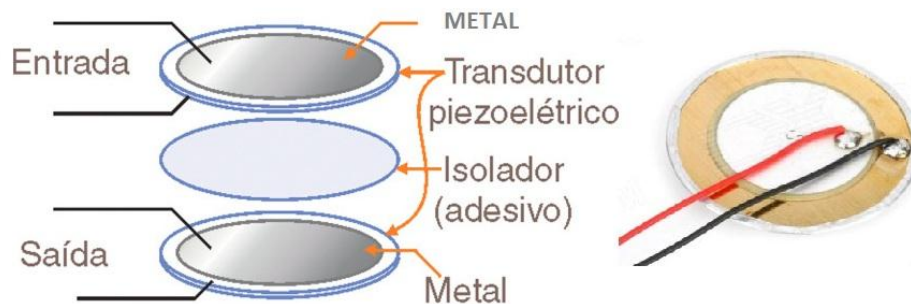


Figura 8: Ilustração esquemática de um transdutor piezoelétrico.

Fonte: Adaptado de ESMINGER e STULEN, 2009.

3.5.1.2. Pressão Acústica

As fontes de ondas ultrassônicas vibram no plano de forma senoidal com o tempo, e para frente e trás no espaço ao redor de uma posição inicial “X = 0”. O deslocamento da onda, de origem planar pode ser descrito como (Equação 7):

$$x(t) = A \cos(2 \pi f t + \theta_0) \quad (7)$$

Sendo, f a frequência, A a amplitude, Θ_0 a fase inicial e t o tempo. Basicamente a pressão acústica varia em torno da pressão atmosférica. A pressão acústica pode ser definida, então, em relação à pressão atmosférica pela Equação 8:

$$p(x, t) = P_0(x) \cos(kx - \omega t) \quad (8)$$

Sendo $P_0(x)$ a pressão de amplitude acústica, k o número de ondas e ω é a frequência angular.

3.5.1.3. Intensidade

A intensidade de ondas ultrassônicas é diretamente relacionada com a energia transportada pela onda. Em geral a intensidade é medida em $W \text{ cm}^{-2}$. Para as aplicações de ondas ultrassônicas em extrações e catálise de reações, quanto maior a intensidade das ondas, mais importantes na obtenção dos resultados elas tornam-se, no entanto, a intensidade máxima não quer dizer “condição” ótima (LAMMINEN, 2004).

3.5.1.4. Impedância Acústica

É um indicador da reflexão das ondas acústicas ao mudarem de meio de propagação. A impedância acústica específica (Z) é definida através da razão:

$$Z = \frac{P}{V} \quad (9)$$

Sendo P a pressão acústica e v a frequência de propagação da onda. Para ondas acústicas a impedância é igualmente calculada por:

$$Z = \rho \cdot c \quad (10)$$

Onde ρ é a densidade do meio e c a velocidade do som. A equação 10 descreve como a densidade do meio é capaz de exercer aumento da impedância acústica.

A Tabela 6 demonstra a impedância acústica média de alguns meios materiais utilizados na realização do trabalho (LEIGHTON, 2007).

Tabela 6: Propriedades acústicas de alguns materiais.

Material	Densidade (g/ cm ³)	Impedância acústica (10 ⁶ kg/m ² .s)
Água (25°C)	1,0	1,48
Vidro	3,6	15,4
Óleo lubrificante (20°C)	0,87	1,51
Baquelite	1,40	3,63
Aço Inoxidável	8,03	45,5
Nylon	1,12	2,90

Fonte: Adaptado de GOMES, 2012.

3.5.1.5. Velocidade de propagação do som

A velocidade do som depende do meio no qual as ondas se propagam, dentre os motivos há a impedância acústica específica de cada sistema. No ar, sob pressão atmosférica, na temperatura ambiente de 20°C o som propaga-se a 345 m.s⁻¹. A velocidade do som é maior em líquidos do que em gases, sendo que a propagação nos sólidos é a que possui as menores taxas.

Em um gás ideal a velocidade do som pode ser determinada pela equação 11:

$$c = (\gamma RT)^{\frac{1}{2}} \quad (11)$$

Sendo o γ a razão entre os calores específicos a pressão e volume constantes: c_p e c_v). R é a constante dos gases e T a temperatura absoluta.

Em líquidos desaerados (água) a velocidade do som é uma constante de aproximadamente 1461 m.s^{-1} .

Em sólidos, a velocidade de propagação dependerá, dentre outros efeitos do estado cristalino, assim como do nível de empacotamento deste. Todas estas variáveis podem ser resumidas pelo fator densidade (ρ) e o módulo de elasticidade do material (E) (Equação 12).

$$c = \left(\frac{E}{\rho}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (12)$$

3.5.2. A aplicação de ondas ultrassônicas com emprego de solventes

As utilidades das ondas ultrassônicas vão muito além dos demais métodos convencionais de extração. Isto deve-se a capacidade das ondas de penetrarem diferentes meios, antes inacessíveis, com um grande insumo energético proveniente de oscilações cavitacionais e choques de ondas (ESMINGER, 2009).

3.5.2.1. Cavitação Acústica

Ondas sonoras propagam-se no meio através da compressão e descompressão (expansão) deste. As moléculas do meio sofrem a pressão positiva na compressão e em seguida são levadas à uma expansão, pressão rarefeita, forçando a dispersão das moléculas. Durante a expansão, a rarefação, provoca o rompimento das forças de coesão moleculares e a consequente formação de microbolhas ou cavidades contendo líquido vaporizado ou gases dissolvidos nos líquidos (Figura 9). Continuando o ciclo de propagação da onda, a compressão seguinte leva ao colapso destas microbolhas, gerando altas energias em seu interior, com pressões da ordem de centenas de atmosferas e temperatura de milhares de graus celsius (BARBOZA e SERRA, 1992).

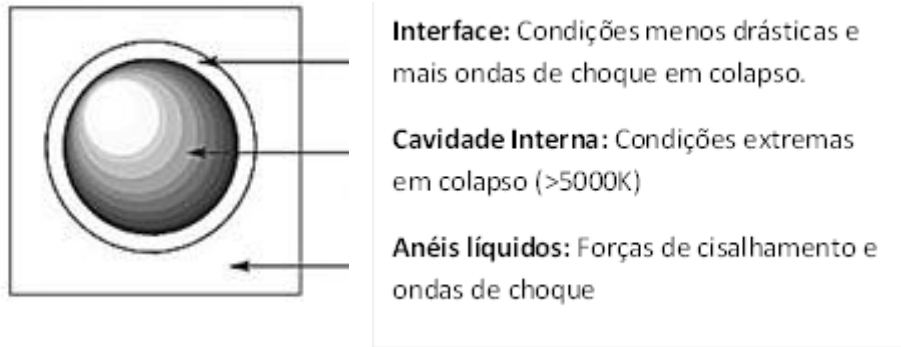


Figura 9: Modelo de bolha de cavitação quando em meio homogêneo.

