

Reciclagem de óleo automotivo para produção de Diesel

UMA ALTERNATIVA PARA A REDUÇÃO DO CONSUMO DE
COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS

Introdução

- A Revolução Industrial e a consequente mecanização da indústria -> aumento do consumo
 - 2ª Guerra Mundial
-
- Fator decisivo no poder de competitividade -> melhorias em desempenho <-> redução de custos
 - Mercado mundial estagnado ~38 milhões de t/ano

Matéria-prima não renovável: Petróleo

▪ Petróleo

Hidrocarbonetos: Alcanos (ou parafinas, 15-20%), Ciclanos (ou naftênicos 20-40%) e aromáticos (20-50%)

Derivados orgânicos sulfurados, oxigenados e nitrogenados

Impurezas (água, sedimentos, sais, ácidos orgânicos)

Processo de Refino

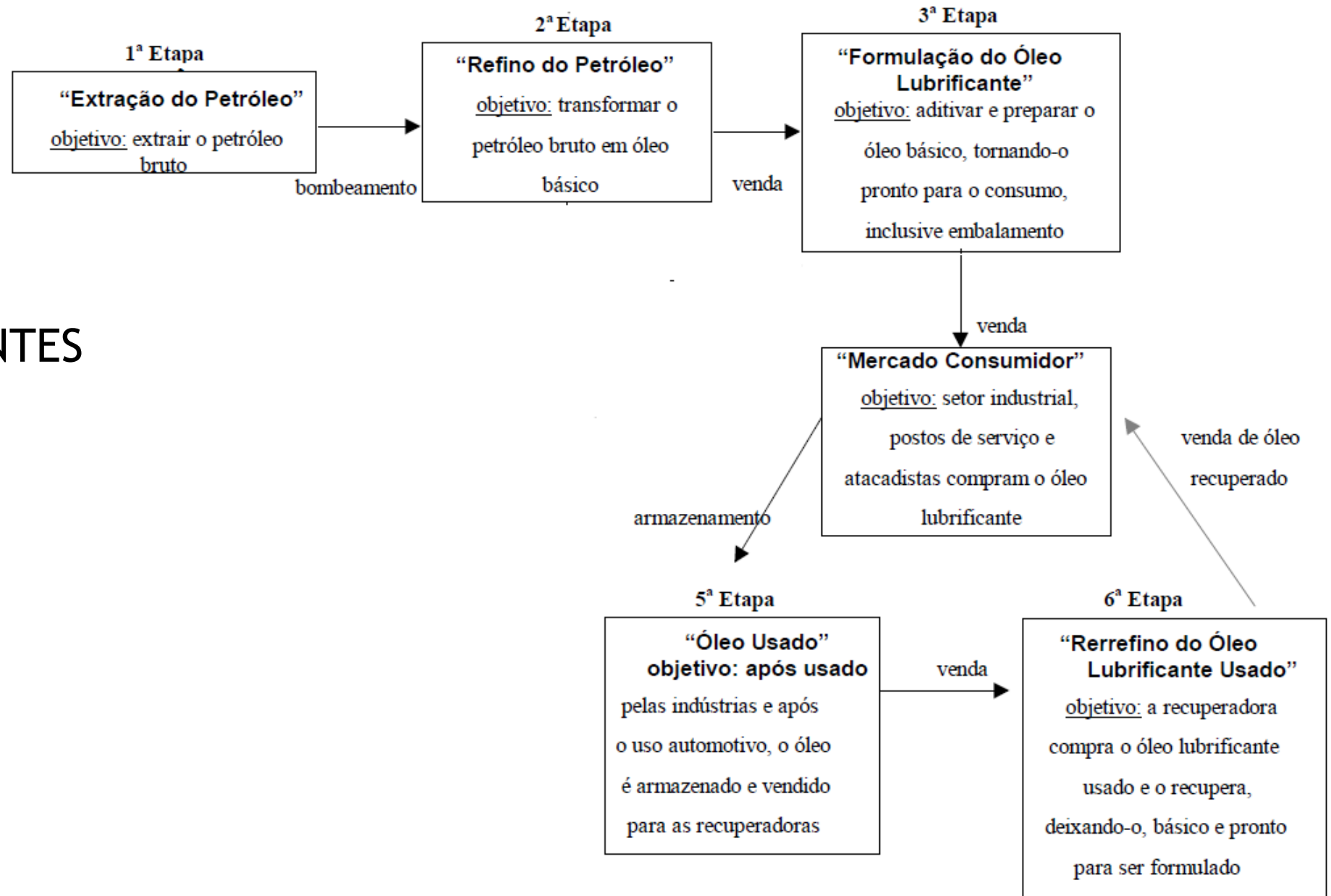
Destilação fracionada: o óleo cru é aquecido, vaporizado e o vapor é condensado e coletado separando o petróleo em suas frações

Processamento químico: frações são *convertidas* em outras, por exemplo, cadeias longas são transformadas em cadeias menores (craqueamento químico ou catalítico, reforma e alquilação)

Tratamento das frações: para remover impurezas

Mistura de frações: frações processadas ou não são combinadas para fazerem os produtos desejados

SISTEMA MERCADOLÓGICO DOS SETORES ENVOLVIDOS NA PRODUÇÃO DE ÓLEOS LUBRIFICANTES



Produção e Consumo Brasil

Tabela 2.34 – Produção de derivados de petróleo, energéticos e não energéticos – 2007-2016

Derivados de petróleo	Produção (m³)										16/15 %
	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	
Total	108.536.780	108.185.966	109.796.334	110.450.810	114.421.921	120.203.986	127.299.882	130.152.722	122.120.793	114.418.187	-6,31
Energéticos	91.406.647	91.428.257	92.463.797	93.132.847	97.397.037	102.528.383	110.160.883	112.717.562	106.717.844	100.230.490	-6,08
Não energéticos	17.130.132	16.757.709	17.332.537	17.317.963	17.024.884	17.675.603	17.138.999	17.435.160	15.402.949	14.187.697	-7,89
Asfalto	1.681.174	2.129.966	2.089.926	2.767.281	2.464.544	2.569.635	2.653.348	3.248.853	2.015.366	2.152.075	6,78
Coque ⁵	2.563.296	2.811.485	3.084.025	3.056.971	3.756.284	4.452.350	4.810.510	4.748.864	4.958.620	5.076.586	2,38
Óleo lubrificante	645.053	756.200	593.794	603.154	580.691	607.979	689.214	682.053	640.490	616.529	-3,74
Solvente	581.913	479.331	461.993	508.705	406.708	290.241	454.262	384.262	358.134	336.158	-6,14
Outros ⁷	2.284.320	2.307.855	2.584.595	2.931.895	3.372.294	3.191.837	3.055.004	3.161.852	2.684.589	2.668.293	-0,61

- Excesso de capacidade produtiva de óleos básicos => 8 milhões de t/ano em 2021
- Foram construídas mais de 10 milhões de t/ano de novas capacidades entre 2011 e 2016, e não há demanda para tudo isso

Óleo Lubrificante

- Composta por mistura complexa de hidrocarbonetos constituintes do petróleo (parafínicos, naftênicos e os aromáticos)
 - Composto também por aditivos específicos (anticorrosivos, antioxidantes, dispersantes, detergentes, melhoradores do índice de viscosidade...)
- Função: reduzir atrito entre duas superfícies, evitando desgaste, atuar como agente de limpeza, resfriamento auxiliar, como vedação entre alguns constituintes, e atuar também na diminuição dos ruídos, amortecendo choques e cargas.
- Os lubrificantes podem ser de origem animal ou vegetal, derivados de petróleo e sintéticos.

Classificação dos Óleos Lubrificantes

- A ABNT, em sua NBR-10004, "Resíduos Sólidos - classificação", classifica o óleo lubrificante usado como resíduo perigoso por apresentar toxicidade (Classe I);
- Resíduos perigosos ou Classe I “[...] resíduos sólidos ou mistura de resíduos que, em função de suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade, podem apresentar risco à saúde pública [...]”

- Viscosidades (Viscosidade Absoluta, Viscosidade Saybolt Universal, Viscosidade Cinemática...)
- Índice de viscosidade: mede a variação da viscosidade com a temperatura
- Grau API (mede a densidade dos líquidos derivados do petróleo)
- Ponto de Fluidez
- Ponto de Fulgor
- Número de Neutralização
- Cinzas
- Resíduo de Carbono
- Insolúveis
- Número de Precipitação
- Número de Saponificação
- Número de Emulsão
- Corrosão
- Cor