Fonte: Adaptado de CHEN, 2012.

É este grande insumo energético o interesse da sonoquímica, é baseado no potencial de utilização destas grandes energias para promover reações, derivatizações e rompimentos moleculares. O colapso das microbolhas pode ser observado pela elevação da temperatura e da pressão nas imediações da bolha, no qual a onda de choque produzida em colapso irá criar enormes forças de cisalhamento. A cavitação ocorre numa ampla faixa de frequências, de 20 a 1000 kHz (Figura 10) (MASON, 1989).

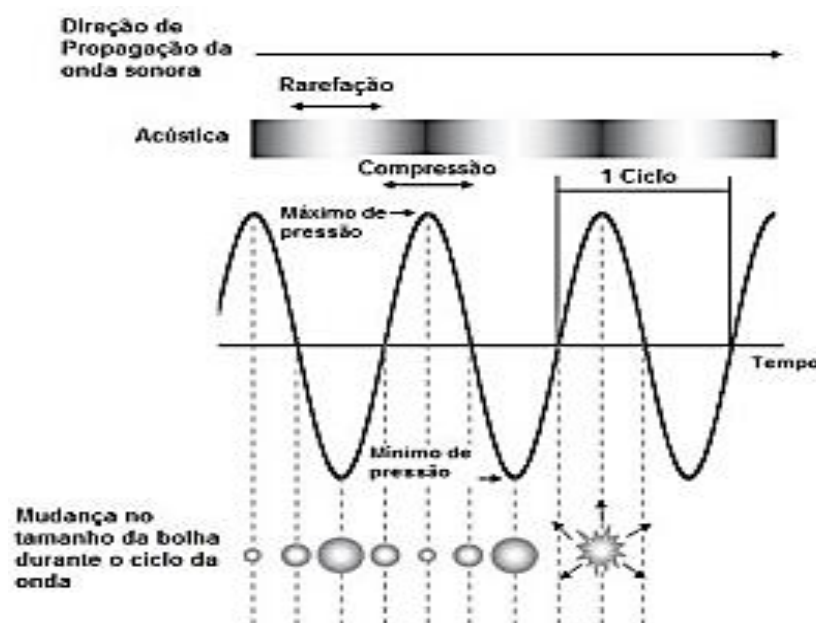


Figura 10: Ilustração representativa do fenômeno de cavitação.

Fonte: PRIEGO-CAPOTE, 2008.

A implosão das bolhas produz temperaturas e pressões extremamente altas, estimadas em aproximadamente 5000°C e 2000 atm. No entanto, este fenômeno

ocorre numa escala muito pequena em relação ao meio, fazendo com que toda esta energia seja rapidamente dissipada (CASTRO, CAPOTE; 2007)

O distanciamento entre as microbolhas de gases dissolvidos no meio líquido é chamado “cavidade”, onde é devido a esta distância que muitos fenômenos de ultrassom são justificados (Figura 11).

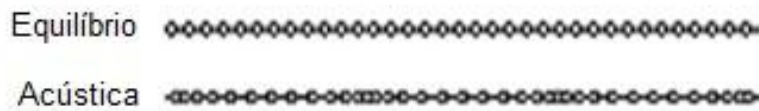


Figura 11: Ilustração do posicionamento livre quando no equilíbrio e sobre a influência de ondas acústicas.

Fonte: Adaptado de CHEN, 2012.

O crescimento da cavidade em líquidos depende da intensidade das ondas. Para ondas de ultrassom de baixa intensidade, ou seja, alta frequência, o tamanho da cavidade varia com a compressão e expansão. A área superficial desta cavidade é maior que a área superficial de cavidades provenientes de ultrassom de alta intensidade. Embora, em altas frequências, mais bolhas de cavitação são formadas, estas são muito pequenas e colapsam com pouca energia (MASON, 1988).

O crescimento da cavidade pode atingir um tamanho crítico, no qual absorverá de modo muito eficiente a energia do ultrassom. A formação deste tamanho crítico depende da frequência do ultrassom. Em baixas frequências a cavidade sofre um rápido crescimento até um ponto que não pode mais absorver energia do ultrassom eficientemente. Sem essa energia absorvida, a cavidade não pode sustentar-se e a cavidade implode, dando origem à cavitação (WU, 2008).

A cavitação é também influenciada pela presença e natureza dos gases dissolvidos no líquido. Quanto maior o teor de gases dissolvidos, mais núcleos cavitantes podem ser formados. Somado a isto, há o efeito do calor específicos dos gases, que podem transferir mais energia para o crescimento da cavidade, seguida da cavitação de alta energia. Além disto, há outro fator que deve ser considerado, onde gases com alta solubilidade no líquido reduzem o efeito da cavitação, pois possuem grandes forças intermoleculares que contribuem com sua re-dissolução (WEBSTER, 1963).

A viscosidade do líquido também interfere significativamente na formação da cavitação, líquidos mais viscosos tornam mais difícil a formação da cavitação.

Dentre as justificativas há o efeito da maior resistência à mobilidade dos núcleos e ao seu crescimento. No ciclo de rarefação as forças coesivas das moléculas do líquido não são superadas exigindo que ondas de maior amplitude (potência) sejam utilizadas (THOMPSON, 1999).

Altas frequências de ultrassom inicialmente favorecem a formação de mais colapsos, porém de baixas energias. No entanto, este limiar é bastante sensível, pois os colapsos de baixas energias não possuem tendências à ocorrerem. As altas frequências produzem ciclos de expansão e compressão em curtos períodos de tempo, não permitindo a formação e implosão das microbolhas (BARBOZA e SERRA, 1992; CHEN, 2012).

O tempo de irradiação do ultrassom é outro fator que exerce influência sobre os processos de cavitação. Quanto maior o tempo, maior a probabilidade de captação de núcleos pelo campo do ultrassom e maiores as chances de formação de microbolhas. Mas obviamente há um tempo ótimo para cada processo em relação à cada fluido, que vai depender do conteúdo de gases dissolvidos, viscosidade, presença de sólidos em suspensão e da temperatura (POVEDANO e CASTRO, 2013).

A temperatura exerce uma influência indireta nos fenômenos de cavitação. O aumento da temperatura aumenta a pressão de vapor do meio, facilitando a cavitação. Mas devido a maior mobilidade das moléculas do fluido aquecido as microbolhas podem atingir dimensões em que a implosão torna-se menos energética. O resfriamento do fluido causa o aumento da viscosidade e da tensão superficial, ocasionado um maior limiar da cavitação (KYLLONEN; et al., 2005; SUSLICK, 1989).

A cavitação, devido a sua capacidade de rompimento da coesão molecular, tem sido aplicada com muita eficiência em processos de extração de líquidos e sólidos. E processos como estes contam ainda com a vantagem de serem métodos não destrutivos e muito pouco tóxicos.

3.5.2.2. Ondas Estacionárias

São ondas formadas quando um refletor perfeitamente perpendicular à direção de propagação da onda provoca a reflexão de ondas no mesmo sentido mas de direção contrária (Figura 12).

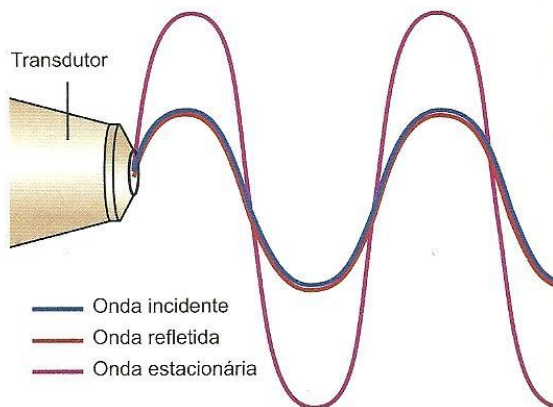


Figura 12: Ilustração da formação de ondas estacionárias.

Fonte: SÁ, 2015.

A equação para a onda estacionária é simplesmente a adição de duas ondas que se propagam em sentidos contrários:

$$p(x, t) = e^{i\omega t}(Ae^{-hx} + Be^{ihx}) \quad (13)$$

Onde: $i = (-1)^{1/2}$, $\omega=2\pi f$ é a frequência angular, $\kappa=\omega/c$ é o número de onda, A e B são as amplitudes máximas das ondas diretas e inversas, respectivamente (CHECK, 2013).

A interferência entre dois planos de ondas resulta na formação de uma zona paralela de amplitude estacionária de velocidade máxima (velocidade do plano antinodal) e velocidade zero (velocidade do plano nodal). Em um campo de ondas estacionárias ideal, há forças atuando que promovem o acúmulo de moléculas ou materiais dispersos nas localizações dos planos nodais. Estas forças são muito utilizadas em procedimentos que objetiva-se estes acúmulos, em procedimentos como o realizado por Ronchi (2014), onde busca-se desestabilizar emulsões, favorecendo a coalescência de gotas de óleo numa emulsão O/A.

3.5.3. Equipamentos de ultrassom

Os equipamentos de ultrassom são basicamente dois tipos: a sonda ultrassônica e o banho ultrassônico. Ambos são baseados na geração de ondas por meio de um transdutor. Os transdutores são capazes de converter energia elétrica ou energia mecânica em energia sonora. Os equipamentos atuais de ultrassom são

principalmente construídos por transdutores eletromecânicos, visto a versatilidade e maior eficiência (CASTRO e CAPOTE, 2007).

Os transdutores são construídos de materiais piezoelétricos: que possuem a propriedade de contrair-se e expandir-se de acordo com o campo elétrico aplicado, gerando vibrações em frequências específicas. Os materiais dos primeiros transdutores construídos eram o quartzo e o titanato de bário. Atualmente somente o segundo cristal é utilizado comercialmente, mesmo assim, após passar por um vigoroso tratamento térmico, sendo convertido à cerâmicas (DIEHL, 2011).

No banho ultrassônico os transdutores são fixados diretamente nas paredes externas do compartimento do “banho”. Nas sondas ultrassônicas há uma peça que conduz e concentra a energia vibracional do transdutor até as paredes da extremidade da peça. A intensidade na sonda é bem maior do que no banho. Logo, o tempo de sonicação, em geral, é bastante menor do que o do banho. No banho de ultrassom, o volume de líquido em seu interior permite que mais variáveis sejam influentes na obtenção dos resultados, como: temperatura, volume de fluido, materiais em suspensão, processo em fluxo, impedância de materiais (CASTRO e CAPOTE, 2006). A decisão de qual instrumento utilizar depende da particularidade de cada amostra e atividades.

3.6. APLICAÇÕES DAS TECNOLOGIAS DE ULTRASSOM EM PROCEDIMENTOS DE EXTRAÇÃO

O ultrassom teve suas primeiras aplicações em procedimentos de limpeza de recipientes diversos e no polimento de superfícies plásticas. A formação de microrregiões de alta pressão e temperatura contribui com a capacidade de extrair contaminantes de sólidos e líquidos por meio das ondas ultrassônicas (ESMINGER e STULEN, 2009).

Um método muito comum, desenvolvido para avaliar a capacidade do ultrassom em promover a extração de contaminantes a partir de uma matriz aquosa, é a extração de iodo molecular por tetracloreto de carbono sob ultrassom (25 kHz) a partir de uma solução de iodeto de potássio. Há também aplicações relacionadas à obtenção de extratos aromáticos a partir de uvas vinícolas (CHEMAT; et al., 2011; VILA; et al., 1999); obtenção de compostos específicos de madeira, como os monoterpenóides (PENA; et al.; 2005); extração de pesticidas de mel (REZIC; et al., 2005) e metil-etilmercúrio de amostras biológicas (TU e FRECH; 2000). Em geral a

sonicação é realizada em temperaturas que variam entre 15 – 60°C, por 10 – 20 minutos, sob amplitude máxima. Oportunamente, para melhor identificação da separação de fases, a mistura é centrifugada (CASTRO e CAPOTE, 2007).