Utilidades para o óleo lubrificante

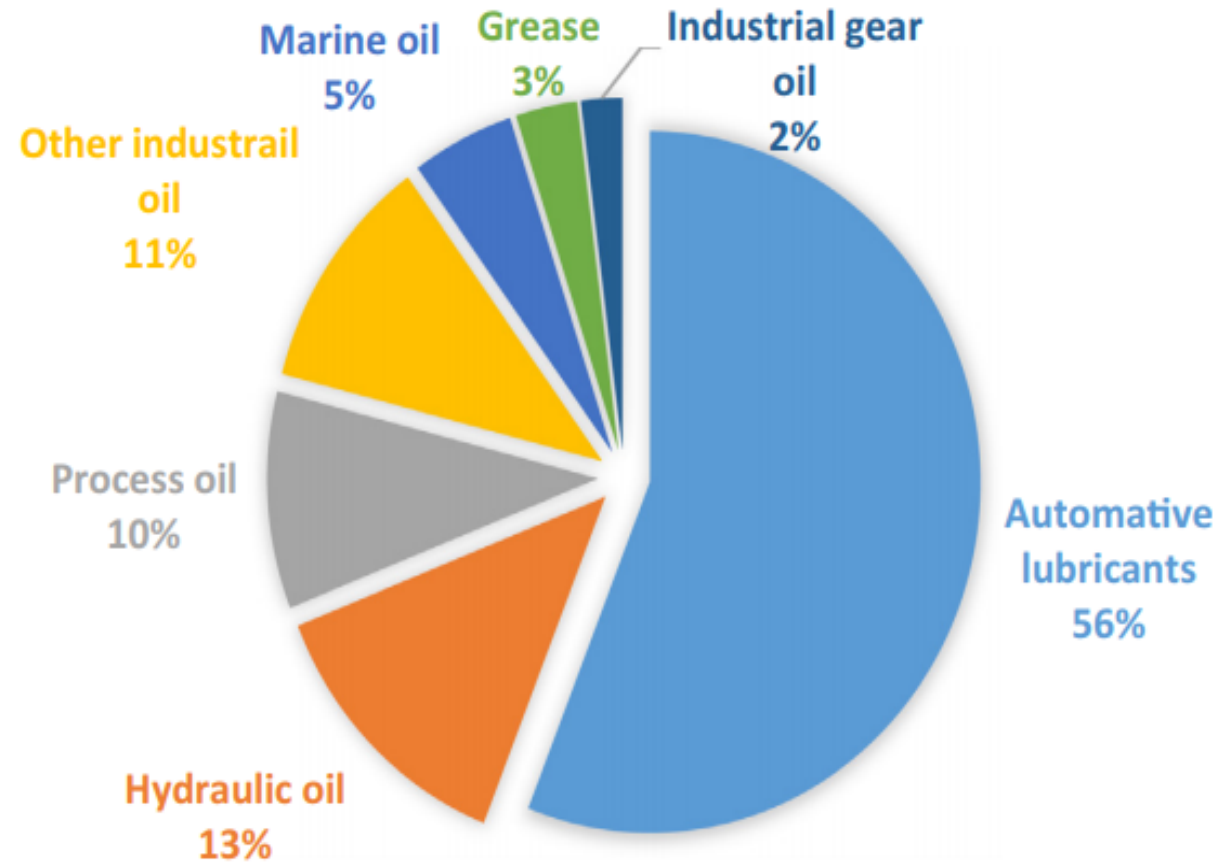
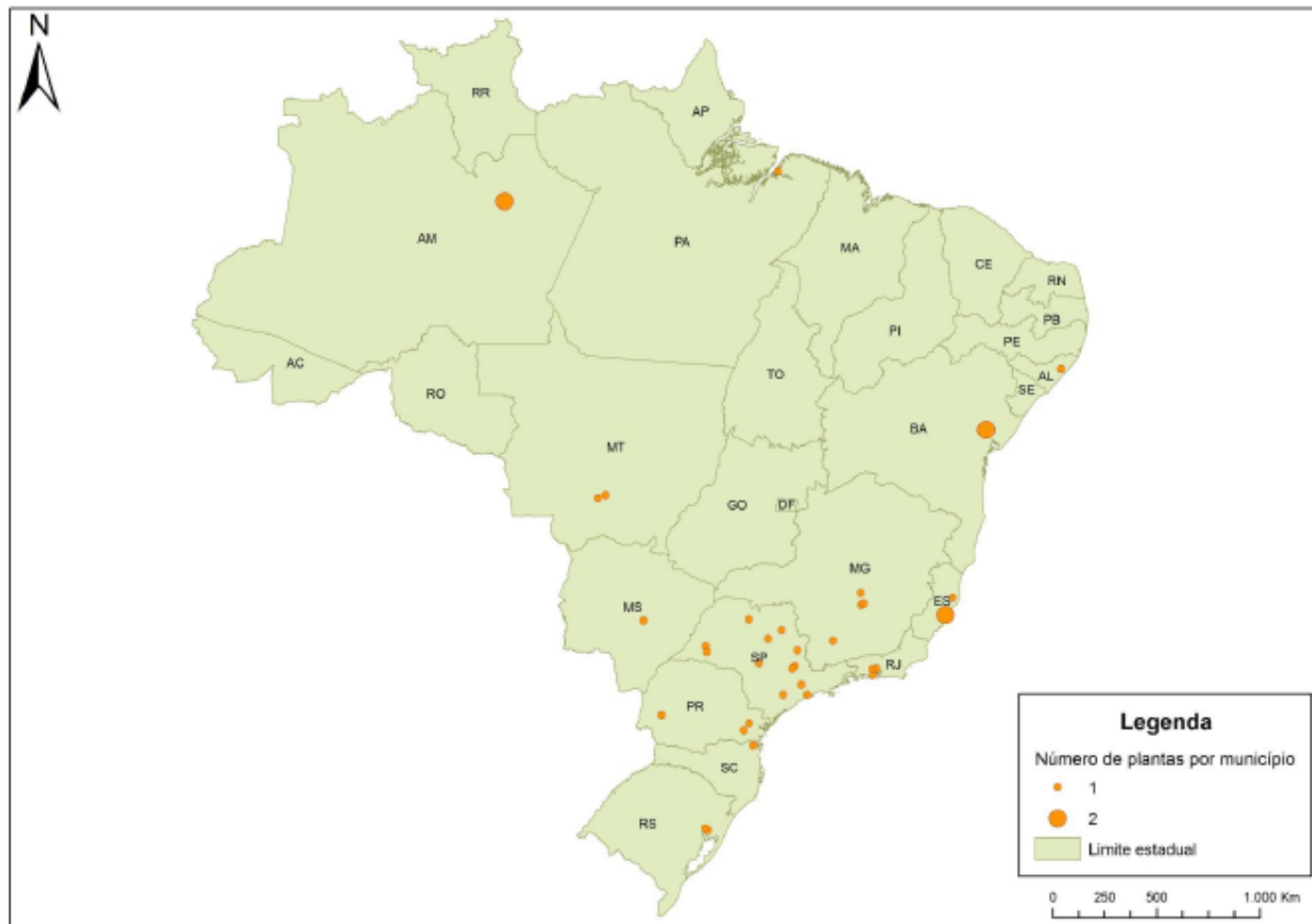


Fig. 1. Percentage of global use of different lubricants.