Outro método de avaliar a efetividade das ondas ultrassônicas, em especial no banho, é determinando a capacidade de erosão de uma lâmina de alumínio. O surgimento de furos é proporcional às regiões de maior incidência de ondas acústicas. Esta aplicação deu origem às aplicações de ultrassom para extração de sólidos a partir de amostras sólidas, que levou às diversas tecnologias de polimento e preparação de superfícies (FENG; et al., 2011).

O ultrassom possui diversas aplicações para a coagulação, precipitação e filtração de analitos. A capacidade de coagulação e precipitação forçada das ondas ultrassônicas vai depender da intensidade das ondas, da frequência, do meio, do tipo de material gerador de ondas, do tipo de material que será precipitado e da concentração deste no meio (NING; et al., 2009). O ultrassom tem contribuído com processos de extração muito complexos, como a precipitação de cristais muito pequenos de TiO₂ da polpa de celulose (ESMINGER e STULEN, 2009).

A extração líquido-líquido utilizando ultrassom são aplicações modernas, visto que a sua utilização foi inicialmente desenvolvida para a formação de emulsões estáveis. No entanto, as ondas ultrassônicas são também capazes de favorecer a transferência de massa entre fases, ou seja, acelera o equilíbrio de partição (CASTRO e CAPOTE, 2007). A realização de extrações líquidas com ultrassom permite consideráveis aumentos de eficiência (Figura 13).

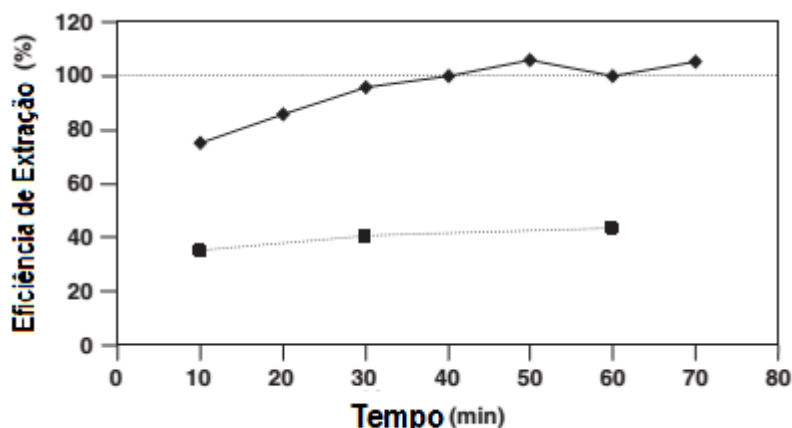


Figura 13: Eficiência na extração de metil-etilmercúrio a partir de amostras biológicas. Sem aplicação de ultrassom: ■; com aplicação de ultrassom: ◆.

Fonte: TU e FRECH, 2000.

Em relação aos demais métodos modernos de extração, a aplicação de ultrassom exige os menores investimentos financeiros. É também o mais facilmente executável, por possuir um princípio muito simples de funcionamento, permite que mais extrações sejam realizadas à diferentes amostras (Tabela 7) (CHEMAT; et al.; 2011).

Tabela 7: Vantagens e desvantagens do métodos tradicionais de extração.

Técnicas	UAE*	MAE*	SFE*	ASE*
Descrição	Amostra é imersa no solvente e levada ao ultrassom em banho ou sonda	Amostra é imersa em solvente e submetida a energia de micro-ondas	Amostra é colocada em recipiente sob altas pressões e atravessada continuamente por um fluido supercrítico	Amostra é aquecida e atravessada por um solvente extrator pressurizado
Tempo (min)	10 – 60	3 – 30	10 – 60	10 – 20
Massa amostra (g)	1 – 30	1 – 10	1 – 5	1 – 30
Uso de solvente (mL)	50 – 200	10 – 40	30 – 60	15 – 60
Investimento	Baixo	Moderado	Alto	Alto
Vantagens	Fácil uso	Rápido, moderado consumo de solventes	Rápido, pouco consumo de solventes, extrato concentrado, método seletivo	Rápido, não requer filtração posterior
Desvantagens	Alto consumo de solventes e amostra	O solvente é o principal responsável pela absorção da irradiação	Muito parâmetros para otimização, complexo uso e alto consumo energético	Degradação de analitos termolábeis

* UAE: Extração assistida por ultrassom; MAE: Extração assistida por micro-ondas; SFE: Extração por fluídos supercríticos; ASE: Extração por solvente acelerada. Fonte: Adaptado de CHEMAT; et al.; 2011.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os equipamentos, materiais e amostras utilizadas neste trabalho. São descritos também os procedimentos de extração convencional e sob ondas ultrassônicas com diferentes solventes.

Somado a isto, são descritos os parâmetros avaliados na otimização do método, assim como, os procedimentos adotados para a caracterização dos óleos lubrificantes após o tratamento.

4.1. EQUIPAMENTOS

A incorporação do solvente ao óleo lubrificante usado foi feita em banho termostaticado (modelo TBI 45/100 em inox, marca SBS, Brasil).

Após a incorporação das amostras, o sistema de extração foi levado para a extração sob ondas ultrassônicas de baixa frequência (37 e 80 KHz) em banho de ultrassom 12,75 litros (modelo Elmasonic P, marca Elma, Alemanha) (Figura 14).



Figura 14: Banho de ultrassom utilizado e sistema de extração (OLUC + Solventes) em funil de decantação.

Para as etapas de caracterização dos óleos lubrificantes obtidos, foram realizadas análises de densidade em densímetro automático (marca Anton Paar, modelo DMA 4500M, Alemanha) a 20°C, conforme a norma ASTM D5002-13 (ASTM, 2013). A concentração de água foi determinada nas amostras pelo método de Karl Fischer em equipamento Titrimo (modelo 870 KF, marca Metrohm, Suíça) conforme o método ASTM 4377 (ASTM, 2006). A viscosidade dinâmica foi determinada por um viscosímetro Brookfield (modelo DVII+, Brookfield, Estados Unidos) conforme os métodos previstos na norma ASTM D7042 (ASTM, 2014). A viscosidade cinemática foi calculada com base na Equação 2.

O número de acidez total foi determinado pelo método automático, conforme a norma ASTM D664 utilizando um titulador potenciométrico (modelo 905, marca Metrohm, Suíça) (ASTM^b, 2004). A determinação do ponto de fulgor pela técnica do vaso aberto Cleveland foi realizada conforme a norma ASTM D92 e NBR11341 em equipamento semi-automático marca Quimis, modelo Q292 (ASTM^d, 2004).

Foram também realizadas análises de corrosividade à lâmina de cobre conforme a norma ABNT NBR 14359 de 2013 e ASTM D130, em equipamento marca Pensalab modelo TLC16. Os padrões e as lâminas foram obtidas em parceria institucional com a empresa Arcelor Mittal[®] (Serra – ES). O método é basicamente realizado pela imersão de uma lâmina de cobre polida no óleo lubrificante aquecida a aproximadamente 100°C por 3 horas (ASTM, 2012).

As análises de Distribuição de Tamanho de Partículas (DTP) da emulsão foram feitas empregando-se o analisador de partícula por difração a laser (modelo Mastersizer 2000, marca Malvern Instruments, Inglaterra) com acessório dispersor Hydro 2000 (Figura 15). O tamanho das partículas é obtido pela incidência da radiação laser em uma célula contendo a amostra dispersa em vaselina. A radiação é difratada na superfície da partícula e pelo ângulo de difração será gerado um gráfico probabilístico que mostra a distribuição dos tamanhos de partículas.



Figura 15: Analisador de partículas por difração a laser utilizado.

A determinação de Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, S, Ti e Zn nas amostras de óleo lubrificante decompostas por via úmida foi feita por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) em parceria com o laboratório de análises químicas industriais e ambientais (LAQIA) da Universidade Federal de Santa Maria (Santa Maria, RS, Brasil). Foi utilizado um espectrômetro simultâneo Spectro Ciros CCD (Spectro Analytical Instruments, Alemanha) equipado com sistema de nebulização pneumático tipo cross-flow, câmara de nebulização de duplo

passo e tocha em posição axial com injetor de quartzo, com 2,5 mm de diâmetro interno.

4.2. REAGENTES

Todos os solventes utilizados nas operações de descontaminação do óleo lubrificante foram de grau analítico da marca Synth e Vetec. O etanol anidro utilizado, assim como 2-propanol e 1-butanol obtinham grau de pureza de 99,8%. A água utilizada nas operações de descontaminação foi destilada em destilador Quimis de aço inoxidável modelo Q341, produzindo água com grau de pureza menor que 3,0 μ S.

Para a determinação do teor de água foram utilizados solventes, como tolueno p.a. (Vetec, Alemanha), metanol p.a. (Vetec, Alemanha). Também foi utilizado o reagente de Karl Fischer (Sigma-Aldrich, Alemanha) como titulante na análise de teor de água na amostra. Para a determinação do número de acidez total foi utilizada uma solução alcoólica de KOH como titulante, preparada através da dissolução de KOH (Vetec, Alemanha) em álcool isopropílico (Vetec, Alemanha) e a padronização desta foi feita através da dissolução de biftalato de potássio (Merck, Alemanha) em água destilada.

Para as análises ferrográficas o óleo lubrificante foi diluído em tolueno p.a. (Vetec, Alemanha). Foram utilizados padrões de calibração para determinação de metais nas amostras, preparadas a partir de uma solução estoque multielementar (SCP33MS, PlasmaCau ICP-AES & ICP-MS Standard, SCP Science, Canadá).

4.3. AMOSTRAS

A amostra de OLUC foi obtida a partir de um estudo de amostragem que identificou a concessionária de veículos automotivos de médio e pequeno porte mais representativo da região norte do estado do Espírito Santo. Foram coletados 20,0 litros de OLUC em galões de polietileno, de modo que não houvesse risco de contaminação à amostra. O OLUC coletado foi uma mistura (pool) de óleos lubrificantes de diversas origens veiculares de médio e pequeno porte, com diferentes quilometragens.

Após a coleta das amostras, ela foi homogeneizada e armazenada em galões menores de 2,5 litros para a utilização nos processos de descontaminação. Antes da

realização de cada operação, o galão com as amostras foi homogeneizado por agitação constante durante 3 minutos sob temperatura ambiente.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDUL-MUTALIB, M.I.; ELBASHIR, N.O.; SAHRIF, M.; ADNAN, R. Practical use of the solubility parameters in determining effective solvent extraction parameters for recycling used lubricating oil. Proceedings of RSCE98, Manila, Philippines, pp. 110/117,1998.

ACTION. Análises de regressão e testes estatísticos. Disponível em: < <http://www.portalaction.com.br>. > Acessado em Novembro de 2014.

AL-ZAHRANI, S. M.; PUTRA, M. D. Used Lubricating oil regeneration by various solvents extraction techniques. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. N. 19, p. 536-539, 2013.

ANP. Portarias 129 e 130/1999. Especificações óleos lubrificantes comerciais e rerrefinados. Disponível em: < www.anp.gov.br. > Acessado em Abril de 2015.

ASSUNÇÃO FILHO, J. L.; MOURA, L. G. M.; RAMOS, A. C. S. Liquid-liquid extraction and adsorption on solid surfaces applied to used lubricant oils recovery. Brazilian Journal of Chemical Engineering. v. 27, n. 04, p. 687–697, 2010.a

ASSUNÇÃO FILHO, J. L.; MOURA, L. G. M.; RAMOS, A. C. S. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) adsorption on solid surfaces applied to waste lubricant oils recovery processes. The canadian journal of chemical engineering. vol. 88, 2010.b

ASTM D130-12, Standard Test Method for Corrosiveness to Copper from Petroleum Products by Copper Strip Test, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012, www.astm.org.

ASTM D341-09(2015), Standard Practice for Viscosity-Temperature Charts for Liquid Petroleum Products, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015.

ASTM D5002-13, Standard Test Method for Density and Relative Density of Crude Oils by Digital Density Analyzer, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.

ASTM D7042-14, Standard Test Method for Dynamic Viscosity and Density of Liquids by Stabinger Viscometer (and the Calculation of Kinematic Viscosity), ASTM International, West Conshohocken, PA, 2014.

ASTM, Standard American Society for Testing and Materials. Standard Test Method for water in crude oil by potentiometric Karl Fischer titration, ASTM D 4377-06, 2006.

ASTMa International. Standard Practice for Calculating Viscosity Index from Kinematic Viscosity at 40 °C and 100 °C; ASTM Standard D2270; ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 2004.

ASTMb International. Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration; ASTM Standard D664; ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 2004.

ASTMc International. Standard Test Method for Pour Points; ASTM Standard D97; ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 2004.

ASTMd (American Society for Testing and Materials) International. Standard Test Method for Flash and Fire Points by Cleveland Open Cup Tester; ASTM Standard D92; ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 2004.