Coleta de lubrificantes

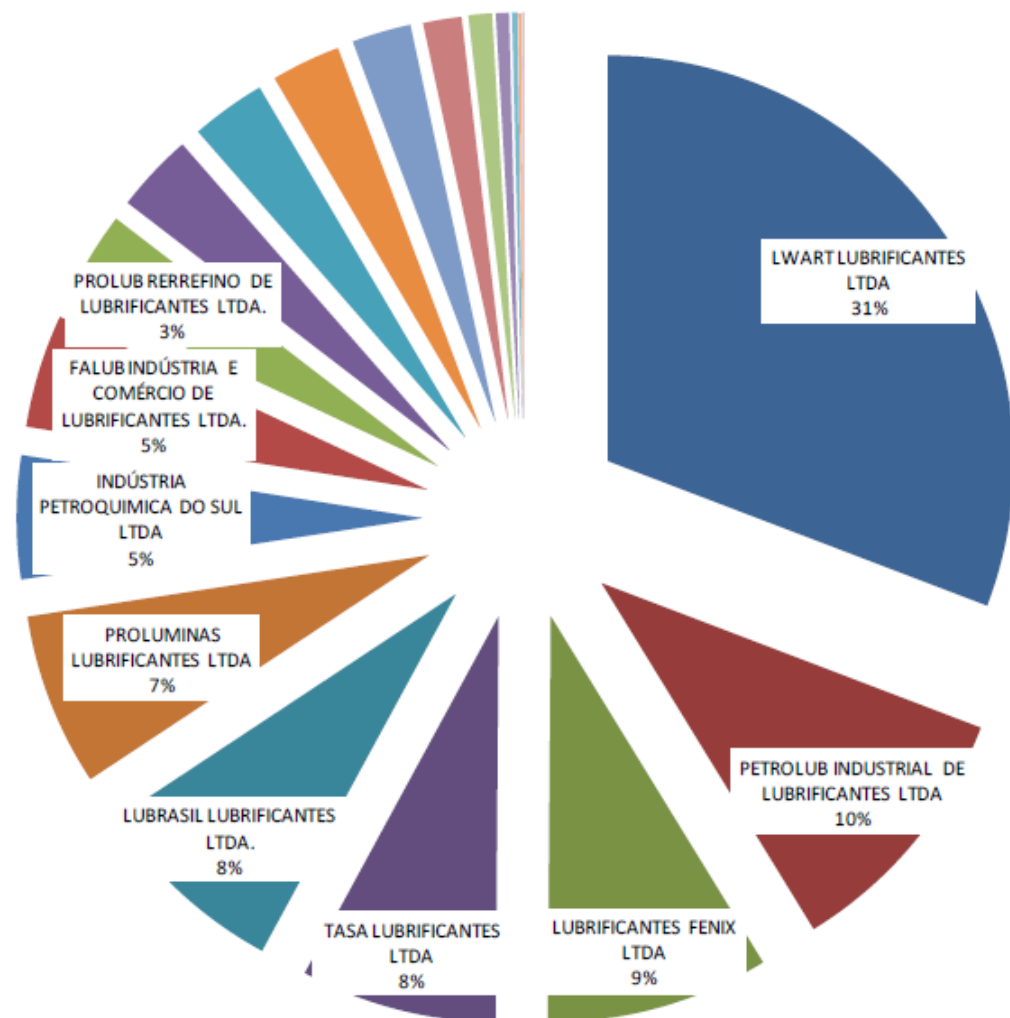


- O Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) estabeleceu através de sua CONAMA 362/2005, que o lubrificante usado ou contaminado deve obrigatoriamente ser recolhido e ter destinação adequada

UF	Instalações
AL	1
AM	2
BA	2
ES	3
MG	4
MS	1
MT	2
PA	1
PR	3
RJ	3
RS	2
SC	1
SP	12

Instalações de coleta de óleo lubrificante usado ou contaminado autorizadas à operação de acordo com as Resoluções ANP nº 20/2009 e nº42/2011. A relação completa das instalações encontra-se nos anexos.

Coleta de lubrificantes



Informante	Volume Coletado	%
LWART LUBRIFICANTES LTDA	132.864.552	30,8%
PETROLUB INDUSTRIAL DE LUBRIFICANTES LTDA	45.066.800	10,4%
LUBRIFICANTES FENIX LTDA	38.264.571	8,9%
TASA LUBRIFICANTES LTDA	33.649.869	7,8%
LUBRASIL LUBRIFICANTES LTDA.	33.583.940	7,8%
PROLUMINAS LUBRIFICANTES LTDA	29.699.147	6,9%
INDÚSTRIA PETROQUÍMICA DO SUL LTDA	21.140.928	4,9%
FALUB INDÚSTRIA E COMÉRCIO DE LUBRIFICANTES LTDA.	19.483.133	4,5%
PROLUB RERREFINO DE LUBRIFICANTES LTDA.	14.801.620	3,4%
ANTÔNIO HILÁRIO DE SOUZA E CIA. LTDA.	13.539.632	3,1%
RS LUBRIFICANTES EIRELI - ME	12.795.116	3,0%
ECOLUC LUBRIFICANTES LTDA. - EPP	11.875.573	2,8%
ETERNAL INDÚSTRIA, COMÉRCIO, SERVIÇOS E TRATAMENTO DE RESÍDUOS DA AMAZÔNIA LTDA	10.125.890	2,3%
WJ LUBRIFICANTES LTDA - EPP	6.578.054	1,5%
BRAZÃO LUBRIFICANTES LTDA	3.985.076	0,9%
NORTLUB RECICLAGEM DE ÓLEOS MINERAIS LTDA	2.205.680	0,5%
T.R.O. TRATAMENTO E RECICLAGEM DE ÓLEOS, INDÚSTRIA E COMÉRCIO LTDA.	932.564	0,2%
QUÍMICA INDUSTRIAL SUPPLY LTDA	514.337	0,1%
MOLECULAR BRASIL LTDA.	188.620	0,0%
PERFILUB INDUSTRIAL E COMERCIO DE PRODUTOS DE PETROLEO	97.040	0,0%
Total	431.392.142	100,0%