AUDIBERT, F. Waste Engine Oils: Rerefining and energy recovery. 1 ed. Oxford: Elsevier, 2006.

BARBOZA, J. C. S.; SERRA, A. A. Ultrassom (I): influência do ultra-som na química. Química nova, n. 15, v. 4, 1992.

BARONI, T. D.; GOMES, G. F. Ferrografia. Disponível em: < www.huno.com.br/tribolab > Acessado em abril de 2015.

BREDARIOL, C. S.; VITA, C. A.; MATOS, E. A.; JÚNIOR, O. M. Terra fuller: resíduo descartável ou reciclável após seu uso na indústria do sebo? III encontro científico e simpósio de educação unisaesiano. Educação e Pesquisa: a produção do conhecimento e a formação de pesquisadores. 17 – 21 de outubro de 2011.

BRIDJANIAN,H.;SATTARIN, M. MODERN RECOVERY METHODS IN USED OIL RE-REFINING.Petroleum & Coal. n. 48, vol.1, p. 40-43, 2006.

BURBAN, P.Y. XU, MCNEIL, J., LICK, W. Settling speeds of flocs in fresh water and seawater. *Journal of Geophysical Research*, v. 95, p. 18213-18220. 1990.

CALADO, V. MONTGOMERY, D. Planejamento de Experimentos usando o Statistica. ed. E-papers. Rio de Janeiro, RJ, 2003.

CANCHUMANI, G. A. L. Óleos lubrificantes usados: um estudo de caso de avaliação de ciclo de vida do sistema de rerrefino no brasil. 2013. 156f. Dissertação (Doutorado em Planejamento Energético) - Programa de Pós-graduação em Planejamento Energético, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

CARRETEIRO, R., BELMIRO, P. Lubrificantes & Lubrificação Industrial. Interciência. Rio de Janeiro, Interciência, 2006

CARVALHO, M. Efeitos do Lubrificante e Aditivo na Economia de Combustível Diesel. Dissertação, EQ/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, 2010.

CASTRO, L e CAPOTE, M. D. P. Ultrasound in analytical chemistry. *Anal. Bioanal. Chem.* 387, 249, 2007.

CASTRO, M. D. L. De; PRIEGO-CAPOTE, F. Lesser Known Ultrasound- assisted Heterogeneous Sample-Preparation Procedures. *Trends in Analytical Chemistry*. Vol. 20, No. 10, 2006.

CASTRO, M. D. L. De; PRIEGO-CAPOTE, F. Lesser Known Ultrasoundassisted Heterogeneous Sample-Preparation Procedures. *Trends in Anal. Chem.*, Elsevier, Vol. XX, No. X, 2006.

CASTRO, M. D. L.; CAPOTE, F. P. *Analytical Applications Of Ultrasound*. First edition, Elsevier, 2007.

CERQUEIRA, C., P. Estudo do Reaproveitamento Energético de Óleo Lubrificante Usado. Dissertação de mestrado em engenharia. Universidade Salvador, Salvador, Brasil, 2004.

CHARI, K. R. *Compendium of recycling and destructions Technologies for waste oils*. Disponível em: <

http://apps.unep.org/publications/pmtdocuments/IETC_Waste_Oils_Compendium.pdf
>. Acessado em Julho de 2015.

CHECK, G. R.; MOWLA, D. Theoretical and Experimental Investigation of Desalting and Dehydration of Crude Oil by Assistance of Ultrasonic Irradiation. *Ultrasonics Sonochemistry*. v.20, p.378-385, 2013.

CHEMAT, et al. Applications of ultrasound in food technology: Processing, preservation and extraction. *Ultrasonics Sonochemistry*. v. 18,p. 813–835, 2011.

CHEN, D.; SHARMA, S.; MUDHOO, A. Handbook on Applications of ultrasound Sonochemistry for Sustainability. CRC, Boca Ranton, Flórida, 2012.

CIGOLINI, et al. Coleta e rerrefino do óleo lubrificante usado: capacitação de agentes públicos. IV Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental, 25 a 28 de novembro de 2013.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução 362/2005. Regulamentação da Coleta, Transporte, Armazenamento e Destinação Adequada dos óleos lubrificantes usados e contaminados, 2005. em: Disponível em: < <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res36205.xml> > Acessado em Novembro de 2014.

COUTINHO, L. A terceira revolução industrial e tecnológica: as grandes tendências de mudança. *Economia e sociedade*, v. 1, n. 8, p. 69-87, 1992.

DANG, C.S. Rerrefining of used oils—A review of commercial processes. *Tribotest* .v. 3, p. 445–457, 1997.

DIEHL, L. O. Emprego de Ultrassom com Sistema em Fluxo para a Desemulsificação de Petróleos. Dissertação de mestrado – Universidade de Santa Maria, Santa Maria, 2011.

DONG, L.; SHU, G.; LIANG, X. Effect of lubricating oil on the particle size distribution and total number concentration in a diesel engine. *Fuel Processing Technology*, v. 109, p. 78–83, maio 2013.

DYER, K. R., Sediment Processes in estuaries: Future research requirements. Journal of Geophysical Research. v. 94, n.10, p. 14327-14339, 1989.

ELBASHIR, N. O. The effect of design parameters on the solvent extraction performance for recycling of used oil. Dissertação de Mestrado, Universidade de Tecnologia da Malásia. 1998.

ELBASHIR, N. O.; AL-ZAHRANI, S. M.; MUTALIB, A. M. I.; ABASAEED, A. E. A method of predicting effective solvent extraction parameters for recycling of used lubricating oils. Chemical Engineering and processing, n. 41, p. 765-769, 2002.

ESMINGER, D.; STULEN, F. Ultrasonics, data, equations and their practical uses. B. CRC press. Boca Raton, Flórida. 2009.

ESSEL. Disponível em: <www.essel.com.br/cursos/material/01/Manutencao/33manu2.pdf>. Acessado em 20 de Abril de 2015.

FECOMBUSTÍVEL. Relatório anual de revenda de combustíveis, 2014. Disponível em: <Fecombustiveis.org.br> Acessado em Junho de 2014.

FENG, H.; CÁNOVAS, G. V. B.; WEISS, J. Ultrasound Technologies for Food and Bioprocessing. Springer New York Dordrecht Heidelberg London, 2011.