- 35,9% é coletado no Brasil (2016)
- 40% do óleo é coletado e eliminado corretamente

■ **APENAS 8% é reciclado**

Cenário Ambiental

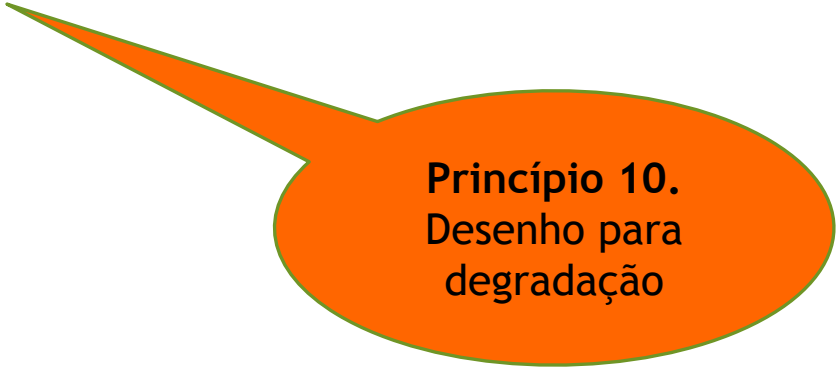
- Resíduo Tóxico para o meio ambiente e saúde humana
- Grande produção e pouca coleta legalizada!
- Danos irreversíveis se descartado incorretamente no ambiente
- Dezenas de anos para degradação
- Inutilização de solo para agricultura e para edificações
- Cromo, Cádmio, Chumbo e arsênio presentes
- 1 litro de óleo contamina 25 mil de litros de água potável
- Compromete o funcionamento de estações de tratamento de esgoto

Poluição por Queima

- Queima de óleo usado proibida
- Gera fuligem que penetra no sistema respiratório de seres humanos e demais animais.
- Gás clorídrico, HPAs, PCBs e Dioxinas formados por degradação térmica!
- Sua decomposição térmica gera substâncias tóxicas, carcinogênicas e mutagênicas.

Perigos Ambientais de Reuso do Óleo

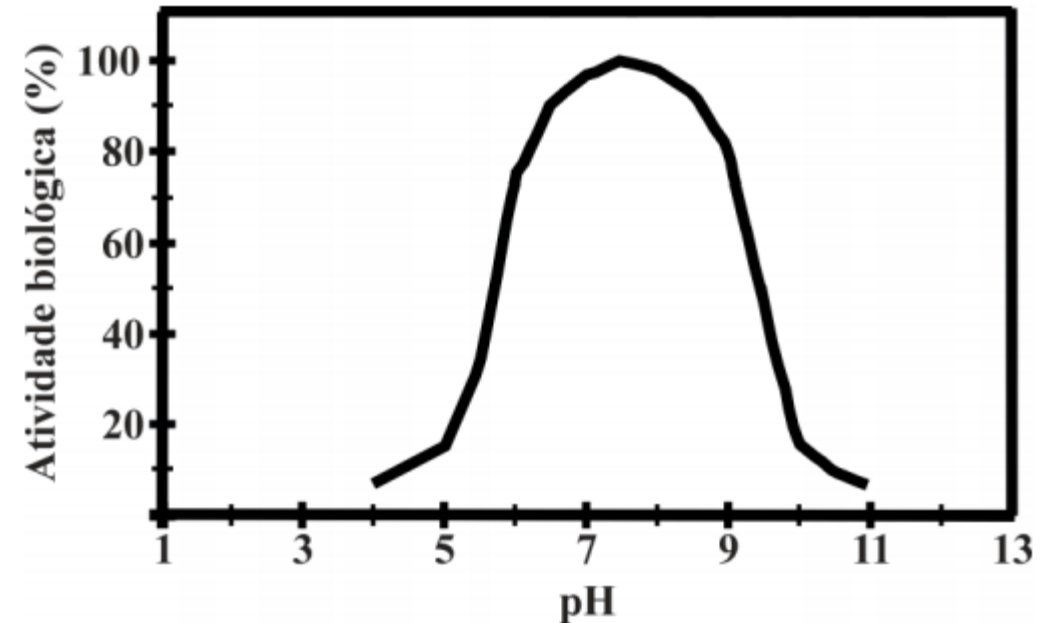
- O processo de reuso de óleo também tem seus riscos ambientais!
- Como resíduo do processo de refino do óleo usado, é gerada a borra ácida, um resíduo constituído principalmente, de óleo, graxa e metais pesados. Seu pH varia entre 1 e 3.
- Quando descartada de forma incorreta, a borra ácida pode entrar em contato com lençóis freáticos e causar uma contaminação pior do que a causada pelo próprio óleo lubrificante usado!



Princípio 10.
Desenho para
degradação

Efeitos do descarte inadequados para o solo

- Agricultura:
 - pH muito ácido ou muito alcalino:
 - Diminuição da capacidade de auto reparação do solo
 - Diminuição da atividade microbiológica
 - Dificuldade na fixação de nutrientes e utilização dos mesmos por partes das plantas
- Edificação:
 - A formação de bolsões de gases com hidrocarbonetos mais leves e outros gases, pode criar um risco de explosões e incêndios em construções futuras no local contaminado.



Variação da atividade biológica com a mudança do pH dos solos (modificado de Tate, 1995)

Efeitos do descarte inadequados para o solo

Forma de Intoxicação	Efeitos/Sintomas	Procedimentos de Socorro
Inalação	• depressão do sistema nervoso; • dor de cabeça; • confusão mental; • náuseas, vertigem, tontura; • dificuldade para respirar; • edema pulmonar; • pneumonia química.	• remover a vítima para local arejado; • manter a vítima aquecida; • procurar assistência médica imediatamente, levando o rótulo do produto, sempre que possível.
Ingestão	• depressão do sistema nervoso; • dor de cabeça; • confusão mental; • náuseas, vertigem, tontura; • inconsciência.	• não provocar vômito; • lavar a boca da vítima; • fazer a vítima ingerir água em abundância; • manter a vítima aquecida; • procurar assistência médica imediatamente, levando o rótulo do produto, sempre que possível.

Contato com os olhos	• irritação nos olhos;	• lavar os olhos com água em abundância, por pelo menos 20 minutos, mantendo as pálpebras separadas. • procurar assistência médica imediatamente, levando o rótulo do produto, sempre que possível.
Contato com a pele	• irritação no local atingido.	• retirar as roupas e calçados atingidos; • lavar a pele atingida com água em abundância por pelo menos 20 minutos, preferencialmente sob chuveiro; • em caso de irritação do local, procurar assistência médica imediatamente, levando o rótulo do produto, sempre que possível; • caso a área atingida estiver previamente ferida (queimadura, corte, etc.), procurar a assistência médica.

Alternativas para produção de Diesel

- Pirólise (Arpa et al., 2010; Van de Beld et al., 2013)
- Destilação a vácuo (Hamawand et al., 2013)
- Hidrogenação (Tóth et al., 2015).

Hidrogenação

- Presença de catalisador metálico
- Similaridade de reatividade com produtos oxigenados oriundos do petróleo
- Possibilidade de utilizar mesmas instalações de hidrogenação já existentes
- Remove as insaturações, que aumentam a reatividade com oxigênio
- Processo usado para remover heteroátomos, como o cloro presente nos lubrificantes
- Processo de craqueamento para quebra de cadeias longas
- Formação de hidrocarbonetos na faixa de destilação do diesel