FREITAS, R.V.; DAMASCENO, C.P.; CERQUEIRA, C.P. & PONTES, L.A.M. Remoção de Metais em Óleos Lubrificantes Usados Utilizando Argila Ativada. In: Anais do 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás. Rio de Janeiro, 2003.

FUCHS, oils – Dados de consumo mundial atualizado. Disponível em: <<http://www.fuchs-oil.com>> Acessado em Junho de 2014..

GARCIA, I.G. et al. Utilização de Terra Fuller, proveniente de regeneração de óleo isolante de transformadores, como agregado miúdo em concreto. Disponível em: <concretos.www.lactec.org.br/OInstituto/downloads/Bibliotec/2004/010_2004_Utilizacao_de_Terra_Fuller.pdf> Acessado em junho de 2014.

GOMES, A. S. Desenvolvimento e validação de um sistema ultrassônico para determinar a densidade e o coeficiente de atenuação de óleos lubrificantes

multiviscosos. Trabalho de conclusão do curso técnico em eletromecânica. CEFET, RJ, 2012.

GUIMARÃES, J. Rerrefino de óleos lubrificantes de motores de combustão interna pelo processo de ultrafiltração e adsorção. 2006. 105f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Programa de Pós graduação em Engenharia Ambiental da Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

HAMAD, A.; ZUBAIDY, E.; FAYED, M. Used lubricating oil recycling using hydrocarbon solvents. *Journal of environmental Management*. N. 74, p. 153-159, 2005.

HAMAWAND, I.; YUSAF, T.; RAFAT, S. Recycling of Waste Engine Oils Using a New Washing Agent. *Energies*, n. 6,p. 1023-1049, 2013.

HARRIS, D.C. *Análise Química Quantitativa*. 5ª ed., Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2001.

HAVEMANN, R. The KTI used oil re-refining process. In *Proceedings of the 3rd International Conference of Used Oil Recovery & Reuse*, Houston, TX, USA, 16–18 October 1978.

KULKARNI, V. M.; RATHOD, V. K. Mapping of an ultrasonic bath for ultrasound assisted extraction of mangiferin from *Mangifera indica* leaves. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 21, n. 2, p. 606–611, 2014.

KUPAREVA, A.; MAKI-ARVELA, P.; YU MURZIN, D. Technology for rerefining used lube oils applied in Europe: a review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. N. 88, p. 1780-1793, 2013.

KYLLÖNEN, H. M.; PIRKONEN, P.; NYSTRÖM, M. Membrane Filtration Enhanced by Ultrasound: a review. *Desalination*. v. 181,p.319-335, 2005.

LAMMINEN, M. O.; WALKER, H. W.; WEAVERS, L. K. J. *Membr. Sci.*, 237, (2004)

LEIGHTON, T. G. What is Ultrasound? *Prog. Biophys. Mol. Bio.* 3-83, 2007.

LEITE, P. R.; Desafios da Logística Reversa de pós-consumo no Brasil. Revista Tecnológica, pp. 64 a 67.; Maio de 2014.

LEITE, P.R. Logística Reversa: Meio Ambiente e Competitividade. São Paulo: Editora Pearson Education do Brasil, 2003.

LUKIC, J.; ORLOVIC, A.; SPITELLER, M. Rerrefining of waste mineral insulation oil by extraction with N-methyl -2-pyrrolidone. Separation and purification Technologies. N 51, p. 150 – 156, 2005.

LUNDSTEDT, T.; SEIFERT, E.; ABRAMO, L.; THELIN, B.; NYSTROM, A.; PETTERSEN, A.; BERGMAN, A. Experimental design and optimization. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems. v. 42, p. 3–40, 1998.

LUZ, L. P.; Estudo do ultra-som como técnica de extração de carvões e caracterização dos hidrocarbonetos poliaromáticos. Dissertação apresentada no curso de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul para obtenção do título de Mestre em Química. 1998

LWART – Como é realizado rerrefino na fábrica da Iwart. Tecnologias. Disponível em: < <http://www.lwarcel.com.br/site/content/lubrificantes> > Acessado em Novembro de 2014.

MASON, T. J. Pratical Sonochemistry: User's Guide to Applical Chemistry and Chemical Engineering. Ellis Horwood, Chichester. England. 1991.

MASON, T. J.; LORIMER, J. P. An Introduction to Sonochemistry. Endeavour, New series, Volume 13, No. 3. 1989.

MASON, T. J.; LORIMER, J. P. Applied sonochemistry: uses of power ultrasound in chemistry and processing. Weinheim: Wiley-VCH, 2002

MERCHAOU, M. H. KHALEF, N., JAAFAR, A. Process and plant for regeneration of lubricantings oils. Patent WO9421761 (A1), 1994.

MMA – Ministério de Meio Ambiente. Portaria Interministerial n. 59/2012. Disponível em: < <http://www.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/residuos-perigosos/logistica-reversa>. > Acessado em outubro de 2014.

MOHAMMED, R. R.; IBRAHIM, A. R.; TAHA, A. H.; MCKAY, G. Waste lubricating oil treatment by extraction and adsorption. *Chemical Engineering Journal*. N. 220, p. 343–351, 2013.

MOLYKOTE. L. Disponível em: < www.lubrificantes.net. > | Acessado em Março de 2015.

MORETTIN, P. A.; BUSSAB, W. O. *Estatística Básica*. 6a ed. São Paulo: Saraiva. 2010.

NETO, B.; SCARMINIO, I.; BRUNS, R. *Como Fazer Experimentos*, 2ª Edição, Unicamp, 2002.

NIMIR, O. M.; MUTALIB, M. I. A.; ADNAN, R. *Proceedings of Research*. Johor, Malásia, p. 420, 1997.

NING, X.; WENXIANG, W.; PINGFANG, H.; XIAOPING, L. Effects of ultrasound on oily sludge deoiling. *Journal of Hazardous Materials*. n. 171, p. 914 – 917, 2009.

PÉCORA, M. M. C. Degradação fotoquímica e eletroquímica da fração aromática do resíduo de óleo lubrificante. Relatório (Graduação em Química – Habilitação Bacharelado) – Universidade Estadual de Londrina, 2004.

PEÑA, R. M.; BARCIELA, J.; HERRERO, C.; MARTÍN, S. G. Comparison of ultrasound-assisted extraction and direct immersion solid-phase microextraction methods for the analysis of monoterpenoids in wine. *Talanta*, v. 67p. 129, 2005.