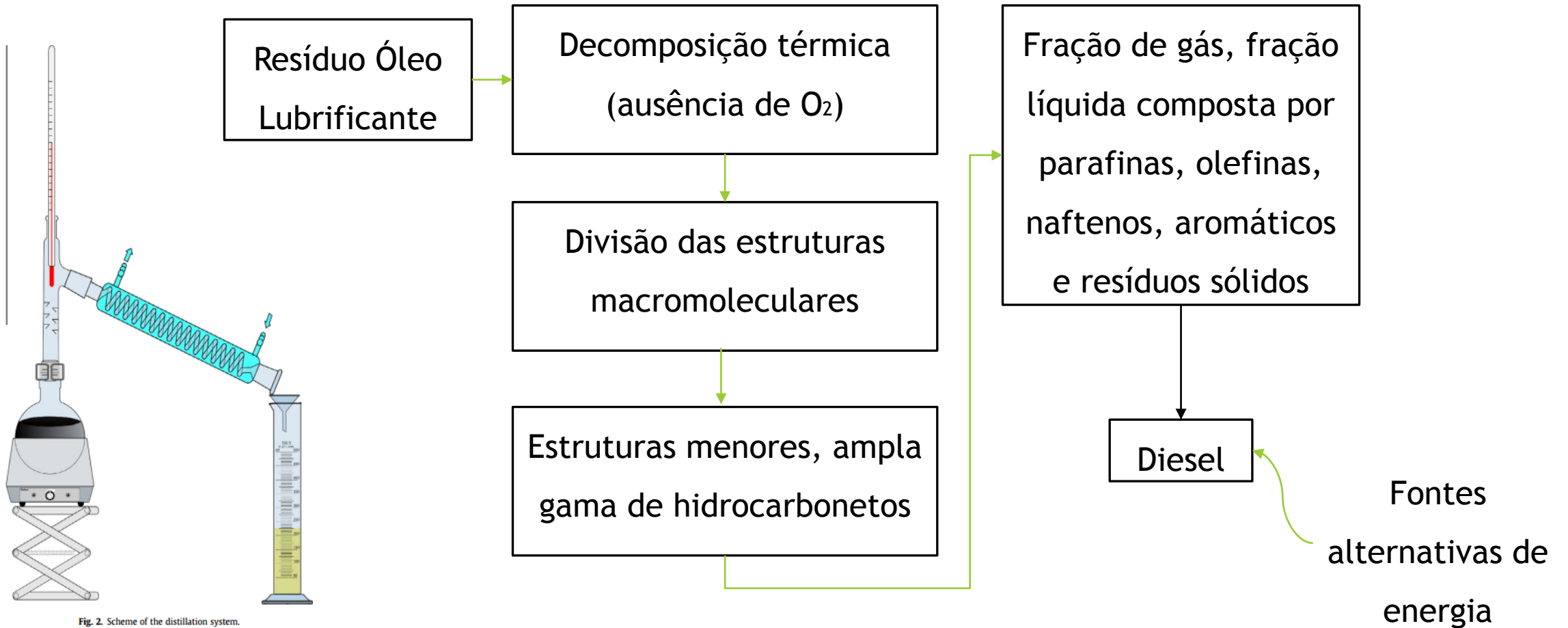
Destilação à Vácuo

- Possibilita a reciclagem do óleo automotivo quando combinada com a hidrogenação
- Remove os contaminantes do óleo usado
- Óleo de qualidade como produto
- Subprodutos poluentes diminuídos
- Alto rendimento
- Alto custo
- Métodos alternativos mais baratos com óleo de base como produto

Pirólise

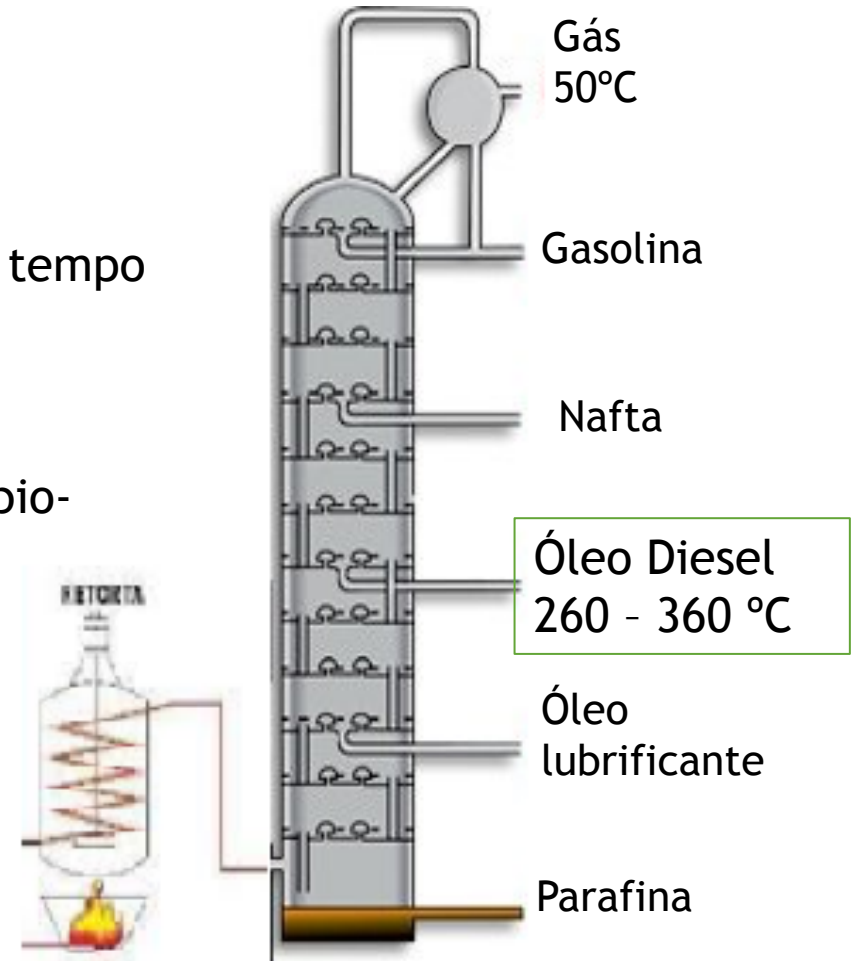
■ 75% eficiência

Processo termoquímico



Pirólise

- A 352 - 502 °C o rendimento do carvão diminui e a produção de produtos líquidos é máxima
- A composição do resíduo de óleo lubrificante muda conforme o tempo de uso.
 - Enxofre, hidrocarbonetos, metais tóxicos como o Cr e Pb (bio-acumulativos, persistem no organismo por longo períodos)



Óleo Lubrificante vs Diesel

- O óleo vem de uma fração mais densa da destilação do petróleo, ele é constituído de hidrocarbonetos maiores. permite utilizar a pirólise para a reciclagem do mesmo

Table 1. Properties of waste engine oil and diesel fuel

Property	Waste engine oil	Diesel Fuel
Density at 288 K (kg/m ³)	0.87-0.91	0.82-0.86
Total sulfur (wt%)	<0.09	<0.05
Higher heating value (MJ/kg)	42.8-43.2	45.5-46.0
Flash point (K)	>354	>328
Dynamic viscosity (mm ² /s)	26-32	2.5-4.1
Water (mg/kg)	<420	<200

Experimento

- Foram feitos os e 7 experimentos afim de encontrar a fórmula que resultará num Diesel-like fuel mais semelhante com as propriedades do Diesel vindo da destilação do petróleo

Table 1

Experimental conditions.

	Additives	No. of distillations	Previous treatment
Sample 1	0	1	No
Sample 1a	0	2	No
Sample 2	0	1	Heated until constant weight
Sample 3	2% Na ₂ CO ₃	1	No
Sample 3a	2% Na ₂ CO ₃	2	No
Sample 4	2% NaOH	1	No
Sample 4a	2% NaOH	2	No

Resultados e discussão

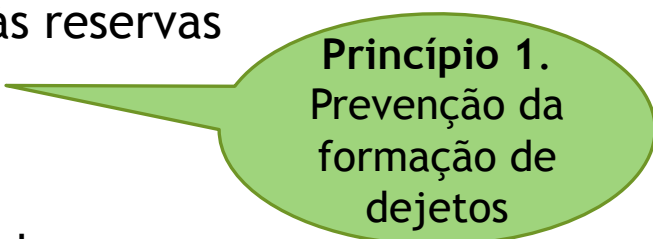
- O Diesel obtido pela destilação pirolítica foi analisada com o objetivo de verificar se está de acordo com os padrões nos seguintes parâmetros: Densidade, viscosidade, cor, turbidez, valor de acidez, curvas de destilação e número de cetano.

Table 3
Diesel characterization.

	D (15 °C) kg/m ³	ν (40 °C) mm ² /s	CL	TB NTU	AV mg _{KOH} /g	CN
Standard	820–845	2.0–4.5	D 1500	D 4176	<0.5	>51
Sample 1	823.212 ± 0.012	3.20 ± 0.15	2	Yes	0.014 ± 0.003	52.187 ± 0.10
Sample 1a	822.452 ± 0.002	1.50 ± 0.08	2	Yes	0.014 ± 0.003	52.181 ± 0.13
Sample 2	821.815 ± 0.005	2.96 ± 0.12	2	No	0.021 ± 0.005	51.895 ± 0.23
Sample 3a	836.456 ± 0.011	3.63 ± 0.02	3.5	Yes	0.014 ± 0.002	54.312 ± 0.30
Sample 4	824.002 ± 0.008	4.50 ± 0.06	2.5	Yes	0.029 ± 0.001	57.915 ± 0.09
Sample 4a	823.612 ± 0.005	3.54 ± 0.08	2	Yes	0.025 ± 0.001	51.851 ± 0.18

Conclusão

- Por mais que a meta da CONAMA para coleta de óleo lubrificante seja alcançada, grande parte do óleo coletado não é reciclado.
- A reutilização do óleo reciclado para a produção de combustível, da sobrevida às reservas de petróleo, diminuindo um pouco seu consumo.
- Com a reciclagem do óleo usado evitamos que o meio ambiente seja contaminado com produtos tóxicos e que acarretaria riscos irreversíveis.
- É possível diminuir o impacto ambiental do descarte displicente de produtos tóxicos empregando estratégias inteligentes de reciclagem.



Princípio 1.
Prevenção da
formação de
dejetos

Referências Bibliográficas

Maceiras, R., et al. *Recycling of waste engine oil for diesel production*. Waste Management (2016), <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2016.08.009>

FRANCISCO NELSON CASTRO NEVES. Boletim De Lubrificantes. Rio de Janeiro: Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2015.

BALAT, M. (2008). Diesel-like Fuel Obtained by Catalytic Pyrolysis of Waste Engine Oil. *Energy Exploration & Exploitation*, 26(3), 197-208. Retrieved from <http://www.jstor.org/stable/26160725>

RASHIDABRO, XIAOCHUN CHEN, KHANJI HARIJAN, ZULIFGAR A. DHAKAN, and Muhammad Ammar, “A Comparative Study of Recycling of Used Engine Oil Using Extraction by Composite Solvent, Single Solvent, and Acid Treatment Methods,” *ISRN Chemical Engineering*, vol. 2013, Article ID 952589, 5 pages, 2013. doi:10.1155/2013/952589

<https://www.ecycle.com.br/component/content/article/35/1669-descarte-incorreto-de-oleo-lubrificante-pode-gerar-danos-irreversiveis-a-saude-e-ao-meio-ambiente.html> <Acesso 20 de outubro de 2017>

Referências Bibliográficas

https://run.unl.pt/bitstream/10362/9086/1/Henriques_2012.pdf <Acesso 20 de outubro de 2017>

<https://www.thebalance.com/the-importance-of-oil-recycling-2878068> <Acesso 20 de outubro de 2017>

<http://www.mma.gov.br/port/conama/processos/242B8FC6/Relat6oGTMonitora362Conama24abr2007.pdf>

<Acesso 20 de outubro de 2017>

HAMAWAND, I., YUSAF, T., RAFAT, S., 2013. *Recycling of waste engine oils using a new washing agent*. Energies 2, 1023-1049.

<https://www.petroleoenergia.com.br/lubrificantes-ficam-mais-eficientes-mas-consumo-cai/> <Acesso 20 de outubro de 2017>

<http://www.anp.gov.br/wwwanp/publicacoes/anuario-estatistico/3819-anuario-estatistico-2017#Se%C3%A7%C3%A3o%202> <Acesso 20 de outubro de 2017>