PIO, L. Gerenciamento De Óleos Lubrificantes Usados Ou Contaminados. Monografia, curso de Pós-Graduação “Lato senso” em Gestão Ambiental. Universidade Candido Mendes. 2010.

POVEDANO, M. M. D.; CASTRO, M.D. Ultrasound-assisted extraction and in situ derivatization. *Journal of Chromatography*. p. 226– 234, 2013.

PRADO, A. G. S.; FARIAS, E. A.; PADILHA, P. M.; Aplicação e modificação química da sílica gel obtida de areia. *Quím. Nova*. vol.28 no.3 S, 2005.

PUERTO-FERRE, E.; KAJDAS, C. Clean technology for recycling waste lubricating oils. In Proceedings of 9th International Colloquium, Ecological and Economic Aspects of Tribology, Esslingen, Germany, 14–16 January 1994.

RALDENS, E.; ASSIS, V. P.; ORNELAS, R.B.. Motivo para reflexão;Atualidades. Conselho Nacional de Petróleo; Ano XIII, Número 78, p. 16-27, 1981.

RAMALHO, J. B. V. da S.; OLIVEIRA, R. C. G. de; SILVA, A. L. F. da. Emulsões do Tipo Água-em-Óleo no Processamento Primário de Petróleo. Bol. Téc. Petrobrás, Rio de Janeiro, 43 (2): 100-103, abr./jun. 2000.

REIN, S.W., Viscosidade; Lubrificação Texaco; V.64, n.1,p. 1-18, 1978.

REZIC, I; HORVAT, A.J.M.; BABIC, A.; MACAN, M. K. Ultrasound. Sonochem. v. 12, p. 477, 2005.

RINCON, J.; CANIZARES, P.; GARCIA, M.T.; GRACIA, I. Regeneration of used lubricant oil by propane extraction. Ind. Eng. Chem. Res. V. 42, p. 4867–4873, 2003.

RINCÓN, J.; CAÑIZARES, P; GARCÍA, M. T. Regeneration of used oil by polar solvent extraction. Industrial Eng. Chemical Research. N. 44, p. 4373-4379, 2005 (a).

RINCÓN, J.; CAÑIZARES, P; GARCÍA, M. T. Waste oil recycling using mixtures of polar solvents. Industrial Eng. Chemical Research. N. 44, p. 7854-7859, 2005(b).

RONCHI, R. P. Avaliação da eficiência do ultrassom no processo de separação de fases em água produzida e em emulsões sintéticas do tipo o/a. Dissertação (Mestrado em Energia) - Universidade Federal do Espírito Santo, Espírito Santo, 2014

SÁ, V. Aplicações das tecnologias de ultrassom. Disponível em: < <http://pt.slideshare.net/savagner/ultra-som>.> Acessado em Abril de 2015.

SAITO. Disponível em: < www.saitotechnology.com > Acessado em setembro de 2014.

SAUNDERS, J. Used oil refining revolution. Journal of Lubricants world. 1996.

SINDICOM, Sindicato nacional das empresas distribuidoras de combustíveis e lubrificantes – situação brasileira em rerrefino. Disponível em: < <http://www.sindicom.com.br/> > Acessado em: Fevereiro de 2015.

SINDILUB. Sindicato Interestadual do Comércio de Lubrificantes. Relatório Técnico, 2010. Disponível em: < <http://www.sindilub.org.br/> > Acessado em Janeiro de 2015.

SINDIRREFINO. Sindicato Nacional da Indústria do Rerrefino de Óleos Minerais. O Rerrefino de Óleos. Disponível em: < <http://sindirrefino.org.br> > Acessado em Novembro de 2015.

SOHN, H. Guia de Gerenciamento de Óleos Lubrificantes Usados ou Contaminados. Disponível em: < www.apromac.org.br .> Acessado em outubro de 2014.

SUSLICK, K. S. The Chemical effects of ultrasound. . Scientific American, 1989.

TANG, Z.; LI, S. A review of recent developments of friction modifiers for liquid lubricants (2007-present). Current Opinion in Solid State and Materials Science, v. 18, n. 3, p. 119–139, 2014.

TÁVORA, S.P.; QUELHAS, O. L. G. Óleos lubrificantes usados - evolução das responsabilidades para coleta/destinação e alternativas para aplicações: uma contribuição para a tecnologia de produção mais limpa. Revista Produção Online, ABEPRO/USP. v. 3, n. 2, 2003.

THOMPSON, L. H.; DORAISWAMY, L. K. Sonochemistry: Science and Engineering, Ind. Eng. Chem. Res. v.38 ,p.1215-1249, 1999.

TOREM, M. L.; CASQUEIRA, R. G. Flotação aplicada á remoção de metais pesados. Editora Cetem/MCT. Rio de Janeiro, 2003.

TRENTO, A. E. Dinâmica da floculação no transporte de sedimentos finos. Pós-graduação em engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro – RJ, 2005.

TSAI, W. T. An analysis of used lubricant recycling, energy utilization and its environmental benefit in Taiwan. Energy, v. 36, n. 7, p. 4333–4339, 2011.

TU, Q.; QIAN, J.; W. FRECH, J. Rapid determination of methylmercury in biological materials by GC-MIP-AES or GC-ICP-MS following simultaneous ultrasonic-assisted in situ ethylation and solvent. *Anal. At. Spectrom.*, v.15, 2000.

UNIDO. Disponível em: < <http://institute.unido.org/index.html> > Acessado em Outubro de 2014.

VILA, H.; MIRA, F. J. H.; LUCENA, R. B.; RECAMALES, M. A. F. Optimization of an extraction method of aroma compounds in white wine using ultrasound. *Talanta*. v. 50 p.413, 1999.

WEBSTER, E. Cavitation. Imperial College of Science and Technology. *Ultrasonics*. p. 2-3, 1963.

WU, J.; NYBORG, W. L. Ultrasound, Cavitation Bubbles and their Interaction with Cells. *Advanced Drug Delivery Reviews*. v. 60, p.1103 – 1116, 2008.

ZAMBONI, G.E. Óleos Básicos. Disponível em: < www.lubes.com.br/revista/ed05n03.html > Acessado em: Outubro de 2009.

ZUBAIDY, E. A. H.; ABOUELNASR, D. M. Fuel recovery from waste oily sludge using solvent extraction. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 88, n. 5, p. 318–326, 2010.